

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CÓRDOBA
Facultad de Ciencias Químicas

**CARACTERIZACIÓN DE ALMIDONES DE MAÍZ: NATIVO Y
MODIFICADOS**

**Tesis de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Católica de Córdoba
conforme a los requisitos para obtener el título de Magister en Tecnología de
Alimentos**

por

MARÍA SILVANA LISI

TUCUMÁN

2012

Director del Trabajo Final

Dr. Gabriel Raya Tonetti

Gte. Corporativo de Vinculación Tecnológica de Arcor

Comisión de Trabajo Final

Magter. Marisa Cordi

Mter. Graciela Pagani

Mter. Adriana Beatriz Welter

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todas las personas que hicieron posible la realización de esta Tesis:

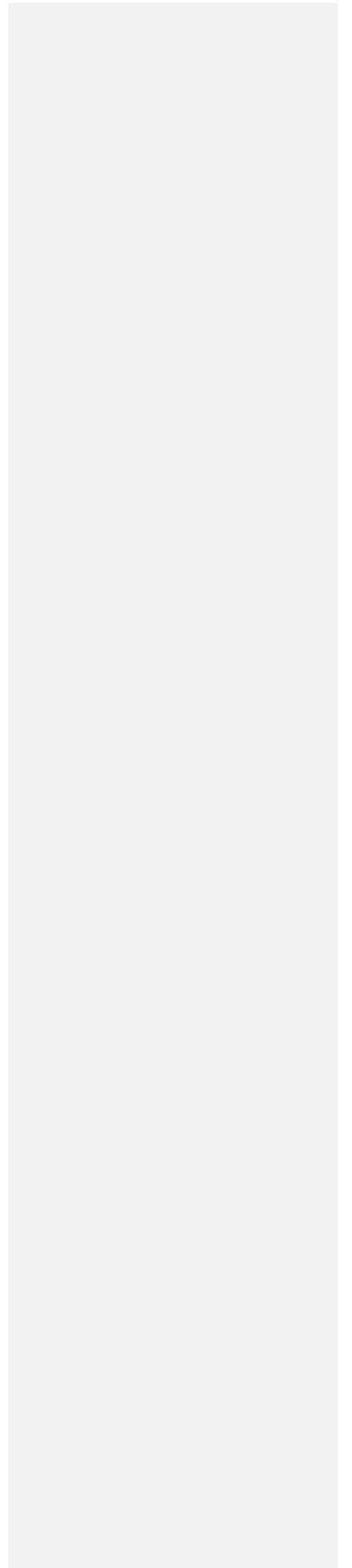
- Al Grupo Arcor por darme la oportunidad de cursar la Maestría en Tecnología de Alimentos y poder realizar este Trabajo Final.
- A mi esposo, por todo el apoyo brindado, por entender mis ausencias y por el tiempo cedido para este emprendimiento.
- A mi familia, especialmente a mis padres, por su infinita paciencia, su inagotable apoyo en este proyecto y por acompañarme en mis logros y tropiezos.
- Al Dr. Gabriel Raya Tonetti, mi director de Tesis, por su incondicionalidad y calidez. Por sus apreciados y relevantes aportes, críticas, comentarios y sugerencias durante el desarrollo de esta investigación.
- Al Ing. Rolando Ciancaglini, por confiar en mí y haberme brindado esta oportunidad; le agradezco también el haberme permitido llevar a cabo este trabajo de investigación en el laboratorio de Planta de Molienda Húmeda de Maíz.
- A mis compañeros de trabajo, especialmente a Mariano Nieva por su aporte desinteresado a este proyecto.
- Al CIDCA, principalmente a la Dra. Alejandra García, por haberme ayudado con los análisis e interpretación de los resultados de textura y reología.

ÍNDICE GENERAL

Lista de Abreviaturas	ix
Lista de Figuras	xi
Lista de Tablas	xv
Resumen	xvi
Summary	xviii
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES	3
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN	18
4. OBJETIVOS	
4.1- General	19
4.2- Específicos	19
5. MATERIALES Y MÉTODOS	
5.1- Tipo de estudio	20
5.2- Muestras	20
5.3- Equipos de Análisis	20
5.4- Ensayos	
5.4.1. Distribución del tamaño de los gránulos de almidón	21
5.4.2. Caracterización química: contenido de proteínas y ceniza	21
5.4.3. Perfiles de Viscosidad Brabender:	
5.4.3 a. Perfil de viscosidad en condiciones normales (pH 5.5)	22
5.4.3 b. Perfil de viscosidad en medios ácidos (pH 4)	22
5.4.3 c. Perfil de viscosidad en presencia de otros Ingredientes	23
5.4.4. Análisis de textura de las pastas	23
5.4.5. Comportamiento reológico	24

5.5- Análisis Estadístico	27
6. RESULTADOS	
6.1- Distribución del tamaño de los gránulos de almidón	28
6.2 - Caracterización química: contenido de proteínas y ceniza	31
6.3 - Perfiles de viscosidad Brabender:	
6.3.1- Curva teórica de viscosidad Brabender	32
6.3.2 – Perfil de viscosidad en condiciones normales (pH 5.5)	34
6.3.3 – Perfil de viscosidad en medio ácido (pH 4)	37
6.3.4 – Perfil de viscosidad a diferentes concentraciones de sacarosa	42
6.3.5 – Perfil de viscosidad a diferentes concentraciones de cloruro de sodio	47
6.4 – Análisis de Textura de las pastas	
6.4.1- Perfil de Textura típico	52
6.4.2- Análisis de textura de las pastas en el tiempo a temperaturas de refrigeración	53
6.4.3 - Análisis de textura de las pastas en el tiempo a temperaturas de congelación	60
6.5 – Comportamiento reológico de las pastas de almidón	
6.5.1 – Medidas reológicas en modo rotacional	62
6.5.2- Medidas reológicas realizadas en modo dinámico	67
7. DISCUSIÓN	72
8. CONCLUSIONES	78
GLOSARIO	83
BIBLIOGRAFÍA	85
ANEXO I: Gelatinización del almidón de maíz	92
ANEXO II: Capítulo IX – CAA – Almidón de Maíz	93
ANEXO III: Capítulo XVIII – CAA – Almidones Modificados	94
ANEXO IV: JECFA – Monographs 11	96

	viii
ANEXO V: Reglamento 21 CFR 172.892	99
ANEXO VI: Planta de Molienda Húmeda de Maíz – Tucumán	101
ANEXO VII: Equipo Brabender	103



LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA: Análisis de varianza

b.s.: Base seca

CAA: Código Alimentario Argentino

CEMCOR: Centro Regional Córdoba

CFR: Code of Federal Regulations

CIDCA: Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos

Da: Dalton

FDA: Food and Drug Administrations

g: Gramos

G': Módulo elástico o de rigidez

G'': Módulo dinámico o viscoso

HCl: Ácido clorhídrico

H₂SO₄: Ácido sulfúrico

He: Helio

Hz. Hertz

INTI: Instituto Nacional de Tecnología Industrial

K: Índice de consistencia

Kg: Kilogramos

ml: Mililitros

m²/cc: Metros cuadrados/ centímetros cúbicos

n: Índice de comportamiento de flujo

N: Newton

Ne: Neón

Pa: Pascal

p/p: Peso/peso

PVC: Policloruro de vinilo

STD: Estándar

x

TPA: Análisis de perfil de textura

UB: Unidades Brabender

μm : Micrómetro

%: Porcentaje

$^{\circ}\text{C}$: Grados Celsius

γ : Velocidad de cizalla

τ : Variación del esfuerzo de corte

η : Viscosidad

LISTA DE FIGURAS

1. Estructura química de la amilosa	4
2. Estructura química de la amilopectina	5
3. Gránulos de almidón presentando cruz de malta	6
4. Granos de almidón gelatinizados, lixiviación de amilosa	7
5. Diagrama de bloques de las operaciones elementales para la producción de almidón nativo y modificado	9
6. Curva acumulativa y de distribución de frecuencia para tamaño de partículas del almidón nativo (AN)	29
7. Curva acumulativa y de distribución de frecuencia para tamaño de partículas del almidón M70 (AM70)	29
8. Curva acumulativa y de distribución de frecuencia para tamaño de partículas del almidón Across SM (AASM)	30
9. Curva acumulativa y de distribución de frecuencia para tamaño de partículas del almidón Acetal 700 (AA700)	30
10. Curva teórica de viscosidad Brabender de un almidón de maíz	33
11. Perfil de viscosidad Brabender de los almidones AN, AM70, AASM y AA700 en condiciones normales (pH5.5)	35
12. Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AN a pH 4 y 5.5	38
13. Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AA700 a pH 4 y 5.5	39
14. Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón	

AASM a pH 4 y 5.5	39
15. Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AM70 a pH 4 y 5.5	40
16. Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AN en presencia de diferentes concentraciones de sacarosa	42
17. Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AA700 en presencia de diferentes concentraciones de sacarosa	43
18. Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AASM en presencia de diferentes concentraciones de sacarosa	43
19. Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AM70 en presencia de diferentes concentraciones de sacarosa	44
20. Curvas de temperatura de inicio de gelatinización de los almidones AN, AM70, AA700 y AASM a diferentes concentraciones de sacarosa	45
21. Curvas de Viscosidad Máxima de los almidones AN, AM70, AA700 y AASM a diferentes concentraciones de sacarosa	46
22. Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AN en presencia de diferentes concentraciones de cloruro de sodio	48
23. Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AA700 en presencia de diferentes concentraciones de cloruro de Sodio	48
24. Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AASM en presencia de diferentes concentraciones de cloruro de Sodio	49

25. Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AM70 en presencia de diferentes concentraciones de cloruro de sodio	49
26. Curvas de temperatura de inicio de gelatinización de los almidones AN, AM70, AA700 y AASM a diferentes concentraciones de cloruro de sodio	50
27. Curvas de Viscosidad Máxima de los almidones AN, AM70, AA700 y AASM a diferentes concentraciones de cloruro de sodio	51
28. Patrón mecánico de una muestra en un ensayo típico de TPA	52
29. Perfiles de textura típicos de pastas de almidón refrigerados luego de 1 día a 4° C: AN, AM70, AASM y AA700	53
30. Evolución de la dureza de las pastas de almidón refrigerados a 4° C: AN, AM70, AASM y AA700	54
31. Evolución de la cohesividad de las pastas de almidón refrigerados a 4° C: AN, AM70, AASM y AM70	55
32. Evolución de la gomosidad de las pastas de almidón refrigerados a 4° C: AN, AA700, AASM y AM70	56
33. Evolución de la adhesividad de las pastas de almidón refrigerados a 4° C: AN, AA700, AASM y AM70	57
34. Evolución de la elasticidad de las pastas de almidón refrigerados a 4° C: AN, AA700, AASM y AM70	58
35. Evolución de la masticabilidad de las pastas de almidón refrigerados a 4° C: AN, AA700, AASM y AM70	59
36. Perfiles de textura típicos de pastas de almidón congeladas a	

-18° C: AN, AA700, AASM y AM70	60
37. Comportamiento reológico de suspensiones de AN gelatinizado. Modo Rotacional	63
38. Comportamiento reológico de suspensiones de AA700 gelatinizado. Modo Rotacional	63
39. Comportamiento reológico de suspensiones de AASM gelatinizado. Modo Rotacional	64
40. Comportamiento reológico de suspensiones de AM70 gelatinizado. Modo Rotacional	64
41. Curvas típicas obtenidas para los barridos de esfuerzo de suspensiones de almidón AASM gelatinizadas	67
42. Curvas típicas obtenidas para los barridos de esfuerzo de suspensiones de AN gelatinizadas a los efectos de determinar el rango viscoelástico lineal	68
43. Curvas típicas obtenidas para los barridos de esfuerzo de suspensiones de AA700 gelatinizadas a los efectos de determinar el rango viscoelástico lineal	69
44. Curvas típicas obtenidas para los barridos de frecuencia (espectros mecánicos) de suspensiones de AN gelatinizadas	69
45. Curvas típicas obtenidas para los barridos de frecuencia (espectros mecánicos) de suspensiones de almidón AA700 Gelatinizadas	70

LISTA DE TABLAS

I. Valores estadísticos de distribución de tamaño de partículas	28
II. Valores de ceniza y proteínas encontrados en los diferentes almidones analizados	31
III. Valores de temperatura medidos al inicio de la gelatinización (A) encontrados en los diferentes almidones analizados a pH 5.5	36
IV. Valores de Viscosidad Brabender encontrados en los diferentes almidones analizados a pH 5.5	37
V. Valores de temperatura medidos al inicio de la gelatinización (A) encontrados en los diferentes almidones analizados a pH 4	40
VI. Valores de Viscosidad Brabender encontrados en los diferentes almidones analizados a pH 4	41
VII. Parámetros obtenidos a partir del ensayo de TPA de pastas de almidón congeladas a -18° C: AN, AA700, AASM y AM70	61
VIII. Comportamiento reológico de suspensiones de almidón nativo y modificados gelatinizados	65
IX. Modelado de las curvas de comportamiento de flujo de suspensiones de AN, AA700 y AASM al 4%	66
X. Espectros mecánicos de suspensiones de AN y AA700 gelatinizado al 4%: modelado de las curvas de módulo elástico y viscoso	71

RESUMEN

El almidón es un carbohidrato importante a nivel mundial debido a su amplio uso en la industria de alimentos, agroquímica, farmacéutica, entre otras. El estudio y la evaluación de las características fisicoquímicas y de las propiedades funcionales de los almidones producidos por Arcor son necesarios para poder sugerir posibles usos y aplicaciones industriales de los mismos. Se utilizó para ello muestras de almidón de maíz nativo (AN) y tres almidones modificados (AA700, AM70 y AASM). Mediante Interferometría láser se observó que las modificaciones químicas no afectaron significativamente el tamaño promedio del grano de almidón (13 -16 μm). Los valores de ceniza de los almidones modificados resultaron notablemente mayores a los del AN, mientras que en los valores de proteínas se encontró un efecto contrario. Ambos parámetros se encuentran dentro de los límites especificados por el CAA. A pH 5.5 el AA700 presentó la menor temperatura inicial de gelatinización; el pico de máxima viscosidad se redujo para el AM70 y se incrementó para el AA700 con respecto al AN. A pH 4 la fragilidad de los granos de almidón aumentó en el caso de los AN y A700, mientras que el AASM presentó la mayor estabilidad durante la cocción. Para todos los almidones estudiados se observó que la adición de sacarosa en concentraciones crecientes, aumentó la temperatura de gelatinización y el pico de viscosidad máxima. Un efecto similar se observó con la adición de cloruro de sodio. De los ensayos de TPA a temperatura de refrigeración (4°C), se observó una alta tendencia de las pastas de AN a retrogradar, lo que se evidenció por la sinéresis y la dureza de los geles. Sus pastas también resultaron las más elásticas. A temperatura de congelación (-18°C), las pastas de AN fueron las de mayor dureza, gomosidad y masticabilidad, mientras que las de AA700 presentaron los valores más altos de cohesividad y adhesividad. A esta temperatura las pastas de AASM resultaron ser las más elásticas. A partir de ensayos reológicos rotacionales se determinó que las suspensiones de los AN, AA700 y AASM exhibieron un comportamiento pseudoplástico ($n < 1$), mientras que el AM70, presentó un comportamiento típicamente Newtoniano. En los AN y AA700 se observó un

comportamiento tixotrópico, mientras que AASM presentó un leve carácter reopéctico. En los espectros mecánicos mediante ensayos dinámicos AASM presentó un comportamiento típico de solución, las suspensiones de AN presentaron un comportamiento típico de gel débil exhibiendo valores de G' significativamente mayores que los de G'' , mientras que las de AA700 presentaron un comportamiento típico de un fluido viscoso ya que $G'' > G'$.

SUMMARY

Starch is the major global carbohydrate due to its broad applications in food, agrochemical and pharmaceutical industries, among others. The study and evaluation of the physicochemical characteristics and the functional properties of the starch produced by Arcor, are necessary in order to suggest possible uses and industrial applications thereof. Native corn starch sample was used for this purpose as well as three modified starches (AA700, AM70 y AASM). Through Laser Interferometry, it was observed that chemical modifications did not affect significantly the average size of corn starch grains. Ash values of modified starches were significantly greater than those in AN, while in proteins value the opposite effect was found. Both parameters are within the limits specified by CAA. At pH 5.5, AA700 showed the lowest initial gelatinization temperature; the maximum viscosity peak was reduced for AM70 and was increased for AA700 with respect to AN. In the case of AN and AA700, at pH 4, the fragility of the starch grains increased, while AASM had the highest stability during cooking. In all the starches that were studied, it was observed that the addition of increasing concentrations of sucrose increased the gelatinization temperature and the maximum viscosity peak. A similar effect was observed with the addition of sodium chloride. During TPA tests, at 40 C cooling temperature, AN pastes showed a high tendency to retrograde, which was evidenced by syneresis and hardness of the gels. Its pastes were also the most elastic ones. At freezing temperature, -18°C, AN pastes were the highest as regards hardness, gumminess and chewiness, while AA700 showed the highest values in cohesiveness and adhesiveness. At this temperature AASM pastes were the most elastic. From rotational rheological tests, it was determined that slurry of the AN, AA700 and AASM showed a pseudoplastic behavior, while AM70 showed a typical Newtonian behavior. In AN and AA700 a tixotropic behavior was observed, while AASM showed a slight rheopectic character. In the mechanical spectra through dynamic tests, AASM showed a typical behavior of solution, suspensions of AN showed a typical behavior of weak gel, showing G'

values which were significantly higher than those of G'' , while those of AA700 showed a typical behavior of a viscous fluid, since $G' > G''$.

CAPÍTULO N° 1: INTRODUCCIÓN

El almidón es el carbohidrato más abundante en la naturaleza, es sintetizado durante la fotosíntesis y almacenado en los amiloplastos de la células vegetales. El almidón es un gránulo parcialmente cristalino e insoluble en agua a temperatura ambiente. Se lo denomina almidón nativo cuando es extraído sin sufrir ningún tipo de alteración química en su estructura.

Por la amplia gama de posibilidades que ofrecen los almidones en los productos alimenticios modernos, se han convertido desde hace varios años en objeto de una vasta investigación científica en el mundo. Los almidones se utilizan en la industria alimentaria para fabricar productos tales como: postres, pudines, rellenos de tortas, bizcochos, caramelos, gomas dulces y chicles. Los almidones también se usan a escala industrial en papel, adhesivos, bioempaques, floculantes, etc..

La utilización del almidón como componente alimentario se basa además de sus propiedades funcionales, en sus propiedades de interacción con el agua, especialmente en la capacidad de formación de geles. Sin embargo, el almidón tal como se encuentra en la naturaleza no se comporta igual en todas las situaciones que pueden presentarse en los procesos de fabricación de alimentos. Concretamente presenta problemas en alimentos ácidos o cuando éstos deben calentarse o congelarse, inconvenientes que pueden obviarse en cierto grado modificándolo químicamente.

La estructura nativa del almidón puede ser menos eficiente debido a que las condiciones del proceso (ejemplo: temperatura, pH y presión) reducen su uso en otras aplicaciones industriales, debido a la baja resistencia a esfuerzos de corte, descomposición térmica, alto nivel de retrogradación y sinéresis.

Las limitaciones anteriores se pueden superar modificando la estructura nativa por métodos químicos, físicos y/o enzimáticos (Fleche, 1985), dando como resultado un almidón modificado. Arcor, en su planta de Molienda Húmeda de maíz, produce almidones modificados tales como: M70, Across SM y Acetal 700.

Las propiedades más importantes a considerar para determinar la utilización del almidón en la elaboración de alimentos y otras aplicaciones industriales incluyen las fisicoquímicas: gelatinización y retrogradación; y las funcionales: solubilidad, hinchamiento, absorción de agua, sinéresis y comportamiento reológico de sus pastas y geles (Wang; White, 1994b).

Por esta razón conocer en profundidad las propiedades y características de nuestros almidones, no sólo resulta importante desde el punto de vista productivo, sino que esta información nos brindará también un gran potencial para buscar nuevas aplicaciones para nuestros productos.

CAPÍTULO N° 2: MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

DESCRIPCIÓN DEL ALMIDÓN, SU PROCESO DE EXTRACCIÓN Y SUS

MODIFICACIONES

El almidón

Es un polisacárido de reserva energética de los vegetales y se localiza principalmente en raíces, tubérculos, frutas y semillas. En los tejidos vegetales se presenta en entidades discretas, semicristalinas, las cuales reciben el nombre de gránulos. El tamaño, forma y estructura de los gránulos difieren substancialmente con la fuente botánica. Su forma es variada: esféricos o con forma de discos para los de trigo, poliédricos en arroz y maíz, con forma de ostras irregulares en papa, filamentosos en almidón de maíz de alto contenido de amilosa, etc. (Whistler, 1984).

El almidón está compuesto fundamentalmente por dos polímeros de glucosa: amilosa y amilopectina. Los gránulos también contienen trazas de otros constituyentes como lípidos polares, nitrógeno y fósforo, en forma de fosfolípidos, que, en muchas ocasiones, juegan un rol importante en las propiedades funcionales del almidón (Belitz, 1997). La relación amilosa/amilopectina y su organización física dentro de la estructura granular, le confieren a los almidones propiedades fisicoquímicas y funcionales características (Bello-Pérez, 1995).

La amilosa (Figura N° 1) se compone principalmente de cadenas de restos de α -D-glucopiranosilo unidas por enlaces α -(1 \rightarrow 4). Aunque se admite que se trata de un polímero lineal, existe una pequeña proporción de ramificaciones por enlaces α -(1 \rightarrow 6) (Thomas y Atwell, 1999). El tamaño molecular varía entre 1×10^5 y 1×10^6 Da y puede contener entre 500 y 6000 unidades de glucosa. La naturaleza lineal y de gran longitud le confieren a la amilosa algunas propiedades únicas, como por ejemplo su capacidad para formar complejos con yodo, alcoholes o ácidos orgánicos y su tendencia a asociarse consigo misma, precipitando de la solución. Cuando se enfría,

la amilosa presenta una fuerte tendencia a la retrogradación, donde cristaliza formando geles de almidón, aumentando así la viscosidad de la solución.

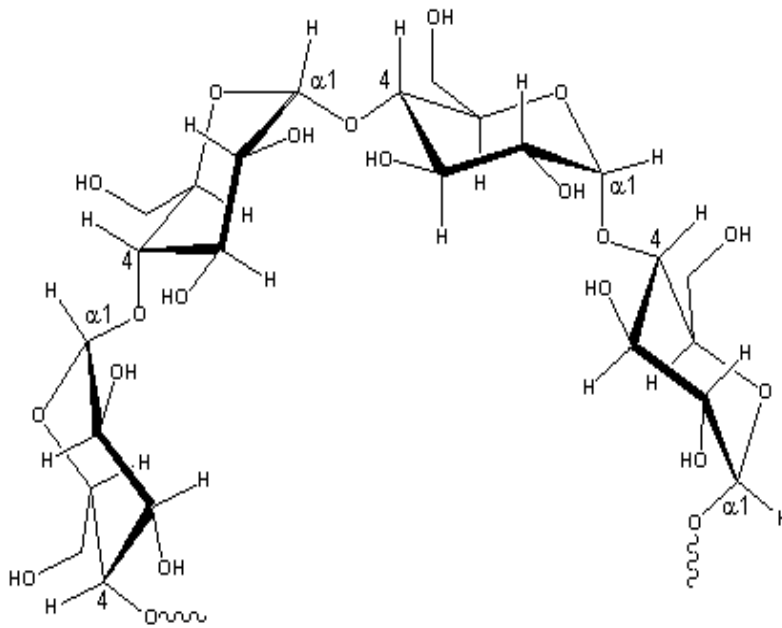


Figura N° 1: Estructura química de la amilosa

La amilopectina (Figura N° 2) está formada por α -D-glucosa, concatenada fundamentalmente por enlaces α -(1 \rightarrow 4). Está mucho más ramificada que la amilosa, con un 4-5% de enlaces α -(1 \rightarrow 6). Se encuentra en una proporción de 70-80% y en ciertos casos alcanza niveles de hasta 98-99%, dependiendo de la fuente botánica del almidón (Zobel, 1988). Su estructura y proporción en el almidón contribuyen notablemente a las propiedades funcionales del mismo (Bello-Pérez y col., 2002). El peso molecular es del orden de 10^8 Da, con aproximadamente 600000 restos de glucosa y se encuentra ramificada al azar. Posee una alta viscosidad intrínseca debido a su estructura ramificada y su alto peso molecular. Por calentamiento en agua, proporciona soluciones claras y de alta viscosidad, que son además filamentosas y cohesivas. Sus soluciones no tienen casi tendencia a la retrogradación,

tampoco presentan envejecimiento ni formación de gel, aunque la concentración de las mismas sea muy elevada.

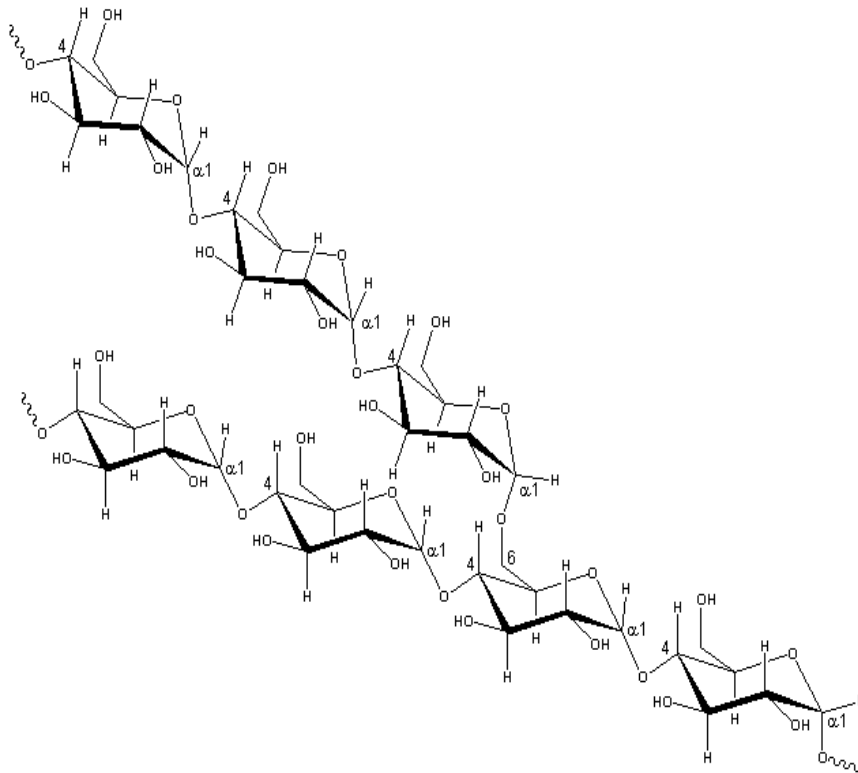


Figura N° 2: Estructura química de la amilopectina

Los gránulos de almidón son anisotrópicos debido a la presencia de regiones cristalinas en una masa predominantemente amorfa, dando como resultado el fenómeno de doble refringencia o birrefringencia y que a la luz polarizada se evidencie como una cruz de malta (Katz y col., 1993), (Figura N° 3).

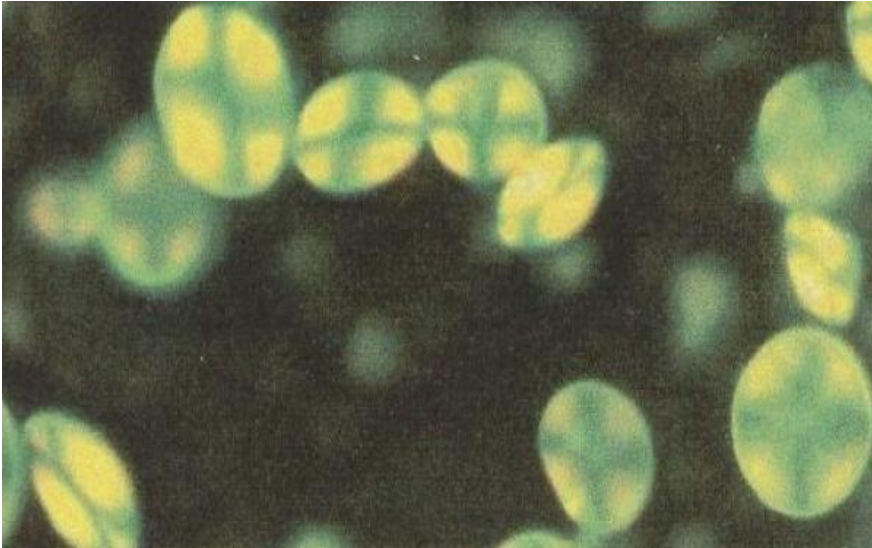


Figura N° 3: Gránulos de almidón presentando cruz de malta

Fuente: Charlotte, 1996.

La región cristalina está formada por cadenas de racimos de la amilopectina mientras que la región amorfa por puntos ramificados de la amilopectina y por la amilosa (Zobel, 1988). La región cristalina ha sido la más estudiada, además la estructura de los gránulos de almidón y el arreglo de sus componentes permiten explicar las propiedades fisicoquímicas y funcionales, como así también la digestibilidad de los diferentes almidones.

