

**INFLUENCIA DEL HIDRÓXIDO DE CALCIO EN LAS PROPIEDADES FÍSICO
QUÍMICAS DEL ALMIDÓN DE MAÍZ**

TESIS DE MAESTRÍA

Presentada como requisito para optar al título de Magister en Ciencias-Física

Ing.Fis. DIEGO FERNANDO CORAL

DIRECTOR DE TESIS

ANDRES ROSALES RIVERA, PhD.

CO-DIRECTOR DE TESIS

POSIDIA PINEDA GOMEZ, MsC.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

MANIZALES

2010

AGRADECIMIENTOS

Deseo iniciar, agradeciendo a los principales gestores de este proyecto, mis padres, hermanos y familiares, que siempre me apoyaron cuando lo necesite, tanto moral, intelectual y económicamente. A mi madre y mi padre, por exigirme cada día más y hacerme saber que siempre puedo dar más de mi mismo, a mis hermanos, Felipe y Darío por su apoyo e interés en mí trabajo. A mis tías Resfa, Gloria y Ofelia por su apoyo incondicional y por su interés en mi futuro profesional, a mi tío Olimpo por tenerme en cuenta en sus proyectos y ser un gestor de innovación y principal divulgador de mi trabajo. A Lorena, por aguantarme tanto tiempo y ser un apoyo incondicional, gracias por entender.

Especial agradecimiento al director de esta tesis, el Dr. Andrés Rosales Rivera, por creer en este proyecto y por ser mi guía en el camino de la investigación, a la MSc. Posidia Pineda por ser la gestora principal del proyecto y por brindarme los espacios de discusión apropiados para el desarrollo investigativo. A todos los miembros de los semilleros de investigación que se han derivado de este trabajo: Johny Henao, David Ramos, Jorge Obando por ayudar con su intelecto y dedicación al estudio del almidón y sus derivados. A todos los miembros del Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados (LMMA) que me han acompañado en el transcurso de estos años de investigación, a Oscar, Nicolás, Alejandro, Roberto, Juan José, Santiago, Juan Fernando, Abilo y a todos los que no alcanzo a nombrar aquí. Especial agradecimiento a mis profesores que plantaron en mí la semilla de la investigación.

A la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, por abrir las puertas y dotar a los investigadores de un espacio para desarrollar sus proyectos, al Laboratorio de Física del Plasma, al Laboratorio de Química y a la Dirección de Investigaciones de la Sede. A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial al Dr. Mario Rodríguez, por su apoyo intelectual y económico a este trabajo y por ser el gestor del estudio de estos materiales en América Latina.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	2
CONTENIDO	3
RESUMEN.....	5
ABSTRACT.....	6
INTRODUCCIÓN.....	7
CAPITULO I: EL GRANO DE MAÍZ Y EL ALMIDON	9
1.1. IMPORTANCIA DEL ESTUDIO DEL MAÍZ.....	10
1.2. ESTRUCTURA BIOLÓGICA DEL GRANO DE MAÍZ.....	13
1.3. MODIFICACIONES TÉRMICAS DEL ALMIDÓN.....	15
1.4. PROCESO TERMO-ALCALINO: NIXTAMALIZACIÓN.....	19
1.5. PROCESO HIDRO-TÉRMICO: COCCION.....	21
1.6. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL ALMIDÓN DE MAÍZ.....	23
CAPITULO II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL ALMIDÓN	32
2.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIA DE BARRIDO (DSC).....	32
2.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	36
2.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	39
2.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	42
2.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA).....	44
CAPITULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	47
3.1. MATERIALES Y MÉTODOS.....	47
3.2. SISTEMA DE COCCIÓN CONTROLADA (SCC).....	50
3.3. ANÁLISIS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	52
3.4. ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	54
3.5. ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	55
3.6. ANÁLISIS DE TERMOGRAVIMETRÍA (TGA).....	55
3.7. ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA)....	56
CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIONES	57
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL ALMIDON Y SUS COMPONENTES.....	57
4.2. CARACTERIZACIÓN DEL MAIZ TRILLADO BLANCO	77

4.3. CARACTERIZACIÓN DE HARINAS DE MAIZ MODIFICADAS	81
CAPITULO V: APLICACIONES	103
5.1. DETERMINACION DEL PARAMETRO DE INTERACCION DE FLORY-HUGGINS.....	103
CONCLUSIONES	112
PERSPECTIVAS	114
ANEXOS.....	115
ANEXO 1: TRABAJOS PRESENTADOS EN EVENTOS.....	115
ANEXO 2: ARTICULOS PUBLICADOS	116
ANEXO 3: ARTICULOS EN REVISIÓN	121
BIBLIOGRAFIA.....	122

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio de las modificaciones térmicas que sufre el almidón de maíz cuando se somete a un tratamiento alcalino en una solución de agua con concentraciones de hidróxido de calcio de 0, 0,1, 0,3, 0,4 y 0,5% en relación a la masa de maíz utilizada como fuente de almidón. Para preparar las muestras con una mayor confiabilidad, se diseñó y construyó un sistema de cocción asistida por computador, que permitió controlar las variables de tiempo y temperatura de preparación, de esta forma se utilizaron tiempos de 30, 60, 90 y 120 minutos a una temperatura constante de 98°C.

Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) demostraron que las harinas estaban en gran parte gelatinizadas, lo cual se ve reflejado en los bajos valores de entalpía que se obtuvieron en comparación con los valores obtenidos tanto para almidón puro como para maíz sin procesar. Estos análisis también determinaron que el proceso de cocción desplaza la temperatura de la transición hacia valores más altos y es aun mayor en presencia de hidróxido de calcio. Estos análisis fueron complementados por difracción de rayos X que demostró una pérdida significativa en la fase cristalina de las harinas en relación al almidón y al maíz crudo.

Por otro lado, análisis de termogravimetría (TGA) permitieron concluir que la adición de hidróxido de calcio en la solución de cocción, aumenta la temperatura de descomposición de la muestra, lo cual hace a la harina más estable termodinámicamente. Estos análisis complementan los resultados de espectroscopía infrarroja (FTIR) que demuestran que la mayor presencia de hidróxido de calcio en la muestra, cambia el coeficiente de absorción de las bandas que corresponden a los enlaces OH de los polímeros que forman el almidón, lo cual obedece a una formación de enlaces puente entre los grupo OH y el calcio en la solución. La formación de estos enlaces aumenta la estabilidad de la muestra, lo cual está acorde con el corrimiento de la transición en DSC.

La absorción de calcio por parte del almidón de maíz se determinó mediante medidas de pH y absorción atómica, las cuales demuestran que a mayor tiempo de cocción, mayor es la cantidad de calcio absorbido en el proceso termodinámico.

ABSTRACT

A study of the thermal modifications experienced by the starch, when it is submitted to thermo-alkali process in a solution of water with concentrations of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ of 0, 0,1, 0,3, 0,4 and 0,5% in relation with mass of maize used like starch source, is presented. For the preparations of the samples, a cooking system assisted by computer with a high reliability was designed and built, this system allows the control in the variables of time and temperature of cooking, in this way, times of 30, 60, 90 and 120 minutes were used with a constant temperature of 98°C .

Differential scanning calorimetry (DSC) analysis showed that the flours were highly gelatinized; it is visible in the lower values of enthalpy in comparison with the values obtained for pure starch and raw maize. This analysis also allows determinate that the cooking process moves the temperature transition to higher values and this differences is bigger for the samples with calcium hydroxide. This analysis were completed with X ray diffractions analysis, this technique showed that there is a significant loss in the crystalline phase for the flour in relation with the pure starch and the raw maize.

In other side, the termogravimetric analysis, allows discusses that the addition of calcium hydroxide in the cooking solutions, increase the decomposition temperature of the sample, it is, became a thermodynamically more stable flour. This analysis are complemented with the results of infrared spectroscopy (FTIR) that shows that at a higher presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the sample, changes the absorption coefficient in the OH groups corresponding bands, this is due a conformation of bridge bondings between the OH groups of the starch molecules and the Ca ions in the solution. The conformation of this bondings increase the stability of the sample, which is agree with the displacement of the transitions in the DSC analysis.

The absorption of calcium by the maize starch was determinate by pH and atomic absorption measurements, these analyses demonstrate that a higher cooking time high is the quantity of calcium absorbed in the thermodynamic process.

INTRODUCCIÓN

El maíz es el principal producto vegetal que se consume y produce en Latinoamérica, pero los estudios del comportamiento físico y químico de los materiales que constituyen al grano, cuando éste se somete a procesos térmicos o termo-alcalinos, para la producción de harinas para arepas o tortillas, son objeto de estudio de los países consumidores ubicados en Europa, Asia y Norteamérica (1), (2).

El grano de maíz se compone de biopolímeros como el almidón, cuya ingestión permite aumentar el número de moléculas de glucosa que ingresan al ciclo de Krebs, siendo así una gran fuente de energía para el organismo (3) (4). Por su gran tamaño y complejidad, la molécula de almidón es difícil de digerir, por este motivo se utilizan procesos térmicos para modificar su estructura y facilitar su digestión, además, la inclusión de minerales como el calcio (Ca), presumiblemente, permiten que el proceso se realice a más bajas temperaturas, lo cual implica un menor gasto energético en la producción de alimentos con base a almidón (1) (2)

En la última década el interés en el estudio de las propiedades físicas de alimentos sólidos, ha aumentado considerablemente, no solo por su importancia en el procesamiento de alimentos, sino también por el amplio interés científico en las transiciones estructurales y moleculares que ocurren en estos biopolímeros (5).

Los estudios de las modificaciones térmicas se han destacado en los últimos 30 años. Inicialmente estos se enfocaron en la transición vítrea del almidón, debido a que el conocimiento de este fenómeno permite controlar las condiciones de almacenamiento en frío de los productos basados en almidón. Los cambios a mayor temperatura como la gelatinización fueron estudiados inicialmente a través de técnicas de difracción de rayos X (DRX) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las muestras tratadas térmicamente presentan un patrón de difracción de rayos X que corresponde a un material amorfo y el perfil DSC no muestra picos, esto indica que el fenómeno de gelatinización ya sucedió durante la fase de producción (6).

Actualmente hay una gran discusión en la forma como se realiza esta transición, inicialmente, se proponen 6 etapas que agrupan los cambios físicos del almidón durante la gelatinización (7), (8), pero estudios recientes dan evidencia que este

evento sucede en cuatro etapas las cuales corresponden a un incremento del agua ligada en el gránulo de almidón, el aumento del tamaño del gránulo de almidón, la lixiviación de la amilosa debida al aumento de la temperatura, y finalmente existe una disrupción de las cadenas de amilopectina (9).

En vista de la fácil modificación de las propiedades del almidón, el objetivo de realizar este trabajo, es estudiar la influencia del hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), durante la de cocción del maíz, sobre las propiedades físicas y químicas de las macromoléculas que lo componen cuando se encuentran en el grano de maíz. De esta forma se desea aportar a la comunidad científica un avance en el estudio de las propiedades del almidón proveniente de fuentes botánicas colombianas, y de como se realizan estos procesos físico-químicos complejos y que aun son motivo de estudio debido a la falta de unificación de teorías. De igual forma, se desea aportar a la comunidad industrial un posible nuevo método de preparación de harinas instantáneas de maíz, que beneficie a los consumidores, en cuanto al contenido final de minerales y de fibra.

Otro objetivo, es plantear esta investigación como un trabajo piloto encaminado a que otros centros de investigación de Colombia y Latinoamérica, estudien el comportamiento físico de este tipo de materiales y así mejorar los procesos industriales de preparación de alimentos y la calidad de vida de las personas que diariamente consumen estos productos.

CAPITULO I: EL GRANO DE MAÍZ Y EL ALMIDON

En la última década el interés en el estudio de las propiedades físicas de alimentos sólidos, ha aumentado considerablemente, no solo por su importancia en el procesamiento de alimentos, sino también por el amplio interés científico en las transiciones estructurales y moleculares que ocurren en estos biopolímeros (5).

El maíz ha sido utilizado para consumo humano desde la época prehispánica, iniciando el consumo en Centro y Norteamérica, después de la llegada de los españoles, su consumo se globalizó y actualmente es uno de los más importantes productos en la dieta de los seres humanos. Su importancia radica en la gran cantidad de carbohidratos que este grano posee, sustancia que se obtiene a partir del almidón, el cual es formado en el proceso de fotosíntesis.

Los estudios químicos sobre el maíz han demostrado que su principal componente es el almidón, el cual se forma de dos macromoléculas: amilosa y amilopectina, los cuales se diferencian solo en la forma como se enlazan los monómeros de glucosa. Además, la estructura molecular de estos polímeros ha sido determinada desde la teoría de combinación molecular e imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) (10).

Los estudios de las modificaciones térmicas se han destacado en los últimos 30 años. Inicialmente estos se enfocaron en la transición vítrea del almidón, debido a que el conocimiento de este fenómeno permite controlar las condiciones de almacenamiento en frío de los productos basados en almidón. Los cambios a mayor temperatura como la gelatinización fueron estudiados inicialmente a través de técnicas de difracción de rayos X (DRX) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las muestras tratadas térmicamente presentan un patrón de difracción de rayos X que corresponde a un material amorfo y el perfil DSC no muestra picos, esto indica que el fenómeno de gelatinización ya sucedió durante la fase de producción (6).

Actualmente hay una gran discusión en la forma como se realiza esta transición, inicialmente, se proponen 6 etapas que agrupan los cambios físicos del almidón durante la gelatinización (7), (8), pero estudios recientes dan evidencia que este evento sucede en cuatro etapas las cuales corresponden a un incremento del agua ligada en el gránulo de almidón, el aumento del tamaño del gránulo de

almidón, la lixiviación de la amilosa debida al aumento de la temperatura, y finalmente existe una disrupción de las cadenas de amilopectina (9).

1.1. IMPORTANCIA DEL ESTUDIO DEL MAÍZ.

El maíz es una estructura física la cual se puede estudiar de diversas formas debido a sus múltiples componentes, pero si lugar a duda, y debido a que es su principal componente, y el que se encuentra en mayor proporción, los estudios sobre el maíz se enfocan a los cambios físicos y químicos que se producen en el almidón.

El grano de maíz entero se puede estudiar como un sistema físico de multicapas (11), o como una sola parte, donde se aloja la mayor cantidad de almidón, que es el endospermo (12). Diversos estudios se han realizado bajos estas características dependiendo de la propiedad que se necesite determinar, la determinación de la mejor forma de estudiar al grano de maíz está influenciada por los procesos artesanales o industriales que se utilizan en modificación del grano para la preparación de alimentos u otros productos derivados del almidón.

En cuanto a la influencia de agentes alcalinos como el hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) se ha escogido el sistema multicapas, esto debido a que los procesos artesanales e industriales para la preparación de harinas de maíz en países de Centro y Norte América, se realizan con el grano entero en presencia de un agente alcalino (11). Por otro lado, considerar únicamente el pericarpio del maíz, es de gran importancia para el estudio de las modificaciones físico-químicas que ocurren en procesos artesanales o industriales para la preparación de harinas a partir de “maíz trillado”, que es como se conoce popularmente al endospermo de maíz.

Además de esto, el estudio del maíz, es necesario para controlar las variables físicas y químicas durante su procesamiento, esto ayudaría enormemente al desarrollo de una industria más limpia y también a mejorar los estándares alimenticios en los países del “*tercer mundo*”, puesto que la inclusión de minerales como el calcio, en la estructura molecular del almidón permitiría reducir los índices de osteoporosis y de enfermedades relacionadas con la deficiencia de este mineral. Estos estudios han demostrado que el maíz puede absorber hasta un 0.26% de iones de calcio de una solución al 1% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto en agua (13)

El maíz es un grano que tiene numerosos y diversos usos nutricionales e industriales. De particular importancia resulta su condición de materia prima renovable y no contaminante. La diversidad de sus aplicaciones requiere características específicas en la calidad de sus granos, muchas de las cuales pueden adquirirse por tratamiento genético, pero otras pueden ser resultado del control de los procesos de modificación (14).

La mayor proporción de la producción de maíz se utiliza en nutrición, tanto humana como animal. Además se emplea para la obtención de almidón y sus derivados como edulcorantes, aceite, alcohol, entre otros. Estos últimos pueden ser utilizados como materia prima en la industria química y en algunos casos como reemplazo de los derivados del petróleo. A diferencia de este, el maíz es renovable, los productos finales obtenidos son biodegradables y su degradación no altera el balance de anhídrido carbónico atmosférico.

La molienda húmeda es un proceso tecnificado que por medio de modificaciones físicas y químicas, separa los componentes del maíz en una serie de productos útiles. Un diagrama de este proceso se puede observar en la figura 1.1. La exigencia en este tipo de industria se refiere a la homogeneidad del grano en cuanto a textura y contaminación por micro toxinas y no a la calidad o tipo del mismo (14).

El almidón es el principal producto de la molienda, este puede ser modificado químicamente para alterar sus propiedades funcionales y así ampliar su campo de aplicaciones. Estas modificaciones son: adelgazamiento ácido, oxidación, “cross-linking”, derivatización, sustitución, entre otras. Los almidones nativos y modificados se utilizan en la industria del papel, cartón, textil, alimenticia y farmacéutica. También el almidón se puede convertir en alcohol combustible por fermentación, y además tiene aplicaciones en la producción de plásticos biodegradables (15).

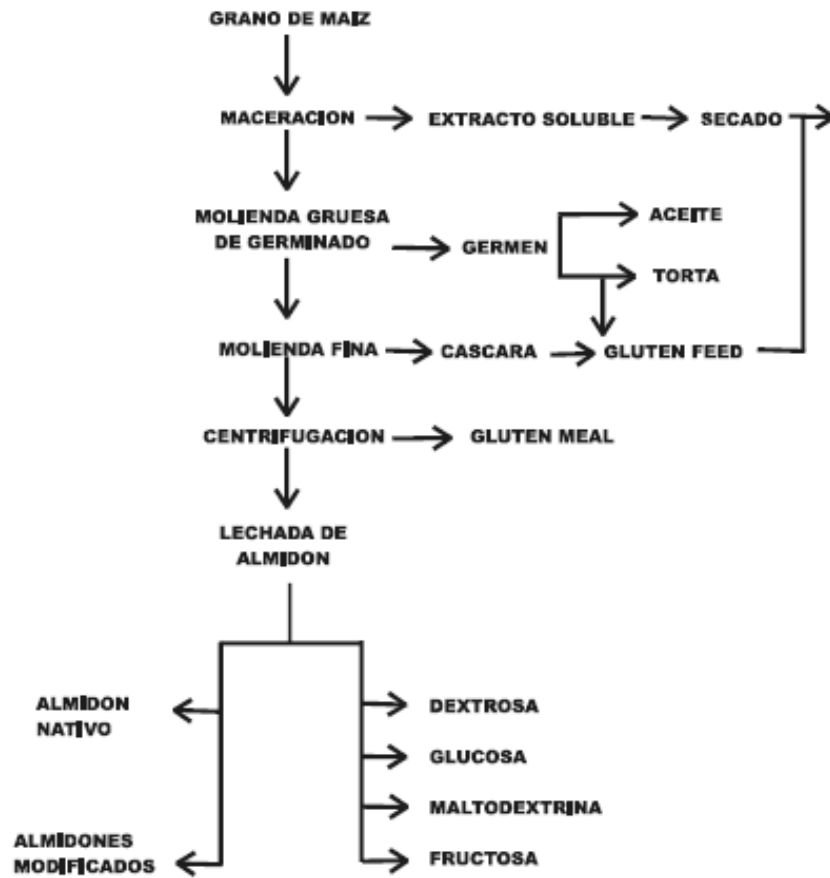


Figura 1. 1. Diagrama del proceso de molienda húmeda (14)

En el proceso de molienda seca, se separan las principales partes del grano de maíz: pericarpio, germen y endospermo. El proceso trata de obtener la mayor cantidad de endospermo y separarlo del pericarpio y el germen, para obtener un producto bajo en grasa y en fibra. En la figura 1.2 se puede observar un diagrama de este proceso.

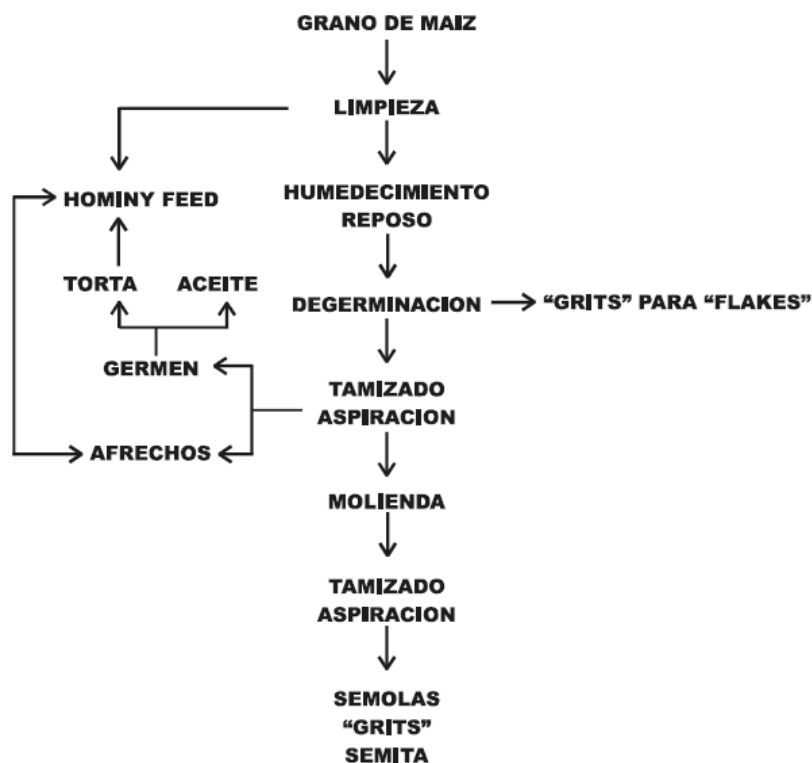


Figura 1. 2. Diagrama del proceso de molienda seca (14)

Los productos que se obtienen de este proceso son utilizados para la industria cervecera y pasa-bocas entre otras (14).

1.2. ESTRUCTURA BIOLÓGICA DEL GRANO DE MAÍZ.

El grano de maíz se divide en tres partes: pericarpio, endospermo y germen. El *pericarpio* es la parte más exterior del grano y funciona como una piel que protege al grano del medio. El *endospermo*, es la mayor parte del grano y posee células llenas de gránulos de almidón envueltas una matriz de proteína. El *germen* es la parte interna y posee el eje embrionario y la raíz primaria. (15)(Figura 1.3).

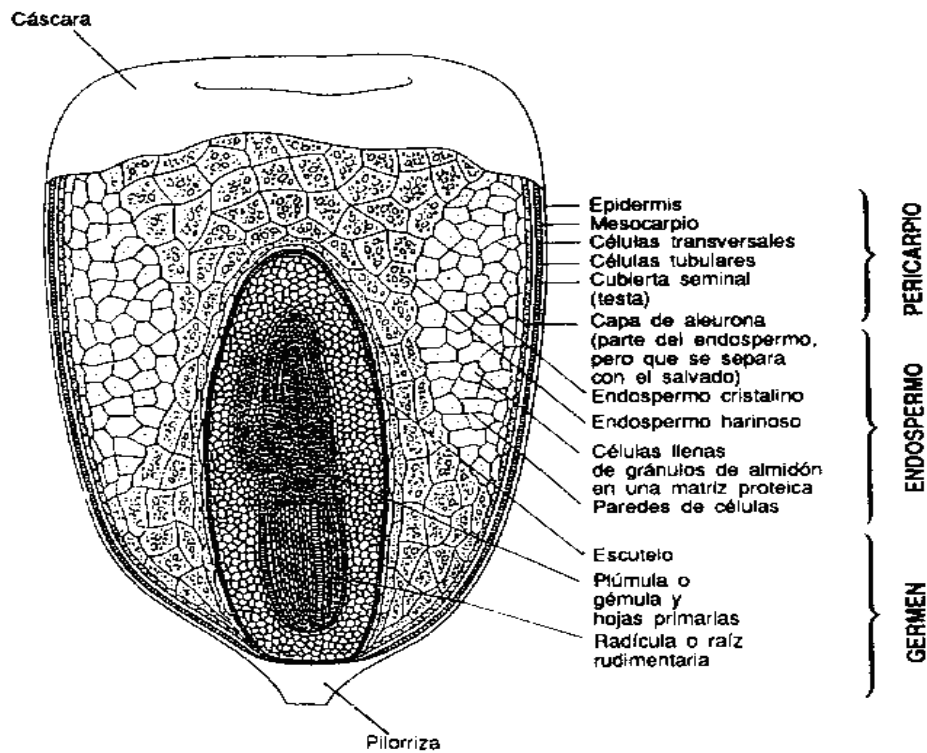


Figura 1. 3. Estructura interna del grano de maíz (15).

Los principales componentes del grano entero son *proteínas, almidón, lípidos; y en menor proporción, fibra, azúcares, minerales y vitaminas.*

Más del 70% del grano de maíz son *carbohidratos*, los cuales están presentes como almidón, azúcar y fibra. El *almidón* está principalmente localizado en el endospermo y el azúcar en el embrión. Las vitaminas están localizadas en el embrión y en la capa mas externa del endospermo, incluyendo la capa de aleurona situada inmediatamente debajo del pericarpio. El resto del endospermo es más pobre en vitaminas que otras porciones del grano (Tabla 1.1).

FRACCIÓN	GRANO (%)	ALMIDÓN (%)	PROTEÍNA (%)	ACEITE (%)	AZUCARES (%)	CENIZA (%)
Grano entero	-	71,5	10,3	4,8	2,0	1,4
Endospermo	82,3	86,4	9,4	0,8	0,6	0,3
Embrión	11,5	8,2	18,8	34,5	10,8	10,1
Pericarpio	5,3	7,3	3,7	1,0	0,3	0,8

Tabla 1. 1. Composición química del grano de maíz.

El *almidón* es fabricado por las plantas verdes durante la fotosíntesis. Forma parte de las paredes celulares de las plantas y de las fibras de las plantas rígidas. A su vez sirve de almacén de energía en las plantas, liberando energía durante el proceso de oxidación en dióxido de carbono y agua. Es difícilmente soluble en agua fría y en alcohol, pero en agua hirviendo provoca una suspensión coloidal que al enfriarse se vuelve gelatinosa. El agua caliente actúa lentamente sobre el almidón originando moléculas más pequeñas llamadas *dextrinas*. Las *dextrinas*, como el *almidón*, reaccionan con el agua formando moléculas aún más simples, para finalmente obtener maltosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, un disacárido, y glucosa, $C_6H_{12}O_6$, un monosacárido (16).

1.3. MODIFICACIONES TÉRMICAS DEL ALMIDÓN.

1.3.1. Transición de Gelatinización.

La *gelatinización* es el término usado para describir eventos moleculares asociados con el calentamiento de almidón en agua, el cual cambia de una forma *semicristalina* a una forma eventualmente *amorfa*. La temperatura en la cual este cambio ocurre se le llama *temperatura de gelatinización* (T_p). En condiciones de exceso de agua, los puentes de hidrógeno de la región amorfa del granulo se rompen permitiendo que el agua se asocie con los grupos hidroxilos libres.

Esto está definido por la movilidad de las cadenas de los polímeros por encima del valor de la temperatura de transición vítrea (T_g), ocurriendo el cambio de estado vítreo a plástico. Este cambio a su vez, facilita la movilidad molecular en las regiones amorfas, siendo un proceso reversible y permitiendo el hinchamiento del

grano. El gránulo se expande al mismo tiempo que los polímeros se hidratan. Posteriormente se produce una transición molecular irreversible, la disociación de las dobles hélices propias de la región cristalina.

Existen dos tratamientos hidro-térmicos que modifican las propiedades fisicoquímicas del almidón sin destruir la estructura granular, los cuales son *annealing* y tratamiento combinado *calor-humedad*. Ambos tratamientos requieren el almacenamiento del almidón a un contenido de humedad y temperatura específicos durante un periodo de tiempo determinado. Estas modificaciones ocurren a temperaturas por encima de T_g y toman lugar en las áreas amorfas del almidón cuando se encuentran en estado gomoso (17), (18), (19).

El tratamiento calor humedad se realiza incubando gránulos de almidón a bajos contenidos de humedad, es decir, por debajo de 35% de agua (p/p), durante un cierto período de tiempo y temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea y menor a la temperatura de gelatinización (T_p) (17). No obstante, se pueden trabajar temperaturas mayores pues el almidón se encuentra con un contenido de humedad que no es suficiente para soportar la gelatinización; lo anterior produce una reorientación de la estructura en las regiones amorfas del grano quedando semejantes a la región cristalina, lo cual interfiere con la habilidad de hinchamiento y desestabilización de los cristales (20).

Al disminuir el contenido de agua por debajo del 60% en la muestra de almidón tratado, se obtiene un perfil calorimétrico que muestra la aparición de una segunda curva endotérmica (Fig. 1.4), lo que implica que la estructura del gránulo responde diferente a ambientes de baja humedad (21).

Donovan fue el primero en sugerir que cuando existe exceso de contenido de agua, todos los cristales del almidón funden cooperativamente (endoterma $M1$); este proceso se facilita por la hidratación e hinchamiento de las regiones amorfas del grano. Cuando el agua es limitada, solo parte de los cristales funde por este mecanismo mientras que los restantes dan origen a una segunda endoterma $M2$ a mayor temperatura, la cual se comporta de acuerdo con la Teoría de Flory para las interacciones entre polímeros y diluyente (20).

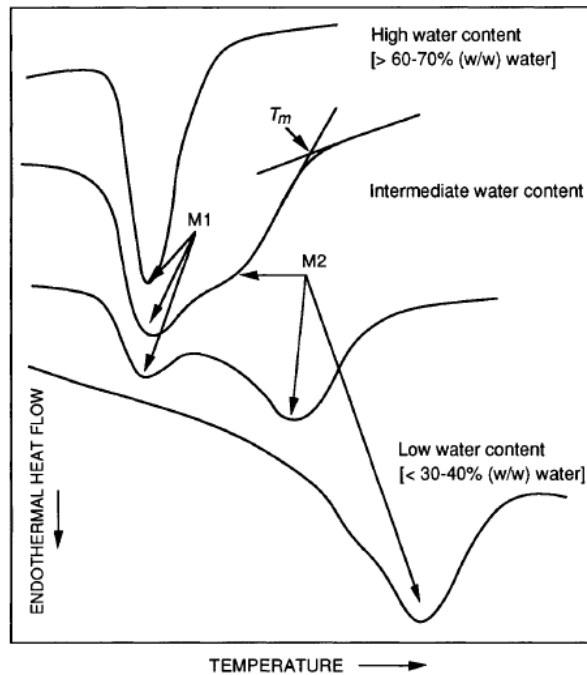


Figura 1. 4. Termogramas de DSC de la gelatinización del almidón en exceso de agua y a contenido de humedad intermedio (21).

En 1953, Flory, planteó una teoría la cual relaciona la temperatura de fusión (T_m) en equilibrio de un polímero y la cantidad de diluyente. La relación entre T_m y la fracción de volumen de diluyente está definida por la ecuación de Flory-Huggins, ecuación 1.1.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_\mu} \frac{V_\mu}{V_1} (v_1 - \chi_1 v_1^2) \quad (1.1)$$

En esta ecuación T_m^0 es la temperatura de fusión en equilibrio, T_m es la temperatura de fusión en presencia del diluyente, R es la constante de los gases, ΔH_μ es el calor latente de fusión, V_μ/V_1 es el radio del volumen molar de la unidad repetitiva del polímero y del polímero disuelto, χ_1 es el parámetro de interacción diluyente-polímero y v_1 es la fracción de volumen del diluyente (22). Usualmente se asume que χ_1 es cero, así una gráfica de $1/T_m$ contra v_1 da como resultado una recta cuyo intercepto es $1/T_m^0$. Esta analogía a los polímeros sintéticos propone que la *gelatinización del almidón* es un proceso de fusión facilitado por un solvente el cual obedece la ecuación de *Flory-Huggins* (23).

El hecho de la difusión de agua dentro del gránulo de almidón, promueve que el agua se asocie con los grupos hidroxilos de la amilosa y la amilopectina,

provocando una hidrólisis parcial del almidón de maíz. Además de esto, la parte cristalina del almidón, la amilopectina, pierde su estructura y la molécula se disocia, de esta forma, la amilasa salival, encargada de hidrolizar el almidón, ve facilitado su proceso por la acción de la gelatinización, pero es la amilasa pancreática la cual se ve realmente beneficiada, ya que es la encargada de la hidrólisis de la amilopectina. De esta forma el proceso de gelatinización del almidón de maíz facilita la digestión del biopolímero, y permite que mayor parte de la molécula se pueda transformar en glucosa para utilizarla en el ciclo de Kreebs para producir energía y poder realizar las actividades diarias propias del ser humano (18). La fusión y la cristalización son soportadas por estudios de difracción de rayos X (XRD), los cuales muestran la pérdida de semicristalinidad, y la pérdida de estructura ordenada es soportada por estudios de calorimetría (24), (25).

1.3.2. Transición de Retrogradación

La *retrogradación* se refiere a los cambios que ocurren en la pasta o gel de almidón en el envejecimiento. El estudio de la retrogradación ha sido de gran interés debido a su posible rol en el añejamiento del pan y otros cambios en la textura de cereales y otros alimentos basados en el almidón (25). La *retrogradación del almidón* es un fenómeno dependiente del tiempo y de la temperatura el cual involucra cristalización parcial de los componentes del almidón.

Esto puede observarse por un incremento en la resistencia a la hidrólisis por enzimas amilolíticas; decrecimiento de la transmisión de luz; pérdida de la capacidad de formar complejos azules con yodo; decrecimiento de la solubilidad en el agua; incremento en el módulo de elasticidad y el incremento de la difracción de rayos X (25). La retrogradación ocurre cuando las moléculas gelatinizadas de almidón empiezan a reasociarse en una estructura ordenada, la cual, bajo condiciones favorables, resulta en un ordenamiento cristalino.

La retrogradación es un proceso de cristalización de polímeros, por lo cual se puede usar la *ecuación de Avrami* (Ecuación (1.2)), en la cual H_0 es el calor inicial de gelatinización, ΔH_f es el cambio de la entalpía después de la cristalización, y ΔH_t es el cambio de la entalpía en un tiempo t .

$$\frac{\Delta H_f - \Delta H_t}{\Delta H_f - \Delta H_0} = e^{-kt^n} \quad (1.2)$$

El exponente n de la ecuación 1.2 es menor a la unidad a una temperatura de 21°C, lo cual sugiere que el proceso de cristalización es casi instantáneo y que el crecimiento de los cristales es en una sola dimensión (26). La constante k de la ecuación (1.2) es sensible al tiempo de observación y especialmente a el número de de datos tomados al principio y al fin de la retrogradación. Esta constante toma valores altos para almidones con bajo contenido de amilosa o con bajo contenido de lípidos (27).

La temperatura de retrogradación puede dar información sobre la perfección de los cristales formados después de la temperatura de transición vítrea. Aumentos en la entalpía y temperatura de gelatinización indican que la amilopectina se presenta en una forma cristalina mejor estructurada o en está demasiado empaquetada (26)

La retrogradación es un proceso que ocurre cuando las moléculas que componen el almidón gelatinizado empiezan a reasociarse, permitiendo una estructura más ordenada. Bajo condiciones favorables, la estructura ordenada puede desarrollarse en formas cristalinas. Usualmente las muestras previamente gelatinizadas se conservan por un lapso de una semana a una temperatura constante de 4°C. (28).

