

**ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN
ALCALINA DE ALMIDÓN DE MAÍZ:
MICROESTRUCTURA,
CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA
Y COMPORTAMIENTO REOLÓGICO**
Tesis que presenta
Gerardo Chávez Esquivel
Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)

Asesor: Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez

Presidente: Dr. Luis Arturo Bello Pérez
Secretario: Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez
Vocal: Dr. Eduardo Jaime Vernon Carter
Vocal: Dr. José Antonio de los Reyes Heredia
Vocal: Dr. Francisco Cruz Sosa



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00066

Matrícula: 2113802861

ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN
ALCALINA DE ALMIDÓN DE MAÍZ:
MICROESTRUCTURA,
CARACTERIZACIÓN
FÍSICO-QUÍMICA Y
COMPORTAMIENTO REOLÓGICO

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 24 del mes de febrero del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. LUIS ARTURO BELLO PEREZ
- DR. FRANCISCO CRUZ SOSA
- DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA
- DR. EDUARDO JAIME VERON CARTER
- DR. JOSE DE JESUS ALVAREZ RAMIREZ



GERARDO CHAVEZ E.
GERARDO CHAVEZ ESQUIVEL
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: GERARDO CHAVEZ ESQUIVEL

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. LUIS ARTURO BELLO PEREZ

VOCAL

DR. FRANCISCO CRUZ SOSA

VOCAL

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA

VOCAL

DR. EDUARDO JAIME VERON CARTER

SECRETARIO

DR. JOSE DE JESUS ALVAREZ RAMIREZ

Dedicatoria

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a los miembros del jurado evaluador por su disposición y voluntad para la pronta revisión de mi tesis, así como por sus valiosos comentarios que me permitieron mejorar el contenido de la misma.

A CONACYT por la beca otorgada 44226.

A María Antonieta por compartir conmigo las diferentes etapas de aprendizaje durante mi doctorado, eres mi compañera y el amor de mi vida.

Este logro lo comparto con mi familia: Gerardo (Papa), Aurora (Mama), Daniel (Hermano), Jocelyn Julissa (Hermana), Carlos Antonio (Sobrino), Paola Jocelyn (Sobrina), Adriana (Comare) y todos los miembros de mi familia en general, gracias por su apoyo incondicional.

A mis amigos imaginarios y no-imaginarios de la UAM-I solo al Team Jerry, gracias por compartir la frustración de este camino.

Resumen

En este trabajo se sintetizaron geles de almidón de maíz al 7 % en peso, modificados con hidróxido de calcio Ca(OH)_2 e hidróxido de aluminio Al(OH)_3 a diferentes concentraciones. Dichas modificaciones introdujeron transformaciones físico-químicas en el almidón de maíz, por efectos producidos por interacciones entre los iones de calcio y aluminio con los grupos -OH del almidón, generando cambios estructurales y funcionales al gránulo de almidón.

Los cambios estructurales de los geles de almidón se observaron mediante técnicas de caracterización como: micrografía óptica, distribución de tamaño de partícula (DTP), espectroscopia FTIR, difracción de rayos X (DRX), mediciones reológicas (curvas de flujo y barrido de amplitud) y voltamperometría.

Por medio de micrografías ópticas se observó que los geles de almidón formaron aglomerados insolubles de amilopectina llamados "ghosts", donde el hidróxido de calcio interrumpió la integridad de estos aglomerados. Esto aumentó el grado de sinéresis de los geles de almidón y disminuyó su tamaño, con DTP monomodales y ancho de banda más estrecho. Por otra parte, los geles modificados con hidróxido de aluminio mostraron la coexistencia de ghosts y aglomerados de hidróxido de aluminio. Se observó un aumento en el tamaño de partícula y el ancho de banda creció al aumentar la concentración de Al(OH)_3 .

Los espectros de FTIR mostraron que la cristalinidad se redujo asintóticamente para geles con 0.20% de Ca(OH)_2 y de 2.0 % para los geles Al(OH)_3 , mediante la relación de bandas $1047/1022 \text{ cm}^{-1}$ asignadas a vibraciones C-O y C-C, se calculó el porcentaje de cristalinidad para estas zonas relacionadas con la parte ordenada y la parte amorfa del almidón, respectivamente. Con DRX se observó un decremento en el porcentaje de cristalinidad del almidón, respecto al espectro del almidón sin modificación. Al incrementar la concentración de sales resultó un dominio de los patrones de calcita para el caso de geles con Ca(OH)_2 y gibbsita para los geles modificados con Al(OH)_3 . Este comportamiento se debió posiblemente, a que los iones metálicos sobrepasaron los grupos -OH de la matriz del gel almidón para interactuar químicamente por medio de fuerzas iónicas, generando iones libres.

Los geles tratados con Ca(OH)_2 mostraron comportamiento tixotrópico y/o viscoelástico, en la región viscoelástica lineal. El módulo de almacenamiento o módulo elástico (G') fue mayor que el módulo de

pérdida y/o módulo viscoso (G''), pero un cruce entre estos módulos se produjo en la región no lineal viscoelástica. Las propiedades viscoelásticas disminuyeron con el aumento de la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En contraste para los geles tratados con $\text{Al}(\text{OH})_3$, los geles mostraron incrementos en la viscosidad y los módulos de (G') y (G''), respectivamente. Para concentraciones bajas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ se observaron regiones de viscosidad lineal. Posiblemente, lo anterior se debió a que el $\text{Al}(\text{OH})_3$ actúa como un agente hidrolizante promoviendo reacciones de hidrólisis y condensación de los grupos hidroxilos de las cadenas externas de D-glucosa. Por otra parte, para concentraciones altas de $\text{Al}(\text{OH})_3$, el índice de tixotropía creció generando procesos menos reversibles a la deformación, posiblemente debido a que se formaron conglomerados de hidróxido de aluminio generando un reordenamiento de la amilosa en la microestructura del gel.

Las propiedades electroquímicas sugirieron que los restos ricos en amilosa o fase dispersa se lixivió de tal forma que la fase acuosa se erosionó debido a los iones de calcio, lo que alteró la microestructura de gel de almidón. En contraste con los geles modificados con $\text{Al}(\text{OH})_3$, una vez alcanzando el límite de saturación de aluminio ligando químicamente al almidón, se generaron oxo-especies que atraparon el agua intermolecularmente de la red del almidón, disminuyendo la sinéresis y por lo tanto, aumentan la capacidad de retención de agua, en comparación con los geles almidón con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

En ambos casos de estudio, se determinó que la amilosa en fase dispersa puede lixivarse durante la degradación alcalina y modificar la solubilidad de la amilopectina, dadas las interacciones de los iones de calcio y/o aluminio la estructura cambio, dando lugar a la formación y reorganización de la matriz del gel, generando diferentes tipos de interacciones.

La degradación alcalina modificó la microestructura posiblemente destruyendo las dobles Hélices y dominios cristalinos para $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La erosión de las regiones amorfas por degradación alcalina puede reducir el impedimento entre cadenas helicoidales dobles. Por lo tanto, las regiones cristalinas podrían forzarse a quedar estrechamente empaquetadas, de manera que las fuerzas intermoleculares, es decir, la fuerza de Van de Waals y puentes de Hidrogeno, aumentan. La degradación de las regiones amorfas en los puntos de ramificación también puede permitir que las cadenas de ramificación de amilopectina sean más móviles, dando lugar a un reordenamiento dentro de los gránulos de almidón y finalmente éstos se comprimen.

En contraste los geles modificados con $\text{Al}(\text{OH})_3$ presentaron menor susceptibilidad a la degradación alcalina, posiblemente relacionado a un mayor grado de solvatación y una menor densidad de carga respecto al $\text{Ca}(\text{OH})_2$, esto conlleva una mayor movilidad del agua. Resultando en la reducción de

temperaturas de gelificación, un menor grado de sinéresis resultando en geles con baja retrogradación, así como de geles más capacitivos y elásticos.

La aplicación de estos geles está marcada por la concentración de iones presentes, de tal forma que el fin al cual sean empleados. Va depender si se requieren geles con propiedades: organolépticas, alto índice glucémico, viscosidad, elasticidad, capacitancia, inductancia, menor grado de sinéresis, menor retrogradación así como un mayor grado de reticulación entre otras propiedades, el conocimiento de las concentraciones de iones presentes en los geles, determinara si pueden ser empleados como materia prima, en diferentes áreas de la industria alimentaria y no-alimentaria.

CONTENIDO

RESUMEN	1
LISTA DE TABLAS	6
LISTA DE FIGURAS	7
CAPITULO UNO.....	10
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	10
1.1 PREFACIO	10
1.2 ESTRUCTURA DEL GRÁNULO DE ALMIDÓN	13
1.2-1 COMPONENTES DEL ALMIDÓN	14
1.2-2 ESTRUCTURA GRANULAR A DIFERENTES ESCALAS.....	19
1.3 ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA DEL ALMIDÓN	20
1.4 FUNCIONALIDAD DEL ALMIDÓN	26
1.4-1 GELATINIZACIÓN.....	26
1.4-2 RETROGRADACIÓN.....	28
1.5 TÉCNICAS QUÍMICAS	30
1.5-1 DEGRADACIÓN ALCALINA	33
1.6 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	34
1.6-1 INDUSTRIA ALIMENTARIA	35
1.6-2 INDUSTRIA NO-ALIMENTARIA.....	37
1.6-3 HIPÓTESIS	39
1.7 OBJETIVOS	40
1.7-1 OBJETIVO GENERAL.....	40
1.7-2 OBJETIVOS PARTICULARES	40
CAPITULO DOS.....	41
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	41
2.1 SÍNTESIS DE GELES	41
2.2 DEGRADACIÓN ALCALINA.....	42
2.3 CARACTERIZACIÓN DE GELES DE ALMIDÓN	42
2.3-1 MICROSCOPIA ÓPTICA.....	42
2.3-2 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA (DTP)	42
2.3-3 ESPECTROSCOPIA FTIR	43

2.3-4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	43
2.3-5 MEDICIONES REOLÓGICAS.....	43
2.3-6 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	44

CAPITULO TRES **45**

RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... **45**

3.1 CARACTERIZACIÓN DE GELES DE ALMIDÓN MODIFICADOS CON HIDRÓXIDO DE CALCIO...46

3.1-1 MICROESTRUCTURA	46
3.1-2 SINÉRESIS	48
3.1-3 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA (DTP).....	50
3.1-4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	52
3.1-5 ESPECTROSCOPIA DE FTIR	54
3.1-6 CURVAS DE FLUJO	57
3.1-7 ÍNDICE DE TIXOTROPÍA	58
3.1-8 BARRIDOS DE AMPLITUD	59
3.1-9 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	63

3.2 CARACTERIZACIÓN DE GELES DE ALMIDÓN MODIFICADOS CON HIDRÓXIDO DE ALUMINIO **67**

3.2-1 MICROESTRUCTURA	67
3.2-2 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA (DTP).....	70
3.2-3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	72
3.2-4 ESPECTROSCOPIA DE FT-IR.....	75
3.2-5 CURVAS DE FLUJO.....	78
3.2-6 ÍNDICE DE TIXOTROPÍA	78
3.2-7 BARRIDOS DE AMPLITUD	80
3.2-8 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....	82

3.3 DISCUSIÓN..... **85**

CAPITULO CUATRO **87**

PERSPECTIVAS **87**

4.1 CONCLUSIÓN **90**

BIBLIOGRAFÍA **91**

APÉNDICES **100**

A.1 ESTRUCTURA DE ALMIDÓN..... **100**

Lista de Tablas

Tabla 1.1 Aplicaciones de almidón y derivados de almidón en las industrias alimentarias y no alimentarias

Tabla 1.2 Parámetros de red de calcita, donde h, k y l son los índices de Miller verificados con la tarjeta de 05-0586 (ICDD International Diffraction Data).

Tabla 1.3 Parámetros de red de Gibbsita, donde h, k y l son los índices de Miller verificados con la tarjeta de 29-0041 (ICDD International Diffraction Data).

A.1 Diferentes formas y tamaños de gránulos de almidón según la fuente biológica.

Lista de Figuras

Figura 1.1 estructura de amilopectina.

Figura 1.2 Modelo del clúster de las cadenas de amilopectina (adaptado de Hizukuri, 1986)

Figura 1.3 Representación de la estructura de amilosa.

Figura 1.4 Complejo de la inclusión de los ligandos de amilosa (Putsey y col. 2010)

Figura 1.5 Estructura interna del gránulo de almidón que muestra la alternancia de anillos de crecimientos amorfos y semicristalinos. (A) Las capas de láminas semicristalinas están separados por anillos de crecimiento amorfo; (B) una vista ampliada de uno de las capas, mostrando que se compone de cristalino y amorfo laminillas alternas; (C) Las laminillas cristalinas comprenden regiones de hélices dobles alineados formados a partir de ramas de amilopectina. Las láminas son amorfas, donde los puntos de ramificación de amilopectina ubicados (Adaptado de Donald, Waigh, Jenkins, Gidley, Debet, y Smith, 1997).

Figura 1.6 Cristalinidad tipo-A y tipo-B polimorfa de amilosa. Adaptado de Sarko y Wu 1978; Annison y Topping, 1994.

Figura 1.7 Empaquetamiento de doble hélices de acuerdo al tipo de cristalización

Figura 1.8 Estructura del almidón a múltiples escalas: (a) gránulos de almidón de maíz (30 μ m), (b) anillos de crecimiento amorfos y semicristalinos (120-500nm), (c) laminillas amorfas y cristalinas (9nm), (zona ampliada del anillo de crecimiento semicristalino), (d) bloques (20-50nm) que constituye una unidad de los anillos de crecimiento, (e) dobles hélices de amilopectina, que forman las láminas cristalinas de los bloques, (f)

nanocristales: otra representación de las laminillas cristalinas llamados nanocristales de almidón cuando están separados por hidrólisis ácida, (g) estructura molecular de amilopectina y (h) estructura molecular de amilosa (0,1 a 1nm). Le Corre y col., 2010.

Figura 3.1 Micrografías ópticas de los geles de almidón teñidos con iodo, para: a) 0.0%, b) 0.10%, c) 0.20% y d) 0.30% en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Figura 3.2 Fotografías de geles de almidón, efecto de sinéresis para geles de almidón con: a) 0.0%, b) 0.10%, c) 0.20% y d) 0.30% en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Figura 3.3 (a) La distribución de tamaño de partícula de los geles de almidón de maíz y (b) Tamaño de las partículas como función de la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Figura 3.4 (a) Espectros de Difracción de Rayos X, para geles de almidón de maíz. Picos característicos de Calcita CaCO_3 . (b) Porcentaje de cristalinidad de como función de la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Figura 3.5 (a) Espectro FT-IR, para geles de almidón, la banda de 1047cm^{-1} indicados con la flecha es sensible a los cambios de cristalinidad a corto plazo (b) Relación de absorbancia 1047/1022 como función de la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Figura 3.6 Curvas de Flujo hacia adelante y hacia atrás, para geles de almidón con: 0.0%, 0.10%, 0.20% y 0.30% en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Figura 3.7 Índice de Tixotropía como función de la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Figura 3.8 Barridos de Amplitud para geles de almidón con: 0.0%, 0.1%, 0.2% y 0.3% en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Figura 3.9 Módulos críticos como función de la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Figura 3.10 Deformación y desagregación causadas por el movimiento del reómetro en los geles de almidón de maíz.

Figura 3.11 (a) Voltamograma para geles de almidón y (b) Máxima Corriente como función de la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Figura 3.12 (a) Asociación de almidón a través del agua y (b) moléculas de hidróxido de calcio, los enlaces de H están presentados por puntos.

Figura 3.13 Imágenes sobre puestas de regiones 405nm, 488nm y 560nm, de microscopia confocal para geles, a) 0.5 y b) 4.0 % peso de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Figura 3.14 Micrografías ópticas de los geles de almidón teñidos con iodo para (a) 0.0, (b) 1.0, (c) y 2.0 (d) 4,0% en peso de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Figura 3.15 (a) La distribución de tamaño de partícula de los geles de almidón de maíz y (b) Tamaño de las partículas como función de la concentración de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Figura 3.16 (a) Patrones de difracción de rayos X, para los geles de almidón maíz y (b) porcentaje de cristalinidad estimado como función la concentración de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Figura 3.17 (a) Espectro FTIR de almidón de maíz con $\text{Al}(\text{OH})_3$. La banda a aproximadamente 1.047cm^{-1} , que se indica por la flecha, es sensible a los cambios de cristalinidad a corto plazo. (B) Relación de absorbencia 1047/1022 en función del $\text{Al}(\text{OH})_3$ concentración.

Figura 3.18 Curvas de flujo a) Hacia adelante y hacia atrás, para los geles de almidón y $\text{Al}(\text{OH})_3$ y b) Grado de tixotropía como función de $\text{Al}(\text{OH})_3$ concentración.

Figura 3.19 Módulos de (a) almacenamiento (G') y pérdida (G''), del almidón con $\text{Al}(\text{OH})_3$. (B) módulos de almacenamiento y pérdida en la región lineal como función de la concentración de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Figura 3.20 (a) Voltamogramas de almidón de maíz con $\text{Al}(\text{OH})_3$ y (b) Corriente máxima en función de la concentración de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Capítulo 1

Revisión bibliográfica y Planteamiento del problema

En este capítulo se recopila información acerca de la evaluación competitiva del almidón en el mercado, ya que cada vez se requiere mayor conocimiento de la estructura y comportamiento ante modificaciones químicas, sobre el almidón y sus derivados como materia prima, la información se refiere a:

- ❖ La importancia del almidón de maíz y el desarrollo en la industrias alimentarias y no alimentarias
- ❖ El entendimiento de la relación entre la estructura molecular y el comportamiento físico.
- ❖ Las Modificaciones químicas y su importancia a nivel de la microestructura.

1.1 PREFACIO

El almidón, es el principal polisacárido de almacenamiento de las plantas, sus principales fuentes son cereales, tubérculos y raíces. Es una mezcla polimérica de moléculas α -D-glucano esencialmente lineales y/o ramificadas. A pesar de ser la principal reserva de energía (*Buléon, Veronese y Putaux, 2007*), el 90 % de la

producción de almidón proviene de los cereales (*Tetlow, 2006*). El almidón de maíz representa cerca del 80% de la producción mundial de almidón, seguido de los almidones de trigo (>8%), papa (>5%) y el correspondiente de cassava o yuca comparten el resto de la producción (*Starch Technology, 2016*). Almidones tales como arroz, cebada, avena, papa dulce, sagú, etc., también contribuyen a la producción de almidón mundial en pequeñas cantidades.

En la Tabla 1.1, se muestra las aplicaciones del almidón y sus derivados en las diferentes industrias, el propósito y tipo de almidón empleado. Actualmente, los almidones son modificados por diferentes medios, para producir almidones con propiedades funcionales mejoradas, en las industrias alimentaria (54%) y no alimentaria (46%).

Tabla 1.1 Aplicaciones de almidón y derivados de almidón en las industrias alimentarias y no alimentarias

Tipo de Industria	Propósito	Tipo de almidón
Comida	Espesante, estabilizador, aglutinante, retención de humedad, sustituto de grasa, adhesivo, esmalte	Almidones modificados y nativos, malto dextrinas, de alta fructosa, jarabes
Bebida	Refrescos, cerveza, alcohol, café instantáneo	Edulcorantes
Confitería	Helados, caramelos, gomas, malvaviscos, mermeladas	Almidón, maltodextrinas, jarabes de maltosa
Adhesivo	Sellador de cajas, laminado, tubo de enrollamiento, tablero corrugado	Almidón, dextrinas
Papel y cartón	Aditivos en la parte húmeda, pulverización, recubrimiento superficial,	Nativo, catiónico e hidroxietilalmidones

	revestimiento	
Textil	Tamaño, acabado, impresión, resistencia al fuego	Nativo y almidones modificados
Cosméticos	Emulsificantes, humectantes, activadores faciales	Almidón, ésteres de sorbitan
Detergentes	Surfactantes, constructores, activadores de blanqueo	Derivados de sacarosa
Farmacéutica	Diluyentes, aglutinantes, encapsulaciones de la sustancia activa	Almidón, maltosa y ciclodextrinas, glucosa, jarabes, polioles
Bioquímica	Ácidos orgánicos, aminoácidos, polímeros, polioles, enzimas, alcoholes, antibióticos	Almidón hidrolizado
Otro	Cerámicos, carbón, tratamiento de agua, yeso, fibra mineral	Nativos y almidones modificados

Adaptado de: Zhou, 2003

Los almidones y sus derivados han mostrado una demanda creciente en la industria, ya que es un recurso renovable y de recursos biodegradables, abundante, respetuoso del medio ambiente, costo competitivo y versátil, con diversas modificaciones físico-químicas. Para mejorar las propiedades de almidones nativos y hacer derivados de éste, es necesario comprender su estructura y conformación, tema que se abordará en la siguiente sección.

1.2 ESTRUCTURA DEL GRÁNULO DE ALMIDÓN

Al respecto de la estructura del almidón han surgido muchas investigaciones y especulaciones debido a muchas variables: la fuente botánica, la cristalinidad y/o el tipo de modificación química o física a la que sea sometido. El almidón está constituido por dos polímeros organizados en un gránulo. El almidón debe gran parte de su funcionalidad a los dos principales componentes de hidratos de carbono de alto peso molecular, amilosa y amilopectina, así como a la organización física de estas macromoléculas en su estructura granular (*Paredes-López y col., 1994*).

Los gránulos de almidón muestran diferentes formas, tamaños y morfología (*Jane, Kasemsuwan, Leas, Zobel, y Robyt, 1994; Lynn y Stark, 1992*). Diferentes tipos de formas tales como lenticular/ovalado, redondo/esférica, poligonal, disco elipsoide truncado, e irregular. El almidón se encuentra en la naturaleza con tamaños que varían de 1 a 100 μm de diámetro. En la sección A1 se encuentran diferentes formas, tamaños, para diferentes gránulos de almidón provenientes de cereales, raíces y tubérculos. Los gránulos de almidón nativos tienen una estructura semi-cristalina y muestran una cruz de Malta que se puede observar bajo microscopio de luz polarizada (*Hibi, Matsumoto, y Hagiwara, 1993*). Otra propiedad de los gránulos de almidón semi-cristalinos es que no son solubles en agua a temperatura ambiente.

Como se mencionó antes, el almidón debe gran parte de su funcionalidad a los dos principales componentes amilosa y amilopectina. Estos dos polímeros poseen dos tipos de enlaces $\alpha\text{-D-(1-4)}$ y para los puntos de ramificación en $\alpha\text{-D-(1-6)}$ (*Lineback, 1986*). La organización física de estas macromoléculas en la estructura granular del almidón es de gran relevancia y se discutirán en la siguiente sección.

1.2-1 COMPONENTES DEL ALMIDÓN

Entre el 98-99% en peso de gránulos de almidón están constituidos por amilosa y amilopectina teniendo diferentes estructuras y propiedades. La amilopectina es el componente principal de la mayoría de los almidones, con un contenido cercano al 75%. Por otra parte, para almidones cerosos “waxy¹” el contenido de amilopectina es cerca de 100% (*Lansky, Kooi, y Schoch 1949*).

En la Fig.1.1 se muestra la estructura ramificada de amilopectina con ca. 95% de los enlaces son α -(1,4) y ca. 5% enlaces α -(1,6). Es uno de los polímeros más grandes en la naturaleza con un peso molecular ca. 10^7 a 10^9 gramos mol^{-1} (*Biliaderis, 1991*). El grado de polimerización (GP) está dentro del rango de 9,600 a 15,900, pero comprende tres especies principales, de GP (1) 13,400 a 26,500, (2) 4,400 a 8,400, y (3) 700 a 2,100 (*Hanashiro, Tagawa, Shibahara, Iwata, y Takeda, 2002*). La forma y la estructura de amilopectina varían según el origen botánico (*Takeda, Guan, y Preiss, 1993*).

Son unidades relativamente cortas y no hay mucha variación con respecto a las longitudes de las cadenas ramificadas y los puntos de ramificación, siendo de ca. 18 a 25 unidades promedio para los almidones normales (*Wang y White, 1994*), pero de ca. 19 a 31 unidades de largo para almidones ricos en amilosa.

¹ Almidón constituido por 100% de amilopectina

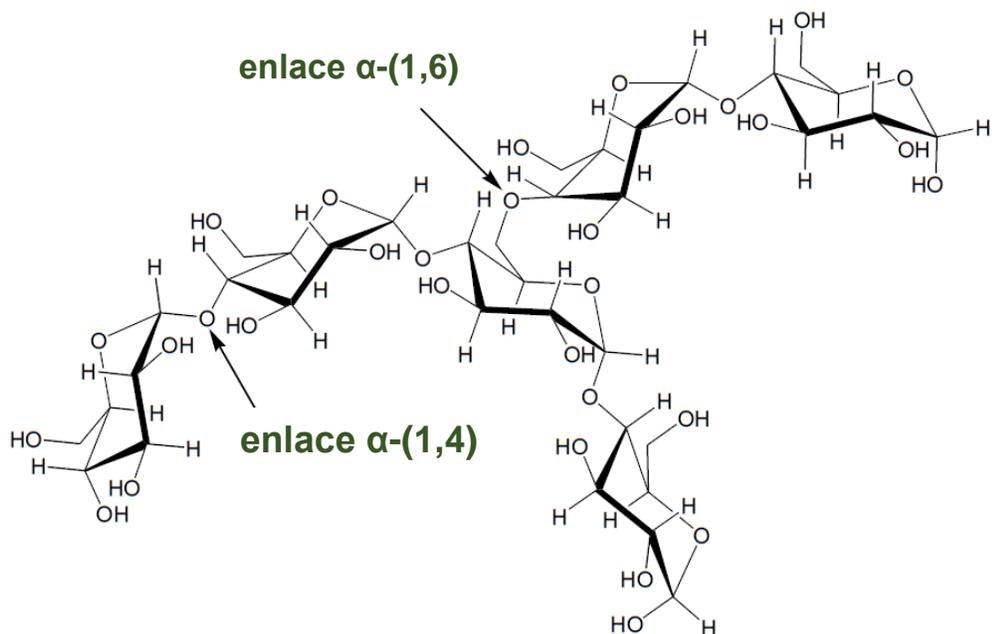


Figura 1.1 estructura de amilopectina

Las cadenas individuales pueden clasificarse específicamente en términos de longitud, y en consecuencia, su posición dentro de la molécula de amilopectina (*Hizukuri, 1986*). En la Fig. 1.2 se observan tres tipos de cadenas, haciendo referencia como cadenas "A", "B" y "C" Dichas cadenas dependen de la longitud de cadena y sus terminales de reducción y no-reducción, en consecuencia, el número de grupos que se cruzan a través de, cadenas B se conocen como "B1"- "B3" (de uno a tres grupos). Las cadenas A son para almidones tipo-A, este tipo están más protegidas de la hidrólisis ácida que para los almidones tipo-B. Esto sugiere una distribución más dispersa en los puntos de ramificación para los almidones tipo-A (*Jane, Wong y McPherson, 1997*). Una relación entre la distribución y la longitud de cadena ramificada para las grandes fracciones de gránulos de trigo, cebada, triticale² cambia. Es decir, la presencia de una mayor proporción de cadenas B2 y una menor proporción de cadenas A y B1 genera gránulos más grandes en comparación que sus homólogos estructurales (*Ao y Jane, 2007*).

² Grano híbrido producido por el cruce del trigo y el centeno

Además de las diferencias en la distribución de longitudes de cadena, la amilopectina mostró diferentes segmentos internos, tales como la longitud de clúster interno y los segmentos inter-bloque (*Bertoft, Pyacokwan, Chatakanonda, y Sriroth, 2008*).

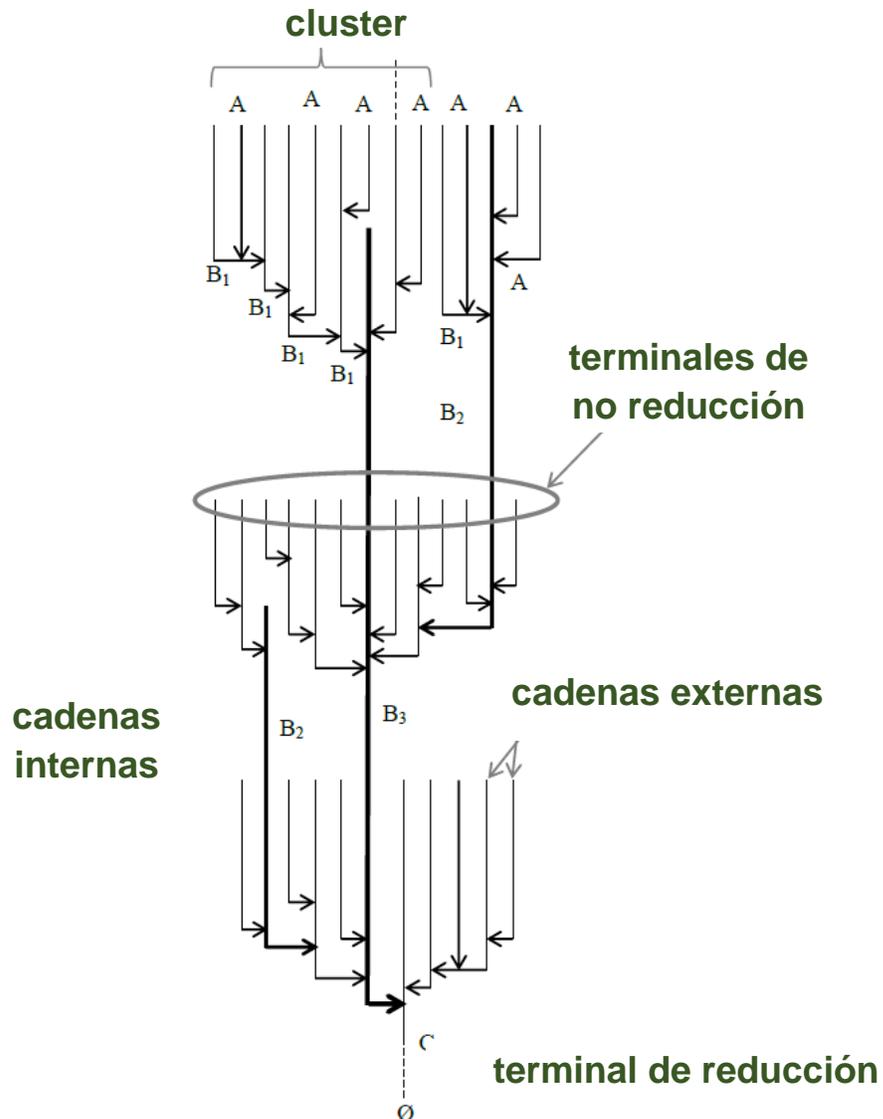


Figura 1.2 Modelo del clúster de las cadenas de amilopectina (adaptado de Hizukuri, 1986).