Modificación del almidón

En la industria de alimentos los almidones se han usado ampliamente como agentes espesantes o estabilizantes para proveer a los productos propiedades tales como textura y apariencia (Saartrat y col., 2005). Sin embargo, los almidones nativos pueden no ser adecuados para el desarrollo de determinados productos. Una alternativa para mejorar las propiedades y ampliar el uso de este polisacárido consiste en la modificación del almidón mediante métodos químicos o físicos. La modificación física se realiza mediante calor y humedad (pregelatinización), mientras que los métodos químicos involucran la introducción de grupos funcionales a partir

de reacciones de derivatización (eterificación, esterificación, entrecruzamiento, etc.) o de descomposición (hidrólisis ácida o enzimática u oxidación) (Singh y col., 2007; Wursburg, 1986). El estudio y la evaluación de los efectos de las modificaciones sobre la estructura de los gránulos de almidón es necesaria para determinar las propiedades funcionales y desarrollar así almidones con determinadas propiedades específicas.

Gelatinización

Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría, pero se hinchan cuando se calientan en un medio acuoso. Inicialmente el hinchamiento es reversible y las propiedades ópticas del gránulo no se pierden; sin embargo cuando se alcanza una cierta temperatura, el hinchamiento llega a ser irreversible afectando la estructura del gránulo (ver anexo I). Este proceso es conocido como gelatinización y ocurre en un intervalo de temperatura, ya que los gránulos presentan diferente resistencia debido a su composición y grado de cristalinidad. La gelatinización es un proceso endotérmico que va acompañada de la lixiviación de la amilosa y pérdida de la birrefringencia del gránulo. Al final de este fenómeno se genera una pasta en la que existen cadenas de amilosa de bajo peso molecular altamente hidratadas que rodean a los restos de los gránulos, también hidratados, tal como se indica en la figura N° 4.

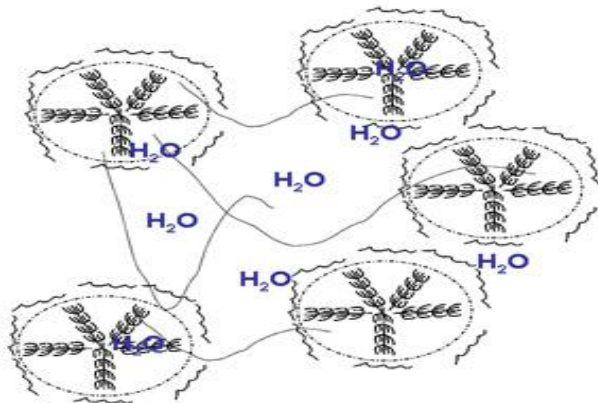


Figura N° 4: Granos de almidón gelatinizados, lixiviación de amilosa.

Fuente: Internet [<http://cdavies.wordpress.com/2006/10/05/starch/>]

La intensidad de la gelatinización depende de la fuente botánica de la que proviene el almidón, del contenido de humedad de la muestra y de ciertas condiciones experimentales tales como pH, presencia de sólidos, etc. (Huang y Rooney, 2001).

Retrogradación

Varios autores consideran que los geles están compuestos por una matriz de amilosa que contiene gránulos gelatinizados compuestos mayoritariamente por amilopectina (Ring y col., 1987 y 1983; Miller y col., 1973 y Ott y Hester, 1965). El desarrollo de la estructura y cristalinidad de los geles de almidón a corto tiempo está dominado por la gelación y cristalización de la amilosa. Los aumentos en el módulo de elasticidad de los geles durante el almacenamiento están ligados a la cristalización de la amilopectina, aumentando la rigidez de los gránulos y reforzando la matriz de amilosa (Miles y col., 1985 a). La formación de cristales va acompañada por un aumento gradual en la rigidez y la separación de las fases entre el polímero y solvente (sinéresis). Estos procesos se agrupan bajo el término de retrogradación y afectan la textura, digestibilidad y aceptación por el consumidor de los productos a base de almidón. Dada la relevancia en su aspecto tecnológico estos procesos han sido ampliamente estudiados (Navarro y col., 1995; Ferrero y col., 1993; Biliaderis, 1992; Miles y col., 1985 a y b).

A nivel molecular se caracteriza por una asociación paralela mediante puentes de hidrógeno de las cadenas de amilosa lixiviadas, produciendo una red tridimensional donde quedan los gránulos hinchados, y dentro de éstos la amilopectina recrystaliza, en un arreglo que dependerá del tipo de almidón y la temperatura a la que se almacenan los productos (Farhat y col., 2001). Eventualmente se forman agregados cristalinos, acompañados por un incremento gradual en la rigidez, opacidad en la suspensión y sinéresis (Huang y Rooney, 2001; Biliaderis, 1992). Cada almidón tiene una tendencia diferente a la retrogradación que está relacionada principalmente con su contenido de amilosa, ya que la amilopectina está más limitada debido a que sus ramificaciones impiden la formación de puentes de

hidrógeno entre cadenas adyacentes. Las fracciones de amilosa o las secciones lineales de amilopectina que retrogradan, forman zonas con una organización cristalina muy rígida, que requiere de una alta energía para que el almidón gelatinice.

Proceso de extracción del almidón:

El almidón es extraído mediante el proceso de molienda húmeda del maíz, el cual se resume a continuación:

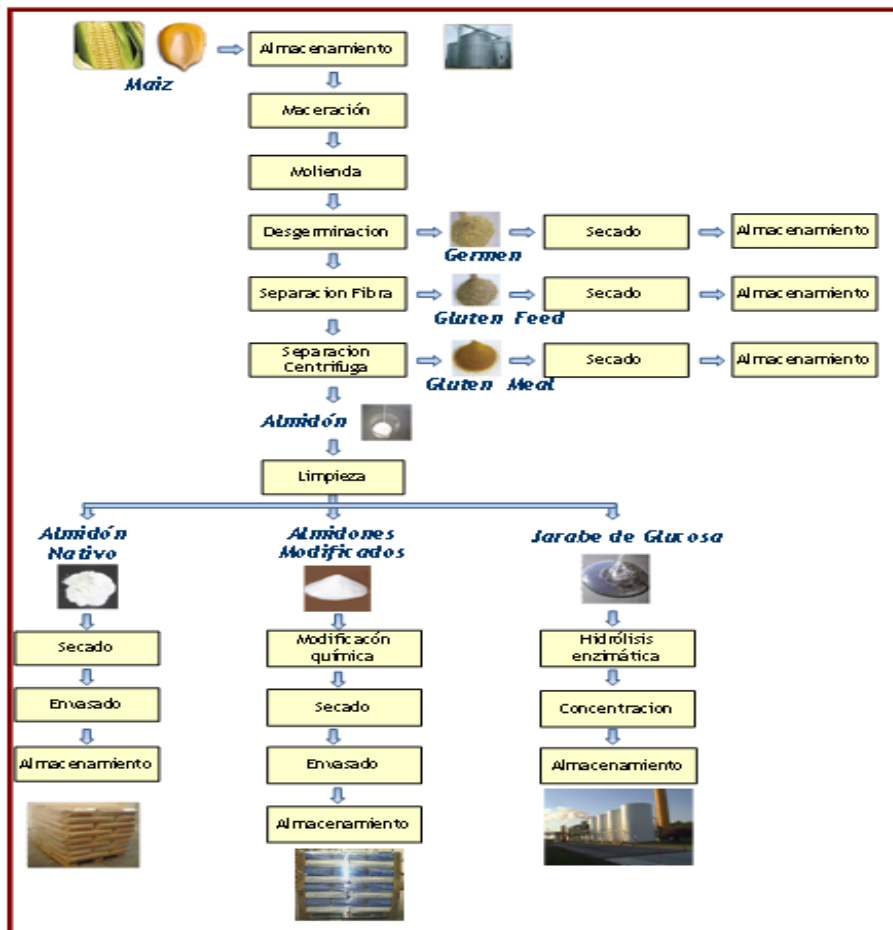


Figura Nº 5: Diagrama de bloques de las operaciones elementales para la producción de almidón nativo y modificado

- La primera etapa del proceso es la inspección y limpieza, destinada a eliminar los materiales extraños que acompañan al maíz. Posteriormente, el cereal limpio se macera con agua azufrada a 50° C en tanques de acero inoxidable durante 35 a 40 horas. En esta etapa la humedad del grano se incrementa del 15 al 45 %. Asimismo se debilitan los enlaces del gluten.
- Posteriormente el grano macerado se tritura groseramente para despegar el germen de los otros constituyentes. El resultante de la molienda, suspendido en una corriente de agua, se hace pasar por hidrociclones donde se separa el germen. Éste se destina posteriormente a la extracción de aceite.
- El almidón, gluten y fibra contenidos en la suspensión son sometidos a una molienda fina. Por sus características, la fibra es menos afectada por la molienda y puede ser separada mediante tamizado. Este subproducto se conoce como gluten feed y se destina a la producción de alimentos balanceados para alimentación animal.
- El gluten y almidón que permanecen en la corriente de agua presentan diferente densidad, lo que permite separarlos mediante centrifugación. El gluten, o gluten meal separado, también se emplea en alimentación animal (Zajac, 1989).
- El almidón, se purifica, se seca y se comercializa como almidón nativo o bien puede ser sometido a procesos de modificación posteriores (Wurzberg, 1986).

Las modificaciones químicas realizadas sobre el almidón nativo, en Planta de Molienda Húmeda de Maíz en Tucumán, se resumen a continuación:

Modificación Ácida (M70): este procedimiento fue el primer método usado comercialmente para reducir la viscosidad de las pastas de almidón. Fue patentado por Duryea en U.S y Bellmas en Alemania.

Para lograr esta modificación, una suspensión de almidón (lechada de almidón) es agitada mientras se le adiciona lentamente un ácido mineral concentrado (HCl ó H₂SO₄). La suspensión luego es calentada a 50°C para activar la reacción. Cuando la

viscosidad deseada es alcanzada, el ácido remanente es neutralizado y la suspensión es posteriormente separada por filtración y finalmente secada.

Derivatización: Ésteres de almidón – Almidón Acetilado (Acetal 700): la acetilación es uno de los métodos más comunes de modificación de almidones en la práctica comercial. El almidón acetilado es preparado mediante la adición lenta de anhídrido acético o acetato de vinilo a una suspensión de almidón (lechada de almidón), manteniendo el pH de la misma entre 7.5 a 9 por la adición constante de una solución diluída de hidróxido de sodio. Posteriormente se ajusta el pH final de la suspensión y luego la misma es lavada para eliminar los remanentes de la reacción. El almidón acetilado es recuperado luego por centrifugación y secado. (Wurzberg, 1960)

Entrecruzamiento: los almidones entrecruzados son elaborados mediante la adición de un agente entrecruzante (oxicloruro de fósforo, epiclorhidrina ó trimetafosfato de sodio) sobre una suspensión de almidón a pH alcalino (8 – 12), en presencia de pequeñas cantidades de sales (cloruro de sodio o sulfato de sodio). Esta reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente. Finalmente la suspensión de almidón es neutralizada y lavada. El almidón es recuperado luego por centrifugación y secado. (Felton y Schopmeyer, 1943)

El almidón **Across SM** es un almidón doblemente modificado, donde se combina el entrecruzamiento con la reacción de acetilación.

REQUISITOS REGLAMENTARIOS

A- NACIONALES

Los requisitos reglamentarios que se aplican para **almidón nativo de maíz** se encuentran en el capítulo IX de Alimentos Farináceos-Cereales, Harinas y Derivados del CAA. Ver anexo II. En el Artículo 674 – (Dec 112, 12.1.76), se establece que: “Con la denominación de Almidón o Fécula (según corresponda), se entiende la materia

orgánica que en forma de gránulos se encuentran en los corpúsculos especiales incluidos en el protoplasma de células vegetales en la etapa de la maduración.

La denominación de Almidón corresponderá a los gránulos que se encuentran en los órganos aéreos de las plantas, y la de Fécula, a los que se encuentran en las partes subterráneas (raíces, tubérculos, rizomas)''.

En este artículo se establece que el almidón y la fécula deberán cumplimentar las siguientes condiciones:

- a) Por hidrólisis total o enzimática deberán producir dextrosa como único glúcido.
 - b) La morfología de los gránulos será variable de acuerdo al vegetal de origen y al examen microscópico con luz polarizada; presentarán la birrefringencia típica.
 - c) Se presentarán en forma de polvo fino o grumos friables.
 - d) Humedad a 100°-105°C, Máx: 15%
 - e) Cenizas a 500°-550°C, Máx: 0,5%
 - f) Nitrógeno total (en N), Máx: 0,15%
 - g) Grasas, Máx: 0,15%
 - h) Celulosa, Máx: 0,30%
 - i) Acidez (en ml.sol. 0,1 N), Máx: 5,00%
 - j) Anhídrido sulfuroso total, Máx: 80 mg/kg (80 ppm)
- Arsénico (como As), Máx: 3 mg/kg (3 ppm)
- Plomo (como Pb), Máx: 5 mg/kg (5 ppm)
- Metales pesados, como Pb, Máx: 40 mg/kg (40 ppm)
- Como excepción queda permitido para las féculas un contenido de humedad de hasta el 18,0%.

Para los **almidones modificados**, se aplican los requisitos reglamentarios descritos en el capítulo XVIII de Aditivos Alimentarios del CAA. Ver anexo III. En el artículo 1398, punto 23.1 (Res 101, 8.8.75), se establece lo siguiente: "Se presentarán

en forma de polvo, grumos o laminillas friables; de color blanco o casi blanco; sin olor ni sabor; insolubles en alcohol, éter, cloroformo

Las formas no gelificadas son prácticamente insolubles en agua, pero las demás la absorben cuando se encuentran en suspensión acuosa fría y gelifican cuando se calientan entre 45° y 80°C".

Los almidones modificados cumplimentarán las siguientes condiciones:

- a) Humedad a 100-105°C: almidones, máx: 15,0%; féculas, máx: 21,0%
- b) cenizas a 500-550°C , máx: 2,0%
- c) N total x 6,25, máx 0,5%
- d) Grasas (extrac. CCl₄) máx 0,15%
- e) Anhídrido sulfuroso total, máx 80 mg/kg
- f) Residuos de los agentes de tratamiento en las cantidades que se establecen en cada caso.

De acuerdo a éste artículo, los almidones podrán ser modificados por algunos de los tratamientos siguientes:

1. Por medio del HCl y/o H₂SO₄

2. Blanqueado por uno o más de los siguientes:

- a) 0,45% máx de oxígeno activo procedente de peróxido de hidrógeno o ácido peracético
- b) Persulfato de amonio, máx 0,075% y bióxido de azufre, máx 0,05%
- c) Cloro como hipoclorito de sodio, máx 0,819% sobre almidón seco
- d) Permanganato de potasio, máx 0,2%
- e) Clorito de sodio, máx 0,5%. Residuos de manganeso, como Mn), máx 50 ppm

3. Oxidado por:

- a) Cloro como hipoclorito de sodio, máx: 5,5% sobre almidón seco

4. Esterificado por:

- a) Anhídrido acético. Residuo en el almidón modificado, máx: 2,5% de grupos acetilo
- b) Anhídrido adípico, máx: 0,12% y anhídrido acético. Residuo en el almidón modificado, máx: 2,5% de grupos acetilo

c) O-fosfato monosódico. Residuo en el almidón modificado, máx: 0,4% de fosfatos como P

d) Anhídrido octenil-succínico, máx: 3%

e) Anhídrido octenil-succínico, máx: 2% y sulfato de aluminio, máx: 2%

f) Oxiclорuro de fósforo, máx: 0,1%, trimetafosfato de sodio. Residuo en el almidón modificado, máx: 0,04% de fosfatos como P

g) Tripolifosfato de sodio y trimetafosfato de sodio. Residuo en el almidón modificado, máx: 0,4% de fosfatos como P.

5. Eterificado por:

a) Acroleína, máx: 0,6%

b) Epiclorhidrina, máx: 0,3%

c) Epiclorhidrina, máx: 0,1% y óxido de propileno, máx: 10%. Residuo en el almidón modificado, máx: 5 mg por mil de clorhidrinpropileno

d) Oxido de propileno, máx: 25%. Residuo en el almidón modificado, máx: 5 mg por mil.

6. Eterificado y esterificado por:

a) Acroleína, máx: 0,6% y acetato de vinilo, máx: 7,5%. Residuo en el almidón modificado: 2,5% de grupos acetilo

b) Epiclorhidrina, máx: 0,3% y anhídrido acético. Residuo en el almidón modificado, máx: 2,5 de grupos de acetilo

c) Epiclorhidrina, máx: 0,3% y anhídrido succínico, máx: 4%

d) Oxiclорuro de fósforo, máx: 0,1% y óxido de propileno, máx: 10%. Residuo en el almidón modificado: 5 mg por mil de clorhidrinpropileno

7. Eterificado y oxidado por:

Cloro como hipoclorito de sodio, máx: 5,5% sobre almidón seco; oxígeno activo obtenido de peróxido de hidrógeno, máx: 0,45%; óxido de propileno, máx: 25%. Residuo en el almidón modificado, máx: 5 mg por mil de clorhidrinpropileno.

8. Gelatinizado por:

a) Hidróxido de sodio, máx: 1% .

B- INTERNACIONALES

Para la caracterización de los almidones modificados existen otras referencias reglamentarias como:

- JECFA: Monographs 11 (2011) publicado por FAO, JECFA (Anexo IV). Donde podemos encontrar identificados a los diferentes almidones modificados por su INS ó E CODE. Para los almidones modificados estudiados en esta tesis, la identificación correspondiente es:
 - ❖ Acid treated starch: INS No. 1401 (corresponde al ALMIDÓN M70)
 - ❖ Acetylated distarch phosphate: INS No. 1414 (corresponde al ALMIDÓN ACROSS SM)
 - ❖ Starch acetate: INS No. 1420 (corresponde al ALMIDÓN ACETAL 700)

En esta reglamentación se establecen procesos de modificación, especificaciones para los productos finales y se describen métodos de análisis de pureza específicos para cada almidón.

- Reglamento 21 CFR 172.892 de la FDA (Code of Federal Regulations, Title 21). En el mismo podemos encontrar una descripción de los agentes modificantes permitidos para cada tipo de almidón y sus limitaciones y residuos en el producto final (ver anexo V).

Según el Reglamento 21 CFR 172.892 de la FDA, los almidones modificados, incluidos los almidones sometidos a tratamiento enzimático o hidrólisis ácida, tienen que figurar en el etiquetado como "almidón modificado para uso alimentario".

REOLOGÍA DE ALIMENTOS

Los fluidos constituyen la mayor parte de lo que ingiere el hombre; los adultos consumen más alimentos líquidos y pastosos que sólidos por la facilidad de ingestión y digestión; en los niños y recién nacidos la importancia de los alimentos fluidos y principalmente líquidos es fundamental.

Cuando un alimento se procesa, el mismo está sujeto a un movimiento constante; en la práctica es muy difícil pensar en un producto que no requiera movilización.

El primer uso de la palabra REOLOGÍA, fue descrito por Eugene C. Bingham (circa 1928). La reología es ahora comprendida como la ciencia de la deformación y el flujo de la materia. Todos los materiales tienen propiedades reológicas y esto es relevante en muchos campos de estudio como en los alimentos (Steffe, 1996).

Varias son las razones para determinar las propiedades reológicas de los alimentos:

- Son básicas en la ingeniería de proceso para el diseño de plantas y equipos, para establecer las dimensiones de cañerías y válvulas, en el cálculo de requerimientos de bombeo, para realizar mezclas, además se utilizan en el cálculo de operaciones de intercambio de calor, en homogeinizadores, calandras y viscosímetros en línea.
- Para determinar la funcionalidad de los ingredientes durante el desarrollo de productos.
- En el control de calidad de productos finales.
- Durante la evaluación de la vida útil de los productos.

El comportamiento reológico de los alimentos está relacionado con la estructura del producto, y también con la temperatura y la composición. En el caso de productos viscosos o de gelificación débil como los néctares procesados de fruta, mermeladas, jaleas, etc., los componentes solubles e insolubles, en términos de sus tamaños moleculares o bien de sus partículas y su proporción, presentes de forma natural en el producto determinarán el comportamiento reológico, por lo que deben ser tomados en cuenta en el control de calidad de la formulación de dichos productos. Pero además, existen, diferentes aditivos de uso común en la industria de alimentos para ayudar a conseguir la viscosidad característica de estos productos utilizando bajos niveles de concentración. Este es el caso de algunos hidrocoloides, tales como almidón, gelatina, goma guar, goma garrofín, pectina, carragenato, goma xanthan, derivados de celulosa arábica, agar, etc.

Las propiedades reológicas de las pastas de almidón tienen un alto impacto tecnológico en el desarrollo de alimentos ya que determinan las condiciones de procesamiento de los mismos.

CAPÍTULO N° 3: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

Debido a que las propiedades funcionales y químicas de cada almidón son la clave para su utilización, la investigación y análisis de estas propiedades, definieron el campo y rango de aplicación de cada almidón.

Siendo esta una tecnología emergente, con alta necesidad por desarrollar mercados y generar aplicaciones eficaces, con escasa información bibliográfica de rigor científico, el objetivo de Arcor, División Agroindustria, es desarrollar el conocimiento que permita elaborar productos acorde a aquellos elaborados por empresas privadas líderes en la fabricación de almidones nativos y modificados.

La intención de Arcor es ingresar al gran mercado de los almidones y competir con empresas de nivel mundial. Por lo tanto, urge dirigir una investigación sobre el estudio de las características y performance de esos productos.

El propósito de esta investigación es aportar mayores conocimientos tecnológicos y de aplicabilidad de estos almidones, además de favorecer la búsqueda de nuevas aplicaciones que permitan brindar a los clientes un mejor servicio post venta. Esto conlleva un beneficio económico potencial para la División Agroindustria y para la empresa.

CAPÍTULO N° 4: OBJETIVOS

4.1- OBJETIVO GENERAL

El objetivo del presente trabajo es lograr una caracterización fisicoquímica y funcional de los almidones que actualmente Arcor produce en su Planta de Molienda Húmeda de Maíz en Lúles, Tucumán, siendo estos: almidón Nativo, M70, Across SM y Almidón Acetal 700. Ver fotos de la planta en anexo VI.

4.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para los almidones: nativo y modificados

1. Determinar la distribución de tamaño de gránulos de almidón.
2. Caracterizar químicamente: contenido de proteínas y ceniza.
3. Determinar sus perfiles de viscosidad Brabender en condiciones normales de ensayo y en medios ácidos.
4. Estudiar el efecto en las propiedades de pastificación con el agregado de cloruro de sodio y sacarosa en diferentes proporciones.
5. Estudiar la textura de las pastas en el tiempo a temperaturas de refrigeración y congelación.
6. Determinar su comportamiento reológico (modo rotacional y dinámico).

CAPÍTULO N°5: MATERIALES Y MÉTODOS

5.1- Tipo de Estudio

El presente trabajo de estudio es **experimental – prospectivo**

5.2 - Muestras

Para este estudio se utilizó: una muestra de Almidón Nativo de maíz y tres muestras de almidones modificados, elaborados en Planta de Molienda Húmeda de Maíz de Arcor, en Tucumán.

Las muestras se identificaron de la siguiente manera:

- ❖ Almidón nativo (AN)
- ❖ Almidón modificado M70 (AM70)
- ❖ Almidón modificado Across SM (AASM)
- ❖ Almidón modificado Acetal 700 (AA700)

5.3 - Equipos de Análisis

Para realizar los ensayos programados se emplearon los siguientes equipos y materiales:

- ✚ Viscosímetro Brabender, Modelo: Viskograph E (Laboratorio de Molienda Húmeda de Maíz, Tucumán).
- ✚ Humedímetro Ohaus, Modelo: MB45 (Laboratorio de Molienda Húmeda de Maíz, Tucumán)
- ✚ Equipo Kjeldahl (Laboratorio de Molienda Húmeda de Maíz, Tucumán)
- ✚ Mufla, Marca Lindberg (Laboratorio de Molienda Húmeda de Maíz, Tucumán)
- ✚ Interferómetro láser, marca FRITSCH, modelo “Analysette 22” (Laboratorios de Córdoba: CEMCOR - INTI)
- ✚ Texturómetro TA xT2i Texture Analyzer (Stable Micro Systems Ltd, Godalming, Surrey, UK) – (Laboratorios del CIDCA – Universidad Nacional de La Plata - CONICET)

✚ Reómetro con control de temperatura Rheo Stress 600 ThermoHaake (Haake, Germany) (Laboratorios del CIDCA – Universidad Nacional de La Plata - CONICET)

5.4 - Ensayos

5.4.1. Distribución del tamaño de los gránulos de almidón

Para el análisis del tamaño de partículas se utilizó el método de Interferometría Láser en los laboratorios del INTI – Córdoba. El equipo utilizado está constituido por:

Una **unidad de dispersión**, donde se prepara y homogeneiza la suspensión de lectura (muestra: vehículo).

Una **unidad de medición**, constituida a su vez por:

1. una celda de medición
2. un láser de He-Ne, de 0.6328 micrómetros de longitud de onda y 5 mW (rango visible)
3. Un sensor, constituido por 31 canales independientes, en los que se realizan 10 mediciones individuales.

Una **unidad de análisis de información**: consta de un software que mediante una PC, procesa y almacena la información de entrada.

Se realizaron repeticiones del análisis de cada muestra de manera tal que el nivel de confianza en el análisis estadístico resulte igual o superior al 95%.

5.4.2 - Caracterización química: contenido de proteínas y ceniza

Las determinaciones de contenido de proteína y cenizas se realizaron de acuerdo a los métodos oficiales descritos en Standard Analytical Methods of the Member Companies of Corn Refiners Association, INC (sixth Edition), para

almidones de maíz. Método B-8 para análisis de cenizas y B-48 para proteínas. Las mediciones se realizaron sobre las 4 muestras de almidón (AN, AM70, AASM y AA700) por triplicado.

5.4.3 – Perfiles de Viscosidad Brabender

5.4.3 a Perfil de viscosidad en condiciones normales (pH 5.5)

Las propiedades de pastificación de los almidones fueron evaluadas utilizando el método de Wiesenborn y col., 1994, con algunas modificaciones. En un vaso de precipitado de 500 mL, se preparó 450 mL de una suspensión de almidón al 5% (b.s.), pH 5.5. La suspensión se colocó en un viscoamilógrafo Brabender. El equipo trabajó con una rampa incremental de temperatura con una pendiente positiva de 3°C/minuto, elevando la temperatura inicial de 50°C a 95°C, la cual se mantuvo durante 30 minutos. Por último, se disminuyó la temperatura hasta 50°C con una rampa decreciente de temperatura con una pendiente negativa de 3 °C/minuto, se mantuvo esta temperatura durante 5 minutos. La viscosidad máxima, la consistencia, la fragilidad (breakdown) y el asentamiento (setback), expresadas en Unidades Brabender (UB), se calcularon a partir de los amilogramas resultantes. Las medidas se realizaron por triplicado sobre cada tipo de almidón. Cabe mencionar, que las condiciones normales de viscosidad hacen referencia al pH con el que normalmente se procesan las muestras de almidón en la Planta de Molienda Húmeda de Maíz.

5.4.3 b Perfil de viscosidad en medios ácidos (pH 4)

Los almidones pueden sufrir una hidrólisis en medio ácido dando como resultado una pérdida de viscosidad. El grado de hidrólisis dependerá del tipo de almidón y del pH del medio. Para estudiar este fenómeno se utilizó el método de Wiesenborn y col., mencionado en el punto 5.4.3.a, modificando el pH

de la suspensión de almidón con HCl, desde un pH de 5.5, hasta un pH de 4. Las medidas de viscosidad se realizaron por triplicado sobre cada tipo de almidón.

5.4.3 c Perfil de viscosidad en presencia de otros ingredientes

Cuando se formulan alimentos debe tenerse en cuenta los ingredientes que van a interactuar con el almidón ya que éstos pueden influir en el comportamiento final del gel. Hay ingredientes que tienen una tendencia a formar complejos con el almidón y/o a competir con el almidón por el agua, impactando negativamente en su comportamiento, particularmente durante la gelatinización y empaste. Por ejemplo, las sales y los azúcares influyen en la temperatura de gelatinización y en el desarrollo de la viscosidad de los almidones, por esta razón resulta importante estudiar dicha interacción. Para conocer este efecto se utilizó el método de Wiesenborn y col., mencionado en el punto 5.4.3.a, reemplazando un 20, un 40 y un 50% del agua de las suspensiones por azúcar y un 1, 2, 5 y 10% por cloruro de sodio. En todos los casos el nivel de almidón se mantuvo constante. Las medidas de viscosidad se realizaron por triplicado sobre cada tipo de almidón.

5.4.4 – Análisis de Textura de las pastas

Los ensayos de textura se realizaron en los laboratorios del Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), de la Universidad Nacional de La Plata.

Se prepararon suspensiones al 10% de los 4 tipos de almidones (AN, AM70, AASM y AA700). Las mismas se gelatinizaron a 90°C durante 20 minutos en un baño termostático Haake. Para obtener las pastas de almidón, las suspensiones gelatinizadas (aproximadamente 5g) se colocaron en contenedores de plástico de 2.5cm de diámetro y 1.5cm de altura cubiertos en la base con un film de PVC. Posteriormente las muestras se acondicionaron a temperatura de refrigeración (4°C)

y congelación (-18°C) y se retiraron muestras para el análisis de textura a los 1, 2, 5, 7, 10, 13 y 15 días.