Otro factor importante en la retrogradación, es la longitud de la molécula de amilopectina, el tipo de endosperma y las diferencias en la forma y tamaño del los gránulos de almidón (29).

1.4. PROCESO TERMO-ALCALINO: NIXTAMALIZACIÓN.

La nixtamalización del maíz es un proceso muy antiguo desarrollado por los aztecas, el cual todavía se utiliza para producir tortillas de buena calidad y otros productos alimenticios. Después de cocer el maíz con la cal, el producto obtenido, llamado *nixtamal*, se lava con agua para eliminar el exceso de cal, éste se moltura en molinos de piedra para obtener una pasta suave y cohesiva conocida como *masa*. La masa es utilizada para producir tortillas, las cuales son la principal fuente de calorías, proteínas y calcio para la población de bajos recursos económicos (30).

Actualmente, el consumo de tortillas y sus productos derivados son muy populares en países desarrollados, los cuales son consumidos con diferentes platillos. Sin embargo, la producción industrial de masa no sigue las condiciones tradicionales de nixtamalización, por lo que se obtienen tortillas cuya textura y estabilidad durante el almacenamiento son de menor calidad comparadas con las obtenidas en forma casera o con procesos a menor escala, como es el caso de las tortillerías de México. La masa obtenida es una mezcla constituida por los polímeros del almidón (amilosa y amilopectina) mezclados con gránulos de almidón parcialmente gelatinizados, gránulos intactos, partes de endospermo y lípidos. Todos estos componentes forman una malla compleja heterogénea dentro de una fase acuosa continua (31).

Además, la reasociación de la amilosa y amilopectina, que depende del tiempo y la temperatura, la nixtamalización, modifica constantemente el contenido total de agua y su distribución dentro de esta matriz. Este proceso tiene la mayor repercusión en las propiedades reológicas y de textura de los productos elaborados a partir de masa. A pesar de esta complejidad, se ha avanzado en el entendimiento del proceso de nixtamalización y sus efectos en el grano de maíz. La cal actúa en los componentes de la pared celular del grano de maíz y convierte la hemicelulosa en gomas solubles. De esta forma, el tratamiento térmico-alcalino gelatiniza el almidón, saponifica parte de los lípidos, libera la niacina y solubiliza parte de las proteínas que rodean los gránulos de almidón. Adicionalmente, debido al pH las cadenas de glucosa a partir de la amilosa y la amilopectina se cargan, lo cual ayuda a disminuir la retrogradación (32).

De cualquier manera, para unir todos estos eventos y producir una masa de alta calidad, tanto la nixtamalización como la molienda del nixtamal deben ser óptimos. Durante la nixtamalización, pequeñas cantidades de gránulos de almidón son gelatinizados y la mayor gelatinización se debe a la fricción durante la molienda, durante la cual también se dispersan parcialmente los gránulos hinchados dentro de la matriz, los que actúan como un pegamento que mantiene unidas las partículas de masa. Mucho almidón gelatinizado (debido a un cocimiento excesivo) produce una masa pegajosa que es difícil de manejar. Por otro lado, poco cocimiento produce una masa sin cohesividad que da origen a tortillas de textura inadecuada. Sin embargo, la molienda por sí misma no puede ser utilizada para gelatinizar el almidón en un nixtamal que no fue bien cocido. Ésta es la principal diferencia entre la masa obtenida con el proceso tradicional y la usada para elaborar harinas de maíz nixtamalizado (HMN).

La solución alcalina degrada y solubiliza los componentes de la pared celular, resultando en la remoción del pericarpio y en el ablandamiento de la estructura del endosperma, lo cual permite la difusión de agua y calcio dentro de los gránulos de almidón localizados en el interior del grano de maíz (33).

1.5. PROCESO HIDRO-TÉRMICO: COCCION.

En el proceso de cocción, el maíz se somete a un calentamiento en presencia de agua sin ningún agente químico adicional, pero cabe resaltar que pequeñas dosis de sal o azúcar pueden ayudar a la cocción del maíz.

El proceso artesanal seguido en la zona central de Colombia consta de la cocción del maíz en una olla cerrada herméticamente (en la mayoría de los casos se utiliza una olla a presión). El producto obtenido es sometido a molienda para formar una masa homogénea de color blanco, se toman pedazos de masa y se forman porciones planas y circulares más pequeñas llamadas “arepas”. Las arepas son azadas en parrillas con carbón.

La arepa se ha convertido en uno de los principales productos de la ingesta diaria en la zona central de Colombia, especialmente en el “eje cafetero” y Antioquia, creando todo el desarrollo de una cultura que junto con el café influye en la vida diaria de las personas habitantes de esta región.

Para la preparación industrial de la harina se utiliza un proceso llamada molienda húmeda. Este proceso separa algunas de las partes del maíz en sus constituyentes químicos. Por esto, los productos primarios son: almidón, proteína, aceite y fibra en lugar del salvado, germen y endospermo producto de la molienda en seco.

Luego de limpiar el maíz, se macera. Se sumerge el en agua con 0.1 -0.2 % de dióxido de azufre. Se controla la temperatura alrededor de 48-52° C y la duración varía de 30 a 50 horas. A causa de esto el maíz presenta un 45 % de humedad y se ablanda suficientemente (se puede detectar tocándolo). Durante este proceso de maceración se solubiliza el 6% del maíz. Comercialmente se realiza este proceso en cubas que contienen hasta 105000 litros. Normalmente el sistema de maceración utiliza 10 cubas en batería, trasladando el maíz desde la cuba 1 a la 10 y el agua de maceración desde la 10 a la 1. El dióxido de azufre se suele

producir quemando azufre. El dióxido sirve para detener el crecimiento de organismos de la putrefacción, y es que el ión bisulfito reacciona con los enlaces disulfuro de la matriz proteica del maíz y reduce el peso molecular de las proteínas haciéndolas más hidrófilas y más solubles.

El resultado es que el almidón se libera con más facilidad de la matriz proteica y el rendimiento de almidón es superior. Durante la maceración, va disminuyendo el nivel de dióxido de azufre en el agua de maceración a medida que van reaccionando más iones bisulfitos con la proteína. Al macerar con bisulfito, el maíz que se ha secado con temperaturas excesivas, proporciona cantidades inferiores de proteína soluble que el maíz no calentado. Ese maíz también produce rendimientos de almidón muy reducidos, por lo que no es aconsejable para la molturación húmeda. Aunque el dióxido de azufre frena el desarrollo de algunos organismos, no detiene algunos lactobacilos. La maceración a 45-55°C, favorece la producción de organismos lácticos y las temperaturas más bajas conducen a la producción de ácido butírico. El propio maíz parece ser la fuente de los microorganismos. El papel del ácido láctico producido en la maceración, no está claro. Parece que solamente tiene un mínimo efecto en el ablandamiento del grano de maíz. Quizás su principal efecto sea el de bajar el pH y de detener el crecimiento de otros organismos (34).

Después de la maceración, el líquido de maceración contiene unos 60g de solubles totales por litro. Generalmente, el líquido de maceración se concentra hasta un 55% de sólidos y se mezcla con la cáscara (o más correctamente el salvado) y el germen agotado, para destinarlo a la alimentación animal. Los sólidos del líquido de maceración, también forman parte de medios de crecimiento, para la producción de ciertos microorganismos de interés. Los sólidos desecados contienen un 35% de nitrógeno proteico, 26% de ácido láctico, 18% de cenizas y 7% de ácido fítico, además contienen niveles razonables de vitamina B.

Después de la maceración, se muele groseramente el grano ablandado en un molino de fricción. Esto tiene por objeto romper el grano y liberar el germen sin fragmentarlo. A consecuencia de la maceración, el germen se hincha y vuelve gomoso. Para liberar el germen pueden ser necesarios dos pases por el molino, tras de lo cual, se separa del resto del grano con un separador de ciclón para líquidos o hidrociclones.

La separación se basa en la densidad, a causa de una mayor riqueza de aceite, el germen tiene menor densidad. El germen recuperado se lava para quitarle el almidón adherido, se deseca y se destina a la producción de aceite. Después de la

separación del germen, se criba el material restante. Las partículas más gruesas, la cáscara (salvado) y trozos de endospermo (principalmente endospermo duro y corneo), se muelen otra vez. Esta vez se muele con molinos de piedra o con molinos de puntas de acero o con molinos de tipo de impacto. El objetivo ahora es separar el almidón, proteínas y fibra.

La fibra (salvado) tiende a permanecer en piezas más grandes y se elimina por tamizado. Generalmente se da a la fibra una serie de tratamientos de criba por tamices de distintos tamaños y se lava para quitar el almidón adherido. El tamiz más fino puede tener 75µm. Después de lavada la fibra, se escurre (con presión) y se deseca para su utilización como alimento animal. Por las otras salidas van el almidón y proteína. Como el almidón es más denso que la proteína, se pueden separar entre sí mediante grandes centrifugas continuas o con hidrociclones adicionales. El gluten, menos denso, con su 60 -70% de proteína en producto seco, es liberado de agua mediante centrifugación y luego desecado. Es un valioso subproducto utilizado como alimento animal. En este punto, el almidón contiene mucha proteína y debe ser purificado por recentrifugación o con hidrociclones. Los hidrociclones que se utilizan en este caso, funcionan bajo el mismo principio que los utilizados para separa el germen; no obstante son de un tamaño mucho más pequeño y se disponen secuencialmente en mucho mayor número (34), (35).

1.6. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL ALMIDÓN DE MAÍZ.

1.6.1. Propiedades químicas.

El gránulo de almidón es insoluble en agua, tiene una alta densidad de empaquetamiento, y es hidrolizado por enzimas catabólicas. Los gránulos de almidón pueden presentarse en todas las formas y tamaños, esféricos, elípticos, poligonales o tubulares irregulares. Sus dimensiones varían entre 0.1 hasta 200 µm, dependiendo de la fuente botánica. Las diferencias en la morfología externa del gránulo, proveen una caracterización ambigua de la fuente de almidón (36).

Los gránulos de almidón natural, tienen una cristalinidad que varía entre 15 y 45% (37), presentan un patrón de difracción de rayos X, el cual es generalmente de baja calidad y puede ser utilizado para identificar los diferentes asignaciones de forma del gránulo (allomorphs) (38). La clasificación basada en los espectros de

difracción no es igual a la clasificación morfológica del almidón, pero es útil para agrupar la mayor cantidad de almidones convenientemente dependiendo de sus propiedades físicas.

El patrón que se obtiene del almidón proveniente de los cereales se conoce como *tipo A*, el patrón que se obtiene de tubérculos se conoce como *tipo B*, finalmente, el patrón que se obtiene a partir de almidón de leguminosas se conoce como *tipo C* (37).

Las dos macromoléculas más importantes del almidón son la *amilosa* y la *amilopectina*. Estas se pueden identificar por su grado de solubilización en el gránulo (39). La estructura química de estas moléculas se puede observar en la figura 1.5.

La cantidad de almidón, los porcentajes de amilosa y amilopectina que lo forman, la estructura granular, la naturaleza y cantidad de lípidos y moléculas proteínicas presentes en cada gránulo de almidón varían con la fuente botánica (37).

La amilosa es un polímero lineal con enlaces α -(1→4) glucosídicos, y tiene un grado de polimerización (DP) mayor a 600. La amilopectina, tiene enlaces α -(1→4) glucosídicos con ramificaciones en α -(1→6), es el mayor componente del gránulo, del 30 al 99%. Con un peso molecular entre 50 y 500×10^6 g/mol es uno de los polímeros más grandes de la naturaleza.

El 5% de los monómeros de la amilopectina tienen ramificaciones, lo cual, comparado con la amilosa, produce importantes diferencias en su comportamiento físico, químico y biológico (39). Las ramificaciones presentes en la amilopectina se pueden clasificar en tres grupos denominados como A, B y C. Las cadenas tipo A son cadenas cortas con un grado de polimerización entre 12 y 20, no llevan otras cadenas. Las cadenas tipo B, se conocen como cadenas largas tal que el grado de polimerización (DP) se encuentra entre 30 y 45, llevan entre una o más cadenas. Finalmente las cadenas tipo C, son cadenas muy largas cuyo grado de polimerización es mayor a 60, es la cadena original que lleva el fin de la molécula. Un esquema de los tres tipos de cadena se presenta en la figura 1.6. (39)

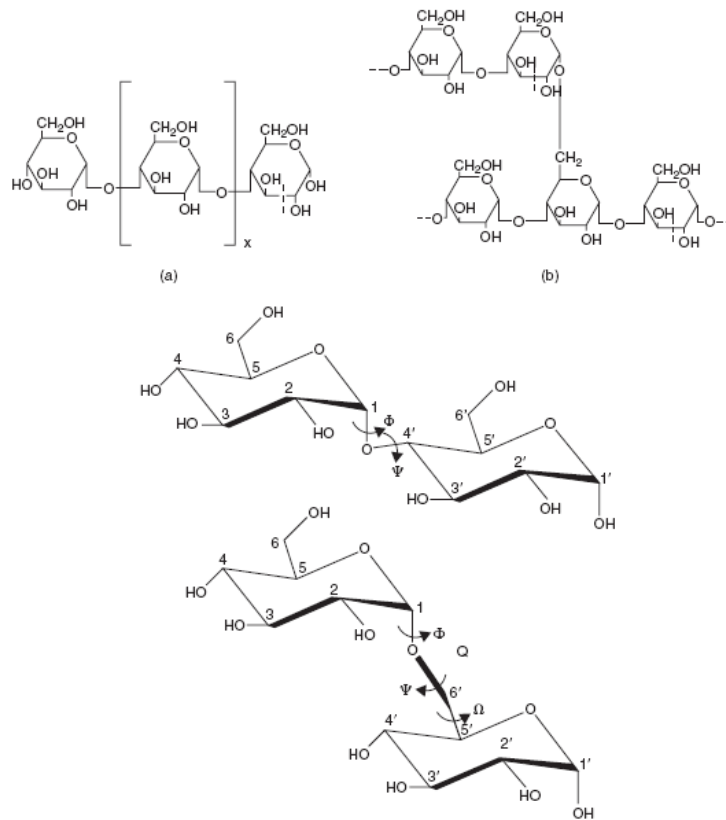


Figura 1. 5. Diagrama esquemático de (a) amilosa y (b) amilopectina con ramificación en el carbono 6. (c) Representación esquemática de los disacáridos componentes del almidón: maltosa $[\alpha\text{G}|\text{c}-(1-4)\text{G}|\text{c}]$ e isomaltosa $[\alpha\text{G}|\text{c}-(1-6)\text{G}|\text{c}]$. (39)

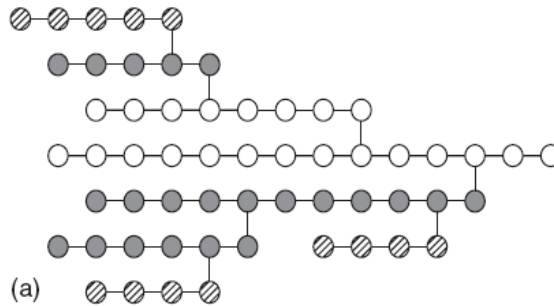


Figura 1. 6. (a). Los círculos punteados representan las cadenas A, los círculos grises las cadenas B y los círculos blancos la cadena C (10).

El modelo actual y mayormente aceptado para el estudio del almidón, es el modelo de *grupos (clusters)* (9), (10). En este modelo, los puntos ramificados de la amilopeptina no están distribuidos aleatoriamente, pero están *agrupados*. Los grupos con las cadenas lineales más pequeñas, con DP entre 12 y 70, tienden a ser más cristalinos que las regiones ramificadas y forman pequeñas láminas cristalinas entre 5 y 7nm de espesor, las cuales se alternan con regiones menos cristalinas de entre 3 y 4nm de espesor, formadas por los puntos ramificados. Estos dos dominios, aparentemente existen en dos direcciones principales, con un ángulo relativo entre ellas de 25° (40).

Las cadenas B de amilopeptina pueden participar en más de un lado de la cadena cristalina del *cluster*. Esto, permite replantear el modelo de cadenas B de amilopeptina, y las reclasifica de acuerdo al número de lados en los *clusters* en los cuales pueden participar. Las cadenas B-1 pueden participar en un solo *cluster*. Las cadenas B-2 y B-3 participan en dos o tres *clusters* respectivamente, y las cadenas B-4 formar cuatro o más *clusters* (41). Se ha estimado que entre el 80 y 90% del número total de cadenas de amilopeptina forman parte de un lado cristalino de los *clusters*, mientras que el 10-20% restante forman las conexiones entre *clusters*. Esta configuración se puede observar en la figura 1.7.

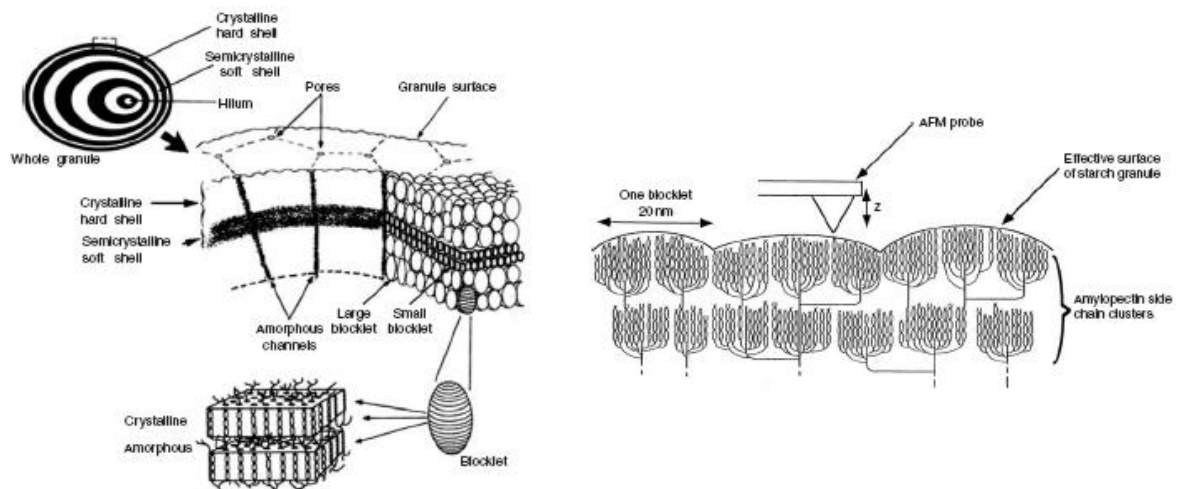


Figura 1. 7. Organización de los clusters en el gránulo de almidón (10).

1.6.2. Organización Estructural.

Al nivel estructural más bajo, los gránulos de almidón están compuestos por capas cristalinas alternadas por una sección amorfa. Estas estructuras se conocen como

anillos de crecimiento. A una escala mayor, las técnicas de difracción de rayos X y de microscopía electrónica, indican una periodicidad entre 9 y 10 nm dentro del gránulo. La periodicidad es debida a la estructura laminar de la amilosa y la amilopectina, que forman los *clusters*, la cual es independiente de la fuente botánica del almidón (42)

La estructura de los almidones tipo A, se estudia por difracción de electrones, difracción de rayos X, y modelamiento molecular computarizado. La figura 1.8 presenta una imagen computarizada del gránulo de almidón y de sus dos macromoléculas.

En la figura 1.8, se puede apreciar que en los enlaces α -(1 \rightarrow 4) se presentan dos ángulos de torsión Φ y Ψ . El valor de estos ángulos produce una energía potencial, cuya distribución se muestra en la segunda parte de la figura 1.8, los contornos iso-energéticos están dibujados por interpolación de 1kcal/mol con respecto a la energía mínima.

La estructura monoclinica del almidón, posee los siguientes parámetros de red: $a = 2.124\text{nm}$, $b = 1.172\text{nm}$, $c = 1.069\text{nm}$ y $\gamma = 123.5^\circ$. Esta estructura requiere que las unidades asimétricas contengan una unidad de maltotriosyl y que las regiones empaquetadas contengan una doble hélice en la esquina y otra en el centro de la celda unitaria. Análisis de micro-difracción por sincrotrón han demostrado esta asignación cristalina (43).

La distribución espacial, también requiere que las hélices sean paralelas, las cuales están unidas por puentes de hidrógeno que se pueden formar directamente entre las hélices, o con la ayuda de cuatro moléculas de agua por unidad de celda. Estas moléculas de agua están encerradas en la estructura cristalina, y es imposible removerlas sin una destrucción previa de la estructura cristalina. Esta organización se puede observar en la figura 1.9.

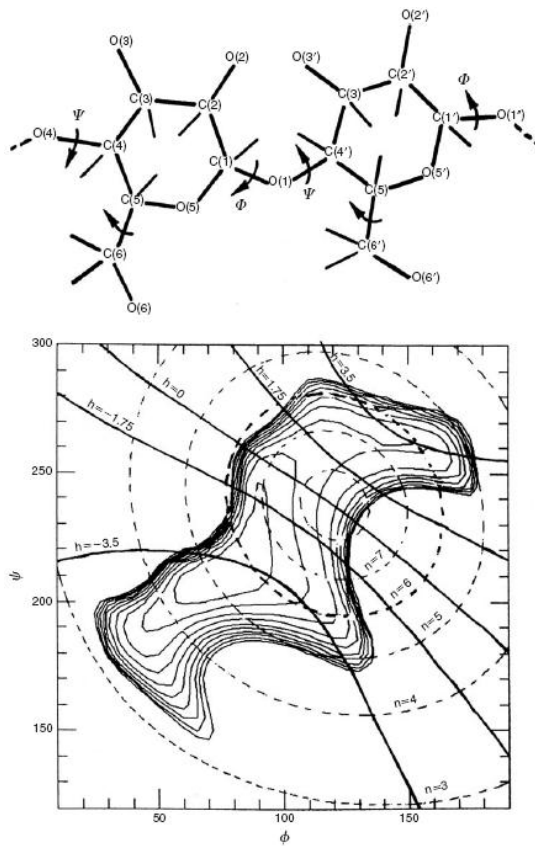


Figura 1. 8. Contornos iso-n e iso-h, de la energía potencial superficial, graficados en función de los ángulos de torsión Φ y Ψ (43).

Los puentes de hidrógeno se pueden observar como líneas punteadas en la figura 1.9(a) y 1.9 (b). Cada filamento de la cadena de amilosa, tiene simetría hexagonal, y se repite cada 2,1 nm; la doble hélice es generada por la asociación de dos filamentos a través de simetría dual. Las moléculas de agua se representan como círculos negros, para el almidón tipo A, hay cuatro moléculas de agua por celda unitaria, en contraposición, el almidón tipo B puede almacenar hasta 36 moléculas de agua por celda unitaria.

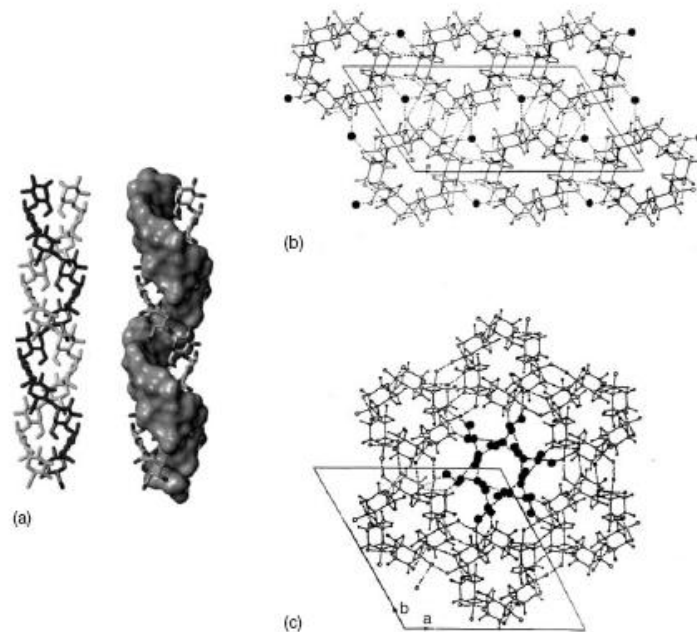


Figura 1. 9. (a) Formación de la doble hélice del almidón. Configuración cristalina del almidón (b) tipo A, monoclinica, y (c) tipo B, hexagonal.

Durante la síntesis del almidón en las plantas, la longitud de las cadenas y el grado de polimerización juegan un papel importante en el tipo de estructura, de tal forma las cadenas con $DP < 10$ no cristalizan, mientras que las cadenas con DP entre 10 y 12 tienen una preferencia por la estructura tipo A y si $DP > 12$, las cadenas conforman un almidón tipo B (44), (45). Este fenómeno se debe principalmente a la pérdida de entropía en la cristalización, experimentada por las cadenas de diferentes longitudes. Si existen condiciones de baja humedad y alta temperatura, puede darse una transición estructural del tipo B hacia el tipo A, esta transición se da por la reorganización de los pares de doble hélices (45).

Estudios realizados sobre frijol, mediante difracción micro-focal de ángulo amplio por sincrotrón, han permitido determinar la estructura cristalina del almidón tipo C. Estos resultados demuestran que este tipo de almidón es una mezcla de la estructura A y la estructura B. Además ubican la estructura tipo A en la parte externa del gránulo y la estructura tipo B en la parte central del mismo (46).

La forma de los cristales, es un factor importante e influyente para determinar las propiedades físicas y químicas del almidón, así, los almidones tipo A, la temperatura de gelatinización tiende a aumentar cuando el grado de cristalinidad

aumenta, mientras que para los almidones del tipo B, este parámetro disminuye con el grado de cristalinidad del gránulo (41).

Otra técnica que permite determinar la estructura del almidón, es la resonancia magnética nuclear de estado sólido (C-NMR). Los resultados obtenidos a partir de esta técnica permiten calcular la relación entre cadenas simples y dobles en una muestra de almidón (41), (47), además demuestran que las dobles hélices son las causantes de la gran parte del orden cristalino del gránulo (48).

1.6.3. Morfología.

El almidón es producido por plantas verdes, es utilizado para almacenar energía y es sintetizado en forma granular en los amiloplastos. Los gránulos están densamente empaquetados con estructuras semi-cristalinas y su densidad es de 1.5g/cm^3 . Debido a la estabilidad de su estructura cristalina los gránulos de almidón no son solubles en agua a temperatura ambiente (48).

El tamaño de los gránulos puede variar entre 1 y $100\mu\text{m}$ y su forma puede ser circular, ovalada, poligonal, lenticular. El maíz normal y el ceroso, poseen gránulos esféricos y poligonales, el almidón de papa se presenta en gránulos ovalados y esféricos, en el caso del trigo, los gránulos son de forma lenticular y esférica, siendo los gránulos lenticulares más grandes que los esféricos (49). En conclusión, si la amilopectina posee más cadenas B-2 que cadenas B-1, los gránulos formarán una estructura esférica. Ejemplos de la formas de los gránulos de almidón de diferentes fuentes botánicas tomadas por microscopía electrónica de barrido, pueden observarse en la figura 1.10.

Los gránulos de almidón poseen poros en su superficie. Los poros solo se presentan en los gránulos de almidón más grandes, como los producidos en el maíz, la yuca y trigo, el diametro de estos poros varía entre 0.1 y $0.3\mu\text{m}$.

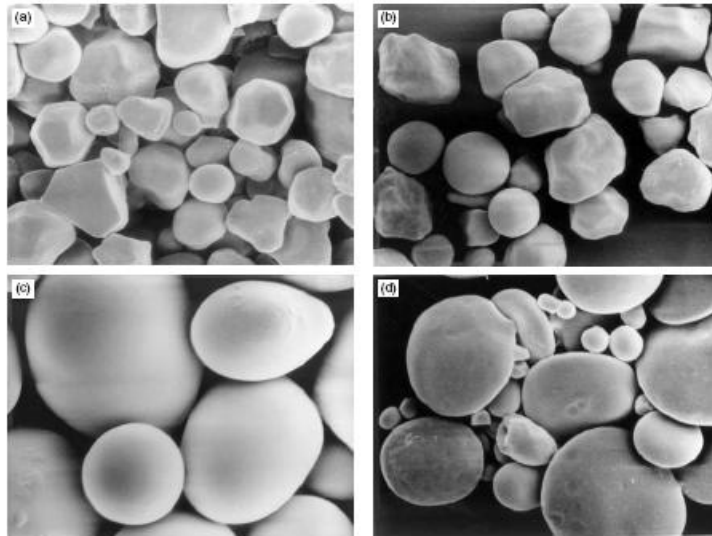


Figura 1. 10. Imágenes SEM de almidón de (a) Maíz normal, (b) maíz ceroso, (b) papa, (c) trigo, (d) sorgo (49).

Estos poros son estructuras normales del gránulo, y se forman 30 días después de la polinización. No existe una relación directa entre el tamaño de los gránulos y el tamaño de sus poros. Después de un tratamiento hidro-térmico de los gránulos con 10 a 30% de humedad a 100°C por 16 horas, pueden cambiar de una estructura tipo B hacia una estructura tipo A. Cuando los gránulos se someten a un tratamiento hidro-térmico, su tamaño aumenta hasta 50 veces. Esto indica que el tratamiento induce un arreglo en las cadenas moleculares del almidón. Tratamientos de ultra alta presión, (690MPa) en presencia de agua, pueden cambiar de la estructura tipo A hacia la estructura tipo B. La transformación es atribuida a la inclusión por presión de moléculas de agua en la estructura cristalina (49).

CAPITULO II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL ALMIDÓN

2.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIA DE BARRIDO (DSC).

La calorimetría diferencia de barrido (DSC) es la técnica térmica más utilizada para el análisis de materiales, esta provee un método fácil y rápido para obtener gran información sobre la muestra que se está analizando. Esta técnica es utilizada para el análisis de polímeros, plásticos, alimentos, farmacéuticos, materiales cerámicos y vítreos, proteínas y otros materiales biológicos (50).

Un analizador DSC mide el cambio en la energía que tiene una muestra cuando se somete a un calentamiento, enfriamiento o se mantiene a una misma temperatura, además de las temperaturas a los cuales estos cambios ocurren. Los cambios de energía son utilizados para determinar cuantitativamente transiciones de fase y reacciones químicas que puedan tener los materiales analizados, las cuales pueden ser fusión, transición vítrea, cristalización, oxidación o descomposición.

La principal propiedad que puede ser medida por el DSC es el flujo de calor, el flujo de energía desde o hacia la muestra en función de la temperatura o tiempo, usualmente en unidades de mW, las cuales son una medida del flujo de energía por unidad de tiempo. El flujo de calor medido por el equipo no es absoluto, depende de la referencia que se utiliza, con la cual se produce una línea base con respecto a la cual se mide el cambio en la energía, el cual puede ser endotérmico si el flujo de calor es hacia la muestra, o exotérmico si el flujo de calor sale de la muestra (50).

Otra propiedad de importancia en un análisis por DSC es la capacidad calorífica a presión constante (C_p). El comportamiento de este parámetro se obtiene utilizando la técnica de DSC modulado (MDSC), y su precisión depende del instrumento utilizado y del método utilizado. La entalpía (ΔH), la energía requerida para calentar el material hasta una temperatura determinada, esta se obtiene integrando la curva de capacidad calorífica (51).

Los principales parámetros que se deben tener en cuenta para realizar una medida DSC son: tipo de cápsula, gas de purga, velocidad de calentamiento y tipo de muestra. Para obtener resultados óptimos de calorimetría, las muestras deben

estar encapsuladas. Este encapsulado permite un mejor contacto térmico con el horno y previenen la contaminación de la muestra.

Las capsulas utilizadas deben tener un fondo plano y la muestra debe estar distribuida por toda el área inferior de la misma. Dependiendo del análisis que se desee realizar las cápsulas pueden ser herméticas o sencillas; las cápsulas herméticas previenen que la muestra pueda tener reacciones indeseables con la atmósfera, mientras que las cápsulas sencillas se utilizan cuando las muestras no son volátiles y son estables térmicamente. El material del cual está hecha la cápsula debe escogerse dependiendo del rango de temperaturas al cual se esté trabajando (52).

El gas de purga es utilizado para controlar el ambiente en el cual se realiza el análisis, eliminar gases volátiles y prevenir la contaminación. Ayuda a reducir el ruido instrumental, previniendo corrientes de convección y formación de hielo. El gas de purga más utilizado es *nitrógeno*, el cual crea una atmósfera inerte que previene la oxidación. Otros gases como aire seco, oxígeno o helio, se pueden utilizar dependiendo del análisis que se desee llevar a cabo (50), (52).

La velocidad de calentamiento (r), es una forma de controlar el aumento de la temperatura y puede tener un valor entre 0.1 y 50°C/min, estos valores dependen del equipo utilizado. La velocidad de calentamiento puede afectar la sensibilidad y el tiempo de análisis del instrumento, y es útil para determinar con exactitud las temperaturas de transición, resolución de las transiciones y comportamientos cinéticos.

En un análisis DSC, la muestra, la cual suele estar en una atmósfera controlada, se somete a un calentamiento controlado mediante rampas térmicas $T_p(t)$, aunque también pueden efectuarse medidas a temperatura constante. La detección del flujo de calor se realiza mediante un montaje diferencial entre la muestra y una referencia inerte la cual tiene que ser de un material libre de transiciones térmicas en el rango de temperaturas bajo estudio.

La muestra en estudio y la de referencia se ubican en crisoles los cuales están equipados con sensores para la medida de la temperatura y resistencia de calentamiento independientes. Un sistema de control permite que las temperaturas instantáneas de cada crisol (T_M y T_R) se midan y se comparen continuamente con el valor programado $T_p(t)$. El sistema trabaja de modo que la energía suministrada, en cada instante, por cada resistencia de calentamiento es proporcional a la

diferencia de temperaturas entre cada crisol y la temperatura programada de acuerdo con:

$$\begin{aligned} E_M &= W_M(T_M - T_P) \\ E_R &= W_R(T_R - T_P) \end{aligned} \quad (2.1)$$

Donde E_M y E_R son las energías suministradas por las resistencias y W_M y W_R son constantes del sistema, que dependen de las características del material. En cada instante, la diferencia de energía $\Delta E = E_M - E_R$ requerida para mantener las dos celdas a la temperatura programada indica la magnitud presentada en el termograma como función de $T_p(t)$. Con esta técnica es posible determinar la temperatura a la cual se producen algunos procesos experimentados por diversos materiales, como transiciones de fase y reacciones químicas, así como el flujo de calor asociado, bien sea éste exotérmico o endotérmico (52).

La figura 2.1 esquematiza la forma como el DSC realiza la medida de flujo de calor.

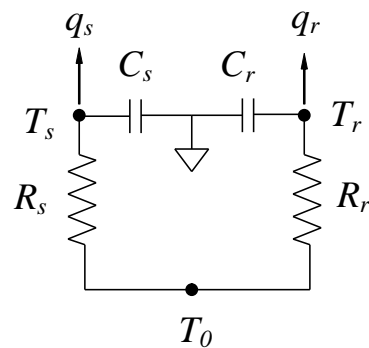


Figura 2. 1. Esquema de medida de un DSC.