El otro principal componente del almidón es la amilosa, la amilosa es un α -glucano lineal relativamente largo con pocas ramificaciones, que contiene alrededor de 99% de enlaces α -(1 \rightarrow 4) (Fig. 1.3) y hasta 1% de enlaces α -(1 \rightarrow 6) y que difieren en tamaño y estructura, dependiendo de la fuente biológica. Tienen un peso molecular de ca. $1 \times 10^5 - 1 \times 10^6$ gramos mol^{-1} (Buleon, Colonna, Planchot, y Ball, 1998; Mua y Jackson, 1997), y un grado de polimerización (GP) de 100 a 10,000 unidades de monómero con cerca de 9 a 20 puntos de ramificación y de 3 a 11 cadenas por molécula (Blazek, 2008). Cada cadena contiene ca. 200 a 700 glucosas residuales equivalentes a un peso molecular 32,400 a 113,400 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

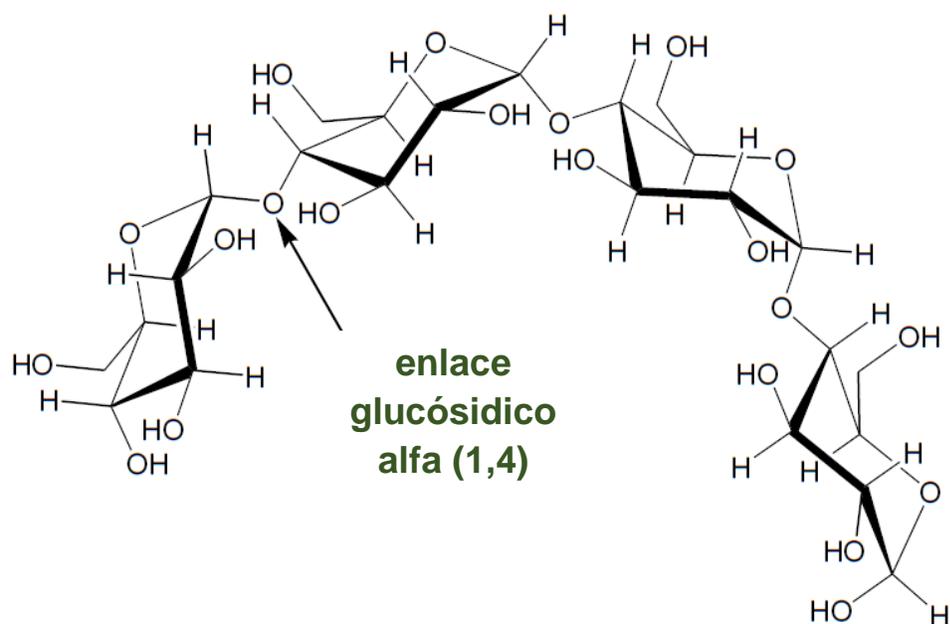


Figura 1.3 Representación de la estructura de amilosa.

La amilosa tiene la capacidad única para formar complejos con forma helicoidal con varios agentes complejantes orgánicos e inorgánicos tales como lípidos, yodo, dimetilsulfóxido, compuestos de sabor³ y alcoholes alifáticos (Arvisenet, Le Bail, Voilley, y Cayot, 2002; Tang, Ando, Watanbe, Takeda, y Mitsunaga, 2001). Estos agentes complejantes inducen la formación de hélices de amilosa con un pliegue de 0.805nm, también conocido como V-amilosa.

³ Los cationes causan sabor salado y los aniones lo inhiben

Una sola cadena de amilosa puede formar una hélice grande con cavidad hidrófoba como se observa en la Fig. 1.4, donde la parte alifática de estos agentes complejados pueden ser unidades relativamente cortas y no hay mucha variación con respecto a las longitudes de las cadenas ramificadas. Los puntos de ramificación son de ca. 18 a 25 unidades promedio para los almidones normales (*Wang y White, 1994*), pero de ca. 19 a 31 unidades de largo para almidones ricos en amilosa. El número de ligandos está determinado por la cantidad de glucosas residuales presentes, después de la hidrólisis (*Bulèon, Colnna, Planchot y Ball, 1998; Morrison, Law, y Snape, 1993; Takahashi, Kumano, y Nishikawa, 2004*).

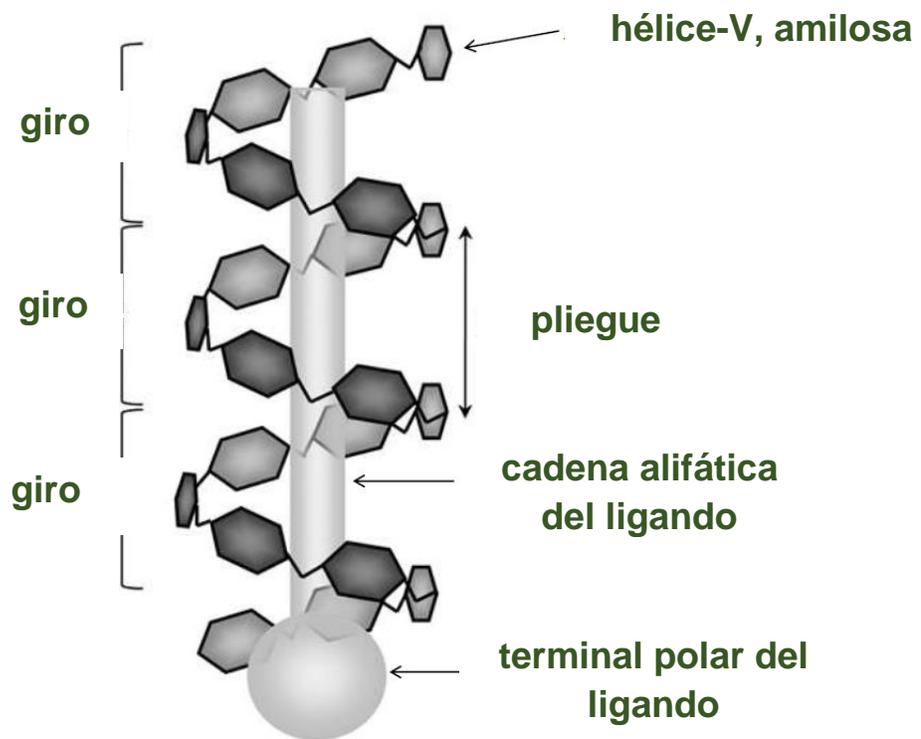


Figura 1.4 Complejo de la inclusión de los ligandos de amilosa (Putsey y col., 2010).

La hélice V, es una cadena de amilosa que se enrolla, y da lugar a una cavidad hidrófoba, donde la parte alifática de estos agentes complejantes se sitúan dentro de la hélice. El tamaño del ligando se determinó por ca. 6~8 residuos de glucosil (*Snape,*

Morrison, Maroto-Valer, Karkalas, y Pethrick, 1998). La formación del complejo de inclusión de amilosa-lípido depende de la temperatura, pH y la fuerza iónica del sistema. En contraste, la hélice V se forma de manera natural (*Morrison, 1995; Morrison, Law, y, Snape, 1993*), así como artificialmente durante el procesamiento térmico de gelificación (*Tufvesson, Wahlgren, y Eliasson, 2003*). La presencia de la hélice V en almidones como: nativo de cebada, trigo, maíz, arroz y avena se ha observado que el complejo amilosa-lípido. Este suele ser amorfo para almidones nativos y probablemente, en la mayoría de los almidones provenientes de cereales se disocian durante el calentamiento en presencia de agua entre 94-100°C.

La amilosa influye en la formación de aglomerados, presentes en la superficie de la matriz del almidón, resultando en mayores distribuciones de tamaño de partícula, geles más capacitivos y resistivos.

1.2-2 ESTRUCTURA GRANULAR A DIFERENTES ESCALAS

Los gránulos de almidón muestran muchas formas, incluyendo esférica, poligonal, oval, de disco, riñón y formas alargadas, y varían en tamaño, con diámetros que van desde un nivel submicrométrico hasta más de 100 micras (*Jane, Kasemsuwan, Leas, Zobel, y Robyt, 1994*). Según las reglas de la cristalografía, patrones geométricos tridimensionales regulares interactúan con ondas electromagnéticas de longitud de onda corta (rayos X) para dar un patrón de difracción característico. Por lo tanto, la difracción de rayos X representa una técnica muy útil para estudiar la organización cristalográfica dentro de los gránulos de almidón y, a menudo se complementa con microscopía electrónica de barrido (SEM) y por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Más recientemente, la microscopía de fuerza atómica (AFM) se ha convertido en una herramienta importante para estudios estructurales. Estas técnicas han alcanzado un

alto nivel de sofisticación y los instrumentos modernos proporcionan información detallada.

Difracción de rayos tipo (WAXS) y (SAXS) se utilizan en paralelo para revelar la estructura del gránulo y la cuantificación de la cristalinidad y formas polimórficas o laminados cristalinos, (*Tester, 1997*). Los gránulos de almidón semicristalinos no son solubles en agua a temperatura ambiente y se aíslan fácilmente de la fuente biológica. Por lo tanto, el almidón está disponible como uno de los materiales más económicos en las industrias alimentarias y no-alimentarias.

Aunque los componentes macromoleculares de gránulos de almidón contienen sólo un tipo de residuo de glucosa y dos tipos de enlaces químicos, la biosíntesis del gránulo de almidón resulta más compleja de lo que parece (*Buleon, Colonna, Planchot, y Ball, 1998*).

1.3 ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA DEL ALMIDÓN

Los gránulos de almidón de las plantas contienen zonas alternadas de material semi-cristalino y material amorfo, conocido como anillos de crecimiento (*Jenkins y col., 1994*). En la Fig.1.5 se representa el crecimiento periódico de los gránulos de almidón (*Buttrose, 1960; French, 1984*). Estos anillos de crecimiento se han observado mediante el microscopio óptico, confocal, microscopios de transmisión (TEM) de barrido (SEM) y de fuerza atómica (AFM). El número y tamaño de los anillos de crecimiento se ven influenciados por el genotipo del gránulo de almidón (*Li y col., 2003*), en el Apéndice A1, se puede observar diferentes estructuras del almidón. Los anillos de crecimiento se acercan hacia la periferia del gránulo (*Baker y col, 2001; Lemke y col., 2004; Li y col., 2003; Ridout y col., 2003*) y con el aumento de contenido de amilosa (*Li y col., 2003*). El

anillo de crecimiento amorfo, contiene más agua que el anillo de crecimiento semi-cristalino, con un espesor de 2-5 nm y para el espesor de crecimiento semi-cristalino es de 5-6 nm (Cameron y Donald, 1992).

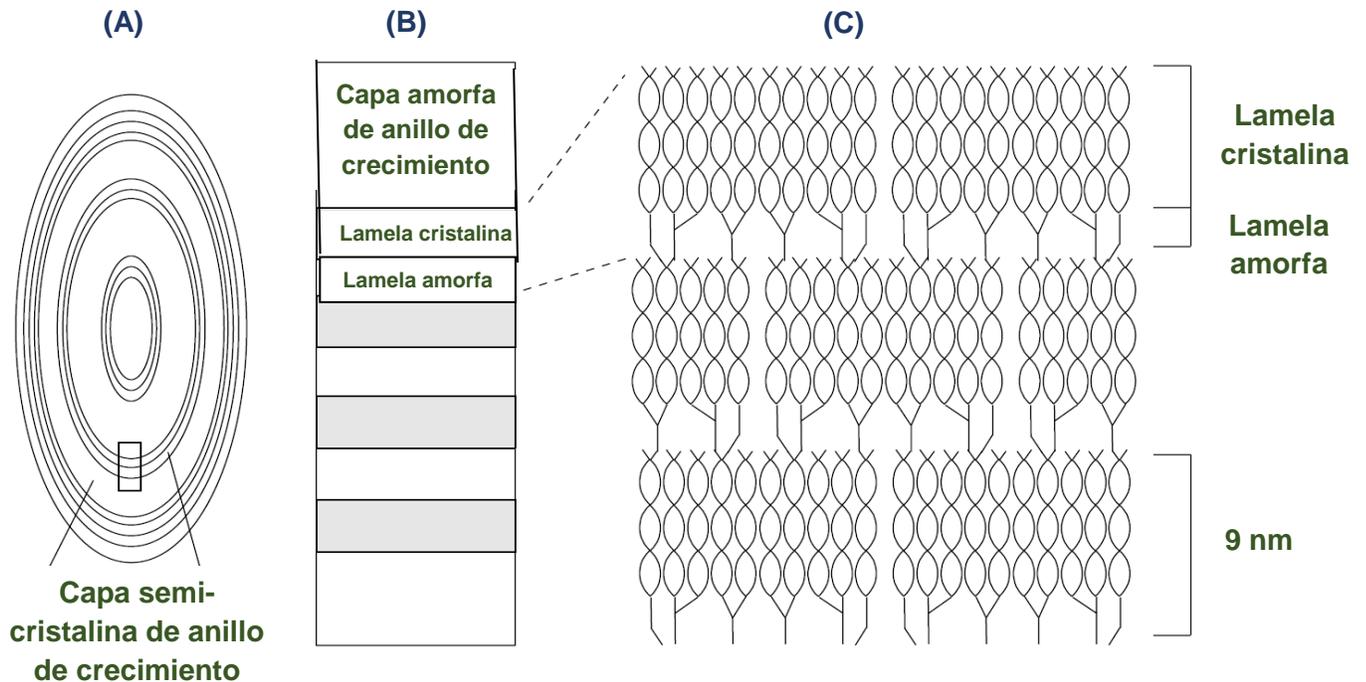


Figura 1.5 Estructura interna del gránulo de almidón que muestra la alternancia de anillos de crecimientos amorfos y semicristalinos. (A) Las capas de láminas semi-cristalinas están separados por anillos de crecimiento amorfo; (B) una vista ampliada de uno de las capas, mostrando que se compone de cristalino y amorfo laminillas alternas; (C) Las laminillas cristalinas comprenden regiones de hélices dobles alineados formados a partir de ramas de amilopectina. Las láminas son amorfas, donde los puntos de ramificación de amilopectina ubicados (Adaptado de Donald, Waigh, Jenkins, Gidley, Debet, y Smith, 1997).

Las dobles hélices dentro del tipo-A y tipo-B forman estructuras polimórficas⁴, siendo esencialmente idénticas con respecto a la estructura helicoidal (*Gidley, 1987; Imberty y col., 1991*). Sin embargo, el empaque y/o embalaje de estas dobles hélices dentro de la estructura polimórfica de tipo-A (cristalina) es relativamente compacto, con baja proporción de agua estructural, mientras que la de tipo-B forma pequeños cristales. Las dobles hélices están más relajadas, creando una estructura más abierta y contienen un núcleo helicoidal más hidratado (Fig. 1.6). El factor que más influye en el patrón y la longitud de las cadenas de amilopectina, que son más cortos en los almidones de tipo-A. Tanto amilosa y amilopectina pueden formar estructuras cristalinas. Se supone que los puntos de ramificación de amilopectina favorecen la formación de la hélice. Sin embargo, las estructuras cristalinas presentes en los gránulos de almidón nativos son probablemente principalmente amilopectina probablemente debido a la maceración de gránulos de almidón en agua y la amilosa lixiviada, dejando tanto la amilopectina y el porcentaje de cristalinidad intacta (*Annison y Topping, 1994*). Además, de la longitud de cadena, otros numerosos factores son conocidos por influir en el tipo de cristalinidad de almidones: la temperatura, la concentración de almidón, sales y moléculas orgánicas (*Gidley, 1987*).

⁴ Formas cristalinas con distintas propiedades físico-químicas diferentes

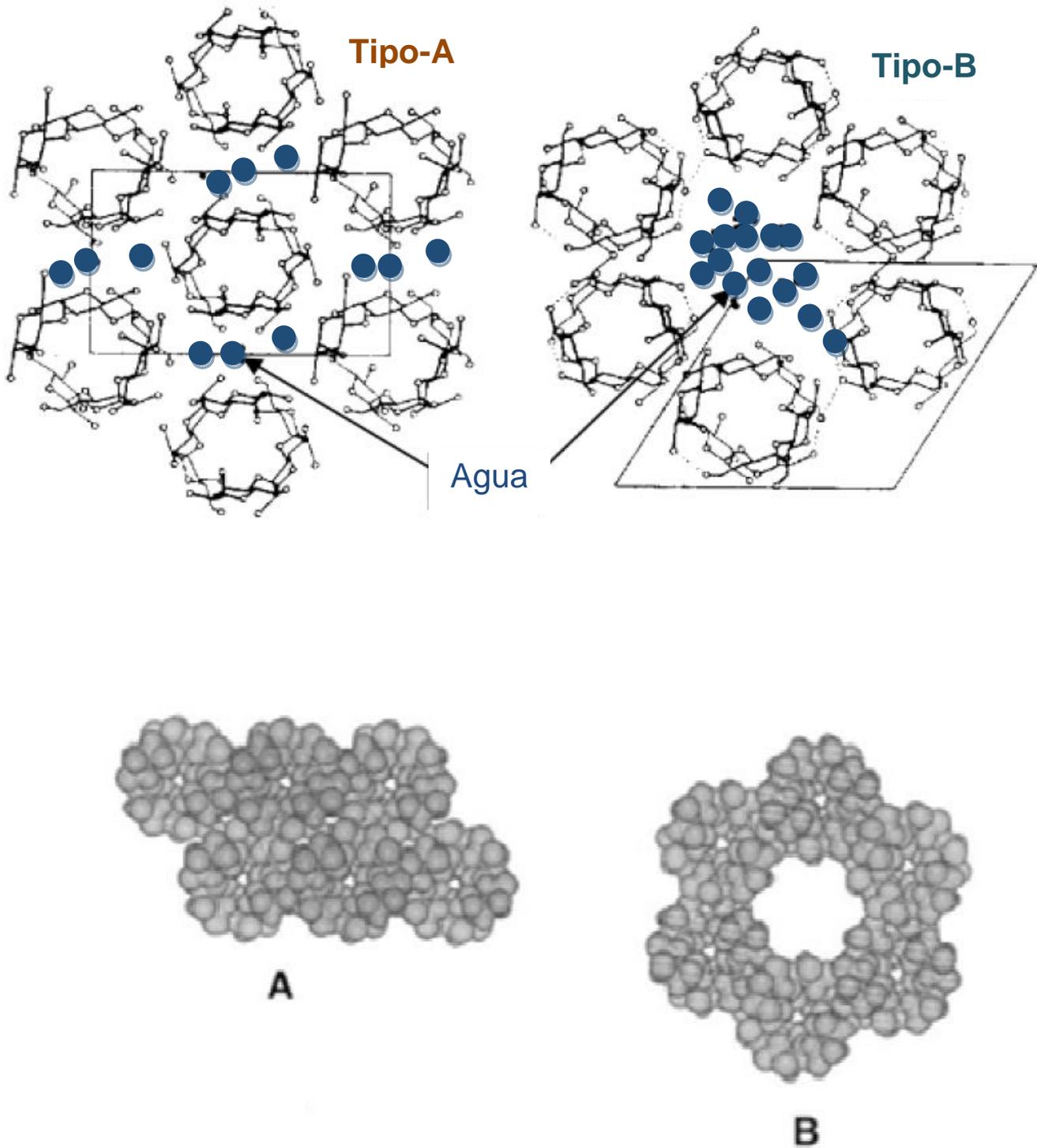


Figura 1.6 Cristalinidad tipo-A y tipo-B polimorfa de amilosa. Adaptado de Sarko y Wu, 1978; Annison y Topping, 1994.

Gallant y col., (1997), propusieron otra estructura del gránulo de almidón con un modelo presentado en la Fig. 1.6, donde aparecen anillos de crecimiento, compuestos de estructuras en forma ovalada llamados "bloques". Estos se encuentran apilados uno encima del otro, con tamaños que van desde 20 hasta 500nm de diámetro, dependiendo del origen del almidón y ubicación en el gránulo. De acuerdo con este modelo, los bloques están hechos con laminillas alternadas cristalina y amorfas, respectivamente, en una matriz del tipo amorfo. Este modelo se apoya en estudios de microscopía de fuerza atómica (*Baker y col., 2001; Baldwin y col., 1998; Juszczak, Fortuna, y Krok, 2003; Ohtani y col., 2000; Ridout y col., 2004; Szymońska y Krok, 2003*), implicando que estas estructuras empaquetadas continuas se repiten en todo el gránulo de almidón.

Por otra parte, en la Fig.1.7. estructuras tipo-A están más estrechamente empaquetadas respecto a estructuras tipo-B, lo que resulta que el agua está atrapada entre cada estructura de doble hélice, mientras las estructuras tipo-B son más abiertas y el agua se encuentra en la cavidad central formada por dobles hélices, implicando un mayor grado de sinéresis como se muestra en la Fig.1.7.

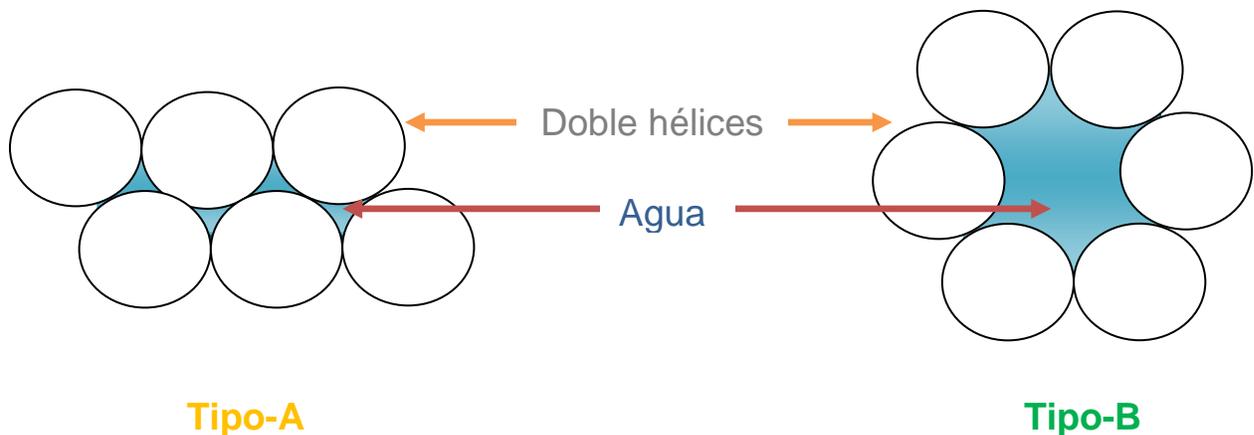


Figura 1.7 Empaquetamiento de doble hélices de acuerdo al tipo de cristalización

El almidón tipo-B es más amorfo que el almidón tipo-A, posiblemente debido a que, la estructura isótropa se forma sobre la gelatinización en el estado intermedio, mientras que para el almidón de tipo-A esto tiene lugar durante la fase nemática (Waigh y col., 2000; Pikus, 2005).

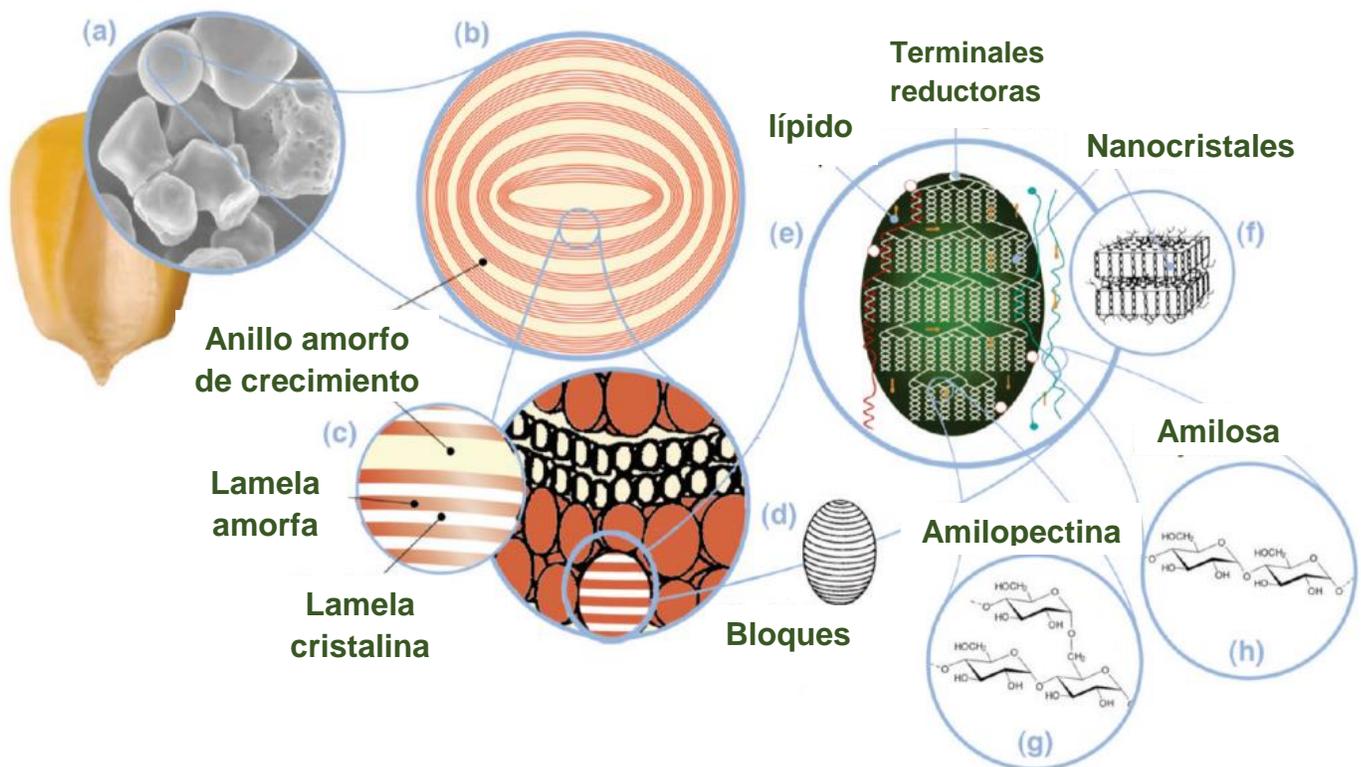


Figura 1.8 Estructura del almidón a múltiples escalas: (a) granulos de almidón de maíz (30 μm), (b) anillos de crecimiento amorfos y semicristalinos (120-500 nm), (c) laminillas amorfas y cristalinas (9 nm), (zona ampliada del anillo de crecimiento semicristalino), (d) bloques (20-50 nm) que constituye una unidad de los anillos de crecimiento, (e) dobles hélices de amilopectina, que forman las láminas cristalinas de los bloques, (f) nanocristales: otra representación de las laminillas cristalinas llamados nanocristales de almidón cuando están separados por hidrólisis ácida, (g) estructura molecular de amilopectina y (h) estructura molecular de amilosa (0,1 a 1nm). Le Corre y col., 2010.

1.4 FUNCIONALIDAD DEL ALMIDÓN

El almidón se emplea en diferentes industrias, sin embargo, las diferentes fuentes botánicas e incluso las diferentes variedades de extracción, ofrecen una gama de propiedades funcionales incluso antes de la modificación. Explorar la funcionalidad de los almidones nativos representa varias ventajas potenciales.

El almidón se consume en las dietas normales, y el efecto del tratamiento sobre la estructura de almidón en el alimento puede variar considerablemente, afectando a la digestión de éste y por lo tanto, su valor nutritivo (*Annison y Topping, 1994*). El procesamiento es casi invariable implicando la aplicación de calor y/u otros métodos durante distintos períodos de tiempo. Este proceso altera el gránulo de almidón, lo que conduce a la ruptura de las formas cristalinas de almidón, modificando sus propiedades organolépticas⁵.

1.4-1 GELATINIZACIÓN

Cuando los alimentos que contienen almidón se calientan con bajos niveles de humedad, las estructuras cristalinas dentro del gránulo de almidón se pierden (aunque el gránulo en sí puede conservar su forma). Este desorden se conoce como fusión y se produce a temperaturas que varían con el contenido de humedad y con el origen del almidón. En condiciones 100-120°C y con 20% de humedad. El almidón se calienta y los gránulos de almidón se hinchan, la amilosa que contiene los conglomerados de amilopectina se abren y la organización cristalina en el almidón se descompone para formar regiones amorfas.

Este desorden molecular se llama gelatinización y se manifiesta por cambios irreversibles en sus propiedades físico-químicas, incluyendo hinchazón granular, fusión

⁵ *características físicas del almidón percibidas por los sentidos: como sabor, textura, olor y color*

de los cristales pequeños del almidón, esto conlleva una pérdida de birrefringencia⁶ y modifica la solubilización del almidón. Este fenómeno endotérmico se observa más comúnmente mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Se han propuesto varios mecanismos de gelatinización con el fin de interpretar los cambios observados durante el calentamiento de los gránulos de almidón bajo condiciones de agua en exceso. *Donovan (1979)*, sugiere un proceso de interrupción del gránulo de almidón, llamado “hinchamiento impulsado”, en el que se piensa que las interacciones almidón-agua comienzan principalmente en las regiones amorfas del gránulo y la disminución del orden cristalino. *Jenkins y col., (1994)*, propusieron que el agua entra primero a los anillos de crecimiento amorfos, haciendo que estas regiones se hinchen. Después de que una cantidad significativa de agua entra en las regiones amorfas, una gran cantidad de hinchamiento se produce, proporcionando el estrés suficiente. A través, de la conectividad entre las moléculas del anillo de crecimiento de la región amorfa las láminas semi-cristalinas, provocan la interrupción de cristales de almidón, provocando una pérdida de cristalinidad. Un modelo reciente de la gelatinización del almidón se ha propuesto con un enfoque líquido-cristalino, teniendo en cuenta que las moléculas de amilopectina son un polímero líquido-cristalino de cadena lateral (*Waigh y col., 2000*).

Otro aspecto del mecanismo de gelatinización es considerar la pérdida estructural durante la gelatinización. Durante la interrupción cristalina se produce antes o después del desorden de dobles hélices (*Colonna y Mercier, 1985*), aunque estudios recientes sugieren que tanto la doble hélice y la estructura cristalina se pierden simultáneamente durante el calentamiento.

⁶ propiedad óptica del almidón que posee doble índice de refracción

1.4-2 RETROGRADACIÓN

Los almidones gelatinizados se digieren más rápidamente que los crudos. La digestibilidad de los almidones gelatinizados se ha atribuido a la hinchazón y ruptura de los gránulos de almidón, facilitando el acceso del agua para efectuar la hidrólisis. Los geles hidrolizados de almidón son inestables, y forman pequeños cristales a temperaturas frías. Los resultados de retrogradación o reasociación de las regiones lineales de los polímeros para formar pequeños cristales insolubles que contienen segmentos lineales cortos, enlazados a unidades de glucosa α -(1 \rightarrow 4) (*Gidley y col., 1995*). La retrogradación puede tomar varias horas (almidones de alto contenido de amilosa) a varios días (almidones de alto contenido de amilopectina). Este proceso de fraccionamiento se debe, principalmente a que la amilosa retrogradada se convierte parcial o totalmente resistente al hidrólisis amilolítica, dándole el nombre de almidones resistentes (*Eerlingen y col, 1993; Sievert y Pomerantz, 1989*).

