



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Agropecuarias

Maestría en Ciencia de los Alimentos

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS Y
FUNCIONALES DE MEZCLAS DE ALMIDÓN DE PAPA Y
ALMIDÓN DE MAÍZ CEROSO**

TESIS

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencia de los Alimentos

Presenta:

L.Q.A Hernández Ramírez Ivonne

Directores de tesis:

Dr. Carlos Alberto Gómez Aldapa

Dra. María Luisa Marín Rodríguez

Comité:

Dra. Reyna Nallely Falfán Cortés

Dr. Javier Castro Rosas

Tulancingo de Bravo, Hidalgo, noviembre 2016.



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Agropecuarias



Coordinación de Investigación y Posgrado del ICAp

Acta de la reunión del comité de Tesis de Maestría en Ciencias de los Alimentos

Apertura:

La reunión ordinaria para evaluar los avances del trabajo de tesis; **“Estudio de las propiedades fisicoquímicas y funcionales de mezclas de almidón de papa y almidón de maíz ceroso”**, que desarrollo la estudiante: Lic. en Química de Alimentos **Ivonne Hernández Ramírez**.

Asistentes:

- Dr. Carlos Alberto Gómez Aldapa
- Dr. Javier Castro Rosas
- Dra. Reyna Nallely Falfán Cortés
- Dra. María Luisa Marín Rodríguez

A. Revisión del trabajo de tesis

Observaciones:

El comité revisó con antelación el trabajo de tesis en extenso propuesto por el estudiante, comunicándole oportunamente las correcciones, adiciones y/o modificaciones que debería considerar para mejorar su trabajo de investigación y poder continuar con el proceso de titulación para obtener el grado de Maestro en Ciencia de los Alimentos. El estudiante atendió de forma conveniente las sugerencias del comité.

B. Acuerdos

En esta fecha, se comunica atentamente que el comité conformado por los profesores firmantes, otorgamos nuestra autorización para que el estudiante imprima su trabajo final de tesis y continúe con los trámites necesarios para la obtención del grado de maestría respectivo.

ATENTAMENTE

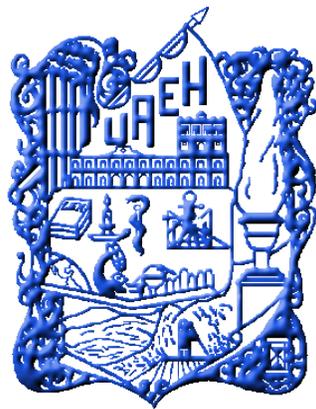
“AMOR, ORDEN Y PROGRESO”

Tulancingo de Bravo, Hidalgo a 08 de noviembre del 2016

- Dr. Carlos Alberto Gómez Aldapa
- Dr. Javier Castro Rosas
- Dra. Reyna Nallely Falfán Cortés
- Dra. María Luisa Marín Rodríguez



Av. Universidad km.1, Rancho Universitario
 C.P. 43600. Tulancingo, Hidalgo. México
 Tel. +52 771 7172000 Ext. 2421



El presente trabajo se realizó en el laboratorio de Fisicoquímica, en el Área de Química en Alimentos, perteneciente al Centro de Investigaciones Químicas, del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Agradecimientos

Se agradece al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT**, por la beca otorgada para estudios de posgrado (621731).



También se agradece el apoyo por el préstamo de equipos y capacitación para el uso de los mismos, para el desarrollo del proyecto al:

Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), ubicado en Blvd. Enrique Reyna No. 140, Col. San José de los Cerritos C.P. 25294 Saltillo, Coahuila. Equipo de Microscopio Óptico (OLYMPUS BX60) y Equipo de Dispersión de Rayos X (SAXSes



mc²).

Instituto Tecnológico de Tuxtepec, ubicado en Avenida Dr. Víctor Bravo Ahuja S/N, 5 de Mayo, 68350 Tuxtepec, Oaxaca. Equipo Reómetro (AR11500, TA-Instruments).



Agradecimientos

A mis profesores y grupo de trabajo, *Dra. Reyna Nallely Falfán, Dra. María Luísa Marín y Dr. Javier Castro*, por su contribución a mi formación a partir de las clases impartidas, y apoyo a la revisión de este proyecto, así como al *Dr. Carlos Gómez*, por su asesoría e impulso para continuar con el estudio de una maestría.

A mis compañeras y ahora amigas, *Montse, Brenda y Zenia*, por forjar una amistad, por el apoyo que siempre brindaron desinteresadamente, por sus horas de charla y convivencia amena, por compartir sus vivencias en los buenos y malos momentos, escuchar a quien lo necesita sin juzgar y por su gran calidad humana.

Dedicatoria

A mis padres y hermanos, quienes son el motivo y razón de buscar un bienestar, a ellos dedico cada uno de mis aciertos y agradezco su apoyo, amor, comprensión y compañía incondicional en cada una de mis decisiones.

Contenido

1	INTRODUCCIÓN.....	1
2	MARCO TEÓRICO	3
2.1	Almidón	3
2.2	Estructura química del almidón	4
2.2.1	Amilosa.....	4
2.2.2	Amilopectina	5
2.3	Arreglo estructural dentro del gránulo de almidón	7
2.4	Cambios en el almidón por tratamientos hidrotérmicos	10
2.4.1	Gelatinización.....	11
2.4.2	Gelación.....	13
2.4.3	Retrogradación.....	13
2.5	Propiedades fisicoquímicas y funcionales del almidón	14
2.5.1	Almidones nativos	16
2.5.2	Almidones modificados químicamente	17
2.5.3	Mezclas de almidones nativos	18
2.5.4	Características y propiedades del almidón de papa	22
2.5.5	Características y propiedades del almidón de maíz ceroso	23
3	JUSTIFICACIÓN.....	25
4	HIPÓTESIS	26
5	OBJETIVOS.....	27
5.1	Objetivo general.....	27
5.2	Objetivos específicos	27
6	MATERIALES Y MÉTODOS.....	28
6.1	Materiales.....	28

6.2	Métodos	28
6.2.1	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	31
6.2.2	Índice de solubilidad en agua (ISA) e Índice de absorción de agua (IAA)	32
6.2.3	Poder de hinchamiento	33
6.2.4	Análisis de perfil de textura (TPA).....	33
6.2.5	Determinación de perfiles de viscosidad.....	34
6.2.6	Microscopía Óptica acoplada a luz polarizada.....	35
6.2.7	Dispersión de Rayos X a bajo (SAXS) y amplio (WAXS) ángulo	36
6.3	Diseño experimental	36
7	RESULTADOS Y DISCUSIONES	37
7.1	Caracterización	37
7.2	Propiedades Térmicas	39
7.2.1	Gelatinización.....	39
7.2.2	Retrogradación.....	44
7.3	Propiedades funcionales	46
7.3.1	Índice de solubilidad en agua (ISA)	46
7.3.2	Poder de Hinchamiento	47
7.3.3	Análisis de Perfil de Textura (TPA).....	49
7.3.4	Perfil de viscosidad.....	53
7.4	Cambios estructurales	56
7.4.1	Microscopia de luz polarizada.....	56
7.4.2	Difracción de rayos X a bajo (SAXS) y amplio (WAXS) ángulo.....	61
8	CONCLUSIONES.....	71
9	BIBLIOGRAFÍA	72
10	ANEXOS	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. a) Estructura lineal de la molécula de amilosa unida por enlaces de tipo α -(1-4) principalmente y b) molécula ramificada de amilopectina unida por enlaces de tipo α -(1-4), y α -(1-6). 6

Figura 2. Representación sistemática de una sección de amilopectina que indica el patrón de ramificación de cadenas con unidades de D-glucosa unidas por enlaces α -(1-4) (A, B₁-B₃). 6

Figura 3. Gránulo de almidón. 8

Figura 4. Representación esquemática de los diferentes niveles estructurales en un gránulo de almidón.. 8

Figura 5. Patrones de difracción de rayos X, para almidones de diferentes fuentes botánicas. 9

Figura 6. Empaquetamiento de las dobles hélices de amilopectina en base al tipo de polimorfismo..... 10

Figura 7. Cambios hidrotérmicos del almidón. 15

Figura 8. Poder de Hinchamiento de mezclas de almidón de maíz ceroso/almidón de papa. 22

Figura 9. Representación esquemática de termogramas de DSC. 32

Figura 10. Curva típica de análisis de perfil de textura. 34

Figura 11. Curva típica de perfil de pastas por RVA.. 35

Figura 12. Micrografías de a) gránulos de almidón de maíz ceroso y b) gránulos de almidón de papa, obtenidas por MEB a 1000 X. 38

Figura 13. Termogramas de gelatinización de las mezclas de almidón de maíz ceroso y almidón de papa. ... 40

Figura 14. Entalpías de gelatinización calculadas durante el proceso de de-convolución de las endotermas (puntos sólidos) en comparación con las entalpías de gelatinización determinadas teóricamente de cada almidón en las mezclas (líneas continuas)..... 44

Figura 15. Índice de solubilidad en agua de las mezclas de almidón de maíz ceroso y almidón de papa. 47

Figura 16. Dureza de los geles de las mezclas de almidón ceroso y almidón de papa (Barras verticales indican un 0.95 de intervalo de confianza). 50

Figura 17. Cohesividad de los geles de las mezclas de almidón ceroso y almidón de papa (Barras verticales indican un 0.95 de intervalo de confianza)..... 51

Figura 18. Elasticidad de los geles de las mezclas de almidón ceroso y almidón de papa (Barras verticales indican un 0.95 de intervalo de confianza)..... 51

Figura 19. Adhesividad de los geles de las mezclas de almidón ceroso y almidón de papa (Barras verticales indican un 0.95 de intervalo de confianza)..... 52

Figura 20. Curvas de viscosidad de los almidones nativos y sus respectivas mezclas, obtenidas a una velocidad angular de 16.75 rad/s y velocidad de calentamiento-enfriamiento de 12.20 °C/min. La línea negra hace referencia a la rampa de temperatura. 55

Figura 21. Viscosidad máxima, en función del incremento de almidón de papa en mezclas con almidón de maíz ceroso..... 56

Figura 22. Micrografías del almidón de maíz ceroso en función de la temperatura. 57

<i>Figura 23. Micrografías del almidón de papa en función de la temperatura.</i>	58
<i>Figura 24. Micrografías de la mezcla con 70% de almidón de maíz ceroso y 30% almidón de papa en función de la temperatura.</i>	59
<i>Figura 25. Micrografías de la mezcla con 15% de almidón de maíz ceroso y 85% almidón de papa en función de la temperatura.</i>	60
<i>Figura 26. Patrones de difracción de rayos X en base seca y húmeda (80%) a temperatura ambiente.</i>	62
<i>Figura 27. Patrones de difracción de rayos X de almidones nativos a diferentes intervalos de temperatura.</i>	63
<i>Figura 28. Difracción de rayos X de las mezclas de almidón de maíz ceroso y papa, en función de la concentración de almidón de papa.</i>	65
<i>Figura 29. SAXS de almidones nativos en base seca (bs) y base húmeda (bh), a temperatura ambiente.</i>	66
<i>Figura 30. Curvas SAXS de almidones nativos en intervalos de temperatura de gelatinización.</i>	68
<i>Figura 31. Gráficos SAXS obtenidos en intervalos de temperaturas de gelatinización, el orden de los gráficos se presenta en función de la proporción de almidón de papa en mezcla con almidón de maíz ceroso.</i>	70

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Características de gránulos de almidón de diferentes fuentes botánicas.</i>	4
<i>Tabla 2. Funciones de los almidones en sistemas alimentarios</i>	15
<i>Tabla 3. Aplicación de almidón por sector</i>	16
<i>Tabla 4. Análisis de perfil de textura en mezclas de almidones de maíz ceroso y papa gelatinizados.</i>	21
<i>Tabla 5. Mezclas de almidón de maíz ceroso y papa</i>	28
<i>Tabla 6. Características de almidón de papa y almidón de maíz ceroso.</i>	38
<i>Tabla 7. Temperaturas características de gelatinización de las diferentes mezclas de almidones de maíz ceroso y de papa.</i>	42
<i>Tabla 8. Valores de la temperatura de pico de gelatinización, calculadas en el proceso de de-convolución de las endotermas obtenidas por DSC.</i>	43
<i>Tabla 9. Retrogradación de las mezclas de almidón de maíz ceroso y almidón de papa.</i>	46
<i>Tabla 10. Índice de absorción de agua de las mezclas de almidón de maíz ceroso y almidón de papa en función de la temperatura.</i>	48
<i>Tabla 11. Parámetros y unidades del análisis de perfil de textura.</i>	50
<i>Tabla 12. Parámetros de viscosidad de almidones nativos y sus respectivas mezclas.</i>	54
<i>Tabla 13. Distancia lamelar determinada por SAXS.</i>	66

ABREVIATURAS

AOAC: Association of Analytical Communities

bs: base seca

bh: base húmeda

GS: Grado de sustitución

DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido

GP: Grado de polimerización

IAA: Índice de Absorción de Agua

ISA: Índice de Solubilidad en Agua

MS: Sustitución Molar

RVA: Analizador Rápido de Viscosidad

MEB: Microscopía Electrónica de Barrido

T_f = Temperatura final de gelatinización

T_i = Temperatura inicial de gelatinización

T_p = Temperatura pico de gelatinización

TPA: Análisis de Perfil de Textura

ΔH = Entalpía de gelatinización

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo de investigación, fue estudiar las propiedades fisicoquímicas y funcionales de mezclas de almidón de papa (*Solanum tuberosum*) y almidón de maíz ceroso (*Zea mays*). Con una variación en la proporción de almidón de papa del 5% en las mezclas, con la finalidad de conocer las interacciones inter y extra moleculares entre dichos almidones, así como su contribución a las propiedades de las mezcla, a través de la determinación de las propiedades térmicas de gelatinización y retrogradación, por calorimetría diferencial de barrido, las propiedades funcionales como índice de solubilidad en agua, perfil de viscosidad, perfil de textura y poder de hinchamiento, así como él estudió de los cambios estructurales mediante microscopía óptica acoplada de luz polarizada y difracción de rayos X a bajo (SAXS) y amplio (WAXS) ángulo. Se utilizó almidones nativos con diferencias en morfología y composición química, con respecto al almidón de maíz ceroso, presentó una forma de gránulo pentagonal, con un tamaño promedio de 31.50 μm , un $2.36 \pm 0.07\%$ de amilosa, $10.74 \pm 0.27\%$ de humedad y un bajo % de proteína (0.191 ± 0.01), por su parte el almidón de papa presentó una forma oval e irregular con un mayor tamaño de partícula (55.13 μm), $26.7 \pm 0.66\%$ de amilosa, $16.08 \pm 0.52\%$ de humedad, $0.625 \pm 0.04\%$ de proteína, y $0.021 \pm 0.00\%$ de fósforo. Con respecto al fenómeno de gelatinización de los almidones nativos, el de papa presentó una menor temperatura de transición (56.62 ± 0.60 °C), en comparación con el almidón de maíz ceroso (67.13 ± 0.07 °C), las mezclas mostraron una gelatinización independiente de los almidones puros, dando lugar a una competencia por el agua del medio y un comportamiento no aditivo. Mientras que en el fenómeno de retrogradación se observó una disminución en la temperatura inicial (T_i), la temperatura de pico (T_p), la temperatura final (T_f) y entalpía de retrogradación (ΔH_{ret}), de los almidones puros y sus respectivas mezclas con respecto a los valores obtenidos durante su gelatinización, lo cual indica la pérdida de estructura ordenada. El patrón de solubilidad en agua, no se vio afectado por la temperatura, ni la proporción de cada almidón en la mezcla. Tanto los almidones puros, como sus respectivas mezclas, presentan una ligera absorción de agua (~ 2 g de agua/g de almidón) a 25 °C, un incremento notable en la absorción de agua se dio a 60°C ya que corresponde a la temperatura máxima de gelatinización del almidón de papa, a 70 °C, se dio la mayor absorción de agua en todos los casos e incluso del almidón de papa, a partir de 80 °C, la

absorción de agua del almidón de maíz ceroso continuó, mientras que a los 90 °C, la capacidad de absorción de agua de los almidones puros y sus respectivas mezclas fueron estadísticamente iguales. Con respecto a los parámetros de textura, se encontró que la dureza del gel de almidón de maíz ceroso no incremento al paso del tiempo, manteniéndose alrededor de los 0.5 N, por el contrario, el almidón de papa mostró una dureza de 2.5 N a las 24 h, y un incremento a 4 N a las 48 h, mientras que los geles de las mezclas a las 24 h, presentaron una dureza dentro del rango de los almidones puros, a las 48 h su dureza se incrementó, de forma más significativa en las mezclas a partir de un 65% de almidón de papa. Los geles de almidón de maíz ceroso puro, mostraron una mayor cohesividad y elasticidad, sin embargo, cuando se encuentra en mezcla, estas propiedades tienden a disminuir. La viscosidad en el almidón de maíz ceroso fue de 4473 cP, mientras que en el almidón de papa fue mayor (9934 cP), debido a su alto poder de hinchamiento, de las mezclas ninguna presentó una viscosidad superior a la del almidón de papa puro, indicando un comportamiento no aditivo. Se observó mediante microscopia óptica de luz polarizada y difracción de rayos WAXS, la presencia de gránulos sin gelatinizar por completo de almidón de maíz ceroso a 80°C. Un hinchamiento inmediato para ambos almidones cuando se encuentran en exceso de humedad a 25 °C, se reflejó en el aumento de la intensidad de pico SAXS, el almidón de maíz ceroso mostró una disminución en la distancia lamelar al incrementar la temperatura, de forma más notable a 71°C, con una señal a 80 °C, lo cual permitió confirmar la presencia de gránulos que aún no han gelatinizado totalmente, por su parte el almidón de papa, a los 80 °C ya no presenta pico lamelar, consecuencia de una total gelatinización de los gránulos, pero si un incremento en la curva alrededor de $q = 2 \text{ nm}^{-1}$ entre 70-80 °C, debido a una re-estructuración proporcionada por la gelación de la amilosa.

Palabras clave: almidones nativos, mezclas, interacciones, cambios

ABSTRACT

The objective of this research was to study the physicochemical and functional properties of mixtures of starch potato (*Solanum tuberosum*) and waxy maize starch (*Zea mays*). With a variation in the proportion of potato starch of 5% in mixtures, the purpose was monitor the molecular inter and extra interactions between these starches and their contribution to the properties of the mixture, through determining the thermal properties gelatinization and retrogradation by differential scanning calorimetry, functional properties as index of water solubility, viscosity profile, texture profile and swelling power and studied the structural changes by light microscopy coupled polarized light and X-ray diffraction low (SAXS) and wide (WAXS) angle. Native starches was used with differences in morphology and chemical composition, with respect to waxy maize starch, it presented a form of pentagonal granule with an average granule size of 31.50 μm , $2.36 \pm 0.07\%$ amylose, $10.74 \pm 0.27\%$ moisture and low % protein (0.191 ± 0.01), while potato starch presented an oval and irregular shape with a larger particle size (55.13 μm), % amylose (26.7 ± 0.66), % moisture (16.08 ± 0.52), % protein (0.625 ± 0.04) and % phosphorus (0.021 ± 0.00). Regarding the gelatinization of native starches, the potato showed a lower transition temperature (56.62 ± 0.60 °C), compared to waxy maize starch (67.13 ± 0.07 °C), in the mixtures showed an independent gelatinization, resulting in competition for water from the environment and a non-additive behavior. While in retrogradation a decrease in the initial temperature (T_i), peak temperature (T_p), the final temperature (T_f) and enthalpy of retrogradation (ΔH_{ret}) of pure starches and their respective mixtures was observed with respect to the values obtained during gelatinization, reflecting the loss of ordered structure during gelatinization. The pattern of solubility in water, not affected by temperature, or the proportion of each starch in the mixture. Both the pure starches, and their mixtures, have a slight water absorption (~ 2 g of water / g starch) at 25 °C. At 60 °C, water absorption is increased remarkably, since this temperature corresponds to the maximum starch gelatinization temperature of potato. At 70 °C, the increased water absorption in all cases had and even potato starch, from 80 °C, water absorption of waxy maize starch continued, while at 90 °C, the capacity water absorption of pure starches and their respective mixtures were statistically equal. With respect to texture parameters, it was found that the gel hardness of waxy maize starch not increase over time, remaining around 0.5 N, by contrast,

potato starch showed a hardness of 2.5 N to 24 h, and an increase to 4 N at 48 h, whereas gels mixtures at 24 hours, showed a hardness within the range of pure starches, at 48 h was increased more significantly in the mixtures from 65% potato starch. Starch gels pure waxy maize showed greater cohesiveness and springiness, but when it is in mixture, these properties tend to decrease. The viscosity in the waxy maize starch was 4473 cP, while the potato starch showed a higher viscosity (9934 cP) due to its high swelling, mixtures any presented a higher starch pure potato viscosity, indicating a no additive behavior. was observed by optical microscopy and polarized light rays WAXS diffraction, the presence of granules which have not yet gelatinized waxy corn starch at 80 ° C. Immediate swelling for both starches when in excess moisture at 25 ° C, was reflected in increased peak intensity SAXS, with increasing temperature the distance lamellar diminishes, most notably 71 ° C, for waxy starch, which showed a slight peak at 80 ° C, which similarly indicates the presence of granules that have not yet gelatinized, meanwhile potato starch at 80 ° C no longer has lamellar peak, which It indicates a total gelatinization of the granules, a rise in the curve around $Q = 2 \text{ nm}^{-1}$ more noticeable 70-80 ° C form, indicating the presence of a restructuring provided by gelation of amylose.

Keywords: native starches, mixtures, interactions, changes

1 INTRODUCCIÓN

Las propiedades fisicoquímicas y funcionales de los almidones nativos, están influenciadas por su estructura granular y molecular, esto les permite poder actuar en diferentes sistemas como: espesante, estabilizante, gelificante, agente de retención de agua, etc., y puedan ser utilizados como aditivos en alimentos (Singh *et al.*, 2003), sin embargo, también presentan algunas limitantes, como son; baja resistencia a la cizalla, a altas temperaturas, a la acidez, baja capacidad de gelificación y alta tendencia a la retrogradación, lo cual conlleva a que estos polímeros se sometan a diferentes modificaciones químicas, físicas y/o enzimáticas (Singh *et al.*, 2007). La industria alimentaria busca alternativas al uso de almidones químicamente modificados, debido a la demanda por parte del consumidor de productos naturales, libres de aditivos sintéticos, así como minimizar el impacto ambiental ocasionado por el uso de diferentes químicos durante el proceso de obtención (Hernández, 2008).

Una alternativa a las modificaciones químicas de almidón, es el uso de almidones nativos en mezcla, ya que en función de la fuente botánica, contenido de amilosa, contenido de humedad y de las proporciones utilizadas, se han reportado cambios en las propiedades térmicas, de viscosidad, de textura, de retrogradación y de absorción de agua en dichas mezclas, sin necesidad de realizar cambios a la estructura del almidón nativo (Waterschoot *et al.*, 2014).

Fonseca (2013), realizó un estudio en el que comparó las propiedades estructurales, térmicas y mecánicas de almidones nativos de maíz ceroso y papa, así como mezclas a partir de dichos almidones, en proporciones con una variación del 20% y con un contenido de humedad del 80%. De forma general reportó que a 60 y 70 °C, el almidón de maíz ceroso, con un tamaño promedio de partícula de 10.2 µm, absorbe menos agua que el almidón de papa con un mayor tamaño de partícula de 27.1 µm, mientras que a 80 y 90 °C, este comportamiento se invierte, sin embargo, a temperaturas por encima de los 70 °C, la mezcla 60% almidón de maíz ceroso/40% almidón de papa, presentó una capacidad de absorción mayor que la de los almidones puros. En propiedades como las mecánicas, en el parámetro de dureza, reportó que está es mayor en las mezclas que en los almidones puros, y mostró un incremento proporcional a la concentración de papa presente en las mezclas.

Con base en lo descrito anteriormente, se puede observar que las mezclas no siguen un patrón de comportamiento, o varía dependiendo la propiedad determinada, curiosamente la contribución de cada uno de estos almidones, no es equivalente al valor total obtenido en cada una de las mezclas, en general no obtuvo una mezcla que fuera constante en cada una de las propiedades determinadas, por lo cual en el presente trabajo, se pretende conocer como es el comportamiento y contribución de cada uno de los almidones cuando estos se encuentran en mezcla, y cómo influyen en sus propiedades, se plantea que si la variación en la proporción del almidón de papa es menor (5%), se podrá monitorear su comportamiento y conocer las interacciones inter y extra moleculares entre dichos almidones, tener una visión más clara de las interacciones entre estos almidones es fundamental para proponer el potencial uso de las mezclas, así como para el desarrollo de nuevos productos.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Almidón

El almidón es la principal fuente de almacenamiento de energía en los vegetales, se encuentra en diferentes partes de las plantas, como son: hojas, tallos, frutos y raíces. Su concentración, está en función de la fuente botánica y estado de madurez en el caso de las frutas, en granos de cereales como maíz, trigo, arroz, mijo, etc., del 60 a 75% de su peso seco es almidón, en otras fuentes como tubérculos (papa, camote, yuca, etc.), el contenido varía entre un 60 a 90%, mientras que en semillas de leguminosas (chícharo, frijol, haba, etc.), se puede encontrar de un 25 a 50% de almidón (Hernández, 2008).

En la célula vegetal, el almidón se encuentra organizado dentro de los amiloplastos, en forma de gránulos, al ser sintetizados en diferentes tejidos y especies de plantas, los gránulos de almidón difieren en su morfología (Tabla 1), composición química y estructura molecular.

Morfológicamente, los gránulos de almidón, presentan un tamaño de 1 a 100 μm de diámetro, distribución de tamaño uní- o bi- modal y forma poliédrica, irregular, esférica, oval, etc. (Lindeboom *et al.*, 2004).

En la composición química del gránulo de almidón, se incluyen principalmente dos tipos de α -glucanos, que son amilosa y amilopectina, los cuales representan aproximadamente el 98-99% de su peso seco, la proporción de estos polisacáridos depende de la fuente botánica, el contenido de humedad del almidón, varía de 10 a 12% en cereales y de 14 a 18% en algunos tubérculos y raíces.

En el almidón, también están presentes compuestos como lípidos, proteínas y algunos compuestos inorgánicos, los lípidos (0.05-0.8%) se encuentran como fosfolípidos y ácidos grasos libres, estos forman complejos de inclusión con la fracción de amilosa, el contenido de proteína va de 0.06 a 0.45% y se considera un parámetro de calidad, por lo cual su contenido en almidón purificado debe ser $\leq 0.6\%$. Dentro de los compuestos inorgánicos, se tienen principalmente minerales como calcio, magnesio, sodio, potasio y fósforo en un 0.08-0.5% (Tester *et al.*, 2004).

Al fósforo se le ha relacionado con las propiedades funcionales de algunos gránulos en los que está presente (Singh *et al.*, 2003), este se encuentra en forma de fosfolípidos y fósforo inorgánico, de los cuales los mono-ésteres de fosfato, se han identificado en regiones de la amilopectina (Tester *et al.*, 2004).

Tabla 1. Características de gránulos de almidón de diferentes fuentes botánicas.

Almidón	Tipo	Forma	Distribución	Tamaño (μm)
Cebada	Cereal	Lenticular (tipo A) esférica (tipo B)	Bimodal	15–25, 2–5
Maíz (ceroso y normal)	Cereal	Esférica/poliédrica	Unimodal	2–30
Amilomaíz	Cereal	Irregular	Unimodal	2–30
Papa	Tubérculo	Lenticular	Unimodal	5–100
Arroz	Cereal	Poliédrica	Unimodal	3–8 (simple)
Trigo	Cereal	Lenticular (tipo A) esférica (tipo B)	Bimodal	15–35, 2-10

Fuente: Tester *et al.* (2004).