En la figura 2.1, q_s , T_s , R_s , y C_s son los valores de flujo de calor, temperatura, resistencia térmica y capacidad térmica de la muestra, y q_r , T_r , R_r , y C_r son el flujo de calor, temperatura, resistencia térmica y capacidad térmica de la referencia, estos valores se obtienen por medio de un proceso de calibración.

El flujo de calor de la muestra se obtiene por medio de la ecuación:

$$q_s = \frac{\Delta T_0}{R_s} - C_s T_s \quad (2.2)$$

Mientras que el flujo de calor de la referencia obedece la ecuación:

$$q_r = \frac{\Delta T_0 + \Delta T}{R_r} - C_r (T_s - \Delta T) \quad (2.3)$$

Donde la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia es $\Delta T = T_s - T_r$ y la diferencia entre la temperatura de la muestra y la temperatura a la cual se encuentra el horno es $\Delta T_0 = T_0 - T_s$. De forma que la medida diferencial de calor (q) se obtiene restando las ecuaciones 2.2 y 2.3.

$$q = -\frac{\Delta T}{R_r} + \Delta T_0 \left(\frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_r} \right) + (C_r - C_s) \frac{dT_s}{d\tau} - C_r \frac{d\Delta T}{d\tau} \quad (2.4)$$

Así con los datos de la referencia obtenidas de la calibración, el DSC puede hacer una medida del flujo de calor de una muestra. La ecuación 2.4 puede reducirse y expresarse de la siguiente manera:

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (2.5)$$

Donde $f(T, t)$ es una función que determina el comportamiento cinético de la muestra (52).

En la figura 2.2, se presenta, de color verde, el flujo total de calor, donde se observan tres transiciones, la primera es una transición vítrea alrededor de los 70°C, una transición exotérmica en 112,13°C y una transición endotérmica en 256,29°C. El modo MDSC permite obtener por separado, los dos sumandos de la ecuación 2.5. La curva azul representa el flujo de calor reversible y corresponde al primer término de la ecuación 2.5, el cual permite determinar la capacidad calorífica de la muestra. Por otro lado, el segundo término de la ecuación representa el flujo de calor no reversible y da razón de eventos cinéticos (52).

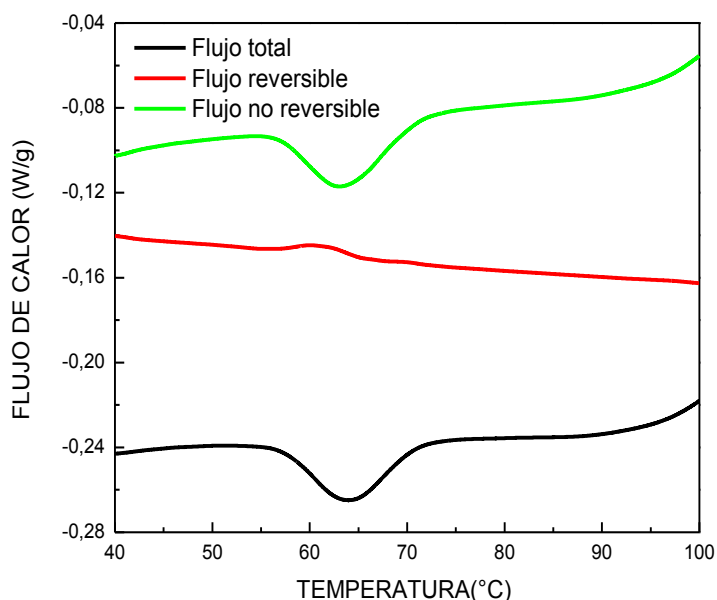


Figura 2. 2. Termograma DSC donde se presentan la contribución reversible y no reversible del flujo de calor.

2.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).

La técnica de análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica experimental, en la cual, el peso, o más estrictamente, la masa de una muestra es medida como función de la temperatura o el tiempo. La muestra se somete a una velocidad de calentamiento (r) constante, por lo cual este análisis es una medida dinámica. La selección del programa de temperatura depende del tipo de información que se desea obtener de la muestra, adicionalmente, la atmósfera en la cual se realiza la medida juega un papel importante en el experimento, la cual puede ser reactiva, oxidativa o inerte (50).

Los resultados de una medida TGA, son presentados en un termograma donde se grafica el porcentaje de masa contra la temperatura o el tiempo. Además se incorpora una curva derivativa (DTG), la cual representa la velocidad de cambio de la masa con relación al tiempo o a la temperatura. Los cambios en la masa ocurren cuando la muestra pierde material de una o diversas formas o reacciona

con la atmósfera presente. Este fenómeno se puede observar como escalones en la curva TGA o como picos en la curva DTG. Los fenómenos que pueden causar pérdida o aumento de masa pueden ser:

- Evaporación de elementos volátiles, secado, desorción y absorción de gases, humedad u otros gases volátiles. Pérdida de agua y cristalización.
- Oxidación de metales en presencia de aire u oxígeno.
- Descomposición oxidativa de sustancias orgánicas.
- Descomposición térmica en una atmósfera inerte, con la formación de productos gaseosos, con compuestos orgánicos.
- Reacciones químicas heterogéneas, en la cual el material inicial de la reacción es absorbido de la atmósfera. Por ejemplo, reacciones de reducción con atmósferas de hidrógeno, decarboxilación o reacciones de condensación.
- Pérdida de la magnetización de muestras ferromagnéticas.
- Pérdida de agua o humedad en experimentos controlados.

Un ejemplo típico de una curva TGA se presenta en la figura 2.3 (50).

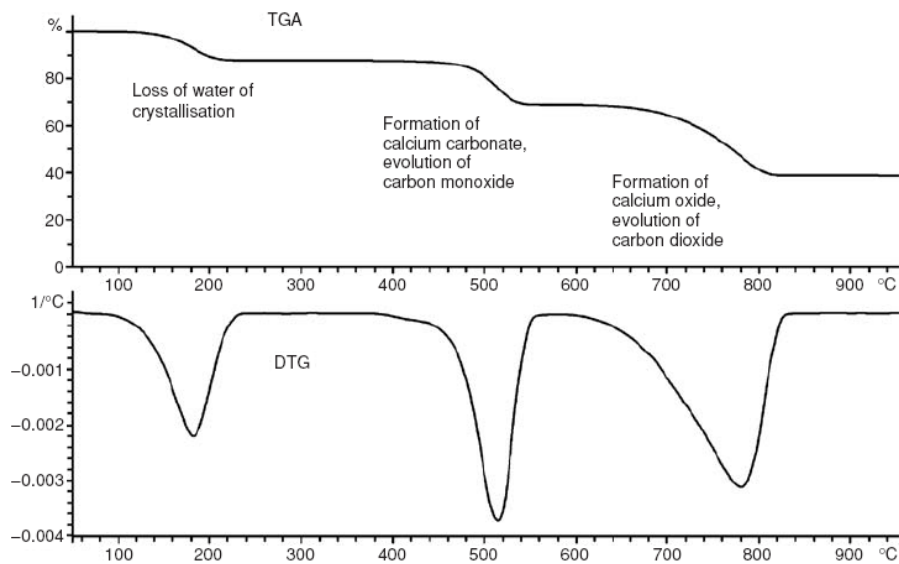


Figura 2. 3. Curva de descomposición obtenida por TGA y DTG.

La curva TGA de la figura 2.3, muestra una serie de escalones que representan la pérdida de masa del material en una escala porcentual, en función de la temperatura, la misma pérdida se puede observar en forma de picos en la curva de DTG, la intensidad del pico representa la velocidad con la cual se está realizando la pérdida.

Para un análisis TGA de óptimas condiciones, la muestra debe ser representativa al material que se desea estudiar, su masa debe ser la adecuada para la precisión requerida por la prueba y no debe sufrir cambios significativos si existe un proceso de preparación anterior al análisis. Por otro lado se debe asegurar que el portamuestras como la atmósfera no reacciones con la muestra, y si se desea realizar pruebas que no involucren reacciones con la atmósfera, o evitar efectos de la interacción atmósfera-muestra, se debe llevar a cabo una rutina de purga en el horno y en la balanza.

La medida TGA se realiza de forma porcentual, y es fácil de obtener si la muestra sufre una descomposición total, pierde sustancias volátiles o humedad, hay reacciones de depolimerización o combustión. En cualquier caso, el porcentaje de masa perdido (G) puede calcularse a partir de la ecuación 2.6.

$$G[\%] = \frac{\Delta m}{m_0} * 100\% \quad (2.6)$$

Para el caso de descomposición parcial, G puede ser calculado por la ecuación 2.7.

$$G[\%] = \frac{\Delta m}{m_0} * \frac{M}{n * M_{gas}} 100\% \quad (2.7)$$

Donde M , es la masa molar del constituyente de interés y M_{gas} es la masa molar del gas eliminado (53).

2.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

La espectroscopia infrarroja, es una técnica basada en las vibraciones de los átomos de una molécula. Un espectro FTIR se obtiene haciendo pasar una onda infrarroja una muestra y determinando la fracción de la onda incidente que es absorbida por la muestra a una energía en particular. La energía en la cual aparece un pico en el espectro de absorción corresponde a una frecuencia de vibración de una parte de la molécula de la muestra (54).

Las interacciones de la radiación infrarroja con la materia pueden entenderse en términos de los cambios en los dipolos moleculares asociados con las vibraciones y rotaciones. Los átomos en las moléculas puede moverse relativamente unos con respecto a otros, las longitudes de los enlaces pueden variar o un átomo puede moverse fuera de su plano. Esta es una descripción de movimientos de alargamiento y doblamiento que colectivamente son designados como vibraciones.

Existen muchos tipos de vibraciones para moléculas simples. La complejidad de un espectro infrarrojo radica en el acoplamiento de las vibraciones sobre una gran parte de una molécula o sobre toda la molécula y esta configuración se conoce como *vibraciones esqueléticas*. Las bandas asociadas con las vibraciones esqueléticas conforman un patrón o *huella digital* de la molécula como un todo, en lugar de un grupo específico dentro de la molécula (54).

La caída de la intensidad en el detector, $I(\delta)$, a un número de onda dado, β , de una densidad de potencia espectral, $B(\beta)$, es:

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\beta) \cos(2\pi\beta\delta) d\beta \quad (2.8)$$

Aplicando la transformada de Fourier sobre la ecuación (2.8), se obtiene:

$$B(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\beta\delta) d\delta \quad (2.9)$$

La ecuación 4.8 representa la variación de la densidad de potencia como una función de la diferencia de camino en la longitud de onda. La ecuación 2.9 representa la variación en la intensidad como función del número de onda. En un experimento para obtener un espectro FTIR, se produce un interferograma con y sin muestra y transformando los interferogramas en espectros con y sin absorción por parte de la muestra (55), (56).

La espectroscopia de transmitancia es el método más utilizado. Consiste en la absorción de radiación infrarroja en longitudes de onda específicas que se hacen pasar a través de una muestra, lo cual hace posible que se puedan analizar muestras en estado líquido, sólido y gaseoso (56).

Para las muestras sólidas, se utilizan tres diferentes métodos de análisis: discos de haluros alcalinos, emulsiones y películas. El método de haluros alcalinos, utiliza un compuesto transparente a los rayos infrarrojos, usualmente es bromuro de potasio (KBr). El agente transparente se mezcla en una proporción de entre 2 y 3mg de muestra con 200 mg del haluro. El disco formado por la muestra y el haluro debe tener un espesor aproximado de 1mm, puesto que discos más anchos, producen excesos de radiación absorbida, especialmente en longitudes de onda altas. En el método por emulsión, se toman 50 mg de muestra y se disuelve en 1 o dos gotas de un agente líquido. Este agente es comúnmente Nujol. Por otro lado, al utilizar películas se debe utilizar un solvente que permita la deposición de la muestra; el solvente es evaporado después y la muestra queda depositada en forma de película (57).

El espectro infrarrojo puede ser dividido en tres regiones principales: el infrarrojo lejano ($< 400 \text{ cm}^{-1}$), el infrarrojo medio ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$) y el infrarrojo cercano ($13000-4000 \text{ cm}^{-1}$). La mayoría de las aplicaciones se realizan en el infrarrojo medio, el cual a su vez se divide en cuatro regiones de interés.

Las vibraciones fundamentales se dan en la región entre 4000 y 2500 cm^{-1} , estas son debidas generalmente a oscilaciones de estiramiento de los enlaces O-H, C-H y N-H. Los estrechamientos del O-H se producen en una amplia banda que va desde 3700 hasta 3600 cm^{-1} , los enlaces N-H producen oscilaciones en 3400 y 3300 cm^{-1} , este pico es generalmente más nítido que el producido por el O-H. Las bandas de estiramiento de los enlaces C-H de compuestos alifáticos ocurren en el rango de $3000-2850 \text{ cm}^{-1}$.

Las vibraciones correspondientes a enlaces triples ocurren en la región entre los 2500 y 2000 cm^{-1} . El enlace $\text{C}\equiv\text{C}$ absorbe entre 2300 y 2050 cm^{-1} , mientras que el grupo nitrilo ($\text{C}\equiv\text{N}$) absorbe entre 2300 y 2200 cm^{-1} . Este grupo se puede diferenciar, puesto que el estrechamiento del $\text{C}\equiv\text{C}$ es muy débil, mientras que el estrechamiento del $\text{C}\equiv\text{N}$ es de intensidad media. En esta región también es posible encontrar absorciones debidas al estrechamiento de enlaces X-C, donde X es un átomo masivo como fósforo o silicio, estas absorciones se presentan cerca a los 2400 y 2200 cm^{-1} respectivamente.

Las bandas principales se presentan en la región entre 2000 y 1500 cm^{-1} y se deben a los enlaces C=O y C=C. Los estrechamientos del grupo carbonilo ocurren entre 1830 y 1650 cm^{-1} . Los estrechamientos de los enlaces dobles de carbono son muy débiles y ocurren a 1650 cm^{-1} , pero esta banda es un poco asimétrica. Los estrechamientos de los enlaces C=N también ocurren en esta región y son generalmente muy fuertes.

En la región entre 1500 y 650 cm^{-1} se dan las vibraciones esqueléticas. En esta zona los efectos estéricos o electrónicos en la molécula producen grandes picos. El espectro de esta área puede ser utilizado como huella digital del compuesto [6].

La forma como una muestra absorbe una cantidad de energía emitida (I) cuando se irradia con una intensidad (I_0) se puede determinar mediante la *ley de Beer-Lambert*. Esta ley dice que la absorbencia (A) de una solución es directamente proporcional al grosor (l) y concentración de la muestra (c):

$$A = \epsilon cl \quad (2.10)$$

Donde ϵ es una constante de proporcionalidad conocida como *absorbitividad molar*. El producto de la absorbitividad molar con la concentración produce el coeficiente de absorción (β), el cual define la cantidad de energía que es capaz de absorber la estructura molecular del compuesto analizado.

Por otro lado, la absorbencia es igual a la diferencia logarítmica entre la intensidad de la luz irradiada y la intensidad de la luz absorbida:

$$A = \text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (2.11)$$

De forma que al reemplazar la ecuación 2.10 en la ecuación 2.11 se tiene que:

$$\beta = \frac{1}{l} \text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (2.12)$$

La ecuación 2.12 permite determinar la cantidad de radiación que absorbe una muestra a partir del conocimiento del coeficiente de absorción (β) (58).

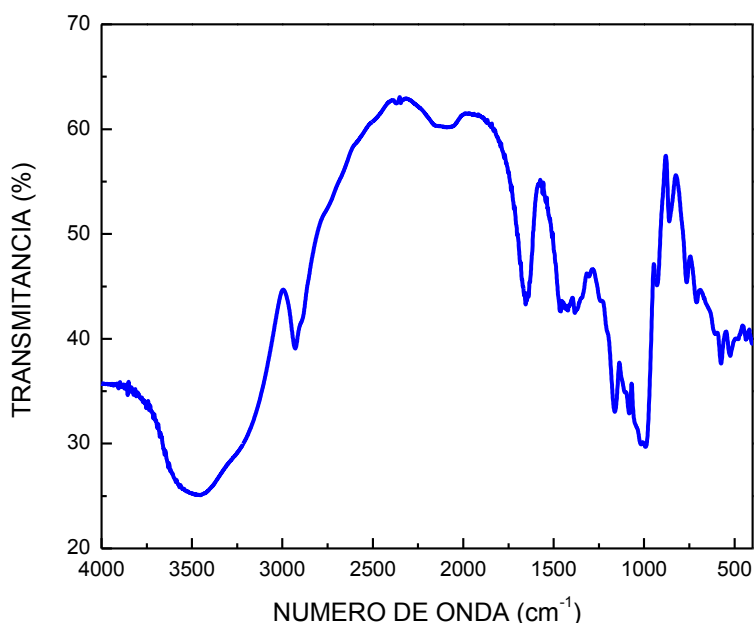


Figura 2. 4. Espectro de un material orgánico obtenido por FTIR.

En la figura 2.4 se presenta un espectro de FTIR donde se muestra la transmitancia en función del número de onda. Los puntos donde hay vibraciones, elongaciones o rotaciones se presentan como mínimos en el perfil de la figura 2.4.

2.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).

En 1895 Roentgen descubre los rayos X, y su invento fue aplicado al análisis de materiales cristalinos en 1912 y 1913, siguiendo los estudios de Von Laue los cuales dicen que las sustancias cristalinas deberían actuar como rejillas de difracción tridimensionales para los rayos X.

Con esta consideración, Bragg, pudo deducir la ecuación de distancia d entre planos cristalinos sucesivos formados por átomos:

$$d = \frac{n\lambda}{2\text{Sen}\theta} \quad (2.13)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo entre el haz de rayos X y el plano cristalino y n representa el orden de la difracción. De forma que, el análisis de la difracción de rayos X en un solo cristal, producirá un punto (59).

Sin embargo, como todas las sustancias cristalinas no formarse por cristales macroscópicos, se debe utilizar el modelo propuesto por Debye-Scherrer para sólidos cristalinos en polvo, o policristalinos. Los cristales están orientados aleatoriamente, y los puntos se convierten en conos o haces difractados que forman una imagen circular en una placa fotográfica plana, como se muestra en la figura 2.5 (60).

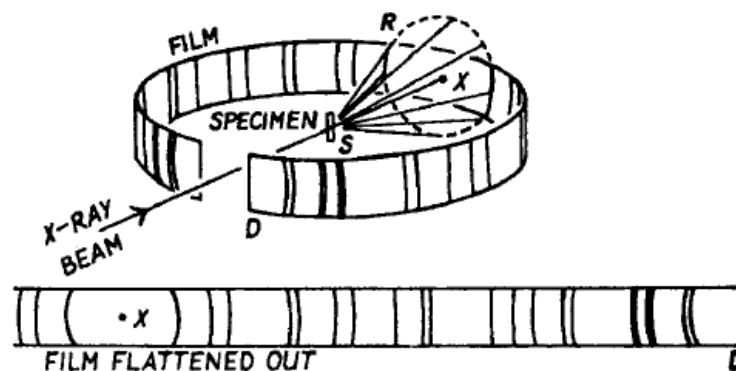


Figura 2. 5. Modelo de Debye-Scherrer, para obtener difracción de rayos X.

Básicamente, la intensidad de la difracción depende de la capacidad de dispersar energía de los átomos individuales, que a su vez depende del número de electrones en cada átomo.

El fenómeno de difracción de Rayos X es una técnica no destructiva destinada al estudio de la estructura de los materiales, consistente en hacer pasar un haz de rayos x a través de un cristal (material de estudio). El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg (61).

Es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para dilucidar estructuras cristalinas, debido que brinda información precisa sobre fases presentes, orientaciones cristalinas preferenciales, defectos cristalográficos, tensiones residuales, etc. La difracción tiene como origen un fenómeno de difusión por un número grande de átomos. Estos átomos están ordenados en una forma

periódica formando una red cristalina. Esto hace que los rayos X difundidos por cada uno de ellos tengan una diferencia de fase definida entre sí, que puede ser destructiva o constructiva según las direcciones (58).

2.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA).

La espectroscopía de absorción atómica (AA), es una técnica analítica para la determinación de elementos químicos en pequeñas cantidades, dependiendo de de absorción o radiación de energía de átomos libres (62).

Cada línea en el espectro electromagnético, puede ser considerada como radiación “monocromática” caracterizada por una longitud de onda λ y un número de onda k . la distribución de las línea espectrales de cada elemento químico no están distribuidas aleatoriamente, se ha demostrado que las líneas de emisión y absorción están situadas por una serie matemática que se acopla con gran precisión con las líneas reales. Sin embargo, muchas de las líneas en el espectro simple forman pequeños grupos llamados multipletes.

Hay una pequeña diferencia entre las longitudes de onda de dos componentes de un mismo multiplete, por ejemplo, las dos líneas espectrales del sodio, están separadas por 17cm^{-1} . Esto ha sido demostrado por Ritz, como una consecuencia directa del principio de combinación. Según este principio, por cada átomo o molécula, existe un grupo de términos espectrales tales que el vector de onda de una línea es igual a la diferencia entre los dos estados (63).

El número de términos espectrales, siempre es menor que el número de líneas con una longitud de onda determinada, y el mismo término espectral puede aparecer en más de un estado. Esto se puede ver en la figura 2.5, en la cual se presenta el espectro del sodio, las líneas verticales representan las líneas espectrales entre cada dos términos, y las líneas horizontales representan los términos espectrales (62).

Un avance importante en la teoría de la absorción atómica fue hecho por Niels Bohr. Según su teoría, un átomo solo puede tener ciertos valores de energía permitidos, la emisión o absorción de radiación, solo es el resultado de la transición entre dos niveles energéticos del átomo. Estos niveles de energía, son directamente proporcionales a los términos espectrales empíricos del átomo.

Planck demostró que la energía se podía relacionar con la frecuencia de la radiación de la siguiente forma:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.14)$$

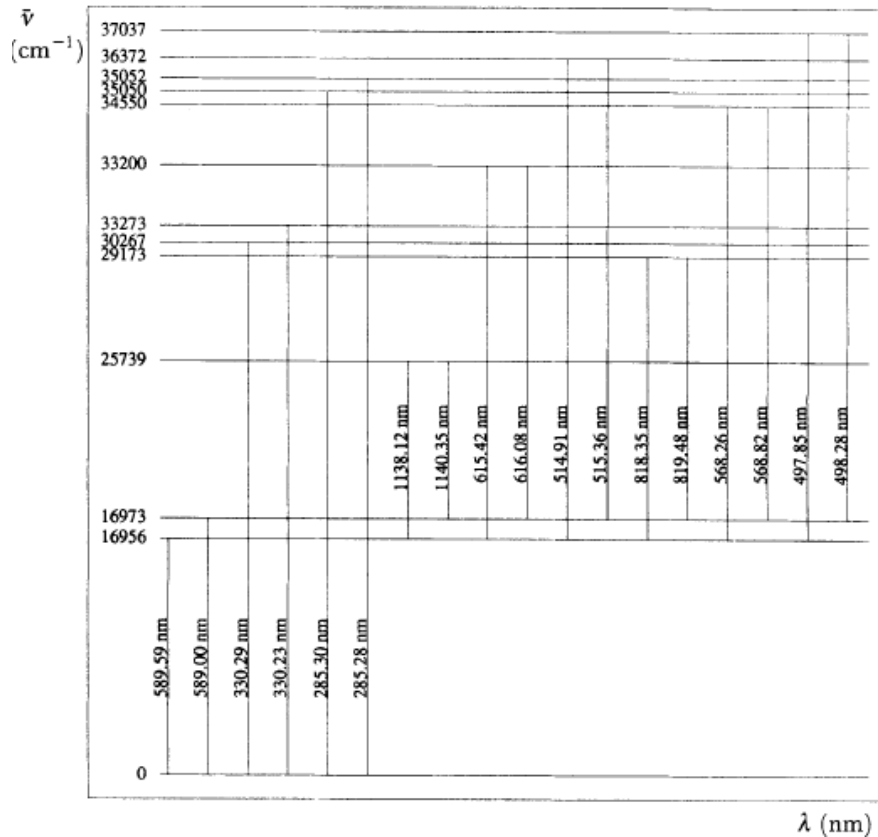


Figura 2. 6. Espectro de emisiones de un átomo de sodio.

De esta forma, la radiación emitida o absorbida por un átomo cuando existe una transición de un estado m a un estado n , tiene una frecuencia ν_{mn} dada por:

$$\nu_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h} \quad (2.15)$$

El nivel energético más bajo se conoce como estado base, y es el estado en el cual el átomo se puede encontrar normalmente. Los otros estados se conocen como estados excitados. Un átomo puede emitir radiación solo si se encuentra en un nivel excitado, la energía se libera y el átomo regresa a su estado base.

De esta forma, para obtener emisión de un átomo, se lo debe llevar a alguno de sus estados excitados, adicionando energía por medios externos como llamas, arcos eléctricos, chispas, plasmas. El espectro de absorción puede obtenerse cuando los átomos irradiados con la longitud de onda correcta, que corresponda a la diferencia de energía entre el estado base y el estado excitado, la energía es absorbida por el átomo, solo pocas de todas las posibles transiciones que tengan el estado base como su estado inicial serán posibles. Cuando los átomos regresan al estado base, se produce un espectro de emisión característico de cada átomo que permite identificar su naturaleza (64).

CAPITULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES Y MÉTODOS.

3.1.1. *Materiales:*

- Almidón de Maíz: Sigma Aldrich no modificado (CAS: 9005-25-8).
- Amilosa Sigma Aldrich grado analítico (CAS: 9005-82-7).
- Amilopectina de maíz Sigma Aldrich grado analítico (CAS: 9037-22-3).
- Maíz trillado blanco, tipo comercial variedad Valle.
- Agua desionizada pH 6,40-6,42.
- Hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), J.T. Baker, grado reactivo (CAS: 1305-62-0).

3.1.2. *Equipos de producción y análisis:*

- Molino de discos de baja energía. Marca Corona, uso doméstico.
- Sistema de cocción controlada asistido por computador.
- Horno de temperatura programable.
- Calorímetro diferencial de barrido (DSC), marca TA Instruments, modelo Q-100.
- Analizador termogravimétrico (TGA), marca TA Instruments, modelo Q-500.
- Difracción de rayos X (XRD), marca Miniflex 2.
- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), marca Perkin Elmer, Spectrum Bx

- Espectrofotómetro de absorción atómica, marca Perkin Elmer, modelo 3110.

3.1.3. Preparación de las muestras.

El estudio experimental, se realizó en tres grupos de muestras: el primero corresponde al almidón y sus componentes; el segundo grupo corresponde a maíz trillado blanco y el tercer grupo corresponde a las harinas de maíz preparadas en presencia de diferentes concentraciones de hidróxido de calcio.

El almidón, amilosa y amilopectina utilizados, fueron elaborados por Sigma Aldrich y son de grado analítico, lo cual permite tener un alto grado de pureza. El maíz utilizado, es de tipo comercial y variedad Valle, la principal característica de este maíz es que está trillado, y por lo tanto la mayor parte del pericarpio y germen han sido retirados, de esta forma, el grano de maíz trillado está compuesto casi totalmente por almidón, lo cual lo hace un material útil para estudiar las propiedades del almidón dentro del grano de maíz. Para realizar los análisis propuestos sobre el maíz, los granos se molieron y se tamizaron en una malla 80US para obtener un tamaño de grano homogéneo y retirar el pericarpio y germen que no fue eliminado en el proceso de trillado.

Las harinas se prepararon cocinando 1,0 kg de granos de maíz blanco trillado con 3,0 litros de agua potable, esta relación se mantuvo constante para cada harina. La mezcla de agua y maíz se sometió a cocción, momento en el cuál se agregaron diferentes concentraciones entre 0 y 0,5% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con relación a la masa de maíz utilizado. Para cada concentración de hidróxido de calcio se varió el tiempo de cocción entre 30 y 120 minutos. Durante el proceso de cocción, la mezcla se agitó por 5 minutos cada 3 minutos, para homogeneizar la solución. El nombre y características de cada harina se presentan en la tabla 3.1.

El pH de la solución de cocción fue monitoreado con un pHmetro Handylab pH 11 de Schott, el cual posee una exactitud de $\pm 0,01$ unidades. El pHmetro fue calibrado en dos puntos con dos soluciones de pH conocido: la primera corresponde a una solución neutra de pH 7,00 a 25°C, y la segunda es una solución ácida de pH 4,01 a 25°C.

Después del proceso térmico, las muestras se sometieron a molienda húmeda, en un molino de discos para formar la *masa*, la cual fue deshidratada en un horno de

convección por 24 horas a 50°C. Las muestras deshidratadas se molieron nuevamente, el resultado de esta molienda se sometió a un tamizado a través de una malla 80 U.S.

<i>NOMBRE</i>	<i>PORCENTAJE DE Ca(OH)₂ (%)</i>	<i>MASA DE Ca(OH)₂ (mg) ± 0,1 mg</i>	<i>TIEMPO DE COCCIÓN (min)</i>
A1	0,0	0,0	
A2	0,1	1,0	
A3	0,3	3,0	30
A4	0,4	4,0	
A5	0,5	5,0	
B1	0,0	0,0	
B2	0,1	1,0	
B3	0,3	3,0	60
B4	0,4	4,0	
B5	0,5	5,0	
C1	0,0	0,0	
C2	0,1	1,0	
C3	0,3	3,0	90
C4	0,4	4,0	
C5	0,5	5,0	
D1	0,0	0,0	
D2	0,1	1,0	
D3	0,3	3,0	120
D4	0,4	4,0	
D5	0,5	5,0	

Tabla 3. 1. Nomenclatura utilizada para identificar las harinas modificadas por el proceso termoalcalino.

Para optimizar el tiempo de conservación de las harinas, éstas se guardaron en bolsas plásticas (grado alimenticio) con cierre hermético. Una fotografía de las harinas fabricadas se presenta en la figura 3.1.



Figura 3. 1. Fotografía de las harinas obtenidas por el proceso termoalcalino.

3.2. SISTEMA DE COCCIÓN CONTROLADA (SCC).

Para preparar las harinas de la tabla 3.1, se desarrolló un sistema de cocción asistido por computador para tener un control en la temperatura y el tiempo de cocción de cada una de las muestras. Este sistema permite obtener una reproducibilidad en las características y preparación de las harinas. Un diagrama del SCC se presenta en la figura 3.2.

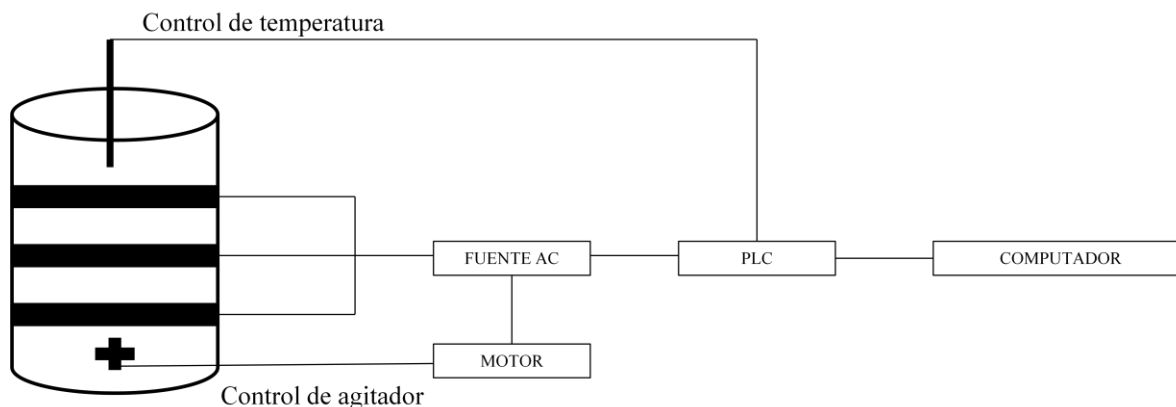


Figura 3. 2. Diagrama de bloques del sistema de cocción controlada diseñado en el laboratorio

El sistema consta de un controlador PLC programado para controlar la temperatura y el tiempo de cocción de la mezcla (maíz-solución alcalina). El contenedor está construido en acero inoxidable y el calor es proporcionado por tres resistencias de alta potencia que transforman la corriente eléctrica en energía calórica que es transmitida lateralmente al recipiente de cocción. En la figura 3.3 se presentan las fotografías del sistema de cocción diseñado para la preparación de las muestras.

La ubicación de las resistencias alrededor de la caldera y no bajo de la misma permite que el calor fluya con mayor facilidad y de forma homogénea en todo el espacio disponible. La temperatura es medida por una termocupla que permite una precisión de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Adicionalmente, el SCC tiene incorporado un sistema de agitación por rotación que permite homogenizar la temperatura de la mezcla.



Figura 3. 3. Elementos del sistema de cocción controlado. a. Montaje del sistema. b. Tanque de cocción. c. PLC.

3.3. ANÁLISIS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Para el estudio térmico del almidón de maíz se utilizó almidón y un calorímetro diferencial de barrido, DSC Q100 TA Instruments, cuya sensibilidad es de $0.2\mu\text{W}$ y la precisión en temperatura es de $\pm 0.05^\circ\text{C}$, calibrado previamente con un estándar de indio. Se utilizó una atmósfera de nitrógeno (grado 5.0 analítico), con un flujo controlado de 50 mL/min.

Se realizaron rampas de DSC modulado para un rango desde 25 hasta 100 °C. Las muestras fueron preparadas en cápsulas herméticas de aluminio mezclando directamente en la cápsula la masa de almidón, previamente calculada en una balanza Kern 770 con una precisión de ± 0.1 mg. Para obtener los porcentajes de humedad de 60, 65, 70, 75 y 80% (relación peso a peso, p/p) se agregó agua desionizada medida con una microjeringa, la cual tiene una precisión de 0,1 μ L. La masa total de la muestra fue de 10.0 ± 0.1 mg. Estos análisis se realizaron también en amilosa y amilopectina con 80% de humedad a 5°C/min. La metodología utilizada para el análisis DSC, ha sido ampliamente practicada por otros investigadores con óptimos resultados (11), (65), (66).

Una vez preparada la solución, se dejó reposar durante 30 minutos para homogeneizar la mezcla. Se utilizó una cápsula vacía de aluminio como referencia. Se llevaron a cabo dos experimentos:

- 1) Rampas con velocidad de calentamiento fija (2, 5, y 10 °C/min) y niveles de humedad variable (60, 65, 70, 75 y 80%).
- 2) Rampas manteniendo fijo el nivel de humedad en 80% (p/p) y variando la velocidad de calentamiento en 2, 5, 7, 10 y 15, 20, 30 y 40°C/min.

A partir de los termogramas obtenidos, se determinó la temperatura de gelatinización (T_p), entalpía de gelatinización (ΔH), temperatura de inicio (T_o) de la transición y rango de temperatura de transición (ΔT).

Para las harinas de la tabla 3.1 y la muestra de maíz blanco trillado, las muestras se sometieron a un calentamiento en una cápsula hermética de aluminio, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de nitrógeno. Las muestras fueron hidratadas al 80% (p/p) mediante una microjeringa.

Las temperaturas de inicio y final de la transición se calcularon mediante el criterio de la segunda derivada, la cual permite determinar los puntos de inflexión en la curva de flujo de calor contra temperatura. En la figura 3.1 se puede observar la aplicación de este método.