Durante la retrogradación, los geles de almidón están en estado meta-estable de no-equilibrio. Esto genera transformaciones estructurales durante su almacenamiento, tendiendo a reasociarse, dando paso a la formación de cristales y esto va acompañado de un gradual incremento en la rigidez y liberación del solvente (agua), llamado sinéresis. Se considera a este proceso como retrogradación responsable de la textura, longevidad, aceptabilidad (evaluación sensorial) y digestibilidad de productos de la industria alimentaria y no alimentaria que contiene almidón.

Generalizando la retrogradación, se puede separar en dos etapas y/o procesos:

- (a) La gelificación de las moléculas de amilosa lixiviadas durante la gelatinización.
- (b) La recristalización de la amilopectina.

Durante el enfriamiento las moléculas de amilosa se reorganizan fuera del gránulo de almidón rodeando los conglomerados de amilopectina, debido a que hay menos energía disponible para mantener separadas las moléculas solubilizadas. Su reorganización les lleva a formar estructuras tipo-V y zonas de dobles hélices que presentan cristalinidad tipo-B. Estas estructuras actúan como centros de nucleación que posteriormente van creciendo. Se considera que la recristalización de la amilopectina se debe principalmente a la asociación de sus cadenas exteriores y se lleva a cabo de manera mucho más lenta que la retrogradación de amilosa, por lo que se considera predominante en el proceso de endurecimiento del pan y la tortilla, por ejemplo, que ocurren aun después de que el producto ya está frío.

En general, existe una relación negativa entre el contenido de amilosa de un almidón y la temperatura mínima de gelatinización (*Fredriksson y col., 1998*). Para los almidones ricos en amilosa (almidón de maíz) se requieren temperaturas y presiones más altas que para almidones con alto contenido de amilopectina (waxy) que se gelatinizan (*Colonna y Mercier, 1985*). Por lo tanto, almidones ricos en amilosa son intrínsecamente más resistentes que los almidones con alto contenido de amilopectina siendo retrógrados más fácilmente. El procesamiento de almidón en autoclave y enfriamiento aumenta la cantidad de almidón resistente y retarda la digestión del almidón (*Aparicio-Saguilán y col, 2005*).

El procesamiento de almidones conlleva dos tratamientos: tratamiento químico y tratamiento físico. En este trabajo abordamos el procesamiento químico, ya que es de gran relevancia en la industria así como de las primeras técnicas de procesamiento del almidón.

1.5 TÉCNICAS QUÍMICAS

Los estudios de las modificaciones de almidón 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 se estudiaron inicialmente a través de técnicas de difracción de rayos X (DRX) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las muestras tratadas térmicamente presentaron un patrón de difracción de rayos X que corresponde a un material amorfo y el perfil DSC no mostró picos. Esto indicó que el fenómeno de gelatinización ya sucedió durante la fase de producción (Biliaderis y col. 1986).

Actualmente hay una gran discusión en la forma en la que se realiza esta transición. Inicialmente, se proponen 6 etapas que agrupan los cambios físicos del almidón durante la gelatinización (Zobel, 1988). No obstante, 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, la lixiviación de la amilosa debido al aumento de la temperatura y a la disrupción de las cadenas de amilopectina (Peng y col. 2007).

Las principales razones por las que se modifican los almidones se presentan a continuación (BeMiller, 1997).

- ❖ Para modificar las características de cocción
- ❖ Para reducir la retrogradación
- ❖ Para disminuir la tendencia de gelificación de pastas
- ❖ Para aumentar la estabilidad de congelación-descongelación de las pastas
- ❖ Para disminuir la sinéresis del gel

- ❖ Para mejorar la pasta y/o claridad de gel y brillo (*Bello-Pérez, L.A. y Paredes-López, O. 1996*)
- ❖ Para mejorar la pasta y/o la textura de gel
- ❖ Para mejorar la formación de la bio-películas
- ❖ Para mejorar la adherencia
- ❖ Para agregar grupos hidrófobos (para estabilización de emulsiones)

La modificación química implica la introducción de grupos funcionales en el almidón, lo que produce propiedades físico-químicas diferentes. Tales modificaciones de almidones cambian profundamente las composiciones, la gelatinización, retrogradación, comportamiento y funcionalidad. La funcionalidad puede ser lograda englobando dos grandes áreas de modificación de almidones: modificación física y modificación química (MQ). La velocidad y eficiencia de la MQ depende del tipo de reactivo, el origen botánico del almidón y del tamaño y la estructura de sus gránulos (*Huber y BeMiller, 2001*). Esto también incluye la estructura de la superficie de los gránulos de almidón, que abarca la superficie exterior e interior, en función de los poros y canales, conduciendo al desarrollo de la llamada superficie específica (*Juszczak, 2003*). Los canales que se abren al exterior de gránulos proporcionan una superficie con mayor accesibilidad mediante reactivos químicos, y proporcionan un acceso más fácil por los reactivos al interior del gránulo. Sin embargo, el reactivo puede difundirse a través de la superficie externa de la matriz del gránulo en ausencia de canales (*BeMiller, 1997*). Aunque los almidones de diversas fuentes exhiben similitudes estructurales fundamentales, difieren en los detalles específicos de su microestructura. Estas diferencias estructurales tienen el potencial de afectar el proceso de modificación química (*Huber y BeMiller, 2001*).

Dicho de otra manera, la MQ radica en la introducción de grupos funcionales en las moléculas que lo componen, generando propiedades físico-químicas diferentes. Tales diferencias cambian la gelatinización, retrogradación y demás características. La

modificación química tiene por objeto facilitar enlaces intra- e inter-moleculares (*Ashogbon y Akintayo, 2014*). La degradación alcalina es un ejemplo claro de una modificación química del almidón, representado por un proceso de remoción de remanentes del almidón debido a la eliminación de oxo-glicosil-anión (glicosiloxi-anión) que inicia en el extremo reductor y procede a través de las cadenas de D-glucosa, liberando moléculas de sacarinato a las que pueden estar unidos, impactando en la microestructura del almidón.

La microestructura obtenida por modificaciones químicas depende, entre otras cosas, de la fuente de almidón, las condiciones de reacción (reactante concentración, pH, tiempo de reacción, y el catalizador), tipo de sustituyente, el grado de sustitución, y la distribución de los sustituyentes en la molécula de almidón (*Ashogbon y Akintayo, 2014*).

Cada almidón es único y el reconocimiento de este hecho ofrece oportunidades para nuevos productos y cada almidón necesita ser modificado para aumentar su utilidad y valor, pero es poco probable que los nuevos derivados o grados de sustitución sean permitidos. Cuatro posibilidades para el desarrollo de nuevos productos de almidón modificado, excepto los productos modificados físicamente, son muy importantes:

- (a) Control de los sitios de reacción dentro de los gránulos.
- (b) Control de los sitios de reacción de moléculas.
- (c) Las nuevas fuentes de almidón comerciales.
- (d) La modificación biológica de almidones comerciales existentes.

1.5-1 DEGRADACIÓN ALCALINA

El estudio de la degradación alcalina de geles de almidón debe ser abordado en tres direcciones:

- (a) El efecto de las reacciones de condensación que desorganizan el gránulo de almidón maíz.
- (b) Hidrólisis de cada uno de los componentes de almidones (amilosa y amilopectina)
- (c) Fuerzas iónicas debidas a la presencia de iones metálicos, que generan geles más reticulados

La velocidad de degradación de amilosa α -D-(1-4) del enlace glucosídico es mayor y más susceptible a hidrolizarse que el enlace glucosido de amilopectina α -D-(1-6) (*BeMiller, 1997*). La pérdida de proteínas solubles (por ejemplo, albúmina y globulina de bajo peso molecular contenido en el germen) y la gelatinización parcial del almidón durante la cocción alcalina. Puesto que los granos de maíz son estructuras compactas, la extensión del tratamiento alcalino está dominada fuertemente por la difusión de iones metálicos en la compleja estructura del gránulo.

A temperaturas de ebullición, el almidón contenido en el grano de maíz, se somete a la gelatinización parcial, lo que facilita el transporte y la unión de los iones metálicos. Estudios diversos (*Fernández-Muñoz y col., 2001; Bello-Pérez y col., 2014*) han sugerido que la variación en el contenido de iones metálicos, particularmente calcio, se emplea en la nixtamalización de granos de maíz, dando como resultado un proceso de difusión y cinética simultánea que tiene lugar en el pericarpio, endospermo, y el germen de grano de maíz. La finalidad de la nixtamalización, es producir tortillas uno de los principales alimentos de consumo a nivel mundial. Además, las tortillas azules presentan antioxidantes y alto contenido de fibra dietética (*Bello-Pérez y col. 2015*).

La incorporación de calcio no procede a la misma velocidad para todos los granos y puede ocurrir repentinamente con un daño significativo del núcleo (*Zazueta y col., 2002*). También se detectaron diferencias en el contenido de calcio entre los granos dañados y no dañados (*Fernández-Muñoz y col. 2004*). Para una concentración de Ca(OH)_2 dada en la solución de agua, una cuestión importante es el grado de unión química de calcio en la estructura molecular del almidón.

Altas concentraciones de calcio, generaron calcio libre, aumentando el riesgo de formación de cálculos renales (*Vargas y col., 2012*). Utilizando determinaciones dieléctricas para masa de maíz, se estimó que la concentración umbral de Ca(OH)_2 , necesaria para la degradación alcalina es de aproximadamente 1.0%. Por encima de esta la mayoría de los iones de calcio se mueven libremente dentro de la masa. Sin embargo, ya que la mayoría de los estudios sobre degradación alcalina de maíz durante la cocción se han basado en los granos de maíz. El almidón contenido en el grano de maíz constituye cerca del 88% de su composición (endospermo). En la determinación de los mecanismos que subyacen a la transformación de almidón, se emplean iones de calcio, que pueden estar enmascarados por los efectos de difusión (*Gutiérrez y col. 2007*), este es el principal problema en el grano de maíz.

1.6 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente el uso de almidón como producto, ha mostrado auge en diferentes industrias, gracias a su versatilidad, propiedades físico-químicas y bajo costo. Las industrias de mayor consumo de almidón, son la industria alimentaria (modificando la textura y consistencia) y en menor medida la industria farmacéutica (revestimiento de cápsulas y agentes dispersantes). Partiendo de la problemática de la excesiva concentración de Ca(OH)_2 durante el proceso de nixtamalización, que conlleva la

formación de cálculos renales. Así como el efecto de la concentración de $\text{Al}(\text{OH})_3$, como un posible fármaco en la neutralización de la acidez estomacal.

1.6-1 INDUSTRIA ALIMENTARIA

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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el producto obtenido, llamado nixtamal, se lava con agua para eliminar el exceso de cal. Éste se muele en molinos de piedra para obtener una pasta suave y cohesiva conocida como masa. La masa se utiliza para producir tortillas, las cuales son la principal fuente de calorías, proteínas y calcio para la población de bajos recursos económicos (*Campus y col, 1999*). Diferentes estudios han demostrado que la cocción de cal mejora la calidad nutricional del maíz mediante el aumento de la disponibilidad de la lisina en la fracción glutenina de la proteína (*Gómez y col., 1989; Robles, Murray y Paredes-López, 1988*). De hecho, los resultados de cocción de cal en la desnaturalización de la proteína del maíz, en particular las gluteninas, los hace más fácilmente digeribles (*Bressani y Scrimshaw, 1958*).

Durante la nixtamalización se ha demostrado, que la cocción de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aumenta la bio-disponibilidad de calcio, haciendo que los iones de calcio unidos químicamente a las moléculas de almidón a través de la desprotonación de hidroxilo primario de los anillos de glucosa (*Trejo-González, Feria-Morales y Wild-Altamirano, 1982; Stylianopoulos, Serna-Saldívar y Arteaga -MacKinney, 2002*).

Además, resultados de difracción de rayos X, han indicado que durante la cocción con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la cristalinidad del almidón de maíz se redujo y aumentó durante la maceración y enfriamiento debido a procesos de recristalización (*Gomez y col., 1992*).

Otros estudios de difracción de rayos X, sugirieron la presencia de estructuras cristalinas tipo "V", que estaban relacionados con la formación de complejos de amilosa con lípidos (*Mondragón y col., 2004a*).

La gelatinización del almidón maíz también se vio afectada por la cocción de Ca(OH)_2 como capacidad de retención de agua. La solubilidad del almidón y de la temperatura de gelatinización se aumentaron por adición de cal en niveles entre 0-0.5%, alcanzando un máximo de 0.2% (*Bryant y Hamaker, 1997*). El comportamiento viscoelástico de los geles de almidón después de un tratamiento con Ca(OH)_2 , se vio afectada por las interacciones de calcio con el almidón (*Mondragón y col., 2006*). Variables del proceso, tales como el tiempo de cocción y la concentración de cal, tuvieron efectos significativos en el contenido de humedad, pH y el color de las pastas de maíz (*Sefa-Dedeh, Cornelius, Sakyi-Dawson y Afoakwa, 2004*). En general, la cocción con Ca(OH)_2 produce cambios físico-químicos importantes en los componentes del grano de maíz, con incidencia sobre las características reológicas, texturales y estructurales de los productos alimenticios (por ejemplo, masa, tortilla, etc.)

La nixtamalización es un proceso donde: se hierve el maíz en agua con 1-3% de cal (hidróxido de calcio) de 20 a 40 minutos. El hidróxido de calcio [Ca(OH)_2] al disolverse en el agua, se disocia en un catión Ca^{2+} y dos aniones OH^- , debido a que las moléculas de agua los rodean y separan (solvatación). Es así que los iones Ca^{2+} en el agua tienen la posibilidad de introducirse en los granos de maíz y por otra parte, el exceso de iones OH^- produce daños principalmente en el pericarpio, permitiendo la entrada masiva de iones Ca^{2+} dentro del grano de maíz. Este proceso tiene diferentes inconvenientes como: (1) alto consumo de agua; (2) producen efluentes contaminantes con una carga alta (5-15%) de residuos sólidos (*Rosentrater, 2006*); y (3) pérdida de nutrientes (*Salazar y col., 2014*). Se ha propuesto la total o parcial sustitución de la cal por sales de calcio que puedan contribuir a aliviar estos problemas tecnológicos (*Campechano-Carrera y col., 2012*). (4) El residuo llamado nejayote es desechado, siendo altamente contaminante debido a su alta demanda biológica de oxígeno y pH

(10.5-11.2) (*Ramírez-Romero y col. 2013*). La importancia radica en conocer la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que genere almidón con propiedades organolépticas requeridas en la industria.

Durante las reacciones de degradación alcalina, la solución degrada y solubiliza a los componentes del almidón, esto permite que el agua y el Ca^{2+} se difundan en los intersticios del almidón, los cuales se hinchan, se gelatinizan parcial o totalmente y se desorganiza su estructura semicristalina. Posteriormente, durante el remojo de los gránulos de almidón, los iones Ca^{2+} limitan la gelatinización de los gránulos de almidón, debido a la interacción Ca-almidón (principalmente con la amilosa). Esta interacción previene que el agua siga absorbiéndose, evitando una mayor hinchazón y degradación de los gránulos.

La degradación alcalina de almidón maíz a nivel cinético (evitando los procesos difusivos generados por los iones de Ca^{2+} , trasportándose y/o lixiviado el endospermo y la cutícula del grano de maíz), nos permite estudiar las interacciones del hidróxido de calcio y el almidón con la finalidad de desarrollar tecnologías más rápidas y eficientes para obtener productos con propiedades organolépticas y texturales mejoradas.

1.6-2 INDUSTRIA NO-ALIMENTARIA

La importancia de la degradación alcalina en la industria farmacéutica se debe a que el almidón es un polvo fino insípido, inodoro y se compone de pequeños gránulos esféricos y/u ovoides, dependiendo de la fuente botánica, diferente en tamaños. Los gránulos pueden diferir en su utilidad farmacéutica, de acuerdo con el material de origen y la cantidad utilizada (*Häusler, 2009; Hoepfner, 2002*).

Al ser un polímero natural es preferible para su uso como excipiente en medicamentos orales, que otros polímeros sintéticos biodegradables. Su amplio uso se

justifica porque es barato y disponible en grandes cantidades. Además, es relativamente puro y no requiere purificación extra, como es el caso para otros polímeros naturales tales como celulosa y gomas. El almidón no es tóxico, es biocompatible, biodegradable especialmente cuando se administra por vía oral (*Demirgöz et al, 2000; Dumoulin y col, 1999; Pifferi y col., 1999; Rodrigues y Emeje, 2012*). El hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ funge como antiácido en conjunto con fármacos inhibidores de la bomba protonica.

Por otra parte, el omeprazol es un producto comercializado como antiácido para el alivio sintomático de las alteraciones gástricas que causan hiperacidez: úlcera péptica, gastritis y dispepsias funcionales (*Gallardo y col., 2009*).

Sin embargo, la toxicidad de aluminio depende de la dosis suministrada; debido a que el ion de Al^{3+} ataca el tejido parietal de los pliegues del estómago. Además, los reactantes de aluminio en agua producen súper-óxidos bidentados con esferas de coordinación $[\text{Al}(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O}_4)^{+2}$ y $\text{Al}(\text{H}_2\text{O}_6)^{3+}]$ que después de la complexación de O^{2-} , generan óxidos de $\text{Al}[\text{Al}(\text{O}_2)](\text{H}_2\text{O}_5)^{+2}$. Los radicales semi-reducidos $\text{AlO}_2\cdot$ y los iones Al^{3+} inducen la formación de radicales de oxígeno generando riesgo oxidativo permitiendo apoptosis, la muerte celular se produce a partir del crecimiento de un organismo. En contraste, las toxicidades de los óxidos insolubles de aluminio dependen de su comportamiento como partículas (*Willhite y col., 2014*).

La movilidad iónica y solubilidad de los tri-hidróxidos ($\text{Al}(\text{OH})_3$) como *gibbsita* y *bayerita*, en contacto con agua tienden a formar especies *acuo*, *hiroxo* y *oxo* (*Brinker y Scherer 1990*), donde en su estructura predominan como iones hidróxido (-OH). En efecto, una molécula de agua se incorpora en la estructura cristalina en lugar de un enlace Al-O, ocasionando la formación de dos hidroxilos de aluminio (*Franks y Gan, 2007*). Por otra parte, *Fengdan-Chang y col., (2014)*, estudiaron el efecto de la concentración de NaOH en la microestructura del almidón modificado con anhídrido octenilsuccínico y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, donde la movilidad iónica de Al^{3+} permitió actuar como agente reticulante.

En la cual da fluidez y hidrofobicidad⁷ al material generando un mayor grado de reticulación. Además, el $\text{Al}(\text{OH})_3$ funciona como agente de desprotonización estabilizando emulsiones y aumentando la viscosidad aparente para tener un comportamiento anti-tixotrópico, creando una red tridimensional de partículas con alta elasticidad que impide la coalescencia de las gotas de aceite (*Abend y col., 1998*).

El estudio de la modificación alcalina de almidón por medio de hidróxido de aluminio es de gran interés en la actualidad debido a que la medida de cristalización y el tipo de estructura cristalina formada son los principales factores que influyen en la digestibilidad del almidón (*British Nutrition Foundation, 1990; Morris, 1990; Sievert y col., 1991*).

Estudiar los cambios en la microestructura del almidón de maíz durante la degradación alcalina, con hidróxido de calcio e hidróxido de aluminio. Esto podría generar un reordenamiento de la amilosa y amilopectina, otorgando propiedades conformacionales, sensoriales, organolépticas, mecano-plásticas. Posiblemente generado por el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas del almidón y los iones metálicos interfiriendo en la solubilidad, capacidad de hinchamiento y sinéresis. Por lo tanto el conocimiento de estos cambios generará productos de valor agregado con mayor funcionalidad para la industria.

1.6-3 Hipótesis

La adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y/o $\text{Al}(\text{OH})_3$ durante la degradación alcalina modificará la interacción entre los iones metálicos y las terminales no reductoras y reductoras de los grupos $-\text{OH}$, modificando la microestructura y las propiedades físico-químicas, que conlleva a mejores propiedades organolépticas del almidón.

⁷ no es capaz de interaccionar con las moléculas de agua hidrógeno

1.7 OBJETIVOS

1.7-1 Objetivo general

El objetivo de este trabajo fue evaluar la influencia de la degradación alcalina en la microestructura de geles de almidón de maíz mediante la medición de sus propiedades físico-químicas y comportamiento reológico, para la mejora en el entendimiento de preparación de alimentos y productos, en los que se emplea almidón tratado alcalinamente. Considerando la formación de complejos y la unión química entre iones metálicos y grupos OH del almidón.

1.7-2 Objetivos particulares

- Determinar la influencia del cambio de concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en la microestructura durante la degradación alcalina de geles de almidón de maíz.
- Determinar la influencia del cambio de concentración de $\text{Al}(\text{OH})_3$, en la microestructura durante la degradación alcalina de geles de almidón de maíz.

Capítulo 2

Metodología Experimental

En este capítulo se presenta la metodología experimental empleada en la síntesis de geles de almidones de maíz, durante la degradación alcalina a diferentes concentraciones de hidróxido de calcio e hidróxido de aluminio. Finalmente se describen los equipos empleados y las técnicas de caracterización.

2.1 SÍNTESIS DE GELES

Se utilizó almidón de maíz, de Gluten y almidones Industriales (México, D.F.). El hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al 98% y el hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ al 96%, se obtuvieron de Spectrum Chemical Mfg. Corp. (New Brunswick, NJ, USA). Se usó agua desionizada en todos los experimentos.

2.2 DEGRADACIÓN ALCALINA

Los geles almidón de maíz se prepararon con almidón al 7 % en peso, por dos bloques: bloque (A) modificados con hidróxido de calcio a diferentes concentraciones 0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30 y 0.40 % en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Bloque (B) modificados con hidróxido de aluminio: diferentes concentraciones 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 y 4.0% en peso de $\text{Al}(\text{OH})_3$. La síntesis de los geles de almidón de maíz se llevó a cabo con agitación constante y 92°C de temperatura, durante 20 min para permitir la interacción entre las sales y el almidón. Posteriormente se taparon herméticamente y dejaron enfriar a temperatura ambiente para su posterior caracterización.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE GELES DE ALMIDÓN

2.3-1 Microscopia Óptica

Los geles de almidón se tiñeron con yodo, para obtener micrografías, empleando un microscopio óptico (Olympus BX45, Olympus Optical Co., Tokio, Japón) acoplado a un sistema de análisis de imagen (cámara digital Olympus C3030 e Imagen Pro-Plus versión 4.5 de software, medios de comunicación cibernética, Inc., Rockville, MD, EE.UU.).

2.3-2 Distribución de tamaños de partícula (DTP)

La distribución y el tamaño de partícula de los geles de almidón se determinó mediante difracción láser usando un equipo Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., Malvern, Worcestershire, UK), con una unidad Hydro 2000S.

El oscurecimiento se ubicó en el intervalo de 5-10%. Mediante la aproximación de Fraunhofer para el cálculo de la distribución de tamaño y la superficie de volumen correspondiente al diámetro medio ($d_{4,3}$).

2.3-3 Espectroscopia FTIR

Los espectros FTIR de los geles de almidón, se realizarán en un espectrofotómetro Perkin Elmer (Spectrum 100, perkin Elmer, Waltham, MA, USA) equipado con un cristal de diamante y una porta muestra ATR universal. Antes de cada medición, el cristal de ATR se limpió cuidadosamente con etanol. Durante la medición, la muestra estuvo en contacto con el diamante ATR universal de la parte superior del plato. Para cada muestra, el espectro representó un promedio de cuatro exploraciones y se registró en el intervalo de $1200-950\text{ cm}^{-1}$ con 4 scans y una resolución de 4 cm^{-1} .

2.3-4 Difracción de Rayos X

Los geles de almidón de maíz, se analizaron por Difracción de Rayos X, en un equipo D-500 Siemens Instruments, que utiliza radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15406\text{ nm}$) con un filtro de Níquel. Las condiciones de operación del equipo son: 35KV, 20mA con una velocidad de barrido de 0.01° .

2.3-5 Mediciones Reológicas

Las propiedades reológicas de los geles de almidón, se determinaron con un reómetro oscilatorio dinámico Physica MCR300 (Physica Messtechnik GmbH, Stuttgart, Alemania), con una geometría cono-placa, en la que la rotación del cono fue de 2° y 50mm de diámetro, y el ángulo de cono de 2° con una brecha de 0,05mm. Cerca de 1.25mL de muestra se colocaron cuidadosamente en el sistema de medición, y se dejaron reposar durante 10 minutos a 25°C para la recuperación de la estructura.

Las curvas de flujo se obtuvieron variando la velocidad de cizallamiento de 0.01 a 1001/s en la dirección hacia adelante, y de 100 a 0.011/s en la dirección hacia atrás.

Por otro lado, barridos de amplitud se llevaron a cabo en el intervalo de 0.1-1000% a 25°C. La temperatura se mantuvo por medio de control de la temperatura Physica TEK 150P y el sistema de medición. El módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') se obtuvieron del software del equipo (US200 / 32 v2.50) en todos los casos.

2.3-6 Voltamperometría Cíclica

Los geles de almidón de maíz, están débilmente cargados y pueden exhibir capacitancia eléctrica asociada principalmente a los grupos hidroxilo primarios de los anillos de glucosa. Los geles se caracterizaron electroquímicamente mediante la aplicación de escaneo potencial en direcciones catódica. La configuración consistió en la celda típica (volumen = 50ml) con tres electrodos, un electrodo de referencia de sulfato saturado $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (saturado), SSE, ($E = 0.645\text{V}/\text{SHE}$) XR200 Radiómetro analítica una barra de grafito como contra-electrodo (Alfa Aesar, 99,99%) y un electrodo (placa de platino) de trabajo. La celda se conectó a un PARSTAT potencióstato / galvanostato (Princeton Applied Research, Oak Ridge, TN, EE.UU.) modelo 2273, y voltamogramas se obtuvieron mediante el escaneo a 20mV/s en la dirección negativa del potencial de circuito abierto (OCP), desde 0 en el -1,2V. La superficie del electrodo de trabajo fue renovada después de cada voltamograma para eliminar los productos formados.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados y discusión de la degradación alcalina de almidón de maíz y su efecto en la modificación de su microestructura. A partir, de diferentes técnicas de caracterización, como microscopia óptica, distribución de tamaño de partícula espectroscopia IR, difracción de rayos X y voltamperometría cíclica y resultados de reología de los materiales sintetizados en este trabajo, se encontró la concentración de cada sal a la que el material obtiene las propiedades necesarias como materia prima.

En la sección 3.1 se abordan los resultados de los geles de almidón de maíz modificados por degradación alcalina, en primer lugar, usando Ca(OH)_2 y posteriormente los resultados de los geles de almidón modificados con Al(OH)_3 . Ambos parten de su efecto en la microestructura, caracterización de propiedades texturales, comportamiento reológico y comportamiento electroquímico.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE GELES DE ALMIDÓN MODIFICADOS CON HIDRÓXIDO DE CALCIO

3.1-1 Microestructura

En general, los geles almidón exhibieron hinchamiento de los gránulos y lixiviación de amilosa en pequeñas cantidades. Por otra parte, la amilopectina permanece en fase acuosa (McClements, 1999). Después del proceso de gelatinización, los gránulos de almidón pueden estar en formas hidratadas y/o hinchadas formando conglomerados de amilosa, conocidos como "ghosts" (Ratnayake y Jackson, 2007). Investigaciones recientes han mostrado, que se forman cuando los gránulos hidratados explotan y/o colapsan (Zhang y col., 2014) y están constituidos principalmente por amilopectina (Atkin y col., 1998; Debet y Gidley, 2007).