2.2 Estructura química del almidón

2.2.1 Amilosa

Biopolímero compuesto por monómeros de D-glucosa, unidas por enlaces de tipo α -(1-4) principalmente y enlaces α -(1-6) (0.3% a 0.5%), por lo que se considera un polímero esencialmente lineal (Figura 1a). Presenta un grado de polimerización (GP) de 1000-10,000 unidades de D-glucosa, de 9-20 puntos de ramificación equivalentes a una estructura de 3-11 cadenas aproximadamente de 200-700 residuos de glucosa por molécula, y un peso molecular de aproximadamente $1 \times 10^5 - 1 \times 10^6$ Da (Buléon *et al.*, 1998).

Debido a su bajo grado de ramificación, la amilosa presenta una tendencia a formar agregados semi-cristalinos insolubles, dependiendo de la localización de los puntos de ramificación en la estructura (Copeland *et al.*, 2009). La formación de micelas hidratadas, se da por su capacidad para enlazar moléculas vecinas de amilosa por puentes de hidrógeno y generar una estructura helicoidal (Hernández, 2008).

En la configuración de la doble hélice, los átomos de hidrógeno orientados al interior, confieren un carácter hidrófobo y permiten la formación de complejos con fosfolípidos, proteínas, ácidos grasos libres, ácidos grasos componentes de glicéridos, algunos alcoholes y yodo (Tester *et al.*, 2004).

A la amilosa, se le atribuye la capacidad de formar geles, una vez que el gránulo de almidón ha sido gelatinizado, debido a la re-asociación (gelación), de las cadenas que se han solubilizado (Thomas *et al.*, 1999).

En base a la concentración de amilosa, presente en un gránulo, el almidón se clasifica en normal (20 a 35%), ceroso “waxy” (< 15%) y de alto contenido de amilosa “high” (> 40%) (Tester *et al.*, 2004).

2.2.2 Amilopectina

Biopolímero formado en un 94 a 96% por monómeros de D-glucosa, unidas por enlaces de tipo α -(1-4) y en un 4-6% por uniones de enlaces α -(1-6), por lo que se considera el polímero ramificado del almidón (Figura 1b) (Buleón *et al.*, 1998), las ramificaciones se localizan aproximadamente cada 15 a 25 unidades de glucosa, su peso molecular es de $1 \times 10^7 - 1 \times 10^9$ Da, presenta un GP que va de 9,600-15,900 residuos de glucosa, la variación en la polimerización de las cadenas, puede dar lugar a una distribución de tamaño bimodal, al presentar cadenas cortas con un GP cerca de 15 unidades y cadenas largas de 45 unidades de glucosa, esta configuración contribuye a la cristalinidad y disposición ordenada de las moléculas de amilopectina dentro del gránulo (Zhou *et al.*, 2010).

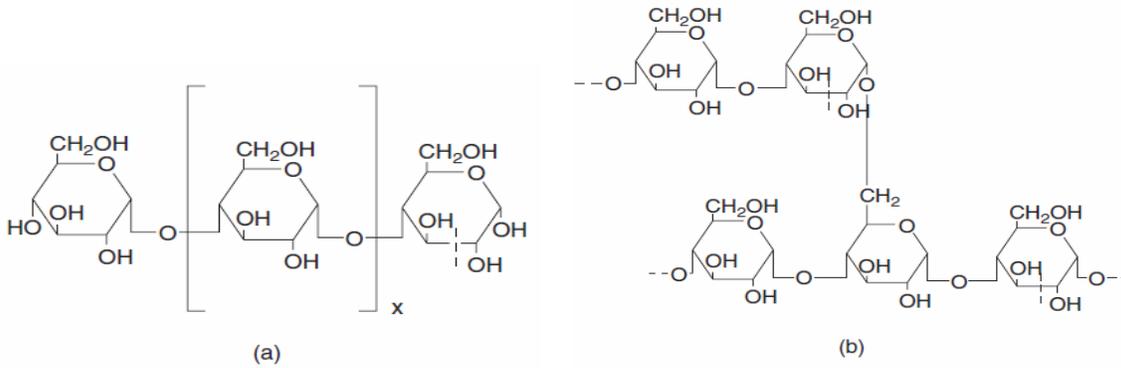


Figura 1. a) Estructura lineal de la molécula de amilosa unida por enlaces de tipo α -(1-4) principalmente y b) molécula ramificada de amilopectina unida por enlaces de tipo α -(1-4), y α -(1-6). Fuente: BeMiller (2009).

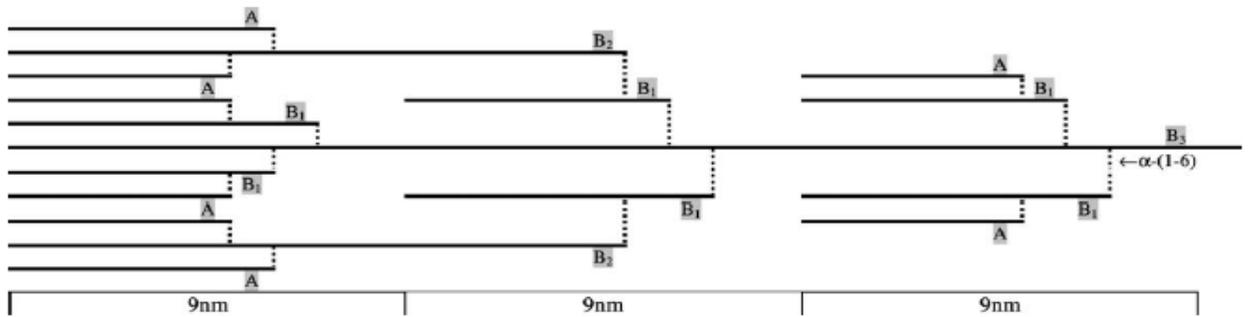


Figura 2. Representación sistemática de una sección de amilopectina que indica el patrón de ramificación de cadenas con unidades de D-glucosa unidas por enlaces α -(1-4) (A, B₁-B₃). Fuente: Tester *et al.* (2004).

La estructura de la amilopectina en general presenta longitudes de cadena más cortas y se han indicado dos tipos de cadena, A y B (Figura 2), donde las cadenas A están unidas a las B por enlaces α 1-6, mientras que las cadenas B se unen a una cadena base denominada C, la cual presenta el único extremo reductor de la molécula (Tester *et al.*, 2004).

La amilopectina al igual que la amilosa adquieren una conformación helicoidal, la cual es estabilizada por puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals, sin embargo sus propiedades difieren debido a su naturaleza altamente ramificada. Por ejemplo, dado el tamaño de la molécula y su estructura ramificada, el proceso de retrogradación es lento y la formación de gel puede ser retrasado o bien impedido. Las pastas de almidones que contienen principalmente amilopectina (almidón ceroso), se consideran poco gelificantes y por lo general, tienen una textura gomosa y cohesiva (Thomas *et al.*, 1999).

La diferencia en su estructura, la proporción en la que se encuentren presentes y la organización física de los dos polímeros, amilosa y amilopectina, así como su interacción con lípidos, proteínas y compuestos inorgánicos, le confieren propiedades fisicoquímicas específicas a los almidones (Gómez, 2001), de igual forma, tienen un efecto en los perfiles de viscosidad y atributos de textura (Thomas *et al.*, 1999).

2.3 Arreglo estructural dentro del gránulo de almidón

Mientras que las moléculas de amilopectina, se alinean a lo largo de un eje imaginario, también conocido como hilum (Figura 3), el cual se extiende desde el centro, hacia el exterior del mismo, en forma radial, dando la apariencia de la formación de anillos, los cuales se dividen en zonas amorfas (zonas de ramificación por presencia de enlaces α 1-6) y cristalinas (cadenas lineales formadas por enlaces α 1-4) (Figura 4), las moléculas de amilosa se disponen en las zonas amorfas o no cristalinas (Tester *et al.*, 2004).

La disposición radial y ordenada, de las moléculas en las regiones amorfas y cristalinas dentro del gránulo, le confieren la propiedad de birrefringencia o doble refracción, esta es una propiedad óptica de ciertos cuerpos, que consiste en desdoblarse un rayo de luz incidente en dos rayos linealmente polarizados de manera perpendicular entre sí, como si el material tuviera dos índices de refracción distintos, por lo tanto cuando un gránulo de almidón nativo es observado bajo luz polarizada, se puede apreciar la presencia de una “cruz de malta” (cruz blanca sobre un fondo negro), la cual está asociada al orden cristalino dentro del gránulo, esta propiedad se pierde cuando el almidón es calentado en presencia de agua (gelatinizado) (Thomas *et al.*, 1999).

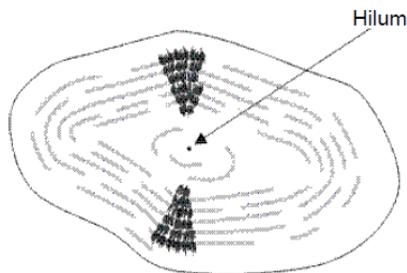


Figura 3. Gránulo de almidón. Fuente: Tester *et al.* (2002).

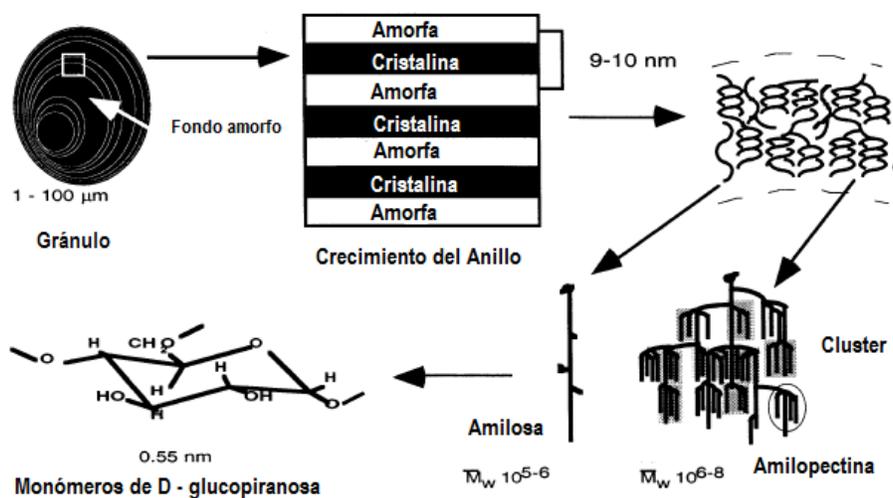


Figura 4. Representación esquemática de los diferentes niveles estructurales en un gránulo de almidón. Fuente: Buléon *et al.* (1998).

En los gránulos de almidón, el porcentaje de cristalinidad varía del 15 al 45%, y es atribuida a las cadenas cortas lineales de la amilopectina, que forman dobles hélices, organizadas en una estructura cristalina tridimensional (Hernández, 2008).

El almidón es un sistema polimérico semi-cristalino, por lo cual tanto su estructura como su porcentaje de cristalinidad ha sido estudiado mediante la técnica de dispersión de rayos X, con esta técnica se han identificado 4 patrones diferentes (Figura 5), de Tipo-A para cereales, Tipo-B para tubérculos, Tipo-C para leguminosas, que probablemente sea

resultado de la mezcla de los patrones A-B, y el patrón de Tipo-V, el cual se atribuye a la formación de complejos de amilosa con algunos ácidos grasos y alcoholes.

El patrón de dispersión de rayos X, representa la intensidad de difracción/dispersión, dependiendo del rango del ángulo θ , se distinguen (Balta-Calleja *et al.*, 1989; Chu *et al.*, 2001):

- a) Difracción de rayos X en amplios ángulos (WAXS), el cual se obtiene a valores amplios de θ . Provee información sobre la escala de longitud inter-atómica o intermolecular, y por lo tanto en el caso del almidón se utiliza para identificar el polimorfismo cristalino de las hélices de amilopectina (Donald *et al.*, 2001).
- b) Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS), se da en valores pequeños de θ . Se emplea para investigaciones de materiales nano-estructurados, los picos de intensidad se generan, debido a la diferencia de densidad electrónica entre las fases de distancias con longitud de nanómetros hacia arriba, en el caso de los gránulos de almidón, la característica principal de los patrones de SAXS es una señal correspondiente a un espacio en promedio de 9 nm, dado por la periodicidad de las pilas alternas de laminillas cristalinas y amorfas (Exner *et al.*, 2016; Donald *et al.*, 2001).

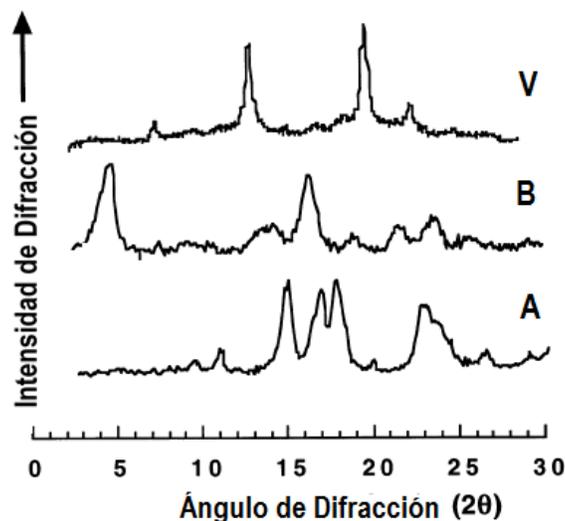


Figura 5. Patrones de difracción de rayos X, para almidones de diferentes fuentes botánicas. Fuente: Thomas *et al.* (1999).

La principal diferencia entre los almidones con patrón de difracción A y B, radica en su polimorfismo (Figura 6), el arreglo estructural de las dobles hélices de amilopectina del tipo A, están empaquetadas en forma monoclinica y contienen de 4-8 moléculas de agua, por lo cual, su estructura es más compacta; mientras que el tipo B, por lo regular presenta el empaquetamiento de las dobles hélices en forma hexagonal y un núcleo hidratado con 36 moléculas de agua, lo que da lugar a una estructura más abierta (Buleón *et al.*, 1998; Tester *et al.*, 2004).

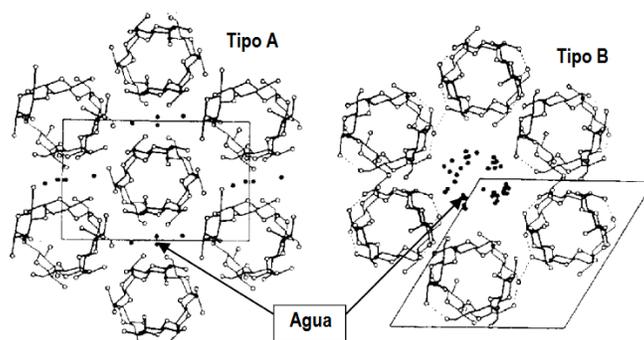


Figura 6. Empaquetamiento de las dobles hélices de amilopectina en base al tipo de polimorfismo. Fuente: Tester *et al.* (2004).

2.4 Cambios en el almidón por tratamientos hidrotérmicos

La mezcla almidón-agua es un sistema muy complejo por varias razones. Una complicación importante es la naturaleza fuera de equilibrio termodinámico del proceso de gelatinización, y debe entenderse que una vez que el almidón es gelatinizado, los gránulos no van a volver a su forma o estructura original. Además, la mayoría de los almidones están compuestos tanto de amilosa como de amilopectina, que hace que los diagramas de fase en particular, sean difíciles de construir, principalmente si los componentes son considerados como diferentes en el sentido termodinámico; por razones prácticas es conveniente tratar a este sistema (almidón-agua) como un sistema pseudo-binario. Por último, ya que cada gránulo de almidón es único con respecto al tamaño y composición, todas las transiciones de fase,

ocurren más bien en una amplia gama de temperaturas. (Carlstedt *et al.*, 2015), además van a estar influenciadas por otros factores como el contenido de humedad.

Donovan (1979), fue el primero en sugerir que cuando gránulos de almidón de la misma fuente se encuentran en exceso de agua, todos los cristales funden cooperativamente, dando lugar a un endoterma; este proceso se facilita por la hidratación e hinchamiento de las regiones amorfas del gránulo; sin embargo, cuando el agua es limitada, solo parte de los cristales funde por este mecanismo, mientras que los restantes dan origen a una segunda endoterma, a una mayor temperatura, la cual se comporta de acuerdo con la teoría de Flory-Huggis, para las interacciones entre polímeros y diluyente. Esta analogía a los polímeros sintéticos, propone que la gelatinización del almidón, es un proceso de fusión facilitado por un solvente (Biliaderis, 1992).

De igual forma, Wang *et al.* (1991), realizaron una comparación con diferentes fuentes de almidón, concluyendo que, para todos los almidones, existe un nivel crítico de contenido de agua necesario para que ocurra la gelatinización completa, la cual, requiere la relación estequiométrica de 14 moléculas de agua por molécula de anhidro glucosa, quienes, al igual que Donovan (1979), observaron la aparición de una segunda endoterma a contenidos menores del 60% de humedad, por lo cual establecieron que este es el nivel crítico de humedad, para que se lleve a cabo una gelatinización completa (Sandoval, 2005).

2.4.1 Gelatinización

La gelatinización se lleva a cabo, cuando el almidón se calienta en presencia de agua, este sufre una serie de transiciones de fase, tanto de primer orden como de segundo, las cuales dependen de las zonas amorfa y cristalina del almidón, en un intervalo de temperatura característico (temperatura de gelatinización) para cada fuente botánica (Thomas *et al.*, 1999). En condiciones de exceso de agua, los puentes de hidrógeno de la región amorfa del gránulo se rompen, permitiendo que el agua se asocie con los grupos hidroxilos libres (Tester *et al.*, 2000), lo cual permite las transiciones de fase, por la difusión de agua dentro del gránulo, la absorción de agua en las zonas amorfas, la lixiviación de la amilosa, una hidratación e hinchamiento radial de los gránulos, la absorción de calor, la pérdida del orden de cristalinidad por el desenrollado y disociación de las dobles hélices (en la región

cristalina) y la pérdida de birrefringencia por el colapso (ruptura) del orden molecular dentro del gránulo, el cual es irreversible, al incrementar la temperatura (Jenkins, 1994; Donovan, 1979).

Durante la gelatinización se pueden conocer los perfiles de viscosidad de una dispersión de almidón, en función de los cambios estructurales que sufre el mismo, cuando los gránulos comienzan a hincharse, la viscosidad del medio incrementa hasta alcanzar su valor máximo “viscosidad pico”, lo cual representa que la mayoría de los gránulos se han hinchado, durante el rompimiento (BreakDown), si la temperatura se mantiene a 95 °C, se registra una disminución de la viscosidad, debido al rompimiento de los gránulos hinchados, a la disociación de la amilosa y a que las moléculas de almidón continúan solubilizándose, por último, en la fase de enfriamiento, la amilosa y la amilopectina solubilizadas, empiezan a re-asociarse, manifestándose otro incremento en la viscosidad, el cual es conocido como viscosidad de recuperación (SetBack) (Thomas *et al.*, 1999).

Las propiedades de las pastas de un almidón van a estar influenciadas por características tales como la fuente botánica, el contenido de amilosa, la estructura molecular de la amilopectina, el tamaño de gránulo y el contenido de componentes minoritarios, como el fósforo y de factores como la concentración de almidón en suspensión, condiciones de velocidad de cizallamiento y esfuerzo de corte aplicado (Srichuwong *et al.*, 2007).

Las pastas de almidón pueden ser caracterizadas mediante diferentes instrumentos, los cuales, determinan la viscosidad con respecto a la velocidad de cizalla y al esfuerzo aplicado, como son; viscoamilografo Brabender, analizadores rápidos de viscosidad (RVA), reómetro Ostwald y viscosímetro Haake (Borwankar, 1992).

Estos equipos llevan a cabo funciones de mezclado, calentamiento y enfriamiento, que generan perfiles de gelatinización y retrogradación altamente reproducibles, las unidades arbitrarias de medida son Unidades Brabender (BU) y unidades rápidas de viscosidad (URV) para el viscoamilografo y RVA, respectivamente (Thomas *et al.*, 1999), sin embargo, la viscosidad de dispersiones de almidón, comúnmente suele reportarse en centipoise (mPa s) (BeMiller, 2009).

Desde el punto de vista de la viscosidad, la amilopectina, con mayor peso molecular, genera pastas más viscosas a altas temperaturas, mientras que la amilosa es la responsable de altas viscosidades cuando la pasta se enfría (Swinkels, 1998).

2.4.2 Gelificación

La gelificación se lleva a cabo inmediatamente después del proceso de gelatinización del almidón, y la pasta, durante el enfriamiento, adquiere una consistencia suave y da lugar a la formación de un gel viscoelástico, la unión mediante puentes de hidrógeno de las moléculas de amilosa y amilopectina, disueltas durante la gelatinización, forman una malla tridimensional, en la cual, además se pueden embeber restos de gránulos hinchados. La gelación de la amilosa, se lleva a cabo en pocas horas, debido a su naturaleza lineal (Thomas *et al.*, 1999).

2.4.3 Retrogradación

Fenómeno durante el cual, las cadenas de la amilopectina comienzan a re-asociarse en una estructura ordenada, logrando su re-cristalización (Thomas *et al.*, 1999). Durante la gelación, la amilosa forma asociaciones de dobles hélices que implican de 40 a 70 unidades de glucosa, mientras que la amilopectina recristaliza asociando las cadenas exteriores más cortas (GP=15) (Hoover, 2001).

Debido a que los geles de almidón, formados en el proceso de gelación, se encuentran en estado meta-estable, es decir fuera de equilibrio, sufren una transformación de su estructura, presentando una agregación de cadenas y re-cristalización durante el almacenamiento. Los cristales comienzan a formarse, eventualmente se presenta un incremento gradual en la rigidez del gel y una separación entre los polímeros y el solvente (sinéresis) (Thomas *et al.*, 1999). En general, la velocidad de retrogradación de los almidones, depende del tipo de almidón, concentración, temperatura y tiempo de almacenamiento (Morikawaa, 2000).

El comportamiento en los gránulos de almidón, cuando se someten a diferentes cambios de temperatura, es decir, durante los procesos de gelatinización, gelación y retrogradación, se

muestra en la Figura 7, de igual forma, se puede apreciar el cambio en la viscosidad, la cual aumenta durante la temperatura de gelatinización, llegando a su máximo, a la par que se presenta el mayor hinchamiento en los gránulos, posteriormente, esta disminuye durante la gelación, como consecuencia del colapso en la estructura granular (gelación) y un ligero incremento durante la retrogradación como consecuencia del fortalecimiento de la red formada durante la gelación, dichos cambios se han estudiado principalmente por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés).

La calorimetría diferencial de barrido, es un análisis térmico que ha permitido identificar en un sistema compuesto de almidón y agua, las transiciones del gránulo, mediante cambios en el flujo de calor, durante el calentamiento de una muestra, en un rango de temperatura, verificar la asociación de fragmentos de amilosa y amilopectina (retrogradación) e identificar los cambios en sus características térmicas como consecuencia de tratamientos combinados de calor y humedad (Sandoval, 2005).

2.5 Propiedades fisicoquímicas y funcionales del almidón

La funcionalidad del almidón en los sistemas alimenticios, se ha investigado a partir del estudio de las modificaciones estructurales, las transiciones de fase y las interacciones con otros constituyentes. La consideración de este carbohidrato como un polímero semi-cristalino, parcialmente plastificado por el agua, ha permitido avances en el conocimiento de sus propiedades fisicoquímicas y estructurales (Biliaderis, 1992). Sus propiedades funcionales, debidas a su composición química, permiten que el almidón sea un aditivo, ampliamente utilizado en la industria de alimentos, principalmente para mejorar las propiedades de textura (Tabla 2), como espesante, estabilizador coloidal, agente gelificante, agente de retención de agua (Hernández, 2008), en botanas incrementa la expansión, mejora la crujencia, reduce la absorción de aceite (Sajilata *et al.*, 2005).

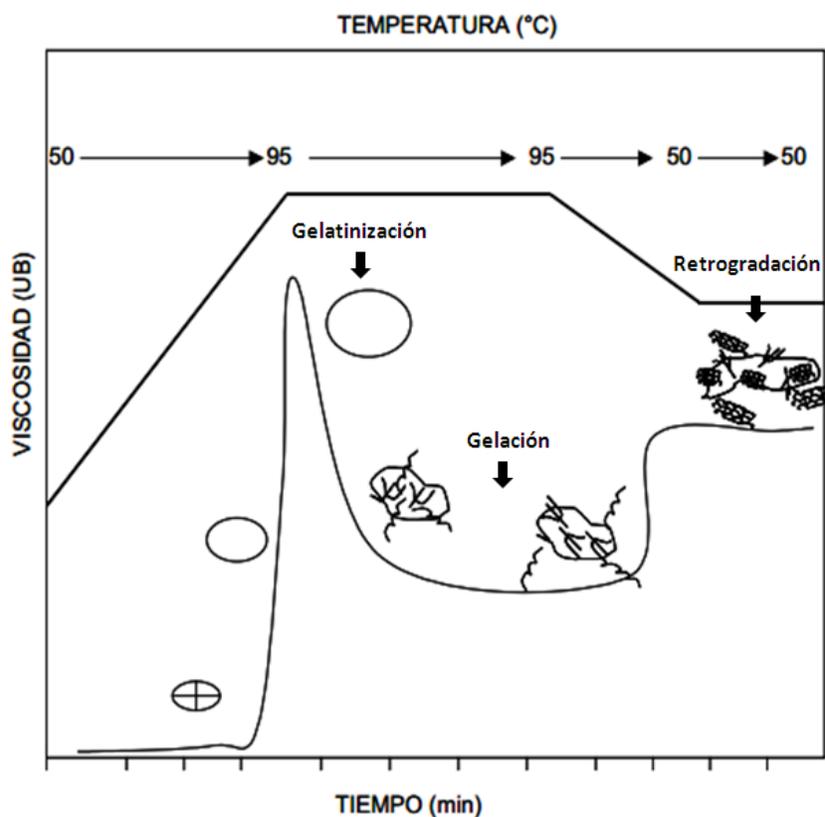


Figura 7. Cambios hidrotérmicos del almidón. Fuente: Biliaderis (1992).

Tabla 2. Funciones de los almidones en sistemas alimentarios

Función	Alimento
Adhesión	Alimentos recubiertos para freír
Opacidad	Bebidas
Estabilizador de emulsiones	Bebidas, cremas
Encapsulación	Sabores
Expansión	Snacks, cereales
Reemplazamiento de grasas	Helados, aderezos, pastas
Estabilizador de emulsiones	Malvaviscos

Fuente: BeMiller (2009).

2.5.1 Almidones nativos

El almidón nativo es un buen estabilizador de la textura y regulador en los sistemas alimentarios (Sajilata *et al.*, 2005), sin embargo, su uso se ve limitado por su baja resistencia a la cizalla, a altas temperaturas, a la acidez, por su capacidad de gelificación, larga tendencia de retrogradación e inestabilidad a ciclos de congelación-descongelación, por lo cual, se somete a modificaciones enzimáticas, físicas y/o químicas, principalmente (Waterschoot *et al.*, 2014).

La modificación química se logra, generalmente a través de la derivatización (eterificación, esterificación y reticulación), descomposición (hidrólisis ácida o enzimática y oxidación de almidón) o tratamiento físico, modificando las variables de calor y/o humedad, etc. Estas modificaciones, alteran las características físicas y químicas del almidón nativo, se mejoran sus propiedades y funcionalidad, para darle una aplicación específica (Tabla 3) (Singha *et al.*, 2007).

Tabla 3. Aplicación de almidón por sector

Aplicación	Agglutinantes	Viscosificantes	Formadores de película	Texturizante
Sopa, salsa, aderezos	...	X,XS,PX,PXS	...	X,XS,PX,PXS
Panadería	PN	X,P,PX,PXS	D,M	P,X,PX,PXS,M
Lácteos	N,A,M	X,XS,P,PX,PXS	...	X,XS,PXS,A,PX,O,P O,M
Confitería	PO,O	...	O,PO,A	...
Snacks	N,P,PN,PO,D
Batidos y recubrimientos	X,PX,O	P,PX	D	O,PO,D,M
Productos cárnicos	N,X,XS,P	...	XS	XS

N= nativo, X = entrecruzado, P= pre gelatinizado, S=substituido, O =oxidado, A=hidrolizado ácido, D= dextrina, M=malto dextrina. Fuente: Thomas *et al.* (1999).