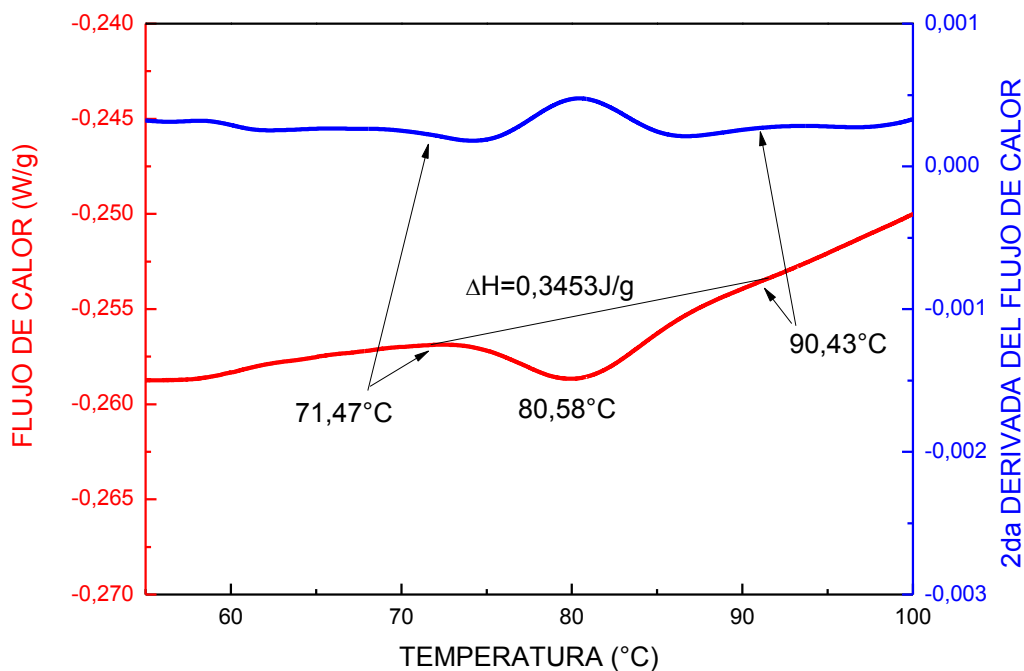


Figura 3. 4. Método de la segunda derivada del flujo de calor para calcular los puntos de inflexión que determinan el inicio y fin de la transición.

3.4. ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Para realizar estudios de difracción de rayos X se utilizó un difractómetro *Miniflex 2* con una radiación de CuK- α con una diferencia de potencial de 30kV a 15 mA. El barrido se hizo entre 4 y 40° (2θ) con una velocidad de 0,2 min⁻¹. Los análisis se realizaron sobre almidón Sigma Aldrich no modificado (CAS: 9005-25-8), almidón gelatinizado, amilosa, amilopectina, maíz blanco trillado y las harinas nombradas en la tabla 3.1.

3.5. ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Los análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, permiten identificar los grupos funcionales que se presentan en el gránulo del almidón, además el cambio estructural en las moléculas que forman el almidón cambia los modos de vibración de los enlaces, por lo cual, la intensidad de los picos de absorbancia se ven afectados por el tratamiento térmico (54), (67).

Los análisis se realizaron en un FTIR Perkin Elmer, Spectrum Bx, que utiliza una fuente de tungsteno y un láser de HeNe de 630nm. La masa de la muestra fue de 2mg de almidón con 200mg de KBr. El espesor del disco fue de 0,5 mm.

Los análisis de FTIR se realizaron en la zona media del espectro infrarrojo (entre 400 y 4000 cm^{-1}) en las muestras de almidón, amilosa, amilopectina y las harinas obtenidas en el laboratorio.

3.6. ANÁLISIS DE TERMOGRAVIMETRÍA (TGA).

Los análisis de termogravimetría se realizaron en una TGA-Q500 de TA Instruments, previamente calibrado por el punto de desmagnetización de níquel con 99,99% de pureza. Los ensayos se realizaron en presencia de nitrógeno grado 5,0 analítico con un flujo de 60 ml/min en el horno. Se utilizó un rango de temperatura entre 30 y 800°C con una velocidad de calentamiento constante de 5°C/min. La precisión del equipo en temperatura es de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ y en masa es de $\pm 0,01\%$ con una sensibilidad de 0,1 μg .

Para esta técnica se utilizaron muestras de almidón, amilosa, amilopectina, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, almidón con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y las harinas obtenidas en el laboratorio. Con ayuda del software Universal Analysis se determinaron los cambios en el peso con respecto a la temperatura.

3.7. ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA).

Los análisis de absorción atómica se realizaron en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer 3110, previamente calibrado con una curva patrón de una sustancia de concentración conocida, el cual presenta una linealidad entre 0,5 y 2 ppm y tiene una precisión en absorción de 0,001 ppm. Para este análisis se utilizaron 0,5 g de muestra, los cuales fueron calcinados en un horno a 500°C por 2 horas. El resultado de la calcinación se mezcló con 2 mL de HCl (6N), la mezcla se llevó a un balón aforado de 100 mL, donde se agregó agua destilada para completar el volumen de balón. Esta mezcla se llevó al espectrofotómetro para determinar la cantidad de calcio en cada una de las muestras.

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. CARACTERIZACIÓN DEL ALMIDON Y SUS COMPONENTES

Para determinar el comportamiento de los materiales se utilizaron las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia infrarroja (FTIR) y difracción de rayos X (XRD).

4.1.1. Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de Almidón de Maíz Sigma Aldrich

Como se expresó en la anterior sección, se realizaron dos tipos de experimentos en DSC para almidón de maíz.

Las figuras 4.1 a 4.3, muestran las curvas DSC obtenidas para el primer experimento al variar el grado de humedad de las muestras. En todas las muestras se presenta un único pico endotérmico que identifica la transición de gelatinización del almidón, donde el área bajo la curva permite hallar la entalpía de la transición. La temperatura inicial del pico, identifica el inicio del hinchamiento del gránulo por la entrada de agua presumiblemente en las estructuras amorfas (23), (68), (69).

El proceso se extiende hasta cierta temperatura final que depende del grado de humedad. Los resultados indican que la transición de gelatinización ocurre en un rango angosto de temperatura, para altos niveles de humedad, lo cual implica que la fusión de los cristales asociados con la gelatinización ocurre en un proceso simultaneo, mientras que para limitado porcentaje de humedad, el hinchamiento inicia primero en los gránulos de menor tamaño reduciendo la disponibilidad de agua para los gránulos de mayor tamaño, retardando la finalización del proceso amorfas (23), (68), (69).

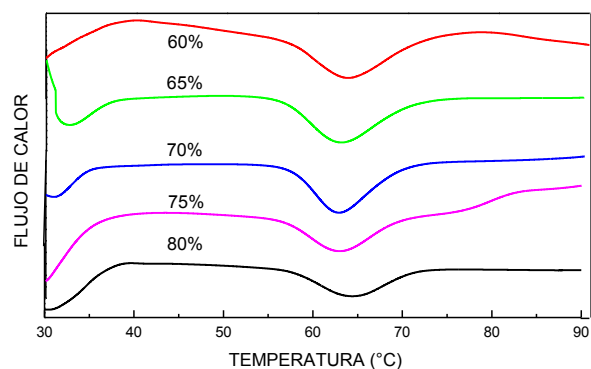


Figura 4. 1. Termogramas DSC para almidón con diferentes concentraciones de humedad a 2°C/min.

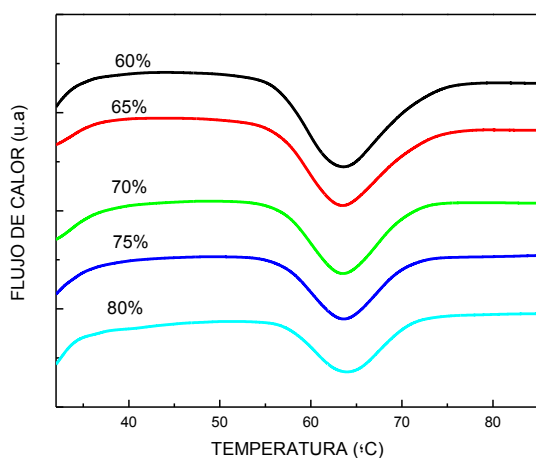


Figura 4. 2. Termogramas DSC para almidón con diferentes concentraciones de humedad a 5°C/min.

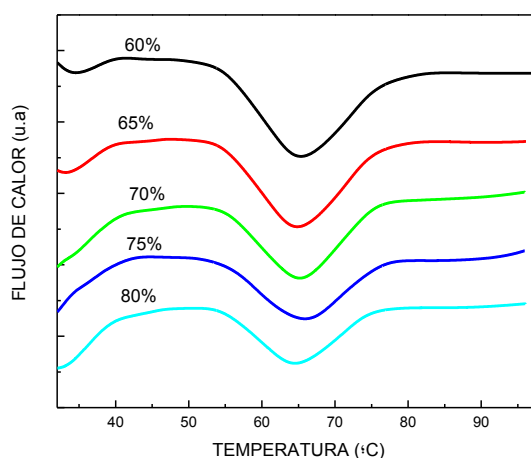


Figura 4. 3. Termogramas DSC para almidón con diferentes concentraciones de humedad a 5°C/min.

Los parámetros medidos, para las tres velocidades de calentamiento usadas se indican en las figuras 4.4 a 4.7.

Los resultados indican que tanto la cantidad de agua como la velocidad de calentamiento afectan los parámetros necesarios para determinar la gelatinización del almidón.

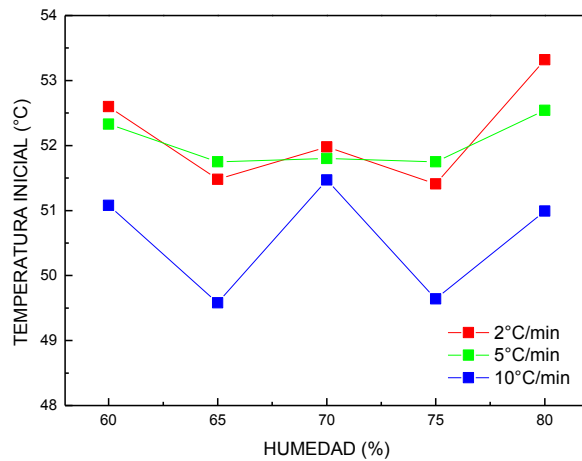


Figura 4. 4. Relación de la temperatura de inicio de la gelatinización y la cantidad de agua a tres velocidades de calentamiento.

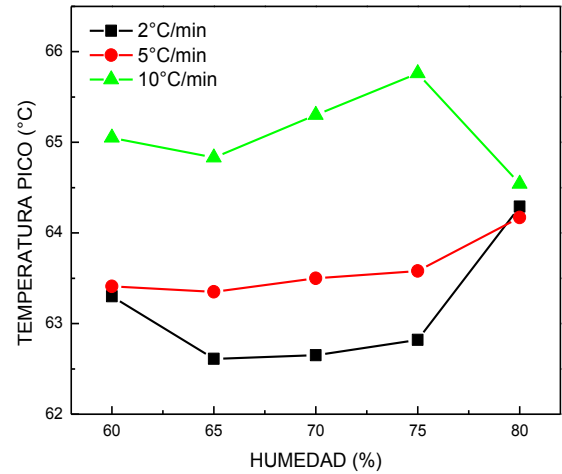


Figura 4. 5. Relación de la temperatura de pico de la gelatinización y la cantidad de agua a tres velocidades de calentamiento.

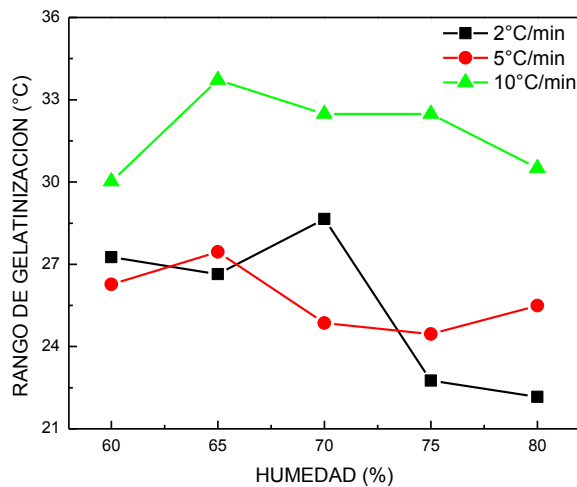


Figura 4. 6. Relación del rango de temperatura de gelatinización y la cantidad de agua a tres velocidades de calentamiento.

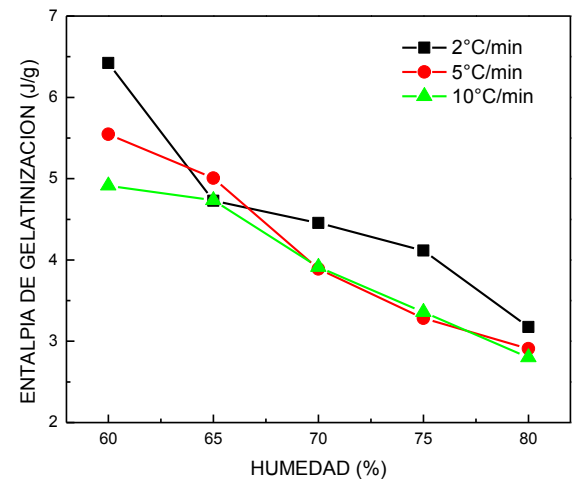


Figura 4. 7. Relación de la entalpia de gelatinización y la cantidad de agua a tres velocidades de calentamiento.

En cuanto a la temperatura de pico, se puede observar que este parámetro se mantiene constante y la dispersión es pequeña para 2 y 5°C/min, mientras que es mayor para 10°C/min. Esto implica que el calentamiento a bajas velocidades, establece un equilibrio termodinámico en la muestra y optimiza este indicador. El

comportamiento más estable para este parámetro se presentó para las muestras a 5°C/min. Las pequeñas variaciones en la T_p con relación a la humedad pueden ser atribuidas a las heterogeneidades de la muestra y son más visibles cuando la observación se hace a mayor velocidad de calentamiento donde no hay tiempo suficiente para la distribución homogénea del calor en todo el volumen de la muestra (70). La temperatura inicial presenta el mismo comportamiento que la T_p . La medida de la dispersión se presenta en la tabla 4.1.

PARÁMETRO	VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO (°C/min)	DISPERSIÓN (°C)
<i>Temperatura de Pico (Tp)</i>	2	±0.70
	5	±0.33
	10	±0.46
<i>Temperatura Inicial (To)</i>	2	±0.81
	5	±0.37
	10	±0.87

Tabla 4. 1. Valores de dispersión de la T_p y la T_o .

La entalpía de gelatinización disminuye al aumentar la humedad de la muestra, sin embargo esta variación depende de la rapidez de calentamiento. Las entalpías de gelatinización reportadas de almidones nativos están generalmente en el rango de 5-20 J/g (39).

Los resultados concuerdan con los resultados obtenidos por Donovan (71), cuando el almidón es calentado en exceso de humedad, los cristalitos son estabilizados y funden cooperativamente como un resultado de las tensiones ejercidas desde las regiones amorfas adyacentes las cuales están completamente hidratadas e hinchadas. Se observa un pico endotérmico de gelatinización bien definido para un intervalo de temperatura ΔT en el proceso menor (80 % de humedad en este caso). Cuando el agua es limitada, sólo parte de los cristales se desestabilizan con este mecanismo mientras los gránulos restantes funden posteriormente a mayores temperaturas lo cual da origen a un segundo pico

endotérmico. Para los niveles de humedad usados en este análisis, solamente fue visible un pico endotérmico y el efecto de la reducción del contenido de agua se refleja en el ensanchamiento del intervalo ΔT de la transición.

Para el segundo experimento, y puesto que el primer experimento ayudó a determinar que los parámetros se optimizaban para la humedad de 80% (p/p), se mantuvo fija esta cantidad de agua y se varió la velocidad de calentamiento en 2, 5, 7, 10 y 15°C/min. Los resultados de para la temperatura de gelatinización (T_p) para estas velocidades se presentan en la figura 4.8.

Los resultados indican que la temperatura del pico varía con respecto a la velocidad de calentamiento, lo cual corrobora la teoría de que la gelatinización del almidón es un evento influenciado por la temperatura y el tiempo en el cual permanece en esa temperatura (66), (39), (70), (71).

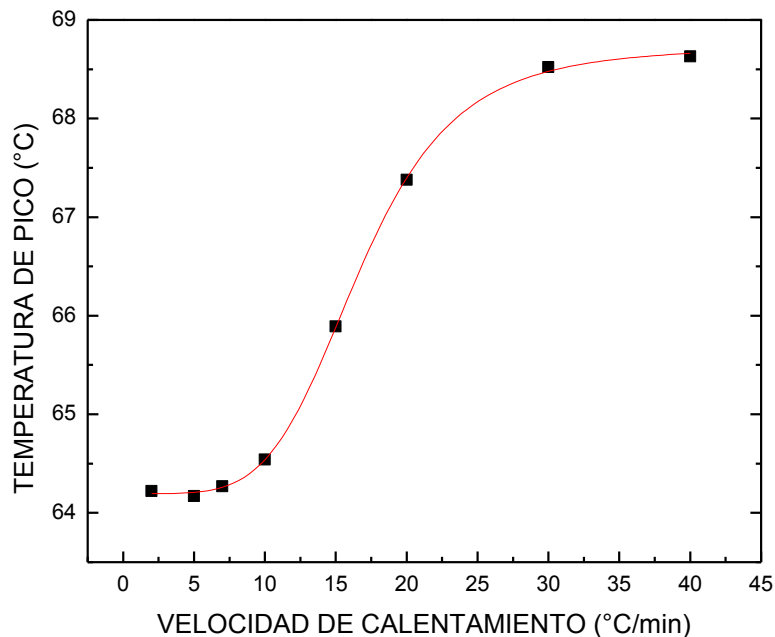


Figura 4. 8. Temperatura del pico de gelatinización en función d la velocidad de calentamiento.

Es importante anotar, en el caso de la figura 4.8, que la curva se ajusta, con un coeficiente de correlación de **0,96**, a una curva logística que se puede observar de color rojo en la misma figura. De esta forma, la ecuación de la curva es:

$$T_p = T_{pf} + \frac{T_{pi} - T_{pf}}{1 + \left(\frac{r}{r_0}\right)^p} \quad (4.1)$$

Un comportamiento de este tipo, es aceptable, puesto que permite determinar la temperatura mínima de gelatinización (T_{pi}) y la temperatura máxima de gelatinización (T_{pf}) que se puede obtener al variar la velocidad de calentamiento con una cantidad constante de agua. El exponente p es la velocidad de variación de la muestra y r_0 es la velocidad de calentamiento en la cual se encuentra el punto medio de la curva.

Al realizar la aproximación con la ecuación 4.1, se obtiene la ecuación 4.2 para la curva de la figura 4.8:

$$T_p = 68,72 + \frac{64,19 - 68,72}{1 + \left(\frac{r}{16,69}\right)^{4,9}} \quad (4.2)$$

La ecuación anterior, determina el comportamiento de la temperatura de pico de gelatinización con respecto a la velocidad de calentamiento en un experimento de DSC. De esta forma, cuando la velocidad de calentamiento tiende a 0°C/min, la temperatura de gelatinización del almidón tiende a un valor constante de 64,19°C, y cuando la velocidad de calentamiento tiende a 34°C/min la temperatura de gelatinización tiende a un valor constante de 68,72°C.

Calculando el valor teórico de T_p con la ecuación 4.2 y comparando estos valores con los obtenidos experimentales, se tiene un porcentaje de error promedio de 0,02%. Para velocidades de calentamiento bajas, la variación de T_p es pequeña, lo cual se debe a que el proceso se realiza con una tendencia redistribuir el calor y que el proceso se realice cerca al equilibrio termodinámico.

Cuando se aumenta la velocidad de calentamiento, por encima de 10°C/min la temperatura del pico varía rápidamente hasta el valor de T_p tiende a la saturación. Esta tendencia es propia de un fenómeno cinético, además permite concluir que una mayor velocidad de calentamiento, la distribución de calor no es homogénea por lo cual no todos los gránulos de almidón gelatinizan simultáneamente, requiriendo un aumento en la energía para lograr la completa gelatinización del almidón presente.

En conclusión, la cantidad de agua afecta el proceso de gelatinización del almidón, pero su influencia se ve menos marcada cuando la velocidad de calentamiento es

menor, pues se permite la aproximación hacia el equilibrio termodinámico. Los resultados encontrados permiten deducir que si el proceso de gelatinización se quiere observar, minimizando efectos extrínsecos como velocidad de calentamiento y contenido de humedad, es recomendable estudiarlo a bajas velocidades de calentamiento y alto contenido de humedad según se demuestra en los resultados obtenidos para este estudio.

Se puede decir que la gelatinización es un proceso que depende del tiempo y de la temperatura. A menores velocidades de calentamiento se obtienen mayores cantidades de almidón gelatinizado, lo cual se refleja por la alta entalpía que se presenta en estas velocidades, además para que el proceso se complete se necesita un porcentaje de humedad alto. Por este motivo, se puede concluir que para optimizar el proceso de gelatinización se puede utilizar un porcentaje de humedad del 80% (p/p) y se debe realizar un calentamiento a 5°C/min.

Adicionalmente se hicieron estudios del comportamiento de la capacidad calorífica (C_p) del almidón, los resultados para las muestras con 80% de humedad para las velocidades de calentamiento de 2 y 5°C/min, se presentan en la figura 4.9.

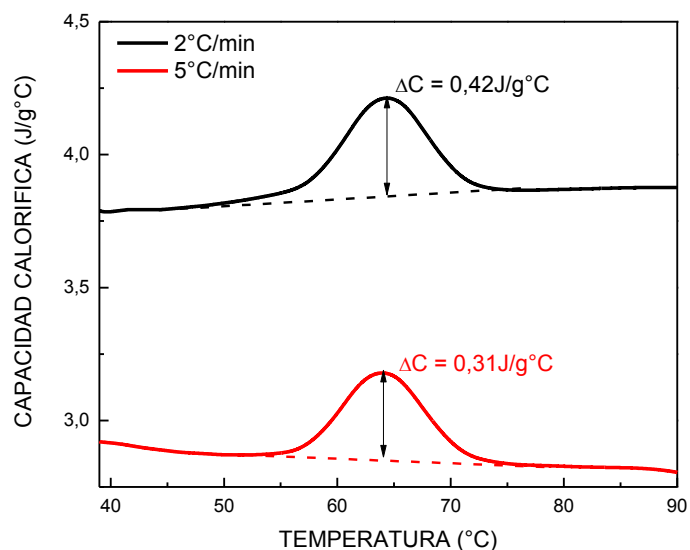


Figura 4. 9. Capacidad Calorífica del almidón a 80% de humedad a dos velocidades de calentamiento

Los resultados para las otras velocidades de calentamiento, no se presentan, puesto que a velocidades de calentamiento mayores a 5°C/min la medida del

método MDSC con el equipo utilizado no es precisa. La razón es que a mayores velocidades de calentamiento, no se producen los suficientes ciclos de modulación de la temperatura sobre la transición, la cual no permite calcular con exactitud las contribuciones reversibles y no reversibles.

Los resultados de la capacidad calorífica para el almidón muestran que se da un cambio en este parámetro en el mismo rango de temperatura donde se da la gelatinización del almidón, y tiene un punto máximo en la temperatura de pico de la gelatinización. El cambio en este parámetro, con respecto al punto máximo es menor a medida que la velocidad de calentamiento aumenta. De igual forma, la capacidad calorífica después del pico es aproximadamente igual al valor antes del pico, esto permite determinar que la gelatinización es una transición de primer orden según la clasificación de Fisher (72).

Esto también se puede demostrar observando las contribuciones reversibles y no reversibles del flujo de calor. En la figura 4.10, se presentan estas contribuciones para almidón con 80% de humedad a 5°C/min.

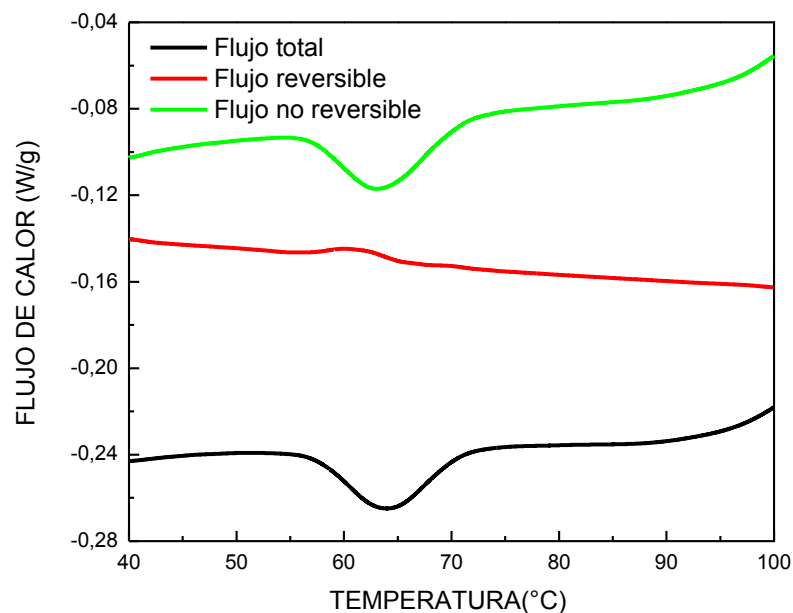


Figura 4. 10. Contribuciones reversible, no reversible y flujo total para la gelatinización de almidón a 80% de humedad, calentado a 5°C/min.

Es claramente apreciable que la contribución al flujo de calor total se encuentra en la parte no reversible del mismo. Esto indica que el proceso se da por un cambio

en la temperatura y no por un cambio en la capacidad calorífica del material, es decir el evento depende de la temperatura y el tiempo en que permanece en la misma (54).

4.1.2. Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de Hidróxido de Calcio

Los resultados para hidróxido de calcio sin agua y con agua se presentan en la figura 4.11.

Se puede observar que para la muestra sin agua no hay un cambio significativo en el flujo de calor, lo cual se puede interpretar como una estabilidad estructural del material puesto que no presenta transiciones ni endotérmicas ni exotérmicas en este rango de temperaturas.

Para la muestra con agua, hay un cambio significativo en el flujo de calor, presentándose un pico exotérmico. El evento inicia en 47,65°C, tiene un máximo en 70,72°C y una entalpía de 126,6 J/g. Este comportamiento se debe a que la solubilidad del Ca(OH)_2 en agua cambia cuando la temperatura aumenta, en este proceso se producen disociaciones del hidróxido en Ca^{+2} y $(\text{OH})^{-2}$ lo cual libera energía que se observa como un pico exotérmico en el termograma de la figura 4.11 (73).

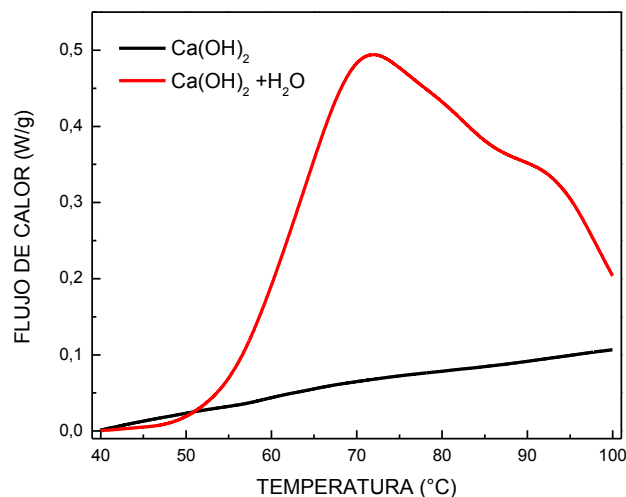


Figura 4. 11. Flujo de calor del hidróxido de agua en base seca y en base húmeda

4.1.3. Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de Amilosa y Amilopectina

El gránulo de almidón se compone de dos macromoléculas, la primera es la amilopectina que tiene una estructura semi-cristalina producida por sus ramificaciones, la segunda molécula es la amilosa, de estructura mayoritariamente amorfa y lineal.

Los resultados de amilosa y amilopectina se presentan en la figura 4.12. Los resultados indican que la gelatinización se debe en gran parte a la pérdida de estructura de la amilopectina, la amilosa no interviene energéticamente en el proceso. Esto demuestra además la estructura semi-cristalina de la amilopectina y la estructura mayoritariamente amorfa de la amilosa.

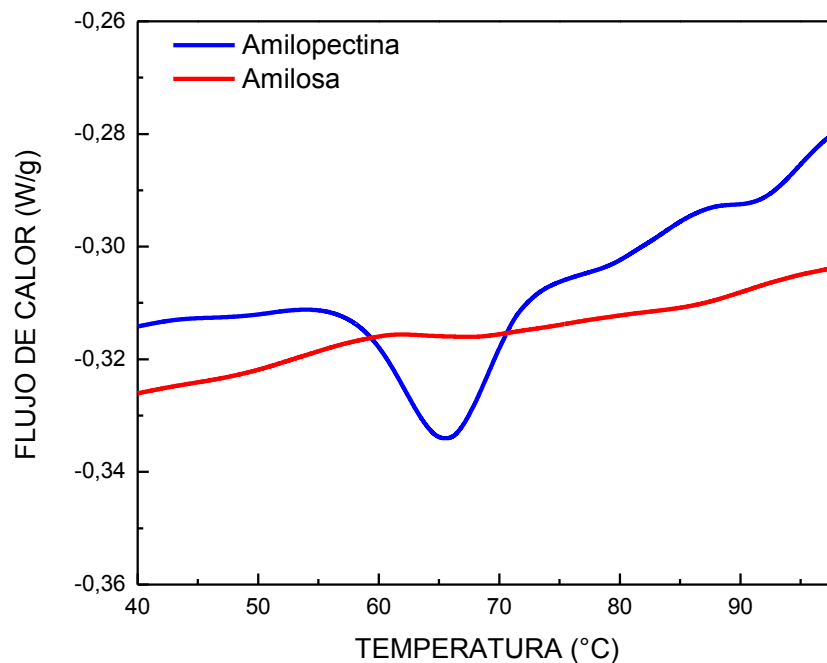


Figura 4. 12. Termograma DSC de amilosa y amilopectina con 80% de humedad.

La entalpía de gelatinización de la amilopectina es de 2,649 J/g y sucedió en un intervalo de temperatura de 20,63°C, con un mínimo en 65,90°C.

Se puede observar que los valores para la entalpía, intervalo de la transición y temperatura de pico son comparables con los obtenidos para almidón bajo las

mismas condiciones experimentales. Así, para el almidón, la entalpía es 2,908 J/g, el cual es un valor mayor que el obtenido para la amilopectina, este aumento de entalpía podría estar relacionado con la necesidad de desenvolver el gránulo de almidón para tener por separado la amilosa y la amilopectina, lo cual requiere un mayor gasto energético que se ve reflejado en el aumento de la entalpía. Esta misma explicación se podría dar para el caso del ΔT que es mayor para el almidón (25,49°C). Para la temperatura del pico, los valores son similares, para el almidón el pico se presenta en 64,17°C y para la amilopectina es en 65,90°C.

4.1.4. Análisis de Difracción de Rayos X en Almidón de Maíz.

La figura 4.15 presenta los difractogramas para el almidón y almidón gelatinizado.

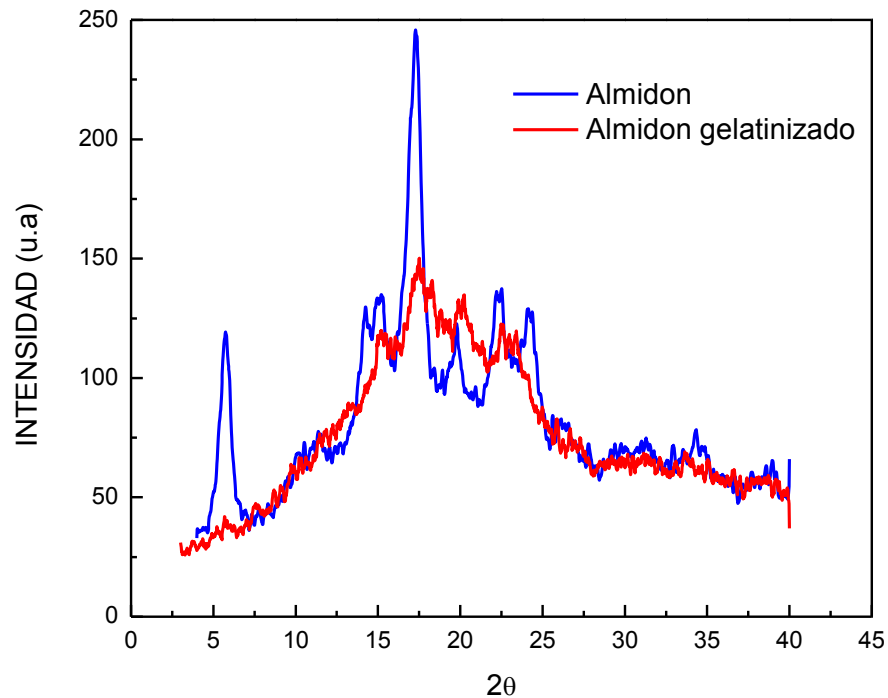


Figura 4. 13. Difractograma para una muestra de almidón y una muestra de almidón gelatinizado.

En la figura 4.13, se puede observar que el almidón presenta una estructura semi-cristalina, con picos en 5,76°, 15,33°, 17,39°, 19,85°, 22,42° y 24,22°. De igual forma se puede observar el difractograma del almidón después de que ha sido sometido a un proceso térmico a 93°C con 80% de humedad. El efecto conjunto

de calor y humedad produjo que la muestra disminuyera su fase cristalina, lo cual se ve reflejado en la disminución de la intensidad de los picos que se observan para el almidón. Estos resultados están de acuerdo con otros reportes (66). Un análisis de área de los picos, permitió determinar que el almidón pierde un 95,34% de cristalinidad, esto demuestra que el almidón, después de la gelatinización es aun semi-cristalino pero pierde la mayor parte de su fase cristalina.

Adicionalmente se realizaron análisis sobre amilosa y amilopectina, para identificar a que molécula corresponden los picos de la figura 4.13. Los difractogramas para estas dos moléculas se presentan en las figura 4.14 junto con el difractograma para el almidón. Los resultados indican que las dos moléculas poseen una estructura semi-cristalina, siendo la amilopectina mucho más cristalina que la amilosa.

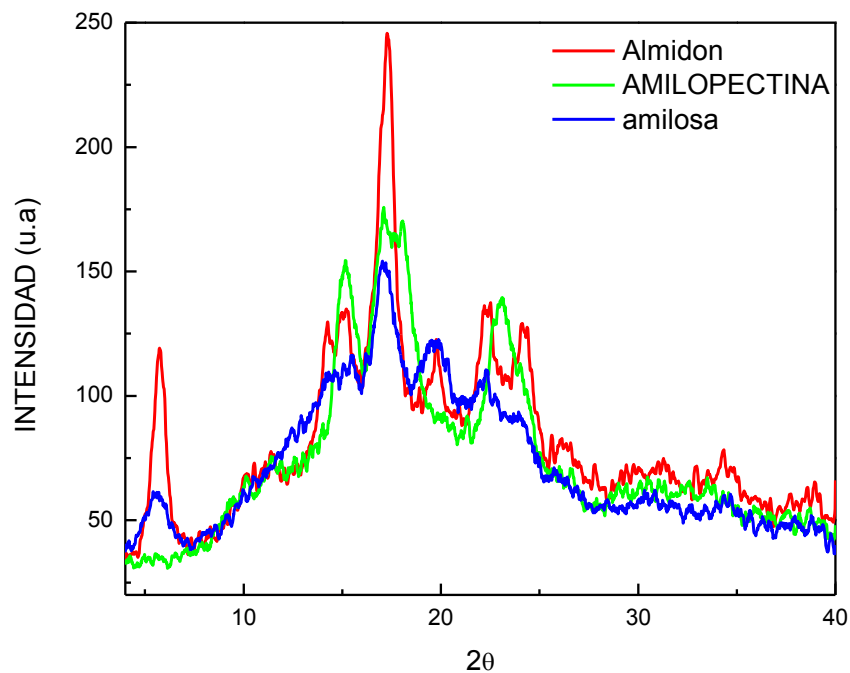


Figura 4. 14. Comparación entre los difractogramas de almidón, amilosa y amilopectina.