En la Fig.3.1, se presentan las imágenes de microscopía óptica de los geles de almidón teñidos con iodo a diferentes concentraciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Figs.3.1.b, c y d). Los "ghosts" presentes en color Marrón ricos en amilopectina no se solubilizaron a la temperatura de cocción (92°C) y agitación (150rpm), mientras que las regiones de color azul corresponden al almidón gelatinizado, rico en amilosa (matriz viscosa). Para el gel de almidón sin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Fig.3.1.a, se puede observar restos de los gránulos empaquetados que forman geometrías espaciales irregulares, posiblemente causado por la combinación particular de una matriz rica en amilosa que dispersa los ghosts. Dado que la amilosa se solubiliza dentro de la matriz viscosa continua, se puede esperar que esta sea afectada por los iones de calcio, que los restos no solubilizados de amilopectina

Sin embargo, para concentraciones de 0.10% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, las zonas en azul indican que el contenido de amilosa es muy bajo, y los ghosts asociados a la amilopectina insoluble, se pueden observar Fig.3.1.b. A medida que se incrementó la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, los iones de calcio destruyeron gradualmente la estructura

de la amilopectina, lo que sugiere que los enlaces químicos de calcio aumentaron la solubilidad de la fracción de amilopectina. De hecho, para el 0.20% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ la concentración de ghosts están casi destruidas Fig.3.1.c, debido a la actividad amilolítica según la siguiente secuencia:

Almidón====> dextrina====> maltosa ====> glucosa

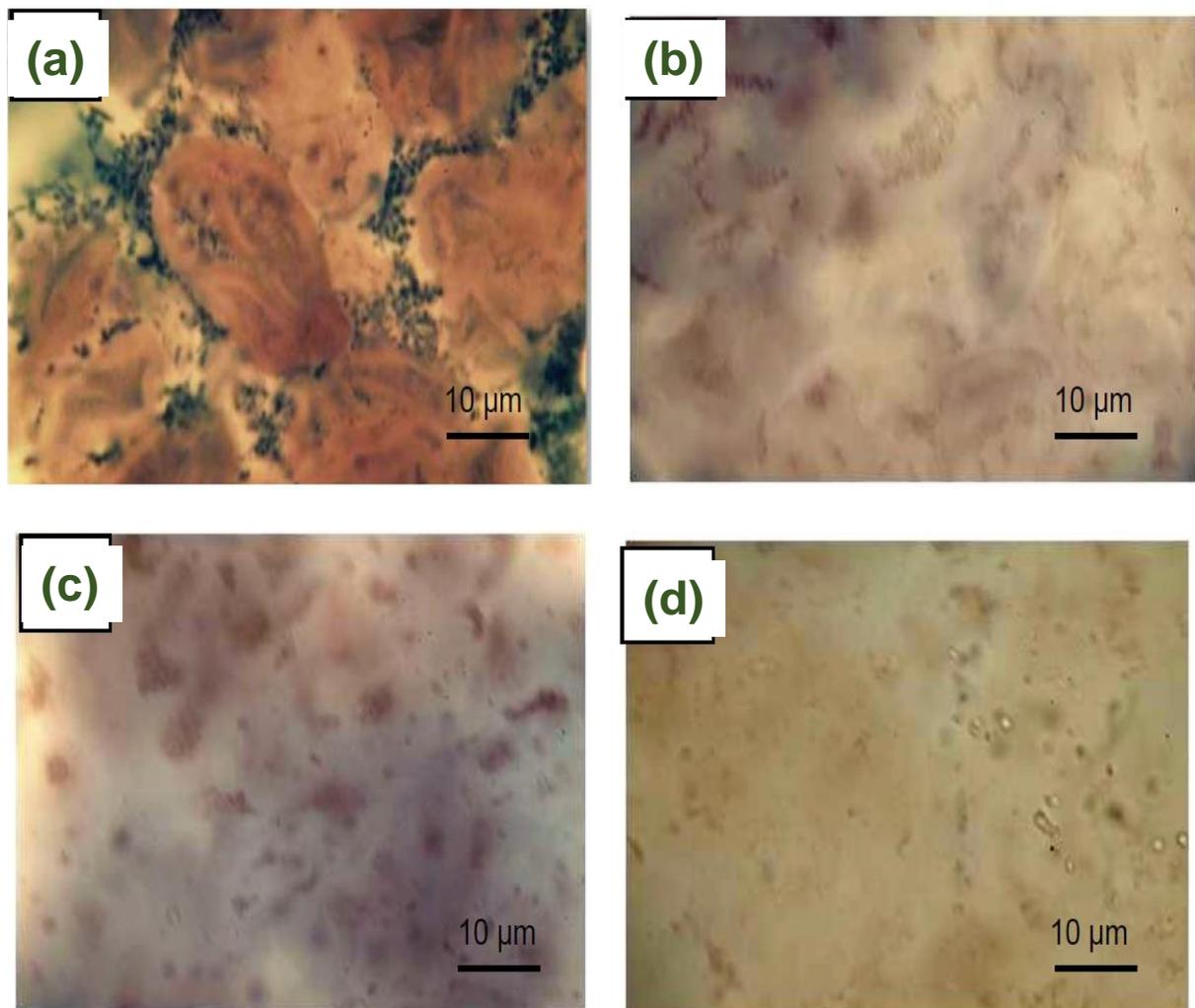


Figura 3.1 Micrografías ópticas de los geles de almidón teñidos con iodo, para: a) 0.0 %, b) 0.10 %, c) 0.20 % y d) 0.30 % en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

3.1-2 Sinéresis

La sinéresis es la extracción o expulsión de un líquido de un gel, por lo que el gel pasa de ser una sustancia homogénea a una segregación de componentes sólidos separados y contenidos en la fase líquida. Como se observó en la sección 3.1-1, el aumento en la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ indujo una destrucción gradual de la microestructura de amilopectina, por lo que la capacidad de retención de agua del gel disminuye (*Mondragón y col. 2004b*) En las imágenes Fig.3.2 se observó que la degradación alcalina aumentó la sinéresis del gel. Por una parte, el gel de almidón sin tratar mostró una apariencia similar a un sólido en la (Fig.3.2.a gel de almidón de maíz nativo) sin sinéresis significativa, y para los geles de almidón tratados con hidróxido de calcio, se exhibió mayor grado de sinéresis visual, al aumentar la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, siendo la Fig.3.2.d imagen del gel con 0.3% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presentando una sinéresis de ca. 35% respecto al gel nativo.

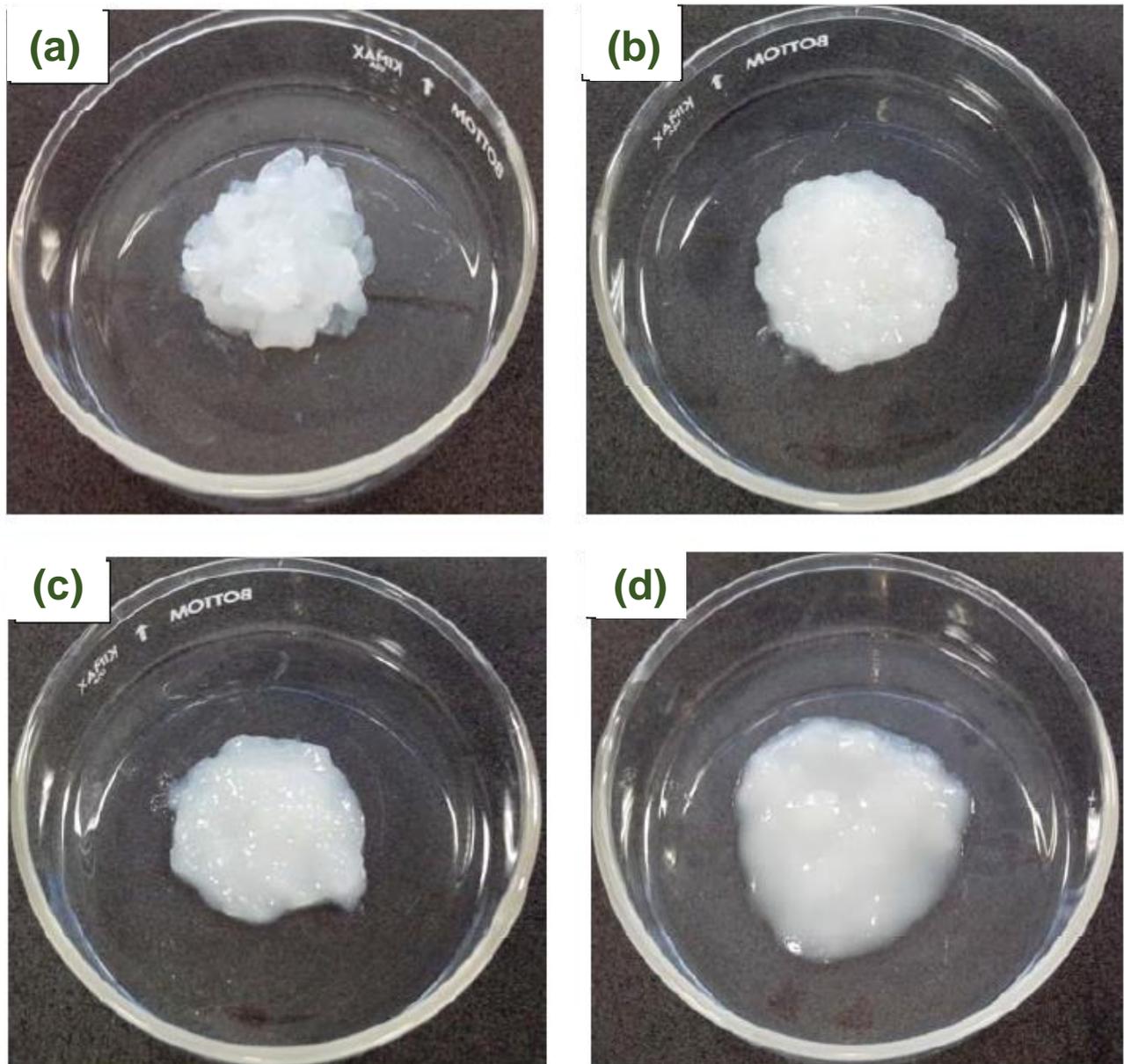


Figura 3.2 Fotografías de geles de almidón, efecto de sinéresis para geles de almidón con: a) 0.0 %, b) 0.10 %, c) 0.20 % y d) 0.30 % en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Las fotografías se tomaron 2 horas después de la degradación alcalina de cada gel

3.1-3 Distribución de Tamaño de Partícula (DTP)

Recordando las Figs.3.1.a-d, se observó que al aumentar la concentración de Ca(OH)_2 , la estructura del gel de almidón se colapsó durante el proceso de degradación alcalina. Este proceso fue acompañado por una disminución en la capacidad de retención de agua (sección 3.1-2). La amilosa rodeó los “ghosts” ricos en amilopectina y esta conformación fue la responsable de la viscosidad y la baja dispersión del gel de almidón. Después del tratamiento alcalino existió una lixiviación de la amilosa y la amilopectina, generando una reducción del tamaño medio de partícula.

En la Fig.3.3.a, se presenta la distribución de tamaño de partícula (DTP) para los geles de almidón a diferentes concentraciones 0,10-0,30% en peso de Ca(OH)_2 . Todas las DTP exhibieron una distribución monomodal. En paridad con las micrografías ópticas de las Figs.3.1.a-d, el tamaño medio de las partículas se desplaza a la izquierda al aumentar la concentración de Ca(OH)_2 . Estos resultados indican que la acción química de Ca(OH)_2 en las moléculas de almidón produjo una destrucción gradual de los materiales remanente (ghosts), probablemente por el aumento de la solubilidad de la fracción de amilopectina en el almidón de maíz.

El diámetro medio como función de la concentración de cal se presenta en la Fig.3.3.b, mostrando un comportamiento monótonamente decreciente con un valor límite de aproximadamente $5,75 \mu\text{m}$, reduciendo el tamaño ca. 75% respecto al almidón nativo. Por otra parte, para concentraciones altas de Ca(OH)_2 la DTP tiende asintóticamente alrededor de 0.20 a 0.25% de Ca(OH)_2 de concentración, y se conserva para valores de concentración más altos. Esta tendencia se da posiblemente, debido a que el calcio saturó la matriz del gel y no hay ligandos químicamente disponibles entre el almidón y el hidróxido de calcio.

Las imágenes de microscopía de luz (Figs.3.1.a-d) revelaron que los ghosts ricos en amilopectina perdieron la integridad, produciendo DTP mal estructurados y de menor tamaño. El valor del diámetro medio límite observado en la Fig.3.3.b podría estar

reflejando el tamaño de las fracciones de ghosts que se resistían a la acción química durante la degradación alcalina. Como consecuencia, los restos altamente dispersos son incapaces de formar una red 3D conectado por la matriz continua por medio de la amilosa, siendo esta la principal responsable de la viscosidad del gel (*Ratnayake y Jackson, 2007*).

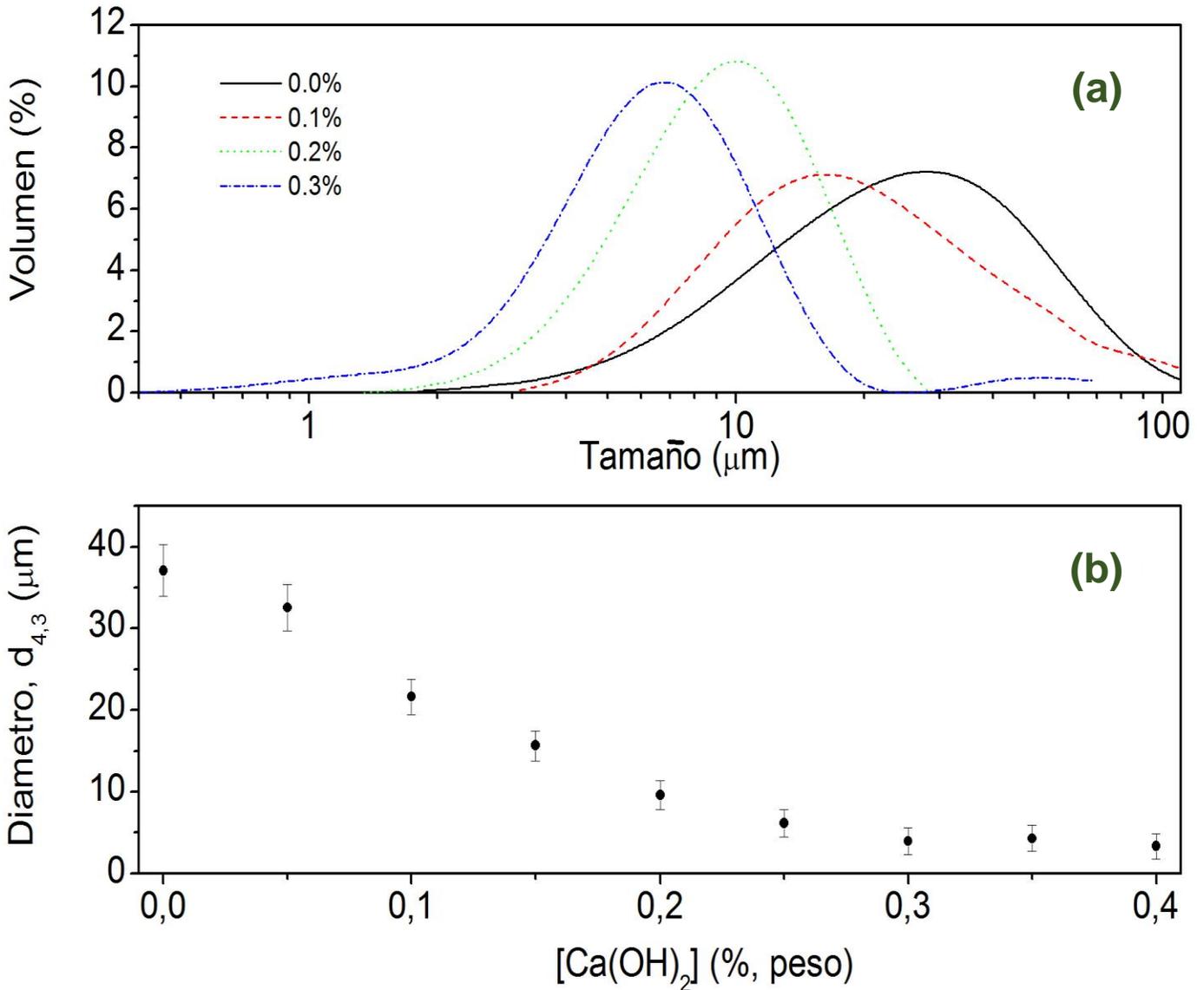


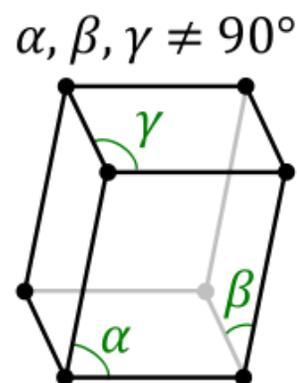
Figura 3.3 (a) La distribución de tamaño de partícula de los geles de almidón de maíz y (b) Tamaño de las partículas como función de la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

3.1-4 Difracción de Rayos X

En la Fig.3.4.a, "*" indican los picos característicos de las estructuras cristalinas de calcita (CaCO_3) de las 14 redes de Bravais. La calcita posee los siguientes parámetros de red (Tabla 1.2).

Tabla 1.2 Parámetros de red de calcita, donde h, k y l son los índices de Miller verificados con la tarjeta de 05-0586 (ICDD International Diffraction Data).

2θ	h	k	l
23.021	0	1	2
31.416	0	0	6
35.964	1	1	0
39.399	1	1	3
43.143	2	0	2
47.487	0	1	8
48.510	1	1	6



El hidróxido de calcio, la temperatura y el tiempo de cocción utilizado durante el proceso de degradación alcalina, promueve la eliminación de lignina y hemicelulosas parcial de la matriz del almidón. Temperaturas y concentraciones alcalinas son utilizadas en el proceso de la industria alimentaria, donde se requieren modificar hemicelulosas y estructuras de celulosa para obtener propiedades organolépticas deseadas.

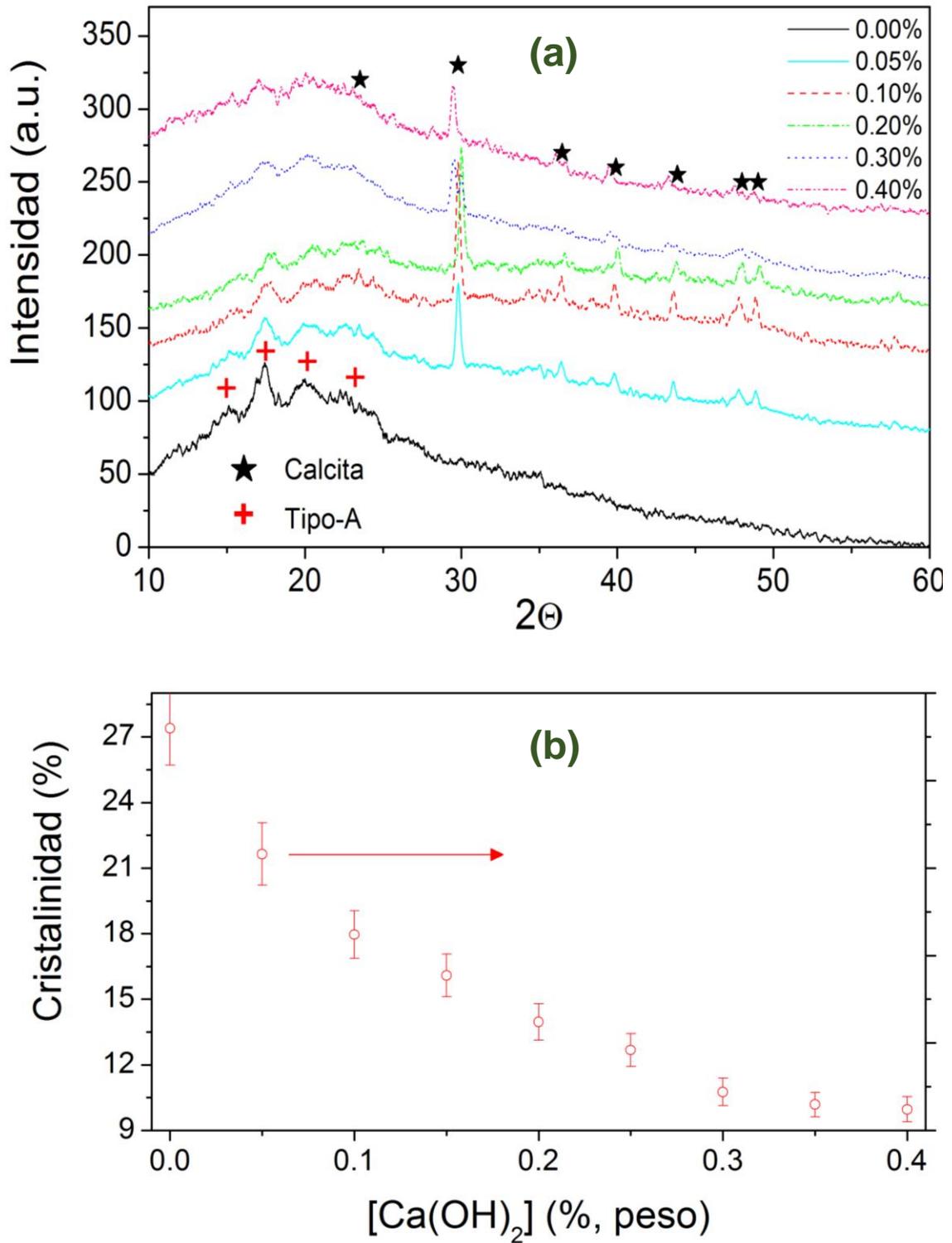


Figura 3.4 (a) Espectros de Difracción de Rayos X, para geles de almidón de maíz. Picos característicos de Calcita \star . (b) Porcentaje de cristalinidad de como función de la concentración de Ca(OH)_2 .

En la fig. 3.4 los picos indicados "+", se clasificaron por la International Data Difracción con el número de patrón 00-043-1858 (Zobel y col. 1988), donde se observó cristalinidad tipo-A, la amilopectina forma cristales polimórficos tipo-A que influyen en el arreglo de sus dobles hélices (Imberty y Pérez, 1998). Los cristales tipo-A producen hélices relativamente compactas con una menor proporción de agua.

Estos presentan un porcentaje de cristalinidad relativo de ca. 27%. Por otro lado, la presencia de calcita (CaCO_3) se atribuye al proceso de carbonatación que tiene lugar durante la degradación alcalina y los pasos de hidratación, que implica una reacción química entre el CO_2 atmosférico y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ambos disueltos durante la degradación alcalina (Galván-Ruiz y col. 2007; Gutierrez-Cortez y col. 2010). Esta reacción se da entre el agua y el dióxido de carbono, donde ambas producen ácido carbónico, como se muestra en la siguiente reacción al equilibrio.

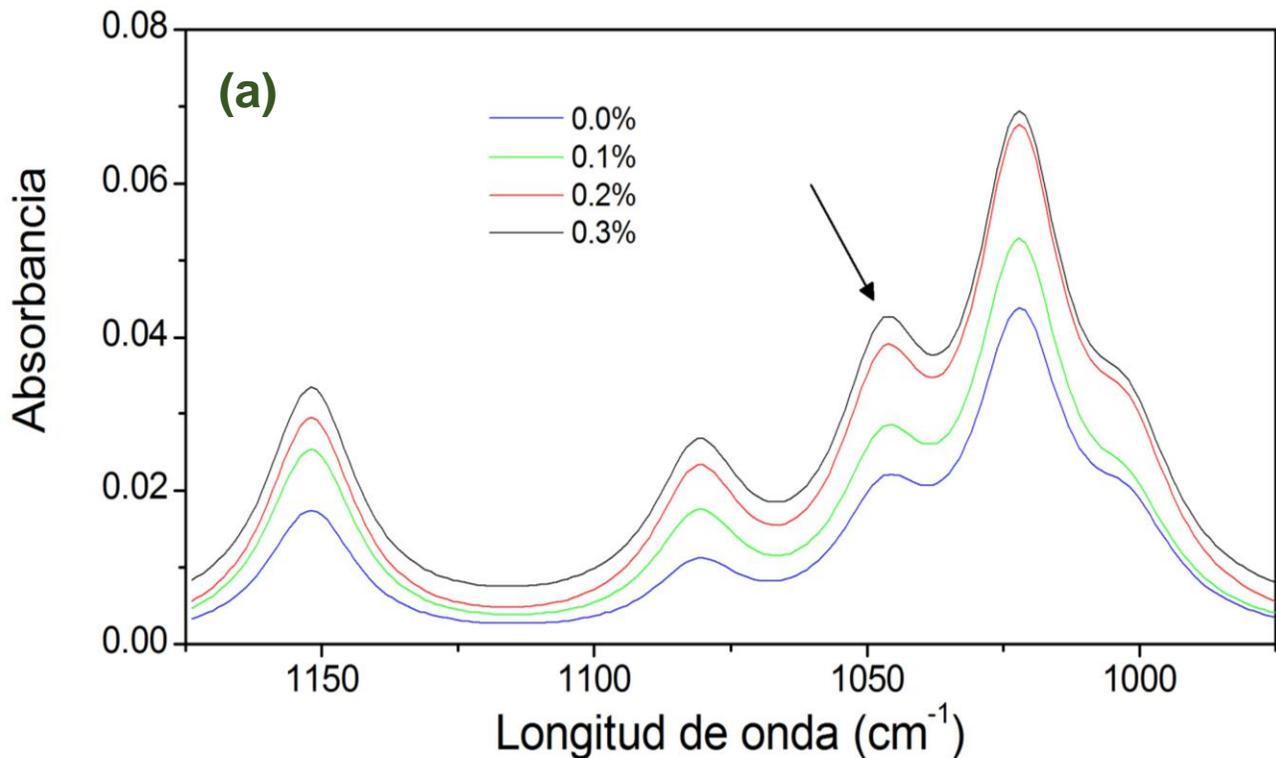
Finalmente, la Fig. 3.4.b, se observa el porcentaje de cristalinidad como función de la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ donde a concentraciones de ca. 0.25% baja asintóticamente a valores de ca. 9% de cristalinidad.

3.1-5 Espectroscopia de FTIR

Los espectros FTIR de los geles de almidón se muestran en la Fig.3.5.a, donde el espectro va de $950\text{-}1200\text{cm}^{-1}$. Después de la degradación, ya no aparece esta banda, lo que sugiere que la degradación debilitó las interacciones moleculares en la estructura del gel y que el ion calcio se relacionó con el almidón moléculas. La presencia de un pequeño pico a $900\text{-}1020\text{cm}^{-1}$ aproximadamente podría estar relacionado con interacciones C-O-C del enlace glucosídico (Wu, Ran, y Zhang, 2006; Han, Chen y Hu, 2009).

Por otro lado, la banda ancha situada entre 1750 y 1250cm^{-1} se ha relacionado con los cambios de cristalinidad debido a las interacciones químicas de calcio-almidón.

Los ghosts resultantes después de la gelatinización del almidón están compuestos principalmente por amilopectina y son remanente de los gránulos de almidón de núcleo (Atkin y col., 1998; Debet y Gidley, 2007). Además, los ghosts exhiben cierta cristalinidad que resiste la gelatinización al menos para temperaturas aproximadamente menores a 100°C. La disminución de la cristalinidad a baja $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentraciones era probablemente debido a la modificación con álcali de la amilasa residual contenido en la matriz viscosa continua. Para mayores concentraciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la cáscara gránulo remanente se estabilizó por las interacciones químicas-calcio amilopectina, produciendo más fuerte, restos de fantasmas más rígidos (Bryant y Hamaker, 1997).



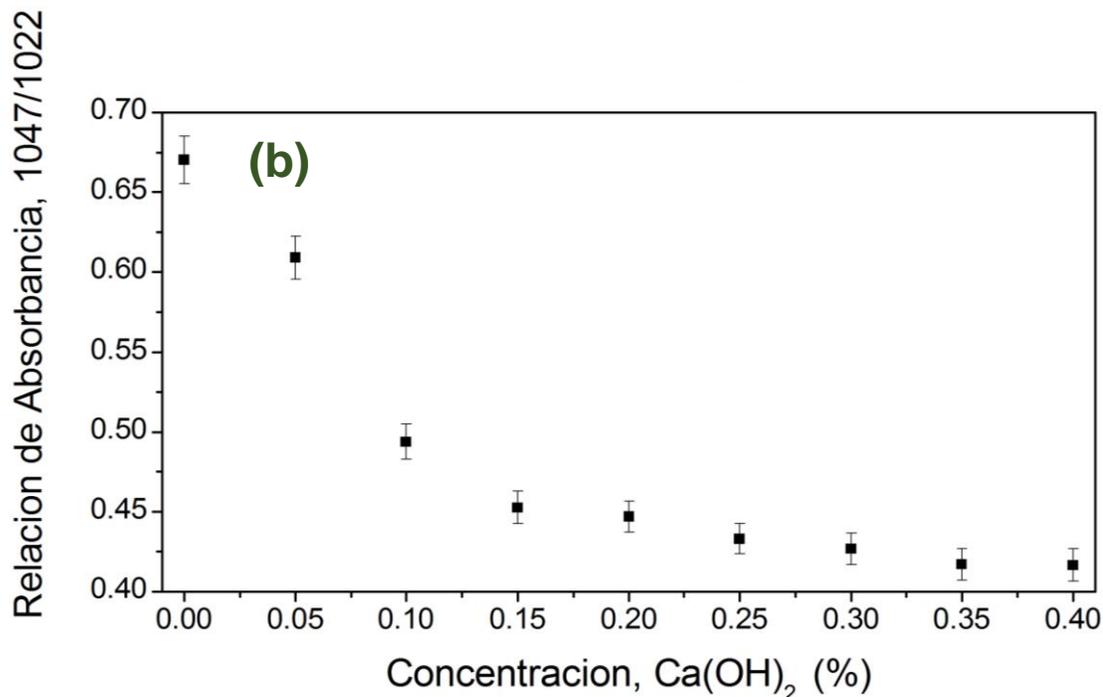


Figura 3.5 (a) Espectro FT-IR, para geles de almidón, la banda de 1047cm^{-1} indicados con la flecha es sensible a los cambios de cristalinidad a corto plazo (b) Relación de absorbancia 1047/1022 como función de la concentración de Ca(OH)_2 .

Como se observa en la Fig. 3.5.b, la relación de las bandas $1047/1022\text{cm}^{-1}$, que representa la zona ordenada y la zona amorfa, respectivamente. Esta relación de Absorbancias decrece alrededor de 0.20% en peso, a medida que la cristalinidad disminuye debido a la lixiviación de amilosa. Este decremento en el % de cristalinidad concuerda con lo anterior, donde los resultados muestran que alrededor de esta concentración de Ca(OH)_2 los geles de almidón de maíz mostraron mayor grado de digestibilidad (Serna-Saldívar, Tellez-Giron y Rooney, 1988).

Con las técnicas de caracterización anteriores solamente se puede medir la organización estructural en los gránulos de almidón que presentan cristalinidad, sin poder discriminar entre las diferentes formas físicas que adquiere el almidón una vez

que ha perdido su cristalinidad. Aquí la importancia en la determinación de propiedades reológicas capaces de tal discriminación dentro de estas destacan curvas de flujo y barridos de amplitud, con lo cual se puede predecir la forma estructural, una vez realizado el tratamiento alcalino.

3.1-6 Curvas de flujo

Las imágenes de microscopía óptica exhibidas en la Fig.3.1 mostraron que la degradación alcalina afectó en gran medida la microestructura del gel en relación con la del gel sintetizado sin $\text{Ca}(\text{OH})_2$. De hecho, la matriz rica en amilosa continua se vio afectada principalmente, llevando a una disminución importante del tamaño medio de partícula relativamente bajo para $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentraciones de 0.20%.

Dado que la matriz continua es la principal responsable de las propiedades viscosas del gel de almidón, se deduce que los cambios estructurales causados por la degradación alcalina en la matriz continua deben tener un efecto marcado sobre las propiedades reológicas del gel. Para la evaluación de estos posibles efectos, las curvas de flujo hacia adelante y hacia atrás, se determinaron mediante el cambio de la tasa de cizallamiento en el intervalo de 0.01 a 1001/s.

Los resultados de los geles (0.00, 0.10, 0.20 y 0.30% peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$) se presentan en la Fig. 3.6, se pueden comentar: a) Todos los geles de almidón presentaron un comportamiento no-newtoniano, con reducción en la cizalla; b) la cocción de cal disminuyó el esfuerzo cortante resultante. Con un índice de tixotropía decreciente al aumentar la concentración, generando procesos más reversibles a la deformación.