El análisis de perfil de textura (TPA) de los geles se realizó en el Texturómetro TA xT2i Texture Analyzer equipado con una celda de carga de 25kg. Las muestras se comprimieron 4 mm utilizando una sonda de aluminio de 75 mm de diámetro (P75), la que opera en modo compresión; el programa utilizado consiste en dos ciclos de compresión. Las condiciones de operación fueron las siguientes: velocidad de pre-ensayo y de post-ensayo 2mm/s, velocidad de ensayo 1mm/s y tiempo entre ciclos 5 s. Previamente el texturómetro fue calibrado con una pesa de 5kg.

Las medidas se realizaron sobre 5 pastas de cada tipo de almidón para cada uno de los tiempos ensayados. Los datos obtenidos se procesaron utilizando el software Texture Expert, para obtener el perfil de textura (curva de fuerza vs. deformación) y determinar en cada caso los parámetros de: dureza, cohesividad, adhesividad, elasticidad, masticabilidad y gomosidad.

5.4.5 - Comportamiento Reológico

Esta característica fue analizada en los laboratorios del Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), de la Universidad Nacional de La Plata.

Para este análisis se prepararon suspensiones de los 4 tipos de almidones (AN, AM70, AASM y AA700) al 4% (p/p) y se cocinaron las mismas a 90 °C durante 20 minutos en un baño termostático Haake. La concentración utilizada corresponde a la mínima concentración que permite la formación de geles además de ser una de las más utilizadas en la formulación de alimentos.

Para evaluar si la gelatinización de las suspensiones fue completa cada 5 minutos se tomaron muestras y se analizó el grado de hinchamiento del gránulo de almidón en un microscopio Leica DMLB (Heerbrugg - Germany) equipado con luz polarizada.

Las propiedades reológicas de un fluido se definen a partir de la relación existente entre un sistema de fuerzas externas y su respuesta. Todo fluido se va a deformar en mayor o menor medida al someterse a fuerzas externas, representadas matemáticamente mediante el esfuerzo de corte o de cizalladura " τ "; la respuesta dinámica del fluido se cuantifica mediante la velocidad de deformación " $\dot{\gamma}$ ". Existen 3 tipos de fluidos:

a. Newtonianos: se caracterizan por cumplir la Ley de Newton, es decir, existe una relación lineal entre el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

donde η es la viscosidad dinámica o absoluta del fluido, la que puede calcularse como la pendiente de la recta de esfuerzo de corte vs. velocidad de deformación. Para este tipo de fluidos, la viscosidad es constante ya que no depende del esfuerzo de cizalladura ni del tiempo de aplicación del mismo, aunque sí puede depender de la temperatura y presión a la que se encuentre dicho fluido.

b. No Newtonianos: son aquellos en los que la relación entre esfuerzo de corte y velocidad de deformación no es lineal. Para este tipo de fluidos se calcula la viscosidad aparente definida para cada velocidad de deformación.

b.1 Independientes del tiempo de aplicación: se pueden clasificar según si requieren o no un mínimo valor de esfuerzo de corte (umbral) para que el fluido se ponga en movimiento.

b.1.1 Sin esfuerzo umbral

Pseudoplásticos: se caracterizan por una disminución de su viscosidad y del esfuerzo de corte con la velocidad de deformación. El comportamiento de un fluido pseudoplástico se puede modelar matemáticamente a partir de la Ley de la Potencia propuesta por Ostwald de Waele:

$$\tau = k \dot{\gamma}^n$$

donde k (Pa/s^n) es el coeficiente de consistencia y sus dimensiones dependen del valor de la viscosidad aparente y n (adimensional) es el índice de comportamiento de flujo y toma valores menores que uno.

Dilatantes: son fluidos en los que se produce un aumento de la viscosidad con la velocidad de deformación. Para describir matemáticamente este comportamiento también se puede utilizar la Ley de la Potencia anteriormente descrito, con valores de índice de flujo n mayores que la unidad.

b.1.2 Con esfuerzo umbral (plásticos o viscoplásticos)

Este tipo de fluido se comporta como un sólido hasta que sobrepasa un esfuerzo de corte mínimo (umbral) y a partir de dicho valor se comporta como un líquido. Los fluidos plásticos, a su vez, se diferencian en la existencia de proporcionalidad entre el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación, a partir de su esfuerzo umbral. Si existe proporcionalidad, se denominan fluidos plásticos de Bingham y si no la hay, se denominan solamente plásticos (Modelo de Herschel-Bulkey).

b.2 Dependientes del tiempo de aplicación: este tipo de fluidos pueden ser **tixotrópicos**, en los que su viscosidad disminuye al aumentar el tiempo de aplicación del esfuerzo de corte recuperando su estado inicial después de un reposo prolongado, o **reopécticos**, en los cuales su viscosidad aumenta con el tiempo de aplicación de la fuerza y vuelven a su estado anterior tras un tiempo de reposo.

c. Sistemas viscoelásticos: se caracterizan por presentar a la vez tanto propiedades viscosas como elásticas. Este comportamiento es característico de las soluciones de moléculas muy largas y flexibles y de las suspensiones.

El comportamiento reológico de las suspensiones gelatinizadas fue analizado en un reómetro con control de temperatura Rheo Stress 600 ThermoHaake (Haake, Germany) en **modo rotacional y dinámico**, utilizando un sistema sensor plato-plato rugoso PP35. Las muestras se acondicionaron a fin de alcanzar la temperatura de medición (25°C) y se dejaron reposar antes del cizallamiento. Las mediciones se llevaron a cabo sobre 3 suspensiones de cada tipo de muestra. Los datos obtenidos se procesaron utilizando el software RheoWin Data Manager (Haake). Como resultado

de este procesamiento de datos, se obtuvo la curva de flujo, se modeló su comportamiento utilizando diferentes modelos reológicos (Ostwald de Waele y Newtoniano), se establecieron los parámetros de ajuste de cada modelo, así como también la bondad de ajuste de cada uno de los modelos propuestos a los datos experimentales. . Para evaluar la dependencia con el tiempo se determinaron los índices de tixotropía o reopexia, que corresponden al área de histéresis entre las curvas ascendente y descendente.

El comportamiento viscoelástico de las suspensiones de almidón no Newtonianas se caracterizó a través de ensayos en modo dinámico. En primer lugar, se realizaron barridos de esfuerzo (0-20 Pa) a frecuencia constante (1 Hz) para determinar el rango de viscoelasticidad lineal (RVL). Luego se realizaron barridos de frecuencia (0.01 a 10 Hz) a un valor de esfuerzo constante. Los parámetros reológicos dinámicos registrados fueron el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), la tangente del ángulo de desfase ($\tan \delta = G''/G'$) y el módulo complejo del esfuerzo de corte (G^*). También se obtuvieron los espectros mecánicos graficando G' y G'' en función de la frecuencia.

5.5 – Análisis Estadísticos

Para el estudio de Textura y Reología se utilizó el Software estadístico Systat (SYSTAT, Inc., Evanston, IL, USA) versión 10.0. Los análisis estadísticos realizados fueron:

- análisis de varianzas (ANOVA), para determinar cuáles son las variables que afectan significativamente las propiedades estudiadas; y
- el test de comparación de medias Least Square Differences (LSD), para establecer diferencias significativas. El nivel de significación utilizado es de $\alpha=0.05$ (que equivale a un nivel de confianza del 95%).

Para la evaluación de los resultados de viscosidad se utilizó el software Brabender® Viscograph- Data Correlation.

CAPÍTULO N° 6: RESULTADOS

6.1- Distribución del tamaño de los gránulos de almidón

Los resultados del análisis de tamaño de partículas de los diferentes almidones, realizado por interferometría láser, se resumen en la tabla N° I.

Tabla N° I: Valores estadísticos de distribución de tamaño de partículas

Muestras	Media aritmética (μm)	Varianza (μm^2)	Desviación Std (μm)	Superf. area Spec. (m^2/cc)	Uniformidad	Factor de Forma
AN	13.232	40.071	3.638	0.88	0.38	1.00
AM70	14.35	118.19	10.870	0.57	0.35	1.00
AASM	13.276	36.499	3.644	0.86	0.35	1.00
AA700	15.983	49.086	3.998	0.69	0.34	1.00

En las figuras N° 6, 7, 8 y 9 pueden observarse las curvas acumulativas y de distribución de frecuencia de tamaño de partículas para cada una de las muestras de almidón estudiadas.

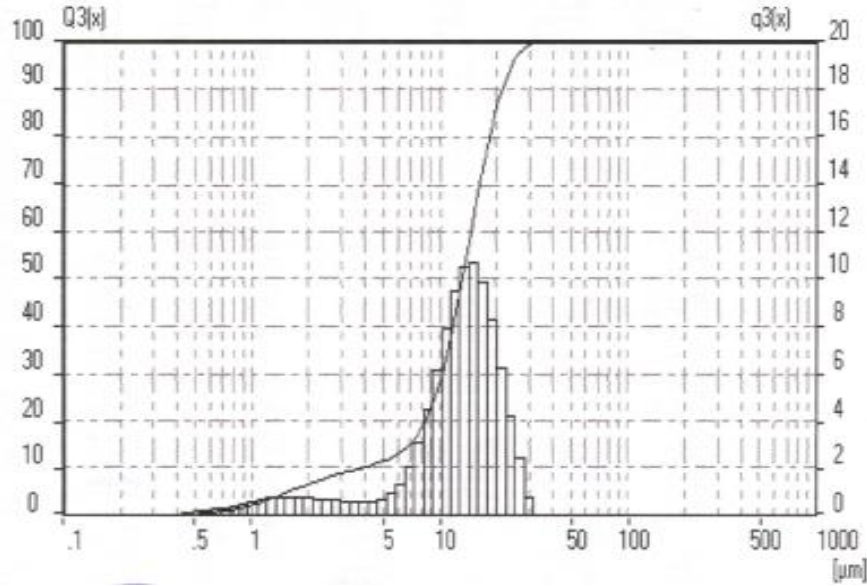


Figura N° 6: Curva acumulativa y de distribución de frecuencia para tamaño de partículas del almidón nativo (AN).

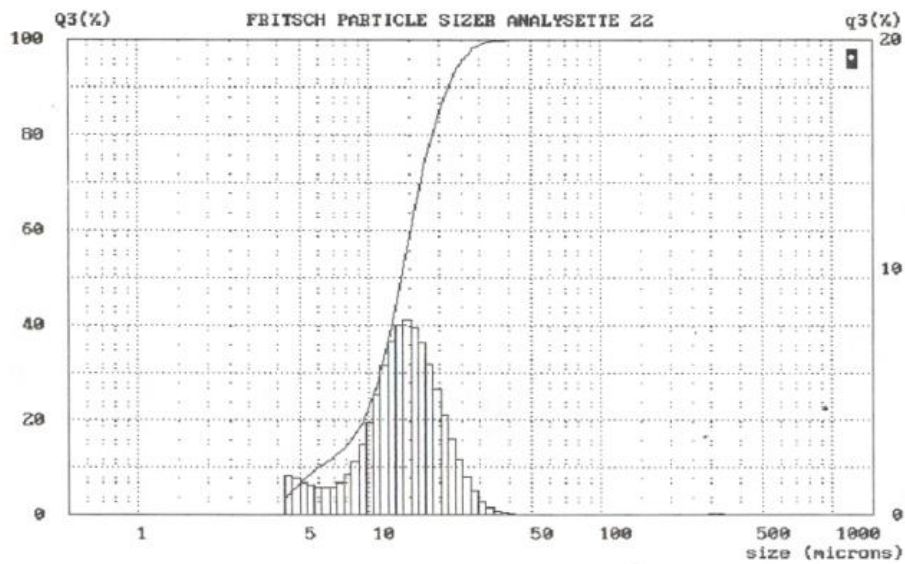


Figura N° 7: Curva acumulativa y de distribución de frecuencia para tamaño de partículas del almidón M70 (AM70).

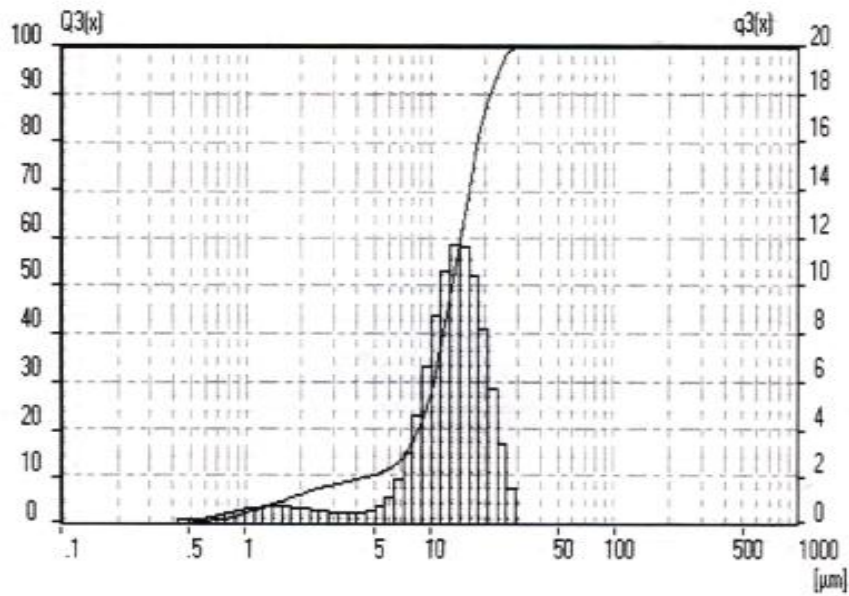


Figura N° 8: Curva acumulativa y de distribución de frecuencia para tamaño de partículas del almidón Across SM (AASM).

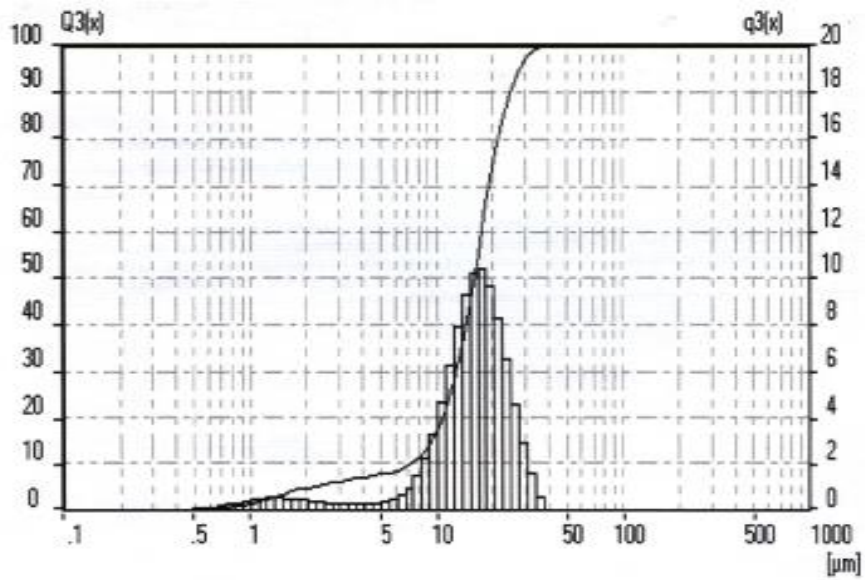


Figura N° 9: Curva acumulativa y de distribución de frecuencia para tamaño de partículas del almidón Acetal 700 (AA700).

Como puede observarse a través de estas curvas, no se evidencia alteración significativa del tamaño promedio del gránulo de almidón como producto de las modificaciones químicas.

6.2- Caracterización química: contenido de proteínas y ceniza

Los gránulos de almidón están compuestos de polímeros de α -D-glucanos y pequeñas cantidades de constituyentes no carbohidratos, particularmente lípidos, proteínas y minerales, éste último, aunque es un componente menor, puede influir en las propiedades funcionales del almidón (Lajolo y Wenzel de Menezes, 2006); de allí la importancia de determinar su contenido.

El contenido de ceniza y proteínas encontradas en las muestras analizadas se muestran en la tabla N° II.

Tabla N° II: Valores de ceniza y proteínas encontrados en los diferentes almidones analizados

Muestra	Ceniza (%)	Proteína (%)
AN	0.07	0.48
AM70	0.41	0.36
AASM	0.35	0.38
AA700	0.15	0.38

Los valores informados corresponden al promedio de tres mediciones.

Como era de esperar, los valores de ceniza de los almidones modificados (AM70, AASM y AA700) son notablemente mayores que el del almidón nativo (AN), debido a la presencia de los remanentes químicos y subproductos que se forman durante el proceso de modificación química.

Se puede observar que los valores de proteína encontrados en los almidones modificados (AM70, AASM y AA700) no presentan diferencias significativas entre sí. Sin embargo, estos valores son ligeramente menores al valor de proteína del almidón

Comentario [s1]: Libro: carbohidratos en alimentos regionales iberoamericanos – cap 1 Bello Perez, pag 22

nativo (AN). Esto podría deberse a una interacción de las proteínas con los agentes modificantes agregados sobre los almidones AM70, AASM, AA700.

6.3 – Perfiles de viscosidad Brabender

6.3.1- Curva teórica de viscosidad Brabender

El Visco - Amilógrafo Brabender es el instrumento utilizado para determinar el punto de gelatinización y las propiedades de las pastas bajo enfriamiento. Ver foto del equipo en Anexo VII.

El equipo registra el torque de giro de un motor, requerido por un balance de la viscosidad desarrollada, cuando una dispersión de almidón es sometida a ciclos de calentamiento y enfriamiento programados.

La viscosidad es medida en unidades Brabender, que refleja la consistencia de la pasta y las propiedades bajo calentamiento y enfriamiento en un tiempo determinado.

Para facilitar la interpretación de los resultados que se obtienen en el amilógrafo Brabender, se muestra en la figura N° 10, un perfil de viscosidad de un almidón de maíz, donde se pueden distinguir los siguientes puntos de interés:

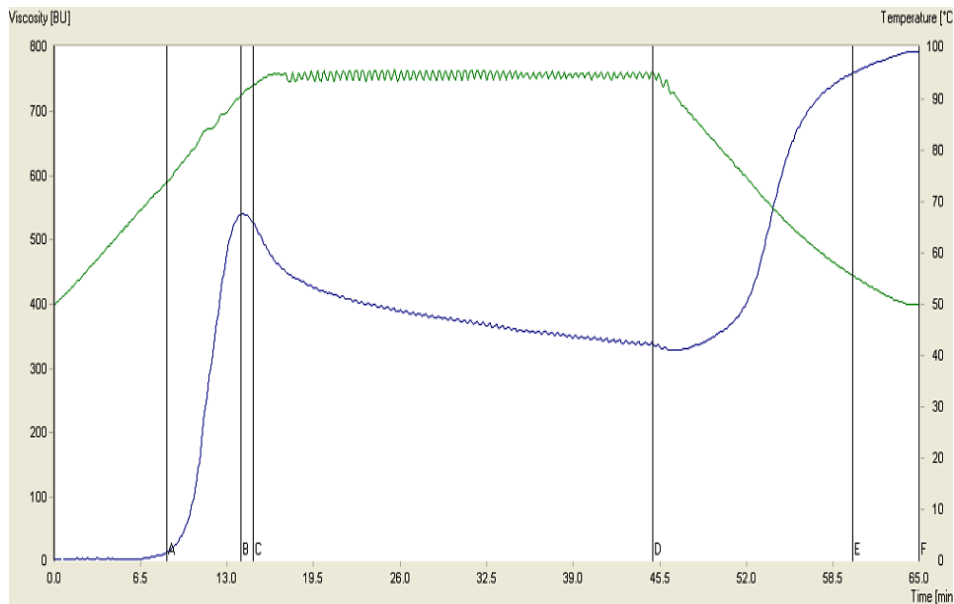


Figura N° 10: Curva teórica de viscosidad Brabender de un almidón de maíz

A: Inicio de la gelatinización

B: Máxima viscosidad

C: Inicio del período de calentamiento – Viscosidad a 95°C

D: Comienzo del periodo de enfriamiento - Viscosidad a 95°C por 30 minutos

E: Final período de enfriamiento – Viscosidad a 50°C

B-D: Estabilidad “Breakdown”, da una idea de la fragilidad de los granos de almidón en la etapa de calentamiento

E-D: Asentamiento “Setback” o retrogradación

Las curvas de viscosidad Brabender, son características y diferentes para cada tipo de almidón. Inicialmente, no se perciben efectos de viscosidad y la suspensión del almidón se calienta, hasta alcanzar la temperatura de empaste (“pasting temperature”) ó de gelatinización. Un hinchamiento apreciable de los gránulos tiene que ocurrir, antes que la viscosidad sea suficientemente alta para ser percibida y grabada por el viscosímetro Brabender.

A medida que la temperatura de la muestra de almidón sube, los gránulos se hinchan compactándose entre ellos y aumentando la viscosidad de la pasta. Este proceso continúa hasta alcanzar el pico de viscosidad, representado por la mayor viscosidad que puede encontrarse durante la preparación de la pasta de un almidón; esta es una medida del poder de espesamiento de este producto. El proceso de gelatinización del almidón depende de varios factores como la arquitectura molecular de la región cristalina, la relación amilosa/amilopectina, la distribución de la longitud de las cadenas como así también la fuente botánica (López y col., 2010).

6.3.2 – Perfil de viscosidad en condiciones normales (pH 5.5)

Los almidones en estudio son insolubles en agua por debajo de su temperatura de gelatinización. Cuando los granos de almidón son calentados progresivamente en agua a temperaturas más altas, se alcanza un punto donde comienzan a hincharse irreversiblemente. La habilidad de los granos de almidón para hincharse y subsecuentemente romperse, es de gran importancia tecnológica ya que determina la aplicación del almidón y sus condiciones de procesamiento.

En la figura N° 11, se observa una correlación de los perfiles de viscosidad de los almidones analizados bajo las condiciones de ensayos descriptas previamente.

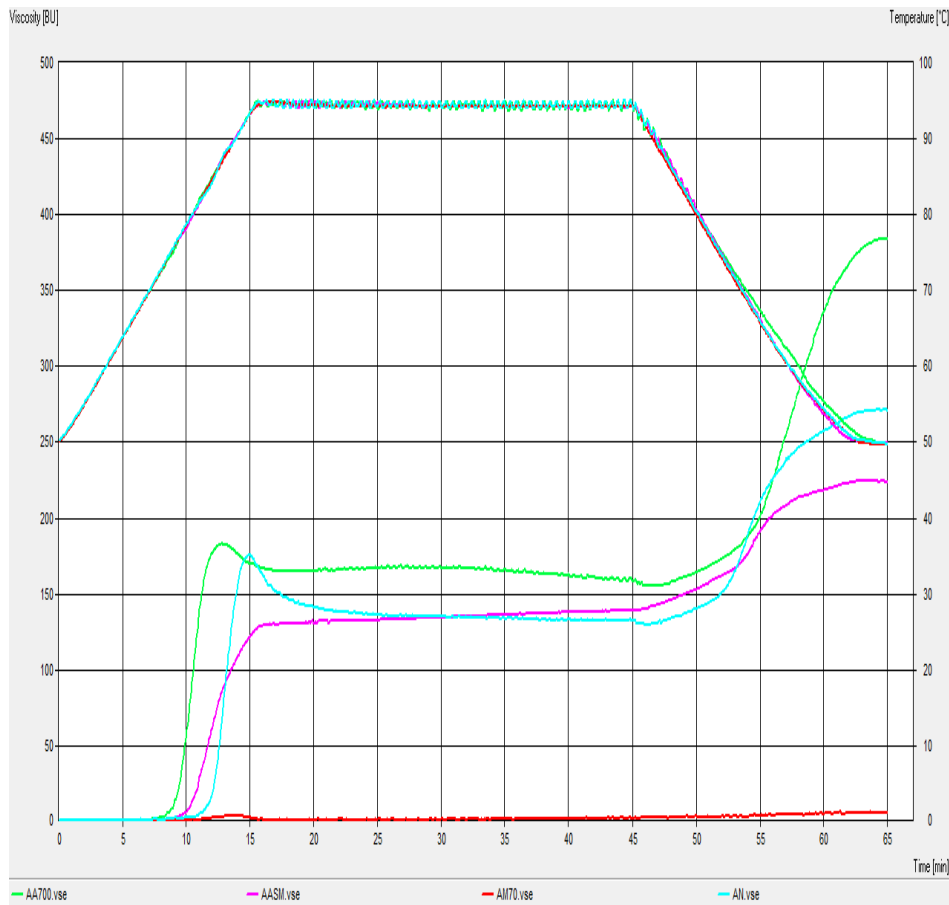


Figura N° 11: Perfil de viscosidad Brabender de los almidones AN, AM70, AASM y AA700 en condiciones normales (pH5.5).

La temperatura inicial de gelatinización es un índice indirecto del grado de cristalinidad de los almidones (Ellis y col, 1998). En la tabla N° III se muestra una comparación de los valores obtenidos en la etapa de inicio de la gelatinización para cada almidón estudiado. Los valores expresados de temperatura corresponden a un promedio de tres mediciones y su respectivo desvío estándar.

Tabla N° III: Valores de temperatura medidos al inicio de la gelatinización (A) encontrados en los diferentes almidones analizados a pH 5.5

	AN	AM70	AA700	AASM
Inicio de gelatinización (A)				
Temperatura (°C)	83.5 ± 0.10*	52.5 ± 3.40	75 ± 0.60	78.8 ± 0.60

* Desviación Estándar expresada en UB

De acuerdo a estos resultados, el AM70 presenta la menor temperatura de gelatinización, sin embargo en este punto, la medición puede verse afectada por el bajo contenido de sólidos de la suspensión utilizada.

Resulta importante destacar que el almidón AA700 gelatiniza 8 °C antes que el AN, esto se debe al debilitamiento y desintegración estructural que ocurre durante el proceso de modificación química del mismo.

Para el almidón acetilado entrecruzado (AASM), se registraron valores intermedios en la temperatura de inicio de la gelatinización entre los correspondientes al almidón nativo (AN) y acetilado (AA700). Esto se debe a que, s la acetilación reduce la temperatura de gelatinización, mientras que el entrecruzamiento la incrementa debido a la disminución de la movilidad de las cadenas como resultado de la formación de enlaces intermoleculares (Singh y col, 2007).

En la tabla N° IV se muestran los valores de viscosidad en distintos puntos del amilograma para cada almidón. Los valores expresados de viscosidad corresponden a un promedio de tres mediciones y su respectivo desvío estándar.

Tabla N° IV: Valores de Viscosidad Brabender encontrados en los diferentes almidones analizados a pH 5.5

	AN	AM70	AA700	AASM
Parámetro	Viscosidad (UB)			
B	175.7 ± 2.10	5.3 ± 1.70	186.7 ± 1.90	144.3 ± 3.90
D	132 ± 1.60	2.7 ± 1.20	159.3 ± 0.90	144.3 ± 3.90
E	275.3 ± 14.30	5 ± 0.80	328 ± 12.80	231 ± 5.10
B-D	43.7 ± 0.00	3 ± 0.80	27.3 ± 2.40	0 ± 0.00
E-D	143.3 ± 15.10	3.3 ± 0.50	167 ± 12.80	79.3 ± 0.50

Como se observa en la tabla N° IV, el almidón AA700 presentó el mayor valor de viscosidad en el punto B (186.7 UB), seguido por el AN (175.7) y el AASM (144.3). El valor más bajo de viscosidad corresponde al AM70 (5.3 UB) como consecuencia de la hidrólisis ácida.

En relación con la estabilidad (Breakdown), podemos decir que el fenómeno de fragilidad o ruptura del grano de almidón da una cuantificación de la estabilidad del gel durante el proceso de calentamiento (Ellis y col., 1998). En esta etapa vemos que el AN (43.7 UB) fue menos estable que el AA700 (27.3 UB), mientras que el AASM (0 UB) presentó la mayor estabilidad durante la cocción.

El AA700 (328 UB) mostró un mayor valor de viscosidad a 50 °C (punto E), siendo el AM70 el de menor viscosidad en este punto (5 UB).

En cuanto al asentamiento (setback), el AASM presentó un valor significativamente menor (79.3 UB) en comparación con el AN (143.3 UB). La mayor viscosidad en este punto fue del AA700 (167 UB).

6.3.3 – Perfil de viscosidad en medio ácido (pH 4)

El pH de los sistemas alimenticios puede afectar la interacción de los ingredientes. A través de los siguientes perfiles de viscosidad y tablas de correlación,

puede observarse el efecto que produce los cambios de pH sobre cada tipo de almidón estudiado.

En las figuras N° 12, 13, 14 y 15 se correlacionan la viscosidad Brabender de los diferentes almidones estudiados a pH 5.5 y pH 4.