2.5.2 Almidones modificados químicamente

La modificación química se asocia principalmente a los grupos hidroxilo, implica la hidrólisis y/o la introducción de grupos funcionales intra e inter moleculares en el almidón, dentro de las principales modificaciones, se tiene la hidrólisis ácida, derivatización para la formación de enlaces tipo éter o éster y oxidación (Thomas *et al.*, 1999).

En una modificación, además de la fuente botánica de almidón, proporciones de amilosa y amilopectina, contenido de humedad y proporción de almidón en mezcla, es necesario considerar las condiciones de reacción como; concentración de reactivo, tipo de reacción, tiempo, pH y la presencia de catalizador, el tipo de sustituyente, el grado de sustitución (GS) o sustitución molar (MS); así como, la distribución del sustituyente en la molécula de almidón, ya que de ello dependerán las características y propiedades del almidón modificado (Singh *et al.*, 2007).

En general, las propiedades que se buscan son; aumentar la consistencia, suavidad y claridad de la pasta del almidón, disminuir o aumentar la viscosidad y poder de hinchamiento, impartir estabilidad, durante el almacenamiento en frío y en los ciclos de congelación-descongelación (Singh *et al.*, 2007).

Dentro de las propiedades fisicoquímicas de los almidones modificados, se afecta el poder de hinchamiento, solubilidad y transmisión de la luz, se ha observado que en las reacciones de reticulación o entrecruzamiento, estas propiedades disminuyen (dependiendo del tipo de reticulación), dentro de sus propiedades térmicas, las temperaturas de gelatinización, aumentan como consecuencia de la reducida movilidad de sus cadenas en la zona amorfa, por la formación de puentes intermoleculares, con respecto a las propiedades reológicas y de pasta, la viscosidad puede incrementar en almidones normales y cerosos, en almidones no cerosos, las moléculas dentro del gránulo están más enredadas, debido a la presencia de amilosa no lixiviada, junto con el entrecruzamiento, una adecuada rigidez granular puede formar un gel sólo con los gránulos hinchados, por otra parte, el fortalecimiento de la unión entre cadenas de almidón, puede aumentar la resistencia al hinchamiento del gránulo, lo que lleva a reducir la viscosidad de la pasta. Por su parte, en las reacciones de acetilación e hidroxipropilación, las propiedades del poder de hinchamiento, solubilidad y transmisión de la luz aumentan, también se ha observado que en las propiedades térmicas, los valores

de temperatura inicial (T_i), temperatura de pico (T_p), temperatura final (T_f) y entalpía (ΔH) de gelatinización disminuyen, y se retarda la retrogradación, se obtienen pastas más fluidas y con mayor claridad a largo plazo (Lawal, 2004).

Pese a las ventajas en los productos alimenticios por la incorporación de almidones químicamente modificados, en la actualidad, ante la tendencia y demanda de productos más naturales; así como el cumplimiento de leyes ambientales, como la norma ISO 14001, se ha planteado una alternativa para evitar el uso de almidones químicamente modificados, como es el uso de almidones nativos de diferentes fuentes botánicas en mezcla.

2.5.3 Mezclas de almidones nativos

De acuerdo a Waterschoot *et al.* (2014), las mezclas de almidones nativos, muestran cambios en sus propiedades de gelatinización, de viscosidad, de textura del gel y de retrogradación, esto basado en el comportamiento y contribución de las propiedades de cada uno de los almidones, en base a su fuente botánica, contenido de amilosa, contenido de agua y a la porción de cada almidón presente en la mezcla.

Con respecto al fenómeno de gelatinización de los almidones en mezcla, However (2001), sugiere que cada almidón contribuye a la entalpía de gelatinización, en función de la proporción y que cada almidón gelatiniza de forma independiente.

Sin embargo, cuando se estudian las propiedades de las mezclas de almidón, se puede hacer una distinción entre un efecto aditivo y no aditivo. Cuando las propiedades de la mezcla se pueden predecir a partir de las de los almidones individuales, se tiene un efecto aditivo, mientras que cuando cada uno de los almidones tienen influencia entre si y las propiedades de la mezcla no se pueden predecirse basándose en los almidones nativos, el comportamiento es no aditivo (Puncha-arnon *et al.*, 2008; Waterschoot *et al.*, 2014b).

Entre los estudios de las propiedades de mezclas se encuentra el realizado por Zhang *et al.* (2011), quienes caracterizaron las propiedades de pasta y comportamiento reológico de mezclas de almidón de papa con almidón de maíz, encontrando un incremento en la viscosidad de las mezclas con respecto a los almidones nativos, con un cambio más pronunciado en la viscosidad final y de recuperación, los cambios en la viscosidad no

estuvieron en función de la proporción de alguno de los almidones, sin embargo, el incremento de la proporción de almidón de maíz en la mezcla, disminuyó la histéresis tixotrópica de las pastas, mostrando un comportamiento anti-tixotrópico, observando que el poder de hinchamiento de los gránulos en la mezcla, se reduce al inicio de la gelatinización, con respecto a la viscoelasticidad dinámica, las mezclas mostraron valores más altos en el módulo de pérdida, las mezclas con mayor proporción de almidón de papa presentaron mayor pseudoplasticidad y un mayor espesamiento, por lo cual, pueden ser incorporados en productos que exigen una alta viscosidad, reportando un comportamiento no aditivo, lo cual pudo ser resultado de la interacción entre las moléculas de amilosa lixiviadas del almidón y/o entre moléculas de amilosa lixiviadas con fragmentos de gránulos gelatinizados.

Puncha-aron *et al.* (2008), estudiaron el efecto del tamaño de gránulo en mezclas de almidón de canna (52.29 μm), papa (47.94 μm), soya verde, (24.10 μm) y arroz (7.78 μm), sobre la temperatura de gelatinización y en las propiedades de gel de dichas mezclas mediante DSC, estos investigadores reportaron que el proceso de gelatinización del almidón de papa no tiene efecto en la subsecuente gelatinización del almidón de canna, mostrando un efecto aditivo, mientras que posiblemente la fusión primaria del almidón de soya verde, si afecte la gelatinización de almidón de canna, por su parte mezclas de arroz y canna mostraron un efecto mutuo en la gelatinización, siendo identificados ambos comportamientos como no aditivos, esto sugiere que el comportamiento puede ser aditivo o no aditivo, dependiendo de la contraparte que se tenga en mezcla. Con respecto a la dureza de los geles, el formado por los almidones de canna-papa, los valores de esta se encontraron entre la dureza de los almidones nativos, en comparación con las mezclas de canna-soya verde y canna-arroz, donde la dureza sobrepaso la suma de la dureza de los almidones nativos.

Novelo-Cen y Betancur-Ancona (2005), también estudiaron las propiedades de textura de geles de mezclas de almidón, reportando que la firmeza del gel de haba lima (*Phaseolus lunatus*) y de yuca, de forma individual, fue de 850 g y 10 g, respectivamente, mientras que al mezclar ambos almidones en una proporción 50:50, la dureza de la mezcla cambió, asemejándose a la de yuca pura (cerca de los 10 g), sin embargo, al evaluar la dureza de geles formados con almidones de maíz con yuca (50:50), la dureza es mayor que la del gel

de yuca. De acuerdo a estos resultados se puede establecer que, en función de las variaciones de las propiedades funcionales, a las mezclas de almidón, se les puede dar una aplicación funcional, tal y como lo reportaron Stute y Kern (1994), quienes patentaron una mezcla a partir de almidón de maíz y almidón de chícharo, para la elaboración de pudines, su patente afirma que una mezcla en una proporción de 9:1 a 1:9 puede emplearse como agente gelificante y de textura, dando como resultado productos alimenticios con una mayor resistencia a la sinéresis.

Obanni *et al.* (1997), observaron, en mezclas de almidones de arroz y de papa, una disminución del fenómeno de retrogradación con un comportamiento no aditivo. Mediante la determinación de amilografía, señalaron la posibilidad de la formulación de mezclas de almidón, las cuales se pueden comportar como almidones químicamente modificados, principalmente en las propiedades de adherencia.

Yao *et al.* (2003), investigaron el comportamiento de retrogradación de varias mezclas que contenían almidón normal de arroz, reportando que almidones con un bajo poder de hinchamiento durante la gelatinización y una baja retrogradación durante el almacenamiento, pueden ser empleados como agentes retardantes de la retrogradación en productos procesados ricos en arroz.

Con base en lo mencionado anteriormente y a la gran diversidad de almidones empleados en la industria de alimentos, provenientes de cereales, tubérculos, raíces y frutas, en el seguimiento al estudio de mezclas, Fonseca (2013), estudió las propiedades térmicas, estructurales y mecánicas de mezclas de almidones de maíz normal-papa y maíz ceroso-papa, en diferentes proporciones (100, 80, 60, 40, 20 y 0%), al 20% de sólidos.

Los cambios más notorios encontrados en ese estudio fueron en las propiedades mecánicas (Tabla 4) de las mezclas almidón de maíz ceroso-papa, los cuales fueron evaluados mediante un análisis de perfil de textura (TPA), se observó, que parámetros como la dureza y la masticabilidad, tienden a incrementarse en las mezclas, conforme aumenta la proporción del almidón de papa, y que dichos valores están por encima de la dureza reportada para los almidones nativos, mientras que en la elasticidad, las mezclas presentaron un comportamiento similar a los nativos.

En otras determinaciones, como el poder de absorción de agua en función de la temperatura (Figura 8), encontró que a 60 y 70 °C, el almidón de maíz ceroso, con un tamaño promedio de partícula de 10.2 μm , absorbe menos agua que el almidón de papa con un tamaño promedio de partícula de 27.1 μm , mientras que a 80 y 90 °C, este comportamiento se invierte, sin embargo, a temperaturas por encima de los 70 °C, la mezcla 60% almidón de maíz ceroso/40% almidón de papa, presentó una capacidad de absorción mayor que la de los almidones puros.

Tabla 4. Análisis de perfil de textura en mezclas de almidones de maíz ceroso y papa gelatinizados.

Mezclas	Dureza (N)	Elasticidad	Masticabilidad (N)
100 / 0	0.522 ^a ±0.195	2.166 ^b ±0.194	0.51 ^a ± 0.26
80 / 20	2.505 ^b ±0.290	2.739 ^{ab} ±0.428	4.45 ^{ab} ± 1.16
60 / 40	6,660 ^b ±0.407	2.232 ^{ab} ±0.267	7.95 ^b ± 2.03
40 / 60	8.024 ^b ±1.974	2.864 ^a ±0.146	15.47 ^c ± 2.70
20 / 80	12.835 ^c ±0.818	2.882 ^a ±0.132	31.76 ^d ± 1.60
0 / 100	2.018 ^a ±0.204	2.487 ^{ab} ±0.127	4.31 ^{ab} ± 0.58

Valores con letras similares no presentan diferencias significativas ($p \leq 0.05$). Valores obtenidos a una velocidad de compresión de 200 mm/min, durante dos ciclos de compresión, cada una hasta un 30% de su valor inicial. Fuente: Fonseca (2013).

Debido a los comportamientos reportados por Fonseca (2013), en los que mientras, en una determinación (textura), parece ser que las mezclas siguen una tendencia de comportamiento en función del almidón de papa, en otras simplemente la respuesta es muy dispersa e independiente de alguno de los dos almidones (índice de solubilidad en agua, poder de hinchamiento), se planteó estudiar el comportamiento de ambos almidones en mezcla, para evaluar como contribuye la variante de la fuente botánica, el tamaño del gránulo, la composición química y la estructura cristalina, en las propiedades fisicoquímicas y funcionales de las mezclas, a partir del estudio de mezclas con un incremento del 5% en la proporción del almidón de papa, lo cual permitirá monitorear su comportamiento y conocer las interacciones inter y extra moleculares entre dichos

almidones, para posiblemente tener una visión más clara de las interacciones entre los mismos.

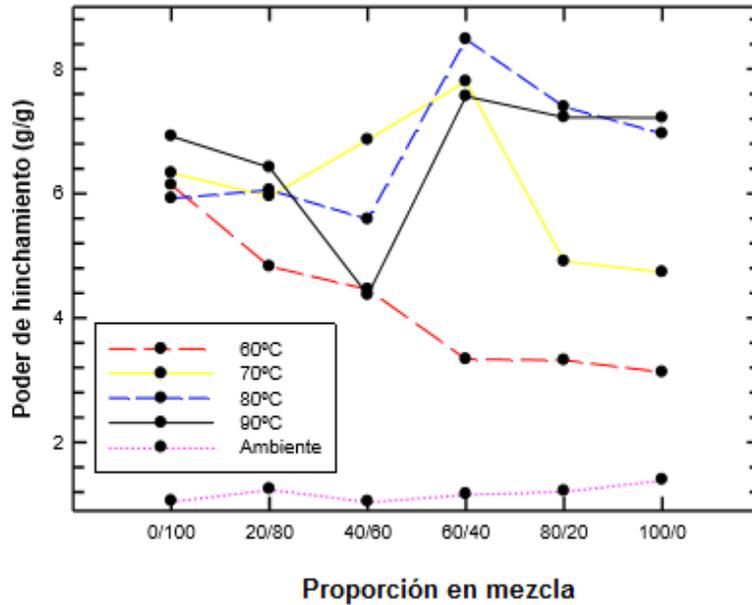


Figura 8. Poder de Hinchamiento de mezclas de almidón de maíz ceroso/almidón de papa. Fuente: Fonseca (2013).

2.5.4 Características y propiedades del almidón de papa

Los gránulos de almidón de papa, presentan una forma oval, esférica, irregular, con una superficie lisa (Singh *et al.*, 2003), se considera uno de los almidones de mayor tamaño, con un intervalo de 5-100 μm (Hernández, 2008), por consiguiente, tiene un alto poder de hinchamiento y solubilidad, en comparación con otros almidones (Hoover, 2001), el contenido de amilosa, para genotipos de papa normal, varía de 23 a 31% (Singh *et al.*, 2003).

Se ha reportado que los almidones de cereales, contienen una cantidad significativa de fosfolípidos, por ejemplo, el almidón de *Triticeae*, en el cual, el contenido de fósforo es muy cercano al de fosfolípidos (LPL); sin embargo, en el almidón de papa, no hay presencia de compuestos lipídicos, pero si excede del 0.1% su contenido de mono-ésteres de fosfato (Tester *et al.*, 2004).

Se sabe que el fósforo, es uno de los constituyentes no-carbohidratos, que afecta las propiedades funcionales de los almidones. El contenido de fósforo varía desde 0.003%, en el almidón de maíz ceroso, hasta 0.09% en el almidón de papa (Singh *et al.*, 2003), la presencia de fósforo esterificado, el cual se encuentra como mono-ésteres de fosfato unidos por enlaces covalentes a la fracción de amilopectina, contribuye a la alta viscosidad y también a la alta transparencia de las pastas, mientras que la presencia de fosfolípidos, da lugar a la obtención de pastas menos viscosas y opacas, estos también influyen en la capacidad de retención de agua y estabilidad al congelamiento (Craig, 1989).

Takeda y Hizukuri (1982), reportaron que los grupos de mono-ésteres de fosfato se encuentran presentes cada 317 residuos de glucosa, en los carbonos C-2, C-3 y C-6, en un 1, 38 y 61%, respectivamente, a más de 9 residuos glucósidos de distancia de los puntos de ramificación (Hoover, 2001).

2.5.5 Características y propiedades del almidón de maíz ceroso

El maíz ceroso, es un mutante natural del maíz, está compuesto, casi exclusivamente de amilopectina, en general, los gránulos presentan una forma poliédrica, pentagonal y angular, con una distribución de tamaño de partícula bimodal, con una variación en su tamaño de 1 a 7 μm , para los gránulos pequeños y de 15 a 20 μm en los grandes. Este almidón se caracteriza por su bajo contenido de amilosa (< 1%) (BeMiller, 2009), así como por la formación de geles claros y débiles (Singh *et al.*, 2003).

De acuerdo a Jheng-Hua *et al.* (2013), el almidón de maíz ceroso, comienza su proceso de hinchamiento a partir de los 60 °C (3,3 g/g), con un incremento lineal en función de la temperatura, llegando a un máximo a los 90 °C (60.7 g/g), muestra muy baja solubilidad (0.9%), en comparación con otros almidones cerosos, como el de arroz (10.6%) a 60 °C.

Presenta baja retrogradación, Zhou *et al.* (2010), realizaron un estudio, en el que sometieron, almidón de maíz normal y maíz ceroso, a calentamiento con diferentes ciclos de temperatura, donde encontraron que la retrogradación fue mayor en el almidón de maíz normal, lo cual fue explicado en base en que la amilosa podría tener interacciones sinérgicas con la amilopectina para promover la re-cristalización.

Comparado con el almidón de maíz normal, el almidón de maíz ceroso, ofrece algunas funciones únicas para muchas aplicaciones alimentarias y no alimentarias. Por ejemplo, el almidón de maíz ceroso se utiliza preferiblemente en alimentos congelados, para mejorar la estabilidad durante los ciclos de congelación descongelación, también es utilizado como alimento para ganado, en la industria textil, de papel corrugado y de adhesivos (Collins *et al.*, 2003).

3 JUSTIFICACIÓN

Los almidones nativos difieren en su estructura granular y molecular, lo cual les confiere algunas propiedades como; baja resistencia a la cizalla, a ácidos, a altas temperaturas y una larga tendencia a la retrogradación, limitando su uso como aditivos en la industria de los alimentos, por ello son modificados física, química y/o enzimáticamente. Una alternativa para producir almidones con propiedades únicas y satisfacer las necesidades de la industria; así como para evitar el uso de almidones químicamente modificados, es el uso de mezclas de almidones de diferentes fuentes botánicas (Ortega-Ojeda y Eliasson, 2001). Waterschoot *et al.* (2014), mencionan que al mezclar almidones nativos, se tienen cambios en sus propiedades fisicoquímicas y funcionales, en función de la fuente de obtención, del contenido de agua y de la proporción de cada almidón. Esto se observó en el trabajo realizado por Fonseca (2013), en el cual, al determinar las propiedades físicas, químicas y estructurales de diferentes mezclas de almidón de maíz ceroso con almidón de papa, al 20% de sólidos, encontró comportamientos y cambios de interés en las propiedades de textura, solubilidad, hinchamiento y viscosidad, con la finalidad de conocer y estudiar que propició dichos comportamientos observados por Fonseca, en el presente trabajo se pretende estudiar las interacciones intra e inter moleculares entre dichos almidones (maíz ceroso-papa), a partir de diferentes mezclas, con una variación del 5% en la proporción de almidón de papa, ya que tener una visión más clara de las interacciones entre estos almidones es fundamental para el desarrollo de nuevos productos.

4 HIPÓTESIS

El estudio de la estructura e interacciones a nivel intermolecular, entre gránulos de almidón de diferentes fuentes nativas, puede explicar el cambio que muestran en sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas, cuando estos se encuentran en mezcla a diferentes proporciones, este conocimiento puede ayudar a predecir el comportamiento y funcionalidad de mezclas de almidones nativos; así como, su interacción con otros componentes cuando se adicionen a una matriz alimenticia.

5 OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Estudiar las propiedades fisicoquímicas y funcionales de mezclas de almidón de papa (*Solanum tuberosum*) y almidón de maíz ceroso (*Zea mays*).

5.2 Objetivos específicos

1. Determinar las propiedades térmicas de las mezclas de almidón de maíz ceroso y almidón de papa, mediante calorimetría diferencial de barrido.
2. Determinar el índice de solubilidad en agua e índice de absorción en agua, de las mezclas de almidones de maíz ceroso y de papa.
3. Determinar las propiedades funcionales mediante perfil de viscosidad, perfil de textura y poder de hinchamiento de las mezclas de almidones de maíz ceroso y de papa.
4. Estudiar los cambios estructurales de las mezclas de almidones de maíz ceroso y de papa, mediante microscopia óptica acoplada a luz polarizada y difracción de rayos X a bajo (SAXS) y amplio (WAXS) ángulo.

6 MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 Materiales

Se utilizaron almidones comerciales de papa y de maíz ceroso marca Nitra Comercial S.A de C. V., a partir de los cuales se prepararon mezclas en diferentes proporciones (Tabla 5). Las mezclas se trabajaron a un 80% de humedad.

Tabla 5. Mezclas de almidón de maíz ceroso y papa

Proporción de almidón en mezcla	
Maíz ceroso	Papa
100	0
70	30
65	35
60	40
55	45
50	50
65	35
30	70
25	75
15	85
0	100

6.2 Métodos

6.2.1 Caracterización de almidones nativos de maíz ceroso y papa

6.2.1.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología de los almidones nativos, como son tamaño y forma, se observaron en un microscopio electrónico de barrido (modelo JEOL JSM-5600 Akishima, Tokyo, Japón), cada almidón se colocó sobre cinta de grafito de doble cara, en un porta muestras y se recubrieron con oro en una maquina ionizadora (Denton Vacuum) a una presión de 20

militorr y una intensidad de corriente de 20 mA, durante cuatro min, posteriormente, las muestras se observaron a 500 y 1000 X.

6.2.1.2 *Determinación del porcentaje de amilosa*

Para la cuantificación del contenido de amilosa y de amilopectina en los almidones nativos, se empleó el kit enzimático Megazyme. La separación de estos polímeros se llevó a cabo mediante la precipitación de la amilopectina utilizando concanavalina A (Con-A), obteniendo en el sobrenadante amilosa, la cual se hidrolizó a glucosa (Yun y Matherson, 1990; Li y Yeh, 2001).

6.2.1.3 *Determinación del contenido proteico*

Para conocer el grado de pureza de los almidones nativos, se les determinó el contenido de proteína, mediante el método 954.01 de la AOAC (1990), se llevó a cabo por triplicado para cada almidón, más una muestra blanco de sacarosa, para ello, en un tubo de digestión Kjeldhal, se colocaron 70 mg de almidón, 0.5 g de sulfato de potasio (catalizador) y 3 mL de la mezcla digestiva, posteriormente, el tubo se colocó en un digestor, durante 15 min a 370 °C, se dejó enfriar a temperatura ambiente, y se adicionaron 5 mL de H₂O₂ al 30%, nuevamente se colocó en el digestor a 370 °C, hasta que la solución presentó un color azul-transparente, sin presencia de partículas negras (materia orgánica no digerida), lo cual indica que la digestión ha terminado.

La muestra digerida se sometió a destilación, en un destilador automático (Gerhardt Vapodest), se programó para adicionar al contenido del tubo 60 mL de NaOH al 32%, con un tiempo de destilación de 6 min al 60% de potencia de vapor. Posteriormente, en el mismo equipo, el destilado fue titulado con HCl 0.11 M, este equipo, reporta en automático, el porcentaje de nitrógeno contenido en cada muestra (AOAC, 1990; Novelo-Cen y Bentancur-Ancona, 2005). El porcentaje de proteína se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Proteína} = \% \text{ Nitrógeno} \times \text{Factor de conversión}$$

Donde:

% Nitrógeno= Valor obtenido en el destilador automático

Factor de conversión: 6.25

6.2.1.4 Determinación del porcentaje de fósforo

Se llevó a cabo de acuerdo a lo establecido en el método 995.11 de la AOAC (2005), para lo cual, la muestra se secó en una estufa, posteriormente se incinero para remover el material orgánico. El residuo inorgánico soluble-ácido, se usó para la reacción de color, basada en la formación de un complejo azul $[(\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4]$ entre el fósforo y el molibdato de sodio, en presencia de ácido ascórbico, como agente reductor, la intensidad del color se midió a una longitud de onda de 823 ± 1 nm. El contenido de fósforo de la muestra se calculó como:

$$g \text{ de fósforo} / 100 g \text{ de muestra} = 100 \times \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right) \times P \right] / W$$

Donde:

V_1 = Volumen de la solución usada para la reacción de color (mL)

V_2 = Volumen del matraz volumétrico contenido de la muestra incinerada, 100 mL

P = Cantidad de fósforo de la curva estándar, correspondiente a la absorbancia de la muestra (mg)

W = Cantidad de muestra pesada (mg)

6.2.1.5 Determinación del porcentaje de humedad

En una charola de aluminio, a peso constante, se pesó de 2 a 3 g de muestra de almidón, se secó en una estufa a 100 °C durante 24 h, posteriormente, la muestra se colocó en un desecador, una vez frío, se pesó y procedió a calcular el porcentaje de humedad:

$$\% \text{ de Humedad} = [(P_o - P_f) \div m] \times 100$$

Donde:

P_o = peso de la charola con muestra previo al secado (g)

P_f = peso de la charola con muestra después del secado (g)

m = Peso de la muestra fresca (g)

6.2.1.6 *Distribución y tamaño de partícula*

Se evaluó por triplicado, mediante un analizador de difracción de rayos laser, en un equipo LS13-320 (marca Beckman Coulter), con el módulo universal de líquidos, para ello, el equipo se alimentó con una dispersión de cada almidón.

6.2.2 **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

La determinación de las propiedades térmicas (gelatinización y retrogradación), tanto de los almidones nativos puros y sus respectivas mezclas, se llevó a cabo en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) (Modelo 822E. Mettler Toledo, Griefensee, Zurich Sz). Para la calibración del DSC, se utilizó indio (In) ($T_i = 156.6\text{ °C}$, $\Delta H = 28.4\text{ J/g}$) como estándar para temperatura y flujo de calor. La muestra se colocó en un crisol de aluminio estándar de 40 μL , se pesaron de 4.5 a 5 mg de muestra y se adicionó agua destilada necesaria para tener una proporción 1:4 (almidón/agua), con una micro-jeringa Hamilton. El proceso de gelatinización se evaluó en el intervalo de 25 a 100 $^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Para determinar la retrogradación de las muestras, previamente gelatinizadas, éstas se almacenaron en refrigeración a 4 $^{\circ}\text{C}$, durante 22 días, posteriormente se analizaron en el DSC, bajo las mismas condiciones, es decir en un intervalo de 25 a 100 $^{\circ}\text{C}$, con una velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

De los termogramas obtenidos por DSC (Figura 9), se obtuvo la temperatura de inicio (T_i), temperatura máxima o de pico (T_p) y temperatura final (T_f), así como la entalpia “ ΔH ” (J/g) de gelatinización y de retrogradación, de los almidones nativos y sus respectivas mezclas.

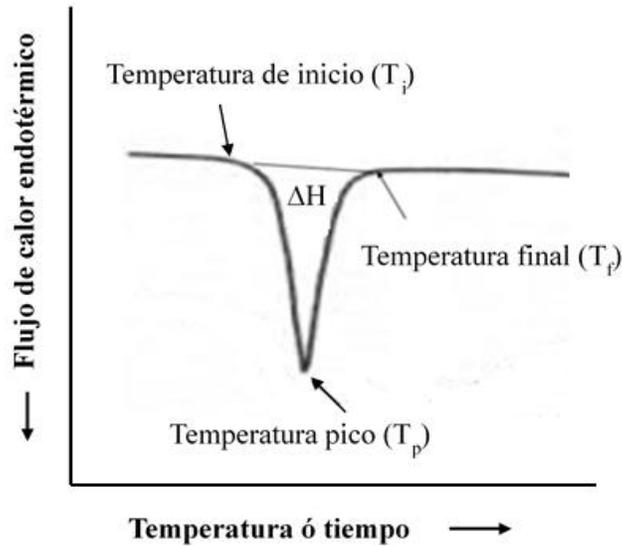


Figura 9. Representación esquemática de termogramas de DSC. Fuente: Tester *et al.* (2000).