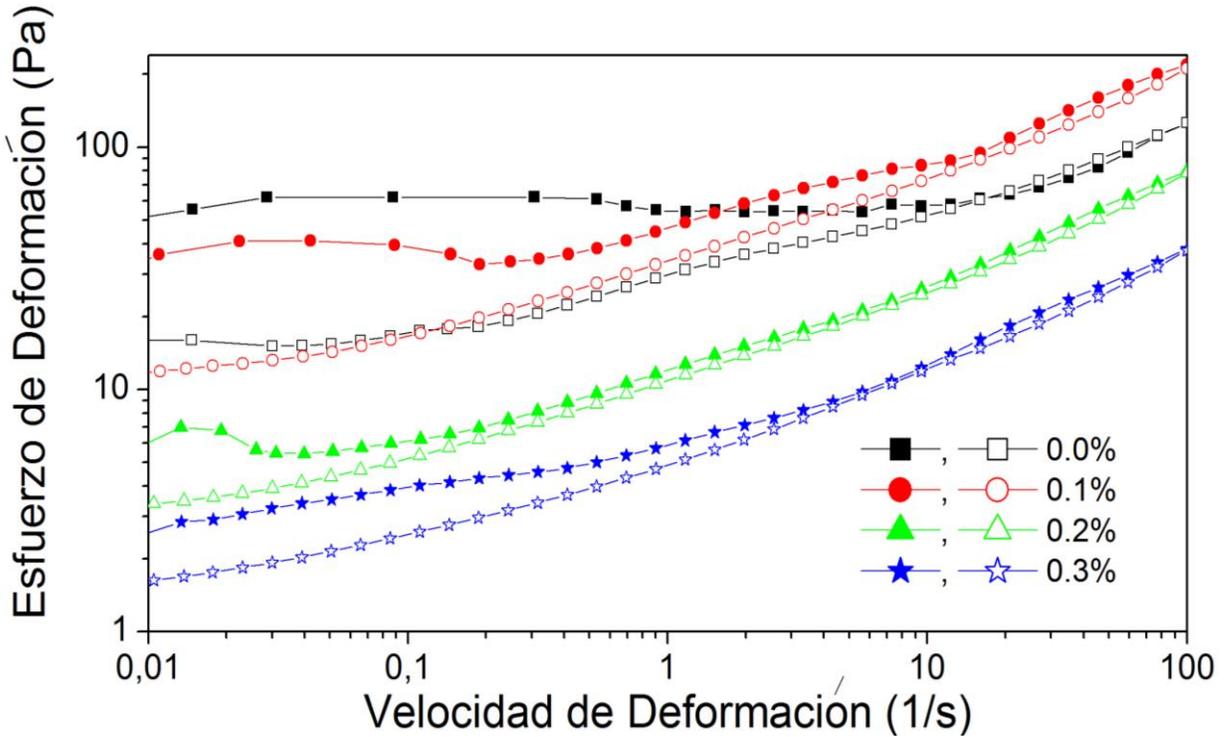


Figura 3.6 Curvas de Flujo hacia adelante y hacia atrás, para geles de almidón con: 0.0 %, 0.10 %, 0.20 % y 0.30 % en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

3.1-7 Índice de Tixotropía

En la Fig. 3.7, se muestra el Índice de tixotropía (IT) como función de la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Presentando un comportamiento decreciente, lo que indica que la degradación alcalina disminuyó la histéresis de las curvas de flujo. El IT mostró para concentraciones inferiores a 0.20% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ un proceso decreciente y lento respecto a geles con altas concentraciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, donde la disminución para altas concentraciones tendía hacia un valor asintótico aparente de ca. 0.22. La disminución del IT puede ser atribuida a las interacciones de calcio-almidón, dando lugar a la reticulación de las moléculas de amilosa, que a su vez, reducen la cohesión de los ghosts dentro de la matriz viscosa.

El efecto global observado para IT, está relacionada a la reducción de los efectos de relajación involucradas en la recuperación de la microestructura del gel (*Achayuthakan y Suphantharika, 2008*).

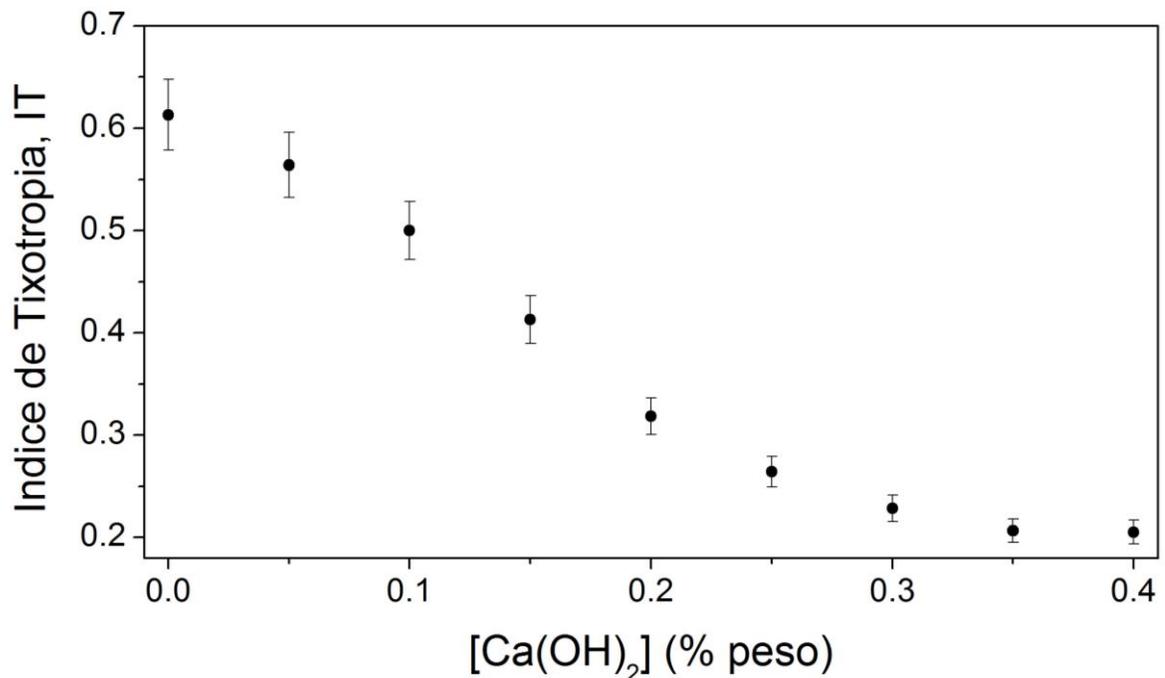


Figura 3.7 Índice de Tixotropía como función de la concentración de Ca(OH)₂.

3.1-8 Barridos de Amplitud

Los barridos de amplitud para la evaluación de los efectos de Ca(OH)₂, en geles de almidón donde, el módulo de almacenamiento y pérdida (G' y G'') como función del % de deformación (% Strain) se muestran en la Fig.3.8. En esta figura los geles tienen comportamiento de endurecimiento por deformación (strain hardening) reportado por *Hyun y col, 2002*. Esto quiere decir, que se caracterizaron por una región lineal viscoelástica (RLV) donde G' y G'' exhibieron valores constantes al aplicarles un esfuerzo (% Strain), donde la magnitud de G' (módulo viscoso) fue siempre mayor que el de G'' (módulo elástico) denotando una naturaleza elástica. Además, de la región no lineal viscoelástica (n-RLV) para el porcentaje de deformación fue alto.

El comportamiento de G' en n-LVR decreció para concentraciones de 0.2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mientras que el de G'' cruzó la curva G' , atribuido a la desaglomeración de los geles de almidón. Este comportamiento se da por formar materiales débilmente estructurados (Hyun y col., 2002). Estas estructuras son destruidas por la aplicación de grandes deformaciones sobre el valor crítico (meseta donde hay un reordenamiento de las moléculas), aquí las cadenas de moléculas se alinean con el flujo de deformación y G'' decreció corroborado con Utrilla-Coello y col. (2014).

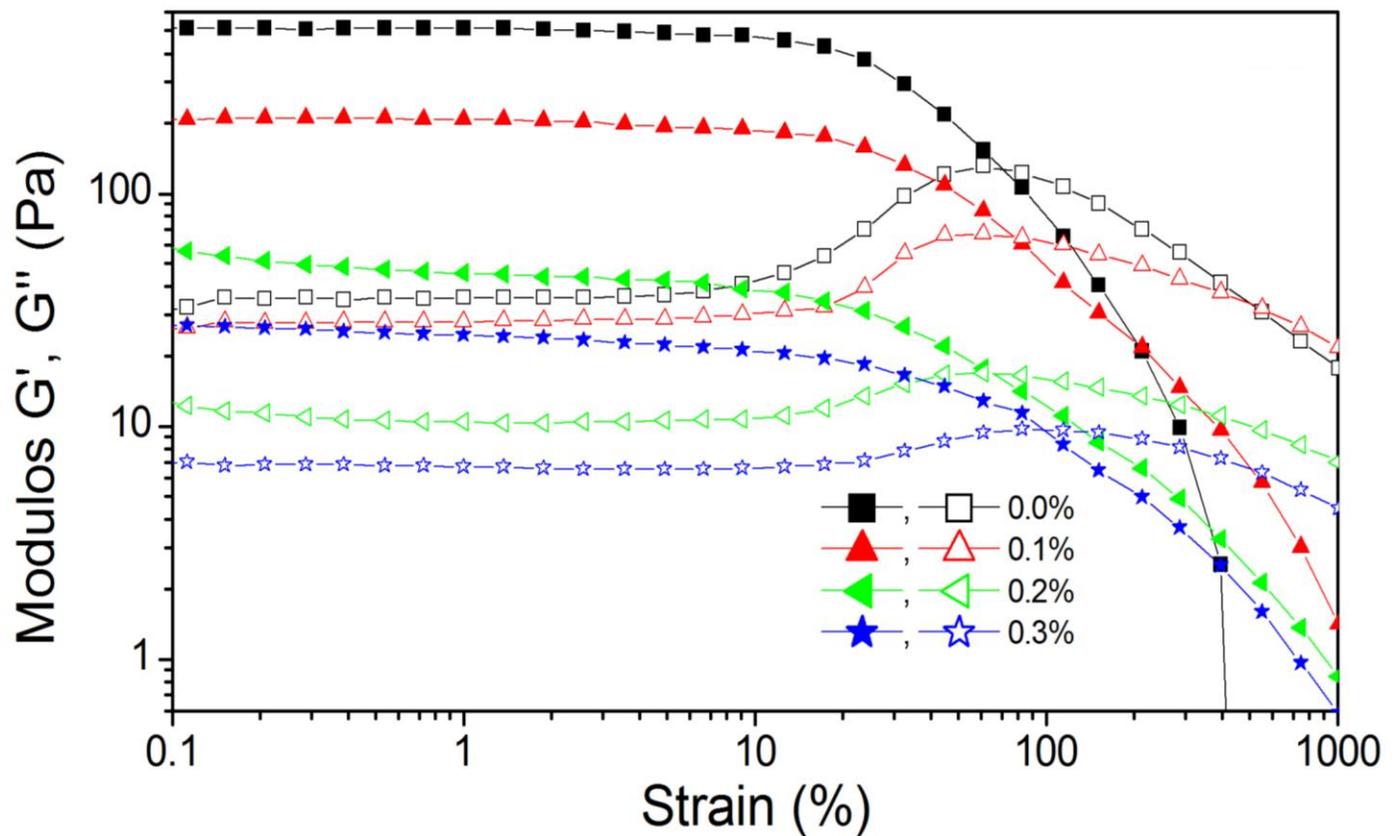


Figura 3.8 Barridos de Amplitud para geles de almidón con: 0.0%, 0.1%, 0.2% y 0.3% en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

El valor de los módulos viscoelásticos en la N-RLV y la magnitud de G'' disminuyó a medida que aumentó la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Los valores del módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida para la RLV, exhibieron un comportamiento

decreciente con aumento de la concentración de Ca(OH)_2 . Este comportamiento corrobora las observaciones anteriores indicando que la degradación alcalina produjo geles de almidón más débiles con una menor capacidad de retención de agua. Los resultados anteriores están de acuerdo con la literatura de diferentes autores que muestran que el comportamiento del módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida disminuyó al aumentar la concentración de Ca(OH)_2 (Mondragón y col. 2006; Quintanar Guzmán y col., 2009).

Tal disminución se puede atribuir a la disminución de contenido de amilosa que rodea la amilopectina después del tratamiento alcalino, fue lixiviado y otro modificó su solubilidad, respectivamente (Nor Nadiha y col., 2010). De hecho, los geles de almidón están compuestos por una fracción rica en amilosa continua, que confiere gran medida las propiedades viscoelásticas.

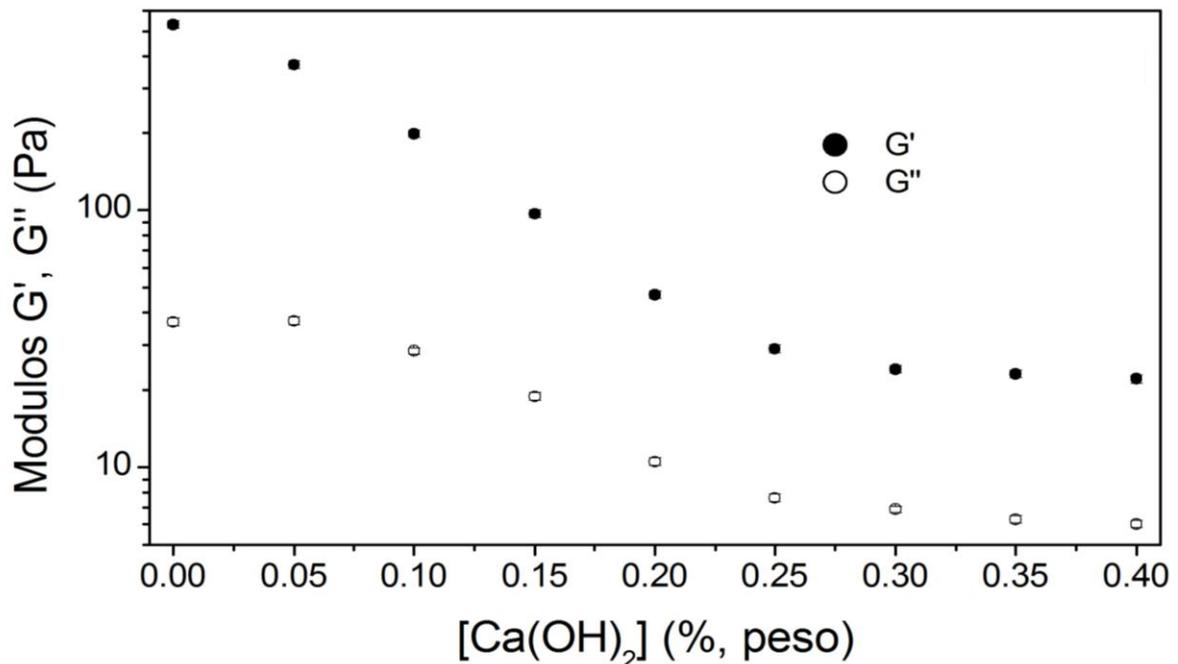


Figura 3.9 Módulos críticos como función de la concentración de Ca(OH)_2 .

Los geles en ausencia de movimiento tienden a aglomerarse, en presencia de los barridos de Amplitud para conocer G' y G'' , el movimiento hace una deformación y desagregación de las cadenas previamente formada durante las reacciones de degradación alcalina, como se observa en la Fig.3.10.

Asumiendo este sistema bifásico, el comportamiento reológico dependió de las características tanto de la fase dispersa (gránulos hinchados de amilopectina "ghosts") como de la fase continua, así como de sus interacciones con el agua.

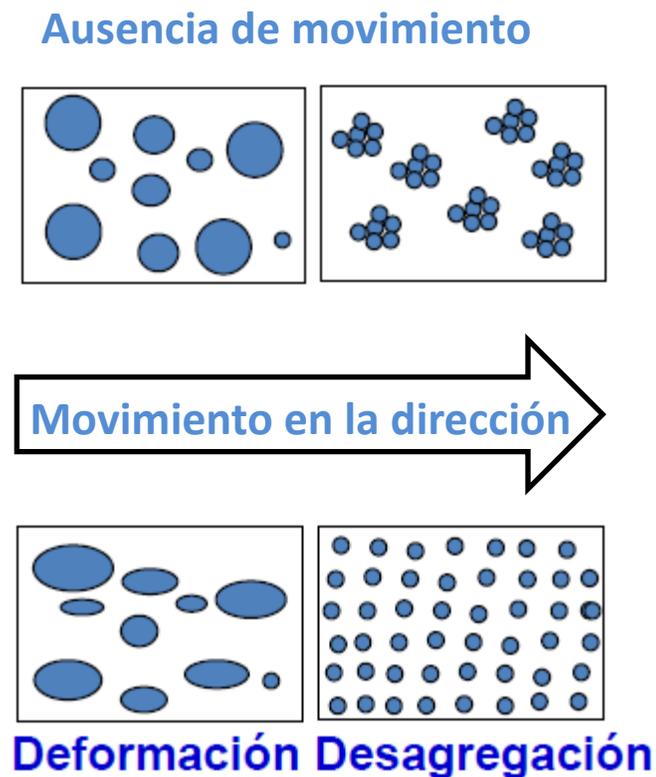


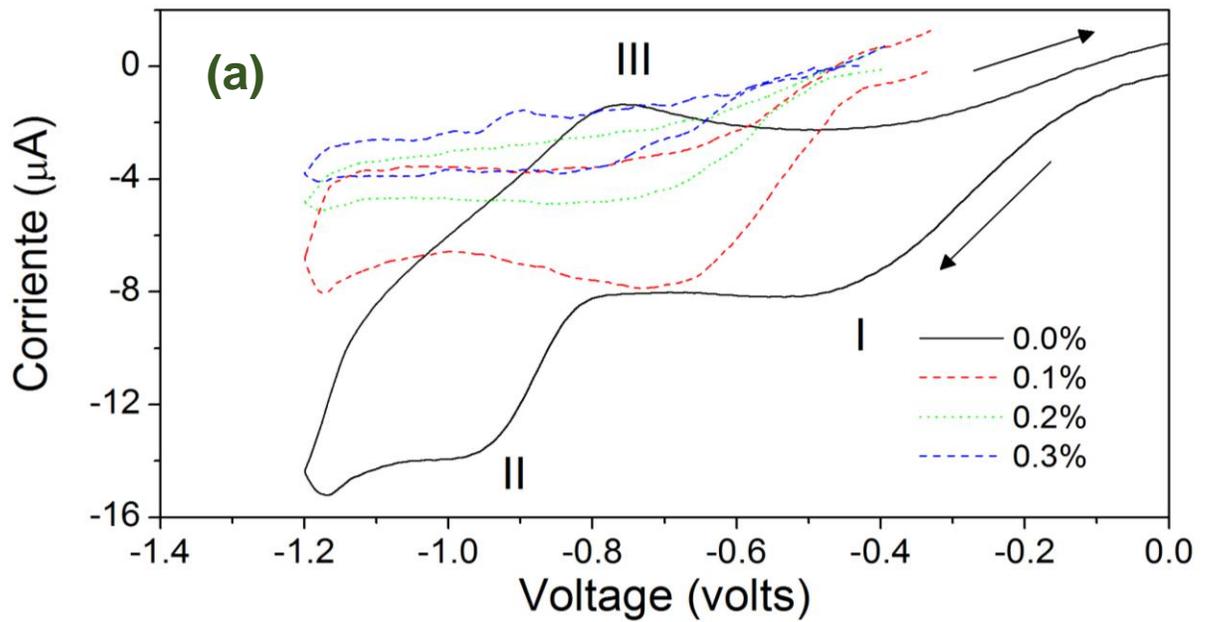
Figura 3.10 Deformación y desagregación causadas por el movimiento del reómetro en los geles de almidón de maíz.

3.1-9 Voltamperometría Cíclica

Las propiedades eléctricas se han explorado para la estimación de la concentración de calcio biodisponible y libre en el almidón, después de la degradación alcalina de almidón de maíz (*Vargas y col. 2012*). La capacidad de conducción de los geles se puede detectar mediante el uso de la voltametría donde el material se somete a tensión cíclica de barrido para medir la corriente eléctrica. En la Fig.3.5.a, se muestra el voltamograma para el gel tratados alcalinamente en la región de tensión negativa. La región positiva de tensión no se muestra porque refleja sólo la descomposición electrolítica del agua en gel de almidón libre. Dos picos (etiquetados como I y II) se pueden observar y están relacionados con la adsorción y la reducción de los grupos hidroxilo. Este proceso de reducción es parcialmente reversible como se refleja por el pico de oxidación (etiquetado como III). En condiciones de degradación alcalina, los grupos hidroxilo primarios de los anillos de glucosa se desprotonan permitiendo las reacciones con los iones de calcio.

Estas reacciones crean una red interna, que cambia las propiedades electroquímicas de los geles. En la Fig.3.11.a se muestra el voltamograma para concentraciones de 0.10, 0.20 y 0.30% de Ca(OH)_2 . Se observa que la corriente asociada a las ondas observadas para el gel con 0.0 % de Ca(OH)_2 , mostró una disminución gradual a medida que se aumentó la concentración de cal. Esto indica que a medida que los iones de calcio interactúan con los grupos hidroxilo primarios de los anillos de glucosa, la capacidad de conductancia (capacidad de transportar e^-) del gel se reduce. La corriente máxima se puede considerar como un índice de la conductancia del gel, y la Fig.3.11.b, muestra los valores obtenidos como función de la concentración de Ca(OH)_2 . Un valor asintótico de aproximadamente $-3,3\mu\text{A}$ se logró a aproximadamente 0.2-0.25%, lo que sugiere que en este intervalo de concentración de Ca(OH)_2 se logró el límite de saturación del calcio químicamente enlazada.

Para concentraciones más altas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, algunos iones de calcio están libres para moverse en la estructura de almidón, que se ha detectado como pasivación electroquímica del electrodo de trabajo. La corriente residual para las concentraciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ grandes correspondió a procesos oxido-reducción reversibles cuyos mecanismos no están claros en absoluto, aunque no es probable que estén relacionado con los grupos hidroxilo primarios de los anillos de glucosa.



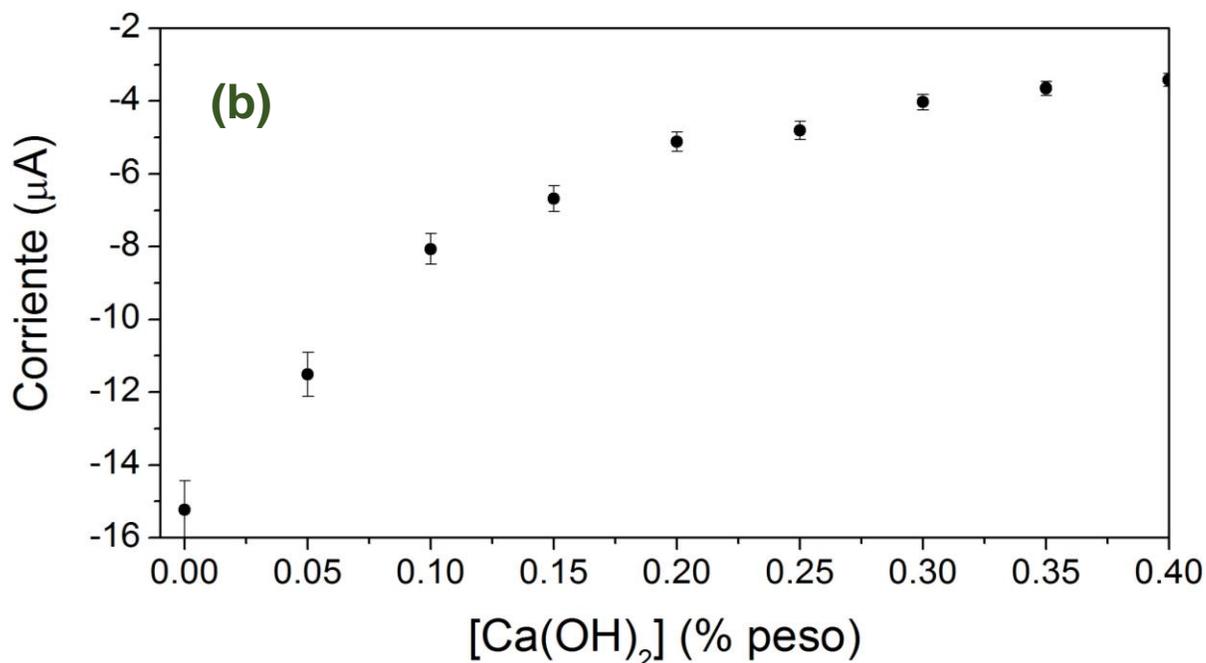
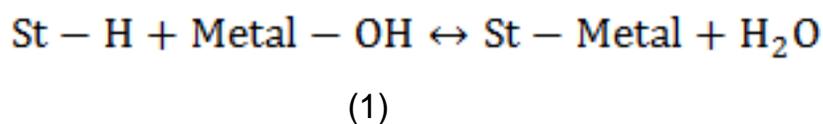


Figura 3.11 (a) Voltamograma para geles de almidón y (b) Máxima Corriente como función de la concentración de Ca(OH)_2 .

Oosten, (1982), reporto que la combinación de hidróxidos de metales alcalinos con almidón lleva a la formación de almidones alcalinos “alkalistarques” de acuerdo a la reacción 1:



donde St es para almidón. De tal manera los enlaces con metales alcalinos forman puentes de entrecruzamiento entre las moléculas de almidón a través de interacciones iónicas. Por otra parte, los iones H^+ son consumidos por los grupos hidroxilo presentes en un medio alcalino posiblemente se debe a que los puentes de hidrogeno de las moléculas de agua que están enlazadas naturalmente a las moléculas de almidón por medio del catión, puede formar puentes de entrecruzamiento como se muestra con la Fig.3.12.

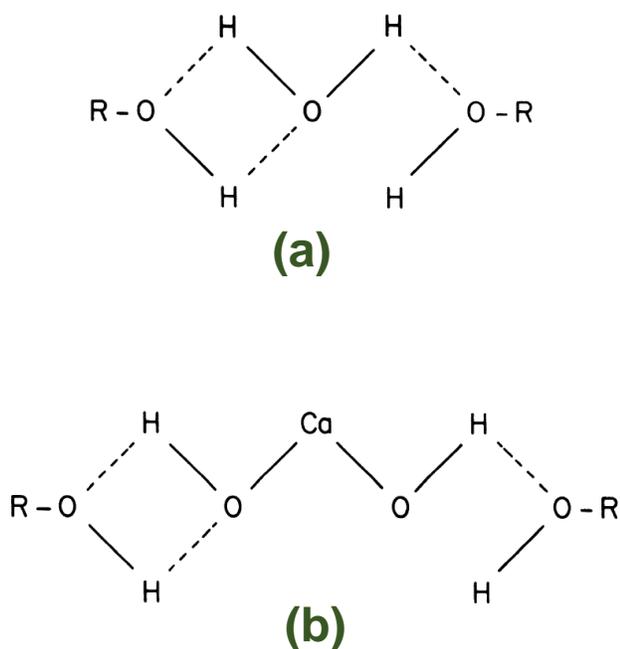


Figura 3.12 (a) Asociación de almidón a través del agua y (b) moléculas de hidróxido de calcio, los enlaces de H están presentados por puntos.

Con estos resultados se publicó el artículo “Effect of lime concentration on gelatinized maize starch dispersions properties” Lobato-Calleros, C., Hernandez-Jaimes, C., Chávez-Esquivel, G., Meraz, M., Sosa, E., Lara, V.H., Alvarez-Ramirez, J., Vernon-Carter, J. (2015). *Food Chemistry*, 172, 353-360.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE GELES DE ALMIDÓN MODIFICADOS CON HIDRÓXIDO DE ALUMINIO

3.2-1 Microestructura

Cuando el almidón es tratado en soluciones alcalinas, los polisacáridos que lo conforman comienzan a hidrolizarse gradualmente esto resulta en una reestructuración producto de la división y de unidades externas de D-glucosa (*Whistler y col., 1965*). Además, durante el proceso de gelatinización, los geles de almidón se hinchan como se mencionó en la sección 3.1.1, donde los conglomerados de amilopectina "ghosts" son de ca. 27µm, reportados previamente (*Boyer and Shannon, 1987; Singh y col., 2003*). Estos ghosts de almidón tienen baja solubilidad y se encuentran rodeados de amilosa.

En las Figs.3.13.a-b, se observan las imágenes de microscopía confocal traslapadas a tres longitudes de onda 405nm, 488nm y 560nm. Donde el $\text{Al}(\text{OH})_3$ presenta fluorescencia a 405nm, el contraste generado por las imágenes traslapadas genera una idea global de cómo se satura la matriz de almidón de partículas de aluminio, como función de la concentración de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Durante la degradación alcalina de almidón, coexisten gránulos de almidón no hidrolizados, almidón hinchado gelificado y aglomerados de especies de $\text{Al}(\text{OH})_3$ saturando la matriz conformada al final de la degradación alcalina.

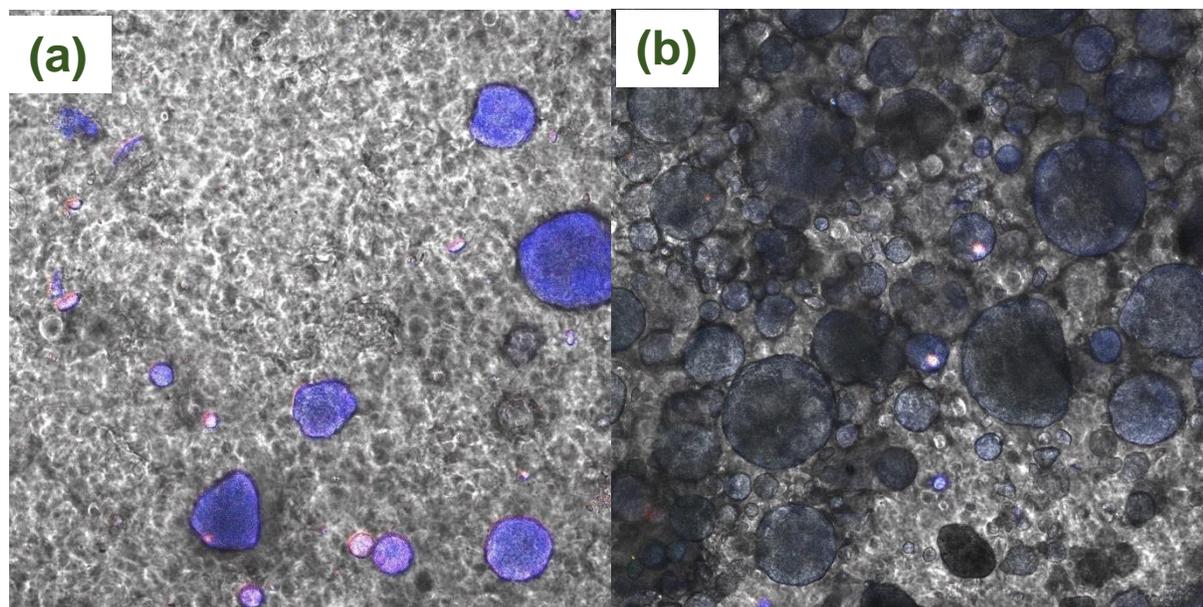


Figura 3.13 Imágenes sobrepuestas de regiones 405nm, 488nm y 560nm, de microscopia confocal para geles, a) 0.5 y b) 4.0 % peso de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

En la Fig. 3.14, se presentan las imágenes de microscopia óptica de los geles de almidón teñidos con iodo donde retomamos la imágenes del gel de almidón sin modificación alcalina (Fig.3.14.a) donde observamos en color marrón los ghosts y en zona azul el almidón gelatinizado para las Figs.3.14.b-d, se realizó un análisis estadístico de las partículas observadas en microscopia óptica, evidencio la coexistencia de tres partículas diferentes presentes en la matriz de almidón, teniendo gránulos de almidón pequeños ($5\text{-}10\mu\text{m}$), almidón hinchado de $60\text{-}80\mu\text{m}$ y finalmente especies de aluminio $100\text{-}300\mu\text{m}$, corroborados con la distribución de tamaño de partícula (Fig.3.15).