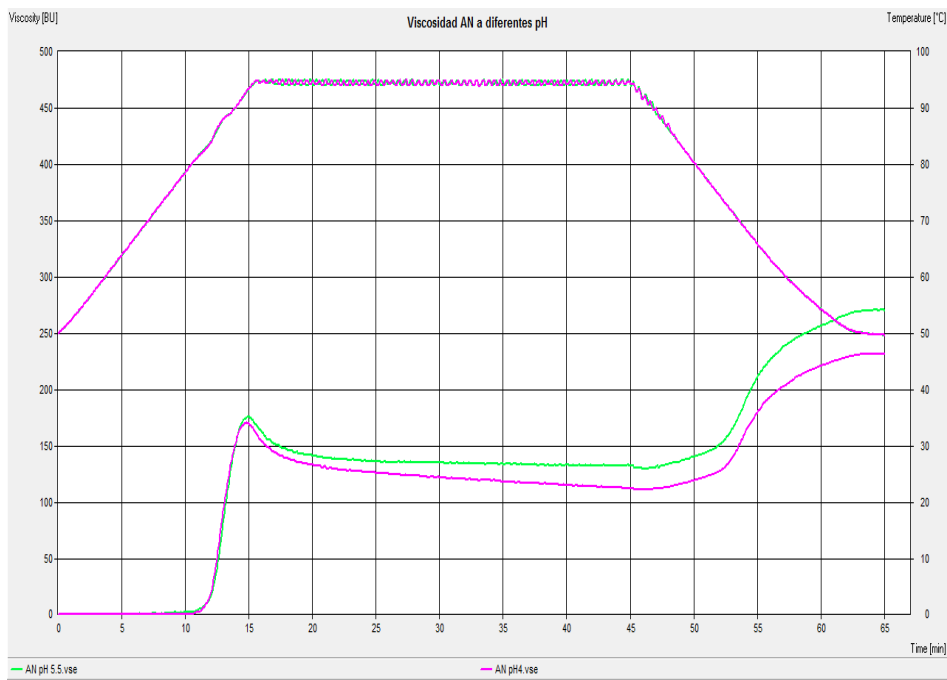


Figura N° 12: Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AN a pH 4 y 5.5.

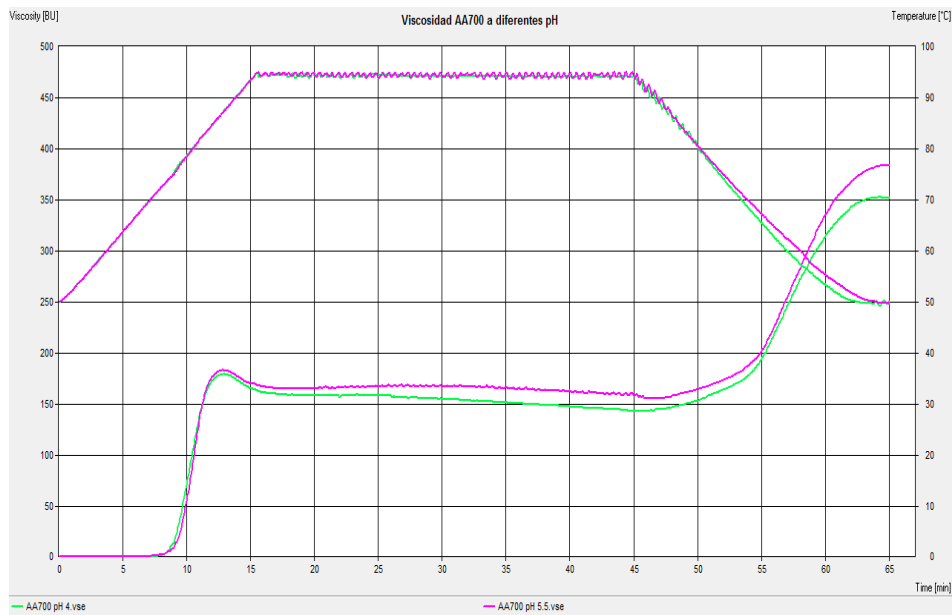


Figura N° 13: Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AA700 a pH 4 y 5.5.

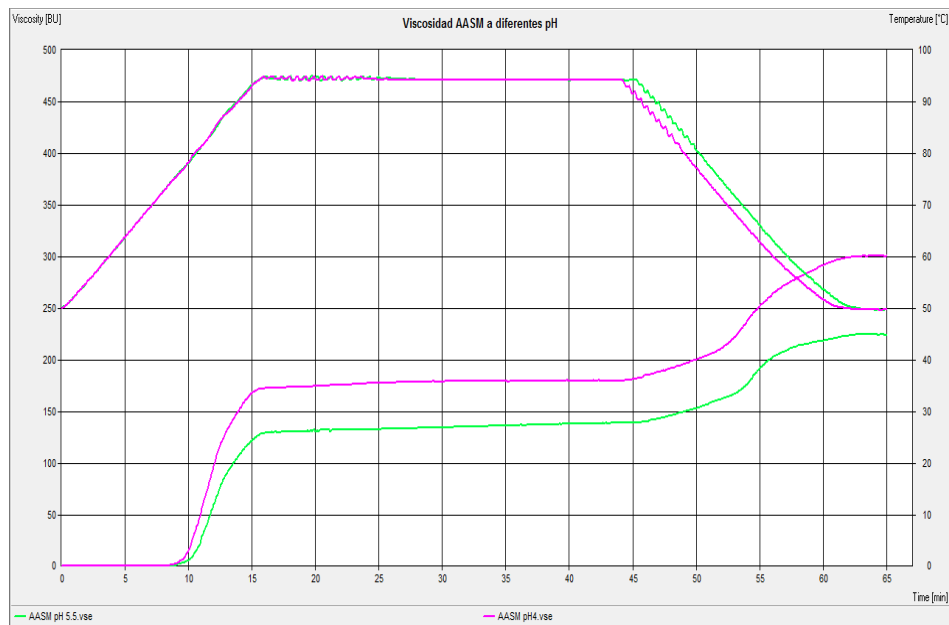


Figura N° 14: Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AASM a pH 4 y 5.5.

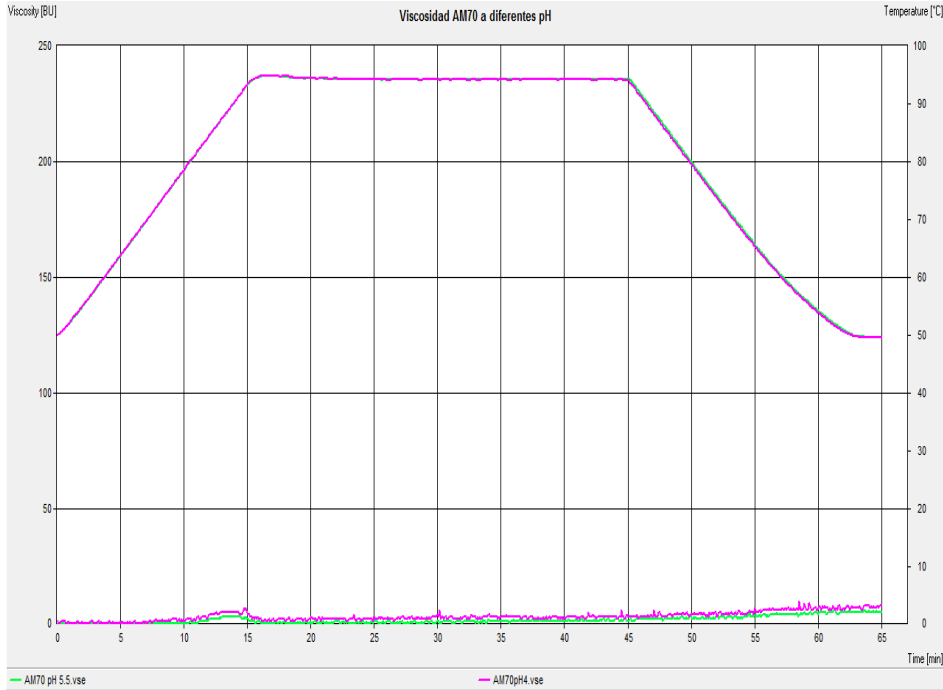


Figura N° 15: Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AM70 a pH 4 y 5.5.

Tabla N° V: Valores de temperatura medidos al inicio de la gelatinización (A) encontrados en los diferentes almidones analizados a pH 4

	AN	AM70	AA700	AASM
Inicio de gelatinización (A)				
Temperatura (°C)	83.3 ± 0.10	50.2 ± 0.10	74.5 ± 0.10	77.6 ± 0.40

Teniendo en cuenta los valores informados en la tabla N° III y comparándolos con los valores indicados en la tabla N° V, no se observan diferencias significativas en los valores de temperatura de gelatinización de los almidones en medios con diferentes pH (4 y 5.5).

Tabla N° VI: Valores de Viscosidad Brabender encontrados en los diferentes almidones analizados a pH 4

	AN	AM70	AA700	AASM
Parámetro	Viscosidad (UB)			
B	173 ± 1.6	5.7 ± 0.10	181 ± 0.80	183.7 ± 1.20
D	116 ± 2.8	2.7 ± 0.50	142.3 ± 0.90	182.7 ± 0.50
E	234 ± 11	6 ± 0.80	311 ± 3.3	292 ± 0.80
B-D	56.7 ± 1.7	3 ± 0	38.7 ± 1.2	1.3 ± 0.90
E-D	117.7 ± 9.0	3 ± 0.80	166.7 ± 2.50	108.7 ± 0.50

Como se observa en la tabla N° VI, y comparando estos valores con los obtenidos en condiciones normales (pH 5.5), podemos decir lo siguiente:

A pH 4 el almidón AASM presentó el mayor valor de viscosidad en el punto B (183.7 UB) superando el valor registrado por éste almidón a pH 5.5 (144.3 UB); a la vez éste almidón superó al máximo registrado por el AA700 testeado a pH 5.5 (181 UB). El AN (144.3) y el AM70 (5.7 UB) no presentaron cambios significativos en este punto.

En relación con la estabilidad (Breakdown), podemos ver que en medios de mayor acidez (pH 4) la fragilidad de los granos de almidón aumentó en el caso de los almidones AN (56.7 UB) y AA700 (38.7 UB), mientras que el AASM (1.3 UB) presentó la mayor estabilidad durante la cocción aún a bajos pH.

Con resultados similares a los obtenidos con pH 5.5, el AA700 (311 UB) sigue teniendo el mayor valor de viscosidad a 50°C (punto E), mientras que el AM70 es el de menor viscosidad en este punto (6 UB).

En cuanto al asentamiento (setback), podemos ver un incremento importante en la capacidad de retrogradación del AASM (108.7 UB) respecto de su comportamiento a pH 5.5. El medio más ácido no modificó la viscosidad del AA700

en este punto (166.7 UB), no así en el caso del AN que mostró un menor valor (117.7 UB). Aún en medios más ácidos la mayor viscosidad en este punto es la del AA700.

6.3.4 – Perfil de viscosidad a diferentes concentraciones de sacarosa

Los ingredientes presentes durante la cocción del almidón tienen efectos importantes sobre las características del mismo y la viscosidad final de la pasta.

En las figuras N° 16, 17, 18 y 19 se muestran la correlación de los perfiles de viscosidad Brabender de cada almidón, a diferentes concentraciones de sacarosa.

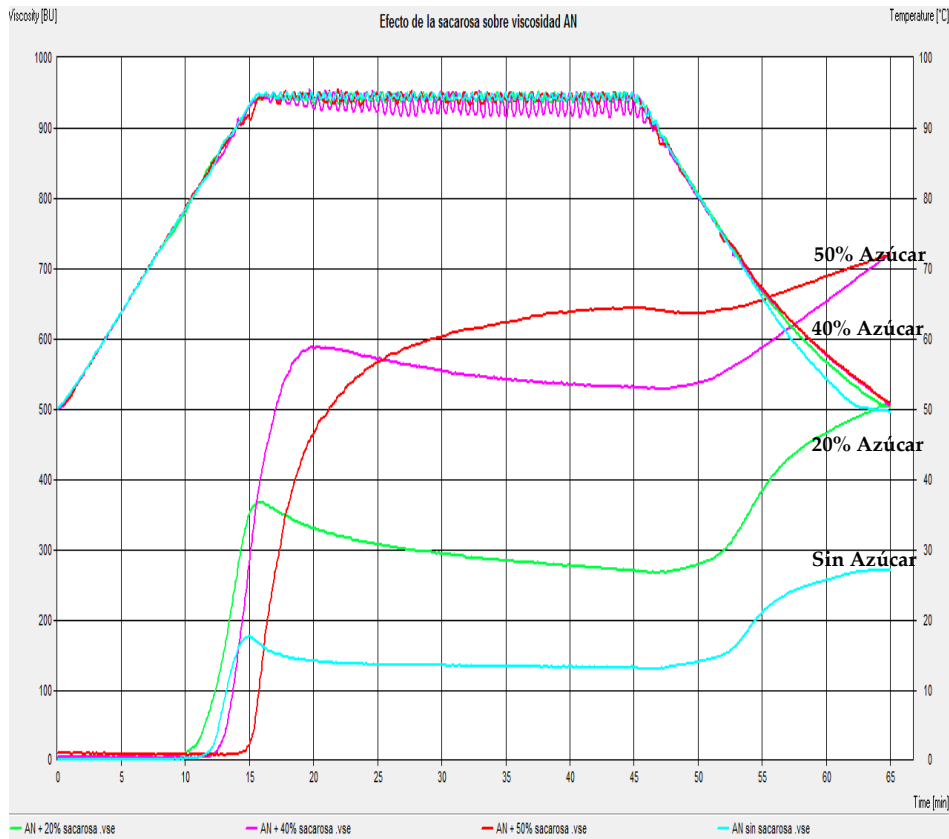


Figura N° 16: Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AN en presencia de diferentes concentraciones de sacarosa.

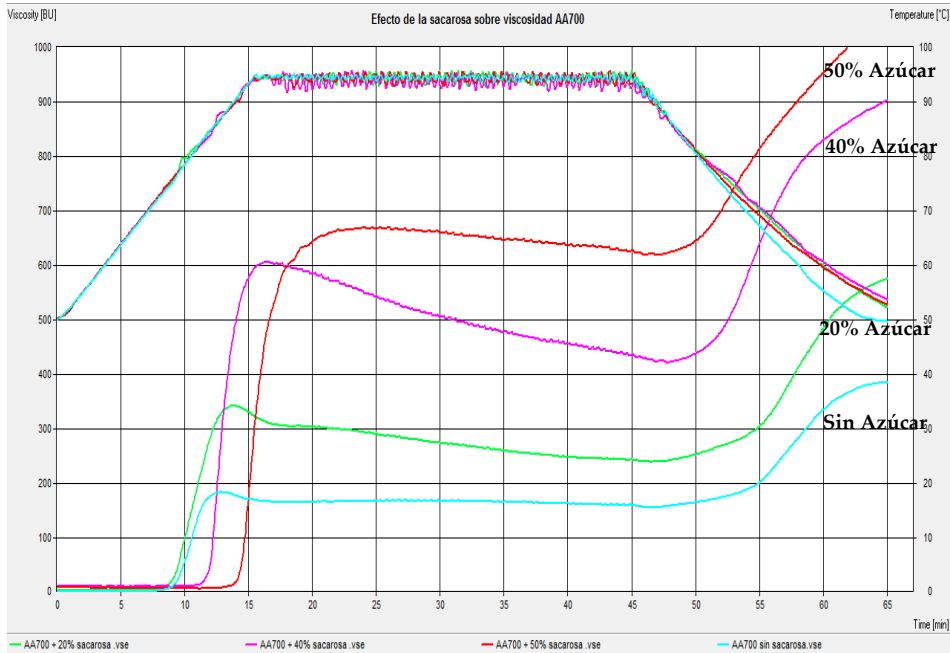


Figura N° 17: Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AA700 en presencia de diferentes concentraciones de sacarosa.

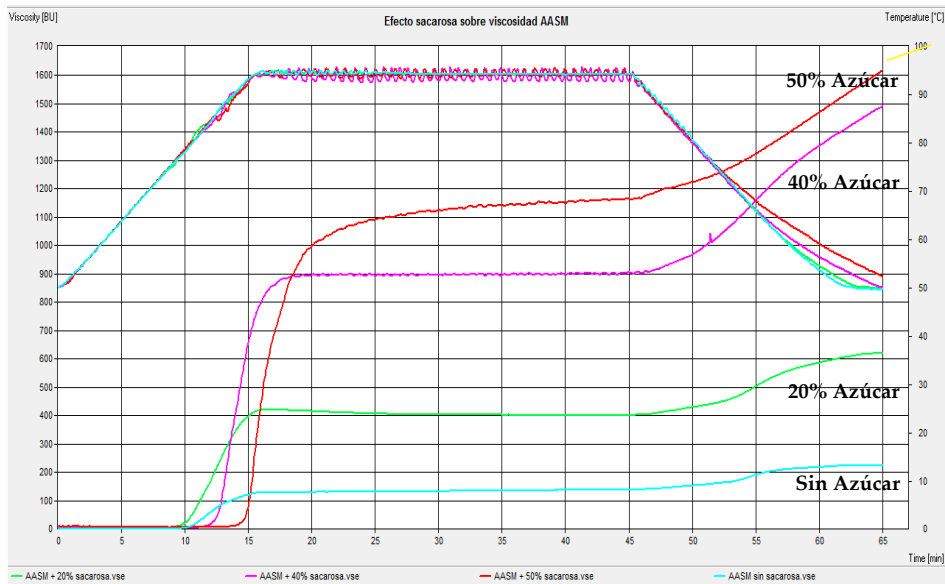


Figura N° 18: Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AASM en presencia de diferentes concentraciones de sacarosa.

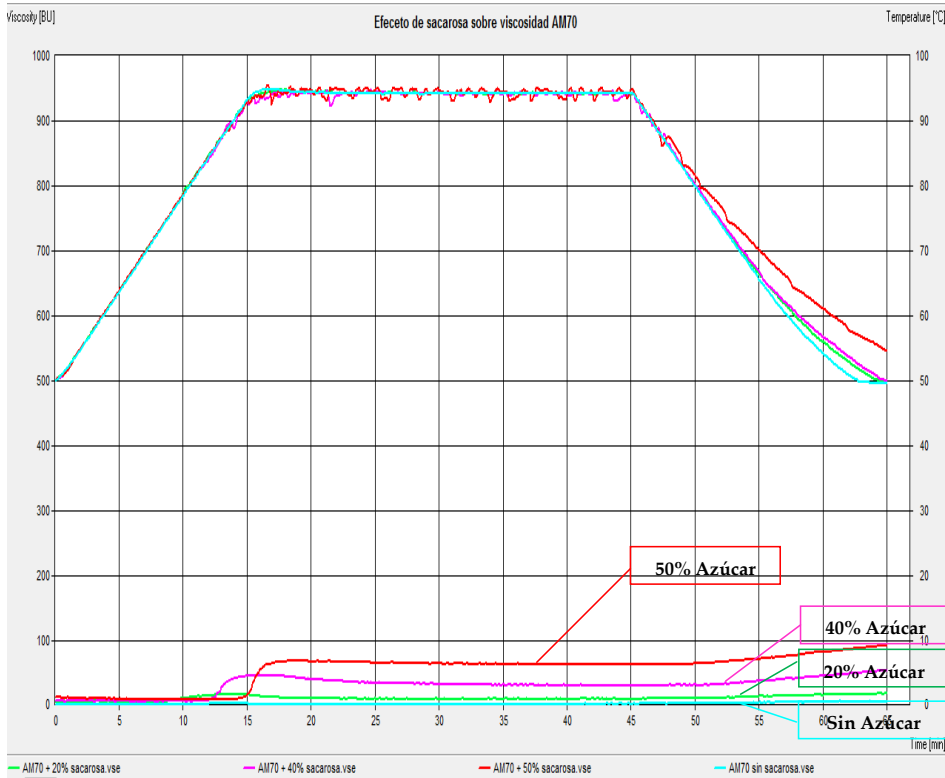


Figura N° 19: Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AM70 en presencia de diferentes concentraciones de sacarosa.

En la figura N° 20 para todos los almidones estudiados puede observarse que la adición de sacarosa en concentraciones crecientes, aumenta la temperatura de gelatinización y retarda el incremento en la viscosidad (formación de la pasta). Cabe destacar que salvo en el AM70, el resto de los almidones experimentan un pequeño descenso de su temperatura de gelatinización cuando la adición de sacarosa es del 20%.

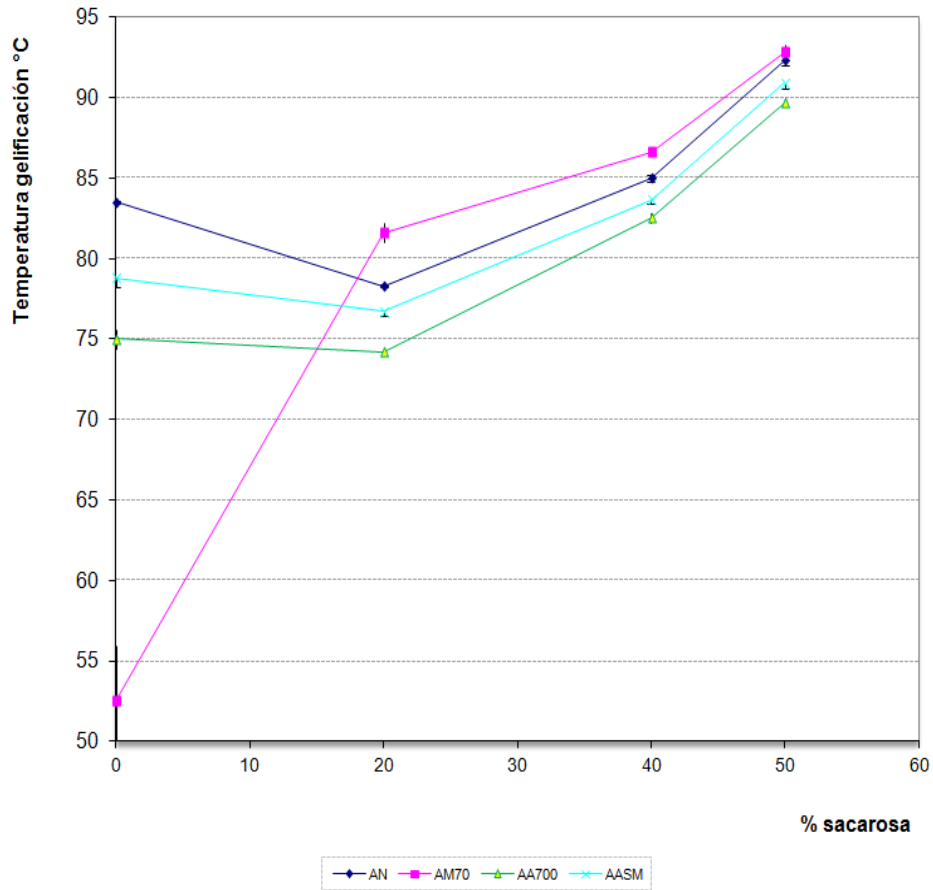


Figura N° 20: Curvas de temperatura de inicio de gelatinización de los almidones AN, AM70, AA700 y AASM a diferentes concentraciones de sacarosa. Los valores representados corresponden al promedio de tres mediciones con su respectivo desvío estándar.

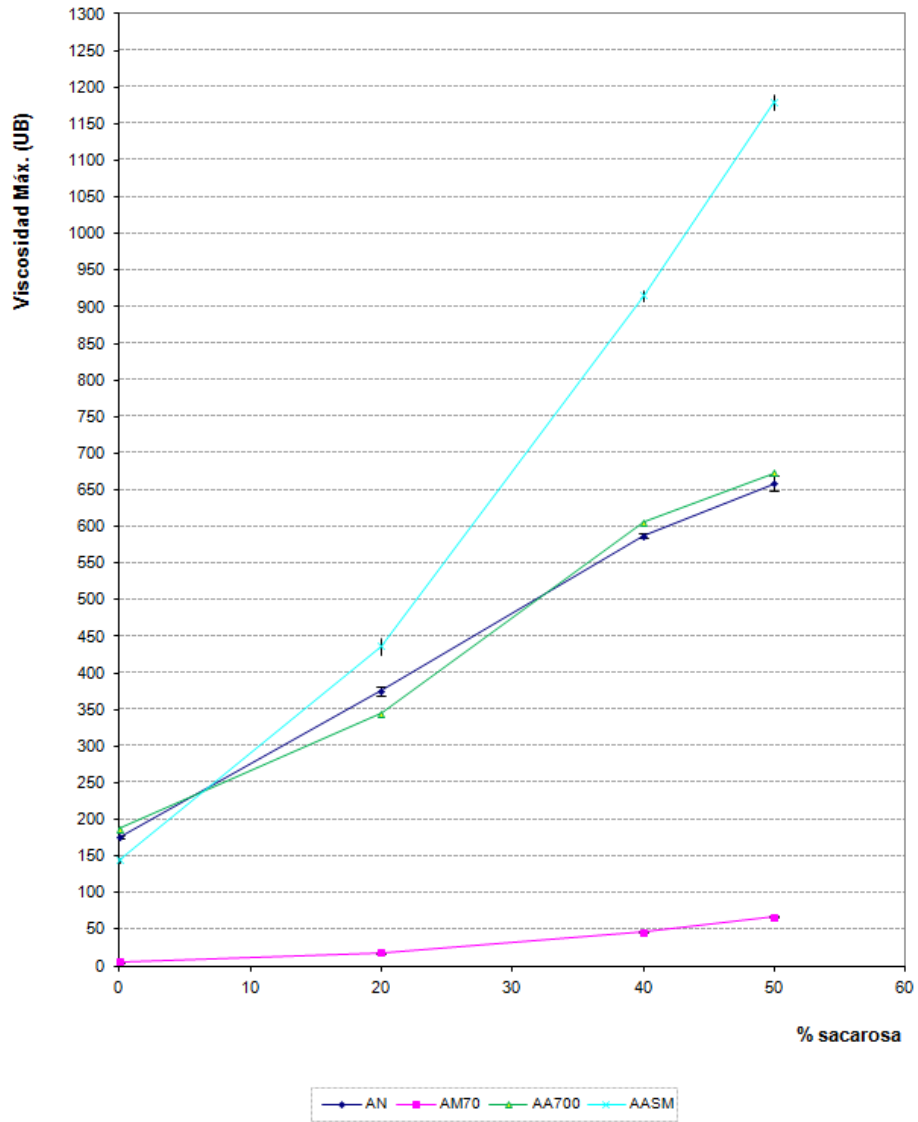


Figura N° 21: Curvas de Viscosidad Máxima de los almidones AN, AM70, AA700 y AASM a diferentes concentraciones de sacarosa. Los valores representados corresponden al promedio de tres mediciones con su respectivo desvío estándar.

Tal como se muestra en la figura N° 21, en todos los almidones se observa un incremento de la viscosidad máxima a medida que aumenta la concentración de sacarosa en el medio.

6.3.5 – Perfil de viscosidad a diferentes concentraciones de cloruro de sodio

El principal efecto de la sal sobre los almidones no iónicos, es la competencia por el agua, pero la sal tiene efectos complejos, tales como disminuir la entalpía de gelatinización y aumentar la temperatura de inicio de gelatinización con concentraciones crecientes de cloruro de sodio (Wotton, 1980; Evans, 1982).

Sandstedt, y col. (1960), descubrió que las soluciones de sal no sólo cambian la temperatura de inicio de la gelatinización, sino también induce cambios en el patrón de gelatinización. Según Gough y Pybus (1973), la capacidad de las sales de influir en la temperatura de gelatinización depende de su impacto sobre la estructura del agua. Iones totalmente hidratados aumentan el orden estructural del agua y al mismo tiempo disminuyen su capacidad de gelatinización del almidón. Por el contrario, iones poco hidratados perturban la estructura del agua y facilitan la gelatinización.

En las figuras N° 22, 23, 24 y 25 se muestran la correlación de los perfiles de viscosidad Brabender de cada almidón, a diferentes concentraciones de cloruro de sodio.

Comentario [men2]: Evans ID, Haisman DR. *Starch*. 1982;34:224
Wootton M, Bamunuarachchi A. *Starch*. 1980;32:126.

Comentario [men3]: R. M. Sandstedt, W. Kempf, R. C. Abbott: The effects of salts on the gelatinization of wheat starch. *Stärke* 1960, 11, 333–337.

Comentario [men4]: B. M. Gough, J. N. Pybus: Effect of metal cations on the swelling and gelatinization behaviour of large wheat starch granules. *Stärke* 1973, 25, 123–130.

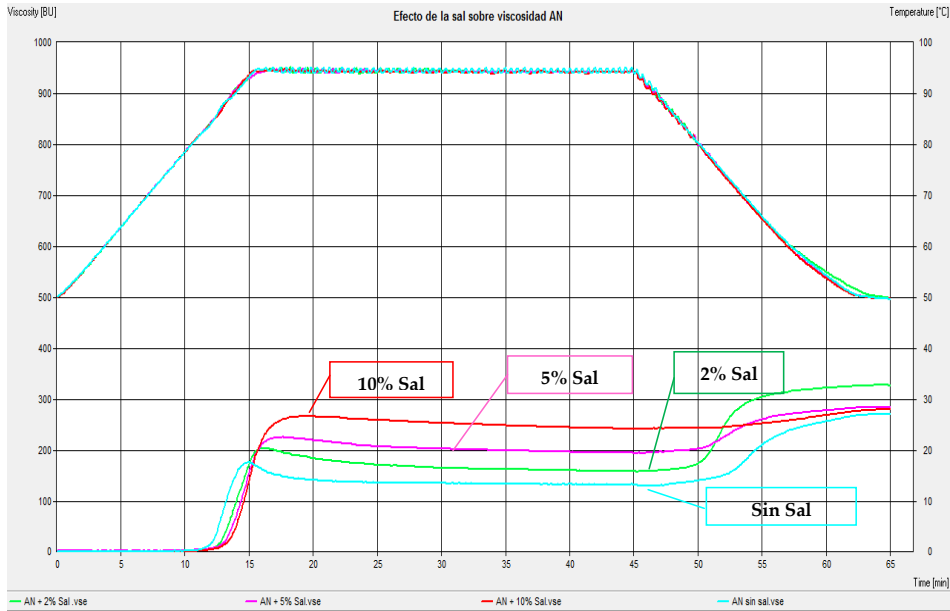


Figura N° 22: Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AN en presencia de diferentes concentraciones de cloruro de sodio.