6.2.3 Índice de solubilidad en agua (ISA) e Índice de absorción de agua (IAA)

Se llevó a cabo al 10% de sólidos, para ello se pesó 1 g de muestra de almidón nativo y de cada mezcla, se añadieron 10 mL de agua destilada, se agitó en un Vortex por 1 min y se centrifugó a 10000 rpm durante 30 min (Beckman Coulter, Optima XL-100K Ultracentrifuge). El sobrenadante, se decantó en una charola de aluminio y se secó por 24 h en una estufa (S/marca: drying oven DHG-9075) a 100 °C, para determinar el índice de solubilidad en agua (ISA), mientras que el sedimento, se pesó para calcular el índice de absorción de agua (IAA), estos resultados fueron expresados en porcentaje y gramo de agua absorbida por gramo de almidón, respectivamente, mediante las siguientes ecuaciones (Anderson *et al.*, 1969).

$$\% ISA = \frac{(\text{Peso seco del sobrenadante})}{\text{Peso del almidón en base seca}} * 100$$

$$IAA \left(\frac{g}{g} \right) = \frac{\text{peso del sedimento}}{\text{Almidón en base seca} * (100 - ISA)} * 100$$

6.2.4 Poder de hinchamiento

Se realizó al 10% de sólidos, para lo cual se pesó 1 g de muestra, en un tubo para centrífuga, se le añadieron 10 mL de agua destilada, se homogenizó en un Vortex por 1 min, cada muestra se sometió a una temperatura de 60, 70, 80 y 90 °C, durante 30 min, posteriormente se centrifugaron a 10,000 rpm por 30 min (Beckman Coulter, Optima XL-100K Ultracentrifuge). Se decantó el sobrenadante y pesó el sedimento. El poder de hinchamiento expresado en g de agua absorbida/g de muestra, se determinó mediante la siguiente ecuación (Anderson *et al.*, 1969).

$$\text{Poder de hinchamiento} \left(\frac{g}{g} \right) = \frac{\text{Peso del sedimento}}{\text{Almidón en base seca} * (100 - \text{ISA})} * 100$$

6.2.5 Análisis de perfil de textura (TPA)

Una muestra de cada mezcla de almidón, preparada al 20% de sólidos (proporción 1:4 almidón-agua), se colocó en bases de plástico, la muestra se homogenizó durante 1 min en un Vortex, y posteriormente se calentó, manteniendo una agitación constante, hasta el inicio de su gelatinización, la muestra se mantuvo por 30 minutos a 90 °C, trascurrido el tiempo, se atemperó y refrigeró a 4 °C durante 24 y 48 h.

Posteriormente se determinaron las propiedades mecánicas de los geles obtenidos, mediante un Análisis de Perfil de Textura (TPA) en un texturómetro (TA.XT.Plus, Texture Analyser), para ello, el gel se dejó atemperar, se desmoldó y se cortó para obtener muestras de 17 mm de diámetro por 1 cm de alto, cada muestra se colocó en la base del equipo y se sometió a dos ciclos de compresión, a un 30% de su altura inicial, con una velocidad de 200 mm/min. El cálculo de cada parámetro, se realizó a partir de un diagrama típico de TPA (Figura 10), a partir del cual, se pueden determinar los parámetros de (Bourne, 1982):

Fracturabilidad: que es definida, como la fuerza en el primer quiebre significativo, de la curva fuerza-tiempo.

Dureza: es definida como la fuerza máxima, alcanzada durante el primer ciclo de compresión.

Cohesividad: es definida como la razón del área positiva, medida durante la segunda compresión y el área positiva de la primera compresión ($A2/A1$).

Adhesividad: es definida como el área negativa, medida durante la primera compresión y representa el trabajo necesario para sacar el pistón de la muestra.

Elasticidad: es definida como la altura que recupera el alimento durante el tiempo que transcurre entre la primera y la segunda compresión ($L2/L1$).

Gomosidad: es definida como el producto de dureza por cohesividad.

Masticabilidad: es definida como el producto de gomosidad por elasticidad (que es igual a dureza por cohesividad y por elasticidad).

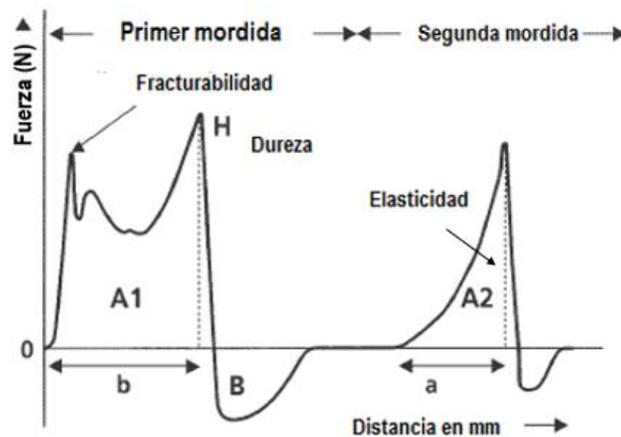


Figura 10. Curva típica de análisis de perfil de textura. Fuente: Bourne (1982).

6.2.6 Determinación de perfiles de viscosidad

En un reómetro (AR11500, TA-Instruments), se simuló un análisis rápido de viscosidad (RVA), para ello se utilizó una celda de aluminio, cubierta con una chaqueta, para controlar la temperatura. Una muestra al 8% de sólidos en base seca de almidón en 25 g de agua destilada, se sometió a calentamiento, en un intervalo de 50 a 90 °C, se mantuvo la temperatura a 90 °C por 2.5 min, posteriormente se disminuyó a 50 °C y se mantuvo

durante 2 min, tanto la velocidad de calentamiento como la de enfriamiento fue de 12.20 °C/min, a una velocidad angular de 16.75 rad/s (AACC, 1999).

Donde las viscosidades de interés, como se muestra en la Figura 11, son: viscosidad máxima “Viscosidad Pico” (PV); viscosidad después de los 2.5 min a 90 °C “Viscosidad Mínima” (H); viscosidad a los 50 °C después de 2 min a esta temperatura “Viscosidad Final” (C); viscosidad de caída “Breakdown” (PV-H) y viscosidad de recuperación “Setback” (C-H).

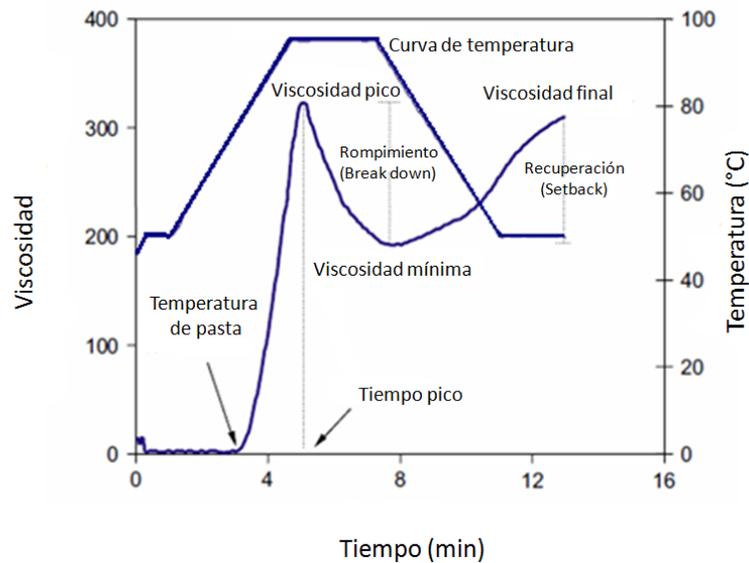


Figura 11. Curva típica de perfil de pastas por RVA. Fuente: Copeland *et al.* (2009).

6.2.7 Microscopía Óptica acoplada a luz polarizada

Esta determinación se llevó a cabo al 20% de sólidos, en un tubo eppendorf, se preparó una dispersión de 100 mg de almidón, en 400 µL de agua destilada, se homogenizó en un Vortex por 30 s, el portaobjetos, con una gota de la muestra, se colocó en una platina de calentamiento, acoplada a un microscopio óptico (OLYMPUS BX60) y se observó por contraste de fases, mediante luz polarizada a 200X, en un intervalo de temperatura de 30 a 80 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

6.2.8 Dispersión de Rayos X a bajo (SAXS) y amplio (WAXS) ángulo

Las mediciones SAXS-WAXS, se llevaron a cabo en las muestras de los almidones nativos en base seca y húmeda (80%), a temperaturas de 25, 30, 45, 50, 59, 71 y 80 °C, mientras que las mezclas solo fueron analizadas en base húmeda, a las mismas temperaturas, en un equipo SAXSess mc² marca Anton Paar, bajo las condiciones de voltaje de 40 KV, corriente de 50 mA, longitud de onda $\lambda = 0.1542$ nm, durante un tiempo de exposición de la muestra de 2 min, a una presión de 50 milibar, en un porta muestras para pastas de alta y baja temperatura con una cámara TCS300c.

6.3 Análisis estadístico

Las evaluaciones estadísticas de los resultados se llevaron a cabo mediante un análisis de varianza de una sola vía, donde se consideró como variable independiente la proporción de cada uno de los almidones en la mezcla (0, 30, 35, 40, 45, 50, 65, 70, 75, 80, 85 y 100%) y como variables dependientes, las propiedades térmicas, reológicas y de textura evaluadas.

Se utilizó el software Statistica versión 8.0. El análisis de comparación de medias se realizó usando la prueba de Tukey con un nivel de significancia del 5%.

7 RESULTADOS Y DISCUSIONES

7.1 Caracterización

Como se puede observar en la Figura 12, mediante micrografías obtenidas por MEB, el almidón de maíz ceroso, presentó una forma pentagonal, mientras que en el almidón de papa fue oval e irregular, con una variación en el tamaño de gránulo de forma más notoria en este último. El almidón de papa presentó un mayor tamaño de partícula, con una distribución promedio de 55.13 μm y una población pequeña de 0.6, 2.0 y 6.0 μm , mientras que el almidón de maíz ceroso, en promedio, tuvo un tamaño de gránulo de 31.50 μm , con gránulos pequeños de 1.5 μm .

En la Tabla 6, se muestran los resultados de la caracterización de los almidones nativos de papa y de maíz ceroso, con respecto a su forma, tamaño, contenido en porcentaje de amilosa, proteína, fósforo y humedad. El % de amilosa de 2.36 ± 0.07 permitió corroborar que el almidón de maíz pertenece a la clasificación de tipo ceroso y que el almidón de papa es de tipo normal con 26.7 ± 0.66 %.

De acuerdo a lo mencionado por Tester *et al.* (2004), el contenido proteico debe ser < 0.6%, para un almidón que ha sido purificado. Se encontró en el almidón de maíz ceroso un bajo contenido (0.191 ± 0.01), mientras que el de papa se encontró en los límites (0.625 ± 0.04), dicha diferencia en el contenido proteico es importante, ya este puede tener un efecto en el ΔH de gelatinización, lo cual podría ser la razón por la cual, el almidón de papa presenta un mayor valor de $\Delta H_{\text{gel}} = 14.25 \pm 0.84$, con respecto a almidón de maíz ceroso con un $\Delta H_{\text{gel}} = 12.98 \pm 0.83$ J/g.

Singh *et al.* (2003), reportaron que el contenido de fósforo puede variar de 0.003% en el almidón de maíz ceroso hasta 0.09% en el almidón de papa, de igual forma Hoover (2001), reportó un contenido de fósforo de 0.089% bs en almidón de papa. De forma general, el almidón de papa, destaca por su alto contenido en fósforo, el almidón empleado para este estudio, presentó un bajo contenido con respecto a lo reportado por dichos autores (0.021 ± 0.00), la importancia de conocer el % de fósforo, radica en su contribución en las propiedades funcionales como viscosidad, características de pasta y de gel, además en su

capacidad de absorción de agua y posible efecto en las temperaturas y entalpía de gelatinización.

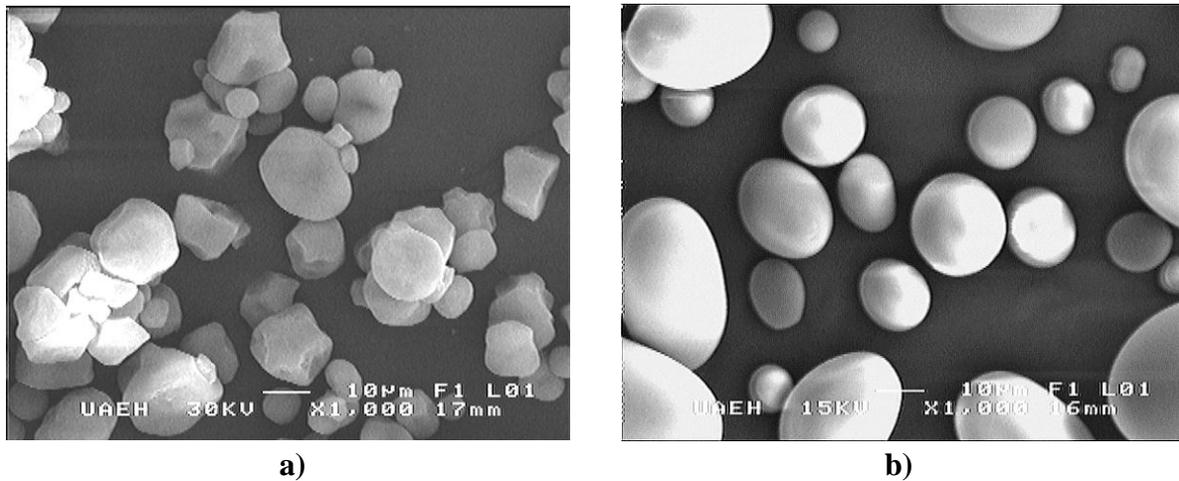


Figura 12. Micrograffías de **a)** gránulos de almidón de maíz ceroso y **b)** gránulos de almidón de papa, obtenidas por MEB a 1000 X.

Tabla 6. Características de almidón de papa y almidón de maíz ceroso.

	Almidón de maíz ceroso	Almidón de papa
Forma	Pentagonal	Oval
Tamaño (μm)	31.50	55.13
% de amilosa	2.36 ± 0.07	26.7 ± 0.66
% Proteína	0.191 ± 0.01	0.625 ± 0.04
% Fósforo	0.004 ± 0.00	0.021 ± 0.00
% Humedad	10.74 ± 0.27	16.08 ± 0.52

Con respecto al porcentaje de humedad, fue mayor en el almidón de papa (16.08 ± 0.52) que en almidón de maíz ceroso (10.74 ± 0.27), generalmente el contenido humedad varía de 14 a 18% en algunos tubérculos y raíces y del 10 a 12% en cereales (Tester *et al.*, 2004).

7.2 Propiedades Térmicas

7.2.1 Gelatinización

En la Figura 13, se pueden observar los termogramas obtenidos por DSC, a partir de los cuales, se obtuvieron los parámetros de temperatura inicial (T_i), temperatura de pico (T_p), temperatura final (T_f) y entalpía de gelatinización (ΔH_{gel}), los resultados se muestran en función del incremento de la proporción de almidón de papa en las mezclas, donde 0%, corresponde al almidón nativo de maíz ceroso y el 100% al almidón nativo de papa, las transiciones de fase se reportan en base al flujo de calor (J/g), con respecto al incremento de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

De los almidones nativos, el de papa presentó una menor temperatura de transición, en comparación con el almidón de maíz ceroso, de 56.62 ± 0.60 y 67.13 ± 0.07 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, Thomas y Atwell (1999), reportaron valores de temperatura de gelatinización similares a los obtenidos, de 58-65 $^{\circ}\text{C}$ para el almidón de papa y de 63-72 $^{\circ}\text{C}$ para el almidón de maíz ceroso, al igual que Ortega-Ojeda y Eliasson (2001) de 57.5 $^{\circ}\text{C}$ para almidón de papa y 65.7 $^{\circ}\text{C}$ para almidón de maíz ceroso.

La diferencia de las temperaturas de gelatinización radica en el grado organizacional dentro de la estructura del gránulo de almidón, por medio de difracción de rayos X, se sabe que los almidones de cereales son más cristalinos, al presentar una conformación más compacta entre sus dobles hélices, ya que solo interactúan con 4 moléculas de agua, en comparación con los almidones de tubérculos; los cuales, poseen una estructura más abierta, con 36 moléculas de agua, situadas en la cavidad central, rodeada por seis dobles hélices, por ello, los cereales, en este caso, el almidón de maíz ceroso, requirió mayor energía para desestabilizar su estructura (Cheetham, 1998; Buléon, 1998).

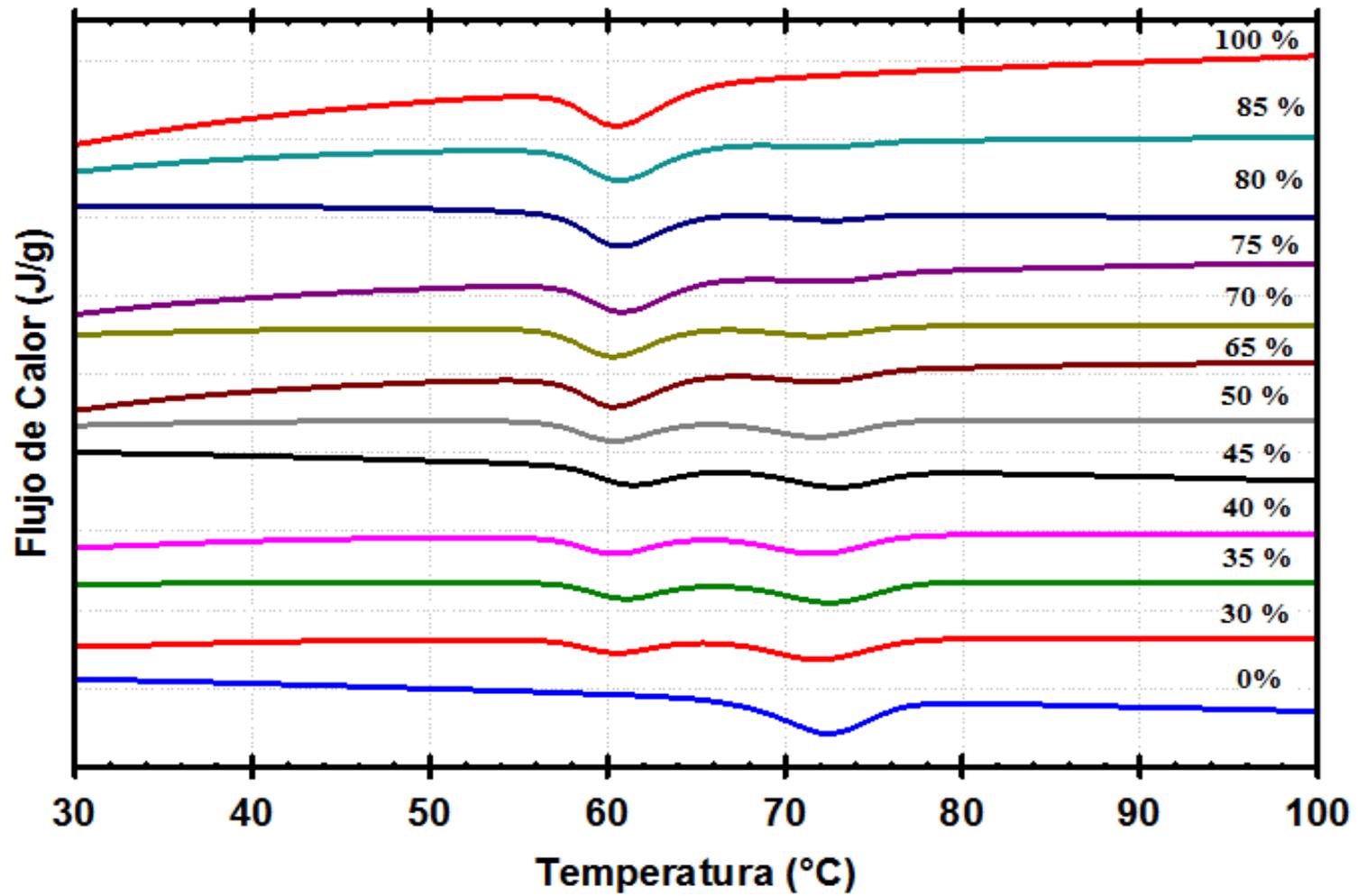


Figura 13. Termogramas de gelatinización de las mezclas de almidón de maíz ceroso y almidón de papa.

Con respecto a las mezclas, en la curva de gelatinización, se obtuvieron dos endotermas; el primer pico, corresponde a la fusión de almidón de papa, y el segundo a la fusión del almidón de maíz ceroso, lo cual indica que cada almidón gelatiniza por separado.

Se observó que en los termogramas de las mezclas con baja proporción de almidón de papa (30, 35, 40, y 45%), la endoterma correspondiente a la gelatinización de almidón de papa no regresa a la línea base del flujo de calor; sin embargo, conforme aumenta la proporción (50, 65, 70, 75, y 80%), la distancia es menos pronunciada, regresando en su totalidad cuando este se encuentra al 85%, lo cual permitió conocer únicamente la temperatura inicial, final y la entalpía de gelatinización de ambos almidones, sin poder identificar el aporte calórico correspondiente a cada almidón en particular, solamente fue posible este cálculo específicamente para la mezcla con un 85% de almidón de papa (Tabla 7). Dicho comportamiento sugiere una interacción entre ambos almidones (Waterschoot *et al.*, 2015).

De acuerdo al procedimiento de cálculo de las temperaturas y la entalpía asociada con el proceso de gelatinización de cada almidón (Figura 9) en las mezclas, no fue posible determinar los valores puntuales para la temperatura de pico, final y entalpía de gelatinización del almidón de papa; así como, los valores de la temperatura inicial, pico y entalpía de gelatinización del almidón de maíz ceroso, permitiendo sólo el cálculo de la temperatura inicial, temperatura final y la energía asociada con el proceso total de gelatinización de ambos almidones, sin poder calcular el aporte energético de cada almidón en particular. Con base en los datos disponibles, basaremos el análisis de los mismos, solo en función de los valores del ΔH de las mezclas, el cual no presenta un patrón definido mientras se incrementa la proporción de almidón de maíz ceroso, por el contrario, los valores de ΔH oscilan desde 11.52 J/g, en la mezcla con 55 % de almidón de maíz ceroso, hasta 14.09 J/g en la mezcla con un contenido de 60% de este mismo almidón, lo cual permitiría suponer que durante el proceso de gelatinización de ambos almidones existe un proceso de competencia por el agua disponible del medio circundante. Sin embargo para poder establecer esta hipótesis fue necesario llevar a cabo un proceso de de-convolución de los picos de cada endoterma, para determinar los valores de la temperatura máxima y entalpía de gelatinización de cada almidón en las mezclas.

Resultados y Discusiones

Tabla 7. Temperaturas características de gelatinización de las diferentes mezclas de almidones de maíz ceroso y de papa.

% de almidón de papa en mezcla	Primer pico				Segundo pico				Total ΔH_{gel} (J/g)
	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	ΔH_{gel} (J/g)	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	ΔH_{gel} (J/g)	
0							$76,73^b \pm 0,36$		$12,98^{ab} \pm 0,83$
30	$57,04^a \pm 0,28$						$76,64^b \pm 0,26$		$13,15^{ab} \pm 0,50$
35	$57,24^a \pm 0,32$						$76,81^b \pm 0,38$		$13,51^{ab} \pm 0,85$
40	$56,99^a \pm 0,44$						$76,58^b \pm 0,36$		$14,09^a \pm 0,92$
45	$57,2^a \pm 0,61$						$76,77^b \pm 0,38$		$11,52^b \pm 0,78$
50	$56,79^a \pm 0,35$						$76,64^b \pm 0,32$		$12,26^{ab} \pm 0,73$
65	$56,90^a \pm 0,22$						$76,45^b \pm 0,13$		$12,68^{ab} \pm 0,15$
70	$56,76^a \pm 0,28$						$76,37^b \pm 0,20$		$12,48^{ab} \pm 0,98$
75	$56,87^a \pm 0,48$						$76,51^b \pm 0,35$		$13,45^{ab} \pm 0,84$
80	$56,90^a \pm 0,24$						$76,26^b \pm 0,17$		$13,99^a \pm 0,47$
85	$56,70^a \pm 0,56$	$60,39^a \pm 0,48$	$64,79^a \pm 0,63$	$11,39 \pm 0,20$	$68,31 \pm 0,42$	$72,29 \pm 0,52$	$76,53^b \pm 0,27$	$0,81 \pm 0,20$	$12,21^{ab} \pm 0,77$
100	$56,53^a \pm 0,60$	$60,35^a \pm 0,58$	$65,09^a \pm 0,75$						$14,25^a \pm 0,84$

Valores con letras similares no presentan diferencias significativas ($p \leq 0.05$), análisis de varianza por Tukey
 Mezclas evaluadas en un intervalo de 25 a 95 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

T_i : Temperatura de inicio, T_p : Temperatura pico, T_f : Temperatura final, ΔH_{gel} : Entalpía de gelatinización.

Los valores obtenidos (T_p y ΔH) durante el proceso de de-convolución de las endotermas de cada mezcla se muestran en la Tabla 8 y en la Figura 14. En la Tabla 8, se puede observar que los valores de T_p de ambos almidones en las mezclas no presentaron diferencias estadísticamente significativas con respecto a los valores obtenidos en los almidones puros, lo cual indica que la temperatura de gelatinización de ambos almidones no fue afectada durante el proceso de mezclado. Sin embargo, como puede ser observado en la Figura 14, mientras se analizan los valores del ΔH aportado por cada almidón en la mezcla, en comparación con el cálculo teórico de lo que tendrían que aportar si estos gelatinizaran completamente en la mezcla, se observó que los almidones no gelatinizaron completamente durante el proceso de calentamiento al que fueron sometidas las mezclas, lo cual corrobora lo previamente establecido, donde es evidente la competencia por el agua entre ambos almidones durante el proceso de gelatinización, así como un comportamiento no aditivo.

Tabla 8. Valores de la temperatura de pico de gelatinización, calculadas en el proceso de de-convolución de las endotermas obtenidas por DSC.

% de almidón de papa en mezcla	Primer pico	Segundo pico
	T_p (°C)	T_p (°C)
0		72,07 ± 0,30
30	60,50 ± 0,41	71,44 ± 0,44
35	60,98 ± 0,32	72,08 ± 0,31
40	60,85 ± 0,39	71,89 ± 0,47
45	61,05 ± 0,61	72,20 ± 0,53
50	60,63 ± 0,34	71,81 ± 0,25
65	60,69 ± 0,28	72,12 ± 0,25
70	60,67 ± 0,29	72,00 ± 0,30
75	60,74 ± 0,40	71,95 ± 0,44
80	60,80 ± 0,23	71,76 ± 0,13
85	60,59 ± 0,52	72,02 ± 0,88
100	60,53 ± 0,63	

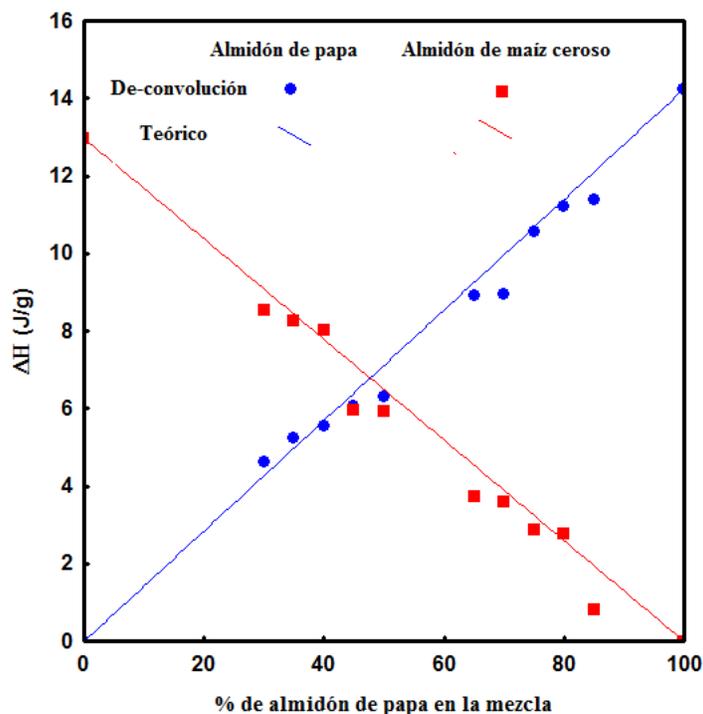


Figura 14. Entalpías de gelatinización calculadas durante el proceso de de-convolución de las endotermas (puntos sólidos) en comparación con las entalpías de gelatinización determinadas teóricamente de cada almidón en las mezclas (líneas continuas).