Para concentraciones bajas de sal, el $\text{Al}(\text{OH})_3$ funciona como un agente reticulante e hidrolizante de los gránulos de almidón durante las reacciones amilolíticas. Los primeros grupos hidrolizados son los $-\text{OH}$ en las cadenas externas de unidades de glucosa, promueven reacciones de condensación, están ocurren por dos mecanismos nucleofilicos dependiendo de la coordinación del metal (*Whistler y col., 1965*). Cuando

el agua se convierte en grupo saliente está relacionado al ligando acuo (habilidad de disociación) que depende en tamaño y electronegatividad, la constante de disociación del acuo-ion Ca^{2+} es de ca. 8s^{-1} mientras que para ion de Al^{3+} es de ca. 1s^{-1} en $\log K(\text{s}^{-1})$ (*Brinker y Scherer 1990*). Esto resulta bajo las mismas condiciones termo-alcálicas de cocción del almidón que el porcentaje de almidón hidrolizado para el ion de Ca^{2+} es mayor que para el ion de Al^{3+} resultando en la formación de aglomerados de aluminio.

Por otra parte, los aglomerados de $\text{Al}(\text{OH})_3$ producto de la saturación de aluminio en la matriz del gel de almidón son posiblemente debidos a que los hidróxidos son afines a formar *gibbsita* ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), *bayerita* ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$), en forma de octaedros en fase monoclinica, para concentraciones altas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y pH mayores a 5.8 (*Abend y col., 1998*).

En este los patrones de difracción de rayos X se muestran en Fig.3.16 estos resultados corroboran la existencia de fase monoclinica debida a la *gibbsita* para los geles modificados alcalinamente con hidróxido de aluminio.

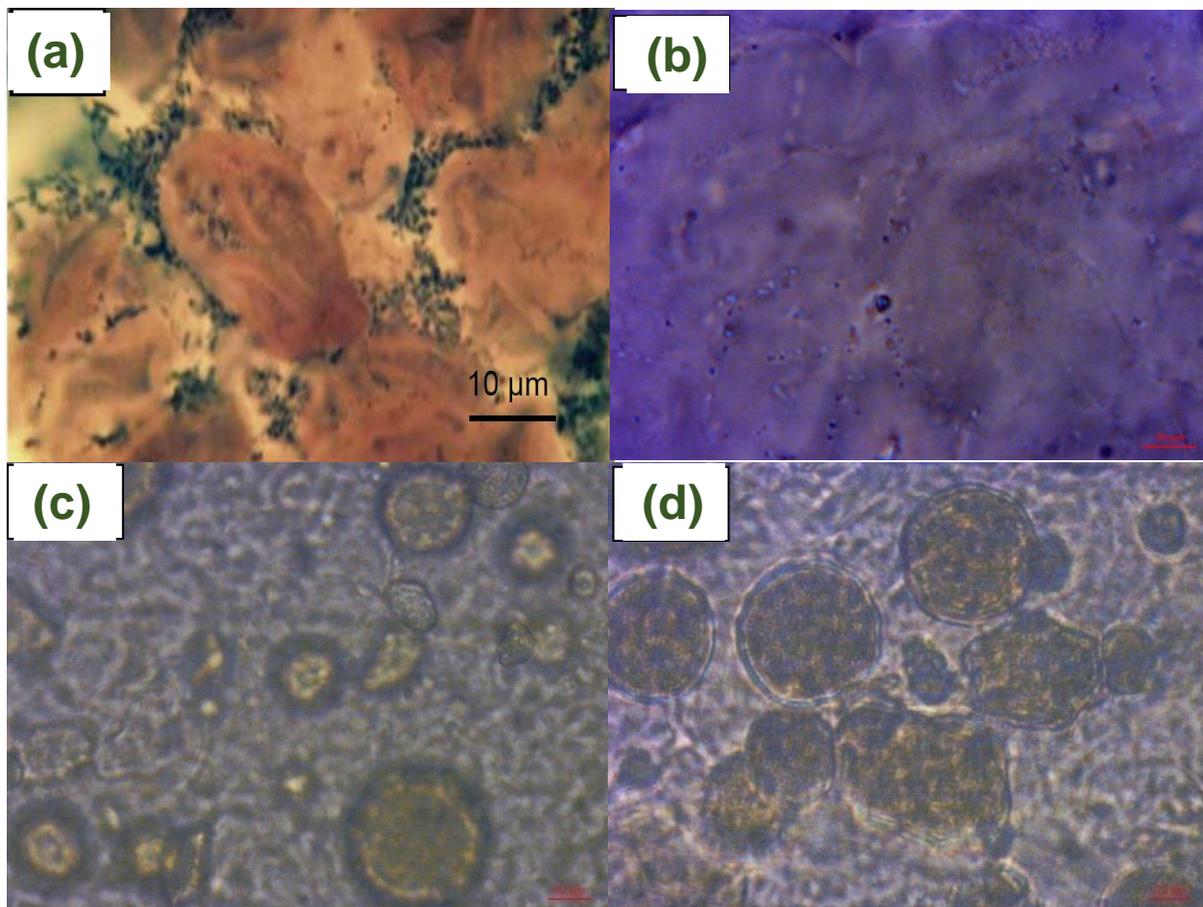


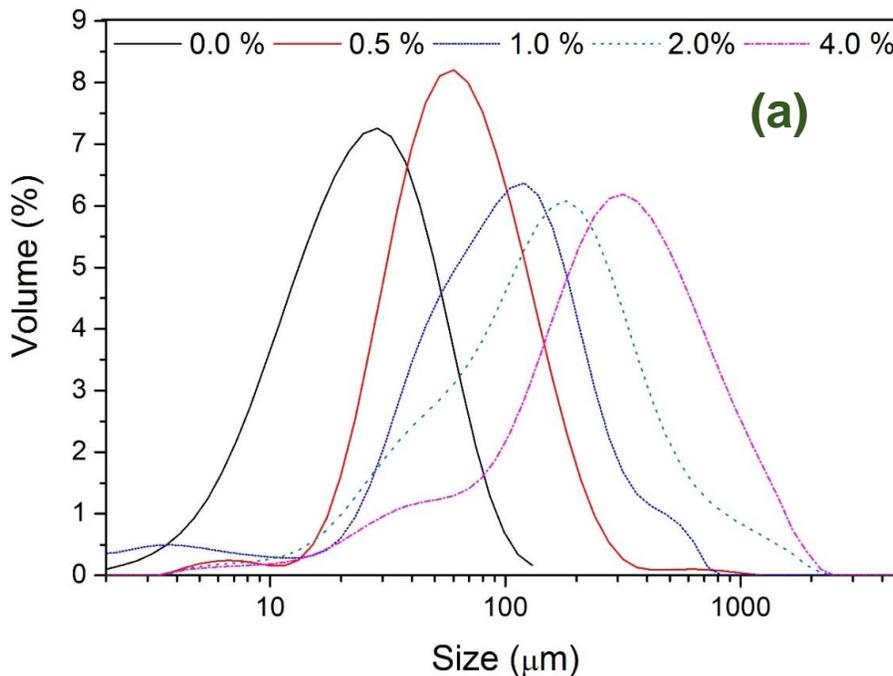
Figura 3.14 Micrografías ópticas de los geles de almidón teñidos con yodo para (a) 0.0, (b) 1.0, (c) y 2.0 (d) 4,0% en peso de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

3.2-2 Distribución de Tamaño de Partícula (DTP)

En la Fig.3.15.a, se observan la DTP para los geles de almidón de maíz modificados con $\text{Al}(\text{OH})_3$. La DTP se incrementó al aumentar la cantidad de sal en el gel de almidón, debido a la aglomeración de especies de $\text{Al}(\text{OH})_3$ durante la degradación alcalina. Este proceso aumenta la capacidad de retención de agua en la matriz del gel de almidón, posiblemente debido por el entrecruzamiento y bloqueo del agua inter molecular de amilosa y amilopectina. Esto genera un aumento en el tamaño de partícula, donde todas las distribuciones de partícula exhibieron un comportamiento

monomodal. Estos resultados indican que la acción química del $\text{Al}(\text{OH})_3$ en el almidón generan un mayor grado de entrecruzamiento de grupos terminales $-\text{OH}$ y el ion de Al^{3+} , respecto a los geles modificados $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Recordando la sección 3.1-3, los geles modificados con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el Ca^{2+} funge como agente reticulante para bajas concentraciones y para altas concentración rompe y/o lixivia la integridad de los ghosts, donde la DTP evidencia la estructura del gel los geles de almidón. Caso contrario para los geles modificados con $\text{Al}(\text{OH})_3$, donde los aglomerados de aluminio son los responsables del incremento en el tamaño de partícula de los geles donde modifican la solubilidad de los ghosts permitiendo un mayor grado de reticulación y generando geles con mayor sinéresis. En la Fig.3.15.b, se presenta la DTP como función de la concentración de $\text{Al}(\text{OH})_3$, donde se observa un crecimiento asintótico a valores de ca. $300\mu\text{m}$, encontrados previamente con análisis estadístico por microscopía óptica, para geles con concentraciones de 2.0-2.5% peso de $\text{Al}(\text{OH})_3$.



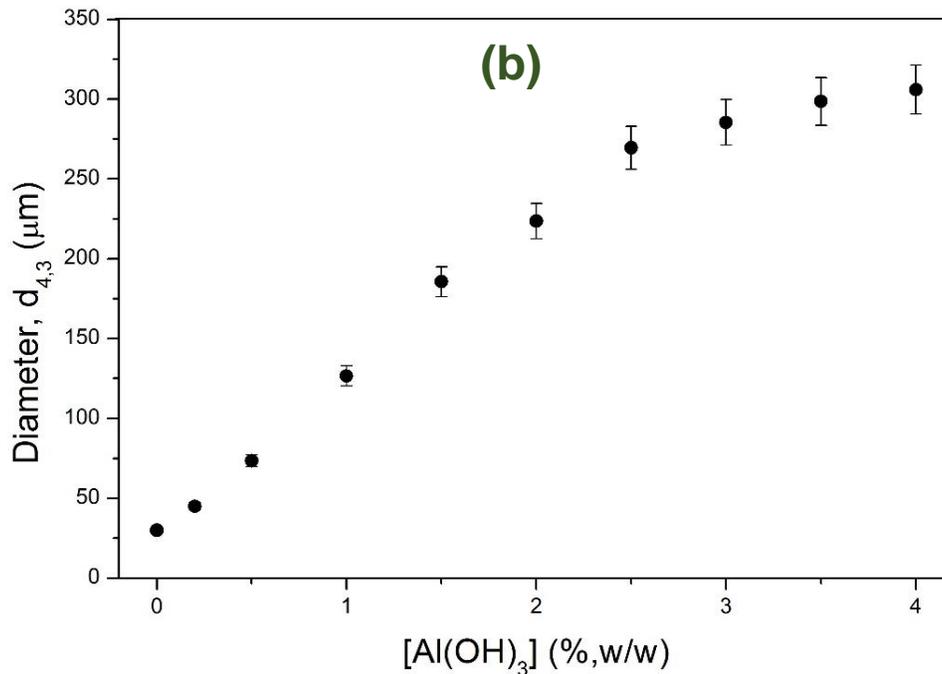
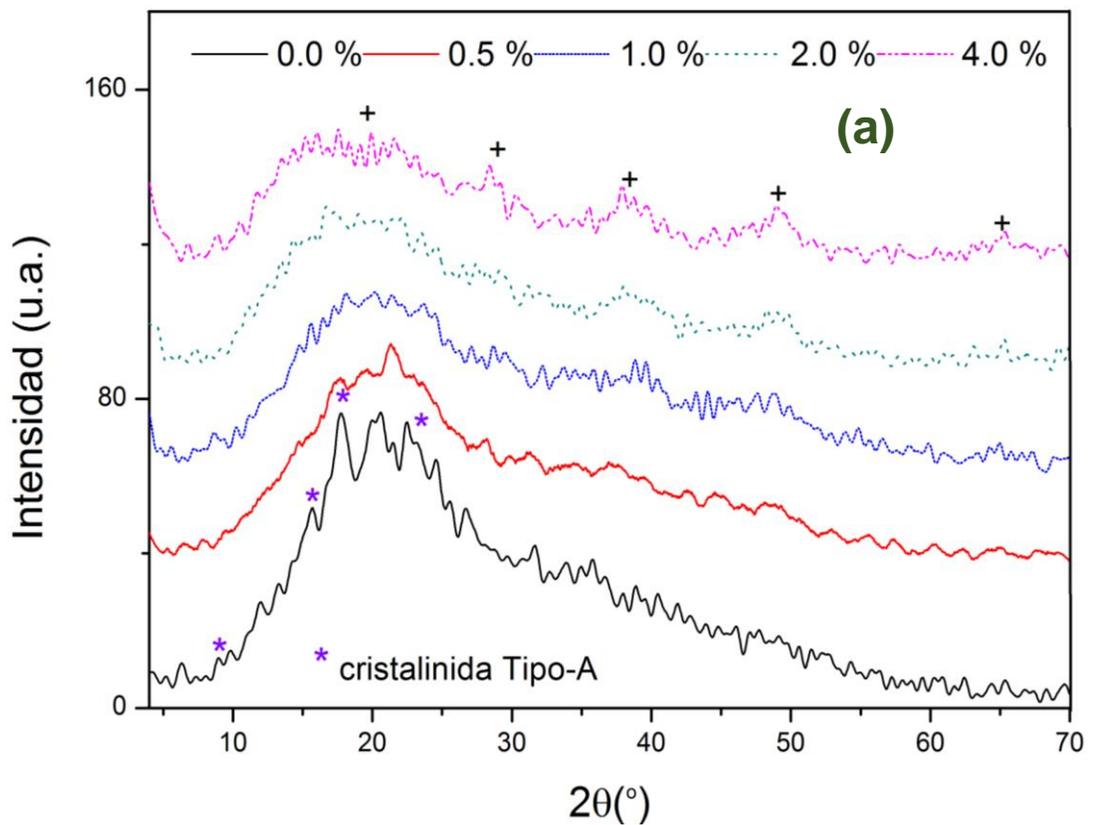


Figura 3.15 (a) La distribución de tamaño de partícula de los geles de almidón de maíz y (b) Tamaño de las partículas como función de la concentración de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

3.2-3 Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de los geles de almidón secos, se presentan en la Fig.3.16.a, para concentraciones predeterminadas, las muestras presentaron picos característicos de cristalinidad tipo-A (*), de almidón de maíz en 9.9° , 11.2° , 15° , 17° y 23.3° corroborado por la ICDD 04-014-4443 para el almidón nativo, reportado previamente (*Buleon y col., 1997; Mondragon y col., 2004a*). Cuando se aumentó la concentración de $\text{Al}(\text{OH})_3$, los picos característicos del patrón tipo-A se ven enmascarados por los patrones de difracción de *gibbsita*, lo que indica que la región cristalina del almidón modificado fue dañada significativamente. La cristalinidad relativa exhibió un mínimo a 1.0% de concentración de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

La razón de esta disminución fue que los ghosts de amilopectina se dañaron, lo que significa que la cristalinidad fue interrumpida. Para concentraciones de $\text{Al}(\text{OH})_3$ superiores a 2.0-2.5%, en la Fig.3.15.b, se puede observar el % de cristalinidad como función de la concentración de $\text{Al}(\text{OH})_3$, partiendo de ca. 28 por ciento de cristalinidad para los geles de almidón libre de hidróxido de aluminio se llegó a valores de ca. 10 % para geles con 4.0 % de $\text{Al}(\text{OH})_3$.



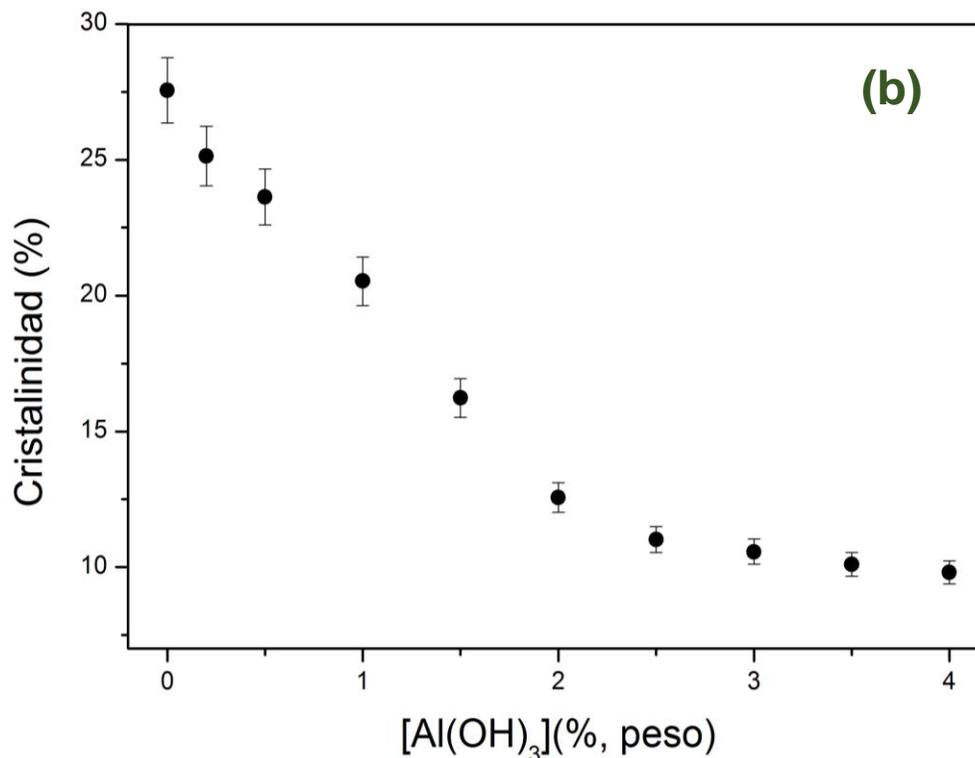


Figura 3.16 (a) Patrones de difracción de rayos X, para los geles de almidón maíz y (b) porcentaje de cristalinidad estimado como función la concentración de Al(OH)_3 .

Por otra parte, en la figura 3.16.b se observa para geles de 2.0-4.0% de Al(OH)_3 gibbsita, $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ (+), La gibbsita es una de las formas minerales del hidróxido de aluminio. Con un sistema monoclinico-prismático, se generan estructuras de capas y/o láminas de octaedros formados por los iones de aluminio (Al^{3+}). Estos se encuentran coordinados octaédricamente con seis iones hidroxilo (OH^-). Cada uno de estos hidroxilos se halla unido sólo a dos iones de aluminio, porque en uno de cada tres octaedros está ausente el catión central (*Buleon y col., 1997*). El resultado es una lámina eléctricamente neutra. La falta de carga eléctrica en las láminas de gibbsita hace que no sea necesaria la existencia de iones entre ellas actuando como nexo de unión entre las mismas. En consecuencia, las capas sólo se mantienen unidas por cargas residuales.

Tabla 1.3 Parámetros de red de Gibbsita, donde h, k y l son los índices de Miller verificados con la tarjeta de 04-014-4443 (ICDD International Diffraction Data).

2θ	h	k	l
20.257	1	1	0
28.679	2	0	2
40.038	0	2	2
50.449	3	1	4
66.023	3	3	2

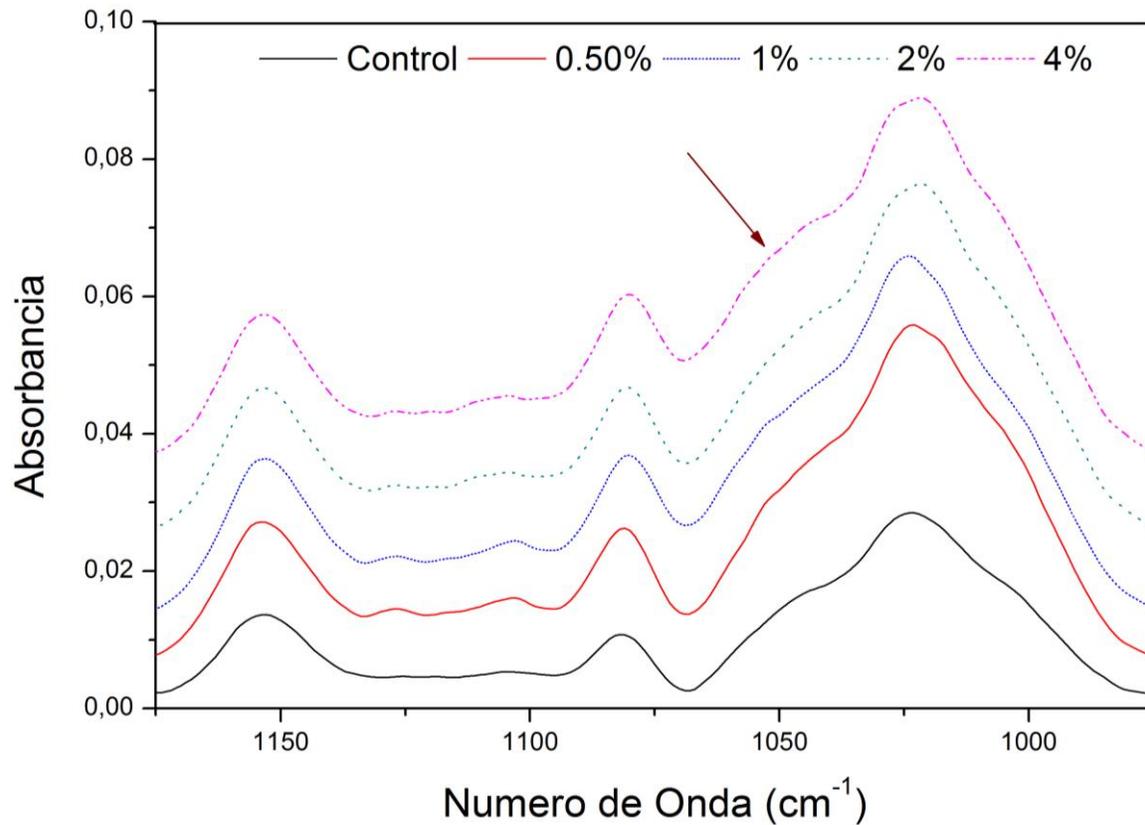
3.2-4 Espectroscopia de FT-IR

Los espectros IR de los geles de almidón se presentan en la Fig.3.17.a. Alrededor de 1020, 1080 y 1154 cm^{-1} se observaron bandas atribuidas a vibraciones de C-O y C-C de las unidades de glucosa del almidón (Lopez y col., 2013). Se observó una banda de absorción a 1240 cm^{-1} , atribuida a CH_2OH relacionado a la deformación del enlace C-O-H (Karim et al., 2000). El agua adsorbida en la región amorfa puede ser observada en 1637 cm^{-1} , Karim y col 2000, encontraron por espectroscopia IR y Raman para diferentes tipos de almidones la cristalinidad se incrementa y por lo tanto, la intensidad del pico se reduce debido al cambio de cristalinidad de tipo-B a tipo-A, para almidón de papa.

De los resultados obtenidos con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sección 3.1, se observó la formación conglomerados de amilopectina no solubles “ghosts” al incrementar la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ destruyendo gradualmente los ghosts, modificando la estructura y solubilidad,

para el caso de $\text{Al}(\text{OH})_3$ el cambio en ion, modifica esta degradación ya que el Al^{3+} promueve reacciones de condensación más lentamente de amilosa y amilopectina, que a su vez influye en la formación de aglomerados (*Whistler y col., 1965*) obteniendo mayor capacidad de retención de agua. En contraste con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, donde la retrogradación es mayor.

(a)



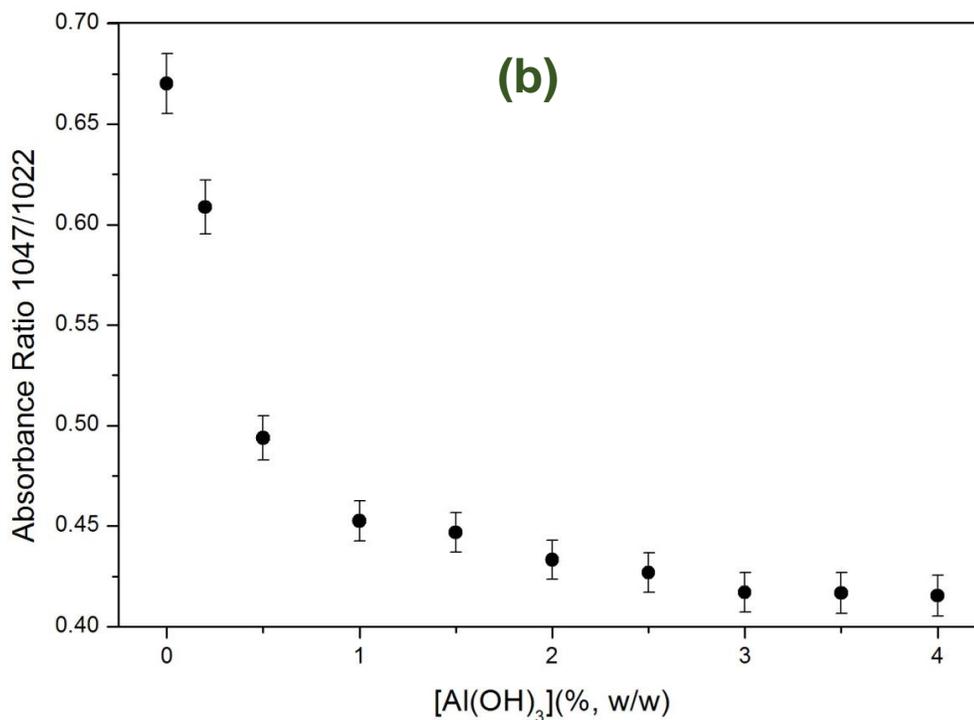


Figura 3.17 (a) Espectro FTIR de almidón de maíz con $\text{Al}(\text{OH})_3$. La banda a aproximadamente 1047cm^{-1} , que se indica por la flecha, es sensible a los cambios de cristalinidad a corto plazo. (B) Relación de absorción 1047/1022 en función del $\text{Al}(\text{OH})_3$ concentración.

La relación de bandas de 1047cm^{-1} representa las regiones ordenadas del almidón y 1022cm^{-1} representa las regiones amorfas de almidón la relación de bandas de 1047/1022 representa un porcentaje de cristalinidad del almidón a largo alcance por IR, presentado en la Fig.3.17.b, donde el porcentaje de cristalinidad decrece al 1.0 % de $\text{Al}(\text{OH})_3$ posiblemente relacionado a que la interacción de Al-almidón llega a su punto máximo de saturación y el ion de Al^{3+} se compleja formando oxo-especies de aluminio con almidón amorfo.

Las imágenes de microscopia Confocal y Óptica (Figs.3.13 y 14) en conjunto con los datos de distribución de tamaño de partícula (Fig.3.15) mostraron que el hidróxido de aluminio tiene un efecto contrario en la microestructura respecto a los modificados con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

3.2-5 Curvas de Flujo

La degradación alcalina de la matriz de almidón como función de la concentración de $\text{Al}(\text{OH})_3$, se observó que para concentraciones altas existe un efecto de aglomerados de hidróxido de aluminio que resulta favorable para la sinéresis y capacidad de retención de agua. Dado que la matriz continua es la principal responsable de las propiedades viscosas del gel de almidón se realizaron mediciones reológicas para evaluar dichos efectos. Se realizaron curvas de flujo versus cambio en la velocidad de deformación de 0.01 a 100s^{-1} . Los resultados mostraron que todos los geles mostraron un comportamiento no-Newtoniano de adelgazamiento, Las curvas de flujo (Fig.3.18) de ida y de regreso mostraron valores altos de esfuerzo de cizalla para concentraciones altas de $\text{Al}(\text{OH})_3$, durante la aplicación de esfuerzo a la muestra, existe una orientación y extensión de las cadenas de amilosa y amilopectina del almidón y este movimiento se ve afectado por los aglomerados de hidróxido de aluminio.

3.2-6 Índice de Tixotropía

En las curvas de flujo se calculó el índice de tixotropía el cual indica reversibilidad del material, el cual se puede cuantificar por la diferencia entre la curva de ida y la curva de regreso. Aunque el área del ciclo de histéresis se considera como medida de la tixotropía (*Barbosa-Cánovas y Peleg, 1983; Thebaudin, Lefebvre y Doublier, 1998*), por simplicidad el índice de tixotropía "IT", fue tomada la distancia máxima logarítmica entre las curvas de ida y regreso, mostrados en la Fig.3.18.b.