Los picos característicos para la amilopectina se dan en 15,18°-17,08°-18,05° y 23,14, mientras que para la amilosa se pueden distinguir picos característicos en 5,55°-16,99°-19,72°-22,29°. Es de anotar que no existen reportes de difracción de rayos X para la amilopectina, solo para la amilosa y la contribución de la amilopectina al porcentaje de cristalinidad del almidón se hace por sustracción de

espectros. Se puede concluir que los picos que se presentan en el almidón en $5,69^\circ$, $17,39^\circ$, $19,85^\circ$ y $22,42^\circ$ se deben a la estructura de la amilosa, mientras que los picos del almidón en $15,24^\circ$, $17,39^\circ$ y $24,22^\circ$ se deben a la estructura de la amilopectina.

Después de someter al almidón a un calentamiento, se puede observar, tal como se presenta en la figura 4.15, que la estructura cristalina debida a la amilopectina se ha disminuido parcialmente, y el patrón de difracción de rayos X del almidón gelatinizado es similar al presentado por la amilosa.

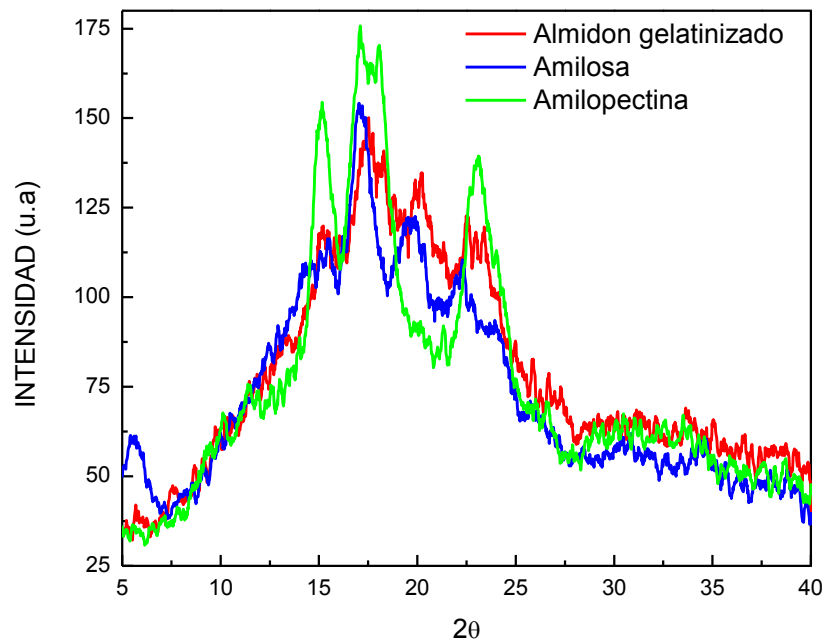


Figura 4. 15. Comparación de los difractogramas de amilosa, amilopectina y almidón gelatinizado.

Estos resultados demuestran que en el proceso de gelatinización, la estructura cristalina del almidón se ve afectada por el efecto del calor y humedad, dando como resultado una estructura mayoritariamente amorfa (66), (74).

4.1.5. Análisis de Espectroscopia Infrarroja (FTIR) en Almidón de Maíz.

Los análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), permiten identificar los grupos funcionales que se presentan en el gránulo del almidón, además el cambio estructural en las moléculas que forman el almidón cambia los modos de vibración de los enlaces, por lo cual, la intensidad de los

picos de absorbanza se ven afectados por el tratamiento térmico (67). En la figura 4.16 se presentan los resultados de absorbanza en la zona media del infrarrojo para una muestra de almidón. Se puede observar que existen bandas de absorción características para las vibraciones de los enlaces O-H, C-H y C=O correspondientes a la estructura molecular del monómero de glucosa [13].

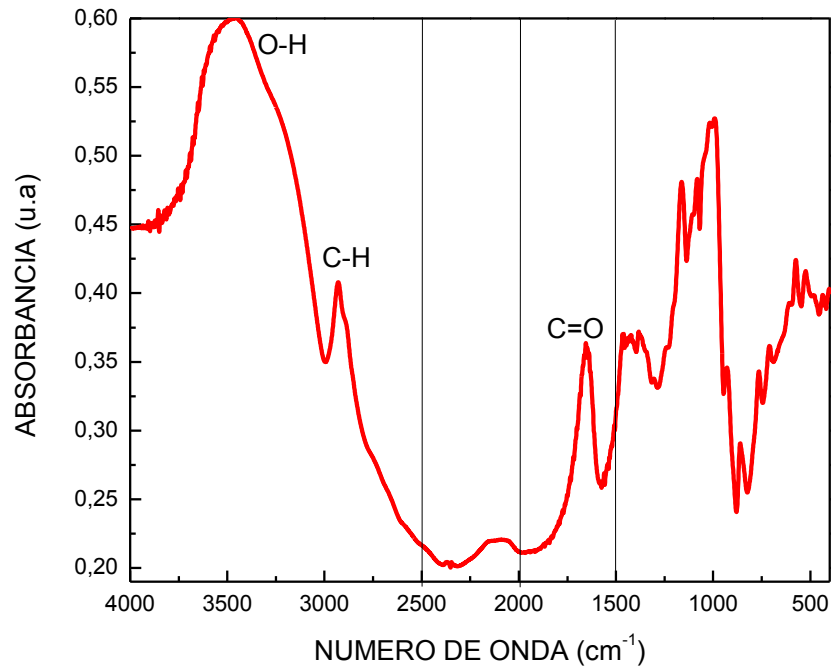


Figura 4. 16. Espectros de FTIR para almidón gelatinizado. Espectro entre 500 y 4000 cm⁻¹.

La figura 4.17 presenta las vibraciones en la zona esquelética del espectro para la amilosa y la amilopectina. En esta zona se pueden apreciar tres bandas de importancia para el monitoreo del proceso de gelatinización, la primera en 1080 cm⁻¹, la segunda en 1017 cm⁻¹ en el caso de la amilopectina, en 1021 cm⁻¹ para la amilosa y la última en 928 cm⁻¹ (54).

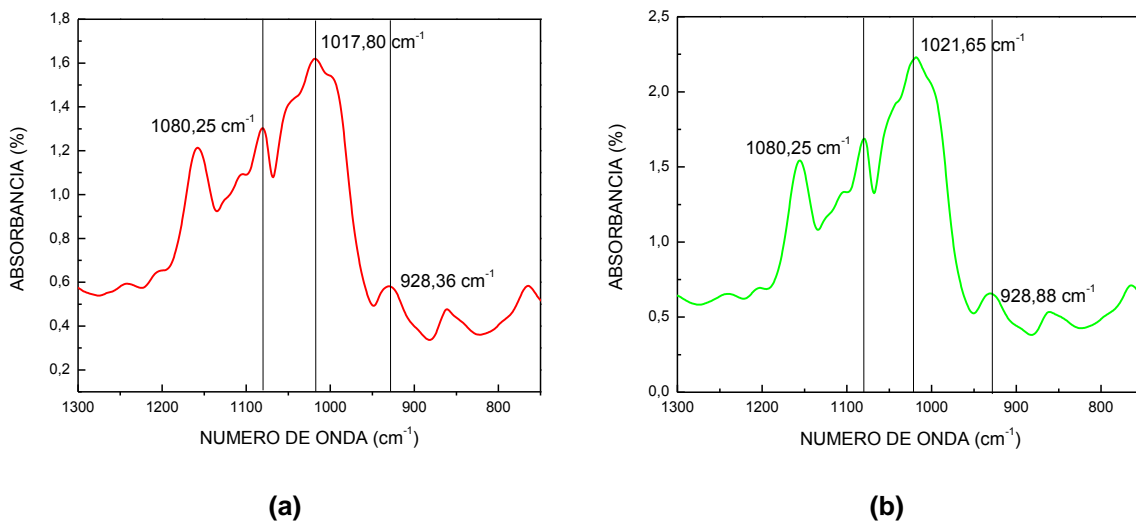


Figura 4. 17. (a). Vibraciones esqueléticas para la amilopectina. **(b).** Vibraciones esqueléticas para la amilosa.

En comparación con las bandas de absorción de la zona esquelética del almidón (figura 4.18), se puede observar que las bandas en 1080 y 1016 cm⁻¹ del almidón presentan una baja intensidad. Igualmente, la banda en 928 cm⁻¹ es de mayor intensidad en amilosa y amilopectina. Para el caso del almidón, es también apreciable una doble banda en el pico de mayor absorción, este comportamiento se debe a las bandas en 1017,80 cm⁻¹ de la amilopectina y de la banda en 1021,65 cm⁻¹ de la amilosa.

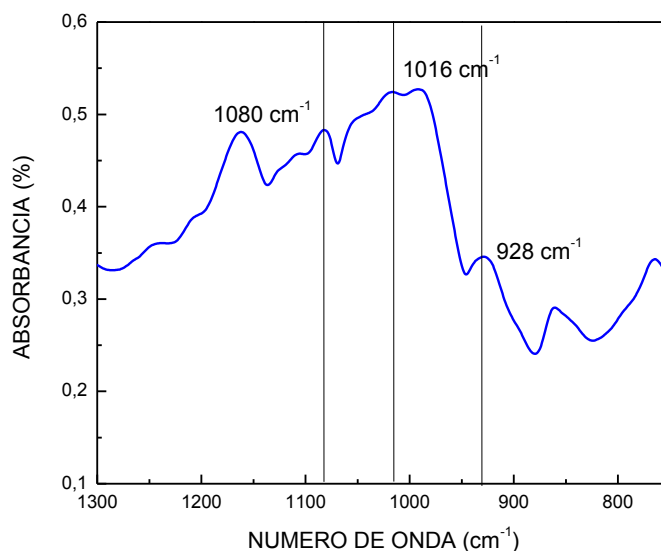


Figura 4. 18. Espectros de FTIR para almidón. Espectro entre 800 y 1300 cm⁻¹, zona esquelética del polímero.

En la figura 4.19 se presenta el espectro FTIR de una muestra de almidón gelatinizado en comparación con un espectro FTIR de almidón no gelatinizado.

Como se dijo anteriormente, el almidón presenta dos bandas que corresponden a la amilosa (fase mayormente amorfa) en $1019,39\text{ cm}^{-1}$ y a la amilopectina (fase mayormente cristalina) en $989,27\text{ cm}^{-1}$. Se puede observar en la figura, como la banda correspondiente a la fase cristalina se desvanece mientras la banda asociada con la fase amorfa aumenta su intensidad.

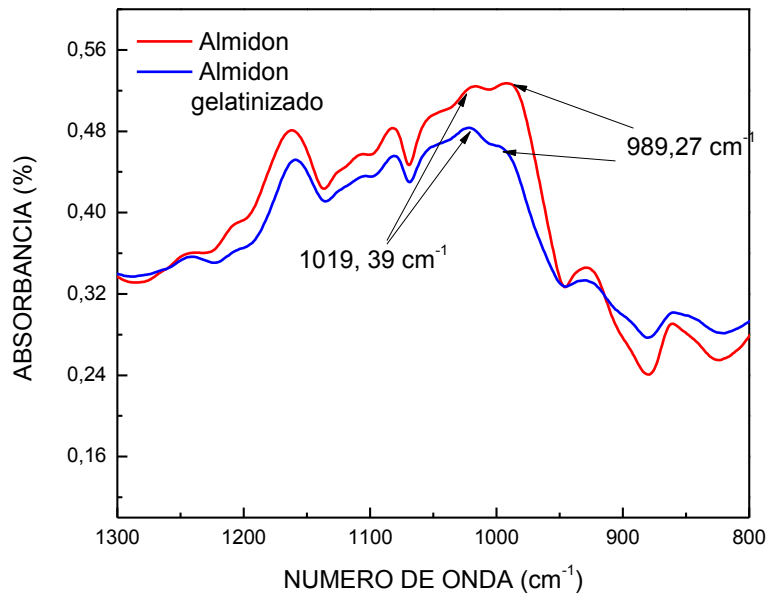


Figura 4. 19. Vibraciones esqueléticas del almidón y el almidón gelatinizado

Lo anterior demuestra también que el proceso de calor y humedad afecta estructuralmente el gránulo de almidón, y que este proceso se da principalmente en la parte cristalina del gránulo.

4.1.6 Análisis de Termogravimetría (TGA).

En la figura 4.20 se presenta un termograma TGA para el almidón. La curva de color rojo corresponde a la pérdida de masa (porcentual) de la muestra a medida que la temperatura aumenta, la curva de color azul representa la velocidad de pérdida de masa con respecto al tiempo y da razón de la volatilidad de la muestra

y permite determinar los puntos de inicio y final de la pérdida de masa. Para el almidón se presentan tres zonas o etapas de descomposición.

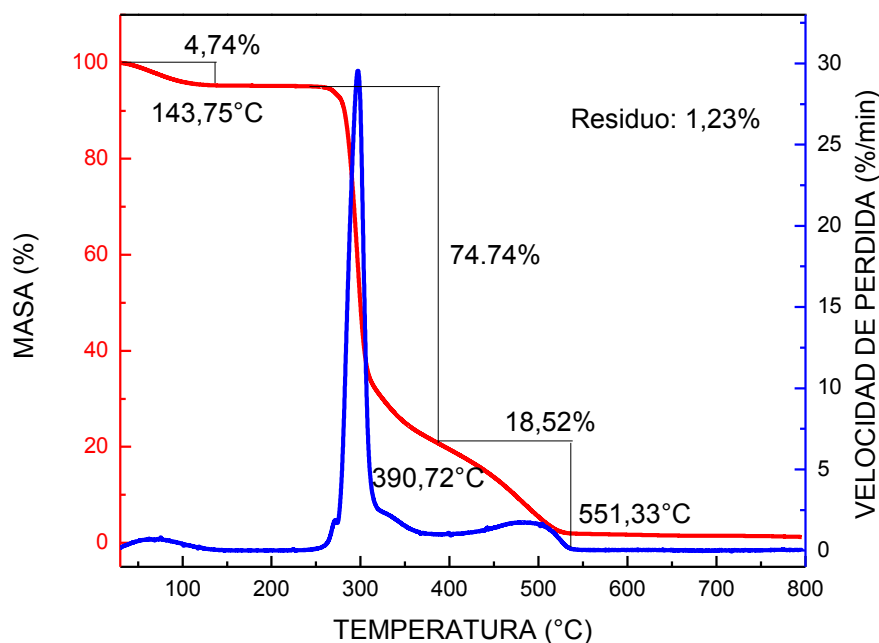


Figura 4. 20. Termograma TGA para una muestra de almidón.

La primera etapa se da entre la temperatura ambiente y 143,75°C y corresponde a la liberación de agua fisisorbida, en este caso corresponde a un 4,744% de la masa total de la muestra. La segunda etapa se da entre 234,95 y 390,72°C, es la región donde se da la mayor pérdida de masa (74,74% de la masa total), de igual forma una tercera etapa se presenta entre 390,72 y 551,33°C y representa un 18,52% de la masa de la muestra. Las dos últimas etapas corresponden a la degradación térmica de los carbohidratos, la cual se da en dos etapas, la primera por degradación de las cadenas poliméricas y la segunda por la recombinación de los productos de la combustión con compuestos inorgánicos presentes en la muestra (75). Finalmente existe un residuo de 1,232% que corresponde a sustancias que no se descomponen hasta esta temperatura, es decir la componente inorgánica.

Tanto la amilosa como la amilopectina (figuras 4.21) presentan las mismas etapas de descomposición que el almidón, pero las velocidades de pérdida de masa son diferentes para cada sustancia. En la tabla 4.1 se presentan los porcentajes de pérdida para el almidón, amilosa y amilopectina.

Los resultados en la tabla 4.2 muestran que la amilopectina tiene la capacidad de retener más agua que la amilosa y el almidón. La descomposición de carbohidratos se presenta en similares porcentajes para cada una de las sustancias. El residuo que presenta el almidón es comparable con la suma de los residuos de la amilosa y la amilopectina.

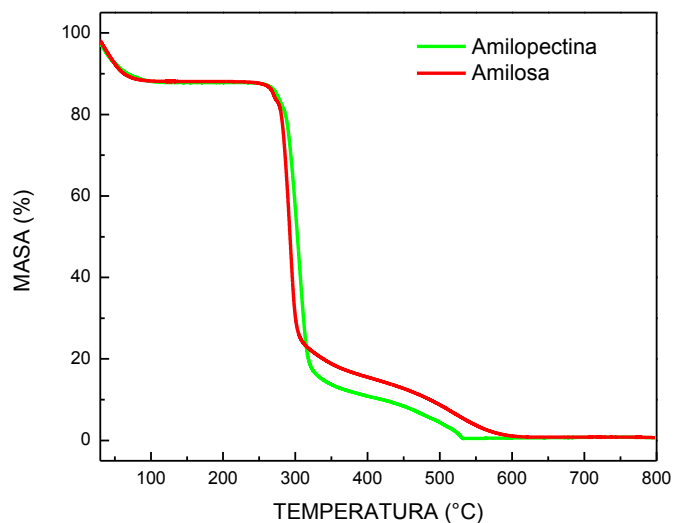


Figura 4. 21. Termograma TGA para la amilopectina y amilosa.

MUESTRA	PRIMERA ETAPA (%)	SEGUNDA ETAPA (%)	TERCERA ETAPA (%)	RESIDUO (%)
<i>Almidón</i>	<i>4,744</i>	<i>74,74</i>	<i>18,52</i>	<i>1,232</i>
<i>Amilopectina</i>	<i>12,14</i>	<i>77,14</i>	<i>10,20</i>	<i>0,6510</i>
<i>Amilosa</i>	<i>11,87</i>	<i>72,37</i>	<i>14,81</i>	<i>0,6831</i>

Tabla 4. 2. Porcentajes de pérdida de masa para almidón, amilosa y amilopectina, calculados por TGA.

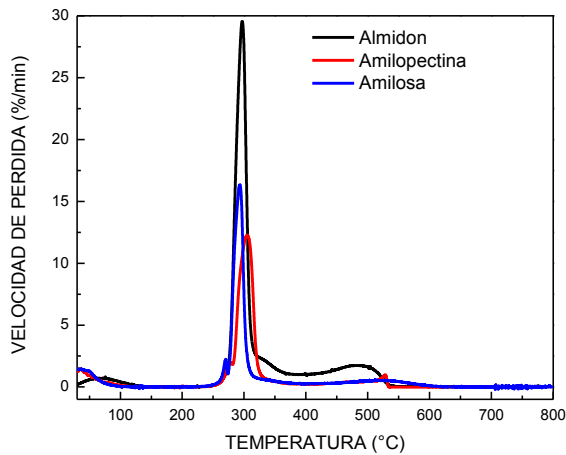


Figura 4. 22. Termograma DTGA del almidón, amilosa y amilopectina.

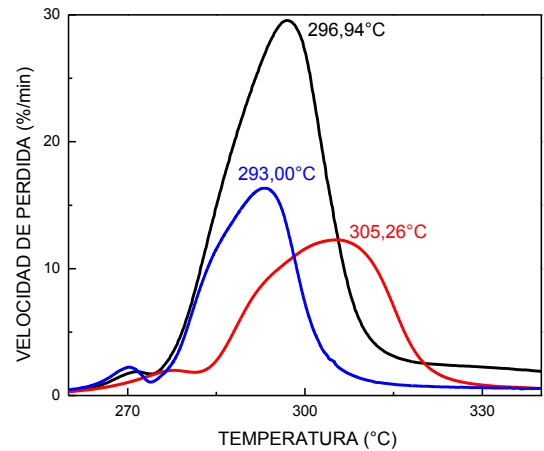


Figura 4. 23. Pico máximo en los DTGA para almidón, amilosa y amilopectina

Las figuras 4.22 y 4.23 presentan las velocidades de cambio de las muestras de almidón, amilosa y amilopectina. Se puede observar que existe un pico por cada etapa de pérdida de masa, el punto máximo del pico representa el punto de inflexión de la caída en el termograma TGA. El almidón tiene la velocidad de pérdida más alta, 29,44 %/min, seguida por la amilosa, 16,24 %/min, y finalmente la amilopectina con 12,25 %/min.

Este segundo pico se puede ver con mayor detalle en la figura 4.23. Esta figura permite observar que también existe una diferencia en los puntos de máxima pérdida, la amilosa tiene la máxima pérdida en 293,00°C y la amilopectina en 305,26°C, el punto de máxima pérdida para el almidón se encuentra en una temperatura intermedia, 296,94°C, con respecto a la amilosa y amilopectina.

Adicionalmente se realizaron estudios de termogravimetría sobre hidróxido de calcio, para determinar la estabilidad térmica de este material. Los resultados se presentan en la figura 4.24.

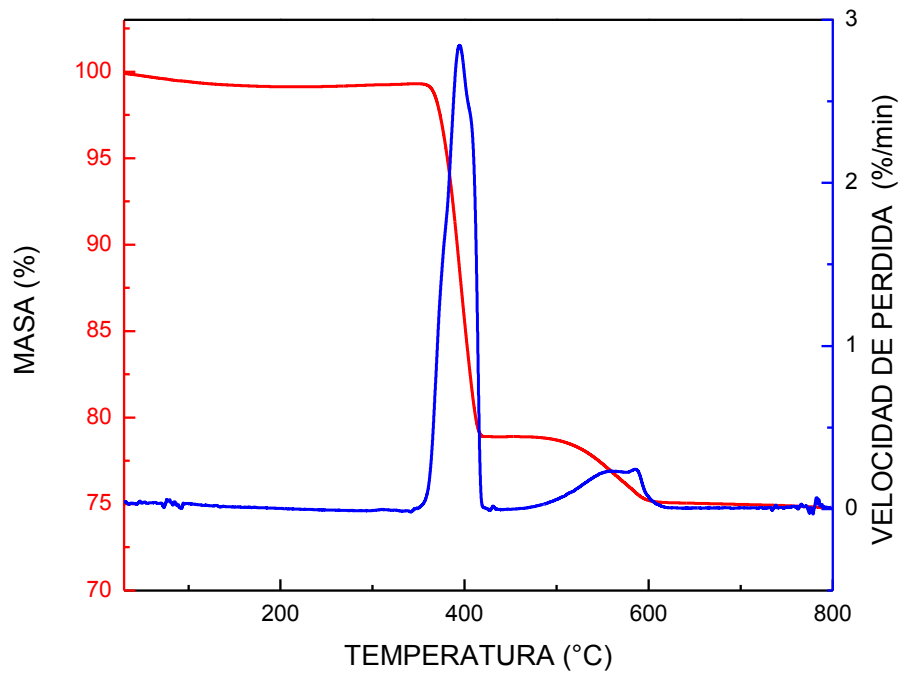


Figura 4. 24. Termograma TGA de hidróxido de calcio.

Los resultados muestran que el Ca(OH)_2 presenta una estabilidad térmica hasta $247,06^\circ\text{C}$. Después el compuesto comienza una pérdida de masa que alcanza 24% de la masa total de la sustancia. Finalmente queda un residuo de 74,76%.

Puesto que el Ca(OH)_2 se utilizará por temperaturas bajo de 100°C , estos estudios permiten determinar que este compuesto mantiene una estabilidad en este rango de temperaturas, de forma que no se descompone en otros agentes químicos que podrían influir en las propiedades del almidón.

4.2. CARACTERIZACIÓN DEL MAÍZ TRILLADO BLANCO

Para realizar los análisis sobre el maíz blanco, los granos de maíz trillado fueron molidos en un molino de discos y el resultado de este proceso fue sometido a tamizado por una malla 80 U.S.

4.2.1. Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El resultado de DSC para una muestra de maíz, hidratada al 80% (p/p), se presenta en la figura 4.25. Para el maíz, la se puede observar la transición de gelatinización como un pico endotérmico entre 81,37 y 57,08°C con un mínimo en 70,95°C y una entalpía de 1,429J/g.

Adicionalmente, en la figura 4.25, se pueden observar las contribuciones reversibles y no reversibles al flujo de calor. La mayor contribución se da en la parte no reversible, lo cual se había comprobado en la sección 4.1.1 para el almidón de maíz. Esto permite determinar que en una gran parte, el maíz trillado está compuesto por almidón. Lo cual se puede comprobar con el análisis bromatológico realizado sobre el mismo, el cual se presenta en la tabla 4.3.

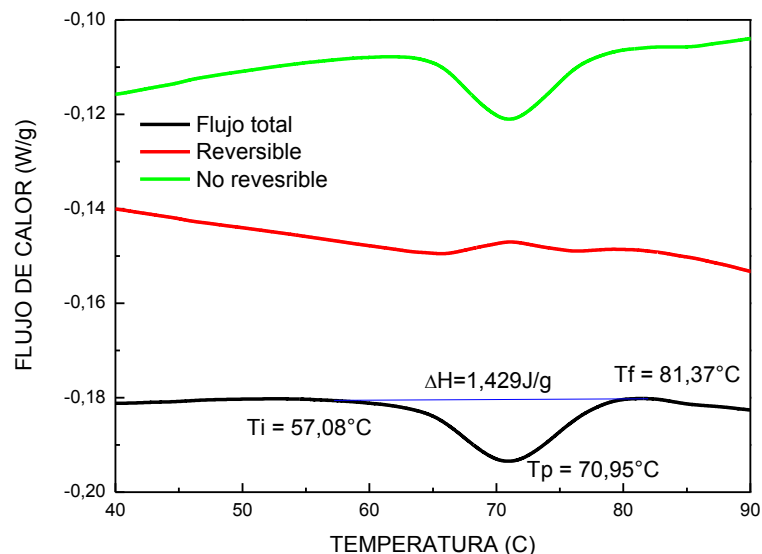


Figura 4. 25. Termograma DSC para maíz blanco trillado.

DETERMINACION	UNIDADES	MAÍZ TRILLADO	MAÍZ ENTERO
Humedad	%	11,64	7,8
Cenizas	%	0,29	1,7
Fibra	%	0,20	1,3
Grasas	%	0,55	5,1
Carbohidratos	%	80,77	76,0
Proteína	%	6,54	8,1

Tabla 4. 3. Composición química del grano de maíz blanco trillado. Los resultados se presentan en base húmeda.

4.2.2. Análisis de Termogravimetría (TGA)

El termograma TGA de la muestra de maíz se presenta en la figura 4.26. Se puede observar, que al igual que el almidón en la figura 4.20, el maíz trillado se descompone en 3 etapas, la primera etapa corresponde al 13,27%, se da entre la temperatura ambiente y 178,70°C y es equivalente a la humedad presente en el grano. La segunda etapa se da entre 178,70°C y 387,45°C y corresponde al 68,61% de la masa total del maíz, la tercera etapa se da hasta 627,76°C y corresponde al 16,30% de la masa de la muestra. La segunda y tercera etapa corresponde a la degradación de carbohidratos y compuestos orgánicos. Finalmente, el residuo es de 1,88%.

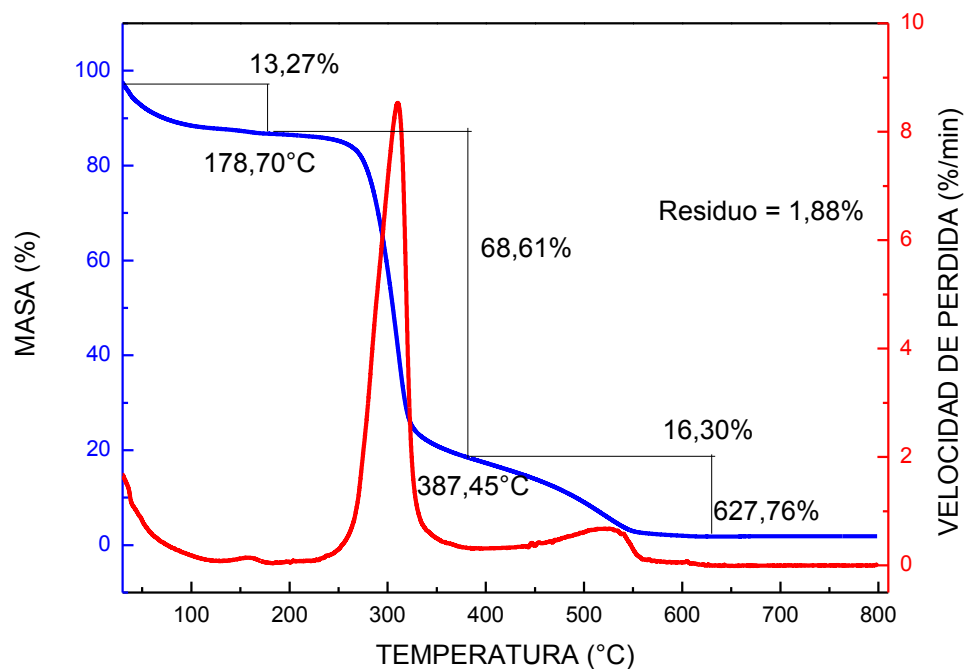


Figura 4. 26. Termograma TGA para el maíz blanco trillado.

La curva en color rojo de la figura 4.26 representa la velocidad de pérdida de la muestra, medida en %/min. La presencia de picos en esta gráfica permite determinar el número de etapas de descomposición de la muestra, y lo máximos de los picos se dan donde la velocidad de pérdida.

4.2.3. Análisis de Difracción de Rayos X (XRD)

Para el grano de maíz, se puede observar, en la figura 4.27, una estructura semi-cristalina cuyos picos de máxima intensidad se presentan en $2\theta = 15,16^\circ$, $17,49^\circ$, $18,27^\circ$, $20,45^\circ$, $23,50^\circ$ y $26,89^\circ$.

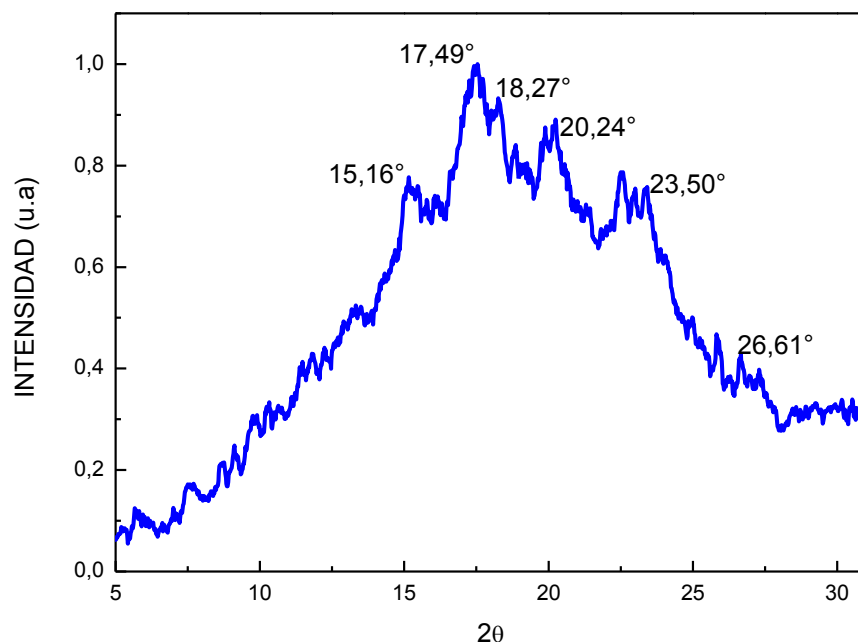


Figura 4. 27. Difractograma XRD para el maíz blanco trillado.

El difractograma presenta los picos en posiciones cercanas a las reportadas anteriormente para el almidón puro. Como se discutió anteriormente, la composición del maíz trillado es mayoritariamente almidón, por lo cual el difractograma tiene gran similitud con el reportado en la figura 4.13.

4.2.4. Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Para el maíz trillado blanco, el espectro FTIR es muy similar al que se presentó para el almidón en la figura 4.16. Las principales bandas de absorción se presentan en 3350 cm^{-1} correspondiente a los grupos OH, en 2925 cm^{-1} correspondiente a los grupos C-H, en 1161 cm^{-1} que pertenece a los grupos C-O, en 1458 cm^{-1} que pertenece a los enlaces C-H y C-H₂, y 710 cm^{-1} que corresponde a los enlaces C-C.

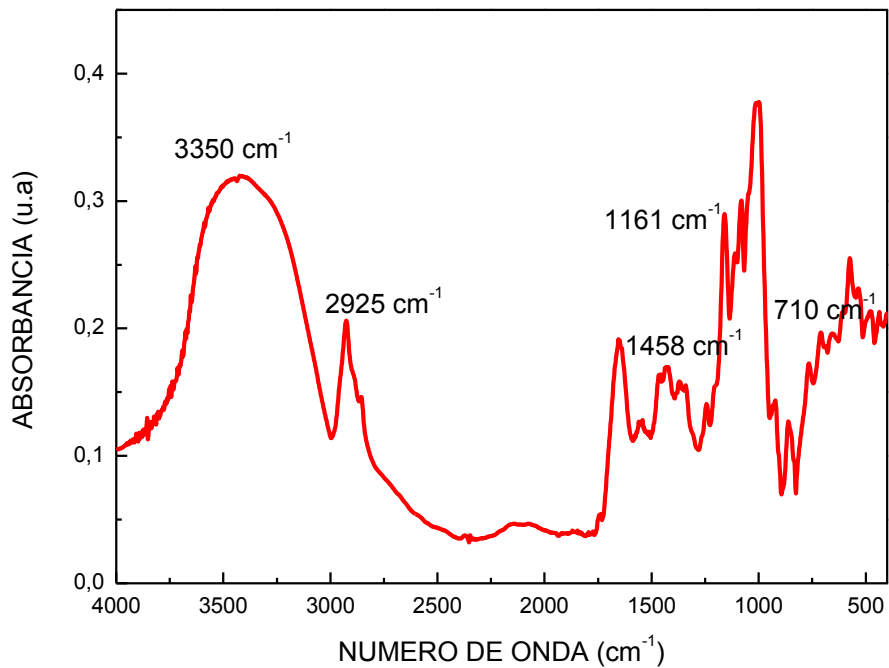


Figura 4. 28. Espectro FTIR para el maíz blanco trillado.

4.3. CARACTERIZACIÓN DE HARINAS DE MAIZ MODIFICADAS

Se prepararon cuatro familias de harinas con diferentes tiempos de cocción y diferentes concentraciones de hidróxido de calcio. Las concentraciones del componente alcalino se variaron entre 0,0 y 0,5% y los tiempos de cocción se establecieron entre 30 y 120 minutos. Así, la familia A corresponde a las harinas con 30 minutos de cocción, la familia B corresponde a las harinas con 60 minutos de cocción, la familia C a las harinas con 90 minutos de cocción y la finalmente la familia D corresponde a las harinas con 120 minutos de cocción.