7.2.2 Retrogradación

En la Tabla 9, se muestran la temperatura inicial (T_i), la temperatura de pico (T_p), la temperatura final (T_f) y la entalpía de retrogradación (ΔH_{ret}) de los almidones puros y sus respectivas mezclas, en todos los casos se observó una disminución de estos parámetros con respecto a los valores obtenidos durante la gelatinización, tanto para los almidones puros como para sus mezclas, lo que refleja la pérdida de estructura ordenada (doble hélices/cristalitos) durante el proceso de gelatinización (Wang *et al.*, 2015). Lo cual puede estar relacionado con una posible interacción de las moléculas de amilopectina del almidón de maíz ceroso, con las moléculas de amilopectina del almidón de papa.

Sin embargo, cuando se analizaron los valores obtenidos durante la evaluación del fenómeno de retrogradación, se observó, de manera general, que los valores de la temperatura inicial y final (T_i y T_f), aumentaron con respecto a los valores obtenidos en los

almidones puros, sin embargo, en todas las mezclas, los valores de T_p , fueron menores a los obtenidos con el almidón de papa puro, siendo estos muy similares a los valores de la temperatura de pico del almidón de maíz ceroso, lo cual puede estar relacionado con que las moléculas de amilopectina de este último almidón gobernarán el proceso de re-cristalización durante el almacenamiento de ambos almidones. Lo cual está de acuerdo a lo establecido por Miles *et al.* (1985), quienes reportaron que el desarrollo de una estructura a corto plazo está relacionada con el proceso de gelación, mientras que, a largo plazo está ligado a la re-cristalización de la amilopectina.

Con respecto a los valores del ΔH_{ret} , se observó una gran variación en estas mediciones, sin identificarse ningún patrón en específico en función de la proporción de ambos almidones en la mezcla, lo cual puede estar relacionado una vez más con las posibles interacciones moleculares entre las amilopectinas de cada almidón. Esto de acuerdo a lo reportado por Ortega *et al.* (2001), quienes mencionaron que el alto grado de polimerización de las cadenas laterales de la amilopectina, favorecen la retrogradación, en base a un estudio que realizaron con mezclas de almidón de papa y almidón de maíz ceroso (50/50%), que fueron evaluadas al 20% de sólidos, reportando temperaturas de retrogradación similares y el mismo comportamiento, es decir mayor retrogradación en el almidón de papa con un GP de 31.4 con respecto al del almidón de maíz ceroso que presentó un GP de 28.0. De igual forma, se observó que los valores del ΔH_{ret} de las mezclas, en comparación con los obtenidos en los almidones puros, disminuyeron en todos los casos.

En la Tabla 9, de igual forma se puede observar el % de retrogradación, el cual no mostró diferencia significativa entre los almidones nativos y sus respectivas mezclas, esto se atribuye a la variación en el ΔH_{ret} en cada una de las mediciones que se llevó a cabo por cada muestra (triplicado), la cual fue muy variable, aun tratándose de la misma mezcla.

Tabla 9. Retrogradación de las mezclas de almidón de maíz ceroso y almidón de papa.

% de almidón de papa	T _i (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	ΔH _{ret} (J/g)	Retrogradación %
0	39,06 ^{ad} ± 1,04	49,24 ^a ± 0,39	58,17 ^a ± 0,58	5,86 ^a ± 3,56	47,32 ^a ± 31,13
30	40,49 ^{abcd} ± 0,40	50,55 ^{ab} ± 0,49	59,21 ^a ± 1,20	5,42 ^a ± 1,39	41,57 ^a ± 12,82
35	42,42 ^{cef} ± 0,11	51,33 ^{ab} ± 0,07	58,14 ^a ± 0,94	3,79 ^a ± 0,51	27,43 ^a ± 5,31
40	43,62 ^f ± 0,21	50,62 ^{ab} ± 0,30	58,57 ^a ± 1,10	2,82 ^a ± 1,08	21,17 ^a ± 2,88
45	41,00 ^{abce} ± 0,13	50,58 ^{ab} ± 0,01	59,53 ^a ± 0,63	4,81 ^a ± 1,87	41,53 ^a ± 19,00
50	42,39 ^{cef} ± 0,13	50,79 ^{ab} ± 0,10	59,14 ^a ± 0,41	3,54 ^a ± 1,38	28,80 ^a ± 9,02
65	39,69 ^{abd} ± 0,34	50,53 ^{ab} ± 0,01	61,25 ^a ± 0,67	3,18 ^a ± 0,58	25,01 ^a ± 4,95
70	41,95 ^{bcef} ± 0,04	52,12 ^{ab} ± 0,86	60,02 ^a ± 2,09	2,67 ^a ± 1,08	20,41 ^a ± 7,81
75	39,58 ^{abd} ± 0,39	51,35 ^{ab} ± 0,22	60,65 ^a ± 0,08	4,04 ^a ± 0,20	29,58 ^a ± 0,81
80	40,61 ^{abc} ± 1,51	51,89 ^{ab} ± 2,39	62,38 ^a ± 3,52	5,24 ^a ± 0,94	37,26 ^a ± 0,23
85	43,10 ^{ef} ± 0,18	51,86 ^{ab} ± 0,09	60,08 ^a ± 0,44	3,65 ^a ± 1,15	29,69 ^a ± 6,78
100	38,13 ^d ± 0,67	54,47 ^b ± 3,54	59,88 ^a ± 3,22	7,01 ^a ± 1,84	50,63 ^a ± 13,76

Valores con letras similares no presentan diferencias significativas ($p \leq 0.05$), análisis de varianza por Tukey. Mezclas evaluadas en un intervalo de 25 a 95 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. T_i: temperatura de inicio, T_p: temperatura pico, T_f: temperatura final, ΔH_{ret}: entalpia de retrogradación. Retrogradación (%) = $\Delta H_{ret} / \Delta H_{gel}$

7.3 Propiedades funcionales

7.3.1 Índice de solubilidad en agua (ISA)

El ISA, se determinó a diferentes temperaturas como se muestra en la Figura 15, se observó que, independientemente de la temperatura, el patrón de solubilidad de los almidones puros y sus respectivas mezclas no se vio afectado, siendo esta respuesta independiente de la proporción de cada almidón en la mezcla. Obteniéndose el mayor porcentaje de solubilidad a 70 °C. Lo cual está relacionado con que al aplicar calor, se propicia la hidratación de los almidones, principalmente el de papa comienza a hincharse, se provoca un desorden térmico en su estructura cristalina, debido al tratamiento térmico y a la lixiviación de los polisacáridos solubles (Amilosa) (Atwell *et al.*, 1988).

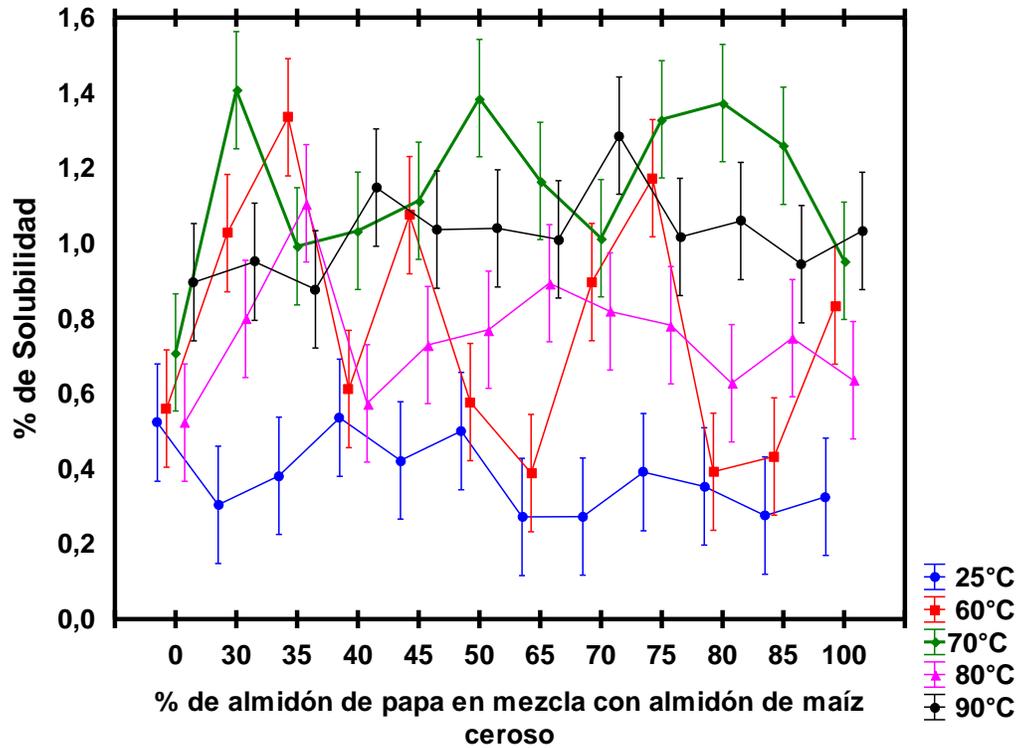


Figura 15. Índice de solubilidad en agua de las mezclas de almidón de maíz ceroso y almidón de papa.

7.3.2 Poder de Hinchamiento

En la Tabla 10, se presentan los valores de la absorción de agua en g de agua/g de almidón, en función del incremento de almidón de papa en la mezcla a diferentes temperaturas. A temperatura ambiente (25 °C), se observó que tanto los almidones puros, como sus respectivas mezclas, presentan una ligera absorción de agua (~ 2 g de agua/g de almidón).

A 60 °C, la absorción de agua se incrementa notoriamente, ya que esta temperatura, corresponde con la temperatura máxima de gelatinización del almidón de papa (Ver sección 7.2.1), sin embargo en estos datos tampoco es posible identificar un patrón de comportamiento en función de la proporción de alguno de los almidones, ya que ciertas mezclas presentaron valores de absorción de agua incluso mayores que el almidón de papa puro. Aunque este almidón aún no había sido gelatinizado completamente. Lo cual hace evidente la interacción entre estos almidones de nueva cuenta.

Tabla 10. Índice de absorción de agua de las mezclas de almidón de maíz ceroso y almidón de papa en función de la temperatura.

% de almidón de papa	Temperatura (°C)				
	25	60	70	80	90
0	2,21 ^{ab} ±0,01	3,27 ^f ±0,48	5,10 ^c ±0,15	6,32 ^c ±0,17	7,39 ^a ±0,26
30	2,11 ^a ±0,01	4,86 ^{de} ±0,34	5,19 ^c ±0,12	7,38 ^{ab} ±0,09	7,67 ^a ±0,54
35	2,11 ^a ±0,01	4,53 ^d ±0,16	5,37 ^{cd} ±0,32	7,31 ^{ab} ±0,16	7,87 ^a ±0,56
40	2,15 ^{ab} ±0,02	5,68 ^{ae} ±0,58	6,01 ^{ab} ±0,16	7,57 ^b ±0,19	7,43 ^a ±0,24
45	2,20 ^{ab} ±0,01	6,13 ^{ab} ±0,19	6,18 ^{ab} ±0,19	7,48 ^{ab} ±0,26	7,18 ^a ±0,10
50	2,14 ^{ab} ±0,00	5,00 ^{de} ±0,14	5,87 ^{bd} ±0,23	7,38 ^{ab} ±0,17	7,27 ^a ±0,15
65	2,14 ^{ab} ±0,03	5,41 ^{ade} ±0,16	6,55 ^a ±0,18	7,33 ^{ab} ±0,09	7,43 ^a ±0,12
70	2,19 ^{ab} ±0,06	6,28 ^{abc} ±0,19	6,62 ^a ±0,08	7,40 ^{ab} ±0,23	7,94 ^a ±0,56
75	2,46 ^b ±0,39	6,43 ^{abc} ±0,16	6,56 ^a ±0,35	7,21 ^{ab} ±0,09	8,10 ^a ±0,80
80	2,05 ^a ±0,02	6,36 ^{abc} ±0,55	6,09 ^{ab} ±0,04	7,15 ^{ab} ±0,11	7,43 ^a ±0,72
85	2,08 ^a ±0,02	7,23 ^c ±0,18	6,13 ^{ab} ±0,31	7,08 ^a ±0,09	7,55 ^a ±0,26
100	2,08 ^a ±0,02	6,88 ^{bc} ±0,71	8,02 ^e ±0,13	7,03 ^a ±0,02	7,64 ^a ±0,28

Valores con letras similares no presentan diferencias significativas entre filas y a la misma temperatura ($p \leq 0.05$), análisis de varianza por Tukey.

A 70 °C, temperatura que corresponde con la temperatura máxima de gelatinización del almidón de maíz ceroso, el valor del índice de absorción de agua fue mayor en todos los casos, en comparación con los valores obtenidos a 60°C, incluso el almidón de papa presentó la mayor absorción a esta temperatura, debido a su completa gelatinización.

A partir de 80 °C, la absorción de agua del almidón de maíz ceroso continuó, lo cual coincide con los resultados obtenidos en el DSC, ya que la temperatura final de gelatinización de este almidón fue mayor a los 76 °C, lo cual también influyó en la absorción de agua de las mezclas, sin embargo, la estructura desarrollada por el almidón de papa se vio afectada por esta temperatura, ya que su capacidad de absorción de agua disminuyó, siendo este valor menor al obtenido en las mezclas. Cuando se alcanzaron los 90 °C, la capacidad de absorción de agua de los almidones puros y sus respectivas mezclas fueron estadísticamente iguales.

De los almidones nativos, el de papa es el que presentó una mayor absorción de agua, lo cual coincide con lo reportado en la literatura, dicho comportamiento puede deberse al tamaño del gránulo (55.13 μm), estructura, composición química, particularmente el contenido de amilosa y amilopectina, así como de la presencia de grupos fosfato, los cuales al encontrarse cargados negativamente propician la repulsión con las cadenas adyacentes, incrementando la hidratación por el debilitamiento en las cadenas del dominio cristalino (Hoover, 2001).

Cuando el almidón es calentado en exceso de agua, la estructura cristalina es desorganizada (debido a la ruptura de los enlaces de hidrógeno), las moléculas de agua comienzan a unirse por puentes de hidrogeno a los grupos hidroxilos expuestos de amilosa y amilopectina. Esto causa un incremento en el hinchamiento y solubilidad del gránulo.

El poder de hinchamiento y la solubilidad, proporcionan evidencia de la magnitud de interacción entre las cadenas de almidón en las zonas amorfas y cristalinas. El grado de interacción es influenciado por la proporción de amilosa y amilopectina en términos de peso molecular/distribución, grado de ramificación, longitud y conformación de las cadenas (Hoover, 2001).

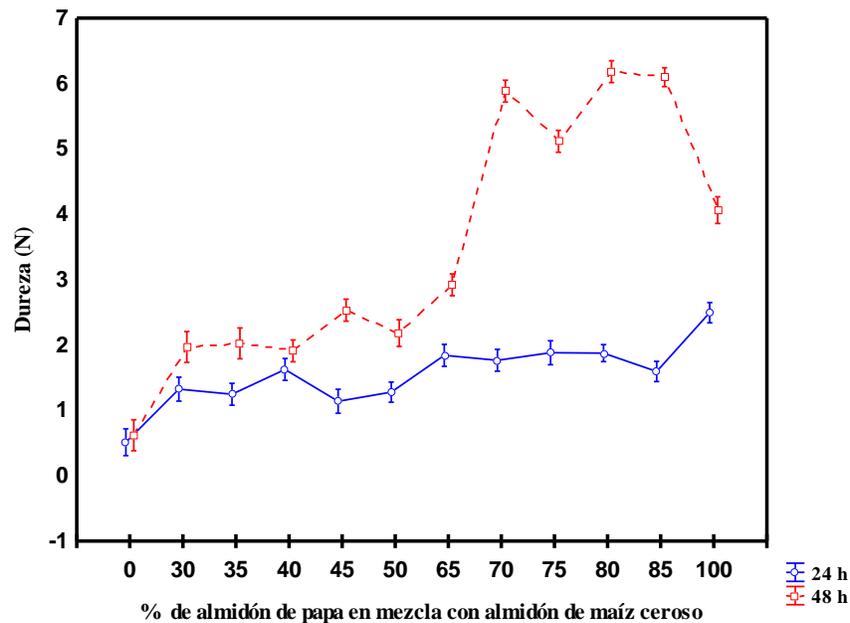
7.3.3 Análisis de Perfil de Textura (TPA)

La percepción sensorial de la textura, así como la sensación en la boca de alimentos y bebidas, son propiedades fundamentales que determinan la aceptación y la preferencia del consumidor. La textura y la consistencia proporcionadas a los alimentos por los geles de almidón, dependerán de su estructura, la cual está determinada por la fuente botánica, la micro-estructura de los gránulos de almidón hinchados y su relación amilosa/amilopectina (Ortega-Ojeda *et al.*, 2004). El análisis de perfil de textura (TPA), es una técnica que permite estudiar las propiedades mecánicas de los alimentos y su relación con la textura de los mismos (Bourne, 1982). Los parámetros más comúnmente derivados del TPA, obtenidos tras dos ciclos de compresión, se muestran en la Tabla 11. El perfil de textura está basado en el ensayo fuerza vs tiempo. A continuación se muestran los gráficos (Figuras 16 a la 19) de los parámetros primarios (dureza, adhesividad, cohesividad y elasticidad), de los geles obtenidos con los almidones puros y sus respectivas mezclas a las 24 y 48 h.

Tabla 11. Parámetros y unidades del análisis de perfil de textura.

Parámetro mecánico	Variable de medición	Unidades S.I.
Parámetros primarios		
Adhesividad	Trabajo	N x mm (mJ)
Elasticidad	Distancia	Adimensional
Cohesividad	Relación de fuerzas	Adimensional
Dureza	Fuerza	N
Parámetros secundarios		
Gomosidad	Fuerza	N
Masticabilidad	Trabajo	N
Fracturabilidad	Fuerza	N

Fuente: Bourne (1982)

**Figura 16.** Dureza de los geles de las mezclas de almidón ceroso y almidón de papa (Barras verticales indican un 0.95 de intervalo de confianza).

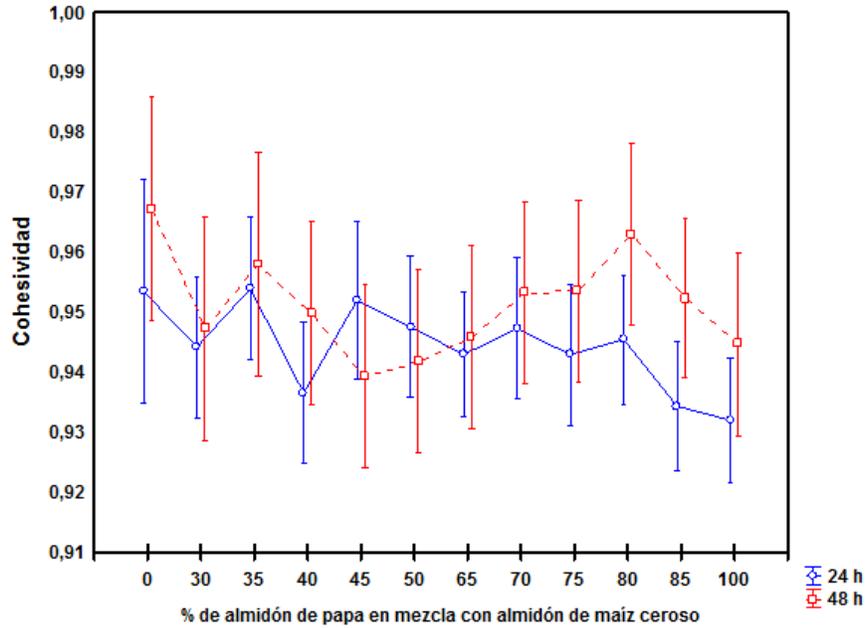


Figura 17. Cohesividad de los geles de las mezclas de almidón ceroso y almidón de papa (Barras verticales indican un 0.95 de intervalo de confianza).

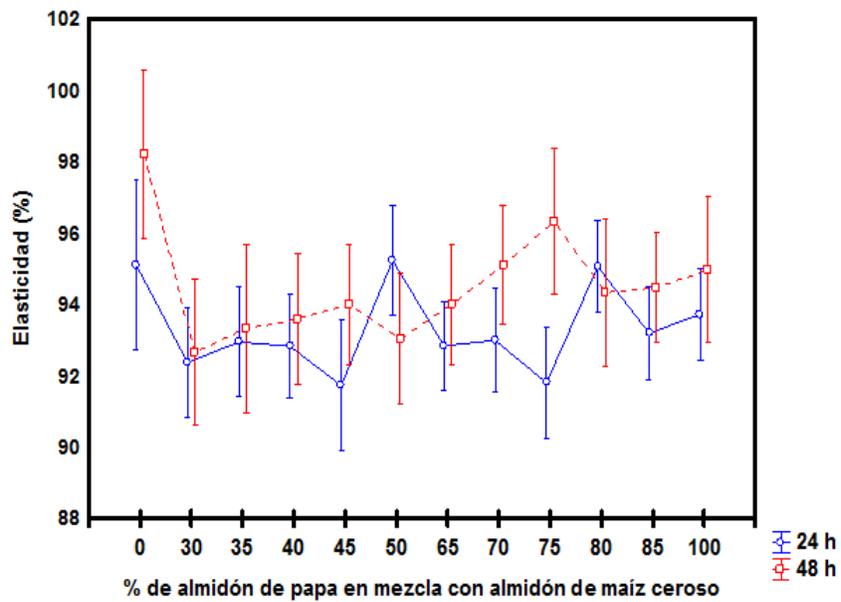


Figura 18. Elasticidad de los geles de las mezclas de almidón ceroso y almidón de papa (Barras verticales indican un 0.95 de intervalo de confianza).

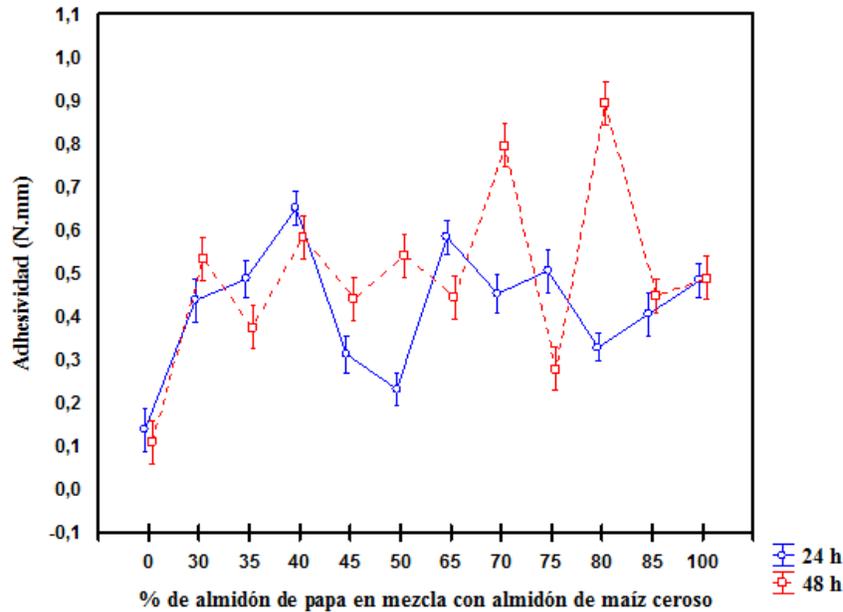


Figura 19. Adhesividad de los geles de las mezclas de almidón ceroso y almidón de papa (Barras verticales indican un 0.95 de intervalo de confianza).

La dureza, sensorialmente es definida como la fuerza requerida para comprimir una sustancia entre los molares (en el caso de sólidos) o entre la lengua y el paladar (en el caso de semisólidos) (Surmacka, 2002), en la Figura 16, se muestra la dureza de los geles, se puede observar que de los almidones puros, el almidón de maíz ceroso, presentó una menor dureza con respecto al almidón de papa, y que esta dureza no se incrementó al paso del tiempo, manteniéndose alrededor de los 0.5 N, por el contrario, el almidón de papa mostró una dureza de 2.5 N a las 24 h, con un incremento a 4 N a las 48 h.

Mientras que la dureza de los geles de las mezclas, a las 24 h, estuvo dentro del rango de dureza de los almidones puros, y a las 48 h, se observó un incremento en los valores, de forma más significativa en las mezclas a partir de un 65% de almidón de papa.

Esta ampliamente reportado que las pastas de almidones que contienen principalmente amilopectina (almidón ceroso), se consideran no gelificantes o formadores de geles muy débiles, y por lo general, tienen una textura gomosa y cohesiva (Thomas *et al.*, 1999), esto explica por qué los geles de almidón de maíz ceroso puro, presentan bajos valores de

dureza y una mayor cohesividad y elasticidad, a su vez estas propiedades muestran una disminución en sus valores con respecto al almidón de maíz ceroso, cuando se encuentra en mezcla con el almidón de papa aún en bajas concentraciones (Figuras 17 y 18).

Con respecto a la adhesividad (Figura 19), se observó que esta es menor en el almidón de maíz ceroso puro, con respecto al almidón de papa y que su adhesividad se mantiene al paso del tiempo, sin embargo, en los geles de las mezclas, a las 24 h, los que tienen una concentración < 45% de almidón de papa, mostraron un incremento en la adhesividad con respecto al almidón de maíz ceroso puro, y en los geles con una concentración > 65% de almidón de papa, este parámetro vuelve a disminuir, mientras que a las 48 h, la adhesividad aumento significativamente sólo en los geles con 70 y 85% de almidón de papa, el resto mostro una adhesividad parecida a la reportada a las 24 h.

Durante la gelatinización, la fusión endotérmica de los cristales de amilopectina, es acompañada por la formación exotérmica de redes amorfas de cadenas de amilosa liberadas. La amilosa se suma a la estabilidad térmica de esta estructura, lo cual explica que los almidones que contienen amilosa, forman geles macroscópicos más firmes, en comparación a los almidones cerosos (Vermeulen *et al.*, 2006).

Krystyjan *et al.* (2015) mencionan que la dureza de los geles está directamente relacionada con la concentración de almidón presente en la mezcla. De igual manera, se sabe que la concentración de amilosa presente en el almidón, ayuda a formar la red tridimensional durante el proceso de gelación de las pastas de almidón (Vermeulen *et al.*, 2006), lo cual está relacionado probablemente con el perfeccionamiento de la estructura o red tridimensional, formada por la amilosa liberada de los gránulos del almidón de papa, mientras que los gránulos fragmentados de ambos almidones estén reforzando dicha red.

7.3.4 Perfil de viscosidad

RVA se usa para simular el procesamiento de alimentos que contengan almidón y relacionar la funcionalidad de las propiedades estructurales, ya que existe una amplia relación entre la textura y la calidad del producto final (Hernández, 2008).

En la Tabla 12, se puede observar que de los almidones nativos, el de papa presentó una mayor viscosidad (9934 cP) con respecto al almidón de maíz ceroso (4473 cP), debido a su alto poder de hinchamiento, sin embargo, debido al alto incremento en su tamaño, cuando estos pierden su estructura granular, la caída en la viscosidad es alta, lo que conlleva a una larga caída (breakdown) y baja recuperación (setback) de viscosidad, tal como se observó en la Figura 20 (Waterschoot *et al.*, 2014).

Tabla 12. Parámetros de viscosidad de almidones nativos y sus respectivas mezclas.