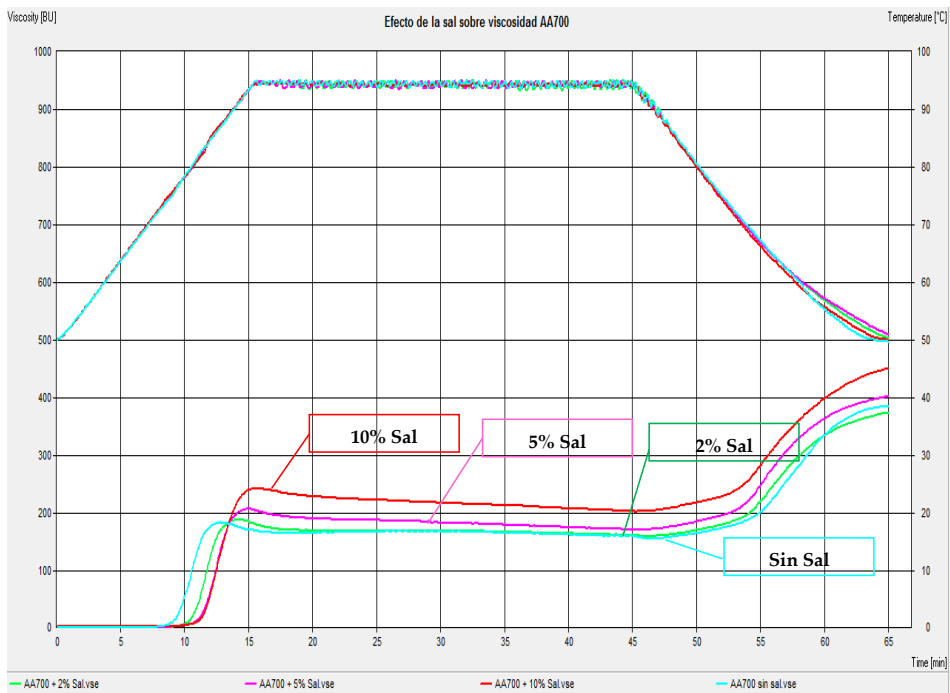


Figura N° 23: Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AA700 en presencia de diferentes concentraciones de cloruro de sodio.

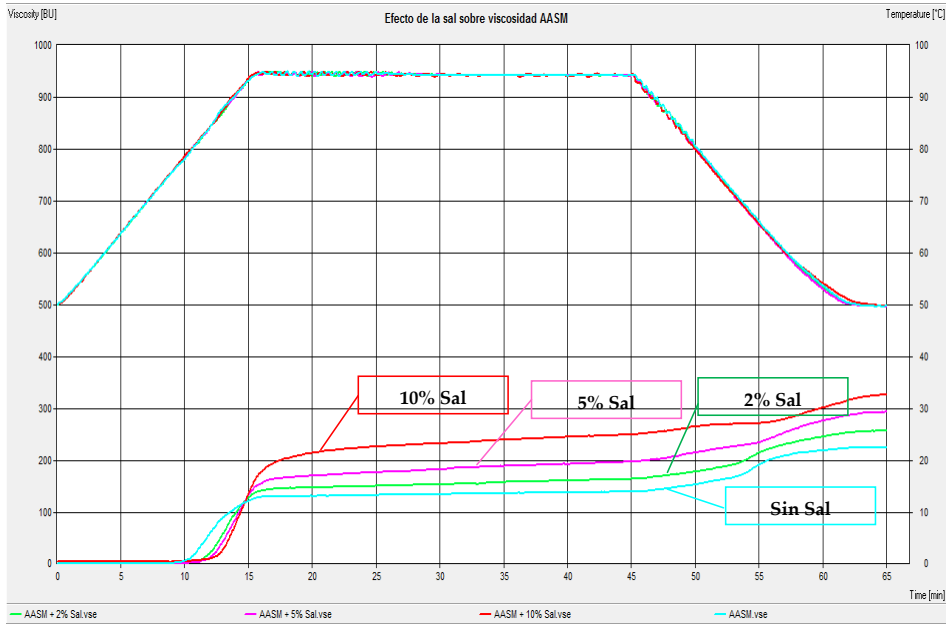


Figura N° 24: Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AASM en presencia de diferentes concentraciones de cloruro de sodio.

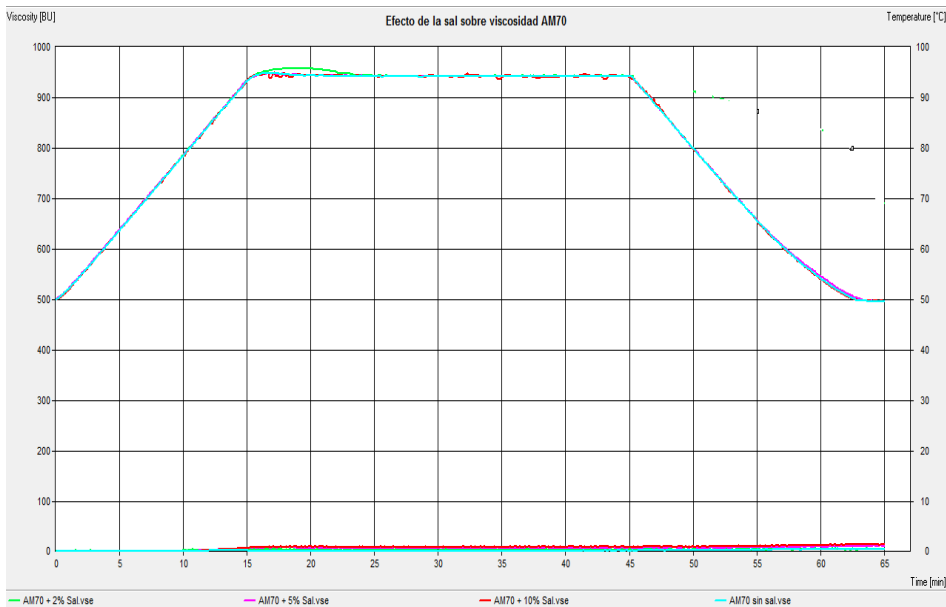


Figura N° 25: Curvas de correlación de viscosidad Brabender del almidón AM70 en presencia de diferentes concentraciones de cloruro de sodio.

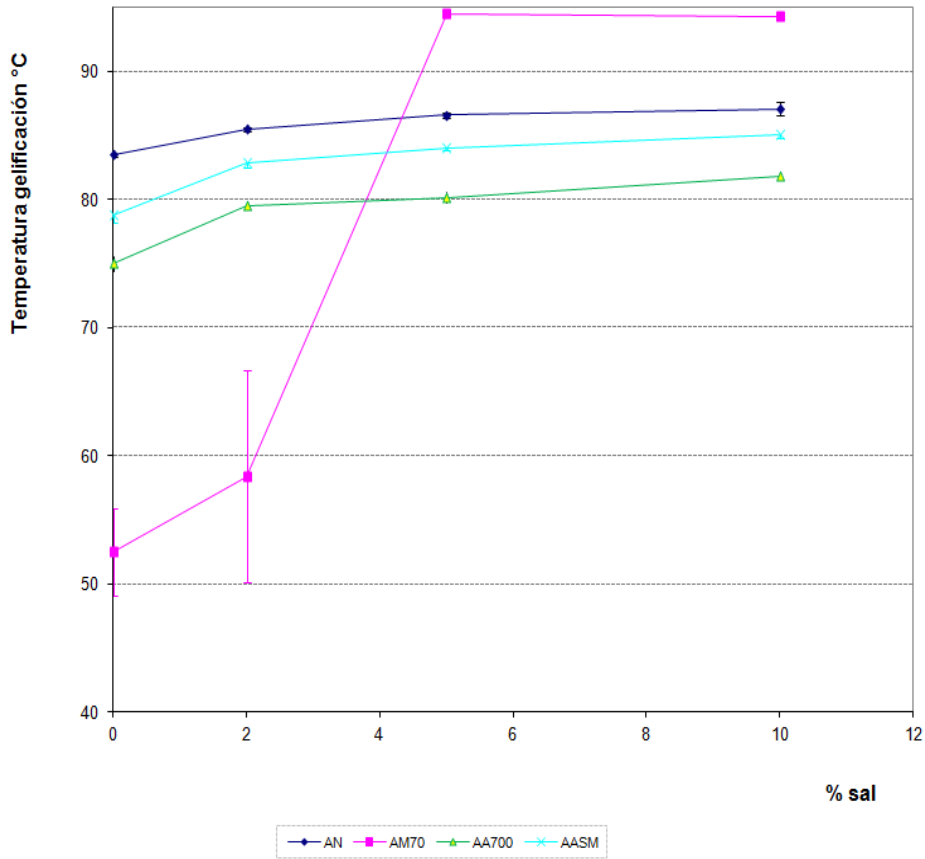


Figura N° 26: Curvas de temperatura de inicio de gelatinización de los almidones AN, AM70, AA700 y AASM a diferentes concentraciones de cloruro de sodio.

Los valores representados corresponden al promedio de tres mediciones con su respectivo desvío estándar.

De acuerdo a la figura N° 26, en todos los almidones se observó un incremento de la temperatura de gelatinización hasta una concentración del 5% de cloruro de sodio. A mayores concentraciones de sal no se evidenció incrementos significativos de la temperatura.

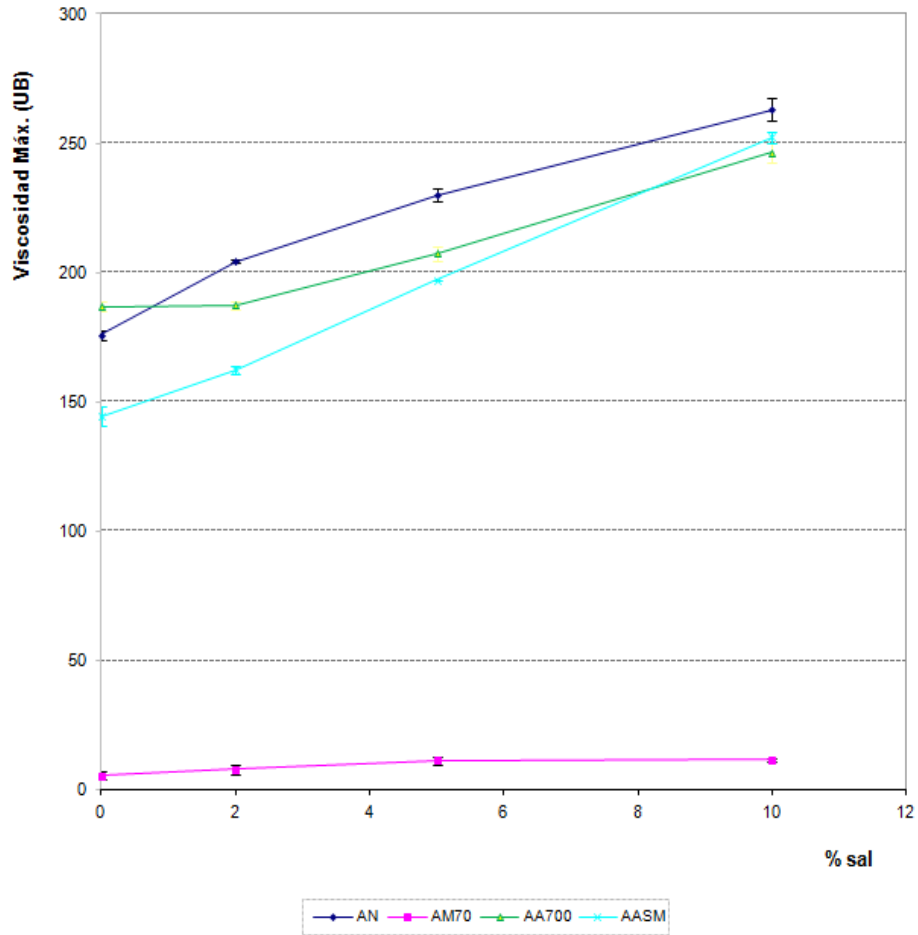


Figura N° 27: Curvas de Viscosidad Máxima de los almidones AN, AM70, AA700 y AASM a diferentes concentraciones de cloruro de sodio.

Los valores representados corresponden al promedio de tres mediciones con su respectivo desvío estándar.

Como puede observarse en la figura N° 27 y en los amilogramas, la viscosidad de todos los almidones ensayados, aumenta con el incremento de las concentraciones de sal en el medio. Cabe destacar que concentraciones de sal menores al 2%, no modifican significativamente la viscosidad de los almidones.

6.4 – Análisis de Textura de las pastas

Los cambios en la textura de las pastas de almidón durante su almacenamiento condicionan las aplicaciones de los almidones en la formulación de alimentos (Sandhu y Singh, 2007).

6.4.1- Perfil de Textura típico

En la figura N° 28 se ejemplifica el patrón mecánico de una muestra en un ensayo típico de análisis de perfil de textura (TPA).

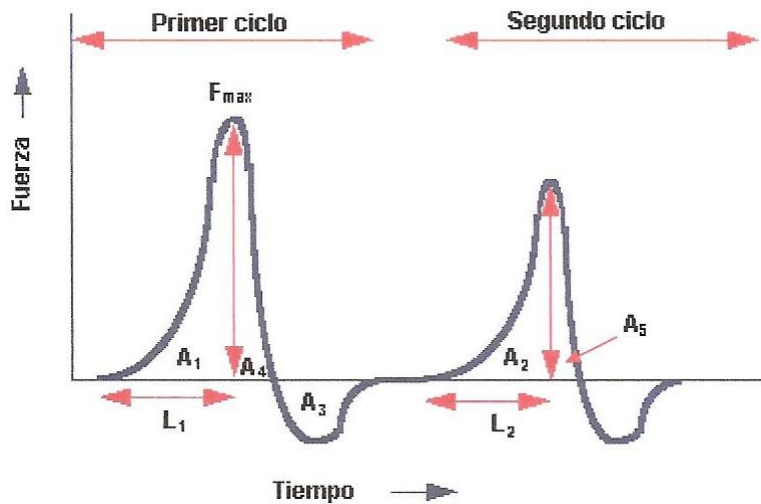


Figura N° 28: Patrón mecánico de una muestra en un ensayo típico de TPA.

Del patrón mecánico obtenido con este ensayo se calculan los siguientes parámetros texturales:

- **Dureza (N):** se calcula como la fuerza máxima en el primer pico relacionada con la resistencia a la compresión.
- **Elasticidad (adimensional):** se determina realizando el cociente de la distancia desde el inicio del primer ciclo hasta la fuerza máxima del segundo ciclo, respecto a la distancia entre el inicio del primer ciclo y la fuerza máxima del mismo. Es la

habilidad para recuperar la forma original y está relacionada a la altura que el material recupera entre el final de la primera compresión y el comienzo de la segunda.

- **Cohesividad** (adimensional): es el cociente entre las áreas del pico positivo del 2º ciclo de compresión respecto al primero, $[(A_2 + A_5) / (A_1 + A_4)]$. La cohesividad es directamente proporcional al trabajo necesario para vencer las fuerzas internas del material.
- **Gomosidad** (N): es el producto de la dureza por la cohesividad.
- **Adhesividad** (N mm): es el área del pico negativo (A_3).
- **Consistencia** (N mm): se calcula como la suma de las dos áreas de los picos positivos, $(A_1 + A_4) + (A_2 + A_5)$. (Dobraszczyk; Vincent, 1999)

6.4.2- Análisis de textura de las pastas en el tiempo a temperaturas de refrigeración

Los perfiles típicos de textura de las muestras almacenadas refrigeradas se presentan en la figura N° 29.

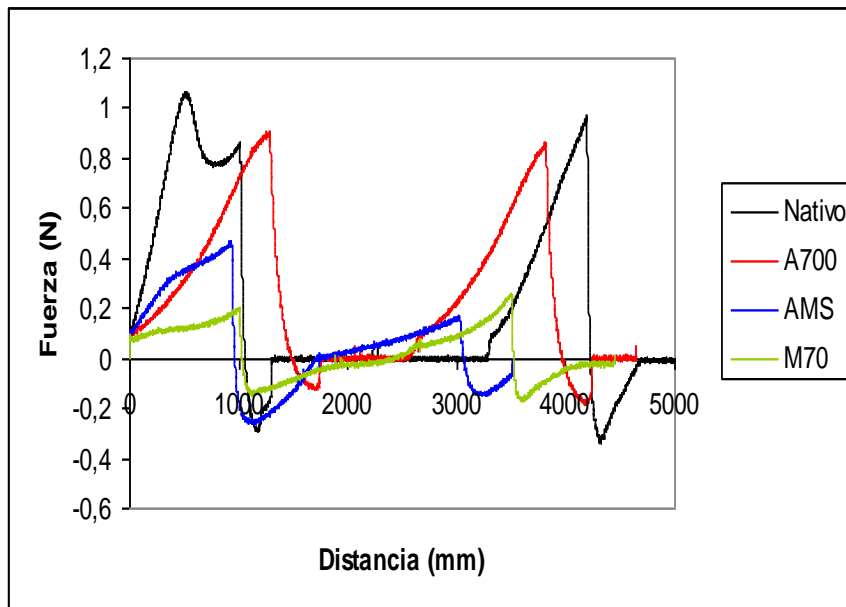


Figura N° 29: Perfiles de textura típicos de pastas de almidón refrigerados luego de 1 día a 4°C: AN, AM70, AASM y AA700.

Para todas las pastas analizadas, durante el tiempo de almacenamiento a 4° C (15 días) no se observó deterioro microbiano.

En la figura N° 30 se presenta la evolución de la dureza de las pastas durante el almacenamiento refrigerado.

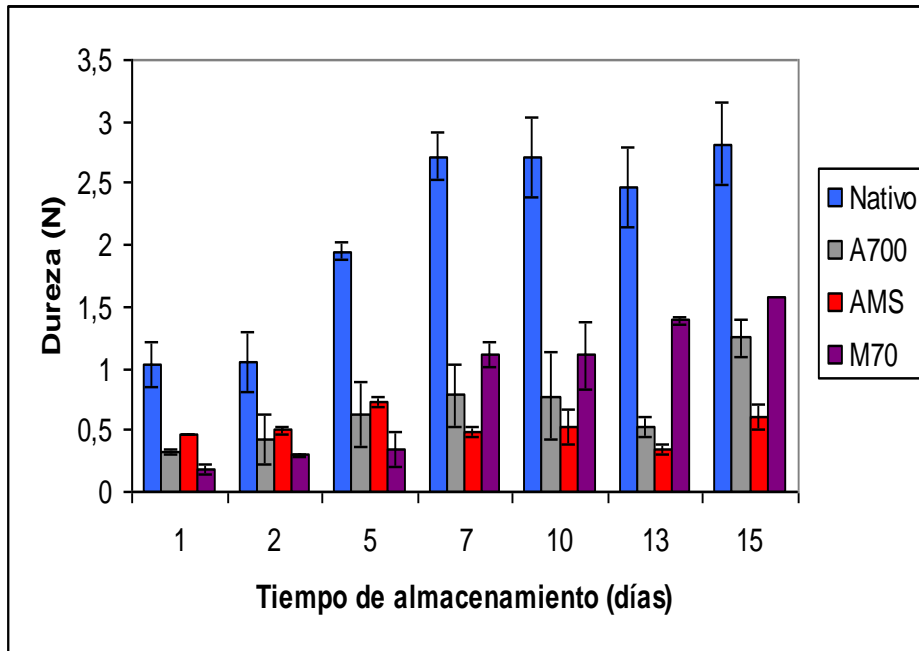


Figura N° 30: Evolución de la dureza de las pastas de almidón refrigerados a 4° C: AN, AM70, AASM y AA700.

Las muestras de almidón AN y AM70 aumentaron significativamente ($P < 0.05$) su dureza durante el almacenamiento siendo este efecto mayor para las pastas obtenidas a partir de AN.

Se observó además, que las pastas obtenidas con almidón AN presentaban un alto grado de sinéresis (exudación de agua de la matriz) durante el almacenamiento refrigerado. Debido a que el proceso de retrogradación causa un incremento en la rigidez de las pastas induciendo una separación de fases, la presencia de un exudado se utiliza habitualmente como indicador de este proceso no deseado. La sinéresis se produce porque se reemplazan uniones amilosa-H₂O por uniones amilosa-amilosa,

con la consecuente pérdida de agua. Esta observación se correlaciona con el aumento en la dureza de las pastas observado. A partir de los 7 días de almacenamiento la dureza de las pastas de almidón nativo se mantiene.

Las pastas de almidón AASM no modificaron significativamente ($P>0.05$) su dureza durante el almacenamiento. Un aumento progresivo de la dureza se observó para las pastas de AA700 y AM70; siendo este efecto más marcado en las muestras de AM70 lo que se correlacionó con el mayor grado de exudado de las mismas.

En la figura N° 31 se presenta la evolución de la cohesividad de las pastas durante el almacenamiento refrigerado.

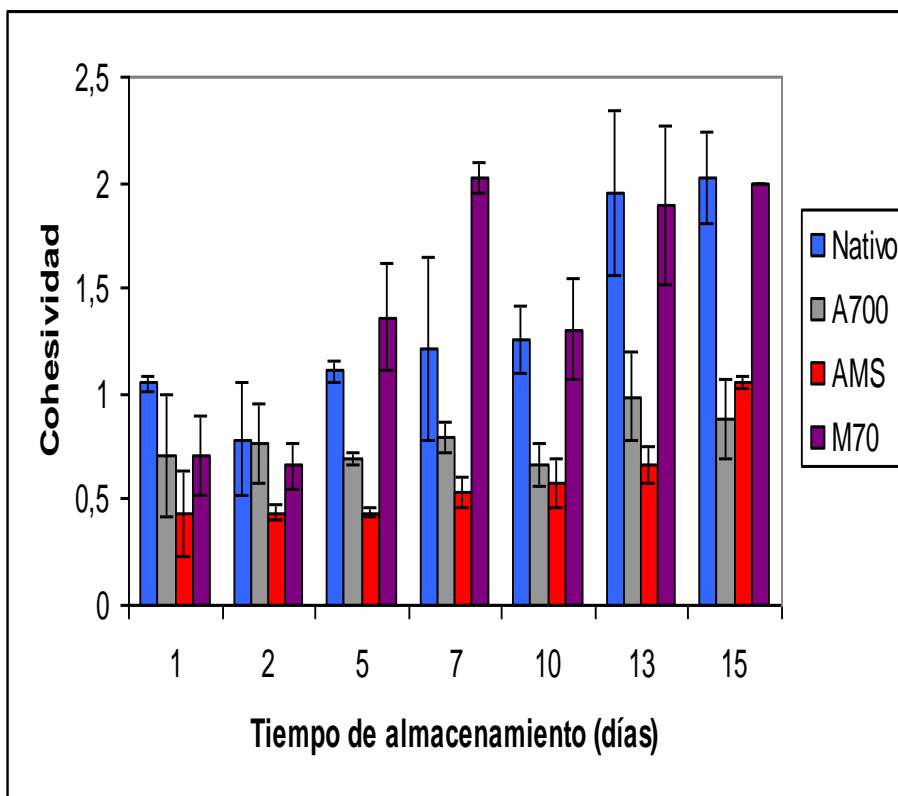


Figura N° 31: Evolución de la cohesividad de las pastas de almidón refrigerados a 4° C: AN, AM70, AASM y AM70.

La cohesividad de las pastas aumentó hacia el final del almacenamiento refrigerado. A partir del día 5 las muestras que presentaron los valores significativamente ($P < 0.05$) más altos de cohesividad fueron las pastas de AN y AM70. Las pastas de AA700 y AASM resultaron ser las menos cohesivas y las que sufrieron menor variación de este parámetro durante el almacenamiento.

En la figura N° 32 se presenta la evolución de la gomosidad de las pastas durante el almacenamiento refrigerado.

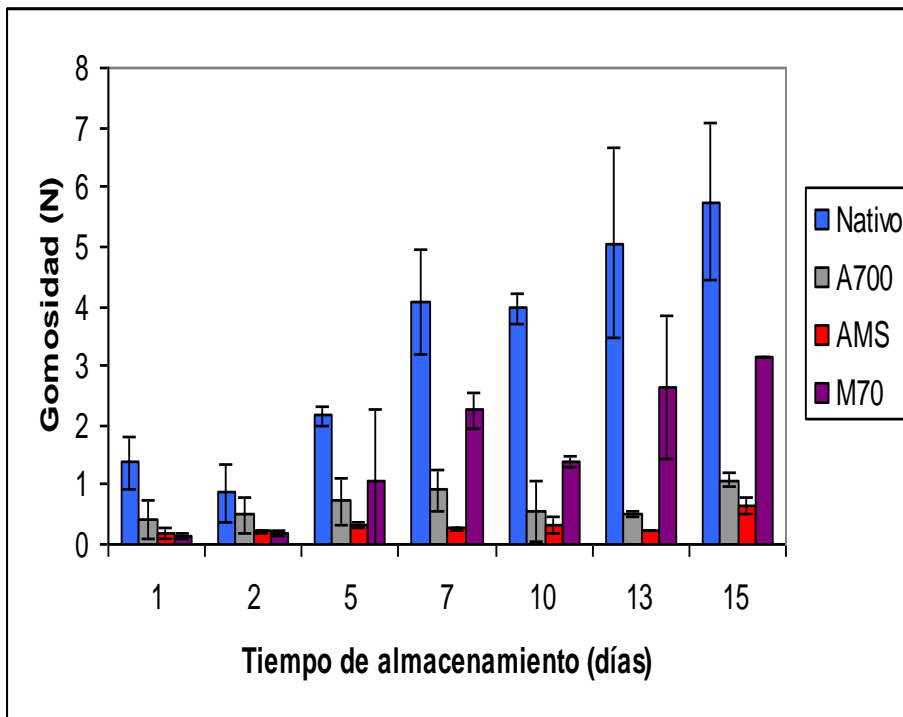


Figura N° 32: Evolución de la gomosidad de las pastas de almidón refrigerados a 4° C: AN, AA700, AASM y AM70.

Las pastas de AN y AM70 aumentaron significativamente ($P < 0.05$) su gomosidad durante el almacenamiento mientras que las de AA700 y AASM mantuvieron su valor inicial de gomosidad hasta el día 13, luego del cual el aumento

fue significativo ($P < 0.05$). Como se describió anteriormente, se observó la misma tendencia para la cohesividad de las pastas.

En la figura N° 33 se presenta la evolución de la adhesividad de las pastas durante el almacenamiento refrigerado.

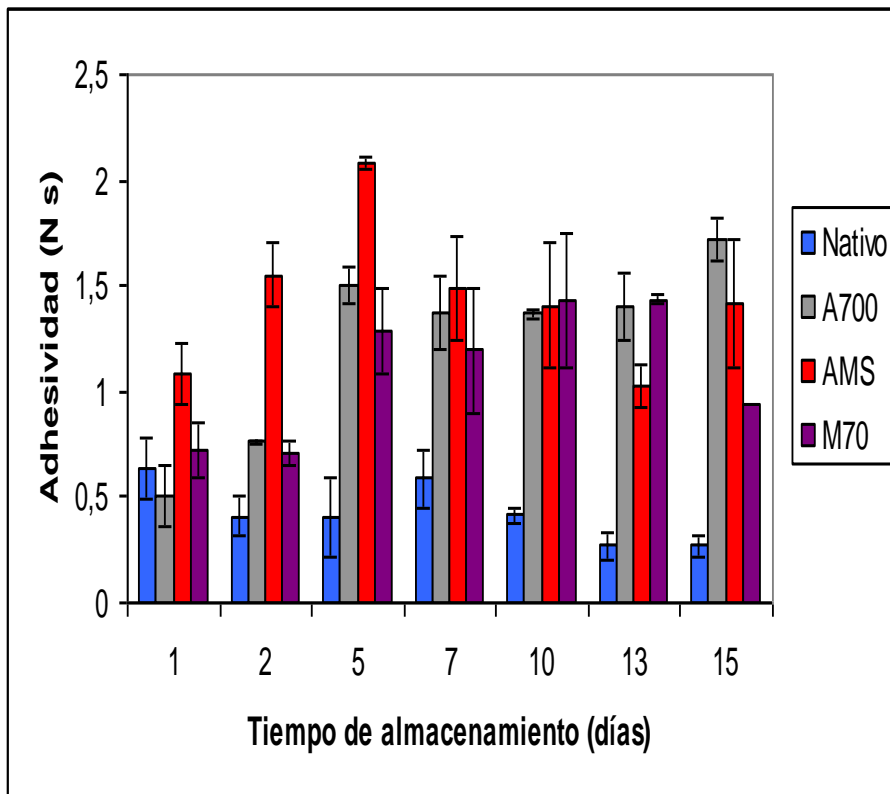


Figura N° 33: Evolución de la adhesividad de las pastas de almidón refrigerados a 4° C: AN, AA700, AASM y AM70.