4.3.1. Medida de pH en la solución de cocción.

Estas medidas se realizaron con el fin de determinar la variación del pH a medida que el tiempo de cocción aumenta. Las medidas se realizaron durante 100 minutos para la harina sin hidróxido de calcio y la muestra con 0,5% de agente alcalino. La temperatura de medida del pH fue de 93°C. Los resultados se pueden observar en la figura 4.29.

Para la solución de agua y maíz sin hidróxido de calcio, se obtuvo un pH cercano a 6, que corresponde a una solución casi neutra. Para la solución de agua-maíz y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se observa un pH entre 10 y 8 que corresponde a una solución básica.

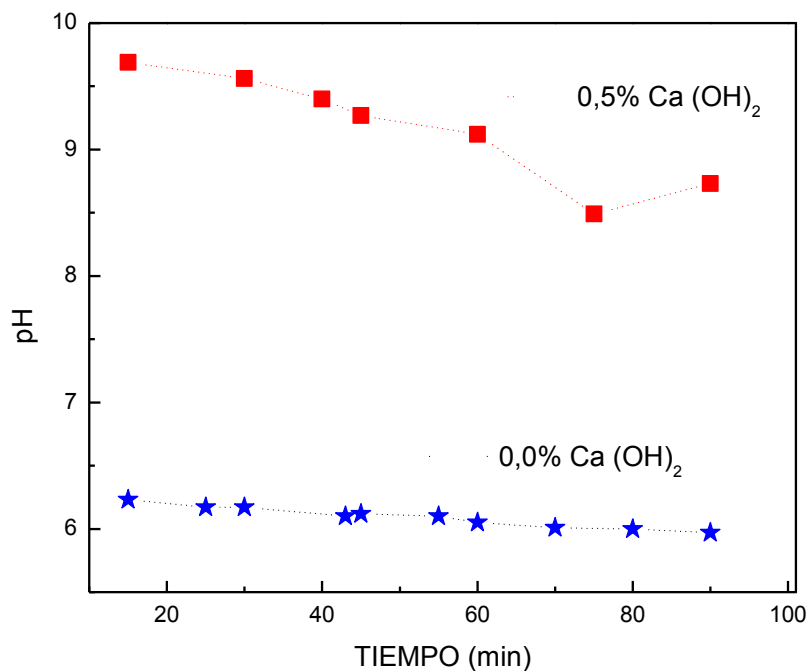


Figura 4. 29. Variación del pH con el tiempo de la solución de cocción para las muestras cocinadas con 0 y 0,5% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Se puede observar para las dos soluciones que el pH disminuye a medida que el tiempo de cocción aumenta. Para la solución compuesta únicamente por agua la diferencia entre el pH inicial y el pH final es igual a 0,31. Para la solución con 0,5% de hidróxido de calcio, la diferencia de pH es de 1,31.

La disminución del pH en la solución alcalina, podría verse como una absorción de los iones de la molécula de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por parte del almidón, ya sea para formar enlaces de puentes de calcio o para modificar las interacciones entre moléculas de agua.

La disminución del pH también podría ser causa de la lixiviación de la amilosa del gránulo de almidón. Antes de que el gránulo de almidón se gelatinice, el gránulo de almidón absorbe agua y se expande, esta expansión conlleva a que la molécula de amilosa sea expelida del gránulo de almidón, por medio de un proceso de lixiviación.

Visualmente, se puede notar que la solución de cocción se gelatiniza y se forma una capa en la parte exterior del caldo. Este exceso de cadenas de amilosa libres, podría verse reflejado en la disminución del pH.

4.3.2. Resultados de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Como se dijo en capítulos anteriores, esta técnica permite determinar el grado de gelatinización del almidón de maíz, mediante la medida de la entalpía del pico endotérmico que caracteriza esta transición. Entre menor sea la entalpía, mayor será el almidón que fue gelatinizado (66). El termograma DSC de la harina se presenta en la figura 4.30.

En la figura 4.30 se puede observar el pico de gelatinización como un pico endotérmico que tiene un mínimo (T_p) en $80,58^\circ\text{C}$ y una entalpía (ΔH) de $0,345 \text{ J/g}$. El rango de temperatura (ΔT) es de $18,96^\circ\text{C}$ e inicia (T_i) en $71,47^\circ\text{C}$. Las temperaturas inicial y final se calcularon con el criterio de la segunda derivada (curva azul en la figura 4.30), según este criterio, la transición inicia donde la segunda derivada es diferente de cero, y finaliza cuando regresa nuevamente a cero.

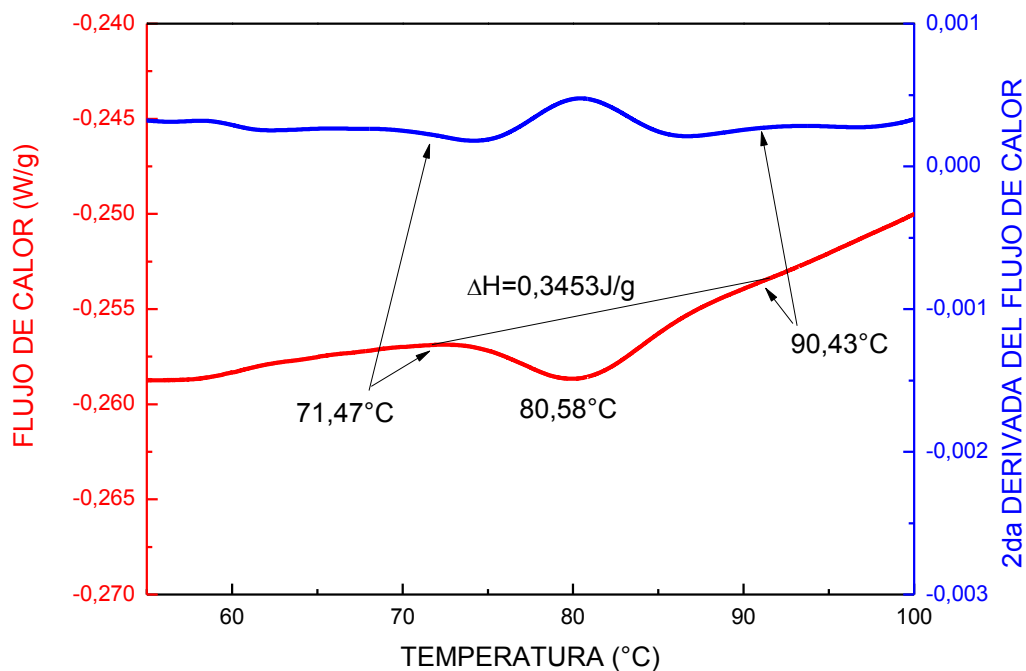


Figura 4. 30. Termograma DSC para la harina D5.

Los resultados obtenidos por DSC para la temperatura del pico (T_p), temperatura inicial (T_i), intervalo de temperatura (ΔT), la entalpía de gelatinización (ΔH) y el índice de pico máximo (PHI) se presentan en la tabla 4.4.

Estos resultados permiten determinar que para las familias A y B, la adición de hidróxido de calcio en el momento de la cocción, acelera el proceso de gelatinización para la familia A, y lo retarda para la familia B, esto se puede ver en que la temperatura inicial de la transición es menor que para las muestras sin Ca(OH)_2 , el caso contrario ocurre para la familia B. La entalpía de gelatinización es mayor para las muestras con el agente alcalino en comparación con las que no lo tienen. Para la familia B, se puede observar que no hay un comportamiento de la entalpía en relación con la cantidad de hidróxido de calcio agregado. De igual forma para las dos familias, la temperatura del pico es mayor en las muestras con el agente alcalino en comparación con la que tiene 0% de Ca(OH)_2 . El intervalo de gelatinización para las dos familias es mayor en las muestras con Ca(OH)_2 .

NOMBRE	TIEMPO DE COCCION (min)	CONCENTRACIÓN DE Ca(OH)₂ (%)	T_i (°C)	T_p (°C)	ΔT (°C)	ΔH (J/g)	PHI (J/g°C)
A1		0,0	67,88	73,70	12,33	0,199	0,034
A2		0,1	66,49	75,83	18,41	0,555	0,059
A3	30	0,3	67,41	75,35	14,98	0,482	0,061
A4		0,4	66,06	73,68	13,49	0,468	0,061
A5		0,5	66,45	75,94	19,24	0,473	0,050
B1		0,0	65,77	74,30	15,86	0,576	0,067
B2		0,1	67,55	77,82	20,76	0,585	0,057
B3	60	0,3	60,90	73,98	22,2	1,021	0,078
B4		0,4	67,24	77,36	20,13	0,560	0,055
B5		0,5	66,80	76,25	18,67	0,415	0,044
C1		0,0	62,11	75,31	22,32	0,790	0,060
C2		0,1	68,59	81,02	21,73	0,429	0,034
C3	90	0,3	68,82	78,54	17,73	0,274	0,028
C4		0,4	68,46	79,81	20,15	0,473	0,042
C5		0,5	64,79	81,15	26,79	0,857	0,052
D1		0,0	67,31	78,38	18,70	0,136	0,012
D2		0,1	68,54	79,51	19,91	0,223	0,020
D3	120	0,3	72,78	80,61	15,32	0,187	0,024
D4		0,4	69,81	81,08	16,24	0,273	0,024
D5		0,5	71,47	80,58	18,96	0,345	0,038

Tabla 4. 4. Parámetros de la gelatinización de las harinas, obtenidos por DSC.

Para las familias C y D, por el contrario, se observa que la adición del agente alcalino, retarda el proceso de gelatinización. Para la familia C, la entalpía de las muestras con hidróxido de calcio son menores en comparación con la muestra sin este compuesto. En la familia D se puede observar que la entalpía es ligeramente mayor para las muestras con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y que este valor es similar para las muestras D4 y D5. La temperatura del pico es mayor para las muestras con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para las dos familias. Para la familia D, la T_p aumenta con el aumento del compuesto alcalino. Para estas dos familias, el intervalo de gelatinización es menor para las muestras con hidróxido de calcio en comparación con las muestras sin este compuesto.

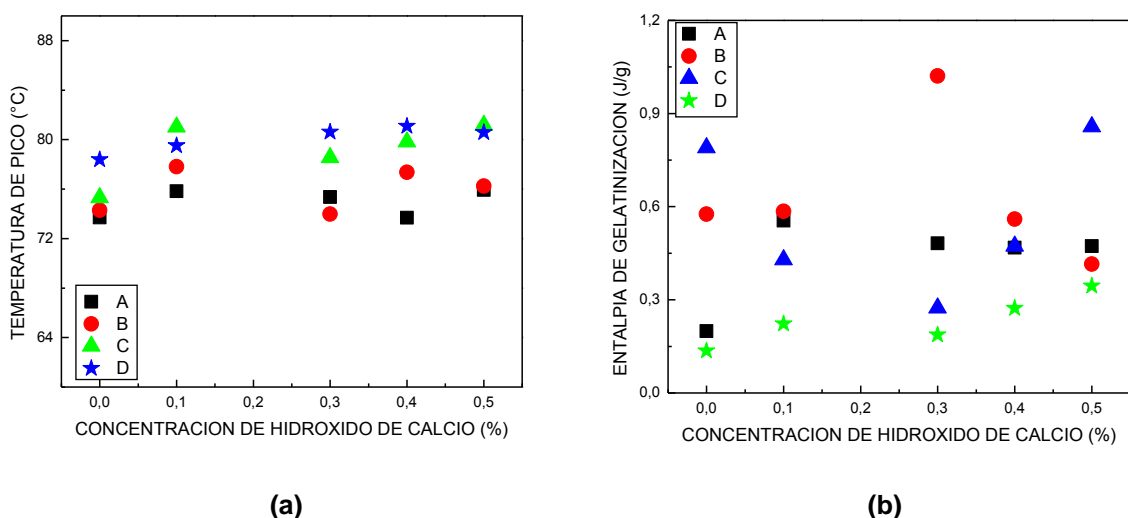


Figura 4. 31. Comportamiento de la temperatura de pico (a) y entalpía de gelatinización (b) de las harinas en función del porcentaje de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

En la figura 4.31 se presenta el comportamiento de la temperatura del pico (T_p) y de la entalpía de gelatinización (ΔH) para las familias de harinas en función de la concentración de hidróxido de calcio. Se puede observar en esta figura, que la T_p no varía significativamente con la concentración de hidróxido de calcio cuando se somete a cocción por 30 y 60 minutos. Por el contrario, para las familias C y D, cocinadas por 90 y 120 minutos existe una tendencia de aumento de la T_p cuando la concentración de hidróxido de calcio aumenta.

Este fenómeno se debe, en primera instancia, a que el almidón está absorbiendo el hidróxido de calcio, lo cual retrasa la transición y hace que el pico endotérmico se desplace hacia mayores temperaturas, esto es más visible para la familia de harinas D, donde existe un mejor comportamiento de este parámetro con respecto a la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente en el momento de la cocción.

Un comportamiento similar se puede observar para la entalpía de gelatinización, para las familias A y B, con 30 y 60 minutos de cocción respectivamente, no se observa una tendencia de este parámetro con el aumento de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente, pero una tendencia es observable en la familia D, con 120 minutos de cocción. Adicionalmente, los menores valores de entalpía se encontraron para la familia D, esto podría ser consecuencia de la absorción de calcio por parte de la muestra, y sería evidencia de una mayor cantidad de almidón es gelatinizado por el proceso térmico y es agilizado por la presencia de un agente alcalino como el que se utiliza en esta investigación.

La dispersión de este parámetro para bajos tiempos de cocción podría ser evidencia de falta de homogeneidad en la muestra, lo cual refleja que el proceso de cocción a bajas tiempos no permite una buena gelatinización del almidón, puesto que los granos de maíz más pequeños necesitan menos tiempo para que el agua penetre en su estructura, mientras este tiempo es mayor en granos más grandes. Este evento desaparece cuando el tiempo de cocción es alto.

En comparación con el resultado presentado en la figura 4.25, correspondiente a maíz trillado, se puede observar, para todas las muestras de la tabla 4.4, que la temperatura del pico es mayor para las harinas mientras que la entalpía es menor para todas las harinas en comparación con la transición para el maíz trillado. Esto permite concluir que el hidróxido de calcio retrasa la transición de gelatinización, además, los bajos valores de entalpía encontrados para las harinas es evidencia de que el proceso termoalcalino permite que una mayor cantidad de almidón sea gelatinizado si se aumenta el tiempo de cocción y la cantidad de hidróxido de calcio.

Un cálculo que mide la cantidad de almidón gelatinizado es el PHI o *índice de pico máximo* por sus siglas en inglés. Este indicador mide la homogeneidad del proceso de gelatinización y se calcula por la ecuación 4.1 (69).

$$PHI = \frac{\Delta H}{T_p - T_i} \quad (4.1)$$

Para todas las familias de harinas, el PHI fue menor a uno, lo cual indica que una gran cantidad de almidón ya fue gelatinizado durante el proceso de cocción, esto también se puede evidenciar con los bajos valores de entalpía, que para el almidón sin gelatinizar se encuentran alrededor de 3,0 J/g, como se pudo demostrar en la anterior sección de este capítulo, y para el maíz blanco está alrededor de 1,4 J/g.

Puesto que el PHI está ligado a la entalpía, su comportamiento con relación a la presencia de hidróxido de calcio, es similar al comportamiento de este parámetro para las familias de harinas. De esta forma, el PHI aumenta para la familia D cuando aumenta la cantidad de hidróxido de calcio. Para las otras familias no existe un comportamiento definido con la concentración del agente alcalino. Los valores más pequeños de PHI se obtuvieron para las muestras con 120 minutos de cocción y los más altos para 30 y 60 minutos de cocción. Debido a que el PHI es una medida indirecta de la cantidad de almidón gelatinizado, se puede decir que al aumentar el tiempo de cocción aumenta la cantidad de almidón gelatinizado y que esta cantidad aumenta si la concentración del agente alcalino aumenta.

El comportamiento de los parámetros de la gelatinización en las harinas podría explicarse puesto que a bajas concentraciones de Ca(OH)_2 las interacciones entre las moléculas de la amilosa y amilopectina con el agente alcalino, producen que los enlaces del polímero se vuelvan más rígidos dificultando su modificación. El momento dipolar disminuye al aumentar la concentración del hidróxido de calcio, lo que es consistente con el aumento de la cristalinidad en este rango de concentraciones. Por encima de 0,30% la molécula recupera su flexibilidad original y los parámetros de la gelatinización aumentan (11)

Adicionalmente, a concentraciones de Ca(OH)_2 cercanas a 0,25%, el calcio induce un aumento en la polimerización y entrecruzamiento de los polímeros (*crosslinking*). La reacción es localizada alrededor de esa concentración, al aumentar el Ca(OH)_2 las propiedades de la gelatinización retoman sus valores originales y tienden a aumentar (11).

La disponibilidad de grupos hidroxilos en el almidón, es la principal responsable de la asociación de las moléculas de amilosa y amilopectina, a través de puentes de hidrógeno.

En un estado normal, los vecinos de los grupos OH de las moléculas que componen el almidón son unidas a través de una o mas moléculas de agua, formando cadenas que pueden ramificarse y entrecruzarse. Un efecto de las moléculas alcalinas es ser agente efectivo en la hinchazón del gránulo de almidón [16], estas actúan destruyendo la asociación de moléculas de agua, lo cual implica que se reduzcan los agregados de agua y se aproximan a dimensiones de moléculas simples, lo que puede incrementar el poder de absorción de agua y la vuelve disponible para participar en el entrecruzamiento molecular de las cadenas de almidón (11).

4.3.3. Resultados de Análisis Termogravimétrico (TGA).

La descomposición de las harinas tiene un comportamiento similar al que presenta el almidón de maíz que se presentó en la sección 4.1.6. Se presentan tres pérdidas de peso, la primera corresponde a la humedad (*Hm*) presente en la muestra, la segunda caída representa la combustión de carbohidratos (*Ch*) que se da en dos etapas, y la tercera parte corresponde al residuo (*Rs*), que hace parte del material que no sufre cambios de masa hasta 800°C y corresponde al material inorgánico. La figura 4.32 presenta el termograma de descomposición para la muestra A1.

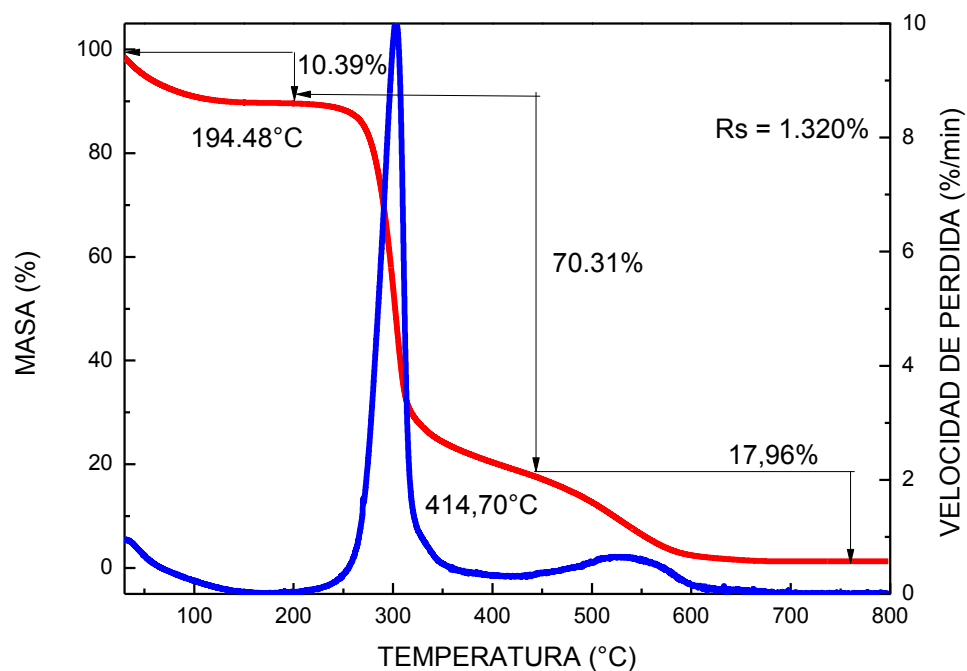


Figura 4. 32. Termograma TGA para la muestra A1.

En la tabla 4.5, se presentan los resultados de la descomposición térmica para las harinas fabricadas en el laboratorio.

NOMBRE	TIEMPO DE COCCION (min)	Primera Etapa (%)	Segunda etapa (%)	Tercera etapa (%)	Rs (%)
A1		10,38	70,31	17,96	1,32
A2		8,76	71,43	18,20	1,61
A3	30	6,42	73,31	18,75	1,54
A4		8,98	71,35	18,83	0,82
A5		6,84	72,36	18,91	1,95
B1		9,84	69,19	18,42	2,66
B2		10,50	68,84	18,17	2,60
B3	60	10,25	70,37	18,70	2,70
B4		9,50	70,09	19,03	1,41
B5		8,28	70,25	19,04	1,46
C1		9,01	70,19	17,80	2,57
C2		9,67	70,13	18,20	2,01
C3	90	9,42	71,32	16,32	3,00
C4		9,47	70,49	17,45	2,68
C5		9,25	69,52	17,85	3,61
D1		9,31	67,97	18,96	5,77
D2		9,38	68,27	20,81	1,62
D3	120	8,26	70,53	17,56	3,92
D4		7,82	73,00	16,44	2,68
D5		9,56	71,30	16,69	2,51
Maíz Blanco Trillado		13,27	68,61	16,30	1,88

Tabla 4. 5. Resultados de termogravimetría para las harinas preparadas en el laboratorio.

Se puede observar que para la humedad no hay un comportamiento significativo en cuanto a la cantidad de hidróxido de calcio presente y el tiempo de cocción. En cambio, para los carbohidratos, existe una leve tendencia a aumentar el porcentaje de descomposición de estas sustancias a medida que el tiempo de cocción aumenta.

La cantidad de hidróxido de calcio agregado y el tiempo de cocción influyen significativamente en la cantidad de carbohidratos degradados, es así como para cortos tiempos de cocción (familias A, B y C) no hay un comportamiento significativo de la primera y segunda etapa de descomposición con la cantidad de hidróxido de calcio presente en la cocción, mientras que para la familia D, con 120 minutos de cocción, existe una clara evidencia de que el porcentaje de descomposición de la primera etapa aumenta a medida que hay mas agente alcalino en la solución.

Adicionalmente, en la figura 4.33, se presenta un comportamiento de la velocidad de pérdida de masa con respecto a la temperatura de las muestras D1, D5 y almidón no modificado. Estos resultados indican que la presencia de otros compuestos, como los que presenta el maíz y la adición de calcio, retardan el proceso de degradación de los carbohidratos. Para el almidón, sin componentes inorgánicos, la temperatura del pico de la descomposición es de 284,33°, mientras que para la harina D1, el pico se presenta en 310,68°C y para la harina D5 el pico está en 321,82°C. La intensidad del pico da razón de la cantidad de masa que se pierde en el proceso, en este caso es apreciable que la adición de compuestos inorgánicos como el Ca(OH)_2 hacen que menos almidón se degrade a una temperatura determinada.

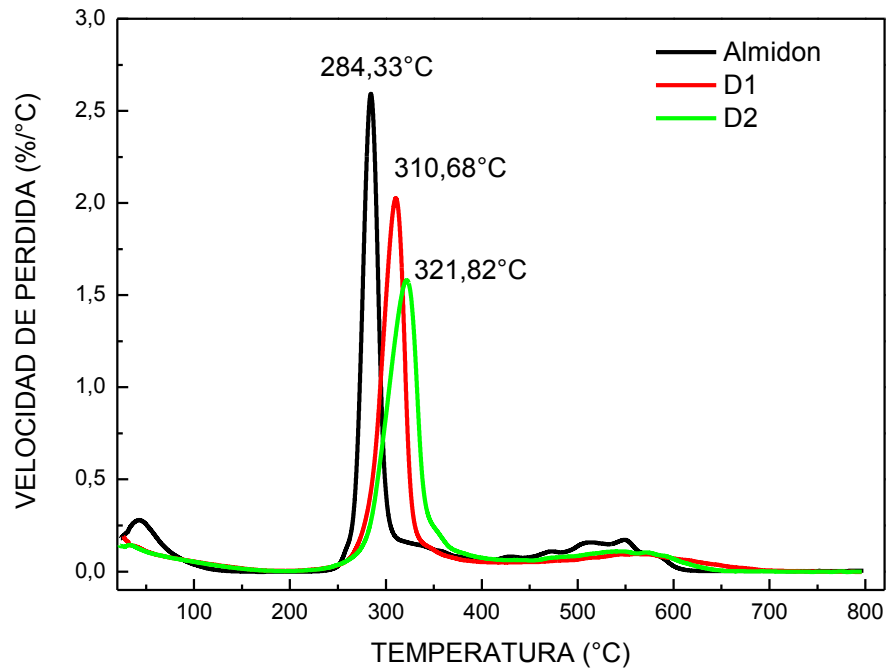


Figura 4. 33. Termograma DTG para las muestras de almidón, D1 y D2.

En la tabla 4.6 se presenta el comportamiento del pico máximo del termograma DTG para las harinas de maíz que se fabricaron en el laboratorio.

Se puede observar en las familias A, C y D que la estabilidad térmica de la harina aumenta cuando se aumenta la concentración del agente alcalino, también se puede observar que a mayor tiempo de cocción la temperatura de descomposición aumenta a una concentración de hidróxido de calcio constante.

Para la familia B, se encontraron temperaturas de descomposición, para las harinas B3 y B4 con contenidos de hidróxido de calcio de 0,3 y 0,4% respectivamente, más bajas que las encontradas para la harina B1 sin el agente alcalino. Este evento podría ser interpretado como una falta de homogeneidad en la muestra y en la absorción de calcio por parte del grano de maíz.

Estos resultados implican que el proceso termoalcalino, aumenta la estabilidad térmica de las harinas, puesto que se degradan a mayor temperatura si el tiempo de cocción es alto y la concentración de hidróxido de calcio aumenta.

NOMBRE	Td (°C)
A1	302,35
A2	303,19
A3	303,75
A4	304,68
A5	305,83
B1	302,26
B2	305,37
B3	303,49
B4	303,17
B5	307,60
C1	310,80
C2	314,96
C3	316,01
C4	317,39
C5	319,44
D1	313,32
D2	319,03
D3	319,47
D4	321,25
D5	323,23

Tabla 4. 6. Temperatura de descomposición de las harinas de maíz preparadas en el laboratorio.

4.3.4. Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

Los análisis de FTIR se realizaron con el mismo procedimiento que se detalló en el capítulo III. Los espectros de FTIR muestran las mismas bandas de absorción que presenta el almidón de maíz (figura 4.34.b), y el maíz trillado (figura 4.28), lo cual indica que para todas las harinas, no hay un cambio significativo en su composición química debida al proceso termoalcalino. En la figura 4.34 se presentan los espectros de FTIR para la familia de harinas A.

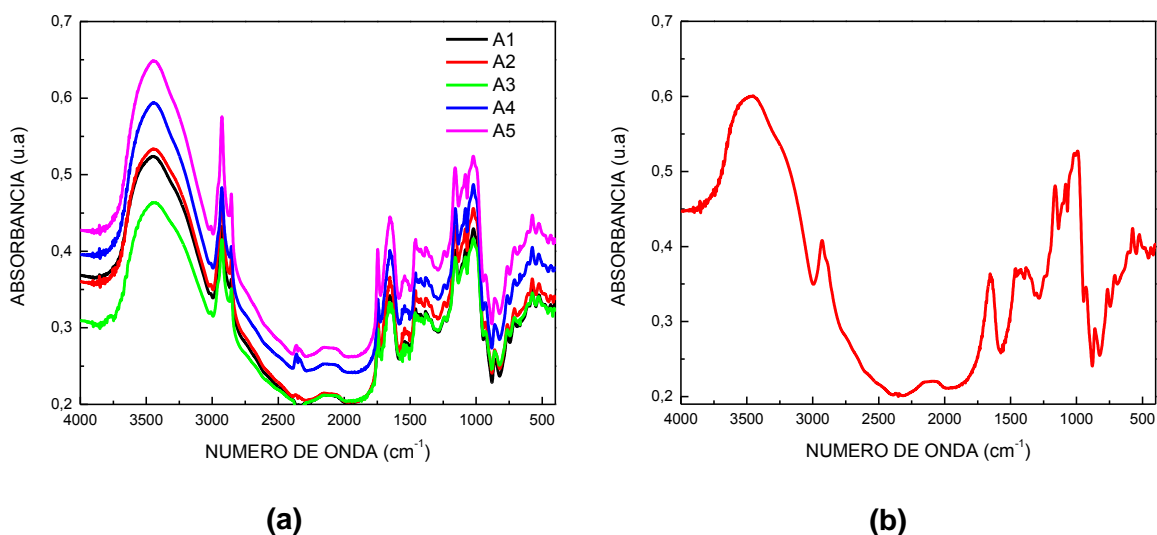


Figura 4. 34. a. Espectros FTIR para la familia de harinas A. **b.** Espectros FTIR para una muestra de almidón.

Las bandas que se ven afectadas por el hidróxido de calcio están en 3350 cm^{-1} correspondiente a los -OH , 2925 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C-H , 1161 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C-O , 1458 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C-H y C-H_2 y 710 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C-C .

Utilizando la ecuación 2.12 se calculó el coeficiente de absorción para las bandas 3350 , 2925 y 1161 cm^{-1} de las harinas de la familia A. Los resultados se presentan en la figura 4.35.

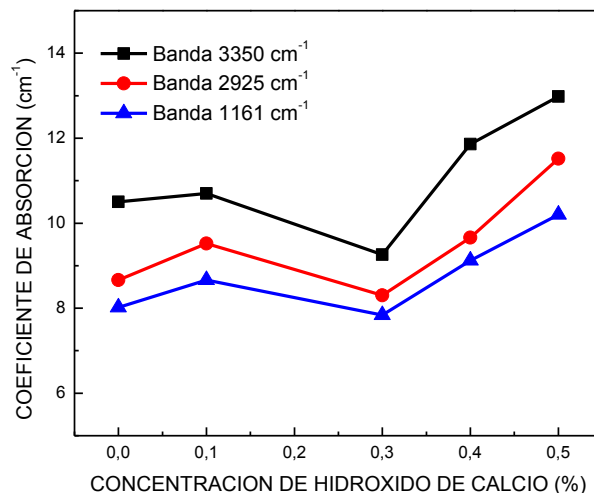
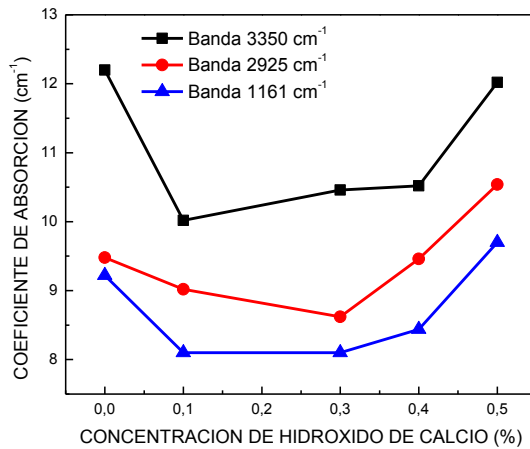


Figura 4. 35. Coeficiente de absorción para las bandas en 3350, 2925 y 1161 cm⁻¹ para las harinas de la familia A.

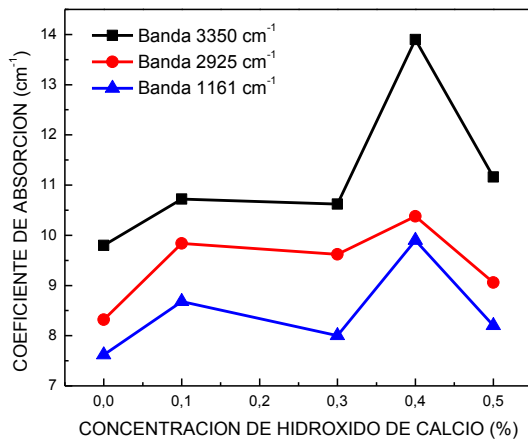
El comportamiento de los coeficientes de absorción es acorde al comportamiento reportado para el almidón con hidróxido de calcio, en estas mismas bandas (11).

En la figura 4.36 se presenta el coeficiente de absorción para las bandas 3350, 2925 y 1161 cm⁻¹ de las harinas de las familias B, C y D. El coeficiente de absorción disminuye hasta la concentración de 0,3%, punto a partir del cual el coeficiente aumenta, debido a la recuperación de la movilidad de la molécula por encima de 0,3% de hidróxido de calcio (11).

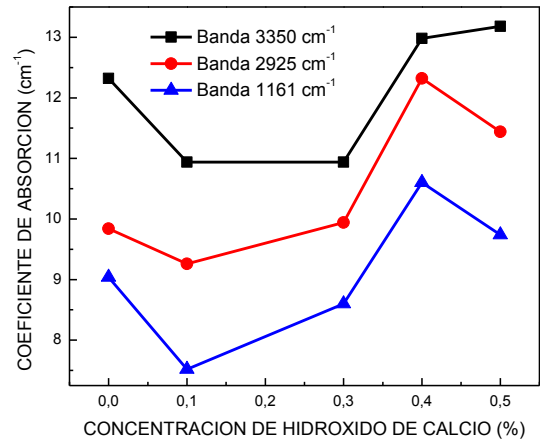
Se puede observar que a medida que el tiempo de cocción aumenta, el comportamiento del coeficiente de absorción para las tres bandas en estudio cambia. Para la familia B, se observa un decremento en el coeficiente de absorción hasta 0,3% de concentración de Ca(OH)₂, después de este punto, el coeficiente de absorción aumenta. Para la familia C, por el contrario, hay un aumento del coeficiente entre 0 y 0,3% del agente alcalino, existe un máximo de absorción en 0,4% y disminuye para 0,5%. En la familia D, se presenta nuevamente una disminución del coeficiente de absorción entre 0 y 0,3% y aumenta hasta 0,5% con un pico en 0,4%.



(a)



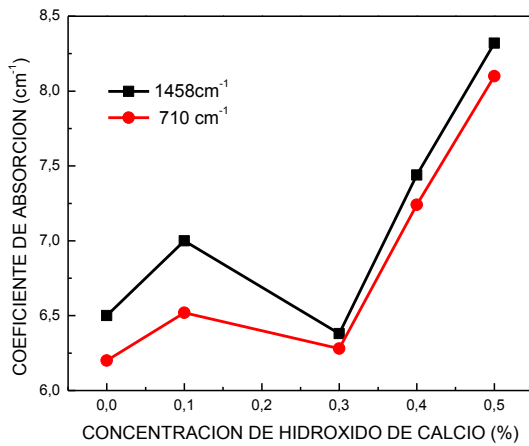
(b)



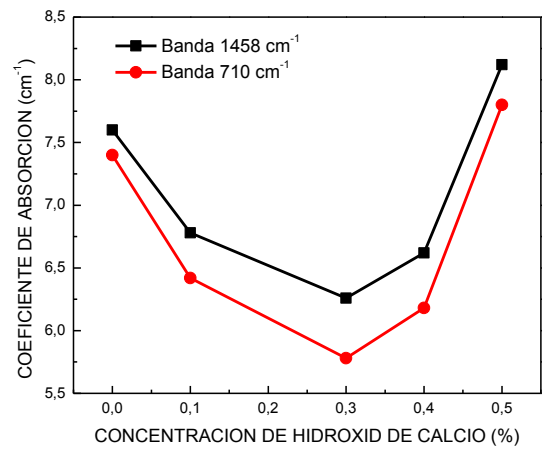
(c)

Figura 4. 36. Coeficientes de absorción para las bandas de 3350, 2925 y 1161 cm^{-1} de: **(a).** Familia B. **(b).** Familia C. **(c).** Familia D.