% de almidón de papa	Viscosidad Máxima (cP)	Temperatura de pico (°C)	Viscosidad a 90°C (cP)	Viscosidad a 50°C (cP)	Viscosidad de caída (cP)	Viscosidad de recuperación (cP)	Temperatura de pasting (°C)
0	4473	89	4390	4930	83	540	69
30	4772	88	4011	4259	761	247	65
35	5289	88	3462	3846	1826	383	66
40	5643	88	4110	4265	1533	154	66
45	5035	89	3954	4249	1080	294	59
50	5529	88	3851	4239	1677	387	59
65	5928	86	3716	4174	2212	457	59
70	6192	86	3960	4325	2232	364	59
75	6216	86	3694	4240	2521	545	59
80	6703	87	3928	4341	2774	412	60
85	7392	79	3776	4296	3615	520	60
100	9934	79	3830	4404	6103	573	60

Viscosidad máxima (PV); viscosidad después de los 2.5 min a 90 °C; 50 °C después de 2 min a esta temperatura.

La viscosidad pico, indica la capacidad de retención de agua del gránulo, se relaciona con el proceso de gelatinización del gránulo y se refiere a la viscosidad máxima alcanzada durante el calentamiento, esta viscosidad puede ser afectada por la estructura molecular de la amilopectina (Hagenimana, 2005).

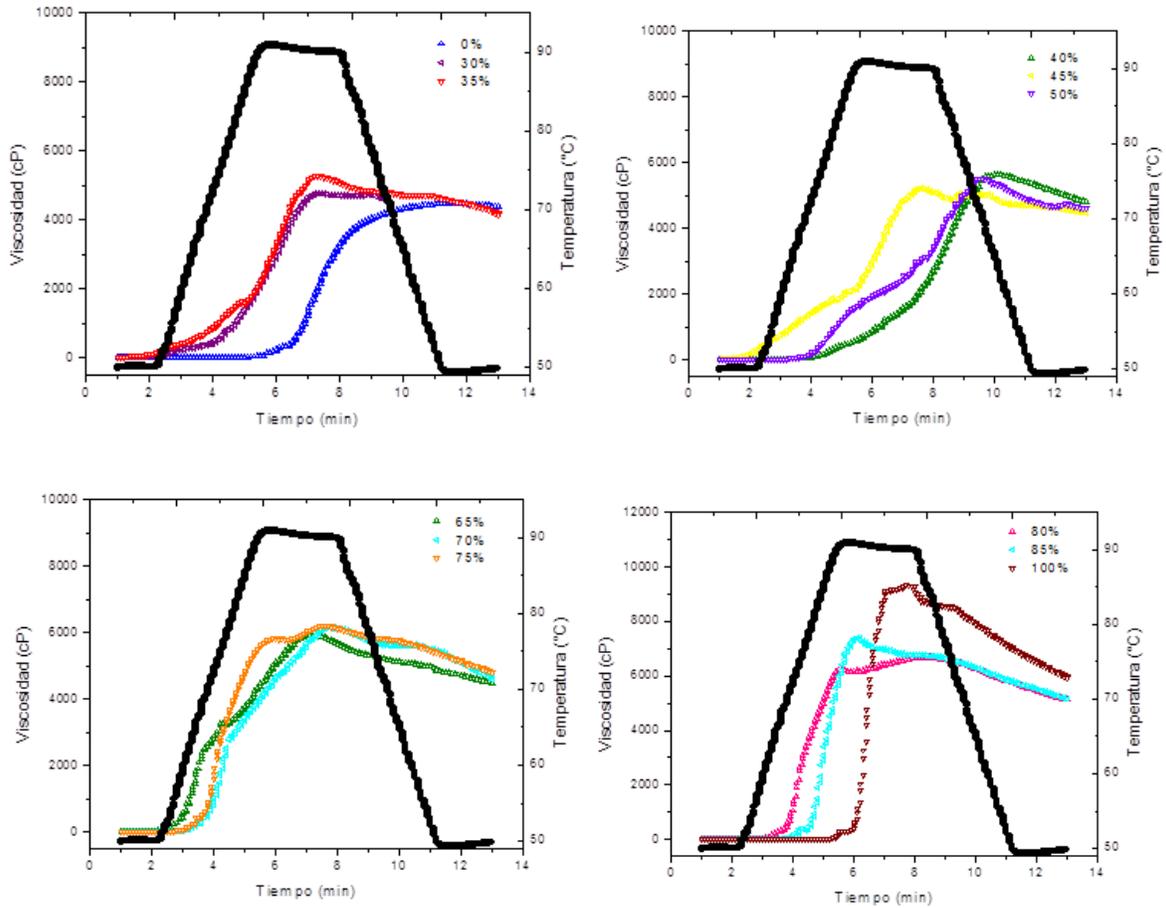


Figura 20. Curvas de viscosidad de los almidones nativos y sus respectivas mezclas, obtenidas a una velocidad angular de 16.75 rad/s y velocidad de calentamiento-enfriamiento de 12.20 °C/min. La línea negra hace referencia a la rampa de temperatura.

De igual forma, cuando dos almidones diferentes son gelatinizados en mezcla, existe una influencia de uno sobre el otro al formar una pasta, y la viscosidad pico es más baja para las mezclas, que para los almidones normales o con alto contenido de amilosa (Lin *et al.*, 2013; Park *et al.*, 2009; Punched-arnon *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2011).

Se observó que la viscosidad pico de las mezclas fue mayor que la del almidón de maíz ceroso, y que esta incremento conforme aumentó la proporción de almidón de papa, sin embargo, ninguna mezcla presentó una viscosidad superior a la del almidón de papa puro,

por lo tanto, la contribución de cada uno de los almidones a la viscosidad de la mezcla indica un comportamiento no aditivo (Figura 21) (Bosmans, 2016).

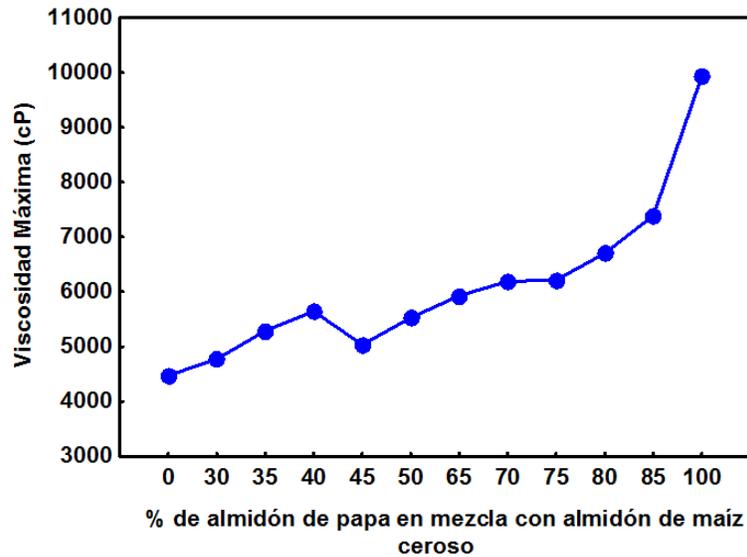


Figura 21. Viscosidad máxima, en función del incremento de almidón de papa en mezclas con almidón de maíz ceroso.

Existe una relación entre la dureza de los geles, el patrón de difracción de rayos X y la retrogradación, con respecto a la viscosidad de recuperación, esta es menor para el almidón de maíz ceroso, lo cual puede deberse a que se mantiene la estructura de algunos gránulos. Mediante RVA, se observó una correlación entre las temperaturas de formación de pasta y las de gelatinización obtenidas por DSC

7.4 Cambios estructurales

7.4.1 Microscopía óptica, acoplada a luz polarizada

En la Figura 22, se muestran las micrografías de almidón de maíz ceroso, las cuales fueron tomadas en función de la temperatura, poniendo principal atención a las correspondientes al fenómeno de gelatinización, cabe resaltar que después de alcanzar 80 °C, se observó aún la

presencia de gránulos sin gelatinizar, ya que fue evidente aun señales correspondientes a la cruz de malta, lo cual indica que el proceso de hidratación y gelatinización de dichos gránulos no se alcanzó completamente.

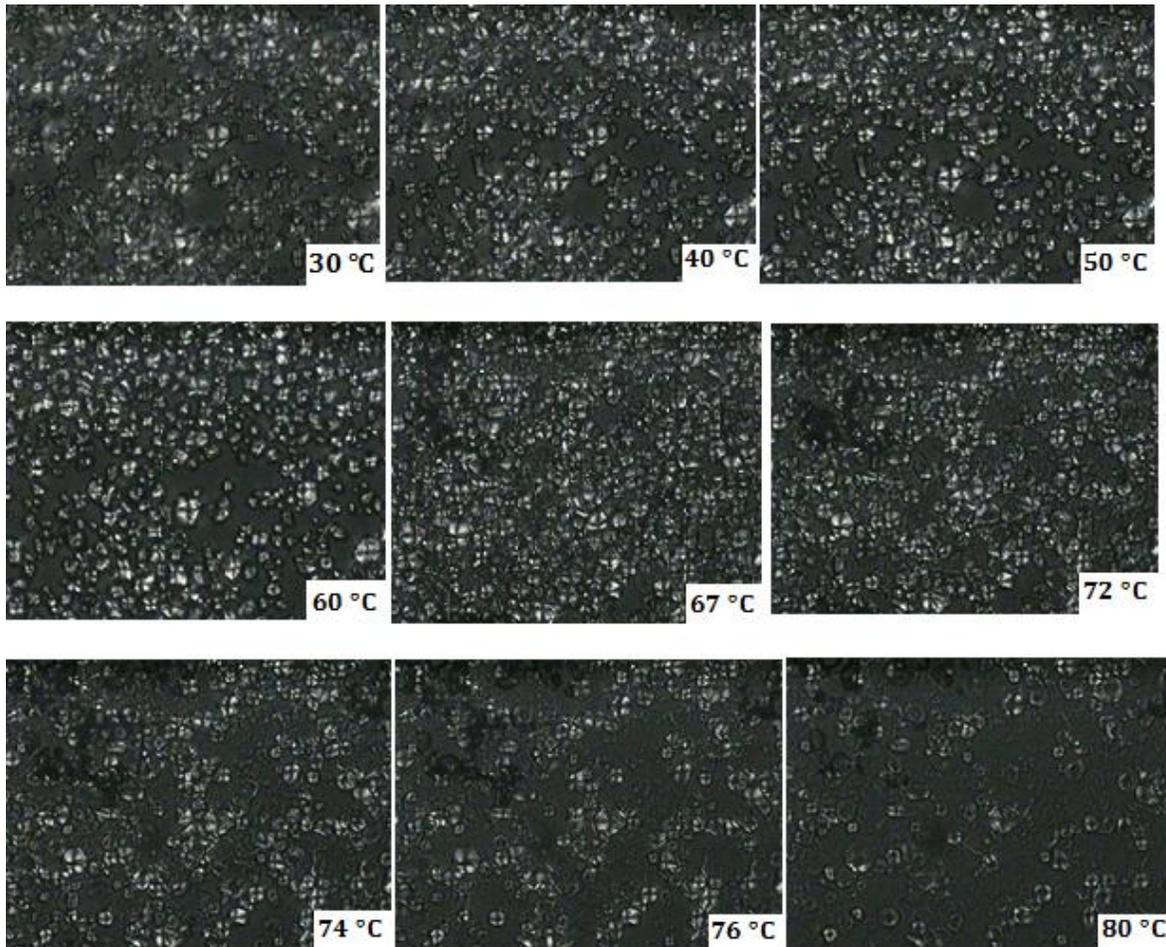


Figura 22. Micrografías del almidón de maíz ceroso en función de la temperatura.

Por su parte, el almidón de papa (Figura 23), mostró un ligero incremento en su tamaño, debido a la hidratación entre 30 y 40 °C, aunque de acuerdo a los resultados de difracción de rayos bajo ángulo (SAXS), la hidratación de los gránulos comienza desde que estos están a temperatura ambiente, el hinchamiento y pérdida de birrefringencia de forma más evidente se da a los 55 °C, lo que coincide con la T_i de gelatinización, pero no con la T_f de gelatinización (65 °C), debido a que a dicha temperatura aún se tiene la presencia de

remanentes que corresponden a los gránulos de menor tamaño, ya que se observó que los de mayor tamaño, son los que comienzan a gelatinizar primero, gelatinizando estos en su totalidad a 70 °C, observándose que el proceso de gelatinización completo de este almidón tomó un tiempo de 3 min a una velocidad de calentamiento contante de 5 °C/min, a partir del inicio de este fenómeno.

Independientemente de la concentración inicial de almidón de maíz ceroso en las mezclas (Figuras 24 y 25), se observó la presencia de remanentes de dicho almidón a 80 °C, lo cual se determinó en función de la forma observada de los gránulos, sin embargo, la cantidad de gránulos remanentes fue menor en comparación a cuando se analizó sólo este almidón.

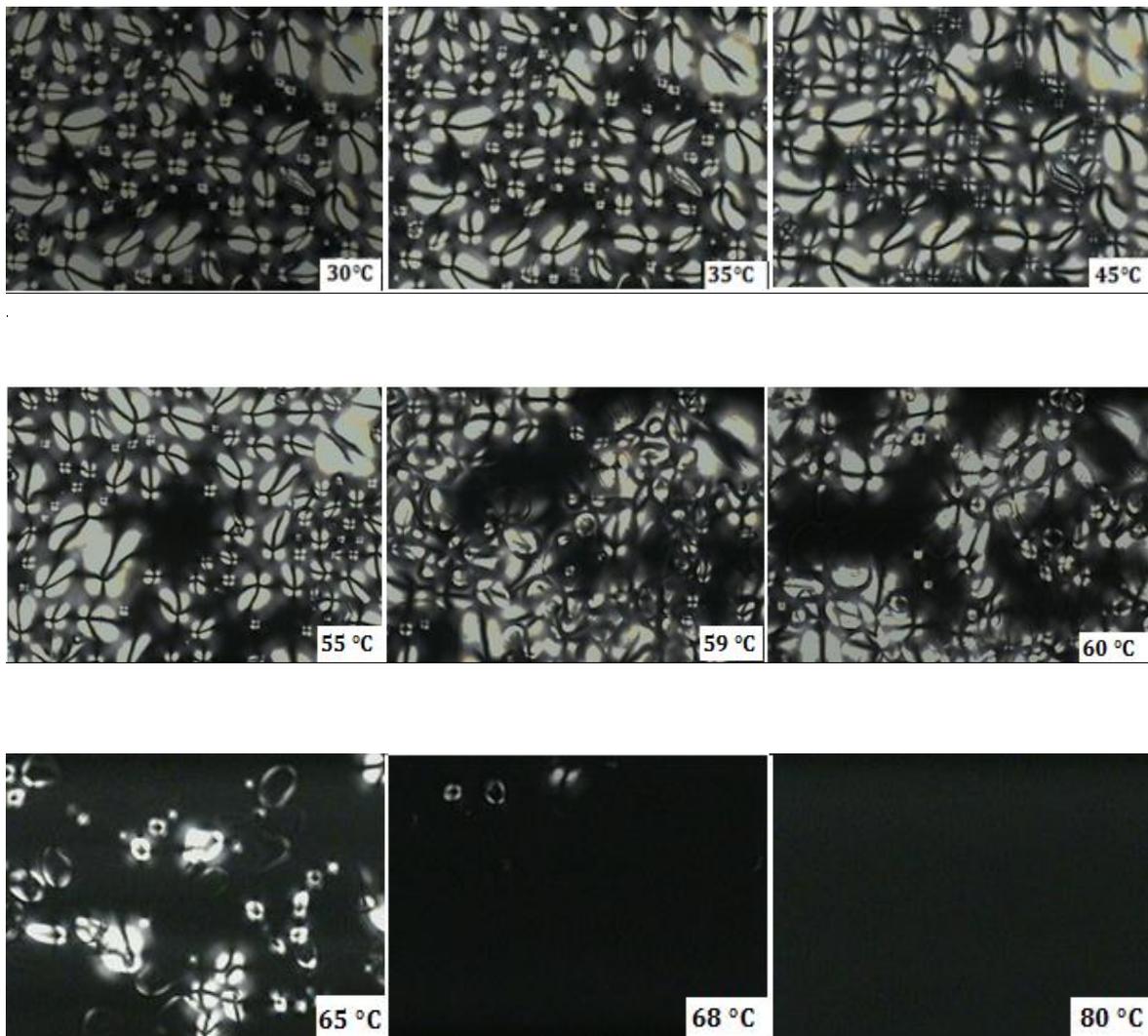


Figura 23. Micrografías del almidón de papa en función de la temperatura.

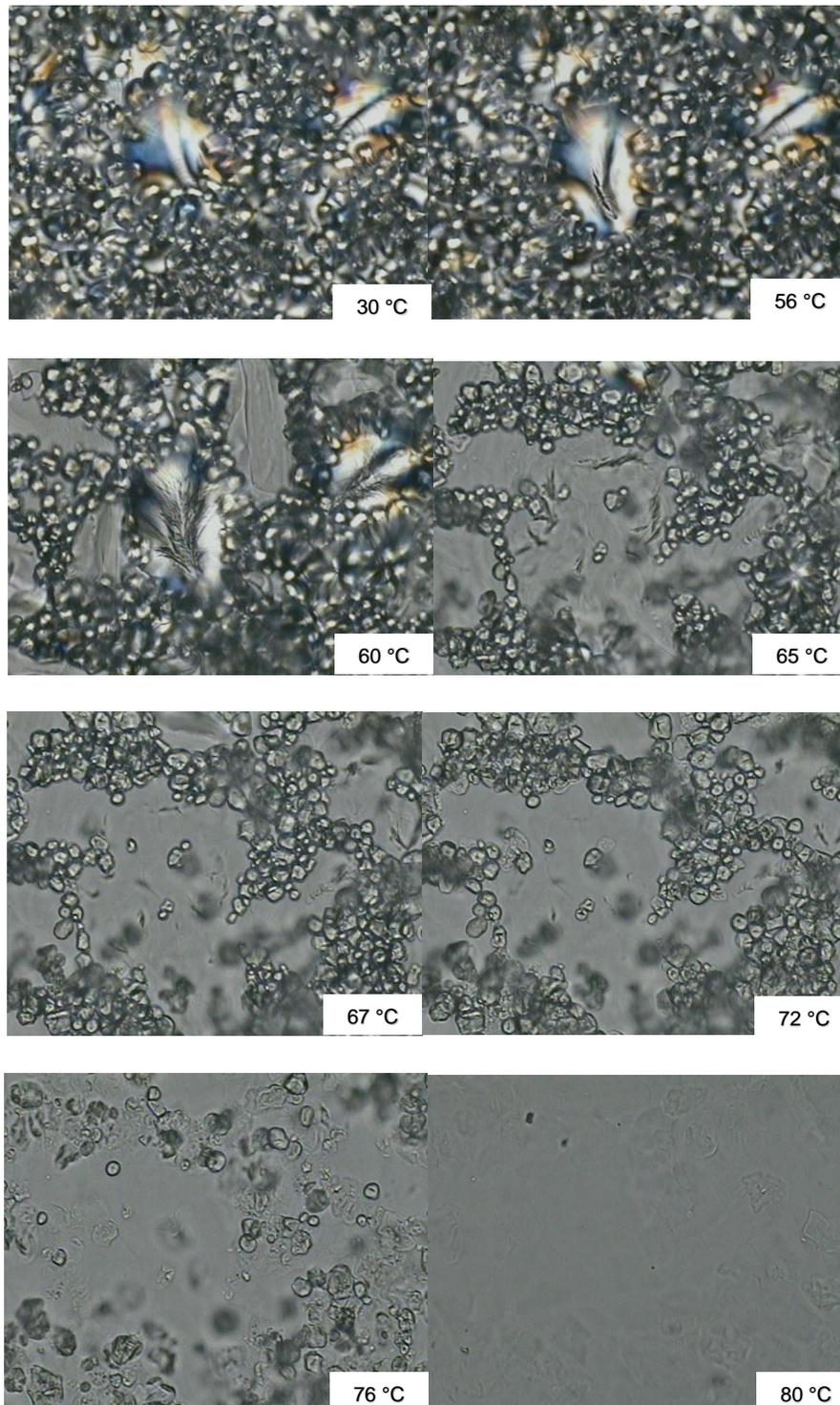


Figura 24. Micrografías de la mezcla con 70% de almidón de maíz ceroso y 30% almidón de papa en función de la temperatura.

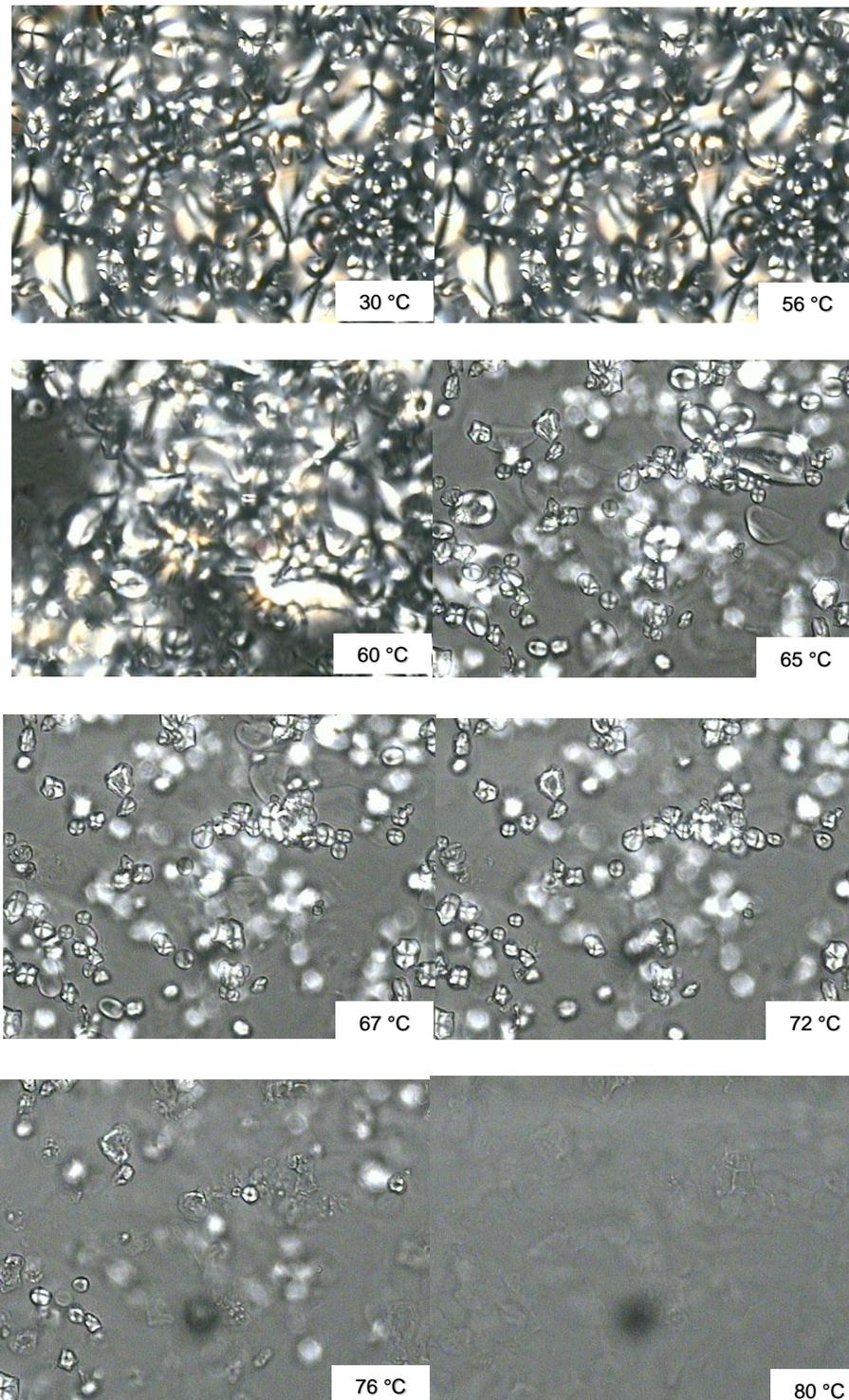


Figura 25. Micrografías de la mezcla con 15% de almidón de maíz ceroso y 85% almidón de papa en función de la temperatura.

7.4.2 Difracción de rayos X a bajo (SAXS) y amplio (WAXS) ángulo.

7.4.2.1 Difracción de rayos X en ángulos amplios (WAXS).

Los patrones de difracción de rayos X mostrados en la Figura 26, indican patrones característicos tipo A, para el almidón de maíz ceroso y tipo B, para el almidón de papa, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura (Hoover, 2001). El almidón de maíz ceroso muestra una reflexión intensa cerca de los 15° y 23° a 2θ , y un doblete que no está bien definido en 17° y 18° , mientras que el almidón de papa, con un alto contenido de amilosa, muestra una señal de difracción en 5° , un pico más intenso en 17° y otros picos más pequeños en 20° , 22° y 23° a 2θ (Cheetman *et al.*, 1998).

Cabe destacar que las señales de difracción de los almidones, dependen del contenido de humedad, cuando estos se encuentran hidratados, las señales de difracción se intensifican, este fenómeno es debido a la incorporación de agua al interior de las dobles hélices de las moléculas de amilopectina, causando un ligero cambio en la estructura por el movimiento de las cadenas poliméricas del almidón. Este cambio no es destructivo, por lo cual no hay una modificación significativa en la cristalinidad de los almidones.

De acuerdo con lo anterior, la amilopectina en el gránulo, se modela como un sistema de tres componentes, que incluyen: (i) una cadena principal flexible, (ii) unidades de mesógenos (bloques rígidos de dobles hélices) y (iii) cadenas cortas flexibles (espaciadores), localizados entre las unidades mesógenos y la cadena principal. Estos separadores tienden a limitar el movimiento de las hélices y el acoplamiento a la cadena principal. Sobre esta base, el proceso involucrado durante la hidratación del almidón seco, puede ser interpretado como un cambio de mesofase de un estado vítreo-nemático, a un esméctico laminar hidratado, estructura inducida por el aumento de la movilidad y flexibilidad de la cadena principal y los espaciadores. Este modelo comúnmente se sustenta en los resultados de bajo y alto ángulo de dispersión de rayos X (Capron *et al.*, 2007).

Con el aumento de contenido de agua, las dobles hélices (mesógenos), se alinean y promueven la formación de regiones cristalinas en capas, como se revela por medio de mediciones de rayos X (Waugh *et al.*, 1997).

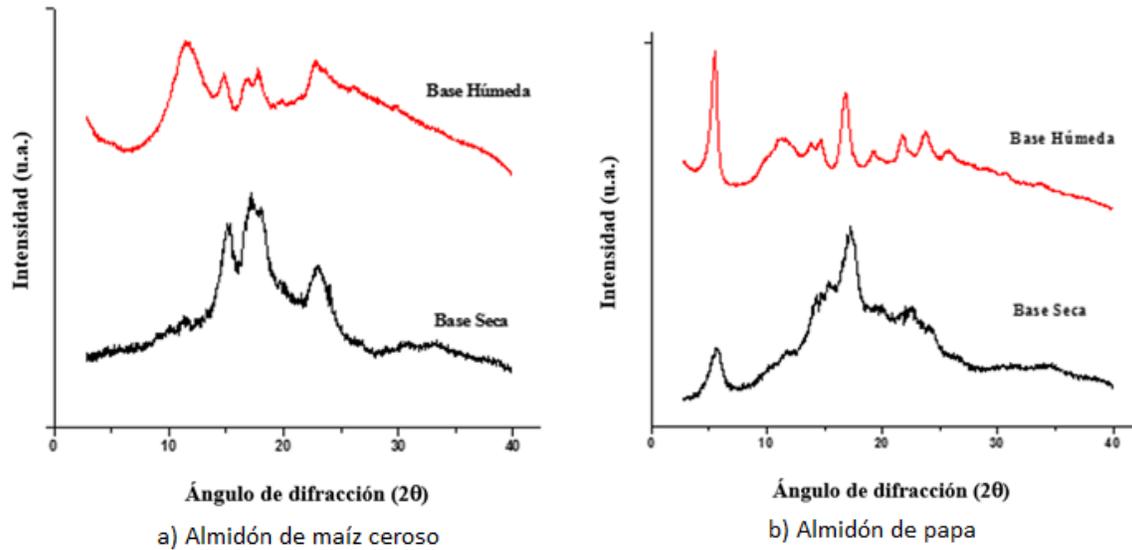


Figura 26. Patrones de difracción de rayos X en base seca y húmeda (80%) a temperatura ambiente (25 °C).