La adhesividad de las pastas es una propiedad de superficie y depende de las fuerzas adhesivas y cohesivas, como así también de la viscosidad y de las propiedades viscoelásticas (Huang y col., 2007; Adhikari y Jindal, 2001)

En este caso, la adhesividad de las pastas de AN y AASM no sufrió variación significativa durante el almacenamiento a 4°C. En cambio, las pastas de almidón AA700 y AM70 aumentaron su adhesividad hasta el día 5 y luego las mismas se mantuvieron constantes hasta el final del almacenamiento.

En la figura N° 34 se presenta la evolución de la elasticidad de las pastas durante el almacenamiento refrigerado.

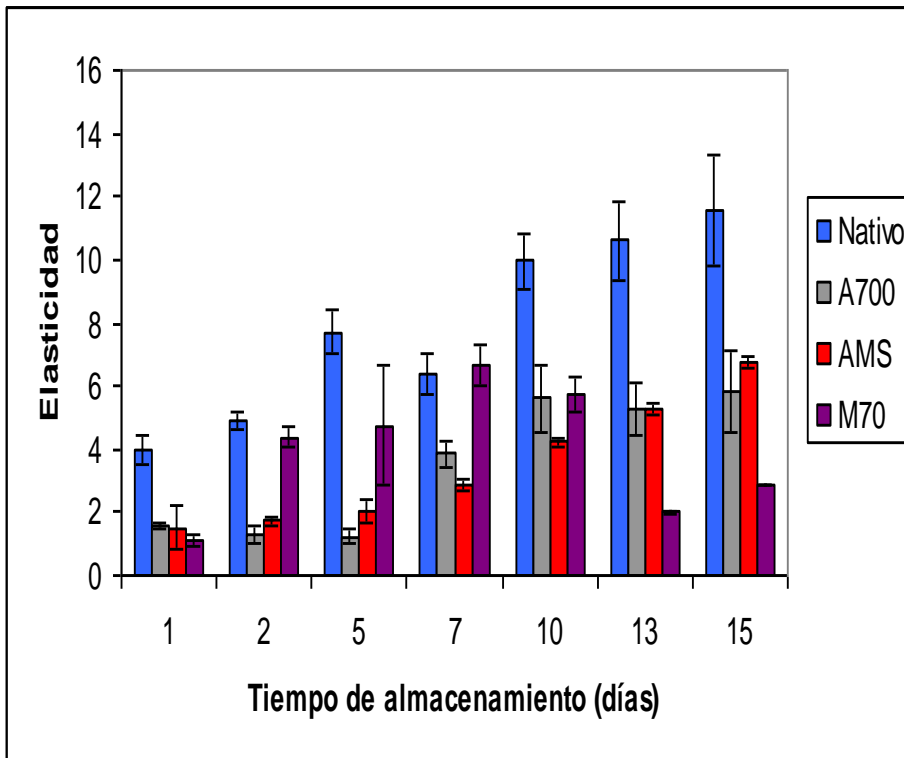


Figura N° 34: Evolución de la elasticidad de las pastas de almidón refrigerados a 4°C: AN, AA700, AASM y AM70.

La elasticidad de las pastas de AN, AA700 y AASM aumentaron progresivamente durante su almacenamiento; en cambio, para las pastas de AM70 este parámetro aumentó hasta el día 10 y luego disminuyó significativamente

($p < 0.05$). Para todos los tiempos ensayados, las pastas de AN resultaron las más elásticas.

En la figura N° 35 se presenta la evolución de la masticabilidad de las pastas durante el almacenamiento refrigerado.

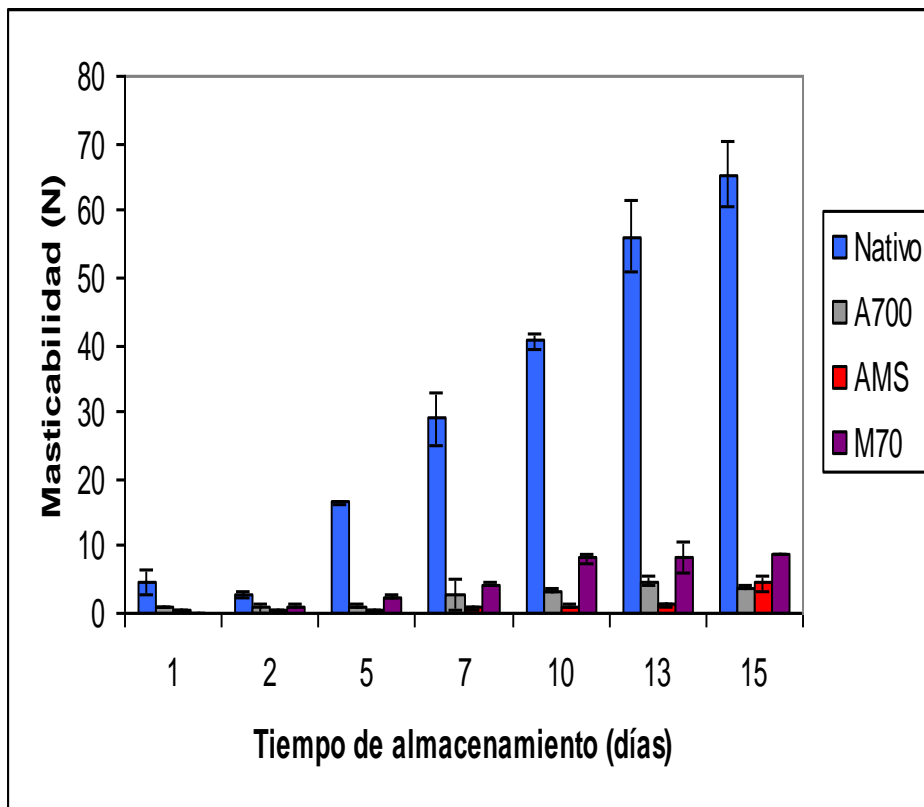


Figura N° 35: Evolución de la masticabilidad de las pastas de almidón refrigerados a 4° C: AN, AA700, AASM y AM70.

La masticabilidad de las pastas de los almidones estudiados aumentó durante el almacenamiento bajo refrigeración. Sin embargo, los valores de las pastas AN resultaron significativamente mayores ($p < 0.05$) que las del resto de las pastas estudiadas para todos los tiempos de almacenamiento ensayados.

6.4.3 - Análisis de textura de las pastas en el tiempo a temperaturas de congelación

Los perfiles típicos de textura de las muestras congeladas se presentan en la figura N° 36.

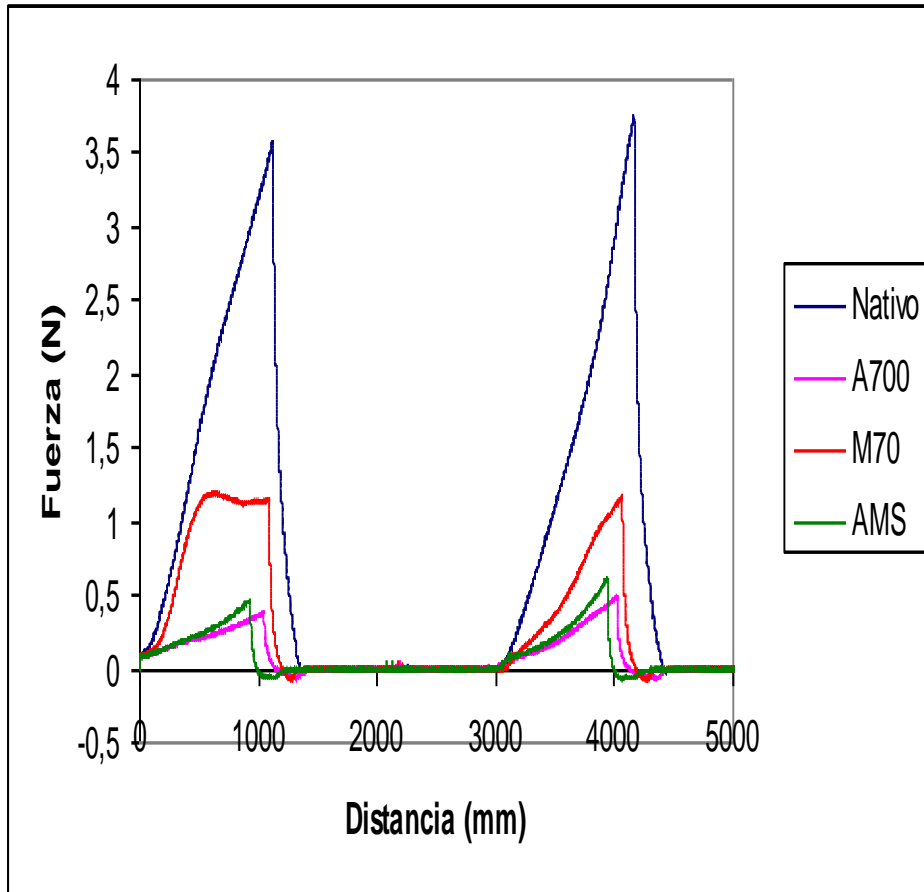


Figura N° 36: Perfiles de textura típicos de pastas de almidón congeladas a -18°C : AN, AA700, AASM y AM70.

En la tabla N° VII se muestran los valores de los parámetros del TPA de las pastas de los almidones congeladas a -18°C y descongeladas.

Tabla N° VII: Parámetros obtenidos a partir del ensayo de TPA de pastas de almidón congeladas a -18°C : AN, AA700, AASM y AM70.

Muestra de almidón	Parámetros del TPA					
	Dureza (N)	Cohesividad (d)	Gomosidad (N)	Adhesividad (N s)	Elasticidad	Masticabilidad
AN	3.74±0.74	0.82±0.07	3.04±0.37	0.02±0.002	3.79±0.36	11.60±2.21
AA700	0.35±0.06	1.03±0.09	0.36±0.07	0.20±0.12	5.14±0.44	1.87±0.36
AASM	1.14±0.17	0.77±0.31	0.88±0.39	0.06±0.01	5.52±1.34	3.19±0.86
AM70	0.51±0.05	0.87±0.13	0.45±0.07	0.10±0.06	4.88±0.37	2.21±0.49

Las pastas de AN presentaron los valores más elevados de dureza, gomosidad y masticabilidad, mientras que la adhesividad y elasticidad de las mismas resultaron ser las más bajas ($p < 0.05$) de todas las pastas ensayadas. Las pastas de AA700 resultaron ser significativamente menos duras, gomosas y con menor masticabilidad que el resto de las pastas ($p < 0.05$), pero presentaron los valores más altos de cohesividad y de adhesividad. Las pastas de AASM resultaron ser las menos cohesivas y las más elásticas. La introducción de los sustituyentes en las moléculas de almidón limita la interacción de las cadenas ya que previene la formación de enlaces puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilos afectando los procesos de reagregación y de recristalización de las cadenas de almidón, involucrados en la retrogradación, durante el almacenamiento.

Por último, las pastas de AM70 presentaron un comportamiento intermedio.

Cabe aclarar que las altas desviaciones estándar obtenidas son consecuencia de la gran variabilidad de las muestras que han sido consideradas en el análisis estadístico de los resultados obtenidos.

6.5 – Comportamiento reológico de las pastas de almidón

6.5.1 – Medidas reológicas en modo rotacional

Las curvas reológicas de esfuerzo vs velocidad de cizalla, que se adjuntan, se determinaron entre 0 y 500 s⁻¹, con el siguiente programa: 3 minutos hasta alcanzar la velocidad de cizallamiento máxima permaneciendo 1 minuto a ésta velocidad y luego descendiendo hasta 0 s⁻¹ durante un período de 3 minutos.

El comportamiento reológico de las suspensiones se modeló utilizando el modelo de Ostwald de Waele y el modelo Newtoniano. Cuando se utilizó el modelo de Ostwald de Waele ($\sigma = k \dot{\gamma}^n$) para el modelado de las curvas reológicas se determinaron los parámetros índice de consistencia (k) e índice de comportamiento de flujo (n) y la viscosidad aparente (calculada a 500 s⁻¹). Cuando se utilizó el modelo Newtoniano ($\sigma = \eta \dot{\gamma}$) se determinó la viscosidad.

Las curvas reológicas de esfuerzo vs velocidad de cizalla de los diferentes almidones analizados se muestran en las figuras N° 37, 38, 39 y 40.

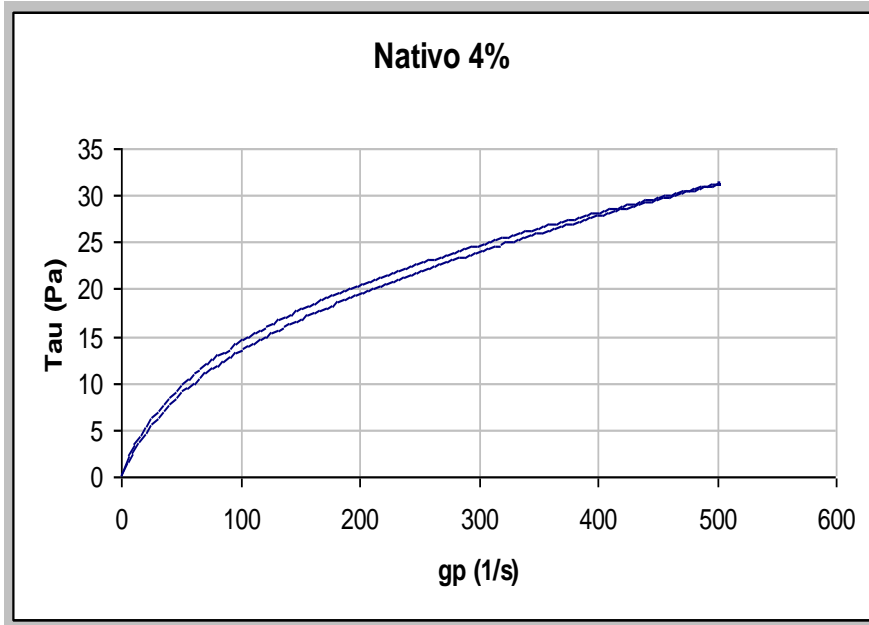


Figura N° 37: Comportamiento reológico de suspensiones de AN gelatinizado. Modo Rotacional

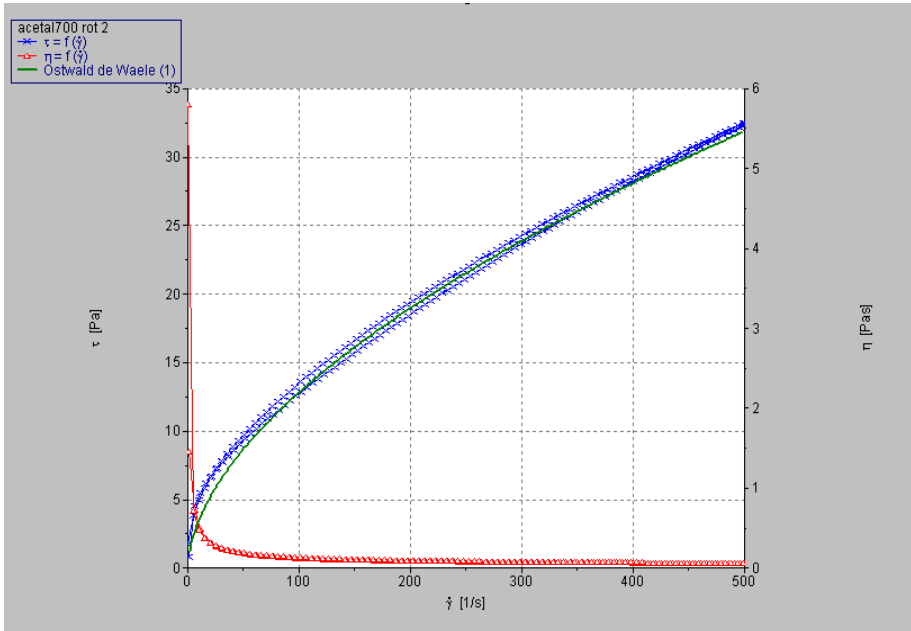


Figura N° 38: Comportamiento reológico de suspensiones de AA700 gelatinizado. Modo Rotacional

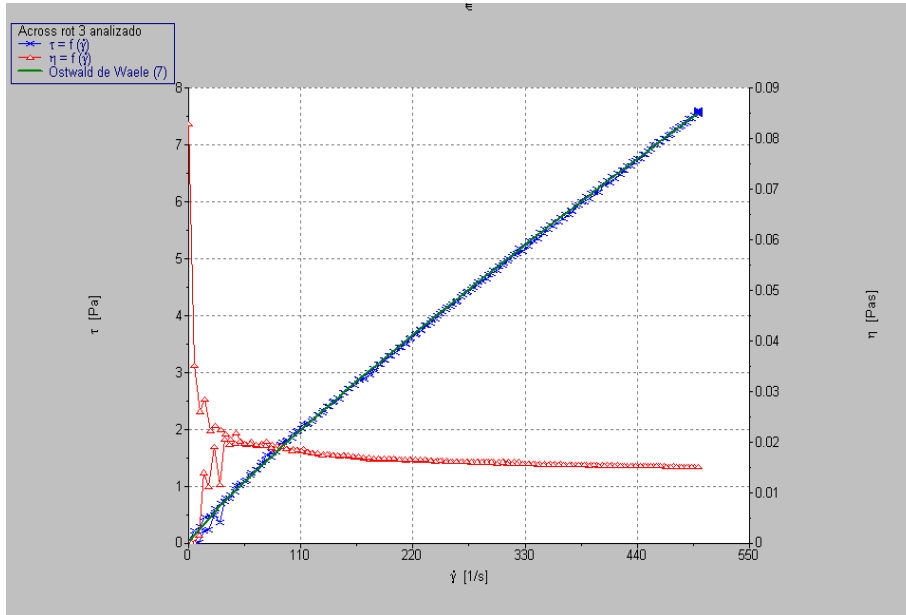


Figura N° 39: Comportamiento reológico de suspensiones de almidón AASM gelatinizado. Modo Rotacional

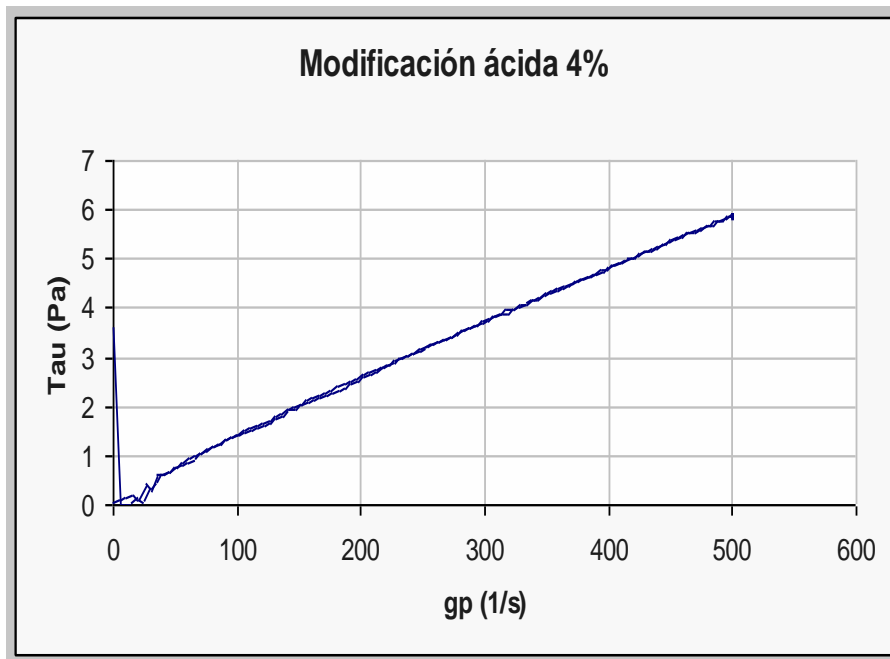


Figura N° 40: Comportamiento reológico de suspensiones de AM70 gelatinizado. Modo Rotacional

El comportamiento reológico de las muestras se resume en la tabla N° VIII:

Tabla N° VIII: Comportamiento reológico de suspensiones de almidón nativo y modificados gelatinizados

Muestra	Modelo	Coefficiente de correlación r^2
AN	Ostwald de Waele	0.9987
AM70	Newtoniano	0.9913
AASM	Ostwald de Waele	0.9942
AA700	Ostwald de Waele	0.9980

El almidón AM70 presentó un comportamiento típicamente Newtoniano mientras que el comportamiento del resto de los almidones, responde al modelo de Ostwald de Waele (pseudoplástico: $n < 1$), no obstante la muestra AASM presenta un comportamiento menos marcado evidenciado por un mayor índice de comportamiento de flujo (n).

El tipo de comportamiento reológico de las muestras fue independiente de la concentración analizada.

La muestra AASM presentó además un leve carácter reopéctico (rama descendente de la curva por arriba de la rama ascendente) mientras que las pastas de AA700 resultaron tixotrópicas (rama descendente de la curva por debajo de la rama ascendente). Los bajos valores de índices de tixotropía o antitixotropía (reopexia) indican que durante el tiempo de cizallamiento la microestructura del sistema no se afecta considerablemente. En la tabla N° IX se resumen los índices de tixotropía y reopexia (área encerrada entre las dos ramas) así como también los valores correspondientes al índice de comportamiento de flujo y de consistencia para las suspensiones al 4%.

Tabla N° IX: Modelado de las curvas de comportamiento de flujo de suspensiones de AN, AA700 y AASM al 4%.

Muestra	Indice (Pa/s)		Indice de consistencia(k) (Pa s ⁿ)	Indice de comportamiento de flujo n	Viscosidad aparente a 500s ⁻¹ (mPa s)
	Tixotropía (Pa s)	Reopexia (Pa s)			
AN	335.93		1.24±0.09	0.510±0.005	59.96±2.44
AA700	263.5±21.9		1.082±0.12	0.566±0.001	74.3±8.1
AASM		25.12±3.28	0.0346±0.004	0.8492±0.064	15.8±0.9

En la tabla N° IX se muestran también los valores de viscosidad aparente obtenidos para cada una de las muestras a una velocidad de deformación de 500s⁻¹. La acetilación incrementó significativamente ($p < 0.05$) la viscosidad aparente de las suspensiones. Los valores de viscosidades aparentes de los almidones modificados están de acuerdo con los análisis realizados en el viscoamilógrafo Brabender, como era de esperar, y con las observaciones de capacidad de hinchamiento de los gránulos a temperaturas mayores a la de gelatinización (90 °C). En general, la viscosidad y el índice de consistencia de las pastas son el resultado del hinchamiento de los gránulos (Olkku y Rha, 1978), observándose la misma tendencia en ambas propiedades.

Cabe destacar que para la muestra AM70, con comportamiento Newtoniano, se calculó la viscosidad, siendo ésta de 11.95 ± 0.16 mPa s.

6.5.2 - Medidas reológicas realizadas en modo dinámico

El comportamiento viscoelástico se determinó para las suspensiones de almidón No Newtonianas (AN, AA700 y AASM) en todos los casos se trabajó a 25 °C. Primeramente se realizó un barrido de esfuerzo de 0 a 20 Pa a una frecuencia fija de 1Hz para determinar el rango de viscoelasticidad lineal (RVL). Algunas de las curvas típicas obtenidas se muestran en la figura N° 41.

Se observa que la muestra obtenida con AASM presentó un comportamiento típico de una solución, por esta razón no pudo realizarse el estudio en modo dinámico para esta muestra.

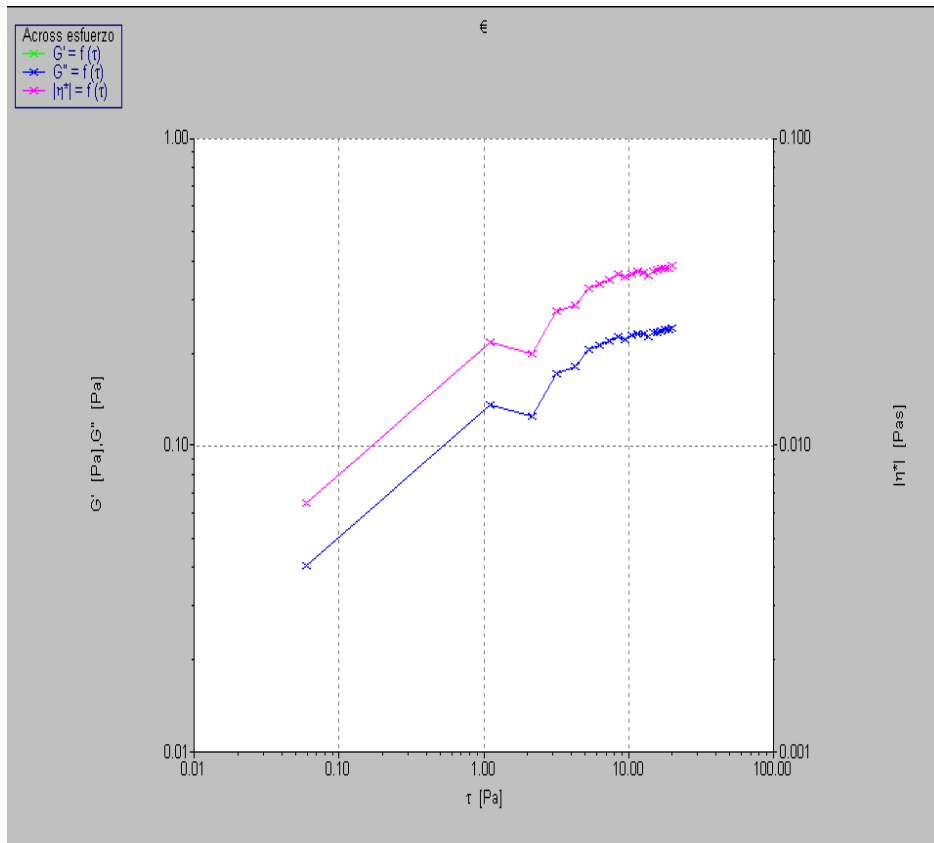


Figura N° 41: Curvas típicas obtenidas para los barridos de esfuerzo de suspensiones de almidón AASM gelatinizadas.

A partir de los resultados obtenidos se seleccionó un esfuerzo de corte de 1 Pa para los barridos de frecuencia (espectros mecánicos) que se realizaron de 0.01 a 100 Hz. Algunas de las curvas típicas obtenidas se muestran en las figuras N° 42 y 43.

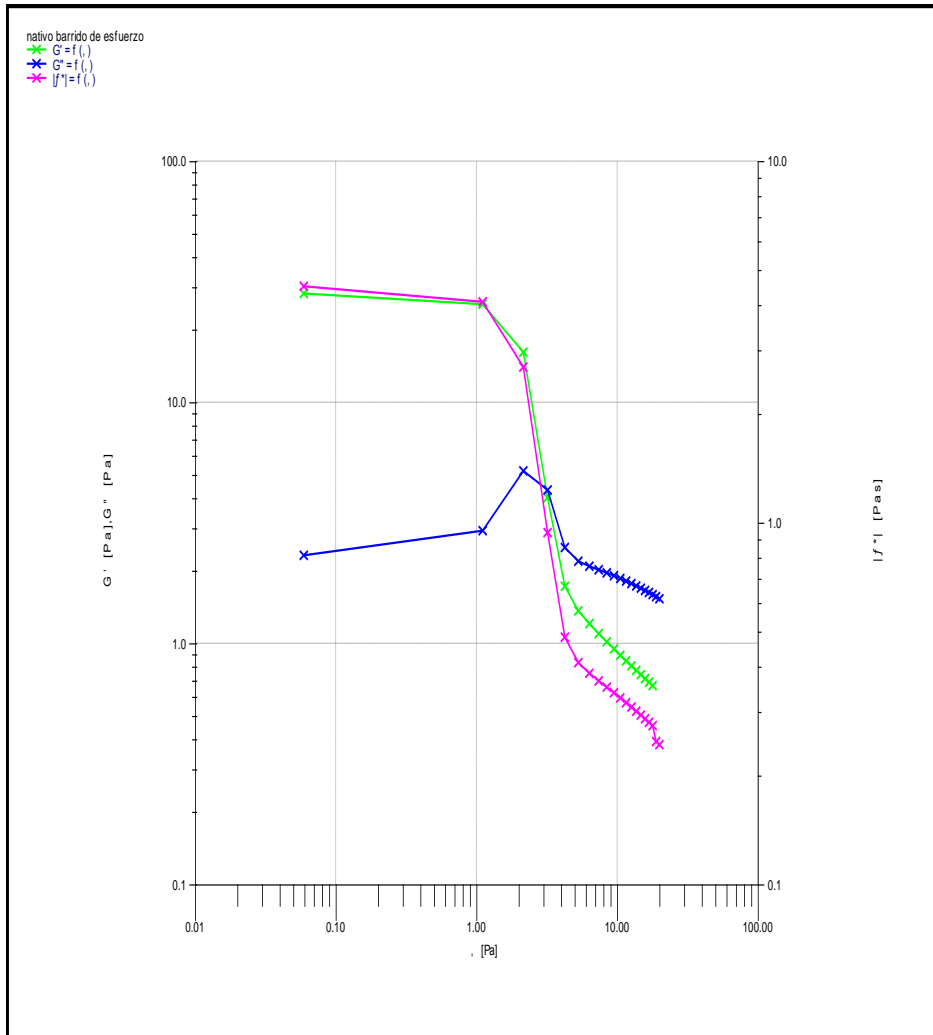


Figura N° 42: Curvas típicas obtenidas para los barridos de esfuerzo de suspensiones de AN gelatinizadas a los efectos de determinar el rango viscoelástico lineal.