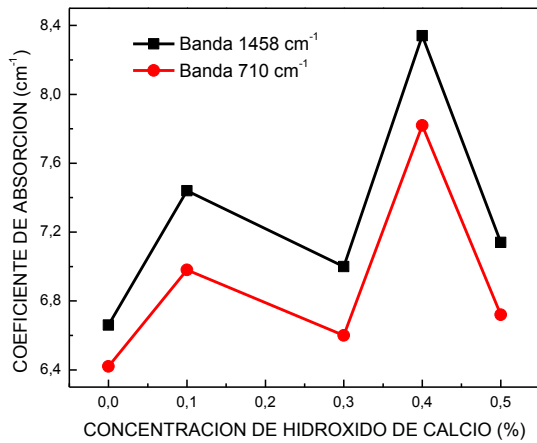
El comportamiento de estos coeficientes de absorción, se podría explicar debido al aumento en la cantidad de agua absorbida y retenida durante el proceso de cocción, tanto la banda de 3350 y 1161 cm^{-1} dan razón de los enlaces OH presentes en el agua y en la molécula de glucosa, principal componente del almidón. Adicionalmente, el proceso conjunto de humedad y temperatura, modifica la estructura de la molécula, permitiéndole vibrar con mayor facilidad. Estos resultados están de acuerdo con los termogramas TGA que indican una mayor cantidad de agua retenida en las familias de mayor tiempo de cocción.



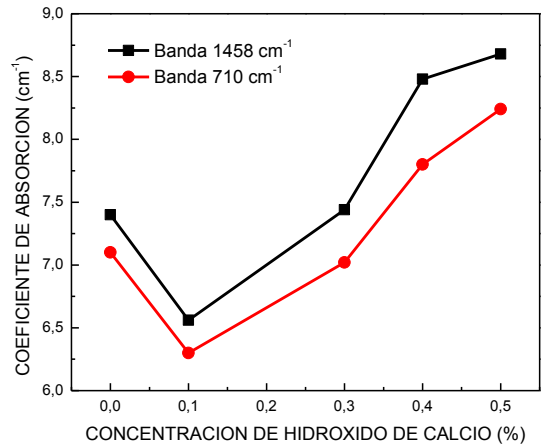
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4. 37. Coeficientes de absorción para las bandas de 1458 y 710 cm⁻¹ de: **(a).** Familia A. **(b).** Familia B. **(c).** Familia C. **(d).** Familia D.

En la figura 4,37 se presentan los coeficientes de absorción para las bandas de 1458 y 710 cm⁻¹. Para las familias A, B y D, el coeficiente de absorción aumenta para concentraciones por encima de 0,3%. En la familia D, el crecimiento de este coeficiente inicia después de 0,1%. En la familia C, se presenta un pico máximo en el coeficiente de absorción cuando la concentración de hidróxido de calcio es igual a 0,4%, este comportamiento no se presenta en las otras familias, pero si en otras bandas de absorción para la misma familia, como se presentó en la figura 4.36.

Este efecto, puede atribuirse a la absorción de calcio durante el proceso de cocción. A medida que el tiempo de cocción aumenta, hay una mayor absorción

de iones de Ca^{2+} , esto hace que el comportamiento de las bandas correspondientes a los enlaces C-H y C-C, varíen la intensidad de la vibración. Adicionalmente, el cambio en la absorción, podría deberse a la formación de enlaces puentes o *crosslinking* entre las moléculas de amilosa y amilopectina.

Como es sabido, la disponibilidad de grupos hidroxilos en el almidón, es la principal causa de la asociación de las moléculas que forman el gránulo a través de enlaces de hidrógeno (11). En un estado normal, los grupos OH vecinos en la molécula de almidón son unidos a través de una o más moléculas de agua, formando una cadena de muchas ramas y enredada, tal como se observa en la figura 4.37.

Los agentes alcalinos, al igual que las sales liotrópicas, sirven como promotores del aumento del tamaño del gránulo de almidón durante la gelatinización [16]. Estos agentes actúan destruyendo las interacciones entre los enlaces de hidrógeno del agua, lo cual incrementa el poder penetrante del agua y así aumenta su capacidad para formar enlaces de puente. Es igualmente posible que los agentes que debilitan los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua, también debiliten los enlaces de hidrógeno entre las cadenas de almidón que forman el *crosslinking*.

Esto sugiere que para la incorporación de hidróxido de calcio en la cocción, la interacción fuerte entre Ca y amilosa, puede contribuir, adicionalmente, a la formación de *crosslinking*, por medio de la formación de “puentes de calcio”, tal como se muestra en la figura 4.38 (b) (76).

Esta inclusión de calcio en la estructura polimérica del almidón es de gran importancia puesto que modifica considerablemente las propiedades de la harina. En los estudios de Rodriguez-Garcia (11) se demostró que en las tortillas preparadas por el proceso de nixtamalización, sus propiedades eléctricas y reológicas variaban significativamente cuando se aumentaba la cantidad de hidróxido de calcio en la solución de cocción.

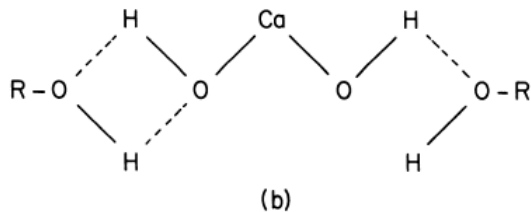
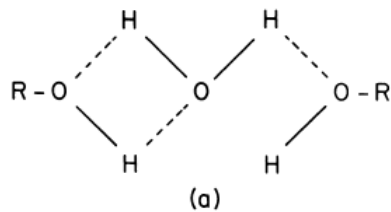


Figura 4. 38. Asociación del almidón por medio de: (a). Moléculas de agua. (b). Moléculas de hidróxido de calcio.

4.3.5. Análisis por Difracción de Rayos X (XRD).

En el difractograma de la figura 4.39, para la familia de harinas D, se puede observar una pérdida de cristalinidad en el almidón de maíz, lo cual se ve reflejado en la poca intensidad en los picos correspondientes a $2\theta = 12,93^\circ$, $15,08^\circ$, $17,04^\circ$, $19,75^\circ$ y $22,94^\circ$, los cuales están claramente afectados por la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en las harinas.

En los picos antes nombrados, se puede observar que la intensidad del pico disminuye a medida que la cantidad de calcio aumenta. Esto podría significar que la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el momento de la cocción, aumenta la disponibilidad de almidón para gelatinizar, lo cual causa la disminución en la intensidad de los picos (66), (76).

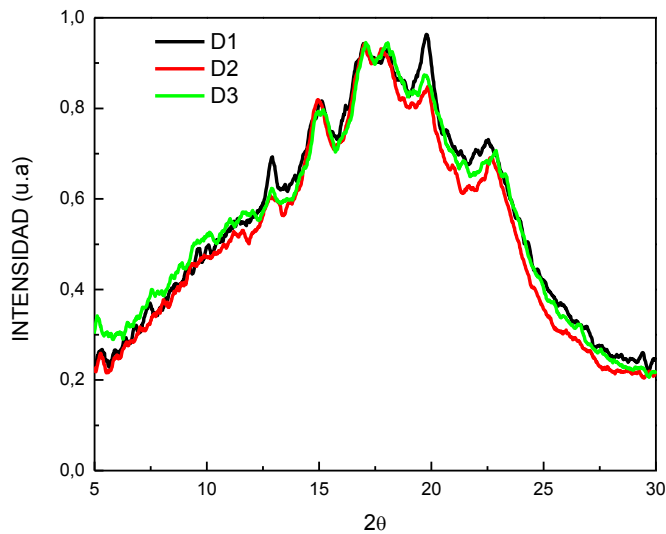


Figura 4. 39. Difractograma XRD para una muestra de: (a). Maíz. (b). Familia de harinas D.

En conclusión, los análisis de XRD permiten determinar que el efecto conjunto de calor-humedad- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, es disminuir las zonas cristalinas del almidón, de forma que, si la temperatura es suficientemente cercana o superior a la temperatura de gelatinización, el almidón pierde su estructura cristalina, y el agente alcalino actúa como un acelerador en el proceso (77).

Estos resultados están de acuerdo con los análisis de DSC, puesto que al disminuir la cantidad de almidón cristalino en el gránulo, la entalpía en el termograma DSC disminuye. De esta forma se ha demostrado que la gelatinización es un proceso en el cual el almidón pierde su la mayoría de su fase cristalina, proceso que está determinado por el conjunto de agua-calor-agente alcalino.

4.3.6. Análisis de Absorción Atómica (AA).

Los análisis de absorción atómica se realizaron con el fin de determinar cuantitativamente, el calcio incorporado en los granos de maíz con los cuales se produjeron las harinas. La cantidad de calcio en cada muestra se da en unidades de miligramo de calcio por cada kilogramo de muestra. Los resultados se compararon con una muestra de maíz sin procesar para determinar el aumento

porcentual de calcio en cada familia de harinas. Los resultados se presentan en la figura 4.40.

En el maíz blanco trillado si procesar, se tiene 29,99 mg/kg de calcio, este valor corresponde al valor del calcio endógeno para este tipo de maíz. Para la familia A, cocida por 30 minutos, se tiene un incremento del calcio en la muestra hasta que la concentración de hidróxido de calcio es de 0,4%, después hay una disminución para la muestra con 0,5% del agente alcalino, un comportamiento similar se observa para las harinas de la familia B, cocinadas por 60 minutos. Para la familia C, tiempo de cocción de 90 minutos, se observa un aumento del calcio hasta la muestra con 0,3% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ luego hay una disminución y finalmente hay una gran cantidad de calcio para la muestra con 0,5% del agente alcalino.

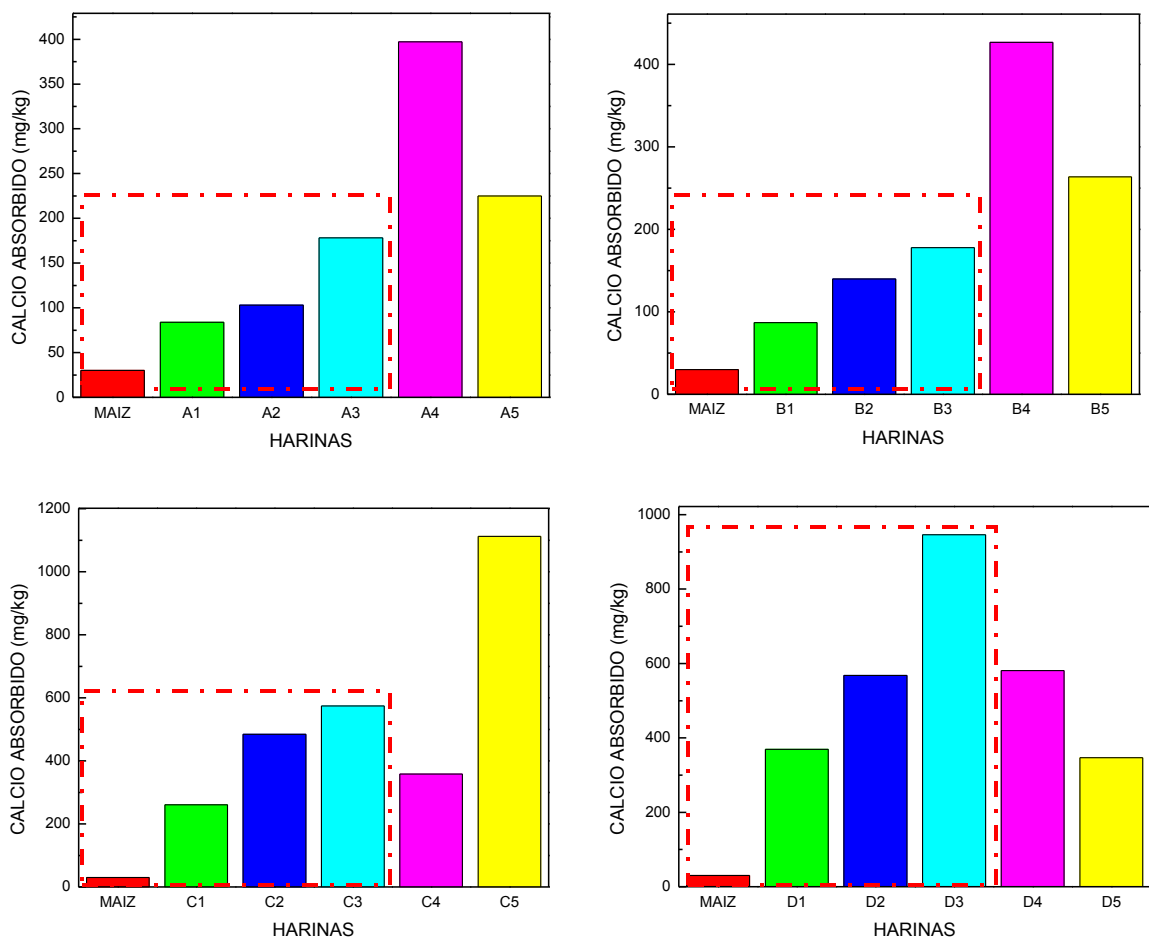


Figura 4. 40. Calcio absorbido por cada harina en función de la concentración de hidróxido de calcio agregado a la cocción.

En el caso de la familia D, 120 minutos de cocción, se tiene un aumento del calcio hasta la muestra con 0,3% de hidróxido de calcio y una disminución para mayores cantidades del compuesto alcalino. Estos resultados pueden indicar que la absorción de calcio no es homogénea, es decir que diferentes granos, o hasta diferentes partes del grano, tienen diferentes capacidades de absorción y retención del componente alcalino.

Por otro lado, se puede ver que la cantidad de tiempo en el cual las muestras están a una misma temperatura (93°C) influye en la capacidad de absorción de calcio, de esta forma, las muestras con 30 y 60 minutos de cocción presentan las menores cantidades de calcio, para todas las concentraciones de hidróxido de calcio, en comparación con las harinas preparadas por 90 y 120 minutos.

En conclusión, se puede decir que hay dos etapas en la absorción de calcio por parte de las harinas, que dependen de la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente en el momento de la cocción. Es clara la evidencia en la figura 4.40 que el calcio aumenta a medida que la cantidad del agente alcalino aumenta hasta 0,30% y no tiene una tendencia regular para mayores concentraciones. Para los porcentajes de 0,40 y 0,50% se presenta un fenómeno de desintegración de la muestra dentro del caldo de cocción, la cual es más evidente a medida que el tiempo de cocción aumenta.

El calcio absorbido por cada familia de harinas, es de gran importancia, por que podría servir para aumentar la ingesta de calcio en los seres humanos con problemas de tolerancia a la lactosa, y la elaboración de alimentos con base en las harinas preparadas y estudiadas en esta sección, serían de gran ayuda para disminuir los altos niveles de osteoporosis que se presentan, especialmente, en mujeres de mediana edad.

Controlar los niveles de hidróxido de calcio en la muestra, también, permite controlar la cantidad de almidón gelatinizado, de forma que el almidón que aun esté cristalino después de la cocción, jugaría el papel de fibra natural, necesaria para la buena digestión de los alimentos. Por el contrario, si la mayor o total parte del almidón se gelatiniza, se tienen cadenas de amilosa y amilopectina más fáciles de digerir. En el organismo humano la digestión de estas cadenas, producen moléculas de glucosa, las cuales sirven como “combustible” del ciclo de Kreebs en donde se produce la energía necesaria para llevar a cabo los procesos naturales del organismo (4).

CAPITULO V: APLICACIONES

5.1. DETERMINACION DEL PARAMETRO DE INTERACCION DE FLORY-HUGGINS.

En 1953, P.J. Flory, reportó una relación entre la temperatura de fusión de un polímero (T_m) cuando esté se encuentra en equilibrio con un diluyente (22). Esta temperatura de fusión depende de la interacción existente entre el polímero y la solución. Este parámetro de interacción se simboliza como χ_{12} y se conoce como parámetro de interacción de Flory-Huggins (74). Este parámetro es utilizado frecuentemente para predecir el estado termodinámico de una mezcla de polímeros con un solvente o aditivo.

La miscibilidad ocurre cuando χ_{12} es más bajo que un valor crítico, o menor a cero. Este parámetro es usualmente determinado por disminución en la presión de vapor, efectos osmóticos de presión, hinchamiento en equilibrio del polímero inducido por un líquido o por cromatografía de gases (78).

5.1.1. Determinación de la ecuación de Flory-Huggins.

Según la termodinámica la energía libre está dada por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m = \Delta H_u - T_m^0 \Delta H_u \quad (5.1)$$

Donde ΔG_m es la energía libre de Gibbs de la mezcla polímero solvente, ΔH_m es la entalpía de la mezcla, ΔS_m es su entropía, ΔH_u es la entalpía de fusión de la unidad monomérica del polímero y T es la temperatura de equilibrio.

De forma que si $\Delta G_m < 0$, entonces la solución será un proceso favorable y espontáneo (79).

En soluciones poliméricas el comportamiento termodinámico es afectado por las interacciones entre el polímero y el solvente, para lo cual se requiere el cálculo de H y S .

Para determinar la entropía de la mezcla, se propone un modelo en el cual, las moléculas se pueden ordenar en malla o red tridimensional (figura 5.1). Cada espacio de la malla puede ser igualmente ocupado por un monómero del polímero o por una molécula del solvente, de forma que la entropía será proporcional al número de posibles organizaciones de los monómeros y moléculas en la malla.

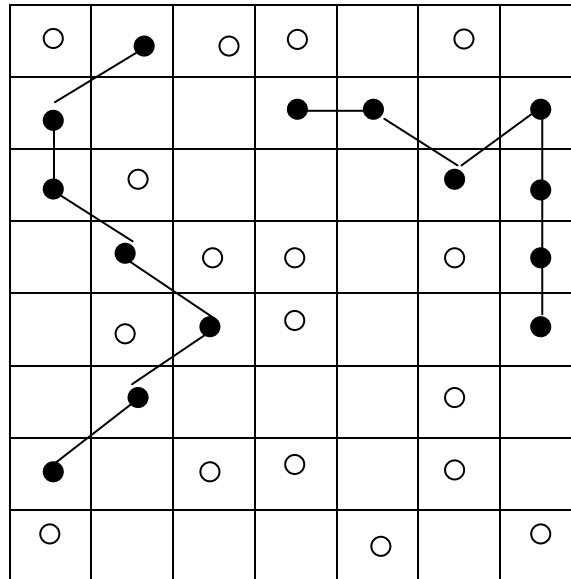


Figura 5. 1. Modelo de malla (bidimensional) para el cálculo de la entropía de una mezcla de polímero y solvente. Los círculos blancos representan las moléculas del solvente y los círculos negros representan los monómeros del polímero.

En este modelo, cada sitio de la red tiene un volumen igual al de las moléculas del disolvente, al igual que la moléculas del polímero se compone de m unidades monoméricas, cada una definida a partir de los volúmenes de la molécula v_p y el del solvente v_s .

$$m = \frac{v_p}{v_s} \quad (5.2)$$

Cada segmento tiene un número Z de sitios vecinos disponibles (número de coordinación). Las interacciones moleculares no contribuyen a la entropía pero si al calor de la mezcla (22).

La disolución del polímero se lleva a cabo mediante la ocupación al azar de los sitios o lugares disponibles en la malla. El número de formas en que el polímero y el solvente pueden ocupar la malla es Ω de forma que:

$$S_m = k_B \ln \Omega \quad (5.3)$$

La anterior ecuación se conoce como ecuación de Boltzmann y dice que la entropía de una sustancia es proporcional al número de formas en que tienen las moléculas para organizarse, en este caso, en los sitios de una malla tridimensional (79).

De igual forma el número Ω puede definirse en función del número de formas de organizar los monómeros (Ω_p) y las moléculas del solvente (Ω_s), tal como se presenta en la ecuación 5.4.

$$\Omega = \Omega_p * \Omega_s \quad (5.4)$$

De forma que la entropía de la mezcla es:

$$S_m = k_B [\ln \Omega_p + \ln \Omega_s] \quad (5.5)$$

Donde $\Omega_p = \phi_1^{n_1}$. La cantidad ϕ_1 es la fracción de volumen del polímero, es decir, el volumen que ocupa cada monómero en la malla tridimensional, y n_1 es el número de moles del polímero. De igual forma para el solvente $\Omega_s = \phi_2^{n_2}$ (80).

Reemplazando estos valores en la ecuación 5.5, entonces:

$$S_m = k_B [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2] \quad (5.6)$$

Por otro lado, Flory propuso la idea de que la energía de contacto ente las moléculas es la causante de la entalpía de la mezcla (ΔH_m). Así, optando por el enfoque vanLaar de energía de contacto entre soluto y solvente (80) se tiene:

$$\Delta H_m = Z y n_1 \phi_2 \Delta \omega_{12} \quad (5.7)$$

En este punto, Flory definió el parámetro de interacción χ_{12} como una interacción caracterizada por las interacciones entre pares de segmentos poliméricos, pares de segmentos de las moléculas del solvente, y entre un monómero y una molécula de solvente. De forma que:

$$\chi_{12} = \frac{Z y \Delta \omega_{12}}{k_B T} \quad (5.8)$$

Donde $\Delta \omega_{12}$ es la energía de contacto asociada con la mezcla del polímero y solvente, y es el cociente entre el volumen de una molécula de polímero y el volumen de una molécula del solvente. Por lo tanto la ecuación 5.7 toma la forma:

$$\Delta H_m = k_B T \chi_{12} n_1 \phi_2 \quad (5.9)$$

χ_{12} es una cantidad adimensional que caracteriza las interacciones en la mezcla, por ende, $k_B T \chi_{12}$ modela los efectos de la mezcla en la entalpía de la misma.

Así con las ecuaciones 5.5 y 5.9 se tiene una expresión para determinar la energía libre de Gibbs de la mezcla en función de los volúmenes que ocupan dentro de la solución:

$$\Delta G_m = k_B T [\chi_{12} n_1 \phi_2 - (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)] \quad (5.10)$$

De esta forma, la energía de libre Gibbs presenta dos contribuciones, la parte derecha de la ecuación 5.10, corresponde a la energía debida al movimiento y combinación de los monómeros y las moléculas del solvente, y la parte derecha de la misma ecuación, representa la energía debida al contacto intermolecular.

Por otro lado, la cantidad $k_B T \chi_{12}$, representa la variación de la entalpía del polímero en solución y la entalpía del polímero en estado puro. La temperatura de fusión del polímero puro es T_m^0 y la temperatura de fusión del polímero en el solvente es T_m .

$$k_B T \chi_{12} = \text{energía del polímero en solución} - \text{energía del polímero puro}$$

Para el polímero puro $\chi_{12} = 1$, de forma que utilizando la ecuación 5.1 y 5.9 se obtiene:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \left(\frac{R}{\Delta H_u} \frac{V_1}{V_2} \right) \cdot [\phi_2 - \chi_{12} \phi_2^2] \quad (5.11)$$

La cual se conoce como ecuación de Flory-Huggins. En esta ecuación R es la constante universal de los gases ($R = 8,3143 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$). El cociente $\frac{V_1}{V_2}$ representa la relación entre el volumen molar del monómero y el solvente.

Para el caso en el cual, la temperatura de fusión es muy diferente a la temperatura de transición vítrea, se puede aplicar al aproximación de Hoffman. En esta aproximación se asume que la entalpía de fusión depende linealmente de la temperatura, por lo cual, esta entalpía puede ser utilizada para calcular la entropía de fusión como función de la temperatura (81).

Para el caso de la gelatinización del almidón, es una transición de fusión de cristales cuya energía libre es dependiente de la temperatura, por lo cual se debe

aplicar la ecuación de Flory-Huggins con la aproximación de Hoffman (ecuación 5.12).

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \left(\frac{R}{\Delta H_u} \frac{V_2}{V_1} \right) \cdot \left(\frac{T_m^0}{T_m} \right) \cdot [\phi_2 - \chi_{12} \phi_1^2] \quad (5.12)$$

Despejando la temperatura de fusión del polímero en la solución se obtiene:

$$T_m = T_m^0 - \left(\frac{R}{\Delta H_u} \frac{V_2}{V_1} \right) \cdot (T_m^0)^2 \cdot [\phi_2 - \chi_{12} \phi_1^2] \quad (5.13)$$

Por otro lado, el grado de cristalinidad del polímero (α_c) está dado por:

$$1 - \alpha_c = \frac{v_1^c}{v_1^a + v_1^c} \quad (5.14)$$

Donde v_1^a es el volumen del almidón amorfo y v_1^c es el volumen del almidón cristalino.

La fracción de volumen del solvente en el polímero amorfo (ϕ_2) y la fracción de volumen del solvente en todo el polímero puede calcularse con las ecuaciones 5.15 y 5.16.

$$\phi_2 = \frac{v_2}{v_2 + v_2^a} \quad (5.15)$$

$$\phi_2^T = \frac{v_2}{v_2 + v_2^a + v_2^c} \quad (5.16)$$

Donde v_2 es el volumen ocupado por el solvente. Reemplazando el resultado de la ecuación 5.14 en la ecuación 5.16 y considerando que $\phi_2^T = 1 - \phi_1^T$, donde ϕ_1^T es la fracción de volumen total del almidón, incluyendo la parte cristalina y amorfa, se tiene que:

$$\phi_2 = \frac{1 - \phi_1^T}{1 - \alpha_c \phi_1^T} \quad (5.17)$$

Por otro lado, la fracción cristalina puede reemplazarse por el grado de gelatinización (DG) de forma que $\alpha_c = 1 - DG$, de forma que la ecuación de Flory-Huggins queda de la forma:

$$T_m = T_m^0 - \left(\frac{R}{\Delta H_u} \frac{V_2}{V_1} \right) \cdot (T_m^0)^2 \cdot \left[\frac{1 - \Phi_1^T}{1 - (1 - DG)\Phi_1^T} - \chi_{12} \left(\frac{1 - \Phi_1^T}{1 - (1 - DG)\Phi_1^T} \right)^2 \right] \quad (5.18)$$

En un experimento de DSC el grado de gelatinización, puede calcularse a partir de las entalpías de fusión del almidón puro (ΔH_p) y el almidón de prueba (ΔH_s):

$$DG = 1 - \frac{\Delta H_p}{\Delta H_s} \quad (5.19)$$

5.1.2. Determinación del parámetro de interacción entre el agua y almidón de maíz.

Para determinar el comportamiento del parámetro de interacción de Flory entre el agua y el almidón de maíz, se utilizaron los datos de DSC que se obtuvieron en la sección 4.1.1. Para la gelatinización de almidón a velocidad de calentamiento constante de 2°C/min con diferentes cantidades de agua (60, 65, 70, 75 y 80% p/p).

A partir del pico endotérmico, teniendo en cuenta la temperatura inicial y final de la transición de la gelatinización como límites, se calculó el porcentaje de almidón gelatinizado en función de la temperatura. La curva se generó por medio del software *Universal Analysis* de *TA Instruments*, la cual se muestra en la figura 5.2 para la muestra con 80% de humedad gelatinizada a 2°C/min. Esta curva se genera acorde a la ecuación 5.19.

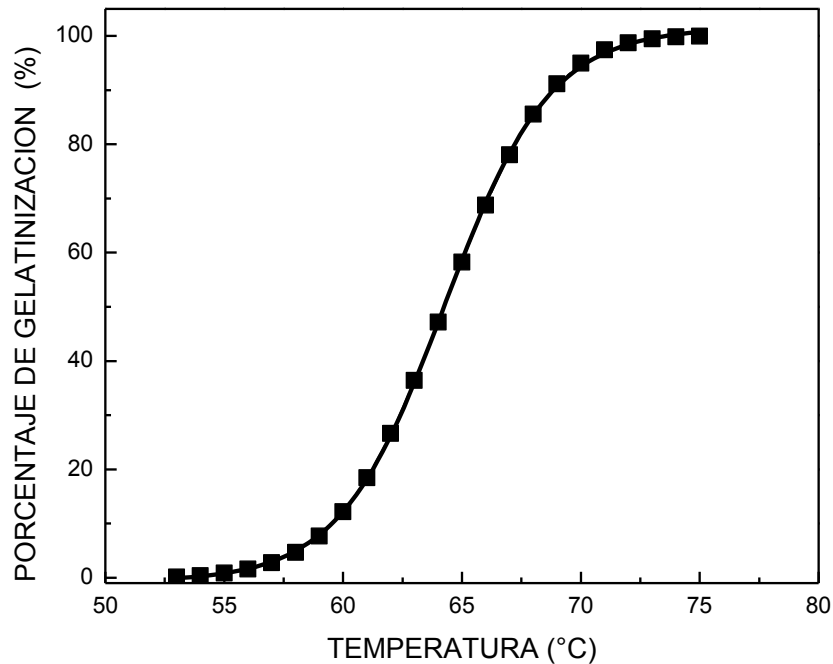


Figura 5. 2. Porcentaje de almidón gelatinizado con respecto a la temperatura.

Los valores del eje vertical de la figura 5.2 se normalizaron entre 0 y 1 y se tomaron como la variable DG en la ecuación 5.18 y los valores del eje horizontal de la misma figura se hicieron corresponder con T_m de la ecuación 5.18.

Los puntos de la curva en la figura 5.2 se ajustaron mediante el software *Mathematica* con la ecuación 5.18. Para esto se utilizaron los siguientes valores como constantes:

1. Volumen molar del monomero ($V_1 = 97,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$) (82).
2. Volumen molar del agua ($V_2 = 18,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$) (81).
3. Entalpía molar del monómero (glucosa) ($\Delta H_u = 32,83 \text{ kJ/mol}$) (80).
4. Conociendo la densidad del almidón, $1,65 \text{ g/cm}^3$, y la densidad del agua, $0,99 \text{ g/cm}^3$, y el porcentaje en el cual se encuentran estas sustancias en el experimento de DSC, se puede obtener la fracción de volumen ϕ_2^T por medio de la ecuación 5.16.

El ajuste de la ecuación 5.18 con la curva de la figura 5.2 produce una curva como la que se presenta en la figura 5.3:

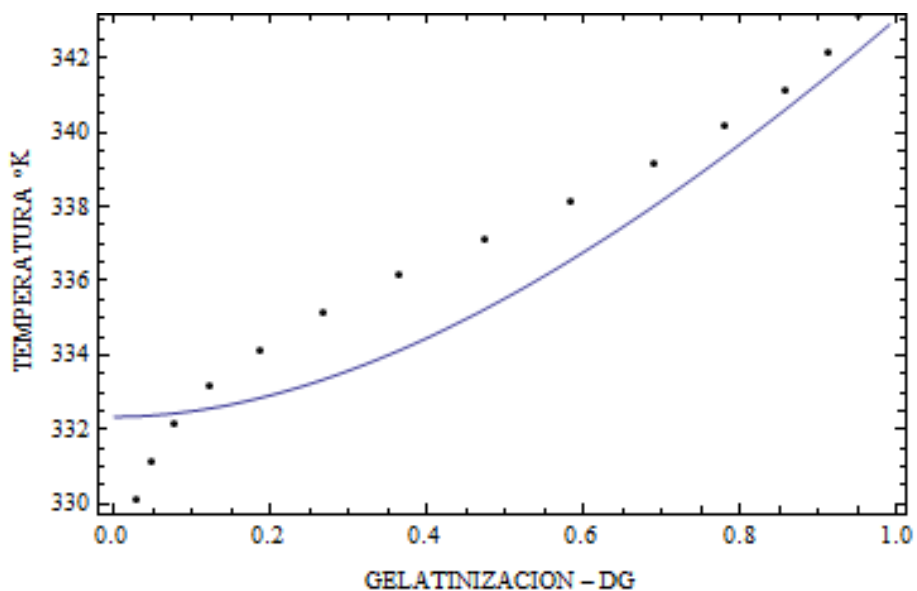


Figura 5. 3. Ajuste a la ecuación de Flory. Los puntos negros representan los puntos de la curva obtenida por DSC, mientras que la línea continua es la curva que mejor se ajusta a esos puntos.

De esta forma se calculó por medio del ajuste el parámetro de interacción del almidón con el agua. Los resultados se presentan en la tabla 5.1.

<i>HUMEDAD (%)</i>	χ_{12}	T_m^0 (°C)
60	0,48	263,05
65	0,49	341,43
70	0,50	337,7
75	0,49	437,92
80	0,50	455,13

Tabla 5. 1. Parámetro de interacción de Flory y temperatura de fusión del almidón puro obtenidos mediante el ajuste de la ecuación 6.18.

Para el ajuste se encontró un coeficiente de correlación de **0,96** y una desviación estándar de $\pm 6,97^\circ\text{K}$ para la temperatura.

Los resultados para el parámetro de interacción presentados en la tabla 5.4, están acordes con los reportados en la literatura para una mezcla de almidón y agua (71) (80), (83), (84).

Este valor, para todas las cantidades de humedad, es siempre positivo y menor a uno. Esto significa que el almidón no es totalmente disuelto por el agua, lo cuál se ha comprobado por otros autores en la literatura científica. Los valores pequeños de este parámetro, también dan razón de fuertes interacciones entre el polímero y el solvente, en este caso, el agua ayuda a la formación de puentes de hidrógenos con los grupos OH de los monómeros del almidón, por lo cual es admisible obtener este parámetro por debajo de la unidad (71) (80) (84).

En cuanto a la temperatura de fusión del almidón puro, se puede decir que el valor para la humedad de 60%, es el más cercano al valor reportado en la literatura de $258,20^\circ\text{C}$ (83), (84). Para esta humedad se comete un error del 1,9%, mientras que es visible que este error aumenta cuando aumenta la cantidad de agua en la muestra.

Lo último podría ser causa de la poca cantidad de almidón en el experimento de DSC, puesto que para la humedad de 60% se utiliza una masa de 4 mg de almidón, mientras que para la humedad de 80% se utiliza una masa de 8 mg de almidón, adicionalmente, los resultados de la literatura (23), (25), se realizaron con una humedad del 50% y no existen reportes de la determinación de esta temperatura para almidón con diferentes contenidos de humedad.