Cuando los almidones hidratados, se someten a temperatura, los planos cristalinos de cada uno de estos se mantienen en la misma posición, lo cual indica que los parámetros de red de la celda unitaria de cada uno de ellos no cambian por efecto de la temperatura. Sin embargo, cuando la temperatura está por encima de los 65 °C, se observa que hay una disminución significativa en la intensidad de las señales de difracción y esto se explica, debido a que los cristales se van destruyendo con la temperatura. Por ejemplo, en la Figura 27, se muestran los patrones de difracción para los almidones puros en temperaturas específicas a las de gelatinización de cada almidón, se muestra como disminuye la cristalinidad del almidón de maíz ceroso, conforme se incrementa la temperatura, aunque aún a 80 °C, hay señales de difracción, que indican la presencia de zonas cristalinas. Esto quiere decir que quedan gránulos sin gelatinizar, lo cual coincide con las imágenes obtenidas en microscopía de luz polarizada, en donde se observó la cruz de malta en algunos gránulos a esta temperatura. Por su parte, en el almidón de papa, las señales de difracción en función de la temperatura, prácticamente desaparecen después de los 71°C y esto se corrobora con los resultados de microscopía óptica, de calorimetría y de poder de hinchamiento, que muestran que este almidón gelatiniza por completo.

En lo que respecta a las mezclas (Figura 28), se pudo observar, de igual forma a 80 °C, la presencia de gránulos de almidón de maíz ceroso remanentes, la intensidad de la señal de este almidón en sus respectivos ángulos, disminuye conforme aumenta la proporción de almidón de papa.

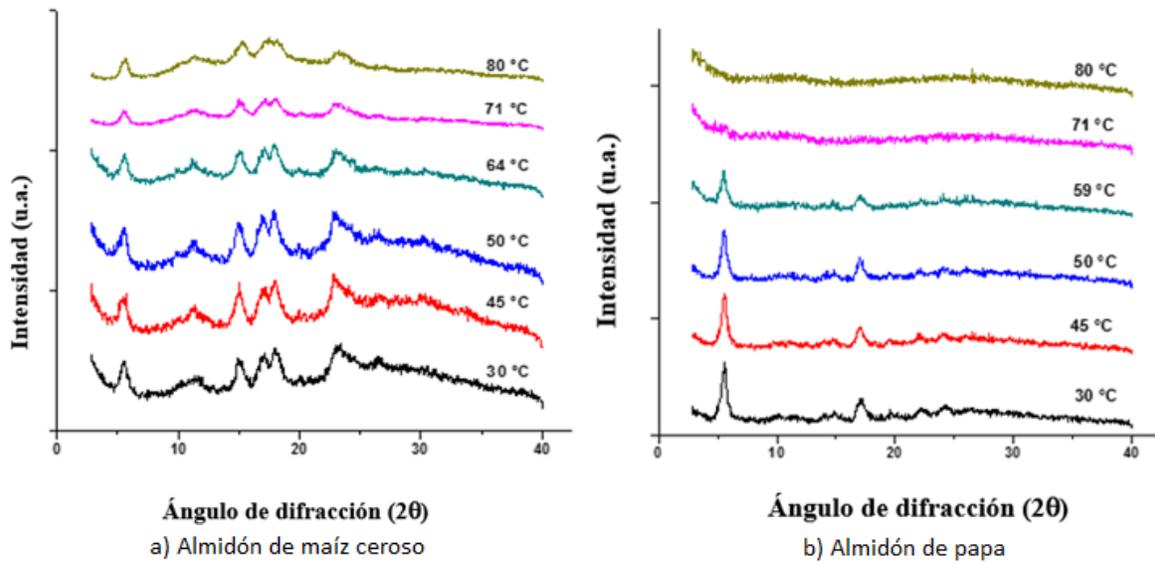
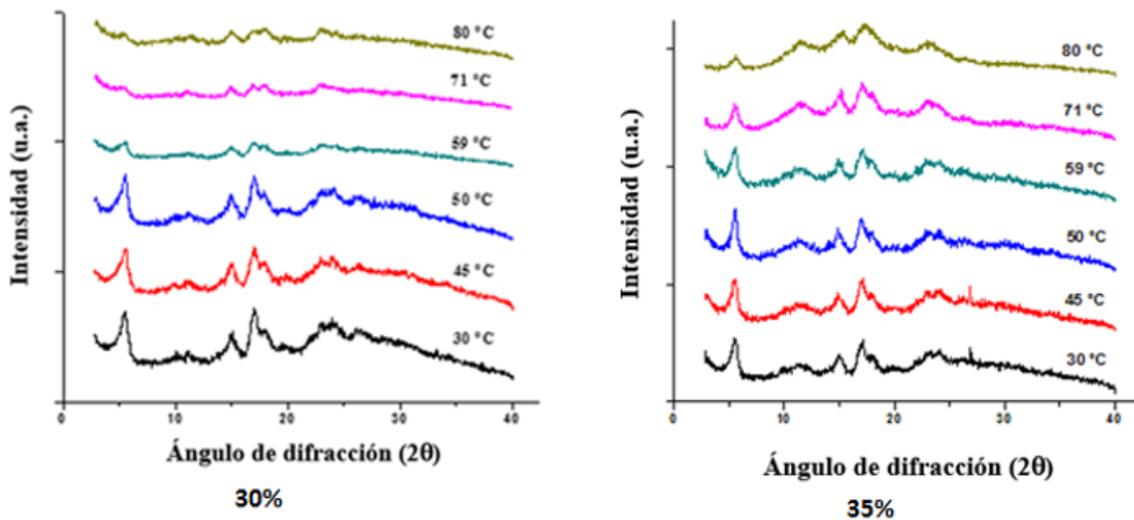
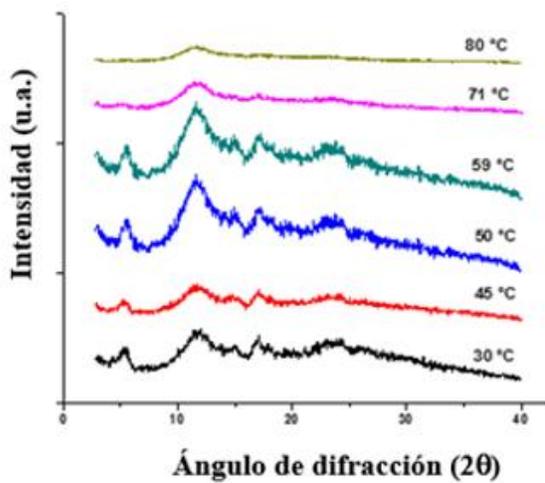
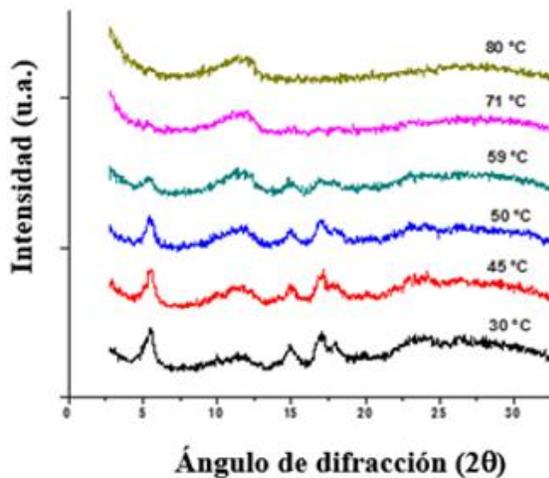


Figura 27. Patrones de difracción de rayos X de almidones nativos a diferentes intervalos de temperatura.

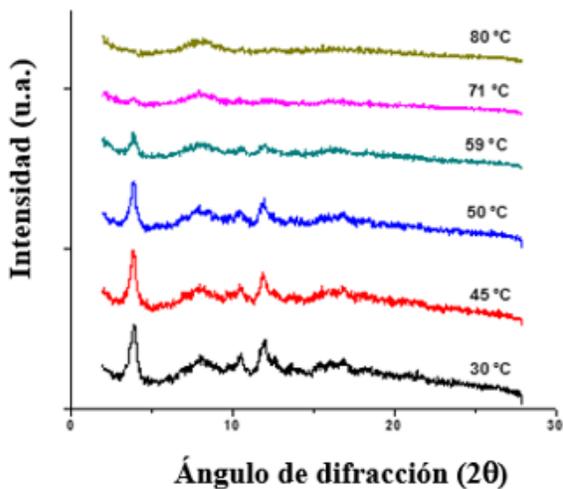




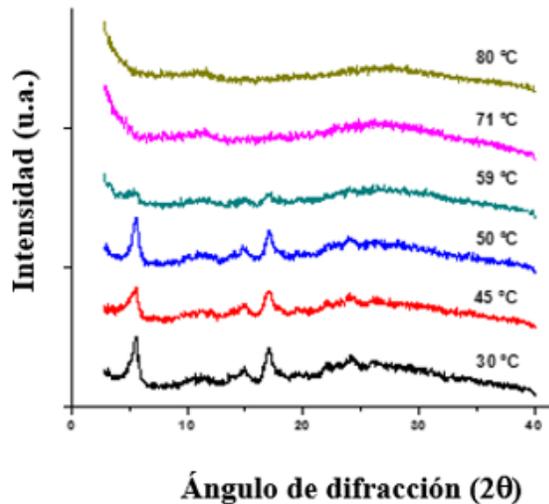
40%



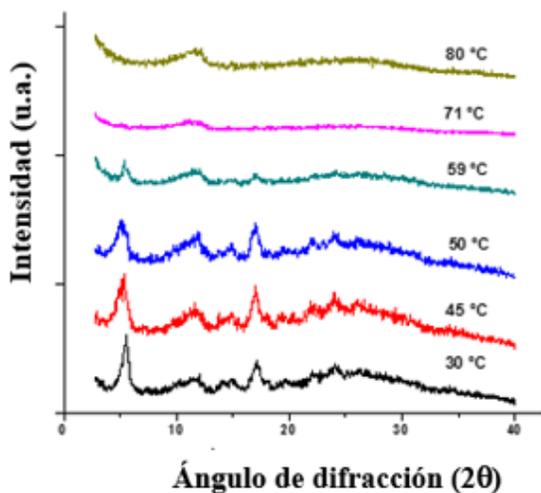
45%



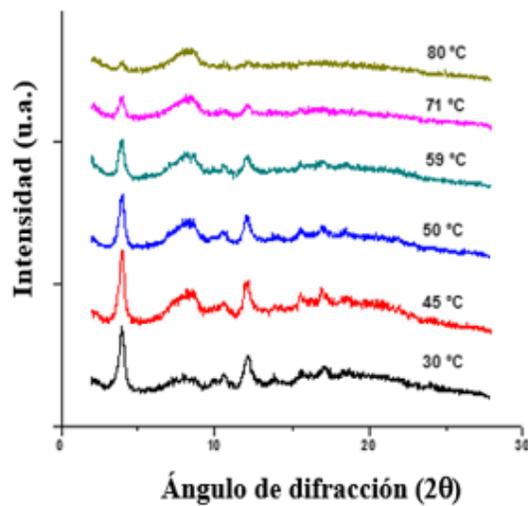
50%



65%



70%



75%

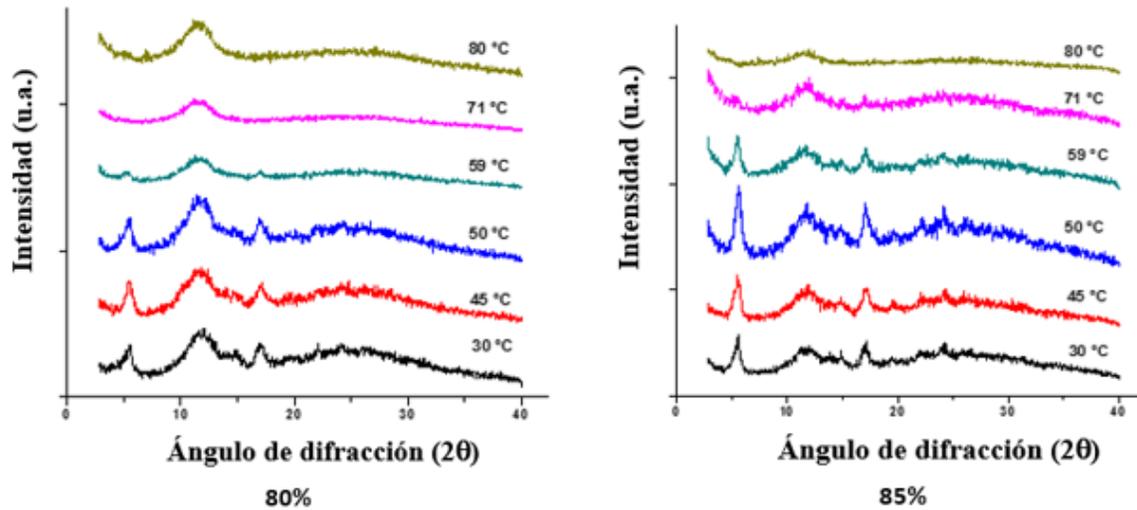


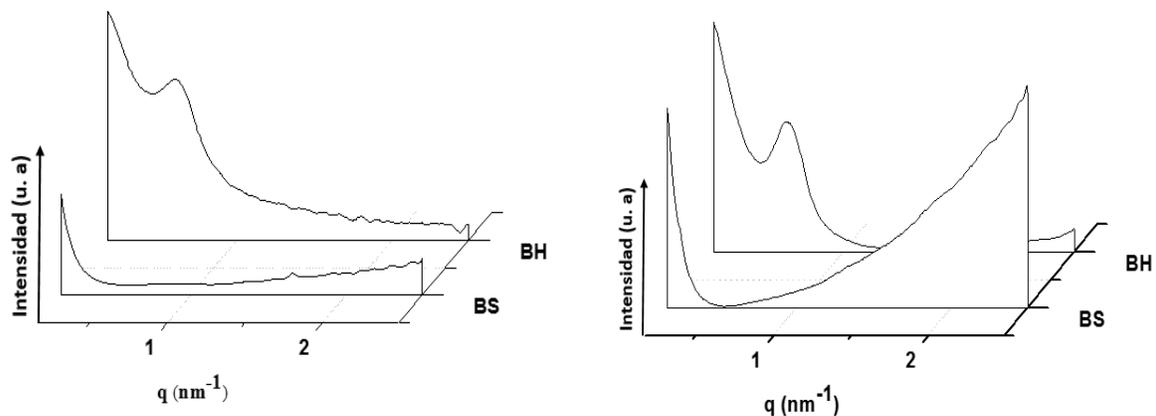
Figura 28. Difracción de rayos X de las mezclas de almidón de maíz ceroso y papa, en función de la concentración de almidón de papa.

7.4.2.2 Dispersión de rayos X en bajo ángulo (SAXS)

Esta técnica se da en el orden de nanómetros, y se basa en el principio de la diferencia de densidad electrónica, dada por la presencia de zonas amorfas (desorden) y cristalinas (orden) en el almidón (Exner *et al.*, 2016). Esta técnica permitió conocer el cambio en la distancia lamelar de los almidones nativos, cuando se encuentran hidratados o no, a temperatura ambiente, así como cuando se someten a cambios en intervalos de temperaturas de gelatinización, tanto en almidones nativos como en sus respectivas mezclas.

En la Figura 29, se muestran los gráficos obtenidos de los almidones nativos hidratados o no. Además de los valores calculados por el equipo de la distancia lamelar (d) promedio de cada almidón, se conoció su comportamiento o patrón de absorción de agua a temperatura ambiente. En la Tabla 13, se muestra los valores de la distancia lamelar. Se observó que ambos almidones comienzan a hincharse inmediatamente cuando se encuentran en exceso de humedad, lo cual se refleja en un aumento en la intensidad de pico SAXS.

El almidón de papa mostró una mayor capacidad de absorción de agua, al incrementar su distancia lamelar de no cuantificable cuando no está hidratado a 9.56 nm cuando se hidrata, Wojtasz *et al.* (2015), mencionan que cuando el almidón se encuentra en estado seco, las cadenas se encuentran en colapso y forman una superficie lisa, mientras que al incrementar la humedad, el agua que se encuentra alrededor de la superficie, proporciona una cierta movilidad de las cadenas, de modo que pueden sobresalir de la superficie, causando cierta rugosidad, dicho fenómeno facilita la hidratación de las zonas amorfas del almidón de papa, al contener un $26.7 \pm 0.66\%$ de amilosa, lo cual explica que la hidratación en el almidón de maíz ceroso es menor, considerando que su contenido de amilosa es de $2.36 \pm 0.07\%$, posiblemente la zona amorfa es muy pequeña y/o compacta por el empaquetamiento y conformación estructural dentro del gránulo.



a) Almidón de maíz ceroso

b) Almidón de papa

Figura 29. SAXS de almidones nativos en base seca (bs) y base húmeda (bh), a temperatura ambiente.

Tabla 13. Distancia lamelar determinada por SAXS.

Almidón	Distancia lamelar (nm)	
	Base seca	Base húmeda
Maíz ceroso	7.7	10.51
Papa	ND	9.56

ND = no detectado

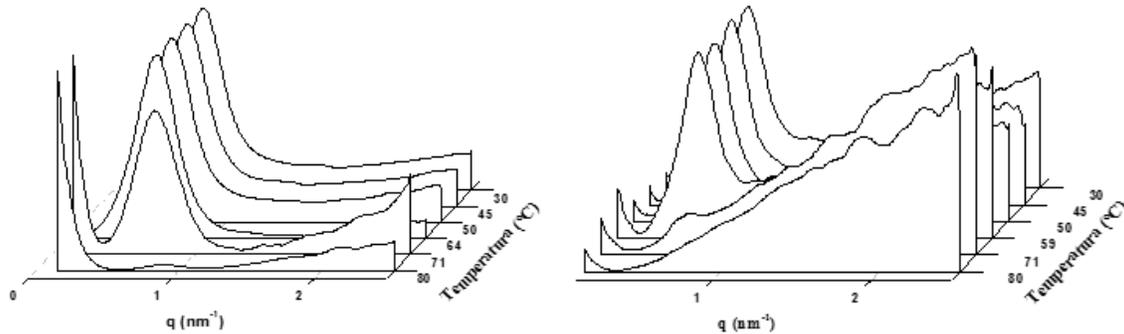
Donald *et al.* (2001), realizaron un comparativo de SAXS y dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS), en algunas variedades de almidones, donde se incluyeron el de papa y el de maíz ceroso, reportaron un comportamiento similar, mencionando que la concentración de agua local varía en 3 regiones dentro del gránulo que son; lamela cristalina, lamela amorfa y fondo amorfo (Background Amorphous), y que el hecho de que los almidones con patrón de difracción de tipo A, presenten 4 moléculas de agua dentro de la doble hélice y los de patrón tipo B, 36 moléculas de agua, influye en que la densidad del almidón de papa sea menor (pero significativa) en las láminas cristalinas, con respecto a las especies de tipo A, aunado a esto, existe la misma diferencia sustancial en la densidad molecular del anillo en la región de crecimiento amorfo (fondo-background) del almidón de papa en comparación con los de los cereales. Donald *et al.* (2001), mencionaron que las condiciones ambientales de crecimiento, pueden influir en dichas propiedades, ya que mientras los almidones de cereales se desarrollan por encima del suelo, en condiciones cíclicas de luz y oscuridad, el almidón de papa se encuentra debajo de la tierra, en condiciones de constante oscuridad.

Por su parte, Bosman *et al.* (2016), realizaron un estudio en almidón de papa con tamaño de gránulo de 54.4 μm y almidón de arroz de 5.6 μm , donde el tamaño del gránulo de papa fue similar al de estudio (55.13 μm), estos investigadores plantearon la hipótesis de que la diferencia en el tamaño de gránulo impacta en el apilamiento (stacking) de los almidones nativos y en mezcla, así como probablemente en la interacción con el agua.

Al realizar un estudio de la movilidad del protón, mediante H NMR, encontraron que las moléculas de agua presentes en el espacio extra-granular, pueden intercambiar protones OH con los de la superficie de los gránulos, por lo tanto el almidón de papa al presentar mayor tamaño, puede tener un área de mayor interacción inter granular con el agua del medio, lo cual explica que a su vez, tenga mayor capacidad de captar agua, y por lo tanto, mayor poder de hinchamiento (Bosmans *et al.*, 2016).

En la Figura 30, se muestran los patrones de difracción de los almidones nativos, adquiridos a diferentes temperaturas 30, 45, 50, 71 y 80 °C para almidón de maíz ceroso y 30, 45, 50, 59, 71 y 80 °C para almidón de papa y sus respectivas mezclas. En ambos casos, el pico que se relaciona con la distancia lamelar, disminuyó conforme se incrementó la temperatura, en el caso del almidón de maíz ceroso, la disminución fue más notable a 71°C,

la cual corresponde a la temperatura pico de gelatinización de acuerdo a lo obtenido por DSC, se observó un ligero pico a 80 °C, lo cual indica la presencia de gránulos que aún no han gelatinizado.



a) Almidón de maíz ceroso

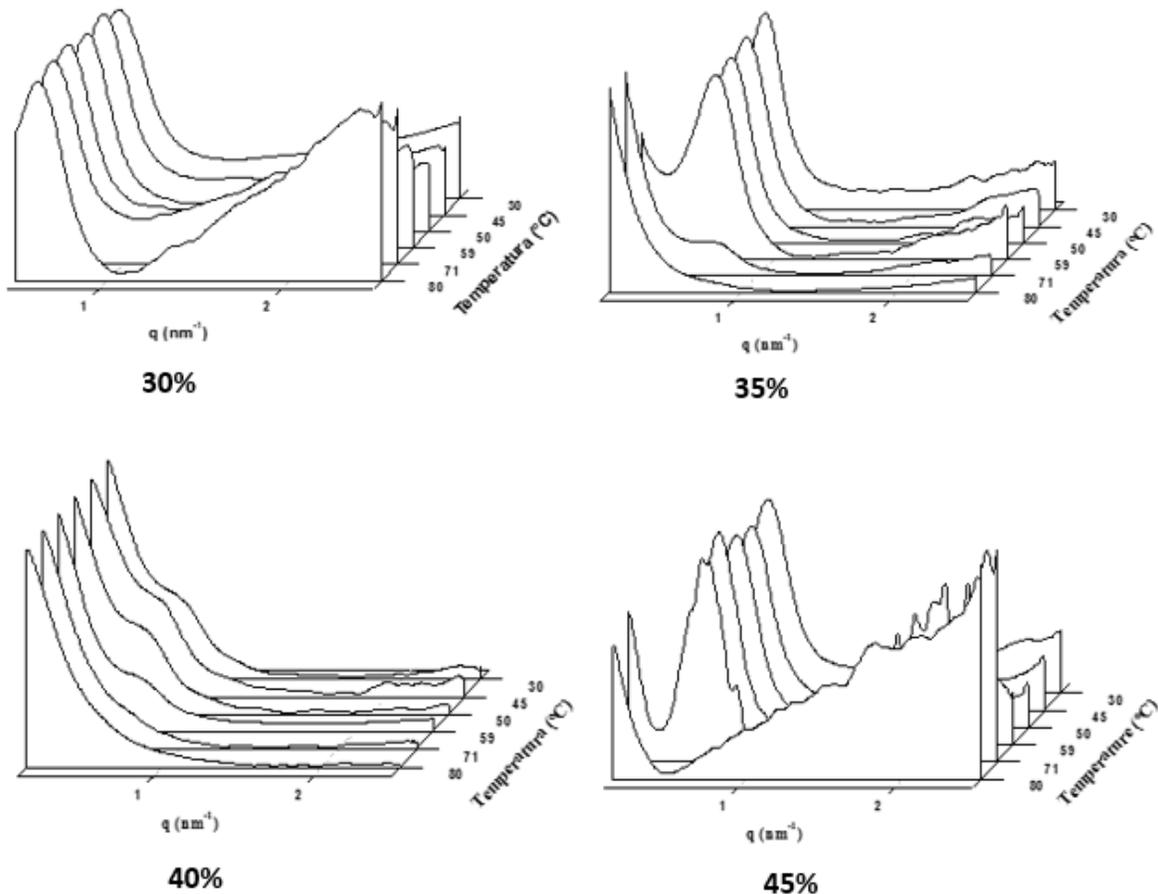
b) Almidón de papa

Figura 30. Curvas SAXS de almidones nativos en intervalos de temperatura de gelatinización.

Donald *et al.* (2001), realizaron un estudio, en el cual trabajaron a las mismas condiciones, que en el presente trabajo, es decir a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min alrededor del rango de gelatinización, entre los almidones estudiados estuvieron el de maíz ceroso y el de papa, y observaron que a 75 °C, el almidón de maíz ceroso gelatiniza por completo, al no presentar intensidad a partir de dicha temperatura, lo cual no se observó en el almidón del presente estudio. Ellos mencionan que el pico, el cual se relaciona con la distancia lamelar de 9 nm, comienza a perder intensidad a la temperatura de 50 °C, desapareciendo completamente por encima de 71°C (cerca de la temperatura pico obtenida en la endoterma de gelatinización por DSC), y que si el maíz ceroso se calienta por debajo de estos valores y se vuelve a enfriar a temperatura ambiente, el pico de 9 nm se recupera, ya que a 69 °C solo se ha producido pequeñas reorganizaciones entre las doble hélices y alrededor del 40% son remanentes, en los cuales aún permanece su conformación helicoidal, sin embargo, para este estudio, se observó que dicho comportamiento se tiene aún a los 80 °C, lo cual se corroboró con lo observado con microscopía de luz polarizada.

Con respecto al almidón de papa, a los 80 °C, ya no se tiene la presencia del pico lamelar, lo cual indica una total gelatinización de los gránulos, sin embargo, se observa un incremento en la curva alrededor de $q = 2 \text{ nm}^{-1}$ de forma más notoria a los 70-80 °C, lo cual indica la presencia de una re-estructuración proporcionada por la gelación de la amilosa.

En la Figura 31, se puede observar que las mezclas no siguen un patrón de comportamiento en función de ninguno de los dos almidones, la re-estructuración por gelación de la amilosa se observó principalmente en mezclas con proporciones de 30, 45 y 65% de almidón de papa, de igual forma, la presencia de remanentes a temperaturas de 70 y 80 °C, fue mayor en las mezclas con 50 y 75% de almidón de papa, en comparación del resto de las mezclas.