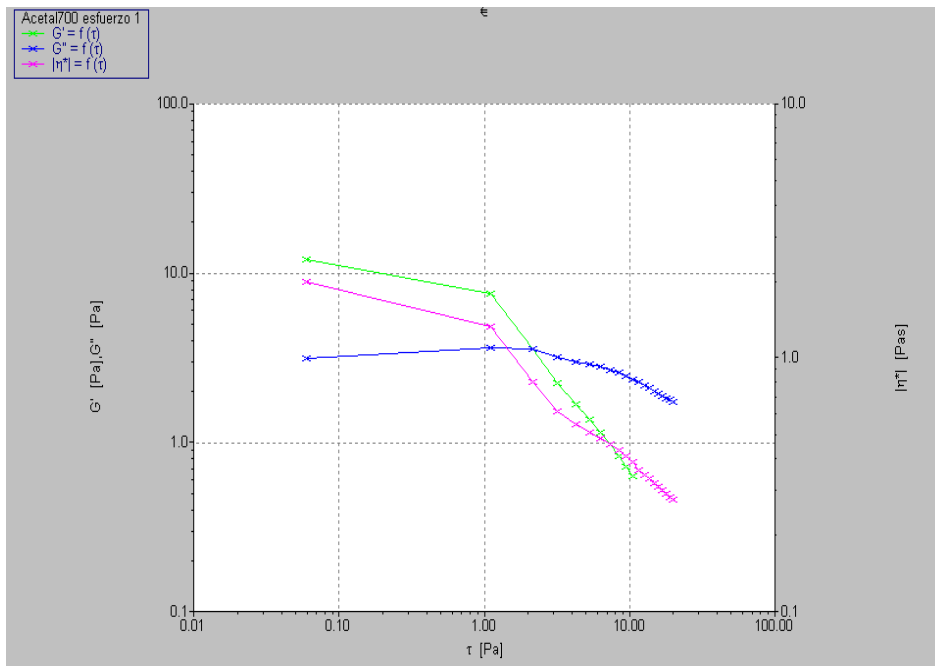


Figura N° 43: Curvas típicas obtenidas para los barridos de esfuerzo de suspensiones de AA700 gelatinizadas a los efectos de determinar el rango viscoelástico lineal.

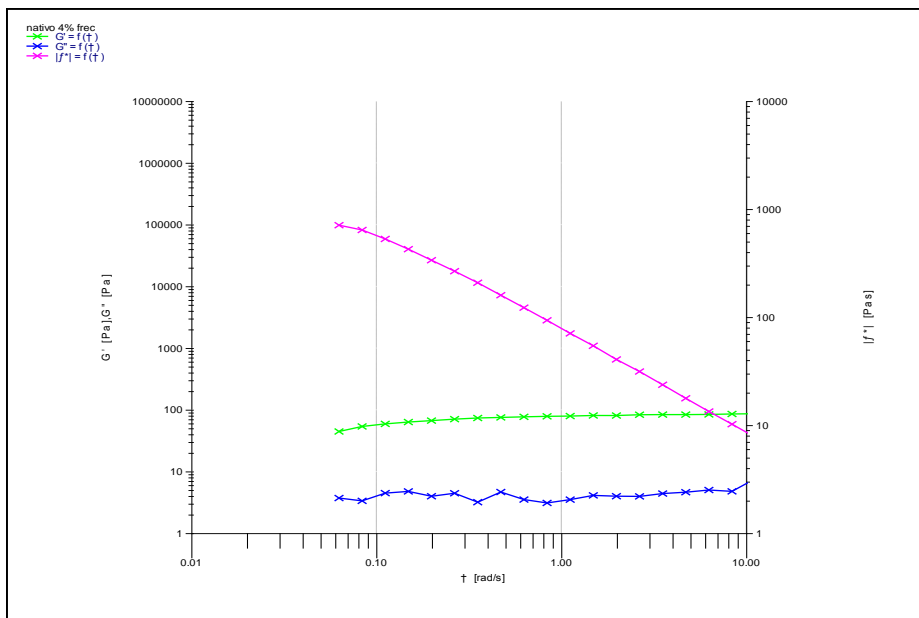


Figura N° 44: Curvas típicas obtenidas para los barridos de frecuencia (espectros mecánicos) de suspensiones de AN gelatinizadas.

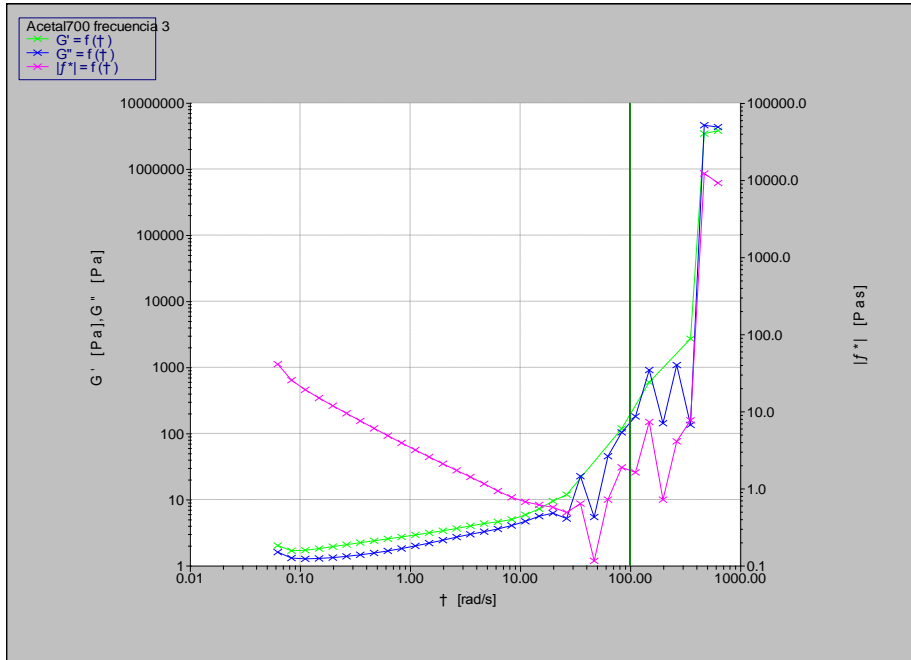


Figura N° 45: Curvas típicas obtenidas para los barridos de frecuencia (espectros mecánicos) de suspensiones de almidón AA700 gelatinizadas.

Las suspensiones de AN presentaron un comportamiento típico de gel débil exhibiendo valores de G' significativamente mayores que los de G'' , permaneciendo prácticamente constante en el rango de frecuencias analizado (figura N°43).

Las suspensiones de AA700 presentaron un comportamiento típico de un fluido viscoso ya que $G'' > G'$ a lo largo del rango analizado, aproximándose entre sí a frecuencias altas (figura N°45).

A partir de los espectros mecánicos (figuras N° 44 y 45) se determinaron los puntos de entrecruzamiento (crossover) donde el módulo elástico o de rigidez (G') y el módulo dinámico o viscoso (G'') son iguales. Siendo los resultados obtenidos para las suspensiones de almidón al 4%: $G' = G'' = 21.69$ Pa con una frecuencia correspondiente de $\omega = 36.28$ rad/s.

Los patrones mecánicos de las suspensiones de los almidones en estudio se modelaron matemáticamente mediante la Ley de la Potencia a partir de las siguientes ecuaciones (Steffe, 1996):

$$G' = a\omega^b$$

$$G'' = c\omega^d$$

donde ω es la frecuencia expresada en Hz y a, b, c y d son parámetros del modelo.

Los resultados obtenidos para las suspensiones de AA700 y AN al 4% se muestran en la tabla N° X.

Tabla N° X: Espectros mecánicos de suspensiones de AN y AA700 gelatinizado al 4%: modelado de las curvas de módulo elástico y viscoso.

Muestra	Módulo elástico G'			Módulo viscoso G''		
	r^2	Parámetro a	Parámetro b	r^2	Parámetro c	Parámetro d
AN	0.9010	66.4±12.1	0.090±0.001	0.5194	3.68±0.63	0.058±0.032
AA700	0.9574	0.059±0.008	1.726±0.003	0.8718	0.477±0.042	1.334±0.031

Los valores del parámetro **a**, relacionado con el comportamiento de gel, resultaron como era de esperar significativamente ($p < 0.01$) mayores para las suspensiones gelatinizadas del AN, observándose la misma tendencia en el parámetro a que en la rigidez de la estructura desarrollada. Los valores del parámetro **b**, relacionado con la estructura del gel, resultaron significativamente ($p < 0.05$) menores que para el caso del AN que para el modificado AA700 (Tabla N° X). En general, los parámetro **c** y **d** para el modelado de las curvas de G'' siguieron una tendencia similar que los correspondientes **a** y **b** para las curvas de G' .

CAPÍTULO N°7: DISCUSIÓN

Distribución granulométrica:

Varios autores han reportado que diferentes tratamientos químicos sobre gránulos de almidón de diversos orígenes botánicos, han causado alteraciones en la morfología y apariencia de los mismos, dependiendo de las condiciones del tratamiento. Para el caso de almidón de papa y de maíz, Singh y colaboradores (2004) informaron que luego de la acetilación los gránulos de ambos almidones presentaron superficies más rugosas. Además, en condiciones drásticas, este tratamiento químico afecta la morfología de gránulos de almidón de arroz evidenciándose deformación, superficies más rugosas y formación de agregados (Sodhi y Singh, 2005; González y Pérez, 2002; Jae y col., 1994; Jeong y col., 1993). Las observaciones morfológicas de los gránulos de los almidones modificados empleados en este trabajo indican que los tratamientos químicos empleados se llevaron a cabo bajo condiciones suaves.

Los resultados de distribución granulométrica de los almidones de maíz estudiados en esta Tesis, muestran una distribución normal de los granos con un tamaño promedio de 13 a 16 μm , lo cual coincide con los datos reportados para almidón de maíz dentado en la bibliografía existente. No obstante, en la bibliografía actual, no se evidencian estudios de granulometría de almidones realizados por interferometría láser. Tampoco se encuentra disponible información sobre el efecto que tienen las diferentes modificaciones químicas sobre el tamaño de los gránulos de almidón de maíz. Con lo cual esta tesis aporta nuevos datos y forma de medición en lo que respecta a granulometría de almidones de maíz, tanto nativo como modificados.

Contenido de proteínas y ceniza:

Los valores de proteína de todos los almidones estudiados en este trabajo, se encuentran dentro del rango de 0.35 – 0.50 informado en la bibliografía para almidones de maíz. El valor proteico del AN coincide con el valor de 0.48 encontrado

por Swinkels, 1985. La disminución del valor de proteína en los almidones modificados, coincide con datos encontrados en otros trabajos, como el de Rincón y col., 2007. Esto podría atribuirse a la precipitación de las proteínas periféricas y en consecuencia su solubilización en etapas posteriores del proceso de modificación (Lawal et al., 2005).

El contenido de ceniza obtenido en nuestros almidones AN, AM70, AA700 y AASM, se encuentran dentro de lo permitido por el Código Alimentario Argentino, donde en el capítulo IX se establece, un máximo de 0.5% de cenizas en el almidón nativo y en el capítulo XVIII, un máximo de cenizas del 2% para almidones modificados (Anexo IV y V). Cabe destacar que los valores de ceniza encontrados para AN y AA700 coinciden con los datos reportados para almidón de maíz nativo y acetilado por Bello-Pérez y col., 2002.

Perfil de viscosidad en condiciones normales pH 5.5

Los datos experimentales obtenidos en esta caracterización, están alineados al trabajo publicado por Liu, y col. "Physical properties and enzymatic digestibility of acetylated ae, wx, and normal maize starch" (1997), es decir, la temperatura de gelatinización del almidón acetilado (AA700) es marcadamente menor que la del almidón nativo (AN), así como también tiene una viscosidad máxima (Punto B) ligeramente mayor que el almidón sin modificar. La disminución de la temperatura de gelatinización tiene su causa en el mayor contenido de grupos acetilos, los cuales le imparten al almidón AA700 una mayor afinidad por el agua, razón por la cual los granos de almidón son capaces de hinchar de forma irreversible a una temperatura inferior. Según Adebowale y Lawal (2003) este tratamiento químico debilita los gránulos de almidón permitiendo una ruptura anticipada de las dobles hélices de la amilopectina, facilitando la gelatinización del almidón acetilado (AA700). Singh y colaboradores (2004) informaron que luego de la modificación hay menos cristales dentro del grano debido a que parte de los mismos resultaron dañados durante el proceso y la fusión ocurre a menores temperaturas.

Puesto que la hidrólisis ácida ataca preferentemente los dominios amorfos en el grano (Kainuma y Francés, 1971; Robin y col., 1974; Biliaderis y col., 1981), los cristales de los almidones tratados con ácido, como el AM70, se funden a una mayor temperatura que sus contrapartes nativas (Hoover, 2000). No obstante, en la tabla N° III no se observa este efecto en el AM70, lo cual se debe a la baja concentración de sólidos con la que se trabajó en este ensayo.

Como se observa en la figura n° 11 el almidón AM70 posee la más baja viscosidad, la cuál es típica de almidones modificados vía ácida, tales como la que presentan los almidones comerciales Almidón AF de la empresa GLUCOVIL o Thibola de Tate & Lyle.

Perfil de viscosidad en medio ácido (pH 4)

Tal como se observa en los resultados de esta Tesis, los medios de bajo pH (≤ 4) afectan la estabilidad de los almidones, más si esto se combina con agitación y calentamiento. No obstante, como lo indican los resultados de este trabajo y al igual que lo reportado en diversos estudios, como el de BeMiller y Whistler (2009), los almidones como AASM, son los más resistentes a estas condiciones, presentando el menor breakdown. Esto se debe a que los granos de los almidones AN, AM70 y AA700, sólo se encuentran unidos por enlaces hidrógeno, los cuales se rompen cuando se someten a altas temperaturas, agitación y medios de bajo pH. La introducción de reactivos bifuncionales al grano de almidón, como ocurre en el almidón AASM, refuerzan el grano mediante la vinculación de grupos hidroxilos en los polímeros adyacentes con enlaces covalentes, tal como lo indican Felton, Schopmeyer (1943) y Evans (1982).

Este "breakdown" ácido del almidón se observa en enlatados, salad dressings y salsas de tomates.

Perfiles de viscosidad a diferentes concentraciones de sacarosa

Los resultados de varios estudios coinciden en que los azúcares incrementan la temperatura de gelatinización del almidón (Johnson et

al 1990; Hoover y Senanayake 1996; Perry y Donald 2002; Babic et al. 2006b). Muchos mecanismos se han propuesto para explicar el efecto de los hidratos de carbono en la gelatinización del almidón: la competencia entre el almidón y la sacarosa por el agua disponible, la inhibición de la sacarosa a la hidratación granular, la interacción almidón- azúcar (Hansen et al. 1989; Lim et al. 1992), la formación de complejos de inclusión azúcar-almidón (Tomasik et al. 1995). Cuando se agregan solutos como la sacarosa a la fase acuosa, se tiene una menor cantidad de agua disponible para actuar como plastificante (Derby et al. 1975). En los resultados de esta Tesis, este efecto puede observarse para el AN, AA700 y AASM a partir de la adición de un 40% de sacarosa; mientras que para el almidón AM70 ya se observa un aumento de la temperatura de gelatinización con la adición de un 20% de azúcar.

Según Wootton y Bamunuarachchi, 1980 y Buck, 1988, los azúcares al reducir el grado de hinchamiento de los granos de almidón, también minimizan la tendencia de los mismos a la ruptura o sobrecocinado. Esto podemos verlo en todos los almidones estudiados en este trabajo final, principalmente a altas concentraciones de sacarosa (50%).

Cabe destacar que la disminución de la temperatura de gelatinización que experimentan los almidones AN, AASM y AA700, en presencia de un 20% de azúcar, y las curvas Brabender de viscosidad de estos almidones, a las diferentes concentraciones estudiadas en este trabajo, no se encuentran disponibles en la literatura sobre almidones. Hay muchos estudios realizados con otros tipos de almidones y con técnicas como DSC (calorimetría diferencial de barrido).

Perfiles de viscosidad a diferentes concentraciones de cloruro de sodio

Tal como se indica en la publicación de Maaurf y col., 2001, generalmente cuando la concentración de cloruro de sodio aumenta, la temperatura de gelatinización del almidón aumenta hasta cierto nivel y

luego disminuye a concentraciones más altas de cloruro de sodio. Este aumento de temperatura puede observarse claramente con los almidones estudiados en esta Tesis. Cabe destacar que a medida que aumenta la concentración de sal en el medio, se observa que la temperatura de gelatinización de los almidones estudiados, comienza a entrar en una meseta. A concentraciones más elevadas de sal en el medio puede observarse una disminución de la temperatura de gelatinización, tal como lo menciona en su trabajo Maaruf y colaboradores (2001), resultados que se evaluaron en la parte experimental pero que no se incluyeron en este trabajo.

Bircan y Barringer, (1998) correlacionan el aumento de la viscosidad máxima del almidón de maíz con la adición de cloruro de sodio a la fuerte interacción almidón-sal, y sugirieron que esta interacción conduce a una movilidad reducida para almidón gelatinizado lo que conlleva a una mayor viscosidad. Este aumento de la viscosidad máxima coincide con los datos encontrados en este trabajo para todos los almidones ensayados.

Caracterización Reológica

La comparación de las propiedades mecánicas de las pastas de almidón obtenidas con datos reportados por otros autores es muy difícil ya que las mismas dependen de varios factores: concentración de la suspensión de almidón, tiempo y temperatura de almacenamiento como así también de otras condiciones experimentales.

La alta tendencia de las pastas de AN para retrogradar se evidenció por la producción de sinéresis, la dureza de los geles y la presencia del pico de fracturabilidad durante el almacenamiento.

Luego del proceso de congelación-descongelación, se observó que las pastas de los almidones modificados, principalmente del AA700 y AASM, resultaron suaves y elásticas, además de presentar una menor cantidad de agua exudada que las de AN,

caracterizadas por la formación de una estructura típica denominada sponge. Estos resultados indican la estabilidad de las pastas de almidón modificado. Saartrat y colaboradores (2005) informaron una tendencia similar para el caso de pastas de almidón de achira acetilado y la atribuyeron a que la incorporación de los grupos acetilos impide la asociación intermolecular entre las cadenas de almidón.

Ensayos rotacionales

Los ensayos rotacionales permiten analizar el comportamiento reológico de las pastas sometidas a condiciones cercanas a las de procesamiento industrial como altos esfuerzos de corte.

El estudio reológico de las pastas realizado en este trabajo, demostró que si bien las pastas de almidón AN y AA700 presentan el mismo comportamiento pseudoplástico y tixotrópico, la acetilación disminuyó el índice de tixotropía y aumentó la viscosidad aparente a 500s^{-1} de las mismas. Resultados similares fueron reportados por Betancur-Ancona y colaboradores (2001), quienes atribuyeron este comportamiento al incremento de la capacidad de retención de agua de la matriz y al desarrollo de una estructura más organizada.

Ensayos dinámicos

Los ensayos oscilatorios evalúan el comportamiento viscoelástico dentro del rango de viscoelasticidad lineal donde la muestra no sufre daño estructural. De acuerdo a este trabajo, el AASM se comportó como una solución, mientras que el AN presentó un comportamiento de gel débil y el AA700 de fluido viscoso.

Es importante mencionar que los estudios reológicos llevados a cabo en esta Tesis, son totalmente innovadores, puesto que no se encontraron trabajos realizados con esta profundidad y sobre todo para este tipo de almidones.

CAPÍTULO N° 8: CONCLUSIONES

- ❖ A través de la caracterización fisicoquímica y reológica realizada en esta tesis, se propone la siguiente tabla de especificaciones para los almidones producidos y comercializados por Arcor en su Planta de Molienda Húmeda de Maíz:

Características Físico-químicas

Característica	AN	AM70	AA700	AASM
Tamaño Promedio (μm)	13,23	14,35	15,98	13,27
Proteína (%)	0,48	0,36	0,38	0,38
Ceniza (%)	0,07	0,41	0,15	0,35
Temp. Gelificación ($^{\circ}\text{C}$)	$83,5 \pm 0,1$	$52,5 \pm 3,4$	$75 \pm 0,6$	$78,8 \pm 0,6$
Máx. Viscosidad (B) a pH 5,5	$175,7 \pm 2,1$	$5,3 \pm 1,7$	$186,7 \pm 1,9$	$144,3 \pm 3,9$
Máx. Viscosidad (B) a pH 4	$173 \pm 1,6$	$5,7 \pm 0,1$	$181 \pm 0,8$	$183,7 \pm 1,2$
Breakdown (B-D) a pH 4	$56,7 \pm 1,7$	3 ± 0	$38,7 \pm 1,2$	$1,3 \pm 0,9$

Características Reológicas

Característica	AN	AM70	AA700	AASM
Sinéresis	Alta	Alta	Baja	Baja
Comp. Reológico	Pseudoplástico	Newtoniano	Pseudoplástico	Pseudoplástico
Reopexia	-	NA	-	+
Tixotropía	+	NA	+	-
Visc. aparente a 500 s^{-1} (mPa s)	$59,96 \pm 2,44$	$11,95 \pm 0,16$	$74,3 \pm 8,1$	$15,8 \pm 0,9$
Comp. Modo dinámico	Gel débil	NA	Fluido Viscoso	Solución
	$G' > G''$		$G'' > G'$	-

NA: no aplica

En relación a cada una de las características fisicoquímicas encontradas, se puede concluir diciendo lo siguiente:

❖ **Granulometría:**

No se evidencia alteración significativa del tamaño promedio del gránulo de almidón como producto de las modificaciones químicas.

❖ **Caracterización química:**

Los tres almidones modificados presentan un contenido de ceniza superior al valor encontrado en el AN, como consecuencia de los remanentes químicos y subproductos formados durante la modificación química.

El contenido de proteína de los tres almidones modificados es menor que en el AN. Esto podría deberse a la interacción de las proteínas con los agentes químicos utilizados para realizar las modificaciones de los almidones AM70, AA700 y AASM.

Tanto los valores de cenizas como de proteínas se encuentran dentro de los límites permitidos por el CAA.

❖ **Perfil de viscosidad en condiciones normales (pH 5.5)**

El proceso de acetilación en el AA700 disminuye la temperatura de inicio de la gelatinización así como también permite a este tipo de almidón lograr desarrollar una viscosidad máxima (punto B) superior al AN. Estas propiedades encontradas en el AA700, lo hacen ideal para su uso en productos cárnicos donde se busca mejorar la retención de humedad, la textura, disminuir las mermas por cocción, entre otros. Dentro de los almidones más usados para este tipo de productos, por su baja temperatura de gelatinización, se encuentran las féculas de papa nativa o de mandioca, ya que los almidones de trigo y maíz nativo no son aptos para estos procesos cárnicos, pues no cuecen a las temperaturas de trabajo antes mencionadas. Con lo cual, el AA700 presenta excelentes cualidades para reemplazar mandioca, trigo y almidón de maíz nativo (AN) en este tipo de aplicación.

Debido al proceso de modificación ácida, el almidón AM70 presenta la menor viscosidad en el punto B. Precisamente por su reducida viscosidad el AM70 puede ser bombeado en caliente y utilizado en concentraciones elevadas. Esto lo hace ideal para su aplicación en la elaboración de caramelos de goma (Mogul).

❖ Perfil de viscosidad en medios ácidos (pH 4)

A pH 4 el almidón AASM desarrolló la mayor viscosidad en el punto B y presentó un menor breakdown con respecto al AN y al AA700. Esto se traduce en una mayor estabilidad del gel durante el período de cocción, lo cual es ampliamente buscado en procesos industriales que trabajan con altas temperaturas y medios ácidos, como es el caso de las conservas de tomate. Dado que en el almidón AASM se combina esta característica de resistencia y los beneficios del almidón acetilado, es recomendable también su uso no sólo en los alimentos previamente mencionados, sino también en sopas, rellenos de frutas, salsas de queso, etc..

❖ Perfil de viscosidad a diferentes concentraciones de sacarosa

Para todos los almidones estudiados en esta tesis, la adición de sacarosa en concentraciones crecientes, aumentó la temperatura de gelatinización y retardó el incremento en la viscosidad.

En base a estas características, para aquellos alimentos elaborados, donde la concentración de azúcar debe ser elevada, por ejemplo en los rellenos de alto brix o para la mayoría de los caramelos, donde la concentración de sacarosa se encuentra por encima del 50%, la adición de la sacarosa o parte de ella, debería realizarse luego de la cocción del almidón para asegurar un correcto desarrollo de la viscosidad en aquellas aplicaciones donde el proceso lo permita ó bien deberían utilizarse equipos de cocción adecuados para altas temperaturas, tales como los Jet Cookers.

Debido a la escasa bibliografía existente, los datos encontrados en este trabajo sobre el perfil de viscosidad Brabender de estos almidones en

presencia de sacarosa, constituyen un aporte fundamental, no sólo para la Planta de Molienda Húmeda de Maíz de Arcor sino también para la investigación a nivel mundial sobre almidones.

❖ **Perfil de viscosidad a diferentes concentraciones de cloruro de sodio**

Los medios que contienen concentraciones crecientes de cloruro de sodio, aumentan la temperatura de gelatinización y la viscosidad máxima de los almidones.

Al igual que lo que ocurre con la sacarosa, estos datos resultan de gran utilidad en el momento de recomendar alguno de nuestros almidones para aplicaciones alimenticias que contengan cloruro de sodio en su formulación.

❖ **Caracterización reológica**

Las pastas de AN presentaron un alto grado de sinéresis, dureza, cohesividad y gomosidad durante el almacenamiento refrigerado. Un efecto similar se observa con las pastas de AM70.

Luego del proceso de congelación-descongelación, se observó que las pastas de los almidones modificados, principalmente del AA700 y AASM, resultaron suaves y elásticas, además de presentar una menor cantidad de agua exudada que las de AN.

A través de los ensayos rotacionales se demostró que si bien las pastas de almidón AN y AA700 presentan el mismo comportamiento pseudoplástico y tixotrópico, la acetilación disminuyó el índice de tixotropía y aumentó la viscosidad aparente a 500s⁻¹ de las mismas.

En los ensayos dinámicos el AASM se comportó como una solución, mientras que el AN presentó un comportamiento de gel débil y el AA700 de fluido viscoso.

Mediante estos análisis de textura a diferentes temperaturas de almacenamiento de las pastas, podemos ver que las modificaciones químicas del almidón de maíz, principalmente la acetilación, permite obtener un producto con determinadas propiedades funcionales ampliando las posibilidades de usos de este polímero, principalmente estabilizando el comportamiento reológico de las pastas y minimizando la retrogradación de las mismas. En base a esta información y teniendo

en cuenta que las bajas temperaturas favorecen la retrogradación del almidón, se podría recomendar el AA700 y AASM para aquellas aplicaciones donde se necesite utilizar bajas temperaturas de almacenamiento, tales como flanes, postres, yogures, entre otras.

En síntesis, el presente trabajo significa un aporte de valor en el campo de la alimentación con productos elaborados, y sobre todo, en aquellos donde se emplean los almidones nativo y modificados de maíz; este aporte viene dado por la información inédita de caracterización de los mismos y la reología de sus soluciones, con el consiguiente aprovechamiento por parte de la industria alimentaria, en particular para la sustitución de almidones importados, formulación de nuevos productos, obtención de nuevas texturas de alimentos, disminución de costos, mejoras en la productividad de los procesos de elaboración, entre otros.

GLOSARIO

Asentamiento ó setback: Durante la etapa de enfriamiento de las pastas de almidón, la amilosa y la amilopectina solubilizadas comienzan a reasociarse, produciendo un aumento de la viscosidad el cual se conoce como viscosidad de recuperación, asentamiento o Setback.

Brix: Los **grados Brix** (símbolo °Bx) sirven para determinar el cociente total de sacarosa disuelta en un líquido. Una solución de 25 °Bx contiene 25 g de azúcar (sacarosa) por 100 g de líquido. Dicho de otro modo, en 100 g de solución hay 25 g de sacarosa y 75 g de agua. Los grados Brix se cuantifican con un sacarímetro -que mide la densidad (o gravedad específica) de líquidos- o, más fácilmente, con un refractómetro.

Jet Cooker: equipo de cocción continua del almidón, mediante inyección directa de vapor.

Reopéctico: fluidos en los cuales su viscosidad aumenta con el tiempo de aplicación de la fuerza y vuelven a su estado anterior tras un tiempo de reposo.

Retrogradación: al almacenar los geles de almidón, ocurre lo que se llama retrogradación, en la cual las moléculas de almidón gradualmente se reasocian. La amilosa retrograda mucho más rápido que la amilopectina, las cadenas de amilosa interactúan entre sí por puentes hidrógeno, formando mallas tridimensionales y son responsables de los cambios reológicos iniciales de las pastas de almidón.

Temperatura de empaste o gelatinización: es un índice del ordenamiento (asociación) intragranular, por lo que mientras mayor sea este valor, mayor será el grado de asociación entre las macromoléculas en el interior del gránulo de almidón.

Tixotrópico: fluidos en los que su viscosidad disminuye al aumentar el tiempo de aplicación del esfuerzo de corte recuperando su estado inicial después de un reposo prolongado.