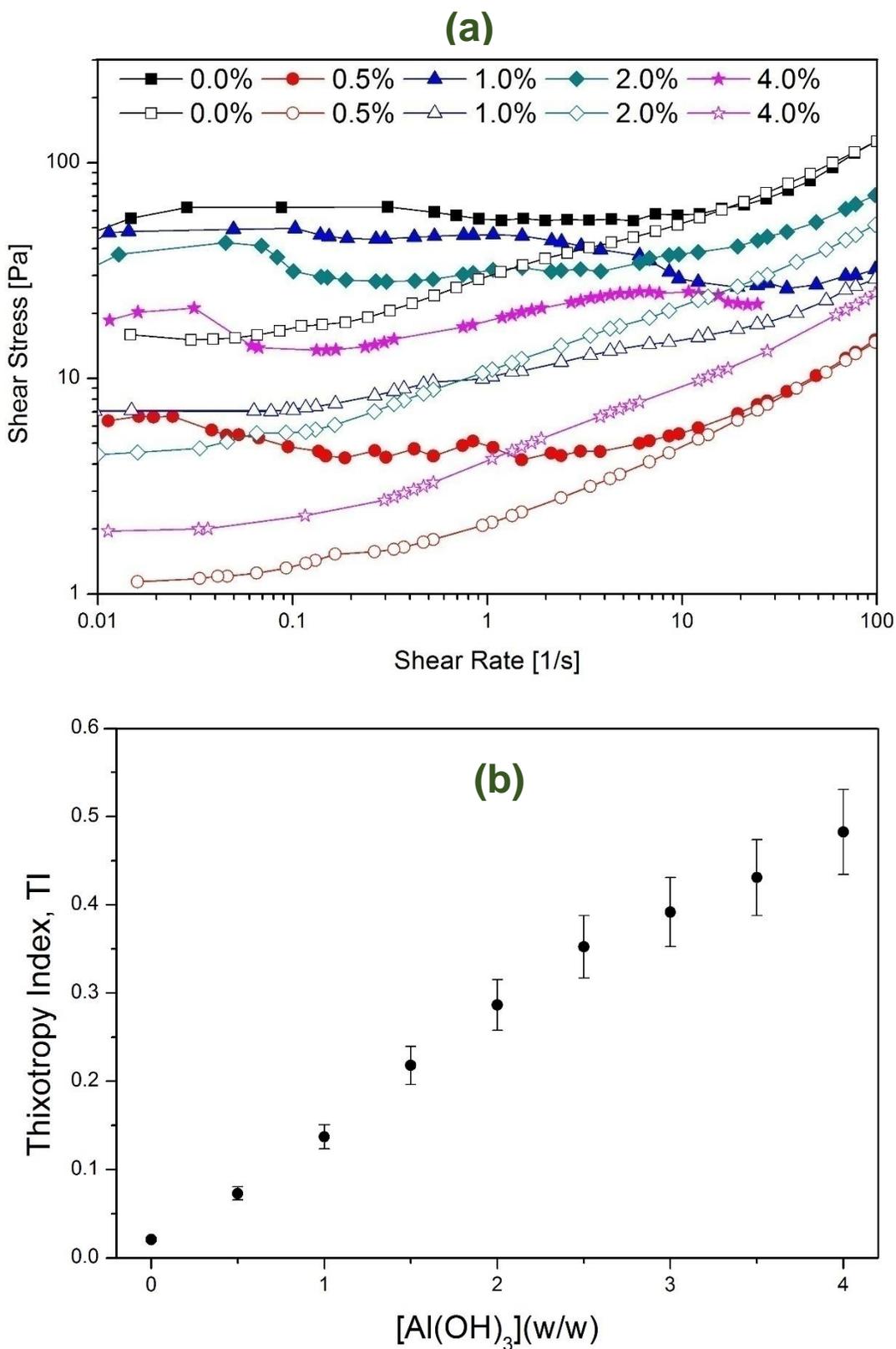


Figura 3.18 Curvas de flujo a) Hacia adelante y hacia atrás, para los geles de almidón y $\text{Al}(\text{OH})_3$ y b) Grado de tixotropía como función de la concentración de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

En la Fig.3.18.b, se muestra el comportamiento de los valores del IT como función de la concentración $\text{Al}(\text{OH})_3$, que presentó un comportamiento creciente, lo que indica que el $\text{Al}(\text{OH})_3$ durante la degradación alcalina aumenta la histéresis de las curvas de flujo. El IT mostró un aumento rápido para concentraciones de 2.0-2.5% de $\text{Al}(\text{OH})_3$, siendo más lenta en concentraciones más altas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ que tendían hacia un valor asintótico aparente de aproximadamente 0.50. Es evidente que la aglomeración de especies de aluminio, produce un efecto en la microestructura de la matriz del almidón. El efecto global provoca relajación involucrada en la recuperación de la microestructura aumento generando geles menos reversibles (*Achayuthakan y Supphantharika, 2008*).

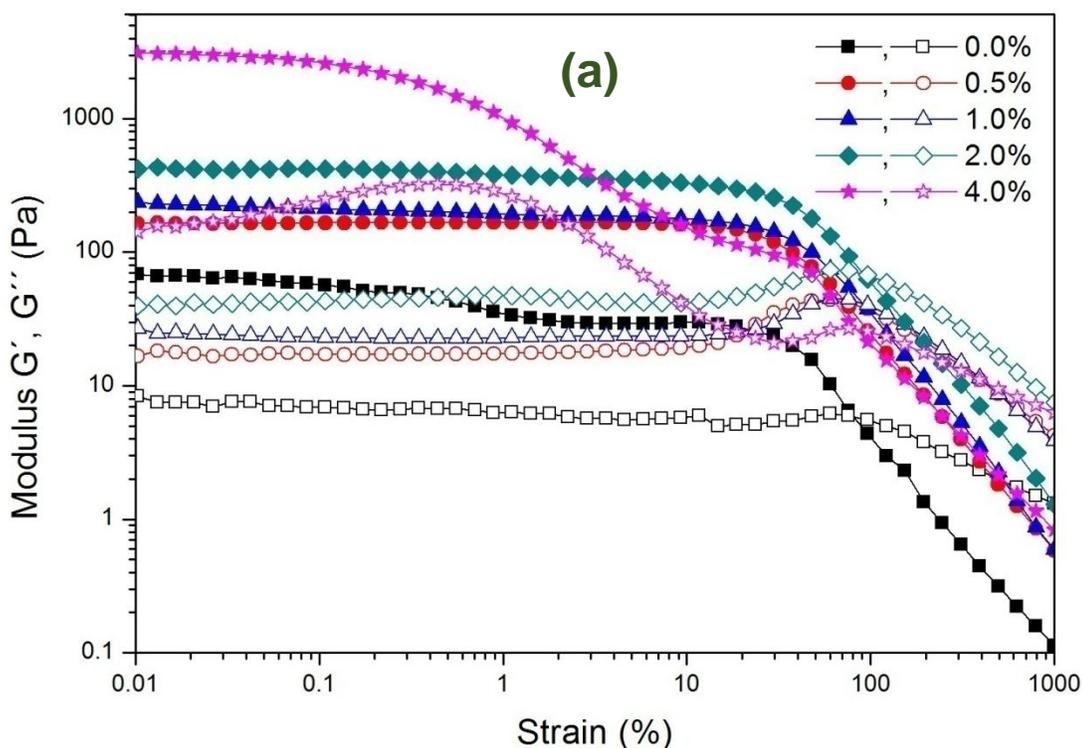
Por otra parte, *Abend y col. 1998*, encontraron para $\text{Al}(\text{OH})_3$ como un agente de desprotonización estabilizando emulsiones y donde la viscosidad máxima tiene comportamientos anti tixotrópicos la adición de bentonitas crea una red tridimensional de partículas con alta elasticidad que impide la coalescencia de las gotas de aceite. Para un pH de 4 el ion Al^{3+} funciona como agente reticulante generando alta fluidez del ion.

3.2-7 Barridos de Amplitud

Los barridos de amplitud para la evaluación de los efectos de $\text{Al}(\text{OH})_3$, durante la degradación alcalina en las propiedades reológicas de los geles de almidón. Los módulos G' y G'' vs % de Strain de los geles de almidón (Fig.3.19) fueron geles tipo I para geles a bajas concentraciones mientras que para geles con altas concentraciones fueron geles tipo II “*endurecimiento por deformación*”, descritos por *Hyun, Kim, Ahn, y Lee, 2002*, es decir, que los geles tipo I, el proceso es “*deformación por adelgazamiento*”, caracterizados por una región viscoelástica lineal donde G' y G'' exhibieron valores constantes crecientes para % Strain, y donde la magnitud de G' siempre fue superior a la de G'' . Una región lineal no viscoelástico (n-LVR) siguió el LVR

en % valores de tensión superiores. El comportamiento de G' en la región n-LVR se caracterizó por una inflexión, mientras que la de G'' se cruzó a G' curva. El rebasamiento de G'' se ha atribuido a la agregación inducida por deformación de geles de almidón gelatinizado, que tienden a formar materiales débilmente estructurados.

Observando que el valor de los módulos viscoelásticos en la n-LVR y la magnitud de rebasamiento G'' disminuyó a medida que aumentó la concentración de $Al(OH)_3$. Los valores del almacenamiento y los módulos de pérdida para la región lineal exhibieron un comportamiento creciente con aumento de la concentración de $Al(OH)_3$ (Fig.3.19.a). Este patrón de comportamiento dependiente del $Al(OH)_3$ se atribuyó a los cambios en las interacciones Al-almidón. Por otra parte, para altas concentraciones el comportamiento al incremento repentino del volumen estructural de la matriz del almidón, aplicando una velocidad de cizalla no genera una ruptura representativa en la microestructura de los geles de almidón, y los valores de viscosidad se incrementaron debido a los aglomerados de $Al(OH)_3$ y aluminio libre como se puede observar en la Fig.3.19.b.



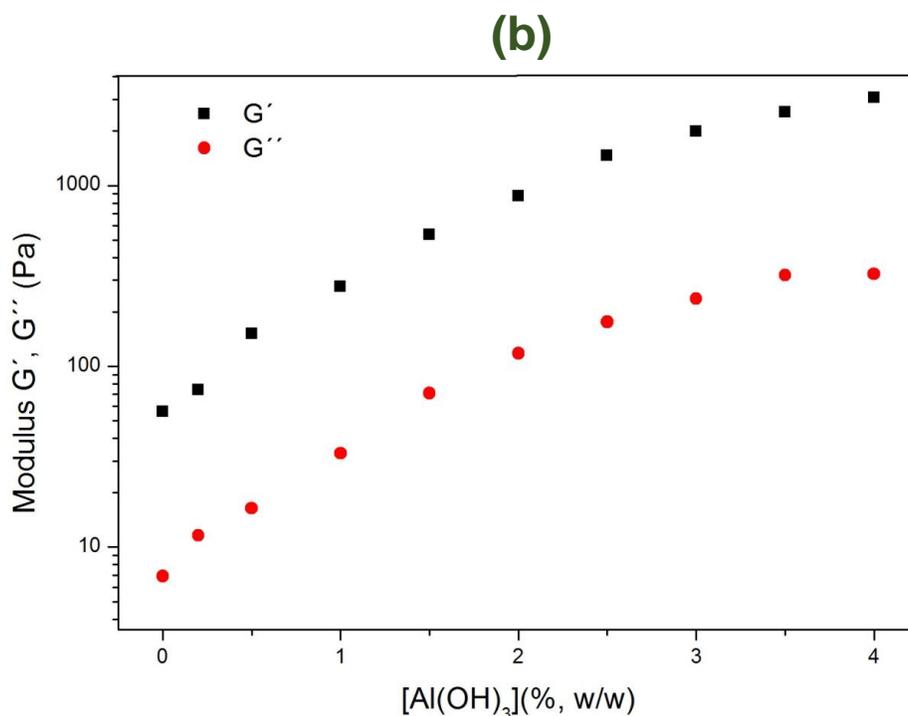
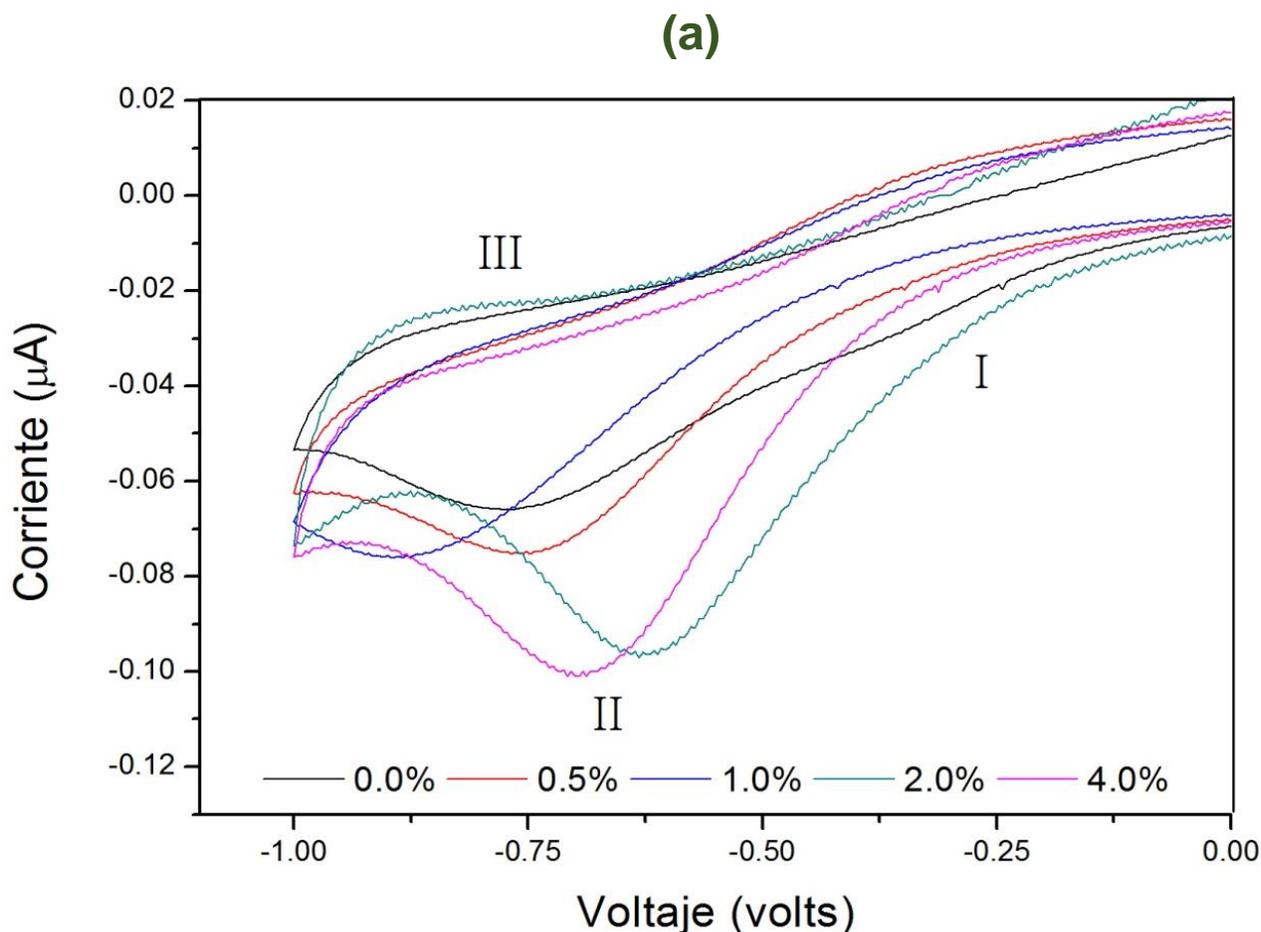


Figura 3.19 Módulos de (a) almacenamiento (G') y pérdida (G''), del almidón con Al(OH)_3 . (B) módulos de almacenamiento y pérdida en la región lineal como función de la concentración de Al(OH)_3 .

3.2-8 Voltamperometría cíclica

Los geles de almidón son biomateriales que pueden exhibir capacitancia y conductancia eléctrica debido a los grupos hidroxilo primarios de los anillos de glucosa. Las propiedades eléctricas se estimaron para calcular la concentración de Aluminio libre y la interacción entre el ion de aluminio y el almidón (Al-almidón), después de la degradación alcalina. Estas mediciones se realizaron mediante el uso de voltamperometría donde el material se somete a tensión cíclica de barrido para medir la corriente eléctrica. En la Fig.3.20.a, se exhibe el voltamograma para los geles en la región negativa. La región positiva, no se muestra porque refleja solo la descomposición electrolítica del agua en el gel de almidón libre. Dos picos (etiquetados I y II) se puede

observar, que pueden estar relacionados con la adsorción y reducción de los grupos hidroxilos $-OH$ este proceso de reducción es parcialmente reversible como lo refleja el pico de oxidación (III) (Vielstich, 2010).



Las reacciones de descomposición alcalina aparentemente envuelven extremos reductores la reducción de $-OH$ superficiales, procesos lentos. El grado de ramificación es función de la cantidad de producción de ácido producto de los extremos reductores del almidón El aumento del pH produce entrecruzamientos debidos a enlaces Al-almidón. El aluminio se pasiva en medio neutro pues la superficie se recubre con una capa impermeable e insoluble de óxido de aluminio hidratado que detiene la oxidación. Por otra parte, la disolución es rápida tanto en medio ácido como básico, donde se forman especies o aniónicas solubles.

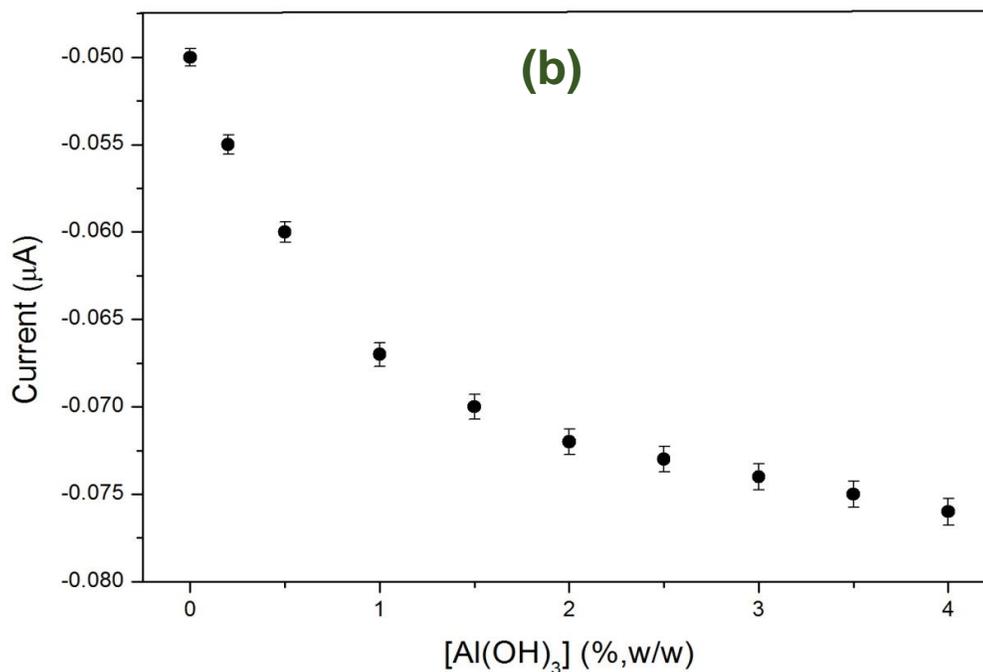


Figura 3.20 (a) Voltamogramas de almidón de maíz con Al(OH)₃ y (b) Corriente máxima en función de la concentración de Al(OH)₃.

La corriente máxima se puede considerar como un índice de la conductancia de los geles de almidón, y la Fig.3.20 muestra la respuesta I-E producto de procesos de reducción como función de la concentración de Al(OH)₃. Un valor asintótico de unos -0.075µA se logró en aproximadamente 2.0 a 2.5 %, lo que sugiere que en este rango de concentración de Al(OH)₃ se alcanzó el límite de la saturación del Aluminio químicamente ligado. Para concentraciones más altas de Al(OH)₃, algunos iones de Aluminio están aglomerados en la estructura de almidón, generando geles con mayor capacitancia electroquímica. La corriente residual para concentraciones grandes correspondió a procesos redox reversibles cuyos mecanismos no son claros en absoluto, aunque no es probable que estar relacionado con los grupos hidroxilo primarios de los anillos de D-glucosa.

3.3 DISCUSIÓN

En este trabajo se estudió la degradación alcalina de almidón maíz, para determinar la interacción entre los cationes (Ca^{2+} y Al^{3+}) y los grupos OH de los polisacáridos del almidón, para modificar sus propiedades organolépticas. Mediante distribución del tamaño de partícula, difracción de rayos X, espectroscopia FTIR, propiedades reológicas y eléctricas, han indicado que, para concentraciones bajas de sal, los cationes funcionan como agentes hidrolizantes. Promoviendo reacciones de condensación lo que resulta en un mayor efecto de sinéresis del gel. Por otra parte, al aumentar la cantidad de sal, los cationes Ca^{2+} y Al^{3+} generan cambios más lentos dentro de la matriz del gel de almidón lixiviando por completo caso del hidróxido de calcio. En contraste el hidróxido de aluminio, actúa como agente reticulante generando aglomerados de oxo-especies de aluminio y modificando los complejos de amilosa.

Por otra parte, al enfriarse un almidón gelatinizado, éste adquiere una consistencia suave, dependiendo de la concentración de sal. Para concentraciones arriba de la crítica ($> 6\%$ p/p), se forma una red tridimensional en donde los gránulos hinchados se encuentran embebidos en una matriz continua de moléculas entrelazadas de amilosa. Este conglomerado polimérico se comporta como un gel viscoelástico en donde las asociaciones moleculares, que involucran principalmente son enlaces de hidrógeno intra- y extra-moleculares (*Ashogbon y Akintayo, 2014*), dando cabida a un mayor grado de entrecruzamiento físico, gracias a enlaces covalentes generados por las sales que intervienen en la degradación alcalina.

Cuando las sales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$ se disocian en agua, los iones se dispersan por la solución. En nuestro caso los iones dispersados son Ca^{2+} y Al^{3+} y el agua tiene un momento dipolar, la carga positiva z^+ de los cationes atrae la carga parcial negativa del oxígeno presente en las moléculas de agua. Por consecuencia, los cationes son atrapados por N moléculas de agua constituyendo un mayor grado de solvatación para Al^{3+} respecto a Ca^{2+} .

Dando lugar a una hidrólisis por desprotonación, las moléculas de agua que se unen al ion de aluminio se transforman en el ligando *hidroxo*, si los protones se separan y los complejos formados subsecuentemente se desprotonan pueden generar *oxo*-especies (dos átomos metálicos enlazados a un oxígeno, ver (2)). Como la reacción es de condensación puede promover la formación de especies polinucleares más grandes. Durante las reacciones de condensación puede ocurrir después si al menos un *hidroxo* (OH) está ligado al catión formando un *oxo-hidroxo complejo* (Jeffrey Brinker, y George Scherer, 1990; Ortega-Zarzosa y col., 2001).



M-OH representa ambos *acuohidroxo* y *oxohidroxo* complejos teniendo una mezcla y formando complejos de mayor tamaño.

De acuerdo a la disociación de la sal de aluminio en agua, su puede formar complejos *acuohidroxo*, *hidroxo*, *oxo* y la mezcla. Para nuestro caso, durante la degradación alcalina de los geles de almidón de maíz con Al(OH)₃. Se alcanzó el equilibrio de enlaces Al-almidón ligado químicamente posibles

Para bajas concentraciones se promovieron reacciones de condensación de las cadenas externas de almidón. Por otra parte, la formación de complejos de aluminio se da para concentraciones altas de Al(OH)₃ siendo promovidas por reacciones de desprotonización gradual estando en un ambiente reductivo.

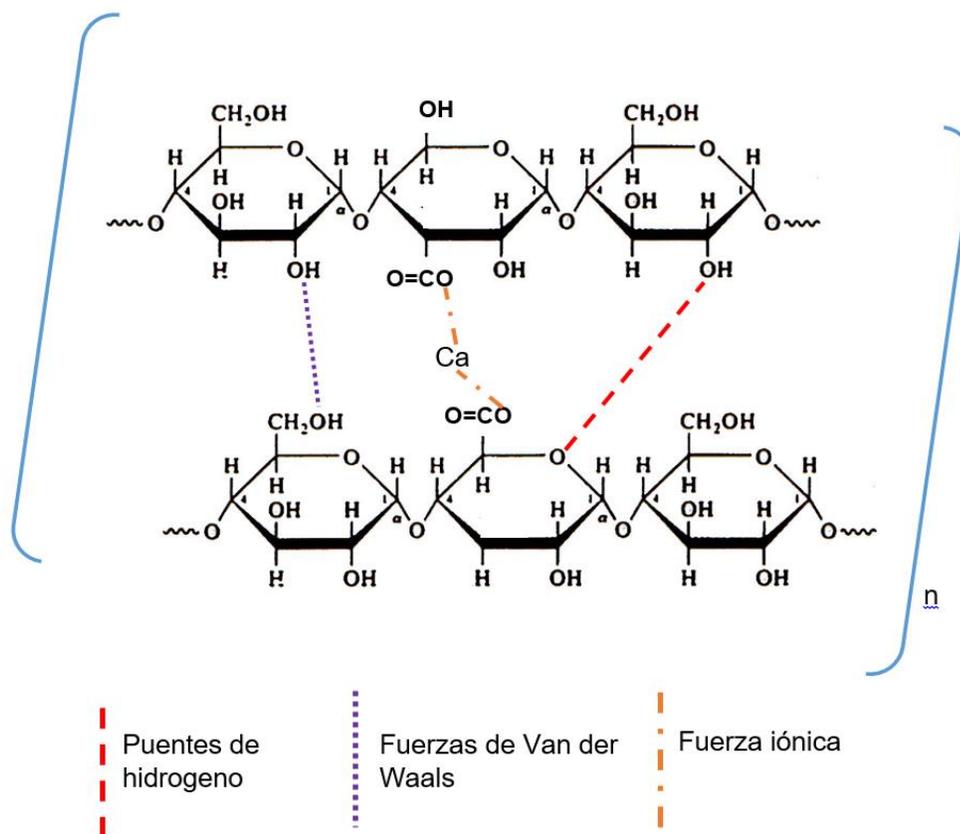
Capítulo 4

Perspectivas

En este capítulo se presentan las perspectivas y conclusiones hasta al momento. A partir de diferentes técnicas de caracterización se correlacionaron con la modificación de su microestructura.

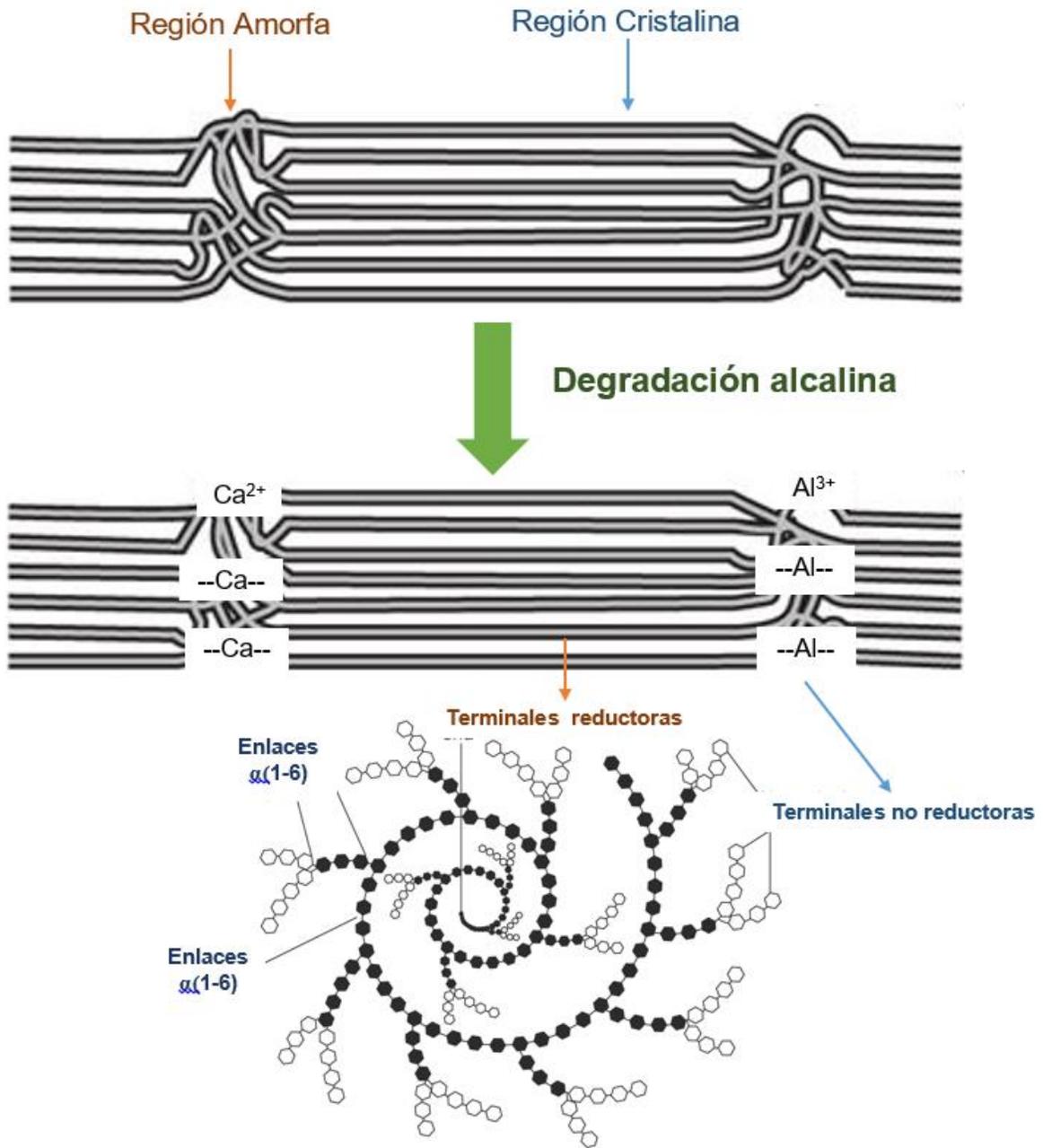
Este trabajo se estudió la degradación alcalina en geles de almidón de maíz, mediante la distribución del tamaño de partícula, difracción de rayos X, espectroscopia FTIR, propiedades reológicas y eléctricas.

Los cambios fueron lentos, para concentraciones bajas de Ca(OH)_2 y Al(OH)_3 y cambios significativos para concentraciones altas, posiblemente indicando una saturación de la estructura del almidón con los iones metálicos unidos químicamente al almidón. Para altas concentraciones de Ca(OH)_2 y Al(OH)_3 , los iones metálicos afectaron principalmente la fase continua de los geles y modificaron la solubilidad de la fase acuosa.



Como se aprecia en la imagen anterior las principales interacciones durante la degradación alcalina son fuerzas de Van der Waals presentes durante la gelificación del almidón y tienen lugar debido a la disminución de la energía cinética y el movimiento browniano de las moléculas de almidón a temperaturas menores de 20°C. Puentes de hidrógeno y Fuerzas iónicas, estas últimas los iones Ca²⁺ y Al³⁺ interactúan intermolecularmente (Tako, Sakae y Nakamura, 1989). Las asociaciones intra- e intermoleculares resultan cuando el almidón está en contacto con agua, y las moléculas del almidón se unen, estando rodeado de átomos de carbono e hidrógeno hidrófobos.

Estos hidrógenos hidrófobos constituyen las terminales no reductoras de las cadenas de amilosa y amilopectina, siendo más susceptibles a la degradación alcalina. Dicho de otra manera, las cadenas internas se degradan más lentamente por efectos de asociación, dichas asociaciones modifican las lamelas amorfas y cristalinas del anillo de crecimiento del gránulo de almidón, como se observa en la siguiente imagen:



donde, las regiones amorfas y cristalinas sufren cambios debido a la degradación alcalina, las regiones amorfas son fraccionadas y migran hacia la fase dispersa y las regiones cristalinas son lixiviadas promoviendo interacciones iónicas entre las terminales no reductoras de la fase dispersa.