CONCLUSIONES

- ❖ Se pudo demostrar que el efecto de agente alcalino en la cocción del maíz para producir harinas es de retrasar la transición de fase de gelatinización del almidón y de mejorar la estabilidad térmica de la harina, puesto que aumenta la temperatura de degradación de la misma. Estructuralmente, el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ produce un cambio en el coeficiente de absorción lo cual implica cambios en la estructura molecular del almidón, esto se ve reflejado en los difractogramas XRD que presentan una mejor calidad cristalina en comparación con la harina sin este alcalino.
- ❖ El diseño de un sistema de cocción controlada, permitió elaborar de forma reproducible harinas de maíz con diferentes concentraciones de hidróxido de calcio. El tiempo de cocción y la concentración del agente alcalino alteraron drásticamente las propiedades de las harinas.
- ❖ Los análisis de calorimetría diferencial de barrido permitieron determinar que la gelatinización es un evento que está ligado a la velocidad de calentamiento y a la cantidad de humedad presente en la muestra. La mejor calidad de resultados se obtuvo para una humedad de 80% y una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. De igual forma este análisis permitió determinar que la cocción alcalina no gelatiniza la totalidad del almidón y que el tiempo de cocción influye en la cantidad de almidón gelatinizado y en la temperatura en que ocurre el evento. Existe la tendencia que a mayor concentración de hidróxido de calcio y mayor tiempo de cocción mayor es la cantidad de almidón que se gelatiniza.
- ❖ Los análisis de termogravimetría permitieron determinar que la presencia de hidróxido de calcio aumenta la estabilidad térmica. Igualmente si el tiempo de cocción es mayor, la temperatura de degradación también aumenta.

- ❖ Los análisis estructurales realizados por XRD permitieron determinar que el patrón de difracción del almidón es una combinación de los patrones de la amilosa y la amilopectina. Cuando el almidón de maíz se somete a un proceso termoalcalino, la calidad cristalina del mismo disminuye.

- ❖ Los análisis de FTIR, realizados para determinar la estructura molecular del almidón, permitieron determinar las principales bandas de absorción del almidón, y las bandas que se afectan por la presencia del hidróxido de calcio. Los resultados demostraron que hay una tendencia a formar puentes de calcio entre cadenas adyacentes de almidón y entre el almidón y moléculas de agua. Esto se vio reflejado en el marcado cambio en los coeficientes de absorción en las bandas correspondientes a los enlaces OH.

- ❖ Las medidas del pH en la solución de cocción, demostraron que hay una disminución del pH de aproximadamente 1 unidad de pH a medida que el tiempo de cocción aumenta de 0 a 120 minutos, esto significaría que el agente alcalino se está absorbiendo por parte del almidón. Estos resultados son confirmados por absorción atómica donde se observa que a medida que el tiempo de cocción aumenta, la absorción de calcio por parte del maíz también aumenta.

PERSPECTIVAS

- ❖ Realizar estudios biológicos para determinar el comportamiento de organismos vivos cuando se someten a una dieta basada en harinas modificadas con hidróxido de calcio, especialmente para monitorear enfermedades producidas por deficiencia o exceso de hidróxido de calcio.

- ❖ Presentar el proyecto a la pequeña y mediana empresa para que se optimicen los recursos de preparación de derivados del maíz, adicionando agentes alcalinos al momento de la cocción.

- ❖ Estudiar el comportamiento de la transición vítrea y retrogradación del almidón cuando posee hidróxido de calcio.

- ❖ Investigar si existen otras sustancias que afecten el comportamiento térmico del almidón de maíz, y realizar comparaciones con las modificaciones producidas por el hidróxido de calcio.

- ❖ Determinar el comportamiento logístico de la temperatura de gelatinización con respecto a la velocidad de calentamiento, para diferentes concentraciones de humedad y elaborar un modelo físico-matemático para tratar de determinar la temperatura de la transición teniendo en cuenta la humedad y la velocidad de calentamiento.

ANEXOS

En esta sección se presentan los artículos publicados que se derivan de esta investigación, los artículos en revisión y los trabajos presentados en eventos nacionales e internaciones.

ANEXO 1: TRABAJOS PRESENTADOS EN EVENTOS

- ❖ Símposo Latino Americano de Física del Estado Sólido, Puerto Iguazú-Argentina, 2008. Poster: *Determination of the gelatinization temperatura of starch presented in maize flours*. Autores: D.F. Coral, P. Pineda-Gomez, A. Rosales-Rivera, M.E. Rodriguez-Garcia.

- ❖ I Congreso Nacional de Ingeniería Física, Manizales-colombia, mayo de 2009. Poster: *Papel del agua en la gelatinización del almidón de maíz, estudiado por calorimetría diferencial de barrido*. Autores: P. Pineda-Gómez, D.F. Coral, M.L. Arciniegas, A. Rosales-Rivera, M.E. Rodriguez-Garcia.

- ❖ XXIII Congreso Nacional de Física, Santa Marta-Colombia, octubre de 2009. Poster: *Análisis de la degradación térmica en harinas de maíz obtenida mediante un proceso termoalcalino*. Autores: D.F. Coral, P. Pineda-Gómez, M.L. Arciniegas, A. Rosales-Rivera, M.E. Rodriguez-Garcia.

- ❖ V Congreso Internacional de Ingeniería Física. Trabajo aceptado para presentación en mayo de 2010. Poster: *estudio de las propiedades térmicas de harinas de maíz modificadas por $\text{Ca}(\text{OH})_2$* . Autores: P. Pineda-Gómez, D.F. Coral, A. Rosales-Rivera, M.E. Rodriguez-Garcia.

ANEXO 2: ARTICULOS PUBLICADOS

Artículo publicado en el Journal of Physics y presentado en octubre de 2009.

DETERMINATION OF THE GELATINIZATION TEMPERATURE OF STARCH PRESENTED IN MAIZE FLOURS

D.F. Coral¹, P. Pineda-Gómez^{1,2}, A. Rosales-Rivera¹ and M.E. Rodríguez-García³

¹Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Caldas, Colombia.

²Universidad de Caldas, Manizales, Caldas, Colombia

³Departamento de Nanotecnología, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM, Querétaro, Qro., México.

E-mail: dfcoral@unal.edu.co

Abstract. A study of the influence of the moisture and the grain size on the gelatinization temperature (T_{p1}) of starch from four industrial maize flours as well as an unprocessed maize sample is presented. The gelatinization is a phase transition that can be observed using Differential Scanning Calorimetry (DSC), and it is manifest as an endothermic peak in the DSC thermogram. Results show that for 60, 65, 70 and 75% of moisture, the endothermic peak temperature increases from 70 to 75°C when the moisture increases, and decrease when the grain size increases from 250 to 420 μ m. A study of the gelatinization enthalpy (ΔH_p) is also presented, this is related with the gelatinized starch present in the sample. The enthalpy decrease when the moisture increases and it decrease when grain size is increased.

1. Introduction

A proper understanding of the starch phase transitions is extremely important in food processing. Native starch is not widely used in the food industry due to its poor functional properties, therefore most starches currently incorporated into foods are chemically modified. The use of physical modification techniques such as heat-moisture treatment without destroy its granular structure has been widely applied. The mean thermal transition of the starch is gelatinization, it is used to describe the molecular behavior of starch related with heat and moisture content. In this process the starch changes its semi-crystalline phase to an amorphous phase. In excess of water, the hydrogen bridges are broken allowing water be associated with the free hydroxyl groups. This change, in turn, facilitates its molecular mobility in the amorphous regions and allowing the swelling of the grains [1]. The most important parameter in the gelatinization study is the temperature. In the gelatinization process, T_0 is defined as the initial temperature, T_{p1} is the begin of gelatinization or crystal melting and T_e is the final temperature. The gelatinization temperature range $\Delta T = T_e - T_0$ and the energy necessary to complete the process or gelatinization enthalpy ΔH_p are also important. The starch is composed by amylose and amylopectin, both with a semicrystalline phase [2, 3]. If there is an excess of water and the temperature increases, crystals of starch are molten cooperatively at T_{p1} . When the water

content is limited, only a few part of crystals are melted by this mechanism, and the rest produce a second transition at high temperature (Tp2) which is in agree with the Flory theory [4]. Results of Differential Scanning Calorimetry (DSC) are presented to determinate gelatinization parameters. The gelatinization process is presented in the DSC as and endothermic peak. The results are used to determinate the width of the endothermic peak (ΔT) and the peak high index (PHI), these parameters are used to determinate the homogeneity and uniformity of the starch gelatinization [5]. This study was made using four different maize flours, and one sample of natural maize with the aim of compare the degree of gelatinized starch in relation with the natural product.

2. Experimental

In order to study the gelatinization transitions in maize starch, four industrial white maize flours produced in Colombia and one sample of native milled maize, were used. Two grain sizes, 250 and 4200 μm , were analyzed and these were obtained using sieves number 40 and 60. The mass of each sample was 10 mg \pm 0.1 with 60, 65, 70 and 75% (w/w) of deionised water. The industrial flours were identified as A, B, C, D and the native milled maize sample was E. For the DSC analysis a Q100 TA Instruments calorimeter was used. The samples were placed in aluminum hermetic sealed pans, and were stabilized at room temperature during 15 minutes, then samples were heated in a ramp at 10°C/min using an empty pan as reference and a nitrogen environment [6].

3. Result and Discussion

Figure 1 presents a typical DSC thermogram for the sample E, natural milled maize with 75% (w/w) of water and grain size 250 μm . The endothermic peak shows the gelatinization transition of the starch. The area between the base line and the thermogram represent the gelatinization enthalpy (ΔH_p), and it is related with the amount of starch in amorphous phase. The gelatinization temperature (Tp1) was 70.07°C and the gelatinization enthalpy was 2.228J/g, the ΔT for this sample was 19.5°C.

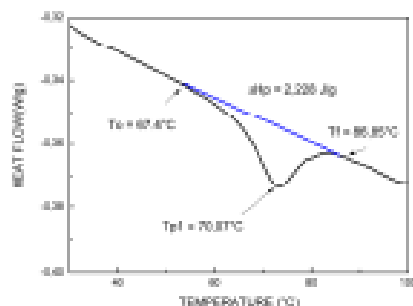


Figure 1. Typical DSC thermogram for the sample E, with 75% (w/w), grain size: 250 μm .

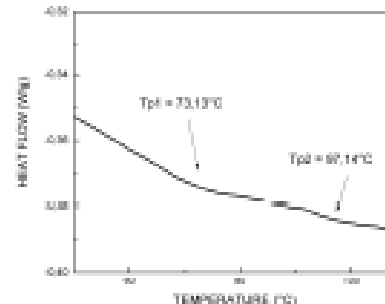
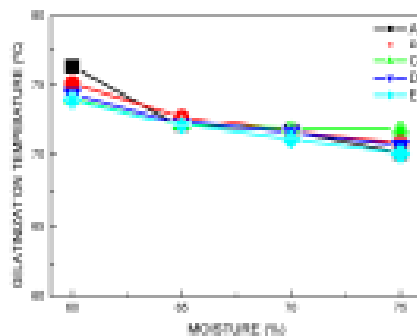
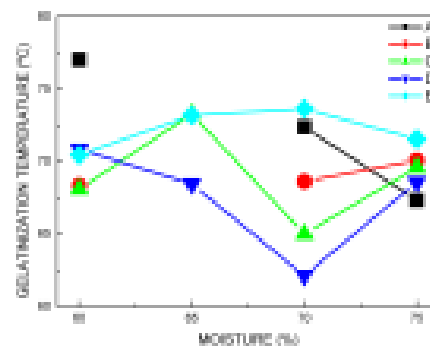


Figure 2. Typical DSC thermogram for the sample B, with 60% (w/w), grain size: 420 μm .

Figure 2, presents two peaks behavior for the sample B with 60% (w/w) of moisture and grain size 420 μm . A second peak is observed at 97.14°C when the moisture is not enough to complete the transition. All samples were analyzed in the same way, using different moisture content. Results are presented in tables 1 and 2.

Table 1. Summary of gelatinization parameters for the samples with grain size 250 μ m.

SAMPLE	MOISTURE (%)	T_{p1} ($^{\circ}$ C)	ΔT ($^{\circ}$ C)	T_{p2} ($^{\circ}$ C)	ΔH_p (J/g)	PHI (%)
A	60	76,31	36,26	-	1,310	9,894
	65	72,16	44,08	-	2,914	33,727
	70	71,64	32,88	-	0,566	3,447
	75	70,10	50,34	-	1,773	14,887
B	60	70,88	28,77	97,14	0,807	2,747
	65	72,60	40,64	-	1,309	16,261
	70	71,59	42,05	-	0,287	2,473
	75	70,81	44,08	-	2,106	17,832
C	60	74,09	31,98	99,7	1,000	9,209
	65	70,33	27,87	97,72	0,910	34,137
	70	71,81	29,69	-	0,415	3,606
	75	71,59	29,35	-	2,228	12,078
D	60	74,41	40,87	-	1,591	15,462
	65	68,05	23,39	-	0,497	27,584
	70	71,56	29,69	-	0,341	3,225
	75	70,64	41,39	-	1,739	10,835
E	60	73,99	48,93	-	22,89	93,856
	65	72,11	29,11	-	1,246	11,010
	70	71,07	23,82	-	2,202	32,099
	75	70,07	19,05	-	2,228	46,320

Figure 3. T_{p1} vs moisture for samples with grain size 250 μ m.Figure 4. T_{p1} vs moisture for samples with grain size 420 μ m.

In figure 3 the relation between the moisture content and T_{p1} , for samples with 250 μ m is presented. It shows that T_{p1} moves to lower temperatures when the moisture content is incremented. This can be explained because the water favors the beginning of the process [8]. Results in figure 3 indicate that the higher moisture contributes to produce starch gelatinization;

the gelatinization values obtained for this samples are in agreed with other studies [1]. Water molecules act as plasticizers agents of polymeric molecules [8], it means that for the lower values of moisture, the higher values of T_{p1} were obtained. A plot of T_{p1} vs moisture content, for samples with $420\mu\text{m}$, is presented in the figure 4. In comparison with results for the $250\mu\text{m}$, these samples present a lower T_{p1} , therefore, the same water effect is also observed. For 65 and 70% of moisture the sample C does not exhibit a characteristic gelatinization peak, it could be due to the increases of the grain size that do not allow the entrance of water into the whole grain or grains are already pre-gelatinized or gelatinized. The influence of the grain size in the gelatinization process is evident in the lost of behavior between the samples with 65 and 70% of moisture, also in the increment of T_{p1} for the same sample at the same moisture content. It was found that the gelatinization temperature is not an intrinsic property, it depends on the process parameters such as water content and particle size.

Table 2. Summary of gelatinization parameters for the grain size $420\mu\text{m}$.

SAMPLE	MOISTURE (%)	T_{p1} (°C)	ΔT (°C)	T_{p2} (°C)	ΔH_p (J/g)	PHI(%)
A	60	77,03	28,84	110,65	0,728	11,04
	65	71,47	17,63	118,69	0,147	22,920
	70	72,39	10,78	100,19	0,544	0,750
	75	67,33	23,98	-	1,408	2,120
B	60	68,35	25,49	101,21	0,627	2,150
	65	68,28	26,17	82,13	0,244	35,000
	70	68,63	21,42	-	0,245	0,350
	75	70,08	24,54	-	0,428	0,610
C	60	68,10	17,82	88,52	0,248	60,000
	65	-	-	-	-	-
	70	-	-	-	-	-
	75	69,59	25,6	-	0,477	0,690
D	60	70,85	27,07	98,76	0,573	2,760
	65	68,46	29,43	-	0,635	0,930
	70	62,13	22,75	-	0,861	0,580
	75	68,58	23,58	-	0,440	0,640
E	60	70,46	17,65	-	2,458	3,610
	65	73,20	15,36	-	0,278	0,380
	70	73,64	5,47	-	0,171	0,230
	75	71,56	27,65	-	4,408	6,550

The higher T_{p1} values mean that most energy is necessary to initiate the gelatinization process, differences in ΔH_p indicate that different amounts of amylopectin crystals have been melted [9, 10]. The ΔH_p for samples is presented in tables 1 and 2. Differences of ΔH_p , in comparison with the natural sample, indicate that industrial samples are pregelatinized due to previous hydrothermal treatment. Is possible to observe that the ΔT increase when the moisture content decrease, the bigger ΔT value correspond to the lower water content. The PHI is presented in tables 1 and 2. It is calculated dividing the ΔH_p *100 with the difference between the T_{p1} and T_0 [5]. The high value of PHI was found for the sample E with grain $250\mu\text{m}$, due that there is no thermal process that degrades chains of amylose and amylopectin.

The low value of PHI was found for the sample C with grain $420\mu\text{m}$. Samples with the lower moisture content present the lower value of PHI. With these results is possible evidence that the gelatinization process is benefited for higher moisture contents, and for lower grain sizes. A second peak behavior, identified as Tp2, in agree with the Flory theory, was observed for samples with the lower moisture content (tables 1 and 2). The Tp2 is related with a second melt of amylopectin crystals, which need more energy to be melted. For grain size $250\mu\text{m}$, only samples B and C present this phenomenon, for the grain size $420\mu\text{m}$, only the sample E does not present Tp2, because a wide ΔT in for the first peak was presented.

4. Conclusions

A study of the gelatinization parameter for instant maize flours as well as a native corn flour were made using DSC. The Tp1 was found between 70 to 75°C for all studied samples. Tp1 decreases for high values of moisture content and it increases when the grain size increases. The second peak (Tp2) is related to the amount of water present in the system and it appears only for samples with lower water content. Industrial samples show lower enthalpy in comparison with the native sample, which indicates that the industrial process affects the starch molecule causing a pre-gelatinization. The knowledge of the Tp1 and Tp2 lead make a control in the industrial process of flours preparation.

References

- [1] Evans, I.D., Halsman, D.R., 1982. *The Effect of Solute on the Gelatinization Temperature Range of Potato Starch*. *Starch*, 24: 224-231.
- [2] Isela Rojas-Molina, Elsa Gutierrez-Cortez, Alin Palselos-Fonseca, Leticia Baños, J. L. Pons-Hernandez, S. H. Guzman-Maldonado, P. Pineda-Gomez, M. E. Rodriguez-Garcia, M.E., 2007. *Study of the Changes in the Endosperm of Quality Protein Maize During Traditional Nixtamalization Process*. *Cereal Chemistry*, 84(4): 304-312.
- [3] Roos, Y.H., 1995. *Transition in Foods*. Food Science and Technology. *International Series*. Academic Press.
- [4] Billaderis, C.G., 1992. *Structure and Phase Transitions of Starch in Food Systems*. *Food Technology*, 46(6): 98-100, 102-104, 106, 108-109.
- [5] Sandhu, K. S., Singh, N., 2007. *Some Properties of Corn Starches II: Physicochemical, Gelatinization, Retrogradation, Pasting and Gel Textural Properties*. *Food Chemistry*, 101: 1499-1507.
- [6] Lelievre, J., 1978. *Theory of Gelatinization in a Starch-water Solue System*. *Polymer*, 17: 864-868.
- [7] Hoover, R., Manual, H., 1996. *The Effect of Heat-Moisture Treatment on the Structure and Physicochemical Properties of Normal Maize, Waxy Maize, Dull Waxy Maize and Amylo maize V Starches*. *Journal of Cereal Science*, 23: 153-162.
- [8] Ferry, J.D., 1980. *Viscoelastic Properties of Polymers*. 3ra edicion. John Wiley and Sons, Nueva York.
- [9] Liu, Q., Thompson, D. B., 1998. *Effects of Moisture content at Different Gelatinization Heating Temperatures on Retrogradation of Waxy-type Maize Starches*. *Carbohydrate Research*, 314: 221-225.
- [10] McPherson, A.E., Jane, J., 1999. *Comparison of Waxy Potato with Other Root and Tuber Starches*. *Carbohydrate Polymers*, 40, 67-70.

ANEXO 3: ARTICULOS EN REVISIÓN

- ❖ P. Pineda-Gómez, D.F. Coral, M.L. Arciniegas, A. Rosales-Rivera, M.E. Rodríguez-García. *Papel del agua en la gelatinización del almidón de maíz, estudiado por calorimetría diferencial de barrido*. Revista Ingeniería y Ciencia, Universidad EAFIT, Medellín-Colombia.

- ❖ P. Pineda-Gómez, D. F. Coral, A. Rosales-Rivera, L. A. Sanchez-Echeverri, I. Rojas-Molina, A.A. Acosta-Osorio, M. E. Rodríguez-García. *Physicochemical characterization of traditional and commercial instant corn flours used for arepa*. Revista International Journal of Food Science.

BIBLIOGRAFIA

1. *Influence of the structural changes Turing alkaline cooking on the thermal, rheological and dielectric properties of corn tortillas.* **Rodriguez, M. E., et al.** 1996, *Cereal Chemistry*, vol. 73 (5) , p. 593.
2. **FAO., Departamento Económico y Social de la.** *Nutrición Humana en el Mundo en Desarrollo.* s.l. : Depósito de Documentos de la FAO.
3. **Alfaro, Segovia, Mireles, Monasterios, Alejos and Pérez.** El Maíz Amarillo para Molienda Húmeda. *Revista Digital del Centro Nacional de Investigación Agropecuarias de Venezuela.* Septiembre de 2004.
4. **Laguna, J., Piña, E.** *Bioquímica.* s.l. : Ed. Fournier. Prensa Médica Mexicana, 1979.
5. **Simatos, D., Karel M.** Characterization of the conditions of water in foods, physico-chemical aspects. [book auth.] C. C. Seow. *Food Preservation by Water Activity Control.* Amsterdam : Elsevier, 1988.
6. **Biliaderis, C.G., Page, C.M.** Thermal characterization of rice starch: a polymeric approach to phase transition of granular starch. *Journal of Agriculture and Food Chemistry.* 1986, Vol. 34.
7. **Zobel, H.F.** Starch crystal transformations and their industrial importance. *Starch.* 1988, Vol. 40.
8. **Olkku, J., Rha, C.K.** Gelatinization of starch and wheat flour starch. *Food Chemistry.* 1978, Vol. 5.
9. **Peng, L., Zhongdong, L. Kennedy, J.F.** The study of starch nano-unit chains in the gelatinization process. . *Carbohydrate Polymers.* 2007, Vol. 68. pag. 360.
10. **Baldwin, P.M., Adler.** High resolution imaging of starch granule surface by atomic force microscopy. *Journal of Cereal Science.* 1996, Vols. 27, pag. 255.
11. **Rodriguez, M.E., Yañez-Limón, M., Alvarado-Gil, J.J., Vargas, H., Sanchez-Sinencio, F., Figueroa, J.D.C., Martinenz-Bustos, F., Martinez-Montes, J.L., Gonzales-Hernandez, J., Silva, M.D., Miranda, M.L.C.** Influence of the Structural Changes During Alkaline Cooking on the Thermal, Rheological and Dielectric Properties of Corn Tortillas. *Cereal Chemistry.* 1996, Vol. 73, 5. pag. 593.
12. **Coral, D.F., Pineda-García, P., Rosales-Rivera, A., Rodríguez, M.E.** Determination of the Gelatinization Temperature of Starch Presented in Maize Flours. *Journal of Physics: Conferences Series.* 2009, Vol. 167. pag. 012057.

13. **Gutierrez, E., Rojas-Molina, I., Pons-Hernández, J.L., Guzmán, H., Aguas-Ángel, B., Arenas, J., Fernández, P., Palacios-Fonseca, A., Herrera, G., Rodríguez, M.E.** Study of Calcium Ion Diffusion in Nixtamalized Quality Protein Maize as a Function of Cooking Temperature. *Cereal Chemistry*. . 2007, Vol. 84, 2. pag. 186.
14. **Robutti, J.L.** Calidad y Usos del Maíz. *Revista Idia, XXI*. 2005.
15. **Cámara Argentina de Fabricantes de Almidón, Glucosa, Derivados y Afines.** *Informe de Actividades, Situación Actual y Perspectivas*. 1997.
16. **Gómez, M. A.** ¿Qué es el Almidón? *Rincón de la Ciencia*. 2003.
17. **Jacobs, Delcour.** Hydrothermal Modification of Granular Starch with Detention of the Granular Structure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1998, Vol. Vol. 46.
18. **Camire, Krumhar.** Chemical and Nutricional Changes in Foods During Extrusion. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 1990, Vol. Vol. 29.
19. **Tester, Debon.** Annealing of Starch: a Review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2000.
20. **Lai, Kokini.** Physicochemical Changes and Rheological Properties of Starch During Extrusion. *Biotechnology Progress*. 1991.
21. **Rao.** Phase Transitions, Food Texture and Structure. [book auth.] B. McKenna. *Texture in food Vol.1 Ed.* . Cambridge : Woodhead publishing limited., 2003.
22. **Flory.** *Principles of Polymer Chemistry*. Itaca, New York : Cornell University Press, 1953.
23. **Biliaderis.** Structures and Phase Transitions of Starch in Food Systems. *Food Technology*. 1992.
24. **Larsson, Eliasson y.** *Cereals in Breadmaking*. New York. : Marcel Dekker, 1993.
25. **Roos, Y.H.** *Phase Transitions in Foods*. s.l. : Food Science and Technology. Academic Press, 1995.
26. **Mclver, R.G., Axford, D.W., Colwell, K.H.** Kinetic Study of the Retrogradation of Gelatinized Starch. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 1968., Vol. Vol. 19.

27. **Russel, P.L.** The Ageing of Gels from Starches of Different Amylose/amylopectin Content Studied by Differential Scanning Calorimetry. . *Journal of Cereal Science*. . 1987, Vol. 6.
28. **Atwell, W.A., Hood, L.F., Lineback, D.R., Varriano, E., Zobel, H.F.** The Terminology and Methodology Associated with Basic Starch Phenomena. . *Cereal Foods World*. . 1988, Vol. 33.
29. **Yuan, R.C., Thompson, D.B., Boyer, C.D.** Fine Structure of Amylopectin in Relation to Gelatinization and Retrogradation Behavior of Maize Starches from Three wx-Containing Genotypes in Two Inbred Lines. *Cereal Chemistry*. 1993, Vol. 70, 1.
30. **Campus, O.N., Rosas, P.I., Torres, B. Ramírez, W., Serna, S.O.** Physicochemical Changes of Starch During Maize Tortilla Production. . *Starch/Starke*. 1999., Vol. 51. .
31. **Gómez, M.H., Rooney, W., Waniska, R.D.** Dry Corn Masa Flours for Tortilla and Snack Food Production. *Cereal Food World*. 1987, Vol. 32.
32. **Rooney, W., Suhendro, E.L.** Perspectives on Nixtamalization (Alkaline Cooking) of Maize Tortillas and Snack. *Cereal Food World*. 1999, Vol. 44.
33. **Trejo, A., Feria, A., Wild, C.** The Role of Lime in the Alkaline Treatment of Maize for Tortilla Production, Modification of Proteins: Food, Nutritional, and Pharmacological Aspects. *Advances in Chemistry. American Chemical Society*. 1982.
34. **Araya.** *Producción de Harinas. Tesis para obtención de título Técnico Universitario en Industria Alimentaria.* Santiago de Chile : Universidad de Santiago de Chile, 1996.
35. **Marchese, P.** Las Harinas. [Online] www.pasqualinonet.com.ar/las_harinas.htm.
36. **Gallant, D.J., Bouchet B., Buleon, A., Perez, S.** Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzymatic degradation. . *European Journal of Clinical Nutrition*. 1992, Vol. 46, S3.
37. **Zobel, H.F.** Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. . *Starch/Stärke*. 1988, Vol. 40. Pag. 44.
38. **Buleón, A., Colonna, P., Planchot, V., Ball, S.** Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*. 1988, Vol. 23. Pag. 85.

39. **BeMiller, J., Whistler, R.** *Starch: Chemistry and Technology*. . s.l. : Food Science and Technology, International Series. 3rd Edition. , 2009.
40. **Oostergetel, G.T., VanBrugen, E.F.** The crystalline Domains in Potato Starch granules are Arranged in a Helical Fashion. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 1993, Vol. 21. Pg.7.
41. **Hizukuri, S.** Polymodal Distribution of the Chain Lengths of Amylopectins, and its Significance. 1986. *Carbohydrate Research*. Vols. 147, pag 342.
42. **Sterling, C.J.** A Low Angle Spacing in Starch. *Journal of Polymer Science*. 1962., Vol. 56. Pg. S10.
43. **Popov, D., Burghammer, M., Buleon, A., Montesanti, N., Putaux, J.L., Riekkel, C.** A-Amylose Single Crystals: Unit Cell Refinement from Synchrotron Radiation Microdiffraction Data. *Macromolecules*. 2006 , Vol. 39. Pg. 3704.
44. **Pfannemüller, B.** Influence Of Chain Length Of Short Monodisperse Amyloses On The Formation Of A- And B-Type X-Ray Diffraction Patterns. . *International Journal of Biological Macromolecules*. 1987, Vol. 9. Pg. 105.
45. **Gidley, M.J., Bulpin, P.V.** Crystallisation of malto-oligosaccharides as models of the crystalline forms of starch: minimum chain-length requirement for the formation of double helices. *Carbohydrate Research*. 1987, Vol. 161. Pg. 291.
46. **Buleon, A., Gerard, C., Riekkel, C., Vuong, R., Chanzy, H.** Details of the Crystalline Ultrastructure of C-Starch Granules Revealed by Synchrotron Microfocus Mapping. . *Macromolecules*. 1998, Vol. 31. Pg. 6605.
47. **Gidley, M.J., Bociek, S.M.** Molecular organization in starches: a carbon 13 CP/MAS NMR study. *Journal of the American Chemical Society*. 1985., Vol. 107. Pg. 7040. .
48. **Brown S.A., French D.** Specific adsorption of starch oligosaccharides in the gel phase of starch granules. *Carbohydrate Research*. 1977, Vol. 59. Pg. 203.
49. **Ao, Z., Jane, J.** Characterization and modeling of the A- and B-granule starches of wheat, triticale, and barley. . *Carbohydrate Polymers*. 2007., Vol. 67. Pg. 46.
50. **Gabbot, P.** *Principles and Applications of Thermal Analysis*. s.l. : Blackwell Publishing. 1st Edition, 2008.
51. **Pjpers, T.F.J., Mathot, V.B.F., Godeirs, B.** High-Speed Calorimetry for the Study of Kinetics of (De) vitrification, Crystallization, and Melting Macromolecules. . *Macromolecules* . 2002., Vol. 35, 3.pag. 3601. .

52. **Instruments, TA.** DSC-Q100 User Guide. 2004.
53. **TofSorensen, O., Rouquerol, J.** Sample Controlled Thermal Analysis: Origin, Goals, Multiple Forms, Applications and Future. . [book auth.] M.A Norwel. s.l. : Kluwe Academic Press , 2004.
54. *Characterization and Analysis of Polymers.* s.l. : John Willey and Sons. , 2008.
55. **Haseth., P.R. Griffiths and J.A.** *Fourier Transform Infrared Spectrometry.* s.l. : John Willey and Sons, 1986. .
56. **Stuart., B.** *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications.* s.l. : John Willey and Sons, 2004.
57. **H.Günzler, H.U. Gremlick.** *IR Spectroscopy: An Introduction.* . s.l. : Ed. Willey-VCH. , 2002. .
58. **Smith., B.C.** *Quantitative Spectroscopy: Theory and Practice.* . s.l. : Elsevier. , 2002.
59. **Bragg, W.L.** The structure of some crystals as indicated by their diffraction of x-rays. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.* 1913, Vol. 17. Pg. 43.
60. **Debye, P., Scherrer, P.** Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Rontgenlicht. . *Physics Z.* . 1916, Vol. 17. Pg. 277.
61. *Quinto curso latinoamericano de procesamiento de materiales por plasma.* **A. Rodrigo, T. Kawave.** Buenos Aires : s.n., 5-30 de agosto del 2002.
62. **Lajunen, L.H.J.** Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission. *The Royal Chemistry Society.* 1993.
63. **Kirkbright, G.F., Sargant, M.** *Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy.* Londres. : Academic Press, 1974.
64. **Price, W.J.** *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption.* Londres : Hyden, 1983.
65. **Mendez-Montealvo, G., García-Suarez, F., Paredes-Lopez, O. Bello-Pérez, L.** Effect of nixtamalization of morphological and rheological characteristics of maize strach. . *Journal of Cereal Science.* 2008, Vols. 48, pág. 420.
66. **Ratnayake, W.S., Jackson, D.S.** A new insight into the gelatinization process of native starches. . *Carbohydrate Polymers.* 2007, Vols. 67, pag. 511.

67. **O. Sevenou, S.E. Hill, I.A. Farhat, J.R. Mitchell.** Organization of the External Region of the Starch Granule as Determined by Infrared Spectroscopy. *International Journal of Biological Macromolecules* . 2002, Vols. 31. pg: 79-85.
68. **Galliard T, Bowler P.** *Starch: Properties and Potential*. New York, NY : John Wiley, 1987.
69. **Sandhu, K S, Singh, N.** Some Properties of Corn Starches II: Physicochemical, Gelatinization, Retrogradation, Pasting and Gel textural Properties. *Food Chemistry*. 2007., Vols. 101. pag.1499-1507.
70. **Sahai, D., Jackson, D.S.** Enthalpic Transitions in Native Starch Granules. *Cereal Chemistry*. 999, Vol. 76 , 3. pag. 444-448.
71. **Donovan JW, Mapes CJ.** Multiple Phase Transitions of Starches and Nägeli Amylodextrins. *Starch/Stärke*. 1980, Vol. 32. Pg. 190.
72. **Fisher, M.E.** *Journal of Mathematical Physics*. 1964, Vol. 5. pag.944.
73. **Halstead, P.E. and Moore, A.E.** The Thermal Dissociation Of Calcium Hydroxide. . *Journal of the Chemical Society*. 1957., Vol. 769. pag. 3873.
74. **Liu, H., Lelievre, J., Ayoung-Che, W.** A Study os Starch Gelatinization Using Differential Scanning Calorimetry. X-Ray, and Birefringence Measurements. *Carbohydrate Research*. 1991, Vols. 210, pg: 79-87.
75. **Aggarwal, P., Dollimore, D.** The Effect of Chemical Modification on Starch Studied Using Thermal Analysis. *Thermochimica Acta*. 1998, Vol. 324. pag. 1.
76. **Whistler, R., Paschall, E. F.** *Starch Chemistry and Technology. Vol. 1.* . New York : Academic Press, 1965.
77. **Bryant, C.M., Hamaker, B.R.** Effect of Lime on Gelatinization of Corn Flour and Starch. . *Cereal Chemistry*. 1997, Vol. 74, 2. Pg: 171-175.
78. **Santos, J.M., Guthrie, J.T.** Analysis of interactions in multicomponent polymeric systems: The key-role of inverse gas chromatography. *Mater. Sci. Eng. R*. 2005, Vol. 50. Pg 79.
79. **Greiner, W., Neise, L., Stöcker, H.** *Thermodynamics and Statistical Mechanics*. s.l. : Springer., 1994.
80. **Baks, T., Ngene, L.S., VanSoest, J.J.G., Janssen, A.E.M., Boom, R.M.** Comparision of Methods to Determinate the Degree of Gelatinization for Both High and Low Starch Concentrations. *Carbohydrate Polymers*. 2007, Vol. 67, (4). Pg. 481-490.

81. **Hoffman, J. D.** Thermodynamic driving force in nucleation and growth processes. . *Journal of Chemical Physic.* 1958., Vols. 29, 1192–1193. .
82. **Lepori, L., & Gianni, P.** Partial molar volumes of ionic and nonionic organic solutes in water: a simple additivity scheme based on the intrinsic volume approach. . *Journal of Solution Chemistry.* 2000., Vol. 29, (5), 405– 447.
83. **Habeych, E., Guo, X., vanSoest, J., vanderGoot, A.J., Boom, R.** On the Applicability of Flory-Huggins Theory to Ternary Starch-Solute Systems. . *Carbohydrate Polymers* . 2009, Vol. 77, (4). Pg. 703-712.
84. **Lelievre, J.** Starch Gelatinization. *Journal of Applied Polymer Science.* 1974., Vol. 18, (1). Pg. 293–296.