Sinéresis: es la tendencia que puede tener un gel a contraerse y exudar líquidos. Es un fenómeno no deseable en los geles de almidones y es indicativo de reordenamientos de los componentes amiláceos, después de la formación del gel, perdiéndose el dominio de las moléculas de agua, las cuales salen fuera del gel. La sinéresis es vista desfavorablemente como deterioro de un producto. La cantidad de sinéresis está relacionada directamente con la tendencia de un almidón a retrogradar.

Viscoelásticos: estos sistemas se caracterizan por presentar a la vez tanto propiedades viscosas como elásticas. Este comportamiento es característico de las soluciones de moléculas muy largas y flexibles y de las suspensiones.

BIBLIOGRAFÍA

- Adebowale, K.O. y Lawal, O.S. Functional properties and retrogradation behaviour of native and chemically modified starch of mucuna bean (*Mucuna pruriens*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*. Vol. 83, pág. 1541-1546, 2003.
- Adhikari, B. y Jindal, V.K. An empirical approach to correlate power law fluid parameters obtained from low shear rate rotational viscometers and tube flow viscometers. *Japan Journal of Food Engineering*. Vol. 2, n. 1, pág. 27-33, 2001.
- Babić J., Šubarić D., Ačkar Đ., Piližota V., Kopjar M., Nedić Tiban N. Effect of pectin and carrageenan on thermophysical and rheological properties of tapioca starch. *Czech J. Food Sci*. Vol. 24, pág. 275-282, 2006b.
- Belitz, H.D, Grosch, W. Cereales y Derivados. En: *Química de los Alimentos*, Belitz, H.D y Grosch, W. (eds). Acribia, Zaragoza, 1997.
- Bellmas, B. German Patent 110 957. 1897.
- Bello-Pérez, L.A. Amilopectina-Caracterización molecular y funcional. Tesis Doctoral, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Irapuato, Guanajuato, México. 1995.
- Bello Pérez, L. A, et al. Propiedades químicas y funcionales del almidón modificado de plátano *Musa Paradisiaca* L. (var. Macho). *Agrociencia*. Vol. 36, n. 002, pág. 169-180, 2002.
- BeMiller, J., Whistler, R. *Starch: chemistry and technology*. 3 th edn. Academic Press, Inc., 2009.
- Betancur-Ancona, D., Chel-Guerrero, L., Camelo-Maros, R.I. y Davila-Ortiz, G. Physicochemical and functional characterization of baby lima bean (*Phaseolus lunatus*) starch. *Starch/Stärke*. Vol. 53, n. 5, pág. 219-226, 2001.
- Biliaderis, C.G., Grant, D.R., and Vose, J.R. Structure characterization of legume starches. II. Studies on acid-treated starches. *Cereal Chem*. Vol. 58, n. 6, pág. 502-507, 1981.

- Biliaderis, C. Structures and phase transitions of starch in food systems. Food Technology. Vol. 98, pág. 109-145, 1992.
- Bircan, C., Barringer, S.A. Salt-starch interactions as evidenced by viscosity and dielectric property measurements. J. Food Sci. Vol. 63, pág. 983-986, 1998.
- Buck, J.S., Walker, C.E. Sugar and Sucrose Ester Effects on Maize and Wheat Starch Gelatinization Patterns by Differential Scanning Calorimeter. Starch/Stärke. Vol. 40, pág. 353-356, 1988.
- De La Canal & Asociados. Código Alimentario Argentino.
- Derby, R. I.; Miller, B. S.; Miller, B. F.; Trimbo, H. B. Visual observation of wheat-starch gelatinization in limited water systems. Cereal Chem. Vol. 52, pág. 702-713, 1975.
- Duryea, C. *Method* of manufacturing thin boiling starch. US Patent 675 822. 1901.
- Dobraszczyk, B. J., Vincent, J. F. V. Measurement of mechanical properties of food materials in relation to texture: The materials approach. In: ROSENTHAL, A. J. Food texture: Measurement and Perception: An Aspen Publication, 1999. Cap. 5, pág. 99-147.
- Ellis, R., et al. Starch production and industrial use. Journal Sci Food and Agric. Vol. 77, pág. 289-311, 1998.
- Evans I.D., Haisman D.R. The Effect of Solutes on the Gelatinization Temperature Range of Potato Starch. Starch/Stärke. Vol. 34, pág. 224-231, 1982.
- Farhat, I.A., Protzmann, J., Becker, A., Vallès-Pàmies, B., Neale, R. y Hill, S.E. Effect of the Extent of Conversion and Retrogradation on the Digestibility of Potato Starch. Starch/Stärke. Vol. 53, n. 5, pág. 431-436, 2001.
- Felton, G. E., Schopmeyer, H. H., US Patent 2 328 537. 1943.
- Ferrero, C., Martino, M.N. y Zaritzky, N.E. Stability of frozen starch pastes: effect of freezing, storage and xanthan gum addition. Journal of Food Processing and Preservation. Vol. 17, pág. 191-211, 1993.

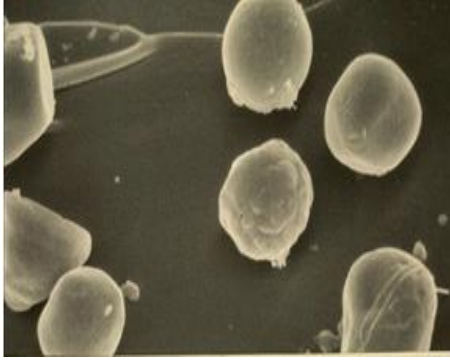
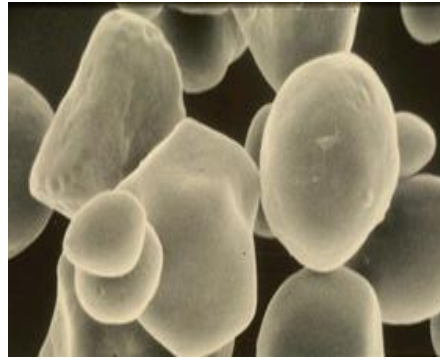
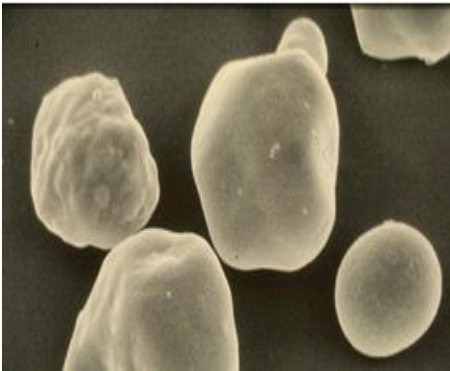
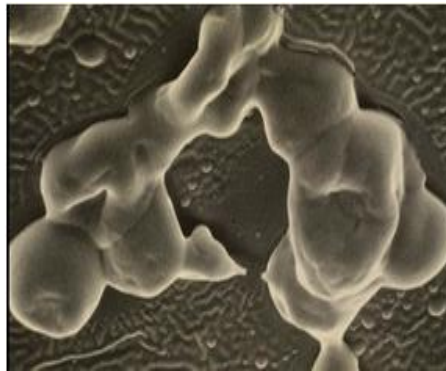
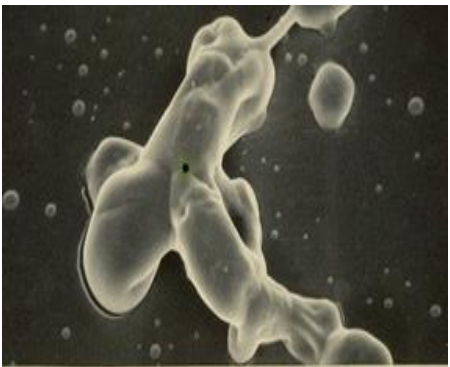
- Fleche, G. Chemical modification and degradation of starch. En: Starch Conversion Technology. Van Beynum, G. M., and Rohel, J. A. (eds). Marcel Dekker Inc, New York. Pág. 73-99, 1985.
- González, Z. y Pérez, E. Effect of acetylation on some properties of rice starch. Starch/Stärke. Vol. 54, n. 3-4, pág. 148-154, 2002.
- Gough B. M., Pybus J. N. Effect of metal cations on the swelling and gelatinization behaviour of large wheat starch granules. Starch/Stärke. Vol. 25, pág. 123-130, 1973.
- Hansen, L.M., Setser, C.S. and Paukstelis, J.V. Investigations of sugar-starch interactions using carbon-13 nuclear magnetic resonance. I. Sucrose. Cereal Chem. Vol. 66, pág. 411-415, 1989.
- Hoover, R., Senanayake, S.P.J.N. Composition and physicochemical properties of oat starches. Food Research International. Vol. 29, pág. 15-26, 1996.
- Hoover, R. Acid-treated starches. Food Rev. Int.. Vol 16, n. 3, pág. 364-392, 2000.
- Huang, D.P. y Rooney, L.W. Starches for snack foods. En: Snack foods processing, Lusas, E.W. y Rooney, L.W. (eds). Lancaster, Pennsylvania. Technomic Publishing Company, Inc., 2001.
- Huang, Z.Q., Lu, J.P., Li, X.H. y Tong, Z.F. Effect of mechanical activation on physicochemical properties and structure of cassava starch. Carbohydrate Polymers. Vol. 68, n. 1, pág. 128-135, 2007.
- Jae, H.J.; Lee, M. y Oh, J. Physicochemical properties of phosphorylated rice starch. Kor. Soc. Food Nutr.. Vol. 23, pág. 244-250, 1994.
- Jeong, J.H.; Bae, J.S. y Oh, M.J. Physico-chemical properties of acetylated rice starches. Korean Journal of Food Science and Technology. Vol. 25, pág. 123-129, 1993.
- Johnson J.M., Davis, E.A and Gordon J. Interactions of Starch and Sugar Water Measured by Electron Spin Resonance and Differential Scanning Calorimetry. Cereal Chem. Vol. 67, pág. 286-291, 1990.

- Kainuma, K., and French, D. Nageli amylopectin and its relationship to starch granule structure. Preparation and properties of amylopectins from various starch types. *Biopolymers*. Vol. 10, pág. 1673-1680, 1971.
- Katz, F.R., Furcsik, S.L., Tenbarger, F.L., Hauber, R.J. y Friedman, R.B. Behavior of starches derived from varieties of maize containing different genetic mutations: effect of starch type on granular morphology. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 21, pág. 133-136, 1993.
- Lajolo, F. M.; Menezes, E. W. Carbohidratos en alimentos regionales iberoamericanos. 1 st. edn. São Paulo: EDUSP, 2006. vol. 1, pág. 648.
- Lawal, O.S., Adebawale, K.O. Physicochemical characteristics and thermal properties of chemically modified jack bean (*Canavalia ensiformis*) starch. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 60, pág. 331-341, 2005.
- Lim, H., Setser, C.S., Paukstelis, J.V., Sobczynska, D. O nuclear magnetic resonance studies on wheat starch-sucrose-water interactions with increasing temperature. *Cereal Chem.* Vol. 69, n.4, pág. 382-386, 1992.
- Liu, H., Ramsden, L. and Corke, H. Physical properties and enzymatic digestibility of acetylated ae, wx, and normal maize starch. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 34, pág. 283-289, 1997.
- López, O.V., Viña, S. Z., Pachas, N.A., Sisterna, M.N., Rohatsch, P.H., Mugridge, A., Fassola, H.E. y García, M.A. Composition and food properties of *Pachyrhizus ahipa* roots and starch. *International Journal of Food Science and Technology*. Vol. 45, pág. 223-233, 2010.
- Maauf, A. G., Che Man, Y. B., Asbi, A.B., Junainah, A.H., et al. Gelatinization of sago starch in presence of sucrose and sodium chloride as assessed by differential scanning calorimetry. *Carbohydr. Polym.* Vol. 45, pág. 335-345, 2001.
- Miller, B.S., Derby, R.I. y Trimbo, H.B. A pictorial explanation for the increase in viscosity of a heated wheat starch water suspension. *Cereal Chemistry*. Vol. 50, pág. 271-275, 1973.

- Miles, M.J., Morris, V.J. y Ring, S.G. Gelation of amylose. *Carbohydrate Research*. Vol. 135, pág. 257-269, 1985 b.
- Miles, M.J., Morris, V.J., Oxford, P.D. y Ring, S.G. The roles of amylose and amylopectine in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydrate Research*. Vol. 135, pág. 271-281, 1985 a.
- Navarro, A.S., Martino, M.N. y Zaritzky, N.E. Effect of freezing rate on the rheological behavior of systems based on starch and lipid phase. *Journal of Food Engineering*. Vol. 26, pág. 481-495, 1995.
- Olkku, J. y Rha, C. Gelatinisation of starch and wheat flour starch—A review. *Food Chemistry*. Vol. 3, n. 4, pág. 293-317, 1978.
- Ott, M. y Hester, E.E. Gel formation as related to concentration of amylose and degree of starch swelling. *Cereal Chemistry*. Vol. 42, pág. 476-484, 1965.
- Perry, P.A, Donald, A.M. The effect of sugars on the gelatinisation of starch. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 49, pág. 155-165, 2002.
- Rincón, A.M., Bou Rached, L., Aragoza, L.E., Padilla, F. Efecto de la acetilación y oxidación sobre algunas propiedades del almidón de semillas de Fruto de pan (*Artocarpus altilis*). *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*. Vol. 57, n. 3, 2007.
- Ring, S.G. y Stainsby, G. Filler reinforcement of gels. *Prog. Fd. Nutr. Sci*. Vol. 6, pág. 323-329, 1983.
- Ring, S.G., Colonna, P., Iánsón, K.J., Kalichevsky, M.T., Miles, M.J., Morris, V.J. y Oxford, P.D. The gelation and crystallization of amylopectin. *Carbohyd. Res.*, vol. 162, pág. 277-293, 1987.
- Robin, J.P., Mercier, C., Charbonniere, R., and Guilbot, A. Litnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. *Cereal Chem*. Vol.31, pág. 389-406,1974.
- Saartrat, S., Puttanlek, C., Rungsardthong, V. y Uttapap, D. Paste and gel properties of low-substituted acetylated canna starches. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 61, pág. 211-221, 2005.

- Sandhu, S.K. y Singh, N. Some properties of corn starches II. Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. *Food Chemistry*. Vol. 101, pág. 1499–1507, 2007.
- Sandstedt W., Kempf, R. C. The effects of salts on the gelatinization of wheat starch. *Starch/Stärke*. Vol. 11, pág. 333–337, 1960.
- Singh, N., Chawla, D. y Singh, J. Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch. *Food Chemistry*. Vol. 86, pág. 601-608, 2004.
- Singh, J., Kaur, L. y McCarthy, O.J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications-A review. *Food Hydrocolloids*. Vol. 21, pág. 1-22, 2007.
- Sodhi, N.S. y Singh, N. Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice starch. *Journal of Food Engineering*. Vol. 70, pág. 117–127, 2005.
- Standard Analytical Methods of the Member Companies of Corn Refiners Association, INC. 6th edn. Corn Refiners Association, Inc. Washington, D. C., 1980.
- Steffe, J.F. *Rheological methods in food process engineering*. 2 nd edn. Freeman Press, USA, 1996.
- Swinkels, J.J. Composition and Properties of Commercial Native Starches. *Starch/ Stärke*. Vol. 37, n. 1, pág. 1–5, 1985.
- Thomas, D. J., Atwell, W. Starch Modifications. En: *Starches*. Eagen Press Handbook, USA, 1999.
- Tomasik, P., Wang, Y.J., Jane, J. L. Complexes of Starch with Low-molecular Saccharides. *Starch/ Stärke*. Vol.47, n. 5, pág. 185–191, 1995.
- Wang, L.Z., White, P.J. Structure and properties of amylose, amylopectin, and intermediate materials of oat starches. *Cereal Chemistry*. Vol. 71, n.3, pág. 263-268, 1994b.

- Wiesenborn, D. et al. Potato starch paste behavior as related to some physical/chemical properties. *Journal of Food Science*. Vol. 59, n. 3, pág. 644-648, 1994.
- Whistler, R.L., BeMiller, J.N. y Paschall, E.F. *Starch: chemistry and technology*. 2 nd ed. Academic Press, Inc., 1984.
- Wootton M., Bamunuarachchi A. Application of Differential Scanning Calorimetry to Starch Gelatinization. III. Effect of Sucrose and Sodium Chloride. *Starch/Stärke*. Vol. 32, pág. 126-129, 1980.
- Wurzburg, O.B. *Modified starches: properties and uses*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1986.
- Wurzburg, O. B. Preparation of starch derivatives. U.S Patent 2 935 510. 1960.
- Zajac, P. Almidón de maíz, obtención y utilización. Editorial Científico, Técnica, Cuba [s.n], pág. 92-113, 1989.
- Zobel, H.F. Starch crystal transformations and their industrial importance. *Starch/Stärke*. Vol. 40, pág. 1-7, 1988.

ANEXO I: Gelatinización del almidón de maíz**Temperatura: 40°C. 3000x****Temperatura: 50°C. 3000x****Temperatura: 60°C. 3000x****Temperatura: 70°C. 2000x****Temperatura: 80°C. 2000x****Temperatura: 90°C. 2000x**

Microscopías de suspensiones de almidón de maíz al 5%. Fuente: Internet.

ANEXO II: Capítulo IX – CAA –Almidón de Maíz**Artículo 674 - (Dec 112, 12.1.76)**

"Con la denominación de Almidón o Fécula (según corresponda), se entiende la materia orgánica que en forma de gránulos se encuentran en los corpúsculos especiales incluidos en el protoplasma de células vegetales en la etapa de la maduración.

La denominación de Almidón corresponderá a los gránulos que se encuentran en los órganos aéreos de las plantas, y la de Fécula, a los que se encuentran en las partes subterráneas (raíces, tubérculos, rizomas).

El almidón y la fécula deberán cumplimentar las siguientes condiciones:

- a) Por hidrólisis total o enzimática deberán producir dextrosa como único glúcido.
 - b) La morfología de los gránulos será variable de acuerdo al vegetal de origen y al examen microscópico con luz polarizada; presentarán la birrefringencia típica.
 - c) Se presentarán en forma de polvo fino o grumos friables.
 - d) Humedad a 100°-105°C, Máx: 15%
 - e) Cenizas a 500°-550°C, Máx: 0,5%
 - f) Nitrógeno total (en N), Máx: 0,15%
 - g) Grasas, Máx: 0,15%
 - h) Celulosa, Máx: 0,30%
 - i) Acidez (en ml.sol. 0,1 N), Máx: 5,00%
 - j) Anhídrido sulfuroso total, Máx: 80 mg/kg (80 ppm)
- Arsénico (como As), Máx: 3 mg/kg (3 ppm)
- Plomo (como Pb), Máx: 5 mg/kg (5 ppm)
- Metales pesados, como Pb, Máx: 40 mg/kg (40 ppm)

Como excepción queda permitido para las féculas un contenido de humedad de hasta el 18,0%.

En un mismo envase no se admitirán almidones o féculas de distintos vegetales.

Este producto se rotulará:

Almidón o Fécula

(según corresponda), pudiendo indicarse el vegetal de origen.

La fécula de papa podrá rotularse:

Chuño.

ANEXO III: Capítulo XVIII – CAA – Almidones Modificados

23.1 ALMIDONES MODIFICADOS (Res 101, 8.8.75)

Se presentarán en forma de polvo, grumos o laminillas friables; de color blanco o casi blanco; sin olor ni sabor; insolubles en alcohol, éter, cloroformo

Las formas no gelificadas son prácticamente insolubles en agua, pero las demás la absorben cuando se encuentran en suspensión acuosa fría y gelifican cuando se calientan entre 45° y 80°C

Cumplimentarán las siguientes condiciones:

- a) Humedad a 100-105°C: almidones, máx: 15,0%; féculas, máx: 21,0%
- b) cenizas a 500-550°C, máx: 2,0%
- c) N total x 6,25, máx 0,5%
- d) Grasas (extrac. CCl₄) máx 0,15%
- e) Anhídrido sulfuroso total, máx 80 mg/kg
- f) Residuos de los agentes de tratamiento en las cantidades que se establecen en cada caso

Los almidones podrán ser modificados por algunos de los tratamientos siguientes:

1. Por medio del HCl y/o H₂SO₄

2. Blanqueado por uno o más de los siguientes:

- a) 0,45% máx de oxígeno activo procedente de peróxido de hidrógeno o ácido peracético
- b) Persulfato de amonio, máx 0,075% y bióxido de azufre, máx 0,05%
- c) Cloro como hipoclorito de sodio, máx 0,819% sobre almidón seco
- d) Permanganato de potasio, máx 0,2%
- e) Clorito de sodio, máx 0,5%. Residuos de manganeso, como Mn), máx 50 ppm³.

Oxidado por:

- a) Cloro como hipoclorito de sodio, máx: 5,5% sobre almidón seco

4. Esterificado por:

- a) Anhídrido acético. Residuo en el almidón modificado, máx: 2,5% de grupos acetilo
- b) Anhídrido adípico, máx: 0,12% y anhídrido acético. Residuo en el almidón modificado, máx: 2,5% de grupos acetilo
- c) O-fosfato monosódico. Residuo en el almidón modificado, máx: 0,4% de fosfatos como P
- d) Anhídrido octenil-succínico, máx: 3%
- e) Anhídrido octenil-succínico, máx: 2% y sulfato de aluminio, máx: 2%
- f) Oxidocloruro de fósforo, máx: 0,1%, trimetafosfato de sodio. Residuo en el almidón modificado, máx: 0,04% de fosfatos como P

g) Tripolifosfato de sodio y trimetafosfato de sodio. Residuo en el almidón modificado, máx: 0,4% de fosfatos como P.

5. Eterificado por:

a) Acroleína, máx: 0,6%

b) Epiclorhidrina, máx: 0,3%

c) Epiclorhidrina, máx: 0,1% y óxido de propileno, máx: 10%. Residuo en el almidón modificado, máx: 5 mg por mil de clorhidrinpropileno

d) Oxido de propileno, máx: 25%. Residuo en el almidón modificado, máx: 5 mg por mil.

6. Eterificado y esterificado por:

a) Acroleína, máx: 0,6% y acetato de vinilo, máx: 7,5%. Residuo en el almidón modificado: 2,5% de grupos acetilo

b) Epiclorhidrina, máx: 0,3% y anhídrido acético. Residuo en el almidón modificado, máx: 2,5 de grupos de acetilo

c) Epiclorhidrina, máx: 0,3% y anhídrido succínico, máx: 4%

d) Oxicloruro de fósforo, máx: 0,1% y óxido de propileno, máx: 10%. Residuo en el almidón modificado: 5 mg por mil de clorhidrinpropileno

7. Eterificado y oxidado por:

Cloro como hipoclorito de sodio, máx: 5,5% sobre almidón seco; oxígeno activo obtenido de peróxido de hidrógeno, máx: 0,45%; óxido de propileno, máx: 25%. Residuo en el almidón modificado, máx: 5 mg por mil de clorhidrinpropileno.

8. Gelatinizado por:

a) Hidróxido de sodio, máx: 1%

Espesante, Estabilizante - FAO/OMS/FCC

ANEXO IV: JECFA – Monographs 11

MODIFIED STARCHES

Prepared at the 74th JECFA (2011) and published in FAO JECFA Monographs 11 (2011), superseding specifications prepared at the 71st JECFA (2009), published in FAO JECFA Monographs 7 (2009). An ADI “not specified” was established at the 26th JECFA (1982) for all modified starches listed below except for acetylated oxidized starch for which an ADI “not specified” was established at the 57th JECFA (2001).

Modified starches comprise the following:

Dextrin roasted starch: INS No. 1400
Acid treated starch: INS No. 1401
Alkaline treated starch: INS No. 1402
Bleached starch: INS No. 1403
Oxidized starch: INS No. 1404
Enzyme-treated starch: INS No. 1405
Monostarch phosphate: INS No. 1410
Distarch phosphate: INS No. 1412
Phosphated distarch phosphate: INS No. 1413
Acetylated distarch phosphate: INS No. 1414
Starch acetate: INS No. 1420
Acetylated distarch adipate: INS No. 1422
Hydroxypropyl starch: INS No. 1440
Hydroxypropyl distarch phosphate: INS No. 1442
Starch sodium octenylsuccinate: INS No. 1450
Acetylated oxidized starch: INS No. 1451

DEFINITION Food starches which have one or more of their original characteristics altered by treatment in accordance with good manufacturing practice by one of the procedures listed in Table 1. In the case of starches treated with heat in the presence of acid or with alkali, the alteration is a minor fragmentation. When the starch is bleached, the change is essentially in the colour only. Oxidation involves the deliberate production of carboxyl groups. Acetylation results in substitution of hydroxyl groups with acetyl esters. Treatment with reagents such as orthophosphoric acid results in

partial substitution in the 2, 3- or 6- position of the anhydroglucose unit unless the 6-position is occupied for branching. In cases of cross-linking, where a polyfunctional substituting agent, such as phosphorus oxychloride, connects two chains, the structure can be represented by: Starch-O-R-O-Starch, where R = cross-linking group and Starch refers to the linear and/or branched structure. The article of commerce can be specified by the parameter specific for the particular type of modification as indicated in Column 3 of Table 1, and may also be further specified as to the loss on drying, sulfated ash, protein and fat.

C.A.S. numbers:

Starch acetate: 9045-28-7

Acetylated distarch adipate: 68130-14-3

Hydroxypropyl starch: 9049-76-7

Hydroxypropyl distarch phosphate: 53124-00-8

Acetylated oxidized starch: 68187-08-6

DESCRIPTION Most modified starches are white or off-white, odourless powders. According to the drying method these powders can consist of whole granules having the appearance of the original native starch, or aggregates consisting of a number of granules (pearl starch, starch-grits) or, if pre-gelatinized, of flakes, amorphous powder or coarse particles.

FUNCTIONAL USES Thickener, stabilizer, binder, emulsifier

CHARACTERISTICS

IDENTIFICATION

Solubility (Vol. 4) Insoluble in cold water (if not pre-gelatinized); forming typical colloidal solutions with viscous properties in hot water; insoluble in ethanol.

Microscopy Passes test

Iodine stain Passes test

Copper reduction Passes test

Differentiation test Passes test for type of starch

PURITY

Sulfur dioxide Not more than 50 mg/kg for modified cereal starches

Not more than 10 mg/kg for other modified starches unless otherwise specified in Table I.

Lead (Vol. 4) Not more than 2 mg/kg

Additional purity

specifications for individual chemically modified starches. See column 3 of Table I

Table I. Additional purity specifications for individual chemically modified starches
(All percentages calculated on dry substance)

MODIFICATION	PROCESS LIMITATIONS	END-PRODUCT SPECIFICATIONS
Acid treated starch	Treatment with hydrochloric acid or ortho-phosphoric acid or sulfuric acid	Final pH 4.8-7.0
Acetylated distarch phosphate	Esterification with sodium trimetaphosphate or phosphorus oxychloride combined with esterification with acetic anhydride or vinyl acetate	Acetyl groups not more than 2.5%; phosphate calculated as phosphorus not more than 0.14% for potato and wheat, and 0.04% for other starches; and vinyl acetate not more than 0.1 mg/kg
Starch acetate	Esterification with acetic anhydride or vinyl acetate	Acetyl groups not more than 2.5%

Nota: sólo se muestran las especificaciones de los almidones estudiados en esta tesis.

ANEXO V: Reglamento 21 CFR 172.892

[Code of Federal Regulations]

[Title 21, Volume 3]

[Revised as of April 1, 2012]

[CITE: 21CFR172.892]

TITLE 21--FOOD AND DRUGS

CHAPTER I--FOOD AND DRUG ADMINISTRATION

DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES

SUBCHAPTER B--FOOD FOR HUMAN CONSUMPTION (CONTINUED)

PART 172 -- FOOD ADDITIVES PERMITTED FOR DIRECT ADDITION TO FOOD FOR HUMAN CONSUMPTION

Subpart I--Multipurpose Additives

Sec. 172.892 Food starch-modified.

Food starch-modified as described in this section may be safely used in food. The quantity of any substance employed to effect such modification shall not exceed the amount reasonably required to accomplish the intended physical or technical effect, nor exceed any limitation prescribed. To insure safe use of the food starch-modified, the label of the food additive container shall bear the name of the additive "food starch-modified" in addition to other information required by the Act. Food starch may be modified by treatment prescribed as follows:

(a) Food starch may be acid-modified by treatment with hydrochloric acid or sulfuric acid or both.

(d) Food starch may be esterified by treatment with one of the following:

	Limitations
Acetic anhydride	Acetyl groups in food starch-modified not to exceed 2.5 percent.
Phosphorus oxychloride, not to exceed 0.1 percent, followed by either acetic anhydride, not to exceed 8 percent, or vinyl acetate, not to exceed 7.5 percent	Phosphorus oxychloride, not to exceed 0.1 percent, followed by either acetic anhydride, not to exceed 8 percent, or vinyl acetate, not to exceed 7.5 percent. Acetyl groups in food starch-modified not to exceed 2.5 percent

Nota: sólo se muestran las especificaciones de los almidones estudiados en esta tesis.

ANEXOVI: Planta de Molienda Húmeda de Maíz - Tucumán

Silos de Almacenamiento de Maíz



Almacenamiento de Jarabes de Maíz



Depósito de Almidón



Nivel 1: Máquinas



ANEXO VII: Equipo Brabender