4.1 CONCLUSIÓN

Durante la degradación alcalina los primeros grupos hidrolizados son los -OH en las cadenas externas de los polisacáridos, promoviendo reacciones de condensación, liberando agua, relacionada al ligando acuoso que depende del tamaño y su electronegatividad, la constante de disociación de Ca^{2+} es mayor que la de Al^{3+} esto ocasiona un mayor porcentaje de almidón hidrolizado vía el catión Ca^{2+} que para el catión de Al^{3+} . En resumen, la baja densidad de carga del ion Al^{3+} , respecto al ion Ca^{2+} durante la degradación alcalina es probablemente responsable de la formación de un complejo entre las terminales -OH del almidón y el catión, de tal forma que la microestructura del gel de almidón cambia, dando lugar a nanopartículas de almidón. Por otra parte, para los geles con altas concentraciones de $\text{Al}(\text{OH})_3$, existe la formación de aglomerados de oxo-especies de aluminio, lo que indica una saturación superficial, entre el catión Al^{3+} y los -OH del almidón, presentando un fenómeno de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas del almidón con los iones de aluminio, el cual interfiere con la solubilidad y la capacidad de hinchamiento del almidón. Atrapando el agua intermolecularmente dentro de la red del almidón. Disminuyendo la sinéresis y retrogradación en comparación con los geles almidón con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

En conclusión, la degradación alcalina del almidón parece estar controlada por tres efectos: 1) efecto de las reacciones de condensación que modifican la estructura del gránulo de almidón, 2) Fraccionamiento de los componentes del almidón que modifican la fase acuosa y 3) las interacciones químicas entre los grupos -OH del almidón y los iones. En general, los cationes de alta densidad de carga (Ca^{2+}) aumentan el agua libre debido a la lixiviación de la fase dispersa de almidón; los iones de baja densidad de carga (Al^{3+}) interactúan con la fase dispersa de forma que estabilizan los gránulos de almidón. Reduciendo la temperatura de gelificación, retrogradación y sinéresis debido a que se ha generado una matriz más estructurada.

Bibliografía

- Abend, S., Bonnke, N., Gutschner, U., Lagaly, G. (1998).** Stabilization of emulsions by hetero coagulation of clay minerals and layered double hydroxides. *Colloid and Polymer Science*, 276, 730-737.
- Achayuthakan, P., y Suphantharika, M. (2008).** Pasting and rheological properties of waxy corn starch as affected by guar gum and xanthan gum. *Carbohydrate Polymers*, 71, 9-17.
- Annison, G., y Topping, D. L. (1994).** Nutritional role of resistant starch: chemical structure versus physiological function. *Annual Review of Nutrition*, 14, 297–320.
- Ao, Z. y Jane, J. L. (2007).** Characterization and modeling of the A- and B-granule starches of wheat, triticale, and barley. *Carbohydrate Polymers*, 67, 46-55.
- Aparicio-Saguilán, A., Flores-Huicochea, E., Tovar, J., García-Suárez, F., Gutiérrez-Meraz, F., y Bello-Pérez, L. A. (2005).** Resistant starch-rich powders prepared by autoclaving of native and lintnerized banana starch: partial characterization. *Starch/Stärke*, 57, 405–412.
- Arvisenet, G., Le Bail, P., Voilley, A., y Cayot, N. (2002).** Influence of physico chemical interactions between amylose and aroma compounds on the retention of aromatic food-like matrices. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50, 7088-7093.
- Ashogbon, A. O., y Akintayo, E. T. (2014).** Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: A review. *Starch/Stärke*, 66, 41– 57.
- Atkin, N.J., Abeysekera, R.M., Cheng, S.L., y Robards, A.W. (1998).** An experimentally-based predictive model for the separation of amylopectin subunits during starch gelatinization. *Carbohydrate Polymers*, 36, 173-192.
- Baker, A. A., Miles, M. J., y Helbert, W. (2001).** Internal structure of the starch granule revealed by AFM. *Carbohydrate Research*, 330, 249-256.
- Baldwin, P. M., Adler, J., Davies, M. C., y Melia, C. D. (1998).** High Resolution Imaging of Starch Granule Surfaces by Atomic Force Microscopy. *Journal of Cereal Science*, 27, 255–265.
- Barbosa-Canovas, G.V., Peleg, M. (1983).** Flow parameters of selected commercial semi-liquid food products. *Journal of Texture Studies* 14. 213–234.
- BeMiller, J. N. (1997).** Structure of the starch granule. *Journal of Applied Glycoscience*, 44, 43-49.

- Bello-Pérez, L.A., Paredes-López, O. (1996).** Starch and amylopectin-Effects of solutes on clarity of pastes. *Food Chemistry* 56 (2), 171-176.
- Bello-Pérez, L.A., Flores-Silva, P.C., Agama-Acevedo, E., de Dios Figueroa-Cardenas, J., Lopez-Valenzuela, J.A., Campanella, O.H. (2014).** Effect of the nixtamalization with calcium carbonate on the indigestible carbohydrate content and starch digestibility of corn tortilla. *Journal of Cereal Science* 60 (2), 421-425.
- Bello-Pérez, L.A., Flores-Silva, P.C., Camelo-Méndez, G.A., Paredes-López, O., De Figueroa-Cárdenas, J.D. (2015).** Effect of the nixtamalization process on the dietary fiber content, starch digestibility, and antioxidant capacity of blue maize tortilla. *Cereal Chemistry* 92 (3), 265-270.
- Bertoft, E., Pyachomkwan, K., Chatakanonda, P., y Sriroth, K. (2008).** Internal unit chain composition of amylopectins. *Carbohydrate Polymers*, 74, 527-543.
- Biliaderis, C. G., Page, C. M., Maurice, T. J., y Juliano, B. O. (1986).** Thermal characterization of rice starches: a polymeric approach to phase transitions of granular starch. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 34, 6- 14.
- Biliaderis, C.G., (1991).** The structure and interactions of starch with food constituents. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, 69, 60-78.
- Blazek, J. (2008).** Role of amylose in structure-function relationship in starches from Australian wheat varieties. PhD Thesis. Memorial University of Sydney, Australia.
- Boyer, C.D. and Shannon, J.C. (1987).** Carbohydrates of the kerne. Corn: Chemistry and Technology. A. Stanley Watson y E. Paul Ramstad (Eds.).St. Paul, Minnesota, EE.UU: American Association of Cereal Chemists, 254 – 271.
- Bressani, R., y Scrimshaw, N. S. (1958).** Lime-heat effects on corn nutrients, effect of lime treatment on in vitro availability of essential amino acids and solubility of protein fractions in corn. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 6, 774-778.
- Brinker, J. C., y George W. Scherer. (1990).** SOL-GEL SCIENCE: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc.
- British Nutrition Foundation (1990).** Complex carbohydrates in foods. London: Chapman and Hall.
- Bryant, C. M., y Hamaker, B. R. (1997).** Effect of lime on gelatinization of corn flour and starch. *Cereal Chemistry*, 74, 171-175.
- Buleon, A., Colonna, P., Planchot, V., y Ball, S. (1998).** Mini review. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 23, 85-112.
- Buléon, A., Gallant, D.J., Bouchet, B., Mouille, C., D'Hulst, C., Kossmann, J., and Ball, S. (1997).** Chlamydomonas reinhardtii as a Model Microbial System to Investigate the Biosynthesis of the Plant Amylopectin Crystal. *Plant Physiol* 115, 949-957.
- Buleon, A., Véronèse, G., and Putaux, J.L. (2007).** Self-association and crystallization of amylose. *Australian Journal of Chemistry*, 60, 706-718.

- Buttrose, M. S. (1960).** Submicroscopic development and structure of starch granules in cereal endosperm. *Journal of ultrastructure Research*, 4, 231-257.
- Cameron, R. E. y Donald, A. M. (1992).** A small-angle X-ray scattering study of the annealing and gelatinization of starch. *Polymers*, 33, 2628-2635.
- Campechano-Carrera, E. M., Figueroa-Cárdenas, J. D. D., Arámbula-Villa, G., Martínez-Flores, H. E., Jiménez-Sandoval, S. J., Bárcenas, L., y Gabriel, J. (2012).** New ecological nixtamalisation process for tortilla production and its impact on the chemical properties of whole maize flour and wastewater effluents. *International Journal of Food Science & Technology*, 47, 564–571.
- Campus, O.N., Rosas, P.I., Torres, B. Ramírez, W., Serna, S.O. (1999).** Physicochemical Changes of Starch during Maize Tortilla Production. *Starch/Starke*, 51.
- Colonna, P., y Mercier, C. (1985).** Gelatinization and melting of maize starches with normal and high amylose phenotypes. *Phytochemistry*, 24, 1667–1674.
- Debet, M.R., y Gidley, M.J. (2007).** Why do gelatinized starch granules not dissolve completely? Roles for amylose, protein, and lipid in granule “ghost” integrity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 4752-4760.
- Demirgöz, D., Elvira, C., Mano, J.F., Cunha, A.M., Piskin, E., Reis, R.L. (2000).** Chemical modification of starch based biodegradable polymeric blends: effects on water uptake, degradation behaviour and mechanical properties. *Polym. Degrad. Stab.* 70, 161–170.
- Donald, A. M., Waigh, T. A., Jenkins, P. J., Gidley, M. J., Debet, M., & Smith, A. (1997).** Internal structure of starch granules revealed by scattering studies. In P.J. Frazier, P.
- Donovan, J. W. (1979).** Phase transitions of the starch-water system. *Biopolymers*, 18, 263-275.
- Dumoulin, Y., Cartilier, L.H., Mateescu, M.A. (1999).** Cross-linked amylose tablets containing-amylose: an enzymatically-controlled drug release system. *Journal Controlled Release* 60, 161–167.
- Eerlingen, R. C., Crombez, M., y Delcour, J. A. (1993).** Enzyme resistant starch. I. Quantitative and qualitative influence of incubation time and temperature of autoclaved starch on resistant starch formation. *Cereal Chemistry*, 70, 339-344.
- Fengdan Chang, Xiaowei He, Xiong Fu, Qiang Huang, Yaofang Qiu. (2014).** Preparation and characterization of modified starch granules with high hydrophobicity and flow ability. *Food Chemistry* 152, 177-183.
- Fernández-Muñoz, J. L., Rojas-Molina, I., González-Dávalos, M. L., Leal, M., Valtierra, M. E., Martín-Martínez, E.S., y Rodríguez, M. E. (2004).** Study of calcium ion diffusion in components of maize kernels during traditional nixtamalization process. *Cereal Chemistry*, 81, 65-69.
- Fernández-Muñoz, J. L., Zelaya-Angel, O., Cruz-Orea, A., y Sánchez-Sinencio, F. (2001).** Phase transitions in amylose and amylopectin under the influence of Ca(OH)₂ in aqueous solution. *Analytical Sciences*, 17, 338-341.

- Franks, V. G., y Gan, Y. (2007).** Charging Behavior at the Alumina-Water Interface and Implications for Ceramic Processing. *Journal of the American Ceramic Society* 90 (11), 3373-3388.
- Fredriksson, H., Silverio, J., Andersson, R., Eliasson, A. C., y Åman, P. (1998).** The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. *Carbohydrate Polymers*, 35, 119–134.
- Gallant, D. J., Bouchet B. y Baldwin, P. M. (1997).** Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers*, 32, 177-191.
- Gallardo, V., López-Viota, M., Sierra, J., Ruiz, M.A. (2009).** Spectrophotometric and chromatographic determination of omeprazole in pharmaceutical formulations Determination of omeprazole in pharmaceutical formulations. *Pharmaceutical Development and Technology* 14, 516-523.
- Galván-Ruíz, M., Baños, L., Rodríguez-García. (2007).** Lime characterization as a food additive. Sensing and instrumentation Food Quality and Safety, 1,169-175.
- Gidley, M. J. (1987).** Factors affecting the crystalline type (A-C) of native starches and model compounds: A relationship of observed effects in terms of polymorphic structures. *Carbohydrate Research*, 161, 301-304.
- Gidley, M. J., Cooke, D., Darke, A. H., Hoffman, R. A., Russell, A. L., y Greewell, P. (1995).** Molecular order and enzyme-resistant retrograded starch. *Carbohydrate Polymers*, 28, 23–31.
- Gomez, M. H., Lee, J. K., McDonough, C. M., Waniska, R. D., y Rooney, L. W. (1992).** Cornstarch changes during tortilla and tortilla chip processing. *Cereal Chemistry*, 69, 275-279.
- Gomez, M. H., McDonough, C. M., Rooney, L. W., y Waniska, R. D. (1989).** Changes in corn and sorghum during nixtamalization and tortilla baking. *Journal of Food Science*, 54,330-336.
- Gutiérrez, E., Rojas-Molina, I., Pons-Hernández, J. L., Guzmán, H., Aguas-Angel, B., Arenas, J., y Rodríguez, M. E. (2007).** Study of calcium ion diffusion in nixtamalized quality protein maize as a function of cooking temperature. *Cereal Chemistry*, 84, 186-194.
- Gutiérrez-Cortez, E., Rojas-Molina, I., Rojas, A., Arjona, J.L., Cornejo-Villegas, M.A., Zepeda-Benítez, Y., Velázquez-Hernández, R., Ibarra-Alvarado, C., Rodríguez-García, M.E. (2010).** Microstructural changes in the maize kernel pericarp during cooking stage in nixtamalization process. *Journal of Cereal Science*, 51, 81-88.
- Han, X., Chen, S., y Hu, X. (2009).** Controlled-release fertilizer encapsulated by starch/polyvinyl alcohol coating. *Desalination*, 240, 21-26.
- Hanashiro, I., Tagawa, M., Shibahara, S., Iwata, K., y Takeda, Y. (2002).** Examination of molar-based distribution of A, B, and C chains of amylopectin by fluorescent labeling with 2-aminopyridine. *Carbohydrate Research*, 337, 1211-1215.

- Häusler, O. (2009).** Handbook of Pharmaceutical Excipients, Pharmaceutical Press, R.C. Rowe, P.J. Sheskey, M.E. Quinn (Eds.), London, pp. 685–691.
- Hibi, Y., Matsumoto, T. and Hagiwara, S. (1993).** Effect of High-Pressure on the Crystalline-Structure of Various Starch Granules. *Cereal Chemistry*, 70,671-676.
- Hizukuri, S. (1986).** Polymodal distribution of the chain length of amylopectins and its significance. *Carbohydrate Research*, 147, 342-347.
- Hoepfner, E. M. (2002).** Fiedler Encyclopedia of Excipients for Pharmaceuticals, Cosmetics and Related Areas (5th ed.) Editio Cantor, Aulendorf.
<http://www.agrana-research.com/starch-technology/>(consultado el 5 Julio).
- Huber, K. C. y BeMiller, J. N. (2001).** Location of sites of reaction within starch granules. *Cereal Chemistry*, 78, 173-180.
- Hyun, K., Kim, S.H., Ahn, K.H., y Lee, S.J. (2002).** Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 107, 51-65.
- Imberty, A., and S. Pérez. (1998).** A revisit to the three–dimensional structure of B–type starch. *Biopolymers*, 27, 1205–1221.
- Imberty, A., Buléon, A., Tran, V., y Pérez, S. (1991).** Recent advances in knowledge of starch structure, *Starch/Stärke*, 43, 375-384.
- Jane, J., Kasemsuwan, T., Leas, S., Zobel, H. y Robyt, J. F. (1994).** Anthology of Starch Granule Morphology by Scanning Electron-Microscopy. *Starch-Stärke*, 46, 121-129.
- Jane, J.L., Wong, K. S., y McPherson, A. E. (1997).** Branch structure difference in starches of A- and B-type X-ray patterns revealed by their Naegeli dextrans, *Carbohydrate Research*, 300, 219-227.
- Jenkins, P. J., Cameron, R. E., Donald, A.M., Bras, W., Derbyshire, G. E., Mant, G. R., y Ryan, A. J. (1994).** In situ simultaneous small and wide angle X-rays cattering: A new technique to study starch gelatinization. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32, 1579-1583.
- Juszczak, L. (2003).** Surface of triticale starch granules -NC-AFM observations. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities*, 6.
- Juszczak, L., Fortuna, T., y Krok, F. (2003).** Non-contact atomic force microscopy of starch granules surface. Part I. Potato and tapioca starches. *Starch/Stärke*, 55, 1-7.
- Karim, A.A., M.H. Norziah, M.H., Seow, C.C. (2000).** Methods for the study of starch retrogradation. *Food Chemistry* 71, 9-36.
- Lansky, S., Kooi, M., y Schoch, T. J. (1949).** Properties of the fractions and linear subfractions from various starches. *Journal of the American Chemical Society*, 71, 4066-4075.
- Lemke, H., Burghammer, M., Flot, D., Rössle, M., y Riekkel, C. (2004).** Structural process during starch granule hydration by synchrotron radiation micro diffraction. *Bio macromolecules*, 5, 1316-1324.
- Li, J. H., Vasanthan, T., Hoover, R., y Rossnagel, B. (2003).** Starch from hull-less barley: Ultrastructure and distribution of granule-bound proteins. *Cereal Chemistry*, 80, 524-532.

- Lineback, D. R. (1986).** Current concepts of starch structure and its impact on properties. *Journal of the Japanese Society of Starch Science*, 33, 80-88.
- Lopez Cordoba, A., Deladino, L., Martino, M. (2013).** Effect of starch filler on calcium alginate hydrogels loaded with yerba mate antioxidants. *Carbohydrate Polymers* 95, 315-323.
- Lynn, A., y Stark, J. R. (1992).** The Action of iso amylase on the surface of starch granules. *Carbohydrate Research*, 227, 379-383.
- Mc-Clements, D.J. (1999).** Food emulsions: principles, practice and techniques. Boca Raton: CRC Press (Capítulo 8).
- Mondragón, M., Bello-Pérez, L. A., Agama, E., Melo, A., Betancur-Ancona, D., y Peña, J. L. (2004a)** Effect of nixtamalization on the modification of the crystalline structure of maize starch. *Carbohydrate Polymers*, 55, 411-418.
- Mondragón, M., Bello-Pérez, L. A., Agama-Acevedo, E., Betancur-Ancona, D., y Peña, J. L. (2004b).** Effect of cooking time, steeping and lime concentration on starch gelatinization of corn during nixtamalization. *Starch/Stärke*, 56 (6), 248-253.
- Mondragón, M., Mendoza-Martínez, A. M., Bello-Pérez, L. A., y Peña, J. L. (2006).** Viscoelastic behavior of nixtamalized maize starch gels. *Carbohydrate Polymers*, 65, 314-320.
- Morris, V. J. (1990).** Starch gelation and retrogradation. *Trends in Food Science and Technology*, 1(1), 2-6.
- Morrison, W. R., Law, R. V., y Snape, C. E. (1993).** Evidence for inclusion complexes of lipids with V-amylose in maize, rice and oat starches. *Journal of Cereal Science*, 18, 107-109.
- Mua, J. P., y Jackson, D. S. (1997).** Fine structure of corn amylose and amylopectin fractions with various molecular weights. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 3840–3847.
- Nor Nadiha, M. Z., Fazilah, A., Bhat, R., y Karim, A. A. (2010).** Comparative susceptibilities of sago, potato and corn starches to alkali treatment. *Food Chemistry*, 121 (4), 1053-1059.
- Ohtani, T., Yoshino, T., Hagiwara, S., y Maekawa, T. (2000).** High-resolution imaging of starch granule structure using atomic force microscopy. *Starch/Stärke*, 52,150-153.
- Oikku, J., Rha, C.K. (1978).** Gelatinization of starch and wheat flour starch. *Food Chemistry*, 5.
- Oosten, B. J. (1982).** Tentative hypothesis to explain how electrolytes affect the gelatinization temperature of starches in water. *Starch/Stärke*, 34, 233-239.
- Ortega-Zarzosa, G., C. Araujo-Andrade, M.E. Compean-Jasso AND J. R., Martinez. (2001).** Cobalt Oxide/silica Xerogels Powders: X-Ray Diffraction, Infrared and Visible Absorption studies. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 24, 23-29.
- Paredes-Lopez, O., Bello-Perez, L. A., & Lopez, M. G. (1994).** Amylopectin: Structural, gelatinisation and retrogradation studies. *Food Chemistry*, 50, 411-417.
- Peng, L., Zhongdong, L. Kennedy, J.F. (2007).** The study of starch nano-unit chains in the gelatinization process. *Carbohydrate Polymers*, 68, 360.
- Pifferi, G., Santoro, P., Pedrani, M. (1999).** Quality and functionality of excipients. *Farmaco*, 54, 1–14.

- Pikus, S. (2005).** Small-angle X-ray scattering (SAXS) studies of the structure of starch and starch products. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 13, 82-86.
- Quintanar Guzmán, A., Jaramillo Flores, M. E., Mora Escobedo, R., Chel Guerrero, L., y Solorza Feria, J. (2009).** Changes on the structure, consistency, physicochemical and viscoelastic properties of corn (*Zea mays* sp.) under different nixtamalization conditions. *Carbohydrate Polymers*, 78, 908-916.
- Ramírez-Romero, G., Reyes-Velazquez, M., Cruz-Guerrero, A. (2013).** Study of nejayote as culture medium for probiotics and production of bacteriocins. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 12 (3), 463-471.
- Ratnayake, W.S., y Jackson, D.S. (2007).** A new insight into the gelatinization process of native starches. *Carbohydrate Polymers*, 67, 511-529.
- Ridout, M. J., Parker, M. L., Hedley, C. L., Bogracheva, T. Y., y Morris, V. J. (2003).** Atomic force microscopy of pea starch granules: granule architecture of wildtype parent, r and rb single mutants, and the rrb double mutant. *Carbohydrate Research*, 338, 2135-2147.
- Ridout, M. J., Parker, M. L., Hedley, C. L., Bogracheva, T. Y., y Morris, V. J. (2004).** Atomic force microscopy of pea starch: Origins of image contrast. *Bio macro molecules*, 5, 1519-1527.
- Robles, R. R., Murray, E.D., y Paredes-Lopez, O. (1988).** Physicochemical changes of maize starch during the lime-heat treatment for tortilla making. *International Journal of Food Science & Technology*, 23, 91-98.
- Rodrigues, A., y Emeje. M. (2012).** Recent applications of starch derivatives in nano drug delivery. *Carbohydrate Polymers*, 87, 987-994.
- Rosentrater, K. A. (2006).** A review of maize masa processing residues: Generation, properties, and potential utilization. *Waste Management*, 26, 284-292.
- Salazar, R., Arámbula-Villa, G., Luna-Bárceñas, G., Figueroa-Cárdenas, J. D., Azuara, E., y Vázquez-Landaverde, P. A. (2014).** Effect of added calcium hydroxide during maize nixtamalization on acrylamide content in tortilla chips. *LWT-Food Science and Technology*, 56, 87-92.
- Sarko A., y Wu, H. C. H. (1978).** The crystal structure of A-, B- and C- polymorphs of amylose and starch. *Starch/Stärke*, 30, 73-78.
- Sefa-Dedeh, S., Cornelius, B., Sakyi-Dawson, E., y Afoakwa, E.O. (2004).** Effect of nixtamalization on the chemical and functional properties of maize. *Food Chemistry*, 86, 317-324.
- Serna-Saldivar, S.O., Tellez-Giron, A, y Rooney, L.W. (1988).** Production of tortilla chips from shorgum and maize. *Journal of Cereal Science*, 8, 275-284.
- Sievert, D., Czuchajowska, Z., y Pomeranz, Y. (1991).** Enzyme-resistant starch. III. X-ray diffraction of autoclaved amylo maize VII starch and enzyme-resistant starch residues. *Cereal Chemistry*, 68(1), 86-91.

- Sievert, D., y Pomerantz, Y. (1989).** Enzyme-resistant starch. I. Characterization and evaluation by enzymatic, thermo analytical, and microscopic methods. *Cereal Chemistry*, 66, 342–347.
- Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Singh Sodhi, N., and Singh Gill, B. (2003).** Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry* 81, 219-231.
- Snape, C. E., Morrison, W. R., Maroto-Valer, M. M., Karkalas, J., y Pethrick, R. A. (1998).** Solid-state ^{13}C NMR investigation of lipid ligands in V-amylose inclusion complexes, *Carbohydrate Polymers*, 36, 225-237.
- Stylianopoulos, C., Serna-Saldívar, S.O., y Arteaga-MacKinney, G. A. (2002).** Effects of fortification and enrichment of maize tortillas on growth and brain development of rats throughout two generations. *Cereal Chemistry*, 79, 85-91.
- Szymonska, J. y Krok, F. (2003).** Potato starch granule nanostructure studied by high resolution non-contact AFM. *International Journal of Biological Macromolecules*, 33, 1-7.
- Takahashi, Y., Kumano, T., y Nishikawa, S. (2004).** Crystal structure of B-amylose, *Macromolecules*, 37, 6827-6832.
- Takeda, Y., Guan, H.P., y Preiss, J. (1993).** Branching of amylose by the branching isoenzymes of maize endosperm. *Carbohydrate Research* 240, 253–263.
- Tang, H., Ando, H., Watanabe, K., Takeda, Y., y Mitsunaga, T. (2001).** Fine structures of amylose and amylopectin from large, medium, and small waxy barley starch granules. *Cereal Chemistry*, 78, 111-115.
- Tako, M., Sake, A. y Nakamura, S. (1989).** Rheological Properties of Gellan Gum. *Agricultural and Biological Chemistry*, 53 (3), 771–776.
- Tester, R.F. (1997).** Starch: the polysaccharide fractions. In: Frazier, P.J., Donald, A.M., Richmond, P. (Eds.), Starch: Structure and functionality, *The Royal Society of Chemistry, Cambridge*, pp. 163–171.
- Tetlow, I. J. (2006).** Understanding storage starch biosynthesis in plants: a means to quality improvement. *Canadian Journal of Botany*, 84, 1167-1185.
- Thebaudin, J.Y., Lefebvre, A.C., Doublier, J.L. (1998).** Rheology of starch pastes from starches of different origins: Applications to starch-based sauces. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 31, 354–360.
- Trejo-González, A., Feria-Morales, A., and Wild-Altamirano, C. (1982).** The role of lime in the alkaline treatment of corn for tortilla preparation. *Advances in Chemistry Series*, 198, 245-263.
- Tufvesson, F., Wahlgren, M., Eliasson, A.C. (2003).** Formation of amylose-lipid complexes and effects of temperature treatment. Part 1. Monoglycerides. *Starch/Stärke*, 55, 61–71.
- Utrilla-Coello, R.G., Hernández-Jaimes, C., Carrillo-Navas, H., González, F., Rodríguez, E., Bello-Pérez, L.A., Vernon-Carter, E.J., y Álvarez-Ramírez, J. (2014).** Acid hydrolysis of native corn starch: Morphology, crystallinity, rheological and thermal properties. *Carbohydrate Polymers*, 103, 596-602.

- Vargas, S., Estevez, M., Hernandez-Martinez, A. R., Rangel, D., Quintanilla, F., y Rodriguez, R. (2012).** Dielectric determination of bio-and free-calcium in commercial alkaline cooked ground corn. *International Journal of Food Science & Technology*, *47*, 1072-1078.
- Vielstich, W. (2010).** Cyclic voltammetry. *John Wiley & Sons Ltd, New York*.
- Waigh, T. A., Gidley, M. J., Komanshek, B. U., y Donald, A. M. (2000).** The phase transformations in starch during gelatinisation: a liquid crystalline approach. *Carbohydrate Research*, *328*, 165-176.
- Wang, L. Z. & White, P. J. (1994).** Structure and properties of amylose, amylopectin, and intermediate material of oat starches. *Cereal Chemistry*, *71*, 263-268.
- Whistler, R.L., Eugene, F., Paschall, J.N. Bemiller, Hugh J. Roberts. (1965).** Starch: Chemistry and Technology. Academic Press New York and London, 23-40.
- Willhite, C.C., Karyakina, N.A., Yokel, R.A., Yenugadhati, N., Wisniewski, T.M., Arnold, Ian M.F., Momoli, F. and Krewski, D. (2014).** Systematic review of potential health risks posed by pharmaceutical, occupational and consumer exposures to metallic and nanoscale aluminum, aluminum oxides, aluminum hydroxide and its soluble salts. *Critical Reviews in Toxicology*, *44(S4)*, 1-80.
- Wu, H., Ran, X.H., Zhang, K.Y. (2006).** FTIR study on retrogradation behaviour of crosslinked starch. *Chemical Journal of Chinese Universities*, *27*, 775-778.
- Zazueta, C., Ramos, G., Fernández-Muñoz, J. L., Rodríguez, M. E., Acevedo-Hernández, G., y Pless, R. C. (2002).** A radioisotopic study of the entry of calcium ion into the maize kernel during nixtamalization. *Cereal Chemistry*, *79*, 500-503.
- Zhang, B., Dhital, S., Flanagan, B.M., y Gidley, M.J. (2014).** Mechanism for starch granule ghost formation deduced from structural and enzyme digestion properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *62*, 760-771.
- Zhou, Y. (2003).** Relationship between α -amylase degradation and the structure and physicochemical properties of legume starches. MSc Thesis. Memorial University, St. John's, Canada.
- Zobel, H. F. (1988).** Molecules to granules: A comprehensive starch review. *Starch/Stärke*, *40*, 44-50.

Apéndices

A.1 ESTRUCTURA DE ALMIDÓN

Diferentes formas y tamaños de gránulos de almidón según la fuente biológica.

Fuente	Forma del gránulo	Tamaño del gránulo (μm)	Distribución
Cereales			
Cebada (n)*	Oval/lenticular, irregular	2-10(p)** , 10-30(g)	Bimodal
Cebada (w)	Oval, irregular	2-10(p), 10-30(g)	Bimodal
Cebada (a)	Lenticular, irregular	2-10(p), 10-30(g)	Bimodal
Triticale	Redondo/esferico	5(p), 2236(g)	Bimodal
Trigo (n)	Lenticular, esferico	2-10(p), 15-35(g)	Bimodal
Trigo (w)			
Trigo (a)			
Maíz (n)	Esférico, poliédrico	2-13	Unimodal
Maíz (w)	Esférico, poliédrico	2-30	Unimodal
Maíz (a)	Altamente alargado filamentos irregulares	2-25	Unimodal
Arroz (n)	Poligonal, irregular	3-8	Unimodal

Arroz (w)	Poligonal, irregular	3-8	-
Centeno	Lenticular, esférica	28	Bimodal
Avena	Poligonal, irregular	2-15	Unimodal
Sorgo	irregular	5(p), 10-30(g)	Bimodal
Tubérculos y raíces			
Canna ⁸	Elipsoidal, esférica	30-100 y 25-65	-
Papa (n)	Redondo, oval	12-75 y 12-37	-
Papa (n)	Lenticular	-	Unimodal
Papa (w)	Redondo, oval	12-72 y 14-44	Unimodal
Tapioca	Redondo, truncado	5-30	-
batata	Redondo, truncado	5-30	-
Legumbres			
Haba	Elipsoide	10-45	-
Lenteja	Elipsoide	8-34	-
Chícharo	Disco	10-45	-
Frijol	Oval, irregular	10-27	-

*n= almidón normal, a= almidón con alto contenido de amilosa, w= almidón waxy

**gp=gránulo de almidón pequeño, gg=gránulo de almidón grande (tesis RW)

⁸ es una planta perenne de la familia de las cannáceas