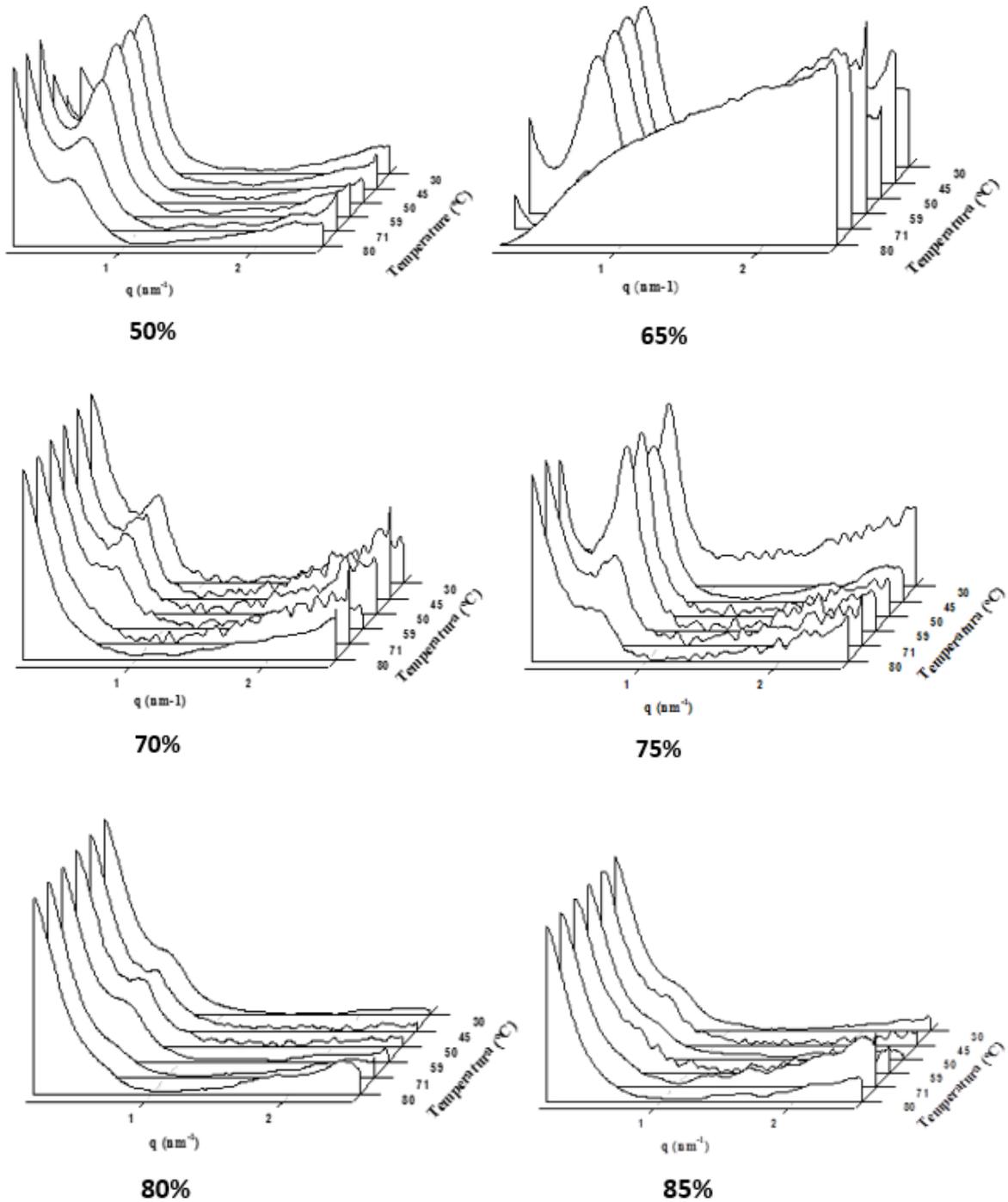


Figura 31. Gráficos SAXS obtenidos en intervalos de temperaturas de gelatinización, el orden de los gráficos se presenta en función de la proporción de almidón de papa en mezcla con almidón de maíz ceroso.

8 CONCLUSIONES

Las propiedades térmicas de las mezclas de almidón (gelatinización), indican una interacción entre los almidones, que conlleva a un fenómeno de competencia por el agua del medio, lo cual puede correlacionarse con el ΔH de gelatinización de cada almidón nativo. Mientras que el proceso de retrogradación fue dominado completamente por las propiedades de organización en las mezclas por el almidón de papa, lo cual puede estar asociado con las posibles diferencias entre estos almidones en el grado de polimerización de las moléculas de amilopectina presentes en ambos almidones.

La hidratación de los almidones nativos se propicia en exceso de agua, incluso a temperatura ambiente, observándose que un menor grado de empaquetamiento facilita la hidratación del almidón de papa, lo que permite que este almidón presente menor temperatura de gelatinización, lo cual, en conjunto con otros factores como el contenido de fósforo, el contenido de amilosa y el tamaño del gránulo, favorecen que el poder de hinchamiento de este almidón sea mayor a temperaturas de 70 °C, que corresponden con lo observado en DSC, sin embargo, cuando el almidón de papa se encuentra en mezclas con el almidón de maíz, es capaz de proporcionar un poder de hinchamiento similar al obtenido con el almidón de papa puro cuando se alcanzan los 90 °C.

Los cambios estructurales de los almidones dependen del grado de empaquetamiento de las lamelas, al ser mayor en el almidón de maíz ceroso, aunado a la competencia por el agua del medio, debido a que el almidón de papa gelatiniza antes, el almidón de maíz ceroso no gelatiniza totalmente, la cual es evidenciado por presencia de gránulos de almidón de maíz ceroso sin gelatinizar. Lo que tiene un efecto en las propiedades funcionales de las mezclas, principalmente en los parámetros de textura y de viscosidad, debido a la interacción entre las cadenas de amilosa y los remanentes embebidos durante el proceso de gelación, con un comportamiento no aditivo.

9 BIBLIOGRAFÍA

- AOAC. (1990). Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Vol. 1. Arlington, Virginia 22201 USA.
- AOAC. (2005). Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 18th ed. Washington, DC.
- AACC. (1999). Approved Methods of Analysis, 11th ed. Method 76-21.01. General Pasting Method for Wheat or Rye Flour or Starch Using the Rapid Visco Analyser. Approved November 3, 1999. St. Paul, MN, U.S.A: AACC International.
- Anderson, R. A. (1982). Water absorption and solubility and amylograph characteristics of roll-cooked small grain products. *Cereal Chemistry* (USA), 59(4), 265-269.
- Balta-Calleja, F. J., & Vonk, C. G. (1989). X-ray scattering of synthetic polymers (Vol. 8). Elsevier Science Ltd. Amsterdam.
- BeMiller, J. N., & Whistler, R. L. (Eds.). (2009). Starch: chemistry and technology. Academic Press.
- Biliaderis, C.G. (1992). Structures and phase transitions of starch in food systems. *Food Technology*, 46(6), 98-109.
- Bosmans, G. M., Pareyt, B., & Delcour, J. A. (2016). Non-additive response of blends of rice and potato starch during heating at intermediate water contents: A differential scanning calorimetry and proton nuclear magnetic resonance study. *Food Chemistry*, 192, 586-595. doi: 10.1016/j.foodchem.2015.07.056.
- Borwankar, R. P. (1992). Food texture and rheology: a tutorial review. *Journal of Food Engineering*, 16(1), 1-16.
- Bourne, M. C. (1982). Principles of objective texture measurement in food texture and viscosity. *Concept and measurement*. Academic press. San Diego. USA. 107-108.
- Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V. & Ball, S. (1998). Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 23, 85-112.
- Capron, I., Robert, P., Colonna, P., Brogly, M., & Planchot, V. (2007). Starch in rubbery and glassy states by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 68(2), 249-259. doi: 10.1016/j.carbpol.2006.12.015.
- Carlstedt, J., Wojtasz, J., Fyhr, P., & Kocherbitov, V. (2015). Understanding starch gelatinization: The phase diagram approach. *Carbohydrate Polymers*, 129, 62–69.
- Craig, S., Maningat, C., Seib, P. & Hosney, R. (1989). Starch paste clarity. *Cereal Chemistry*, 66, 173-182.
- Cheetham, N.W., & Tao, L. (1998). Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. *Carbohydrate Polymers*, 36(4), 277–284.

- Chu, B., & Hsiao, B. S. (2001). Small-angle X-ray scattering of polymers. *Chemical Reviews*, 101(6), 1727-1762.
- Collins, N. E., Moran, E. T., & Stillborn, H. L. (2003). Performance of broilers fed normal and waxy corn diets formulated with chick and rooster derived apparent metabolizable energy values for the grains. *The Journal of Applied Poultry Research*, 12 (2), 196–206.
- Copeland, L., Blazek, J., Salman, H., & Tang, M. C. (2009). Form and functionality of starch. *Food Hydrocolloids*, 23(6), 1527-1534.
- Donovan, J. W. (1979). Phase transitions of starch-water systems. *Biopolymers*, 18,263-275.
- Donald, A. M, Kato, K. L., Pery, P. A., & Waighl, T. A. (2001). Scattering Studies of the Internal Structure of Starch Granules. *Starch/Stärke*, 53(10), 504–512.
- Exner, Ginka, Pérez, Ernesto, y Krasteva, Manyá. (2016). Structure and Phase Transitions of Polymer Liquid Crystals, Revealed by Means of Differential Scanning Calorimetry, Real-Time Synchrotron WAXD, MAXS and SAXS and Microscopy. In *Liquid Crystalline Polymers*, 19-52. doi: 10.1007/978-3-319-22894-5_2.
- Fonseca, F. H. A. (2013). Estudio de las propiedades térmicas, estructurales y mecánicas de mezclas de almidones de diferentes fuentes botánicas. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.
- Gómez-Aldapa, C. A. (2001). Determinación de las interacciones moleculares de almidón de maíz-lípido-agua, en un sistema modelo, mediante medición de las propiedades térmicas, mecánicas y estructurales. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma de Querétaro. Querétaro, México.
- Hagenimana, A. & Ding, X. (2005). A Comparative Study on Pasting and Hydration Properties of Native Rice Starches and Their Mixtures. *Cereal Chemistry*, 82(1), 70-76. doi: 10.1094/CC-82-0070.
- Hernández-Medina, M., Torruco-Uco, J. G., Chel-Guerrero, L., & Betancur-Ancona, D. (2008). Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. *Food Science and Technology (Campinas)*, 28(3), 718-726.
- Hoover, R. (2001). Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate Polymers*, 45, 253-267.
- Jane, J. L. (2006). Current understanding on starch granule structures. *Journal of Applied Glycoscience*, 53(3), 205-213.
- Jenkins, P. J. (1994). *X-ray and neutron scattering studies of starch granule structure* (Doctoral dissertation, University of Cambridge).
- Krystyjan, M., Ciesielski, W., Khachatryan, G., Sikora, M., & Tomasik, P. (2015). Structure, rheological, textural and thermal properties of potato starch–Inulin gels. *LWT-Food Science and Technology*, 60(1), 131-136.

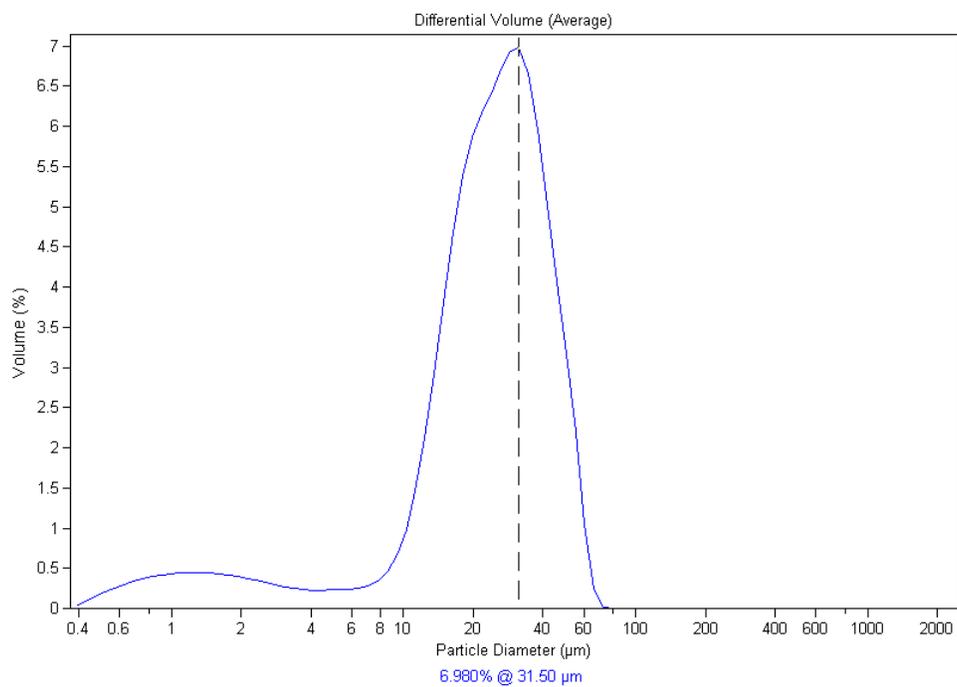
- Lin, J. H., Kao, W. T., Tsai, Y. C., & Chang, Y. H. (2013). Effect of granular characteristics on pasting properties of starch blends. *Carbohydrate polymers*, 98(2), 1553-1560.
- Lawal, O. (2004). Composition, physicochemical properties and retrogradation characteristics of native, oxidised, acetylated and acid-thinned new cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium*) starch. *Food Chemistry*, 87(2), 205-218. doi: 10.1016/j.foodchem.2003.11.013.
- Li, J. Y. & Yeh, A. I. (2001). Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. *Journal food engineering*, 50(3), 141-148.
- Lindeboom, N., Chang, P. R. & Tyler, R.T. (2004). Analytical, Biochemical and Physicochemical Aspects of Starch Granule Size, with Emphasis on Small Granule Starches: A Review. *Starch - Stärke*, 56(3-4), 89-99.
- Liu, H. & Lelièvre, J. (1992). A differential scanning calorimetry study of melting transitions in aqueous suspensions containing blends of wheat and rice starch. *Carbohydrate Polymers*, 17(2), 145-149.
- Liu, H., Xiea, F., Yua, L., Chena, L., Lia, L. (2009). Thermal processing of starch-based polymers. *Polymer Science*, 34(2), 1348–1368.
- Morikawaa, K., & Nishinarib, K. (2000). Effects of concentration dependence of retrogradation behaviour of dispersions for native and chemically modified potato starch. *Food Hydrocolloids*, 14(4), 395–401.
- Novelo-Cen, L. & Betancur-Arcona, D. (2005). Chemical and Functional Properties of Phaseolus lunatus and Manihot esculenta Starch Blends. *Starch – Stärke*, 57(9), 431-441.
- Núñez-Santiago, M. C., Bello-Perez, L. A., & Tecante, A. (2004). Swelling-solubility characteristics, granule size distribution and rheological behavior of banana (*Musa paradisiaca*) starch. *Carbohydrate polymers*, 56(1), 65-75.
- Obanni, M., & Bemiller, J. N. (1997). Properties of Some Starch Blends 1. *Cereal chemistry*, 74(4), 431-436.
- Ortega- Ojeda, F. E., & Eliasson, A. C. (2001). Gelatinisation and retrogradation behaviour of some starch mixtures. *Starch- Stärke*, 53(10), 520-529.
- Ortega-Ojeda, F. E., Larsson, H., & Eliasson, A. C. (2004). Gel formation in mixtures of high amylopectin potato starch and potato starch. *Carbohydrate polymers*, 56(4), 505-514.
- Sajilata, M. G., & Singhal, R. S. (2005). Specialty starches for snack foods. *Carbohydrate polymers*, 59(2), 131-151.
- Sandoval, A. A., Rodríguez, S. E., & Fernandez, Q. A. (2005). Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización de las modificaciones del almidón, 72 (146), 45-53.

- Singh, H., Lin, J. H., Huang, W. H., & Chang, Y. H. (2012). Influence of amylopectin structure on rheological and retrogradation properties of waxy rice starches. *Journal of Cereal Science*, 56(2), 367-373.
- Singh, J., Kaur, L., & McCarthy, O. J. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review. *Food Hydrocolloids*, 21(1).
- Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Singh, S. N. & Singh, G. B. (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, 81(2), 219-231.
- Szczesniak, A. S. (2002). Texture is a sensory property. *Food quality and preference*, 13(4), 215-225.
- Srichuwong, S., & Jane, J. L. (2007). Physicochemical properties of starch affected by molecular composition and structures. *Food Science and Biotechnology*, 16(5), 663-674.
- Srichuwong, S., Sunarti, T. C., Mishima, T., Isono, N., & Hisamatsu, M. (2005). Starches from different botanical sources I: Contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility. *Carbohydrate polymers*, 60(4), 529-538.
- Stute, R., & Kern, H., US Patent 5324532, 1994.
- Swinkels, J. J. M. (1985). Composition and properties of commercial native starches. *Starch- Stärke*, 37(1), 1-5.
- Takeda, Y., & Hizukuri, S. (1982). Location of phosphate groups in potato amylopectin. *Carbohydrate Research*, 102(1), 321-327.
- Tester, R. F., & Debon, S. J. (2000). Annealing of starch—a review. *International journal of biological macromolecules*, 27(1), 1-12.
- Tester, R. F., Karkalas, J., & Qi, X. (2004). Starch—composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, 39(2), 151-165.
- Thomas, D. J., & Atwell, W.A. (1999). Special topic-Starch. *American Association of Cereal Chemistry*. 1-35.
- Vandeputte, G. E., Vermeulen, R., Geeroms, J., & Delcour, J. A. (2003). Rice starches. III. Structural aspects provide insight in amylopectin retrogradation properties and gel texture. *Journal of Cereal Science*, 38(1), 61-68.
- Vermeulen, R., Derycke, V., Delcour, J. A., Goderis, B., Reynaers, H., & Koch, M. H. (2006). Structural transformations during gelatinization of starches in limited water: combined wide- and small-angle X-ray scattering study. *Biomacromolecules*, 7(4), 1231-1238.

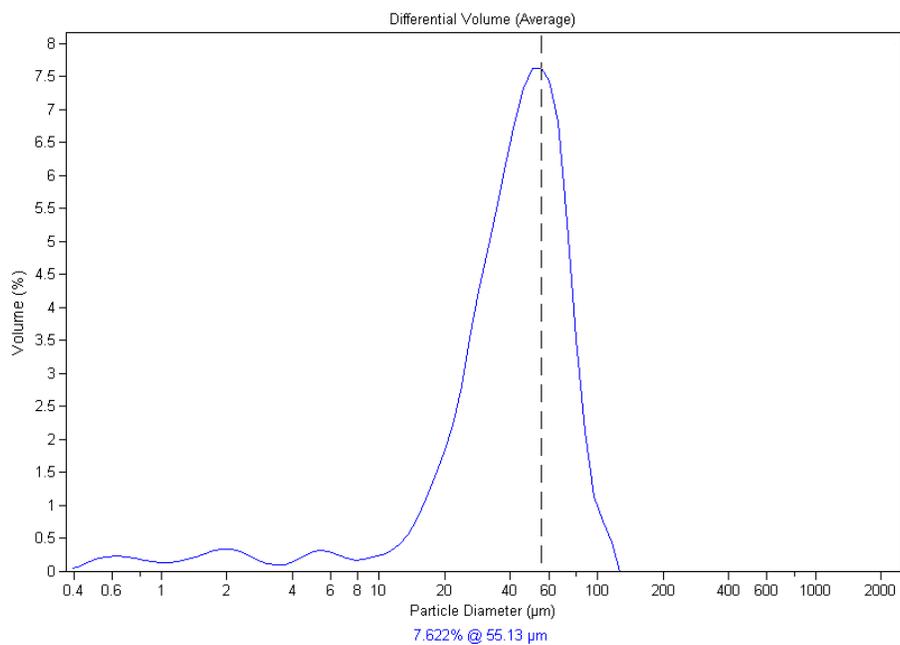
- Wang, S., Wang, J., Zhang, W., Li, C., Yu, J., & Wang, S. (2015). Molecular order and functional properties of starches from three waxy wheat varieties grown in China. *Food chemistry*, *181*, 43-50.
- Wang, Y. J., & Wang, L. (2002). Structures of four waxy rice starches in relation to thermal, pasting, and textural properties. *Cereal Chemistry*, *79*(2), 252-256.
- Waterschoot, J., Gomand, S. V., Fierens, E., & Delcour, J. A. (2015). Starch blends and their physicochemical properties. *Starch- Stärke*, *67*(1-2), 1-13.
- Waterschoot, J., Gomand, S. V., Delcour, J. A., & Goderis, B. (2015). Direct evidence for the non-additive gelatinization in binary starch blends: A case study on potato starch mixed with rice or maize starches. *Food Hydrocolloids*, *50*, 137-144.
- Waterschoot, J., Gomand, S. V., Willebrords, J. K., Fierens, E., & Delcour, J. A. (2014). Pasting properties of blends of potato, rice and maize starches. *Food Hydrocolloids*, *41*, 298-308.
- Wojtasz, J., Carlstedt, J., Fyhr, P., y Kocherbitov, V. (2015). Hydration and swelling of amorphous starch microspheres. *Carbohydrate Polimers*. *135*, 255-233
- Yao, Y., Zhang, J., & Ding, X. (2003). Retrogradation of starch mixtures containing rice starch. *Journal of food science*, *68*(1), 260-265.
- Yun, S. H., & Matheson, N. K. (1990). Estimation of amylose content of starches after precipitation of amylopectin by concanavalin- a. *Starch- Stärke*, *42*(8), 302-305.
- Zhang, Y., Gu, Z., Hong, Y., Li, Z., & Cheng, L. (2011). Pasting and rheologic properties of potato starch and maize starch mixtures. *Starch- Stärke*, *63*(1), 11-16.
- Zhou, X., Baik, B. K., Wang, R., & Lim, S. T. (2010). Retrogradation of waxy and normal corn starch gels by temperature cycling. *Journal of cereal science*, *51*(1), 57-65.

10 ANEXOS

Anexo 1. Determinación del tamaño y distribución de gránulos de almidones nativos

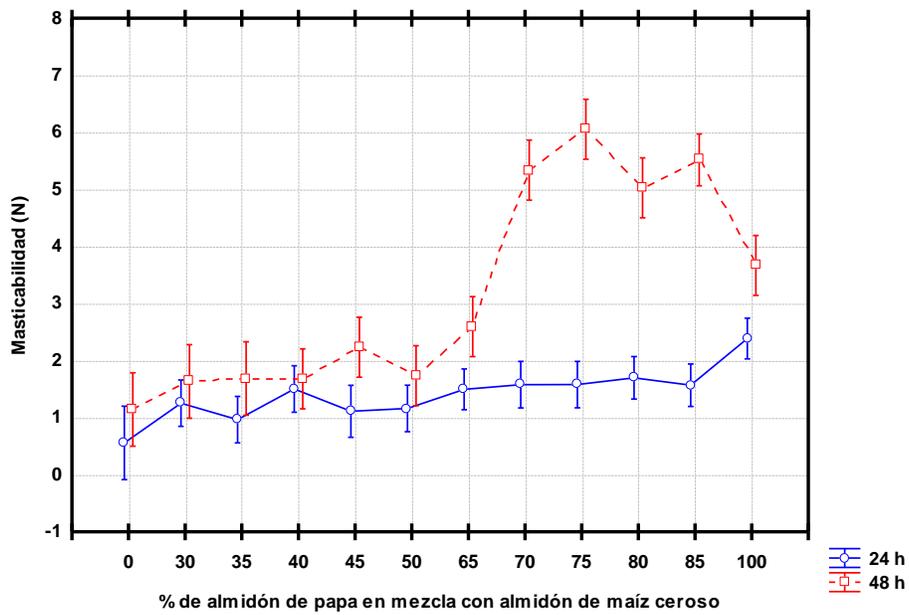
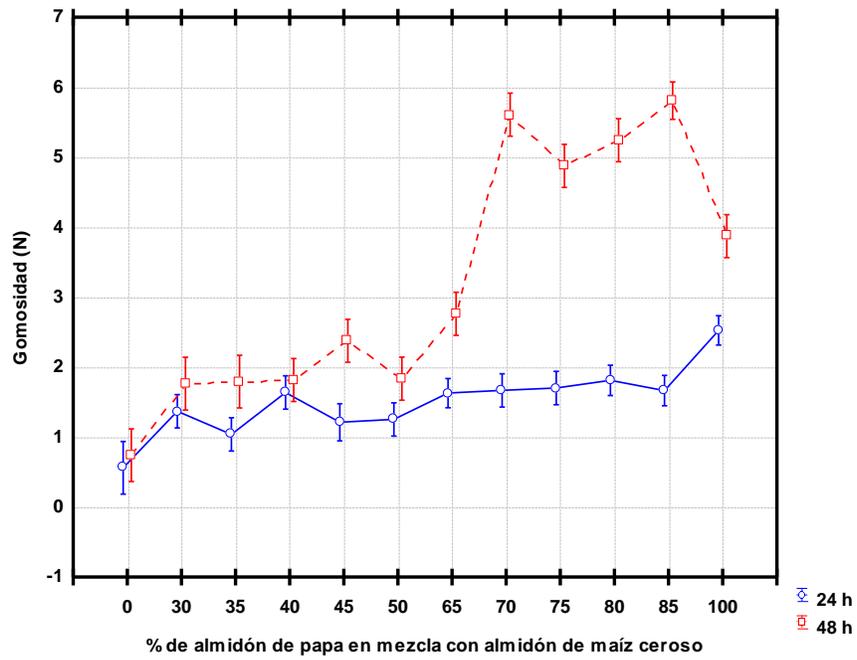


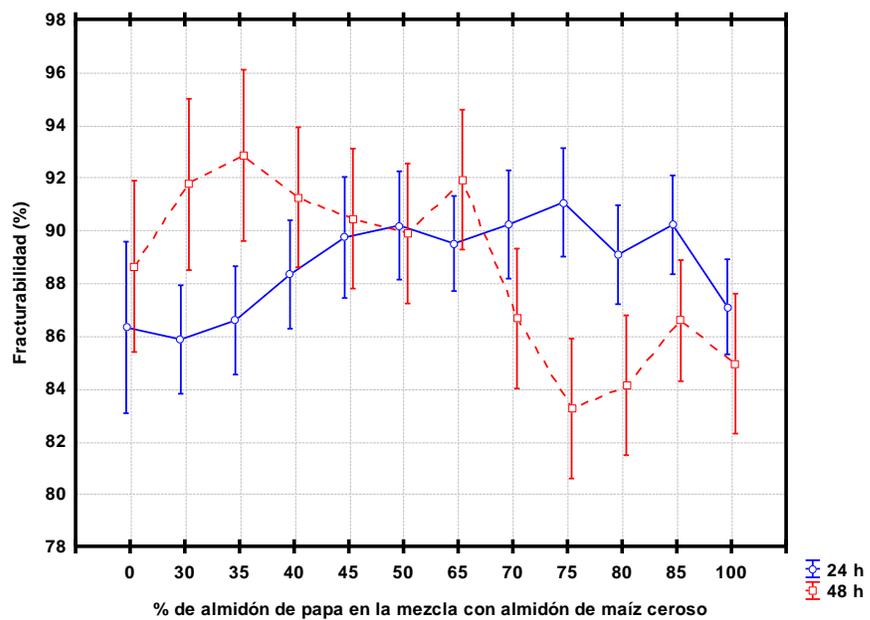
a) Almidón de maíz ceroso



b) Almidón de papa

Anexo 2. Parámetros secundarios de geles de las mezclas de almidón ceroso y almidón de papa obtenidos por Análisis de Perfil de Textura (Barras verticales indican un 0.95 de intervalo de confianza)





Anexo 4. Constancia de asistencia a congreso AMIDIQ en Mayo, 2016.



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



AMIDIQ

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.

Nuevas tecnologías y tendencias en la Ingeniería Química

Otorga el presente

RECONOCIMIENTO

a:

IVONNE HERNÁNDEZ RAMÍREZ, JAVIER CASTRO ROSAS, REYNA NALLELY FALFÁN CORTÉS, ESMERALDA RANGEL VARGAS, MARIA LUISA RODRÍGUEZ MARÍN, OTILIO A. ACEVEDO SANDOVAL Y CARLOS ALBERTO GÓMEZ ALDAPA

Por la presentación del trabajo:

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS Y COLOIDALES DE MEZCLAS DE ALMIDÓN

Título: Quetzalcóatl

Diseño: Aurelio Agustín Rojas Robledo, Pintor

Ejecución: Raúl Solís Medina, Escultor

Colaboradores: Macedonio López, Beatriz Adriana Rodríguez Andrade, Cecilia Rangel Mexicano, Dulce María Elizabeth Contreras Orduña, Alejandro Lemus Ortiz

Fecha: 24 de Agosto de 2015

Mural ubicado en la Unidad de Convivencia Estudiantil del Campus II del Instituto Tecnológico de Celaya

XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ

Puerto Vallarta, Jalisco, México, del 3 al 6 de mayo de 2016


Dr. Mauricio Sales Cruz
PRESIDENTE DE AMIDIQ


Dr. Pedro Alberto Quintana Hernandez
PRESIDENTE DEL COMITÉ ORGANIZADOR


Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO