



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**Propiedades reológicas y adhesivas en natillas
bajas en grasa empleando almidón de papa
modificado por acetilación y almidón de maíz
ceroso entrecruzado.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA EN ALIMENTOS

P R E S E N T A:

SUSANA OCAÑA OLVERA

ASESORA: I.A. MIRIAM EDITH FUENTES ROMERO

CO ASESORA: I.BQ. NORMA BEATRIZ CASAS ALENCÁSTER

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*"La mejor forma de **predecir el futuro es crearlo**". Abraham Lincoln.*

Dedicatoria

Dedicó de manera especial a la I.B.Q. Norma B. Casas Alencáster por el apoyo recibido durante estos meses y el haberme impulsado a seguir adelante con mi tesis, con el cual finalizo como mi proyecto final, demostrando que lo logre gracias.

Agradecimientos

A mis padres Ramón Ocaña y Susana Olvera por apoyarme y el haberme dado consejos durante toda esta etapa de mi carrera, porque cumplí una de mis más grandes metas, gracias sin ustedes no lo hubiera podido lograr. Los amo. A mis Hermanos Erick Abraham y Cristopher Jesús por estar conmigo y apoyarme.

Mi camino fue largo, y en ocasiones difícil casi imposible, pero siempre tuve el apoyo de mis grandes amigos en especial de Erika Pérez quien la quiero y la aprecio mucho, por esos compañeros que siempre estuvieron a mi lado Adriana, Marycarmen y Brenda.

A todos mis profesores, principalmente la I.A. Laura Cortázar de quien aprendí a lo largo de mi formación académica, a la I.A. Miriam E. Fuentes quien a pesar del poco tiempo que estuve con usted, le agradezco su apoyo el cual me brindo y el poder culminar mi tesis.

A Omar Zarate quien estuvo en toda mi formación de 5 años, porque siempre compartiste conmigo mis momentos, felices, tristes, así como difíciles, gracias Omar fuiste alguien importante en mi vida y siempre te recordare.

A la DGAPA UNAM LAPRYFAL por el apoyo recibido a través del proyecto de investigación “Propiedades reológicas y adhesivas en natillas bajas en grasa empleando almidón de papa modificado por acetilación y almidón de maíz ceroso entrecruzado”.

No me queda más que decirles a todos muchas gracias.

ÍNDICE

| | Página |
|--|--------|
| Índice | II |
| Índice de cuadros | V |
| Índice de figuras | VI |
| Resumen | VIII |
| Introducción | IX |
| CAPÍTULO I. ANTECEDENTES | |
| 1.1 Postres lácteos | 1 |
| 1.1.1 Natilla | 1 |
| 1.1.2 Formulación de la natilla | 2 |
| 1.1.3 Proceso de la elaboración de la natilla | 3 |
| 1.1.4 Propiedades reológicas de la natilla | 4 |
| 1.2 Funcionalidad de los ingredientes principales en una natilla | 8 |
| 1.2.1 Leche | 8 |
| 1.2.2 Azúcar | 8 |
| 1.2.3 Hidrocoloides | 9 |
| 1.2.4 Carragenina | 10 |
| 1.3 Almidón | 12 |
| 1.3.1 Origen, estructura y composición | 12 |
| 1.3.1.1 Amilosa | 12 |
| 1.3.1.2 Amilopectina | 14 |
| 1.3.1.3 Cristalinidad de los gránulos de almidón | 16 |
| 1.3.1.4 Hinchamiento y capacidad de retención de agua | 18 |

| | |
|--|----|
| 1.4 Gelatinización y retrogradación | 19 |
| 1.5 Almidones modificados | 24 |
| 1.6 Interacción entre los componentes principales de la natilla | 28 |
| CAPÍTULO II. METODOLOGÍA | |
| 2.1 Objetivos | 33 |
| 2.1.1 General | 33 |
| 2.1.2 Particulares | 33 |
| 2.2 Materiales | 34 |
| 2.3 Formulaciones | 34 |
| 2.4 Métodos | 35 |
| 2.4.1 Determinación de humedad de los almidones | 35 |
| 2.4.2 Determinación de pH en sistemas modelo tipo natilla | 35 |
| 2.4.3 Obtención del amilograma por medio del seguimiento de la viscosidad durante el tratamiento termo mecánico de almidones en medio acuoso y en sistemas modelo tipo natilla | 36 |
| 2.4.4 Preparación de muestras de sistemas modelo tipo natilla | 37 |
| 2.4.5 Curva de flujo de los sistemas modelo tipo natilla y natillas comerciales | 37 |
| 2.4.6 Pruebas bajo cizalla oscilatoria en sistemas modelo tipo natilla | 38 |
| 2.4.7 Determinación de adhesividad en sistemas modelo tipo natilla y natillas comerciales | 40 |
| CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | |
| 3.1 Determinación de humedad de los almidones | 42 |
| 3.2 pH de los sistemas modelo tipo natilla | 42 |
| 3.3 Perfil (amilograma) | 43 |
| 3.3.1 Perfil (amilograma) en medio acuoso | 43 |

| | |
|--|----|
| 3.3.2 Perfil (amilograma) en sistemas modelo tipo natilla | 45 |
| 3.3.3 Perfil (amilograma) en sistemas modelo tipo natilla comparándolos con los de medio acuoso al 5% | 49 |
| 3.4 Curva de flujo en sistemas modelo tipo natilla y natillas comerciales | 50 |
| 3.5 Determinación de la zona viscoelástica lineal de los sistemas modelo tipo natilla y natillas comerciales | 54 |
| 3.6 Espectro mecánico de los sistemas modelo tipo natilla | 55 |
| 3.7 Adhesividad por penetración y retirada de sistemas modelo tipo natilla y natillas comerciales a 10 °C | 57 |
| Conclusiones | 63 |
| Referencias | 65 |

ÍNDICE DE CUADROS

| | Página |
|---|--------|
| 1.1 Comparación de formulaciones de natillas reportadas | 2 |
| 1.2 Tamaño y forma de los gránulos de almidón derivados de las principales fuentes botánicas | 15 |
| 1.3 Cristalinidad de los tipos de almidón | 18 |
| 1.4 Parámetros de la gelatinización de algunos almidones | 21 |
| 1.5 Propiedades de la gelatinización de almidones (papa, maíz y tapioca) | 22 |
| 1.6 Diferentes tipos de modificación de almidón y técnicas de preparación | 25 |
| 2.1 Formulaciones para un sistema modelo tipo natilla utilizando almidón de maíz ceroso entrecruzado (AMCE) y almidón de papa acetilado (APA) | 34 |
| 3.1 Determinación de la humedad de los almidones modificados | 42 |
| 3.2 pH de los sistemas modelo tipo natilla | 43 |
| 3.3.1 Propiedades de gelatinización de los almidones de maíz ceroso entrecruzado y papa acetilado al 5% | 45 |
| 3.3.2 Propiedades de gelatinización de los almidones en sistemas modelo tipo natilla a 3.5 % y 5 % | 48 |
| 3.4.1 Parámetros reológicos de los sistemas modelo y las natillas comerciales | 53 |
| 3.7.1 Parámetros de la prueba penetración y retirada para los sistemas modelo tipo natilla a 10 °C | 59 |
| 3.7.2 Parámetros de la prueba penetración y retirada para las natillas comerciales a 10 °C | 60 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Página |
|---|--------|
| 1.1 Estructura química de las carrageninas, k- carragenina (I y II), lota (I) y lambda (λ) | 10 |
| 1.2 a. Estructura de la amilosa, b. forma helicoidal | 13 |
| 1.3 Estructura de la amilopectina | 14 |
| 1.4 Representación diagramática de la estructura laminar del gránulo de almidón | 17 |
| 1.5 Perfil viscoamilografo del almidón | 20 |
| 1.6 Reacciones de entrecruzamiento de almidón | 26 |
| 1.7 Reacciones de acetilación de almidón | 27 |
| 1.8 Perfil de la pasta de mezcla de almidón de arroz ceroso que contiene 10 % en peso de almidón de arroz ceroso y 10 % en peso de SMP | 30 |
| 2.1 Perfil de viscosidad en función de la temperatura (amilograma) | 36 |
| 2.2 Barrido de esfuerzo | 39 |
| 2.3 Barrido de frecuencia | 39 |
| 2.4 Prueba de adhesividad por penetración y retirada | 41 |
| 2.5 Representación de la curva fuerza en función del tiempo de la prueba de adhesividad por penetración y retirada | 41 |
| 3.3.1 Perfil de viscosidad en función de la temperatura (amilograma) a velocidad de cizalla constante (500 s^{-1}) de dispersiones de almidón al 5% en agua | 44 |
| 3.3.2 Perfil de viscosidad en función de la temperatura (amilograma) a velocidad de cizalla constante (500 s^{-1}) de sistema modelo tipo natilla con | 46 |

| | |
|--|----|
| almidón de maíz ceroso y papa acetilado al 5% | |
| 3.3.2 Perfil de viscosidad en función de la temperatura (amilograma) a la velocidad de cizalla constante (500 s^{-1}) de sistema modelo tipo natilla con almidón de maíz ceroso y papa acetilado al 3.5% | 47 |
| 3.3.3 Perfil de viscosidad en función de la temperatura (amilograma) a la velocidad de cizalla constante (500 s^{-1}) en medio acuoso y en sistema modelo tipo natilla con almidón de maíz ceroso y papa acetilado | 49 |
| 3.4.1 Curva de esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla de los sistemas modelo tipo natilla de AMCE y APA al 3.5 % y 5 %, y natillas comerciales a $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ | 50 |
| 3.4.1 Curva de esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla (ascenso) de los sistemas modelo tipo natilla de AMCE y APA al 3.5% y 5%, y natillas comerciales a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ | 51 |
| 3.5.1 Módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') en función de la deformación de los sistemas modelo tipo natilla de AMCE y APA al 3.5% y 5%, y natillas comerciales a $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ | 54 |
| 3.6.1 Módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') en función de la velocidad angular de los sistemas modelo tipo natilla de AMCE y APA al 3.5% y 5% a $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ | 55 |
| 3.6.2 Módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') en función de la velocidad angular de natillas comerciales a $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ | 56 |
| 3.7.1 Prueba de penetración y retirada de los sistemas modelo tipo natilla a $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ | 57 |
| 3.7.2 Prueba de penetración y retirada de las natillas comerciales a $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ | 58 |

RESUMEN

La presente investigación se realizó con el objetivo de estudiar los almidones de maíz ceroso entrecruzado (AMCE) y de papa acetilado (APA) en sistemas modelo tipo natilla al 3.5 y 5%, adicionados con 0.02% de carragenina kappa y en medio acuoso al 5%. Posteriormente se le realizaron pruebas físicas (Humedad y pH), amilogramas, pruebas reológicas (curvas de flujo a 60 °C y 10 °C), pruebas dinámicas (espectro mecánicas a 10 °C) y pruebas de textura (adhesivas a 10 °C) a los sistemas modelo tipo natilla y natillas comerciales. Se observó que en los amilogramas, el almidón de papa presentó un mayor perfil de viscosidad a diferencia del almidón de maíz, debido a que en el almidón de papa presenta gránulos de mayor tamaño, menor cristalinidad, mayor poder de hinchamiento y un mayor pico de viscosidad y al incrementar la concentración aumentó la viscosidad debido al incremento en la fracción volumétrica de los gránulos de almidón en la dispersión. En cuanto a las pruebas reológicas, se realizaron en sistemas modelo tipo natilla y natillas comerciales, en un reómetro de cilindros concéntricos; donde en ambas concentraciones las curvas de almidón de papa estuvieron por encima de las de maíz. Todas las curvas obtenidas con el almidón de papa mostraron dependencia al tiempo, teniendo un esfuerzo de cedencia y ajustándose al modelo de Hershel-Bulkley mientras que las del almidón de maíz se ajustaron al modelo de la potencia. De las pruebas dinámicas, se realizaron en un reómetro con una geometría PP50/P2, donde G' predominó sobre G'' mostrando un comportamiento sólido viscoelástico en todos los sistemas. Por último las pastas fueron sometidas a pruebas de adhesividad por (penetración y retirada) en un texturómetro TA-XT2i. Se puede concluir que la concentración del 5% de ambos almidones (AMCE y APA) presentaron valores altos a diferencia de la concentración a 3.5%.

INTRODUCCIÓN

La natilla es un postre lácteo semisólido de gran consumo en México. Básicamente se compone de leche, azúcar, colorantes, almidones y carragenina como espesantes y gelificantes. Se prepara como un producto listo para su consumo, por lo que sus propiedades reológicas dependen de las condiciones del proceso de fabricación y de algunos de sus ingredientes. Bajo pruebas de cizalla rotacional presentan un comportamiento tixotrópico ya que son adelgazantes a la cizalla y dependen del tiempo de cizallamiento (Tárrega *et al.*, 2005). Mientras que bajo cizalla oscilatoria, el módulo elástico predomina sobre el viscoso y ambos son dependientes de la frecuencia, al incrementarse la concentración de almidón se incrementan ambos módulos.

En el caso de la natilla se reporta el empleo del almidón modificado (entrecruzado), generalmente de tapioca, así como de leche entera o descremada (natillas bajas en grasa) y en algunos casos la adición de crema de leche (Doublier y Durand, 2008; Tárrega *et al.*, 2004; Kersiené *et al.*, 2008). En los productos bajos en calorías, se disminuye el contenido de grasa, pero generalmente se requiere del empleo de mayores concentraciones de almidón, o la adición de otros polisacáridos con mejor desempeño.

En la industria alimentaria se utilizan almidones nativos de diferente origen como cereales, tubérculos, raíces, leguminosas, siendo los más comunes de maíz, papa, tapioca, trigo y arroz (Nuñez-Santiago *et al.*, 2004) debido a las propiedades funcionales que proveen, como espesantes y mejoradores de textura (Wurzburg y Szymanski, 1970). Cada fuente de almidón presenta diferentes características como el contenido de amilosa y amilopectina, tamaño, forma y cristalinidad del gránulo, mismas que determinan el grado de hinchamiento, el intervalo de temperaturas de gelatinización, la viscosidad máxima alcanzada, la estabilidad de

la misma y la capacidad de retrogradación, Sin embargo, el uso de almidones nativos es limitado ya que presenta alta tendencia a la retrogradación y elevada pérdida de agua (sinéresis). Por ello se han modificado sus características estructurales a fin de mejorar sus propiedades funcionales como la modificación química, que es una técnica que consiste en la introducción de niveles bajos de grupos sustituyentes en la molécula del almidón y por lo cual en este proyecto se utilizará modificación por acetilación y por entrecruzamiento.

Dado que el almidón de maíz ceroso entrecruzado es un polisacárido ramificado con el 99% de amilopectina el cual tiene la capacidad de espesar mientras que en el almidón de papa espesa y gelifica; ambos se usan ampliamente como un ingrediente en la industria de alimentos.

De igual manera uno de los polisacáridos que se utilizan en las natillas, es la carragenina ya que funciona como gelificante, estabilizante y espesante. La carragenina en disoluciones acuosas tiene una conformación de espiral, pero con el calentamiento y con el enfriamiento se forman geles termorreversibles; además de que actúa como protector en los gránulos del almidón y principalmente contra la degradación por corte (Appelqvist *et al.*, 1996). Es por ello que se propone el estudio de las propiedades reológicas, amilogramas y adhesivas, con la finalidad de conocer el desempeño de los almidones de papa acetilado y de maíz ceroso entrecruzado en un sistema modelo tipo natilla.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 Postres lácteos

Los postres lácteos semi-sólidos tipo natillas o pudines de diferentes sabores, son muy populares por grupos de consumidores como lo niños o las personas mayores de todo el mundo, siendo muy apreciados por su consistencia, cremosidad y su valor nutritivo (Tarréga *et al.*, 2007). Éstos son generalmente compuestos de leche, azúcar, saborizantes y espesantes como almidones y gomas (Ares *et al.*, 2009). Los postres lácteos más consumidos son los flanes, yogurts y natillas.

Sus propiedades reológicas dependen de las condiciones del proceso de fabricación (Nayouf *et al.*, 2003) y de las características particulares de algunos de sus ingredientes, así como del contenido en grasa y proteína de la leche (Matser y Steeneken, 1997; Abu-Jdayil *et al.*, 2004), el tipo y concentración de almidón, de otros hidrocoloides y de las interacciones entre ellos.

1.1.1 Natilla

Las natillas son postres lácteos semisólidos, que se componen principalmente de leche entera o descremada, almidón nativo o modificado, hidrocoloides, azúcar, colorantes y saborizantes. Se caracterizan por su aporte energético y por su delicioso aroma que favorece su aceptación (Tarréga *et al.*, 2005). Los cambios cuantitativos en la respuesta reológica de estos sistemas dependen del tipo de leche empleada, hidrocoloides y almidones agregados y el método de preparación, además, en cuanto a las propiedades de flujo de este tipo de productos, son adelgazantes a la cizalla y dependientes del tiempo de cizallamiento (Tarréga *et al.*, 2005).

ANTECEDENTES

1.1.2 Formulación de la natilla

La natilla está formulada principalmente, con leche entera o descremada, almidón ya sea nativo o modificado de diferente origen, azúcar refinada, carragenina u otros hidrocoloides, colorantes y aromas (Tárrega *et al.*, 2004). En el Cuadro 1.1 se muestran las formulaciones de varios autores, donde describen que tipo de almidones nativos o modificados utilizaron, a que concentración, que tipo de leche u otros hidrocoloides.

Cuadro 1.1 Comparación de formulaciones de natillas reportadas.

| Autor | Leche | Almidón | Azúcar | Carragenina u otra goma |
|------------------------------------|---|--|-----------------|-------------------------|
| Tarréga, <i>et al.</i> , (2005) | Leche entera en polvo con un 3.12% grasa. Agua | Maíz ceroso acetilado Maíz ceroso tapioca 2,3,4,5,6 y 7% | No especificado | No especificado |
| Tarréga y Costell (2006) | Leche entera y descremada | Maíz ceroso entrecruzado 2.5, 3.25 y 4 %. | 8% | 0.02, 0.06, 0.1 y 0.3 % |
| Garawany (2005) | Leche entera | Almidón de papa | No especificado | No especificado |
| Verbeken <i>et al.</i> , (2006) | Proteína de leche 5-10% | Adipato de maíz ceroso entrecruzado 0.5-5.5% | No especificado | 0.05-0.5 |
| Kersiene <i>et al.</i> , (2008) | Entera 87-91% | Tapioca modificado 8-4% | 5% | 0.01 kappa |
| Doublier y Durand, (2008). | Leche entera | Tapioca entrecruzado 3,5-4.0% | 5% | 0-0.01 |

ANTECEDENTES

En México se comercializan dos marcas de natillas principalmente, la natilla Danette que contiene leche descremada pasteurizada y/o reconstituida pasteurizada de vaca, sólidos de leche, azúcar, crema, almidón modificado, pirofosfato de sodio, citrato de sodio, saborizante, carragenina y colorantes (extracto de annato y curcumina) y por otro lado la natilla Lala contiene leche descremada pasteurizada de vaca, sólidos de leche, azúcar, almidón modificado, pirofosfato de sodio, citrato de sodio, saborizante artificial, carragenina y amarillo 5 (tartrazina) y amarillo 6. Ambas natillas utilizan almidón modificado sin especificar de qué tipo.

1.1.3 Proceso de elaboración de la natilla

A nivel laboratorio, diferentes investigadores reportan procesos de elaboración de natilla. Doublie y Durand, (2008) prepararon natillas en leche entera líquida dispersando la kappa-carragenina, almidón y sacarosa en la leche entera. La mezcla se colocó en un baño de agua a 98 °C con una agitación a 300 rpm por 50 min. Toker *et al.*, (2013) reportan la preparación del postre lácteo empleando leche en polvo. Las natillas se prepararon añadiendo 25 g de la mezcla de sólidos (almidón, azúcar, leche descremada y goma) en un vaso de precipitado que contiene 100 mL de agua destilada, mezclándolos con un agitador magnético y calentando la dispersión a 85 °C por 20 minutos.

Por último Velez *et al.*, 2006 reportan que la leche se preparó con agua desionizada a 20 ± 1 °C y se almacenó durante 24 horas en refrigeración. Los ingredientes secos se mezclaron manualmente y el medio de dispersión se añadió a 20 ± 1 °C. Para la preparación se utilizó un visco analizador rápido (RVA). Se agregaron 25 g de la mezcla en el dispositivo de aluminio desechable provisto de un agitador de paleta plástico; cada muestra se agitó rápidamente a 960 rpm durante 10 segundos mientras se calentaba de 50 °C a 95 °C por 3 minutos 42 segundos y posteriormente al llegar a 95 °C se mantuvo por 5 minutos y finalmente se enfrió a 30 °C en 5 min 48 segundos. Con este modo de preparación, se obtienen además datos de viscosidad durante todo el proceso, en función del tiempo y la temperatura con los cuales se construyen los amilogramas.

ANTECEDENTES

En cuanto a nivel industrial, diferentes empresas reportan procesos de elaboración de natilla. Mafe (1992), reporta la fabricación de flanes y natillas a base de horchata de chufas (bebida a base de chufas, tubérculo). Los ingredientes secos (azúcares, gomas, frutas, cacao en polvo y colorantes) se mezclan con la horchata pasteurizada en una mezcladora y se homogeniza la mezcla a una presión de 200 kg/cm² a 40 °C. Posteriormente se somete a un proceso de calentamiento de 78-84 °C durante 2 a 3 minutos para las natillas y a 105-115 °C para los flanes, por último se envasa en caliente y se sellan los envases, para dejar enfriar y obtener el producto final deseado.

Galindo (1990), reporta la fabricación en flanes, natillas o cremas, en forma líquida bebible. Se mezcla una parte de la leche con los ingredientes secos (cacao, café vainilla, azúcar, huevos, estabilizantes, aromas, frutas, canela, colorantes) con caramelo líquido a una temperatura a 80 °C. Se añade la mezcla anterior con el resto de la leche y se agita para homogenizar, así mismo se añaden las cantidades necesarias de almidón, gelificantes, y espesantes a 40 °C y se somete todo la mezcla a una presión de hasta 280 kg/cm², a una temperatura no superior a 80 °C. Se somete a un precalentamiento del producto entre 10 y 30 minutos, seguido de la esterilización UHT entre los 110 y 150 °C, durante un tiempo de 1 a 15 segundos. El envasado del producto es estéril y aséptico, a una temperatura no superior a 35 °C.

1.1.4 Propiedades reológicas de la natilla

Diferentes investigadores reportan estudios sobre las propiedades reológicas de natillas bajo pruebas de cizalla estacionaria y oscilatoria. Doublier y Durand, (2008), en natilla recién preparada, con almidón solo (3.5 y 4%) y con carragenina (0.01%) realizaron pruebas de cizalla estacionaria y oscilatoria en reómetro de cilindros concéntricos. Inicialmente, efectuaron un barrido de G' y G'' en función de la temperatura de 60 °C a 15 °C y de 15 °C a 60 °C, a frecuencia de 1 rad/s, seguido de un espectro mecánico a 15 °C con una deformación de 1% (dentro de la zona de viscoelasticidad lineal). Encontraron que G' y G'' aumentan al disminuir

ANTECEDENTES

la temperatura, presentándose histéresis en G' . El espectro mecánico a 15 °C mostró que G' predomina sobre G'' y ambas aumentaron cuando se adicionó carragenina. Tanto G' como G'' fueron dependientes de la frecuencia angular. Al término de las pruebas de cizalla oscilatoria realizaron el comportamiento al flujo a 15 °C por medio de una curva ascenso-descenso de 0.01-100 s⁻¹ y finalmente una curva de descenso de 100 a 0.01 s⁻¹. Encontraron que la curva con solo almidón no fue dependiente del tiempo de cizallamiento, mientras que la que contiene almidón y carragenina presentó histéresis con la curva de ascenso por arriba de la de descenso, presentando en todos los casos adelgazamiento a la cizalla. El último intervalo de 100-0.01 s⁻¹ (curva de equilibrio) fue ajustado a los modelos de Herschell-Bulkley (ecuación 1) y Casson (ecuación 2).

$$\tau = \tau_0 + K_1 \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

Donde:

τ : esfuerzo de cizalla (Pa)

τ_0 : esfuerzo de cedencia (Pa)

$\dot{\gamma}$: velocidad de cizalla (1/s)

K_1 : índice de consistencia (Pa.sⁿ)

n: índice de comportamiento al flujo

Ecuación Casson

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \eta_p \sqrt{\dot{\gamma}} \quad (2)$$

Donde:

τ_0 =esfuerzo de cedencia (Pa)

η_p = viscosidad plástica (Pa.s)

ANTECEDENTES

La ecuación de Herschell-Bulkley mostró un buen ajuste de 0.1- 100 s⁻¹, con un valor de esfuerzo de cedencia para la muestra que contiene almidón y carragenina de 6.36 (Pa) y con valores de n (Índice al comportamiento al flujo) de 0.5 y k (índice de consistencia) de 12 Pa.sⁿ. El modelo de Casson solo ajustó a la curva experimental en el intervalo de 10⁻² a 10⁻¹ s⁻¹ con un valor estimado con el esfuerzo de cedencia de 2.25 Pa.

Vélez *et al.*, (2006) en natillas recién preparadas, con A (almidón en agua), B (almidón y azúcar en agua), C (almidón en leche), D (almidón y azúcar en leche) y E (almidón azúcar, k-carragenina y leche), realizaron pruebas de viscosidad en función del tiempo y la temperatura por medio de un visco analizador rápido (RVA), con un dispositivo de aluminio desechable provisto de un agitador de paleta de plástico. A partir de los perfiles de viscosidad, obtuvieron la viscosidad después del calentamiento (η_h), la viscosidad durante el periodo de enfriamiento (η_c), la viscosidad al inicio del periodo de mantenimiento a 30 °C (η_p) y la viscosidad al final del tratamiento (η_f). Se encontró que los sistemas modelos (A, B, C y D) mostraron perfiles similares de viscosidad hasta el término del calentamiento, a partir de este momento la viscosidad fue aumentando hasta alcanzar un valor constante durante el mantenimiento a 30 °C, se puede observar que a medida el sistema era más complejo. En el sistema (E) presentó un incremento de viscosidad muy pronunciado cuando se alcanzó la temperatura de hinchamiento, y durante el enfriamiento la viscosidad aumentó de manera importante ya que alcanzo al final del tratamiento una viscosidad mayor que los demás sistemas. Después del tratamiento termo mecánico, las muestras se mantuvieron de 4-5 °C durante 24 horas, se caracterizó el comportamiento reológico de cada muestra. Realizaron pruebas de cizalla estacionarias con geometría de platos paralelos a 5 °C aumentando la velocidad de cizalla de 1 a 200 s⁻¹ por 60 segundos y seguido de un descenso en el mismo intervalo. Los sistemas (C y D) mostro dependencia del tiempo al cizallamiento del tipo tixotrópico mientras que el sistema (E) presentó un bucle de histéresis combinado, con comportamiento tixotrópico a velocidades de cizallas altas y anti tixotrópico debajo de 80 s⁻¹. Las curvas de ascenso mostraron adelgazamiento a la cizalla y

ANTECEDENTES

se ajustaron al modelo Herschel-Bulkley. El índice de consistencia (k) y el esfuerzo de cedencia se incrementaron a medida de que se incorporaban ingredientes a la formulación mientras que el índice de comportamiento al flujo (n) disminuyó. En la respuesta viscoelástica se evaluó por medio de los espectros mecánicos (G' y G'') en la zona de viscoelasticidad en el intervalo de 0.01-10 Hz. Los sistemas agua-almidón (A y B) mostraron un comportamiento tipo fluido con G'' mayor que G' , la adición de sacarosa en (B) implicó un aumento en ambos módulos. Los sistemas lácteos (C, D y E) mostraron una respuesta típica gel débil, con valores de G' más altos que G'' y por último (E) tuvo valores mucho más altos en G' y G'' a consecuencia de un reforzamiento en la estructura del gel por la presencia de κ -carragenina.

Tárrega *et al.*, (2004) reporta natillas comerciales con diferentes tipos de leche (semidesnatada, leche en polvo o crema de leche), con almidón modificado, utilizando la misma carragenina y la adición de distintas gomas (goma xantana, goma guar y gelatina). Se analizaron pruebas de cizalla estacionaria, a 5 °C y 25 °C, mostrando histéresis en ambas curvas, con un comportamiento tixotrópico. La curva a 5 °C fue la más notable, con un bucle de histéresis mayor. Por último se calculó el porcentaje de área relativa de histéresis.

Se realizaron curvas de equilibrio, graficando esfuerzo de corte en función del tiempo a una velocidad de cizalla constante de 100 s^{-1} , mostrando que los valores de la tensión de cizallamiento disminuyen rápidamente con el tiempo. Se evaluó el modelo con la ecuación empírica de Weltmann (1943), y el modelo de la cinética estructural Nguyen y Jensen (1998) y calculando la variación de la viscosidad aparente a 100 s^{-1} con el tiempo.

ANTECEDENTES

1.2 Funcionalidad de los ingredientes principales en una natilla

1.2.1 Leche

La leche es la secreción normal de las glándulas mamarias de los mamíferos, desde el punto de vista físico, es un líquido de color blanco opalescente característico, y desde el punto fisicoquímico es una mezcla homogénea de un gran número de sustancias (lactosa, glicéridos, proteínas, sales, vitaminas y enzimas). Está constituida por agua (88%), proteínas (3.1%), grasa (3.7%) e hidratos de carbono (lactosa en mayor proporción). Las proteínas de la leche son un buen alimento debido a la alta calidad y por su estado de dispersión están divididas en: caseína, albúmina, globulina, proteosa-peptonas y enzimas (Varner, 1995), además en el caso de las caseínas, presentan 80% del total y las proteínas del suero o seroproteínas, con el 20% restante. Las caseínas (del latín caseus, queso) son por definición las fosfoglucoproteínas que precipitan de la leche descremada a pH 4.6 y 20°C, es decir, son proteínas que contienen tanto residuos de hidratos de carbono como de fosfatos (Badui, 2006).

Cuando se calienta la leche se producen cambios que afectan sus propiedades reológicas, una de ellas es la variación de la viscosidad de la leche, ya que a medida que se eleva la temperatura, las micelas de caseína disminuyen en tamaño y volumen alrededor de 3 µm hasta 2 µm (Prentice, 1992).

1.2.2 Azúcar

El término azúcar se ha usado tradicionalmente para designar los mono y disacáridos. Por su sabor dulce, son utilizados como edulcorantes para dar palatabilidad a los alimentos y bebidas y para conferirles ciertas características, como viscosidad, textura, cuerpo y la capacidad de dotarlos de aromas o de un color. La adición de cantidades moderadas de azúcar, especialmente los disacáridos sacarosa y lactosa, disminuyen la firmeza de los productos de almidón en calentamiento y enfriamiento (Gómez, 2013).

ANTECEDENTES

Los usos de los diferentes azúcares se basan en las propiedades derivadas de su estructura química, dado que contienen un gran número de hidroxilos altamente hidrófilos, tiene la capacidad de hidratarse y de retener agua al establecer puentes de hidrogeno, generalmente son dulces, propician las reacciones de oscurecimiento, susceptibles a la fermentación, inhiben el crecimiento microbiano, confieren viscosidad y “cuerpo” a diversos alimentos principalmente en los productos lácteos (Badui, 2006).

1.2.3 Hidrocoloides

Los hidrocoloides son polímeros que cuando se disuelven o dispersan en agua producen espesamiento o gelificación. La mayoría de los hidrocoloides de los alimentos son polisacáridos; también se le conocen como gomas o mucilagos (Miller, 2004). Están compuestos por largas cadenas de monosacáridos unidas por enlaces glucosídicos con un mínimo de 10 unidades de monómero. Su estructura puede ser lineal o ramificada dependiendo del enlace. Si los enlaces son α 1-4 la estructura es lineal, en cambio si es α 1-6 se vuelve ramificada. La distribución de los enlaces α 1-6 y α 1-4 hace que cada polisacárido tenga ciertas propiedades funcionales.

Existen también polisacáridos constituidos por un solo tipo de monosacárido denominados homopolisacáridos como el almidón y la celulosa; en cambio si son constituidos por varios monosacáridos se denomina heteropolisacáridos como la goma xantana, goma arábica (Badui, 2006). Entre las propiedades funcionales se utilizan ampliamente como aditivos en los alimentos para realizar diversas funciones como espesantes, gelificantes y estabilizadores. Estas propiedades dependen de varios factores intrínsecos como el peso molecular, carga y presencia de grupos que forman enlaces de hidrógenos, o extrínsecos que alteran la estructura química del polisacárido, pH, temperatura del ambiente y presencia de sales. Se ha determinado que se incrementa la viscosidad dependiendo de la estructura del polisacárido además de que sea homopolisacárido o heteropolisacárido, los polisacáridos lineales forman geles como la carragenina mientras que los polisacáridos ramificados principalmente tienden la funcionalidad

ANTECEDENTES

de ser agentes espesantes (Miller, 2004; Badui, 2006). En los postres lácteos se utilizan principalmente concentraciones de 0.02% en kappa-carragenina y almidón nativo o modificado.

1.2.4 Carragenina

Las carrageninas son polisacáridos naturales que ocupan el primer lugar en el uso de la industria alimentaria. Son una familia de polisacáridos lineales sulfatados que se encuentran en las algas marinas rojas (Miller, 2004). Están constituidas por varias unidades D-galactosa unidas por enlaces glucosídicos α (1,3) y β (1,4), alternadamente; se diferencian entre ellas por la concentración de los azúcares anhídridos y por el contenido de grupos sulfatos (Badui, 2006). En la Figura 1.1 se muestra las diferentes fracciones de la carragenina, dependiendo de la estructura se designan como kappa, lambda y iota (Gelymar, 2015).

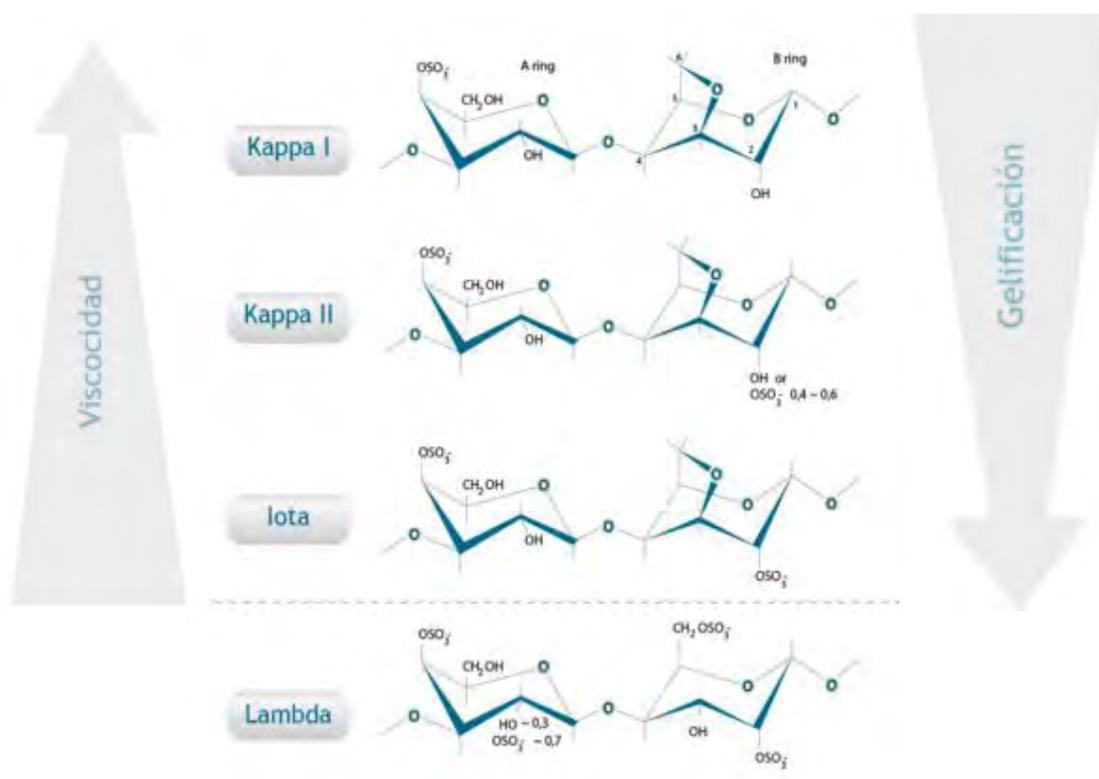


Figura 1.1 Estructura química de las carrageninas, k- carragenina (I y II), iota (I) y lambda (λ) (Gelymar, 2015).

ANTECEDENTES

Se sabe que la carragenina lambda presenta un mayor porcentaje en sulfatos (35%), iota con un 32% y kappa con un 25%. Dependiendo del porcentaje de sulfatos, se determina su principal propiedad funcional, entre más alta sea la cantidad de sulfato, mayores propiedades espesantes. Solo las carrageninas kappa e iota pueden gelificar, debido a su contenido bajo de sulfatos (Wong, 1995). En la carragenina kappa I contiene un éter sulfato de anhidro galactosa, forma geles firmes, quebradizos y presentan moderada sinéresis. A diferencia de la carragenina kappa II posee un contenido de 25 a 28% de éster sulfato y 32 a 34% de 3,6 anhidro galactosa, forma geles firmes, elásticos y presenta menor sinéresis (Gelymar, 2015).

En cuanto la carragenina iota tiene dos grupos de sulfato, son geles elásticos en agua y leche, caracterizados por una baja sinéresis. Cuando se someten a agitación se comportan como una dispersión viscosa y cuando se dejan en reposo recuperan su comportamiento solido-elástico. Por último la carragenina lambda no necesita de temperatura para su hidratación pues posee un contenido de 35 % de éster sulfato y 0 % de 3,6 anhidro galactosa por lo cual este tipo de carragenina no gelifica. Posee una alta capacidad de hidratación en agua y en leche, permitiendo una alta viscosidad (Gelymar, 2015).

Las propiedades funcionales dependen del tipo de carragenina ya que se utilizan como espesante, gelificante y estabilizadores. La adición de carragenina u otros polisacáridos a menudo se emplean, para disminuir la sinéresis (Morris, 1990) y a concentraciones bajas de (0.2%), existe un aumento de viscosidad en todos los tipos de carragenina (Brenner *et al.*, 2013).

En sistemas acuosos, existe un aumento de la viscosidad debido a que las moléculas de carragenina tienen la capacidad de retención de agua por lo que se hinchan, debido a que forman puentes de hidrogeno entre sus grupos hidroxilos y los del agua; en sistemas lácteos, la carragenina interactúa sinérgicamente con las proteínas de la leche, principalmente con las micelas de caseína, para producir viscosidad y mejorar la gelificación (De Vries, 2002).

1.3 Almidón

1.3.1 Origen, estructura y composición

El almidón es el principal polisacárido de reserva sintetizado por las plantas superiores. Es un componente importante de un gran número de productos agrícolas como los cereales (maíz, trigo, arroz, cebada) en los cuales el contenido de almidón es de 30-80%, leguminosas (frijoles, chicharos, haba) con 25-50%, tubérculos (papa, tapioca) con 60-90%, y algunos frutos en estado fisiológico maduro (mango, platano) los cuales pueden contener hasta un 70% en base seca de este carbohidrato (Nuñez-Santiago *et al.*, 2004).

Debido a las propiedades fisicoquímicas y funcionales que presenta, el almidón se utiliza en diferentes industrias como la de alimentos, farmacéutica, textil y petrolera. El almidón está compuesto de partículas o gránulos cuyas características morfológicas y composición química varían según la fuente de obtención.

Las características fisicoquímicas del almidón están determinadas por sus dos polisacáridos constituyentes: la amilosa y amilopectina, así como la organización de estos dos polímeros en el interior del gránulo. La proporción de amilosa y amilopectina depende del origen del almidón. La mayoría de los almidones presenta del 20-25% de amilosa, los cuales son considerados almidones normales y cuando en algunos almidones la amilosa es casi inexistente (<1% p/p), son llamados almidones cerosos o “waxy” (Be-Miller y Huber, 2007).

1.3.1.1 Amilosa

La amilosa es un polímero esencialmente lineal que consiste de unidades glucopiranosas unidas con enlaces α 1-4, el número de unidades o grado de polimerización (GP) varía entre los diferentes tipos de almidones pero generalmente se encuentra entre 100 y 10,000. Cada molécula lleva un extremo reductor y uno no reductor, es decir, en un extremo de la macromolécula la unidad

ANTECEDENTES

de glucosa contiene el hidroxilo del carbono anomérico libre, por lo cual se llama extremo reductor y en el extremo opuesto, o no reductor, el hidroxilo del carbono anomérico forma parte del enlace glucosídico (Figura 1.2). Las moléculas de amilosa tienen un peso molecular promedio de 10^6 , aproximadamente. La posición axial de los enlaces α 1-4 de las unidades de glucosa da a la molécula una forma helicoidal. En el interior de la hélice predominan los átomos de hidrógeno y es de carácter hidrofóbico/lipofílico, y los grupos hidroxilos están posicionados al exterior del espiral (Be-Miller y Huber, 2007). La abundancia de hidroxilos otorga propiedades hidrofílicas al polímero, impartándole afinidad por el agua, sin embargo, debido a su linealidad, los polímeros de la amilosa tienden a agruparse muy estrechamente en forma paralela mediante la formación de puentes de hidrógeno entre los hidroxilos de los polímeros adyacentes reduciendo así su afinidad por el agua. Además la amilosa tiene afinidad por el yodo y sus moléculas contienen segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos (Wurzburg, 1986).

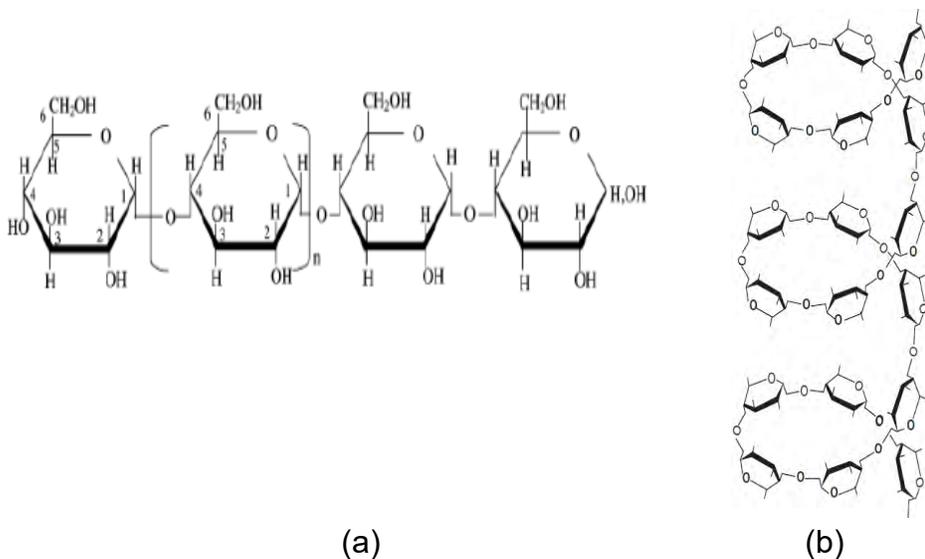


Figura 1.2 a. Estructura de la amilosa, b. forma helicoidal (Vian, 1998; Badui, 2006).

ANTECEDENTES

1.3.1.2 Amilopectina

La amilopectina es una molécula muy grande y altamente ramificada con puntos de ramificación que representan de 4-5% de los enlaces (Figura 1.3). Está constituida por 15-35 moléculas de glucosa unidas por enlaces α -D-(1-4). Estas cadenas están unidas entre ellas por enlaces α -D-(1-6) que forman los puntos de ramificación. Consiste en una cadena que contiene un solo extremo reductor, al cual se unen numerosas cadenas y éstas a su vez contienen otras cadenas. Las ramificaciones de la amilopectina forman racimos (clusters) en doble hélices, con una masa molecular de entre 10^7 ($GP \sim 60,000$) hasta tal vez 5×10^8 (Jane, 2006; Be-Miller y Huber, 2007).

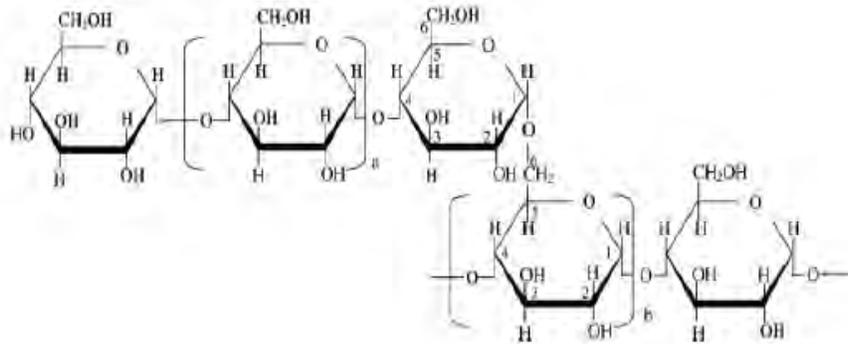


Figura 1.3 Estructura de la amilopectina (Vian, 1998).

Una propiedad del almidón en relación a su funcionalidad en los alimentos es la habilidad para absorber agua durante el calentamiento, lo cual resulta en la gelatinización y pérdida de la organización granular (Blazek y Copeland, 2007).

En términos generales, el almidón se deposita en los órganos de las plantas en forma de gránulos relativamente densos, insolubles en agua, con un tamaño entre 1 y 100 micrómetros, una composición química y morfología que depende de la especie vegetal (Liu, 2005). Las propiedades físicas de los gránulos como tamaño y forma son determinantes en el comportamiento de los almidones. La morfología del gránulo depende en primera instancia de la fuente agrícola y después de la composición. En general, los gránulos del almidón de papa son de forma irregular,

ANTECEDENTES

microscópicamente se ven de forma oval o esférica. Debido al contenido de amilosa del 20% y el 80% de amilopectina es considerado un espesante y gelificante y puede clasificarse entre los almidones normales mientras que en el almidón de maíz ceroso entrecruzado son microscópicamente en forma redonda y poligonal y contienen el (<1) de amilosa por lo que se consideran ceroso o “waxy” . En el Cuadro 1.2 se muestra las características de los gránulos de almidón de diferentes fuentes (Liu, 2005).

Cuadro 1.2 Tamaño y forma de los gránulos de almidón derivados de las principales fuentes botánicas.

| Almidón | Tipo | Diámetro de partícula (µm) | Forma y Tamaño |
|----------------|-------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Maíz | Cereal | 5-25 | Poligonal |
| Maíz ceroso | Cereal | 5-25 | Poligonal redondo |
| Tapioca | Raíz | 5-35 | Tronco ovalado |
| Papa | Tubérculo | 15-100 | Oval o esférica |
| Trigo | Cereal | 2-38 | Redondo reticular |
| Arroz | Cereal | 3-8 | Poligonal esférico |

(Liu, 2005).

Además de la amilosa y amilopectina, los almidones presentan otros constituyentes minoritarios, entre los que se encuentran los lípidos con un contenido de 0.1% en tubérculos y 1.0% en cereales; minerales de 0.001% a 1.0% (Singh *et al.*, 2003).

En cuanto a los minerales, el fósforo es uno de los constituyentes no carbohidratos presentes en los almidones, lo que afecta significativamente las propiedades funcionales de los almidones. El contenido de fósforo varía de 0.003% en almidón de maíz ceroso a 0.09% en almidón de papa. El fósforo está presente como monoésteres de fosfato y fosfolípidos en diversos almidones. Los monoésteres de fosfato se unen covalentemente a la fracción de la amilopectina del almidón y

ANTECEDENTES

aumenta la viscosidad de la pasta de almidón, mientras que la presencia de fosfolípidos da lugar a pastas opacas y de menor viscosidad (Singh *et al.*, 2003).

El almidón de papa, con un mayor contenido de monoéster de fosfato, da como resultado pastas con mayor viscosidad ya que por su contenido de fósforo y la forma en el almidón de papa, están relacionados por las condiciones de crecimiento, temperatura y almacenamiento (Jane *et al.*, 1996).

Los lípidos están presentes en niveles más bajos de (<1%) y afectan significativamente al hinchamiento del almidón (Morrison *et al.*, 1993). La presencia de lípidos en el almidón puede tener un efecto reductor sobre el hinchamiento de los gránulos individuales y la solubilidad, dado que los gránulos de maíz, arroz y almidón de trigo contienen más lípidos que los gránulos de almidón de papa (Singh *et al.*, 2003).

1.3.1.3 Cristalinidad de los gránulos de almidón

La difracción de rayos X se ha empleado para revelar la presencia y características de la estructura cristalina de los gránulos de almidón (Hoover, 2001). El gránulo del almidón está formado de regiones amorfas y regiones cristalinas. La parte amorfa del gránulo del almidón está formada esencialmente por la amilosa, mientras que la región cristalina está formada por cúmulos paralelos de cadenas cortas (50-60Å) en la amilopectina, la cual así mismo, presenta regiones amorfas y regiones altamente cristalinas. Las regiones amorfas están asociadas a los puntos ramales de la amilopectina mientras que la región cristalina se debe a los planos formados por los cúmulos y las cadenas lineales de la amilosa en la molécula de la amilopectina (Rodríguez *et al.*, 2001). En la Figura 1.4 se muestra un diagrama de la estructura del gránulo de almidón.

ANTECEDENTES

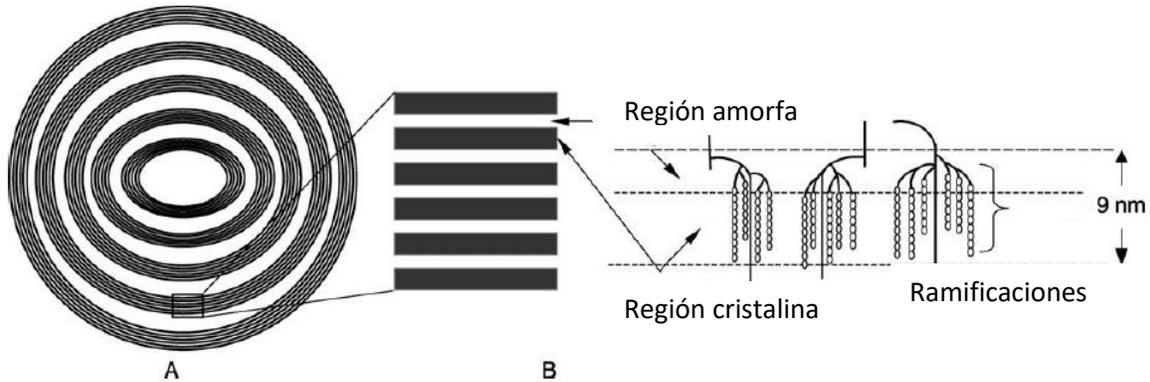


Figura 1.4 Representación diagramática de la estructura laminar del gránulo de almidón (A) Pilas de laminillas micro cristalinas separadas por anillos de crecimiento amorfos. (B) Vista ampliada de las regiones amorfa y cristalina. (C) Las estructuras de doble hélice formadas por cadenas adyacentes de amilopectina dan lugar a laminillas cristalinas. Los puntos de ramificación constituyen las regiones amorfas (Donald *et al.*, 1997).

Los gránulos de almidón presentan diferentes tipos de cristalinidad, mostrando patrones de difracción tipo A, B y C, estos patrones dependen de la longitud de las cadenas y las ramificaciones de la amilopectina. Las cadenas externas principalmente de la amilopectina forman dobles hélices, las cuales conforman modelos de estructura ordenada que son entidades cristalinas, que presentan dos principales tipos de patrón de difracción de rayos X. El tipo "A" el cual se ha encontrado en cereales, el "B" en tubérculos y el tipo "C", que es una mezcla de los tipos A y B (Hoover, 2001).

Las hélices dobles dentro de las dos formas polimórficas son esencialmente idénticas con respecto a la estructura helicoidal sin embargo, el empaquetamiento de estas hélices dobles dentro de la estructura polimórfica cristalina de tipo A es relativamente compacto con un bajo contenido de agua, mientras que el polimorfo de tipo B tiene una estructura más abierta que contiene un núcleo helicoidal hidratado (Tester *et al.*, 2004). En el Cuadro 1.3 se muestra la cristalinidad reportada para almidones de distintas fuentes botánicas, reportados por varios autores. Las variaciones dentro de un mismo tipo de almidón pueden atribuirse a

ANTECEDENTES

la variedad, las condiciones de cultivo y almacenamiento así como a la técnica de análisis.

Cuadro 1.3 Cristalinidad de los tipos de almidón.

| Tipo de almidón | Cantidad de Amilopectina Cristalina (%) | Referencias |
|------------------------|--|-------------------------------|
| Papa normal | 25-53 | No especifica |
| Maíz normal | 39-45 | Cooke y Gidley, 1992 |
| Maíz ceroso | 37-48 | Paris <i>et al.</i> , 1999 |
| Arroz normal | 47-51 | Qi <i>et al.</i> , 1999 |
| Tapioca normal | 38-44 | No especifica |
| Trigo normal | 36 | Morrison <i>et al.</i> , 1994 |

(Tester *et al.*, 2004)

1.3.1.4 Hinchamiento y capacidad de retención de agua

Cuando el almidón se calienta en exceso de agua, la estructura cristalina se desorganiza debido a la rotura de los enlaces de hidrógeno y las moléculas de agua, se unen por enlaces de hidrógeno a los grupos hidroxilo expuestos de la amilosa y amilopectina, esto causa un aumento en el hinchamiento y solubilidad de los gránulos. El poder de hinchamiento y la solubilidad proporcionan evidencia de la magnitud de la interacción entre las cadenas de almidón dentro de los dominios amorfo y cristalino. El alcance de esta interacción está influenciado por la relación amilosa/amilopectina, y por las características en términos de peso molecular, distribución, grado, longitud de ramificación, y conformación (Hoover, 2001).

Se ha demostrado que los complejos amilosa-lípidos restringen el hinchamiento y la solubilización. El mayor poder de hinchamiento y la solubilidad del almidón de papa se deben probablemente a un mayor contenido de grupos fosfato en la amilopectina (la repulsión entre los grupos fosfato de las cadenas adyacentes

ANTECEDENTES

aumenta la hidratación al debilitar el grado de unión dentro del dominio cristalino) (Hoover, 2001). Los almidones muestran un comportamiento único de viscosidad con el cambio de temperatura, concentración y cizallamiento. Se cree que la viscosidad de las dispersiones de los almidones está fuertemente influenciada por el hinchamiento de los gránulos, sin embargo, el hinchamiento de los gránulos y la velocidad de gelatinización dependen principalmente de la fuente de almidón (Bornet, 1993).

1.4 Gelatinización y retrogradación

El almidón, cuando se calienta en presencia de exceso de agua, se somete a una transición de fase de orden-desorden llamada gelatinización, la cual ocurre en un intervalo de temperatura característico de la fuente de almidón. Esta transición de fase está asociada con la difusión de agua dentro del gránulo, absorción de agua por la región amorfa, hidratación e hinchamiento radial de los gránulos de almidón, pérdida de birrefringencia óptica, absorción de calor, pérdida de orden cristalino, des enrollamiento y disociación de hélices dobles (en las regiones cristalinas) y lixiviación de amilosa (Hoover, 2001).

La principal razón por la que ocurre el hinchamiento es la expansión de la región amorfa, aumentando la posible interacción de los gránulos con el agua. Durante el hinchamiento, la amilosa se difunde en la fase continua y los gránulos son solubilizados progresivamente, por lo que en esta etapa, el sistema se considera como una suspensión de partículas hinchadas (gránulos) inmersas en una fase continua enriquecida de amilosa (Be-Miller y Huber, 2007). A medida que se incrementa la temperatura, se retiene más agua y el gránulo empieza a hincharse y aumentar de volumen lo cual ocasiona un importante aumento de viscosidad. Al llegar a cierta temperatura, los gránulos alcanzan un volumen máximo pierden tanto su patrón de difracción de rayos X como la birrefringencia y se alcanza un pico de viscosidad (Hoover, 2001). El intervalo de temperatura en el que tiene lugar el hinchamiento de todos los gránulos se conoce como intervalo de gelatinización.

ANTECEDENTES

Si se continua administrando calor a los gránulos hinchados, éstos se romperán parcialmente y la amilosa y la amilopectina se dispersarán en el seno de la disolución, en este momento, la viscosidad del sistema disminuye en un nivel que depende del tiempo que se mantenga en agitación y calentamiento. Posteriormente, si se disminuye la temperatura, la viscosidad aumenta debido a una re-asociación entre moléculas del almidón, especialmente amilosa, sin embargo este reacomodo ocurre a diferentes grados de temperatura para cada tipo de almidón (Liu, 2005).

Al final de este proceso se genera una pasta o gel en la que existen cadenas de amilosa altamente hidratadas que rodean a los agregados también hidratados, de los resto de los gránulos. El proceso descrito anteriormente se ilustra en la Figura 1.5.

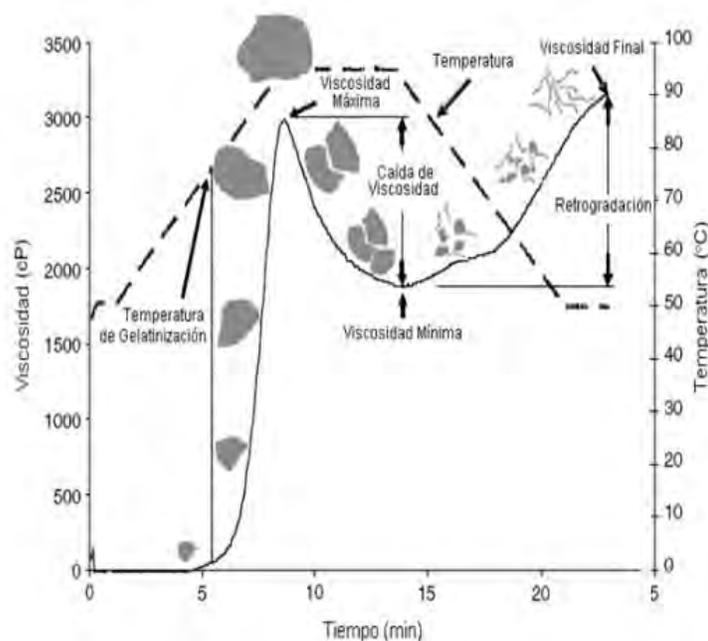


Figura 1.5 Perfil viscoamilográfico del almidón (Liu, 2005).

Muchos métodos están actualmente disponibles para la determinación de la gelatinización de almidón, como el microscopio de platina caliente Kofler,

ANTECEDENTES

difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido (DSC), resonancia magnética nuclear pulsada, digestibilidad enzimática, dispersión de rayos X de ángulo pequeño, seguimiento de la viscosidad durante el proceso de gelatinización en viscoamilógrafos o viscosímetros rotacionales.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC), mide las temperaturas de transición de gelatinización como la Temperatura de inicio (T_0), Temperatura media (T_p) y la Temperatura en la cual concluye la gelatinización (T_c), así como la entalpia de gelatinización (ΔH). En el Cuadro 1.4 se muestran los parámetros de gelatinización de los almidones de diferentes fuentes botánicas por medio de la calorimetría diferencial de barrido (Singh *et al.*, 2003).

Cuadro 1.4 Parámetros de la gelatinización de algunos almidones.

| Fuente | Proporción Almidón/ Agua | Temperatura de inicio (T_0) (°C) | Temperatura media (T_p) (°C) | Temperatura final (T_c) (°C) | Entalpia (ΔH) _{gel} (J/g) |
|-------------|--------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|
| Papa | 1/2.3 | 59.72-66.2 | 62.9-69.6 | 67.28-75.4 | 12.55-17.9 |
| Maíz normal | 1/1.5 | 62.3 | 67.7 | 84.3 | 14.0 |
| Maíz ceroso | 1/9 | 66.6 | 73.6 | ---- | 14.2 |
| Arroz | 1/1.5 | 62.0 | 67.4 | 97.5 | 11.0 |
| Trigo | 1/1.5 | 51.2 | 56.0 | 76.0 | 9.0 |

(Singh *et al.*, 2003).

Los viscoamilógrafos y viscosímetros rotacionales se utilizan para estudiar el proceso de gelatinización de almidón, controlando el calentamiento de suspensiones de almidón en agua mientras se mide la viscosidad con agitación constante. Se establece un patrón de calentamiento a velocidad controlada generalmente de 60 a 90 °C, al llegar a esta temperatura se mantiene constante durante unos minutos y posteriormente se enfría también a velocidad controlada,

ANTECEDENTES

de esta manera se obtienen los amilogramas como el mostrado en la Figura 1.5. De los amilogramas se obtienen parámetros como la temperatura en el pico de viscosidad máxima (temperatura de gelatinización) y el valor de la viscosidad en el pico más alto. Una vez alcanzado el pico, generalmente se presenta una caída de viscosidad, como se comentó anteriormente, de manera que se puede calcular un parámetro referido como rompimiento (breakdown en idioma inglés), que es la pérdida de viscosidad entre el pico máximo y el mínimo. Con el enfriamiento posterior, se incrementa la viscosidad y se puede calcular el parámetro de reacomodo o setback, que es el incremento de viscosidad al final del enfriamiento a 60°C, con relación a la viscosidad al final del mantenimiento de temperatura a 90°C. Estos parámetros pueden variar dependiendo de las velocidades de agitación y calentamiento, así como de las temperaturas finales de calentamiento y enfriamiento y el dispositivo de agitación (cilindro, paleta u otro).

En el Cuadro 1.5 se muestra las propiedades de gelatinización de diversos almidones obtenidas de amilogramas (Mishra, 2006).

Cuadro 1.5 Propiedades de la gelatinización de almidones (Papa, maíz y tapioca).

| Fuente | Temperatura de la gelatinización (°C) | Pico de viscosidad (Pa.s) | Viscosidad al final del periodo (Pa.s) | Ruptura (Breakdown) | Re acomodo (Setback) |
|-------------|---------------------------------------|---------------------------|--|---------------------|----------------------|
| Papa | 67.15 | 4.927 | 2.227 | 3.112 | 4.12 |
| Maíz normal | 78.25 | 2.609 | 2.530 | 8.18 | 7.39 |
| Tapioca | 66.20 | 1.769 | 2.451 | 1.77 | 8.59 |

(Mishra, 2006).

Retrogradación

Este fenómeno se define como la insolubilización y precipitación espontánea, principalmente de las moléculas de la amilosa que lixiviaron a la fase continua durante el calentamiento de los gránulos de almidón en agua, debido a que sus

ANTECEDENTES

cadena lineales se orientan de forma paralela y reaccionan entre sí, por puentes de hidrogeno a través de sus múltiples hidroxilos. Cada almidón tiene una tendencia diferente a la retrogradación que está relacionada con su contenido de amilosa (Badui, 2006). En presencia de una alta concentración de almidón, esta suspensión forma un gel elástico al enfriarse. Las interacciones moleculares principalmente enlaces de hidrógeno entre las cadenas de almidón que se producen después del enfriamiento se llama retrogradación. Estas interacciones son dependientes del tiempo y la temperatura. Los geles de almidón son sistemas meta estables no en equilibrio y por lo tanto sufren cambios estructurales mediante el almacenamiento. La firmeza del gel durante la retrogradación se atribuye a la formación de una matriz de gel de amilosa y el subsecuente incremento de la firmeza a la cristalización reversible de la amilopectina. Durante la retrogradación, la amilosa forma asociaciones de doble hélice de 40-70 unidades de glucosa, mientras que la cristalización de amilopectina se produce por una asociación de las ramas cortas más externas. Las propiedades de retrogradación de los almidones se pueden estudiar mediante el calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopia Raman, la difracción de rayos x y por medio de mediciones reológicas o texturales en función del tiempo y temperatura del almacenamiento (Hoover, 2001). Mita (1992) observó un rápido aumento de G' en las primeras etapas del envejecimiento y un lento aumento de G'' durante las últimas etapas. Esto se atribuyó al enredo de la amilosa solubilizada y a un aumento en el crecimiento de cristales en forma de varillas. Inaba *et al.*, (1994) examinó los cambios en las propiedades de los geles de papa y yuca a diferentes concentraciones con tiempo de almacenamiento de 5 °C, 30 días. Los geles de almidón se midieron para los parámetros mecánicos (usando un probador de compresión equipado con un émbolo cilíndrico de 0,5 cm² de sección transversal) que se refiere a la dureza, tenacidad, fracturabilidad y elasticidad. Tanto en almidones de papa como de yuca, la fuerza de ruptura del trabajo de compresión y la resiliencia aumentaron (papa/yuca) con el tiempo y las concentraciones de almacenamiento sin embargo, disminuyó la compresibilidad (yuca/papa) con el tiempo de almacenamiento.

1.5 Almidones modificados

En la industria alimentaria, se han usado almidones nativos por varias décadas, empleándose como agentes espesantes, mejoradores de textura, agentes de relleno y en productos en panadería. El uso del almidón en los alimentos está limitado por sus propiedades físicas y químicas, como los gránulos del almidón son insolubles en agua fría, se requiere de un calentamiento para conseguir la dispersión. Además, otros usos están limitados debido a que los almidones nativos no son resistentes a la cizalla, a pH ácidos, y no son estables al calentamiento prolongado, además, en algunos casos no es deseable la retrogradación y esto repercute en las propiedades de textura del producto elaborado (Wurzburg, 1986). Es por ello que se han empleado varios métodos químicos para mejorar las características funcionales de los almidones que se emplean en la industria alimentaria, para optimar las características de cocción y prevenir la tendencia a la retrogradación, dar suavidad y claridad, impartir estabilidad al congelamiento-descongelamiento y en el almacenamiento en frío entre otros fines.

Los almidones modificados químicamente tienen muchas aplicaciones en los alimentos, se emplean como agente espesante en salsas, natillas, relleno de pasteles y postres, productos en los cuales la industria requiere almidones capaces de impartir las características viscoelásticas que mejoren la textura. Además, las modificaciones dan lugar a importantes cambios en la gelatinización e hinchamiento de los almidones debido a la incorporación de un componente ajeno a su estructura original o nativa (Morikawa y Nishinari, 2000). Las propiedades químicas y funcionales obtenidas al modificar el almidón por sustitución química dependen, entre otras cosas, de la fuente de almidón, las condiciones de reacción (concentración de reactivo, tiempo de reacción, pH y presencia de un catalizador), tipo de sustituyente, grado de sustitución (grado de sustitución, DS o sustitución molar, MS) y la distribución del sustituyente en la molécula de almidón (Singh *et al.*, 2007).

ANTECEDENTES

Procesos de modificación de almidones

En el Cuadro 1.6 se muestran las modificaciones del almidón mediante la derivatización (eterificación, esterificación, entrecruzamiento y una modificación doble); conversión (hidrólisis ácida o enzimática y oxidación del almidón) o tratamiento físico del almidón (pre gelatinización) usando calor o humedad (Singh *et al.*, 2007).

Cuadro 1.6 Diferentes tipos de modificación de almidón y técnicas de preparación.

| Modificación | Tipo | Preparación |
|----------------|-------------------------------|--|
| Física | Calor/humedad tratamiento | Calentar el almidón a una temperatura superior a su punto de gelatinización con humedad insuficiente para causar gelatinización. |
| | Pre gelatinización | Almidones pre geles / hinchamiento instantáneo en agua fría preparados con secado en tambor/ cocción por aspersion/ extrusión / procesamiento a base de solvente. |
| Conversión | Hidrólisis ácida parcial | Tratamiento con ácido clorhídrico o ácido orto-fosfórico o ácido sulfúrico. |
| | Hidrólisis enzimática parcial | Tratamiento en una solución acuosa a una temperatura inferior al punto de gelatinización con una o más enzimas amilolíticas de grado alimentario. |
| | Oxidación | Tratamiento con ácido peracético y / o peróxido de hidrógeno, o hipoclorito de sodio o sodio. |
| | Dextrinización | Piro-dextrinas preparadas mediante tostado en seco de almidón acidificado. |
| Derivatización | Eterificación | Hidroxiopropil almidón-esterificación con óxido de propileno. |
| | Esterificación | Acetato de almidón -esterificación con anhídrido acético o acetato de vinilo. Adipato de dialmidón acetilado. Esterificación con anhídrido acético y anhídrido adipico. |
| | Entrecruzamiento | Fosfato de monoalmidón-esterificación con ácido orto-fosfórico, u orto-fosfato de sodio o potasio. |
| | Modificación doble | Fosfato de dialmidón acetilado - esterificación por trimetafosfato sódico u oxocloruro de fósforo combinados. |

(Singh *et al.*, 2007).

ANTECEDENTES

La modificación por entrecruzamiento tiene como finalidad agregar enlaces intra e intermoleculares en secciones aleatorias del gránulo de almidón que estabilizan y fortalecen el gránulo. Las pastas de almidón entrecruzados tienen menos probabilidades de degradarse con tiempos de cocción prolongados, acidez incrementada o cizallamiento severo. El entrecruzado minimiza la ruptura de los gránulos, la pérdida de viscosidad y la formación de pastas filamentosa durante el calentamiento. Generalmente se realiza por tratamiento de almidón granular con reactivos multifuncionales capaces de formar enlaces intermoleculares de éter o éster entre los grupos hidroxilo en moléculas de almidón (Singh *et al.*, 2007). El tri-metáfosfato de sodio, fosfato monosódico, tripolifosfato de sodio, epiclorhidrina, cloruro de fosforilo, una mezcla de ácido adípico, anhídrido acético, y cloruro de vinilo son los principales agentes utilizados para el entrecruzamiento en los almidones. En la Figura 1.6 se muestran algunas reacciones de modificación por entrecruzamiento del almidón, con diferentes reactivos y catalizadores.

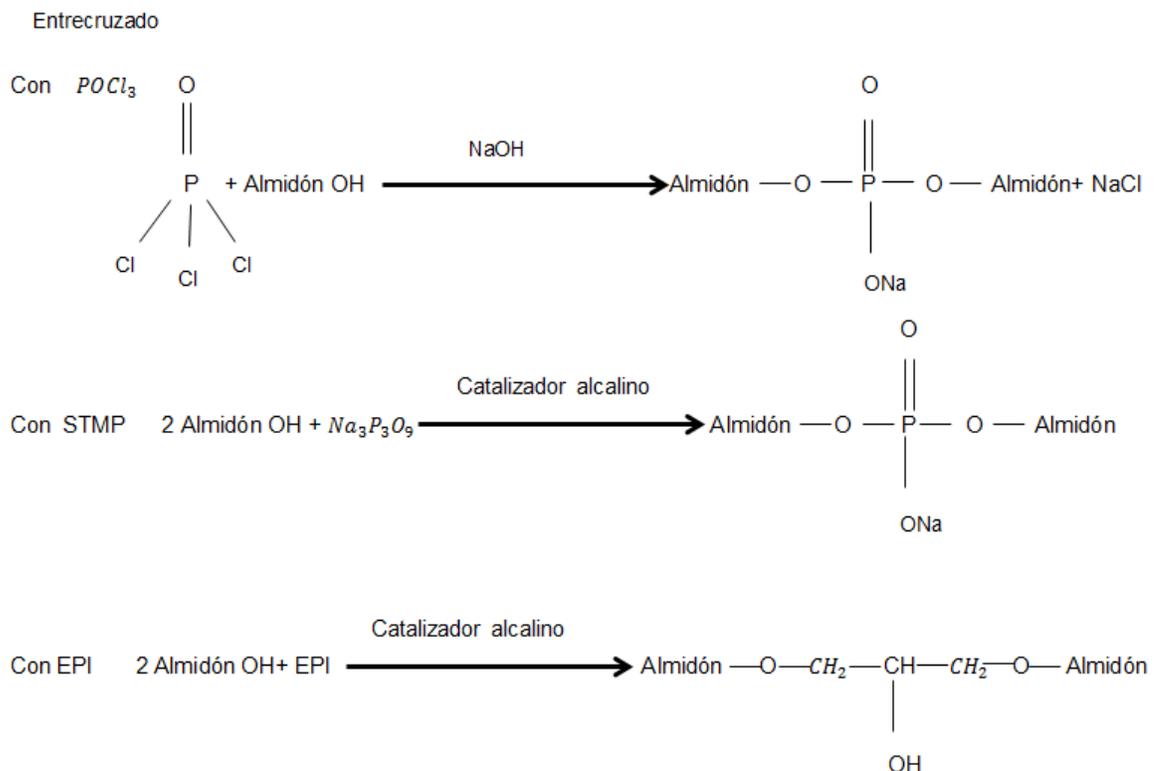


Figura 1.6 Reacciones de entrecruzamiento de almidón (Singh *et al.*, 2007).

ANTECEDENTES

La introducción de los grupos acetilo (voluminosos) en las moléculas del almidón por acetilación conduce a una reorganización estructural debido a impedimentos estéricos; esto da lugar a la repulsión entre las moléculas de almidón, lo que facilita un aumento en la filtración del agua dentro de las regiones amorfas de los gránulos y un consiguiente aumento en la capacidad de hinchamiento (Singh *et al.*, 2007). El almidón acetilado con un bajo DS (que representa el número promedio de los grupos hidroxilo en cada una de las unidades de anhidroglucosa que se derivatizan por sus grupos sustituyentes), se obtiene comúnmente mediante la esterificación del almidón nativo con anhídrido acético en presencia de un catalizador alcalino, mientras que los almidones hidroxipropilados de calidad alimentaria se preparan generalmente por eterificación del almidón nativo con óxido de propileno en presencia de un catalizador alcalino. En la Figura 1.7 se muestran algunas reacciones de modificación por eterificación y esterificación del almidón, con diferentes reactivos y catalizadores.

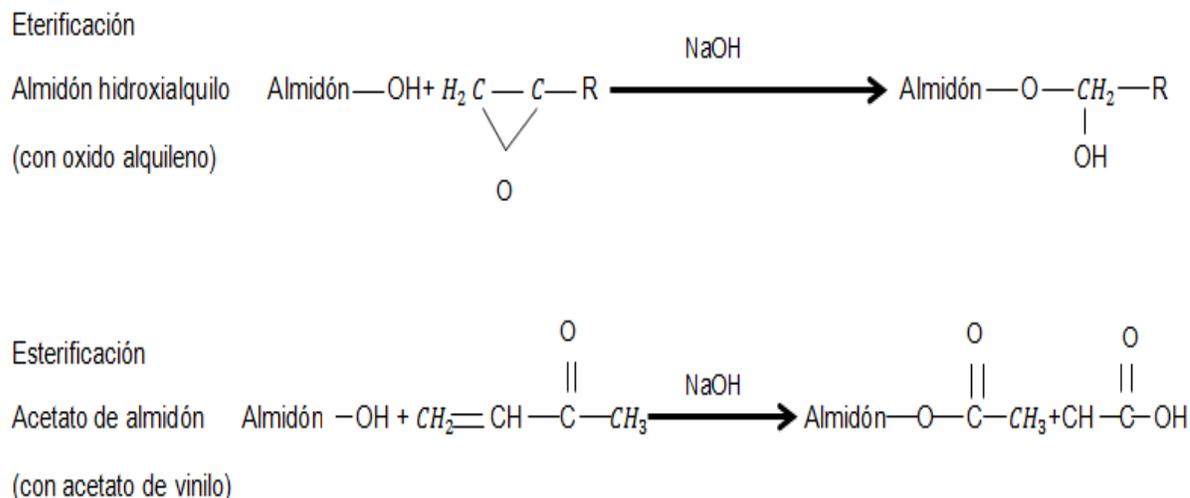


Figura 1.7 Reacciones de acetilación de almidón (Singh *et al.*, 2007).

Singh *et al.*, (2004) para los almidones de maíz, papa y arroz acetilados, sugieren un aumento significativo en el poder del hinchamiento y la solubilidad en la

ANTECEDENTES

acetilación. Se observa que el grado de este aumento fue mayor para los almidones de papa.

1.6 Interacción entre los componentes principales de la natilla

La adición de los azúcares en el almidón aumenta la temperatura de inicio de la gelificación. La presencia de azúcar significa que hay menos moléculas de agua (es decir, el efecto del agua disminuye); en consecuencia, la temperatura de fusión de los cristalinicos de almidón aumentan. Cuando el almidón se gelatiniza con cantidades limitadas de agua (es decir, cuando está presente un doble pico en la endotérma de DSC), la adición de azúcar provoca que el doble endotérma se transforme en un solo pico. El azúcar disminuye el intervalo de temperatura de gelatinización y el volumen de hinchamiento de los gránulos de almidón aumenta con las concentraciones de sacarosa hasta cierto valor, posteriormente el hinchamiento disminuye a temperaturas más altas con el contenido creciente de sacarosa. En otras palabras, a una temperatura determinada, el diámetro disminuye al aumentar la concentración de la sacarosa (Eliasson, 2006).

En interacciones almidón-leche es importante comprender los mecanismos, las interacciones y los efectos sinérgicos que pueden proporcionar el máximo beneficio para un producto alimenticio (Considine *et al.*, 2011). Doublier *et al.*, (1994) estudiaron el efecto de la adición de caseinato de sodio en el comportamiento de los almidones de trigo, papa y tapioca, encontraron una gran disminución en la fracción volumétrica ocupada por gránulos hinchados en la pasta y en la concentración de macromoléculas de almidón solubilizadas en la fase continua. La adición de caseinato de sodio dio como resultado una disminución en los índices de hinchamiento y solubilidad para todos los almidones, pero tuvo el mayor efecto sobre los almidones de papa y tapioca, mostrando una disminución en la viscosidad aparente solo para el sistema de caseína-almidón de tapioca; mientras que para los otros dos almidones se observó un incremento de la viscosidad. Lelievre y Husbands (1989) también demostraron aumento en la viscosidad de almidón de maíz con la adición de caseinato. Estos autores

ANTECEDENTES

sugirieren que la adición de ingredientes de la proteína láctea afecta el hinchamiento de los gránulos de almidón y la lixiviación de las moléculas de amilosa y amilopectina de los gránulos de almidón. Noisuwan *et al.*, (2008) estudiaron el efecto de varios productos lácteos: concentrado de proteína de leche (MPC), leche descremada en polvo (SMP), aislado proteína de suero (WPI) y caseinato de sodio en la gelatinización de almidón de arroz, usando reología, calorimetría diferencial de barrido y microscopio confocal laser . Sus resultados sugieren que el contenido de proteína y los iones tienen un marcado efecto en el comportamiento de las mezclas durante la gelatinización. Por ejemplo se observó un aumento en la temperatura en la cual se expresa el pico de viscosidad para MPC y caseinato de sodio, pero una disminución para MPC y WPI y ningún efecto con MPC. La concentración de proteína tuvo un papel importante, especialmente en términos del pico de viscosidad, a concentración alta (10%) de caseinato de sodio se observó un aumento en el pico de viscosidad, sin embargo a baja concentración (2.5%) se encontró una disminución en el mismo. Se sugiere que a altas temperaturas durante la gelatinización de las mezclas SMP y MPC ocurren una separación de fases. A alta temperatura los gránulos de almidón se disocian en amilosa y amilopectina lo cual provoca induce la separación de fases, probablemente a través de un mecanismo de depleción-floculación. Esta separación no es evitada por la baja viscosidad de la fase continua a la alta temperatura. Con el enfriamiento los agregados de proteínas quedan atrapados en la matriz del almidón gelificado (Considine *et al.*, 2011). En la Figura 1.8 se muestra el perfil de la gelatinización de las pastas del almidón de arroz ceroso en leche descremada en polvo (SMP) al 10%.

ANTECEDENTES

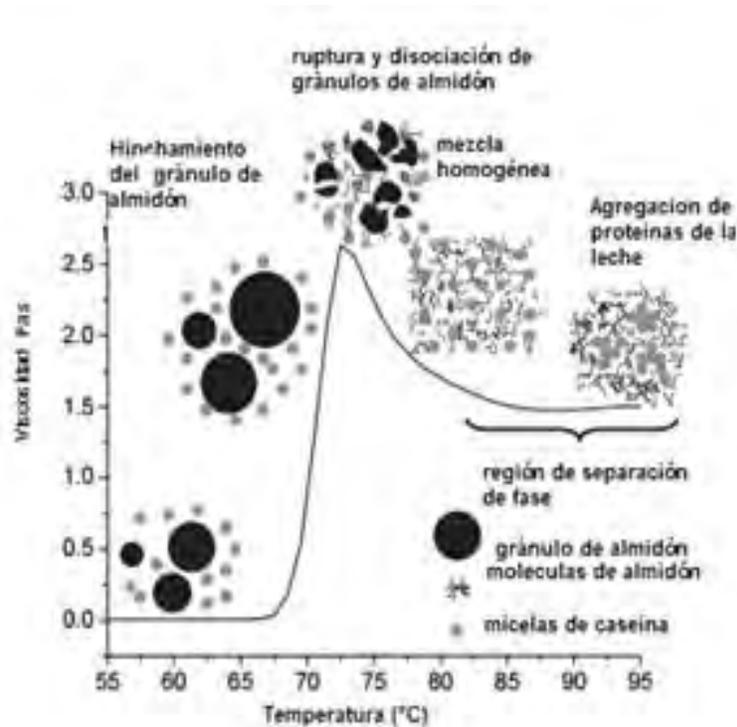


Figura 1.8 Perfil de la pasta de mezcla de almidón de arroz ceroso que contiene 10 % en peso de almidón de arroz ceroso y 10 % en peso de SMP. Insertado en una representación esquemática de los diferentes pasos involucrados durante el proceso de gelatinización de las pastas, lo que lleva a la separación de fases entre las moléculas de almidón y las proteínas de la leche (Noisuwan *et al.*, 2009).

La funcionalidad de la k-carragenina en sistemas lácteos ha sido ampliamente estudiada. Esta interactúa sinérgicamente con las proteínas de la leche, principalmente con las micelas de caseína, para producir viscosidad y mejorar la gelificación. Un aspecto de la reactividad con la leche de la k-carragenina en sistemas no gelificados es su habilidad para inhibir la separación visual de fases entre las micelas de caseína y los polisacáridos, lo cual ocurre rápidamente debido a la compatibilidad de polímeros. Con frecuencia es necesario adicionar polisacáridos estabilizantes en productos lácteos para incrementar la funcionalidad del producto. Concentraciones tan bajas como 0.015-0.02% k-carragenina estabilizan un sistema con 4% de proteína láctea (70% caseína, 30% proteína de suero) con 0.14% de goma algarrobo contra la separación de fases (Spagnuolo *et*

ANTECEDENTES

al., 2005). La segunda teoría propone que la separación de fases prevenida por la formación de un gel débil de k-carragenina el cual sostiene las micelas de caseína suspendidas aun considerando que la concentración requerida para la estabilidad este por debajo de la concentración critica de la gelatinización.

Durante el calentamiento y posterior al enfriamiento, iota y kappa-carragenina forman geles termorreversibles en presencia de cationes, sin embargo, en postres lácteos, la gelificación de la carragenina se ve afectada de manera importante por la presencia de proteínas lácteas y el almidón. La mayoría de los autores coinciden en que a temperaturas inferiores a la temperatura de transición hélice-esprial, la carragenina se asocia con las micelas de caseína a través de una interacción electrostática entre sus grupos sulfato cargados negativamente y una región cargada positivamente de k-caseína. Esta interacción se encontró principalmente que disminuía la concentración de la carragenina necesaria para la gelificación y aumentaba el módulo complejo, elástico y la resistencia del gel, obtenidos a partir de mediciones de oscilación, compresión o penetración (Verbeken *et al.*, 2006).

En postres lácteos los polisacáridos típicamente empleados son almidón y carragenina. El almidón imparte cuerpo y sensación en la boca al producto mientras, que la carragenina proporciona textura deseada, dependiendo del tipo y la concentración utilizada. Las ventajas del uso de mezclas de almidón/carragenina en comparación con el uso de almidón solo, incluyen una reducción del contenido de almidón y, por lo tanto una menor viscosidad durante el procesamiento. La carragenina protege los gránulos de almidón contra la degradación por cizallamiento. Varios autores informan que la gelificación de la carragenina en presencia de almidón se rige principalmente por el efecto de exclusión de los gránulos hinchados sin embargo, también se ha sugerido que la amilosa lixiviada fuera de los gránulos durante el calentamiento interactúa con la carragenina (Verbeken *et al.*, 2006). Sin embargo, la mayoría de estudios de interacción de carragenina con leche, almidón u otros polisacáridos se realizan en sistemas modelos simples diferentes de los encontrados en postres lácteos. Verbeken *et al.*, (2006), estudiaron los sistemas almidón-carragenina en leche

ANTECEDENTES

descremada en polvo (SMP) a concentraciones de 0.5-5.5 % en almidón, 0.05-0.5 % en carragenina y en leche de 5-10 % y concluyen en esta investigación que los puntos de vista más aceptados sobre la influencia de las proteínas de la leche y el almidón en la gelificación de la k-carragenina, basados en experimentos en sistemas modelo simples, parecen aplicarse a los postres lácteos más complejos. Todos los resultados indican que se produce una interacción atractiva entre las moléculas de k-carragenina y las proteínas de la leche en los postres lácteos esterilizados. Debido a esta interacción, las proteínas de la leche están involucradas en la formación de la red de gel de carragenina y contribuyen a las propiedades fisicoquímicas de los postres. Los gránulos de almidón actúan como rellenos que no interactúan y causan una concentración de los otros ingredientes en la fase continua como resultado del efecto exclusivo. Estos gránulos, de manera importante, afectan el comportamiento reológico del postre bajo cizallamiento, pero parecen deformarse fácilmente cuando se los somete a fuerzas uniaxiales grandes.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

2.1 Objetivos

2.1.1 General

Evaluar el efecto de dos tipos de almidón (papa por acetilación y maíz ceroso entrecruzado) en las propiedades reológicas y adhesivas de sistemas modelo tipo natilla bajas en grasa comparándolas con dos productos comerciales, ofreciendo así alternativas de los almidones empleados más comúnmente en este producto.

2.1.2 Particulares

Objetivo particular 1

Obtener el amilograma de los almidones (papa por acetilación y maíz ceroso entrecruzado) en medio acuoso y en sistemas modelo tipo natilla, empleando a dos concentraciones.

Objetivo particular 2

Determinar el comportamiento al flujo al inicio del proceso de la etapa de enfriamiento a (60 °C) y en condiciones de almacenamiento a (10 °C) de los sistemas modelo tipo natilla y de dos productos comerciales para conocer el modelo al que se ajusta.

Objetivo particular 3

Determinar los espectros mecánicos bajo cizalla oscilatoria en sistemas modelo tipo natilla y de dos productos comerciales para obtener el comportamiento viscoelástico.

Objetivo particular 4

Determinar las propiedades adhesivas en sistemas modelo tipo natilla y de dos productos comerciales mediante una prueba de penetración y retirada.

METODOLOGÍA

2.2 Materiales

Se utilizaron muestras comerciales: almidón papa por acetilación marca Fabpsa Gelamil 170, con un porcentaje de humedad de 12.0%, almidón de maíz ceroso entrecruzado marca Makymat, con un porcentaje de humedad de 7.0%, leche comercial descremada ultrapasteurizada light de la marca Santa Clara, azúcar refinada comercial marca Golden hill y carragenina kappa ESTABIGEL Fla-30-127 marca Sinergum y las natillas comerciales Danone (Danette) y Lala.

2.3 Formulaciones

A partir de la revisión de varios artículos, se propusieron las siguientes formulaciones para la elaboración de un sistema modelo tipo natilla. En el Cuadro 2.1 se muestra la cantidad de ingredientes a utilizar en este proyecto.

Cuadro 2.1 Formulaciones para un sistema modelo tipo natilla utilizando almidón de maíz ceroso entrecruzado (AMCE) y almidón de papa acetilado (APA).

| Concentración (%) | | | | |
|----------------------------|-------------|------------|-----------|----------|
| Formulaciones/ingredientes | F1 | F2 | F3 | F4 |
| Almidones | AMCE 3.5 | APA 3.5 | AMCE 5 | APA 5 |
| Leche descremada | 91.49 | 91.49 | 89.99 | 89.99 |
| Carragenina kappa | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| Azúcar | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 |

METODOLOGÍA

2.4 Métodos

2.4.1 Determinación de humedad de los almidones

Se utilizó la termobalanza marca Ohaus, modelo MB45 (EUA), para determinar la humedad de los almidones. Se colocaron 5 gramos de la muestra, y se llevó un proceso de desecación a una temperatura de 100 °C, con un criterio de finalización de pérdida de peso menor a 1 mg en 60 segundos.

Se realizaron 3 repeticiones y se obtuvieron medidas directas del instrumento, por lo que se calculó el promedio, coeficiente de variación y desviación estándar.

2.4.2 Determinación de pH en sistemas modelo tipo natilla

Se utilizó un potenciómetro portátil pH Testr 3 Double Junction.

Principio de medición:

El pH es una medida de la acidez de una solución y se define como $-\log_{10}a_{H^+}$ donde a_{H^+} es la actividad de ión hidrógeno. Las membranas de vidrio del electrodo responden a la actividad del ión hidrógeno desarrollado un potencial eléctrico en la interfase vidrio/líquido. A temperatura constante, este potencial varía linealmente como el pH se conoce como la pendiente (slope) del electrodo valor se incrementa linealmente con la temperatura. Generalmente, un electrodo de pH contendrá una pequeña media celda de referencia y una solución salina buffer sellada dentro del cuerpo del electrodo. La solución entra en contacto con el interior de la membrana de vidrio. El potencial real observado será la suma de los potenciales separados del electrodo de referencia, la referencia interna y el potencial desarrollado en ambas superficies de la membrana de vidrio.

Se realizaron 3 repeticiones a temperatura ambiente y se obtuvieron medidas directas del instrumento, por lo que se calculó el promedio, coeficiente de variación y desviación estándar.

METODOLOGÍA

2.4.3 Obtención del amilograma por medio del seguimiento de la viscosidad durante el tratamiento termo mecánico de almidones en medio acuoso y en sistemas modelo tipo natilla

Los amilogramas se obtuvieron mediante un reómetro QC rotacional Anton Paar, Austria con un sistema de geometría de cilindros concéntricos (CC39). Se dispersó el almidón en agua a 25 °C, durante 20 minutos, con agitador de propela (Heidolph), la muestra se colocó en el recipiente del reómetro y se sometió a un calentamiento de 25 a 60 °C a velocidad de calentamiento de 2 °C/min y velocidad de cizalla constante de 500 s⁻¹ seguido de un calentamiento de 60 °C a 90 °C, a las mismas velocidades de calentamiento y agitación. Se mantuvo a 90 °C por 5 minutos y finalmente se enfrió a 60 °C, a una velocidad de enfriamiento de 2 °C/min.

En los sistemas modelo tipo natilla, se dispersó el almidón en leche a 25 °C, adicionando la carragenina kappa y azúcar previamente mezcladas. Los amilogramas se obtuvieron bajo las mismas condiciones empleadas para el almidón en medio acuoso realizando 2 réplicas. En la Figura 2.1 se muestra un ejemplo de los parámetros de la gelatinización del amilograma en un sistema modelo tipo natilla.

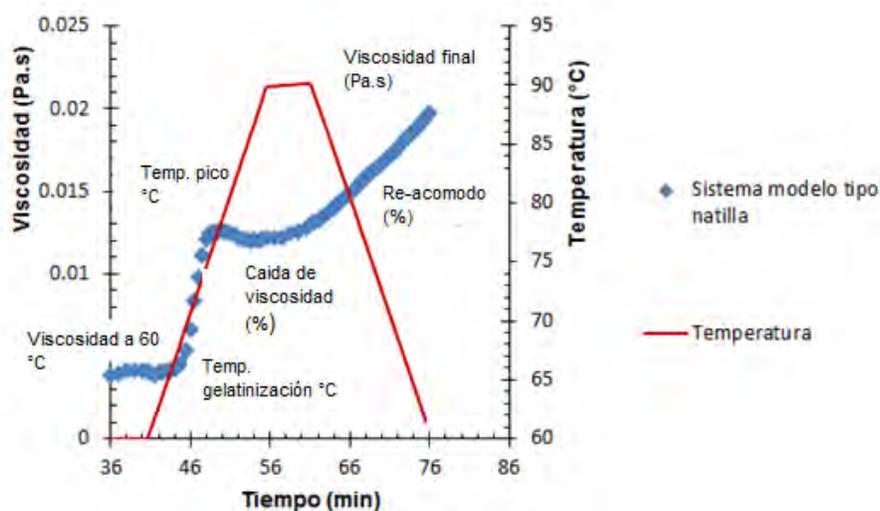


Figura 2.1 Perfil de viscosidad en función de la temperatura (amilograma).

METODOLOGÍA

Para calcular el porcentaje de la caída de viscosidad es la $((\text{viscosidad mínima} - \text{viscosidad máxima}) / \text{viscosidad máxima}) * 100$ y para el porcentaje del re-acomodo es la $((\text{viscosidad final} - \text{viscosidad mínima}) / \text{viscosidad mínima}) * 100$.

2.4.4 Preparación de muestras de sistemas modelo tipo natilla

Se dispersaron los almidones en leche a 25 °C, con un agitador de propelas (Heidolph), aumentando gradualmente la velocidad a medida que se adicionaba el almidón, hasta 220 rpm, en un tiempo de 20 minutos. En seguida se adicionó la mezcla de carragenina y azúcar. Posteriormente se realizó el calentamiento en un baño de control de temperatura Brookfield modelo EX-200, que se encontraba a 60 °C y la muestra se calentó hasta a 90°C, durante 40 minutos aproximadamente, al llegar a 90 °C se mantuvo constante por 5 minutos y por último se realizó el enfriamiento a 60 °C. Parte de la muestra se empleó para la realización de las curvas de flujo y el resto se almacenó por 24 horas a 5 °C, para realizar las pruebas de textura y las pruebas de cizalla oscilatoria.

2.4.5 Curva de flujo de los sistemas modelo tipo natilla y natillas comerciales

Para las pruebas bajo cizalla rotacional se realizó las pruebas en el reómetro rotacional QC Paar Physica (Austria), con una geometría CC39 de cilindros concéntricos de diámetro interno 38.86 mm y diámetro externo 41.75 mm, con un espacio entre los cilindros de 2.89 mm.

Principio de medición. Se transfiere cantidad de movimiento en la muestra contenida entre dos cilindros, desde el cilindro que gira a una velocidad de rotación, hasta la pared del cilindro que contiene la muestra (en régimen laminar). Se mide el par de torsión o torque del motor, requerido para mover el cilindro y se transforma a esfuerzo de cizalla por una constante específica para cada motor. La velocidad de rotación se transforma en velocidad de cizalla con la constante de proporcionalidad respectiva, que también depende de las dimensiones del cilindro que rota utilizando y del diámetro del recipiente que contiene la muestra. La viscosidad, que es una medida de la resistencia a transferir cantidad de movimiento, se calcula a través del cociente del esfuerzo de cizalla entre la

METODOLOGÍA

velocidad de cizalla. Las curvas de flujo o de viscosidad, se elaboran trazando un gráfico del esfuerzo de cizalla o de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla. El instrumento permite controlar también, el esfuerzo de cizalla y medir la velocidad de cizalla respectiva (Martínez-Padilla, 2015).

Para la obtención de las curvas de flujo, la muestra recién preparada a 60 °C se colocó en el cilindro externo y se aplicó un programa de ascenso de 1-100 s⁻¹, obteniendo 25 puntos con una duración de 10 s por punto; se mantuvo a 100 s⁻¹ durante 300 s y finalmente se realizó un descenso de velocidad de cizalla de 100 a 1 s⁻¹. Con una muestra nueva se realizó el mismo procedimiento a 10 °C. A ambas temperaturas, la muestra se atemperó previamente en el reómetro a una velocidad de cizalla de 1 s⁻¹ durante 100 s para que la muestra alcanzara la temperatura de prueba.

2.4.6 Pruebas bajo cizalla oscilatoria en sistemas modelo tipo natilla y natillas comerciales

Se utilizó en un Reómetro MCR-301 (Physica Anton Paar Austria), con un dispositivo placa PP50/P2 y de diámetro 49.976 mm. Se realizó la prueba a los dos productos comerciales y en sistemas modelo tipo natilla a 10 °C.

Principio de medición:

Consiste en aplicar un barrido de deformación de cizalla, aplicando de forma sinusoidal, entre 0.01 y 5% de deformación, a una frecuencia constante de 1 Hz o 10 rad/s, y se mide el esfuerzo de cizalla resultante (también de forma sinusoidal). La zona de viscoelasticidad lineal se delimita en donde los módulos elástico (G') y viscoso (G'') no son dependientes de la deformación aplicada. La determinación del espectro mecánico del material, prueba bajo cizalla oscilatoria, se realiza manteniendo la deformación de cizalla constante dentro de la zona de viscoelasticidad lineal, variando la frecuencia de oscilación. El instrumento mide el esfuerzo de cizalla resultante. Dependiendo del ángulo de desfase (δ) entre las curvas sinusoidales del esfuerzo de cizalla oscilatorio (aplicada), el material se comporta como sólido si no hay desfase ($\delta=0^\circ$), ya que si se desfasa

METODOLOGÍA

completamente a ($\delta=90^\circ$) se comporta como un líquido e intermedio como viscoelástico (Martínez-Padilla, 2012).

Barrido de deformación. Inicialmente para determinar la zona de viscoelasticidad lineal se realizó un barrido de deformación de cizalla de 0.001-0.01%, donde la frecuencia angular permaneció constante a 10 rad/s. En la Figura 2.2 se muestra un ejemplo de barrido de esfuerzo en donde se observa la zona de viscoelasticidad lineal.

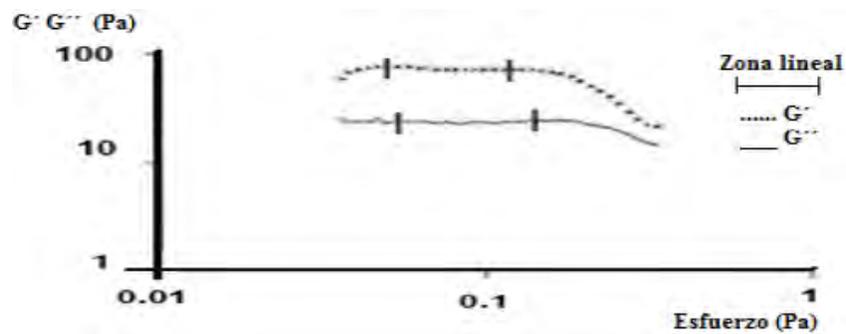


Figura 2.2 Barrido de esfuerzo (Nuñez-Santiago, 2001).

Barrido de frecuencia. Para obtener el espectro mecánico se le aplicó una deformación de 0.05% con una variación de la velocidad angular de 0.5-100 rad/s; en función del componente elástico (G'), y el componente viscoso (G''). En la Figura 2.4 se muestra un ejemplo de G' y G'' en función de la frecuencia.

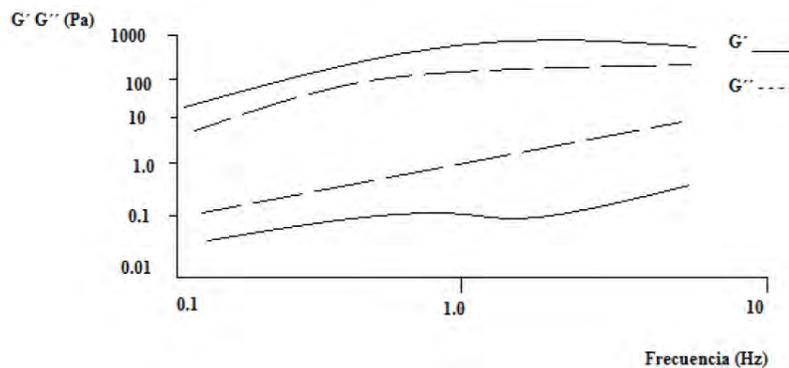


Figura 2.3 Barrido de frecuencia (Nuñez-Santiago, 2001).

METODOLOGÍA

El programa del reómetro proporciona directamente los valores de los módulos: elástico o de almacenamiento (G'), viscoso o de pérdida (G''), y posteriormente se realizó el gráfico correspondiente al barrido de deformación de los módulos en función de la deformación y el espectro mecánico de los módulos en función de la velocidad angular para determinar el comportamiento viscoelástico.

2.4.7 Determinación de adhesividad en sistemas modelo tipo natilla y natillas comerciales

Se llevó a cabo en un texturómetro Texture Analyzer modelo TA-XT2i, (Inglaterra), con una celda de carga de 5 kg. La prueba se realizó inmediatamente al sacarla del refrigerador a 10 °C, además el equipo cuenta con el software Texture Exceed.

Principio de medición. El instrumento opera en modo de tensión o compresión y controla fuerza, distancia (deformación) y tiempo a velocidades entre 0.5 y 10 mm/s. Si controla la fuerza aplicada al material, mide la distancia en función del tiempo, si controla la distancia que el material se comprime o tensa, mide fuerza en función del tiempo. De esta forma, se pueden realizar una amplia variedad de pruebas dependiendo del modo de operación y del dispositivo utilizado (Casas-Alencáster, 2014).

Procedimiento. Los sistemas modelo tipo natilla y los dos productos comerciales, se colocaron en una caja petrí, de 5 cm de diámetro por 1.5 cm de altura, llenándolas hasta el borde, sin dejar espacios vacíos y colocándola sobre la base del texturómetro. Con el uso de un dispositivo cilíndrico acrílico de 1 in de diámetro se penetró la muestra 7.5 cm con una fuerza de contacto de 5 gramos a velocidad de acercamiento y prueba de 2 mm/s y velocidad de retirada de 10 mm/s. En la Figura 2.4 se ilustra el movimiento del dispositivo en la prueba de penetración y retirada. Durante la prueba se obtuvo una curva fuerza en función del tiempo, de la cual se calcularon los tres parámetros (Figura 2.5) consistencia (es la fuerza máxima durante la penetración), fuerza adhesiva (es la fuerza negativa máxima durante la retirada) y trabajo de penetración (trabajo aplicado para penetrar la distancia establecida, área positiva hasta la máxima distancia de penetración).

METODOLOGÍA

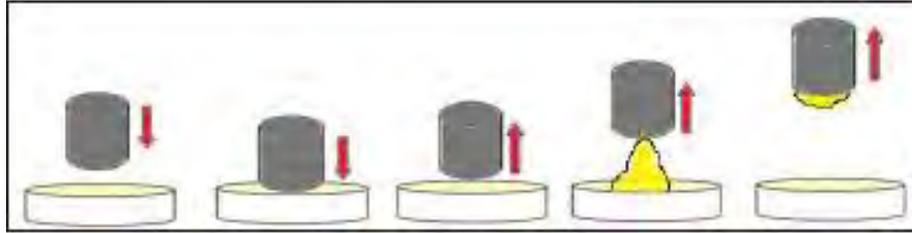


Figura 2.4 Prueba de adhesividad por penetración y retirada.

Se realizaron 3 repeticiones por cada muestra y se obtuvieron los parámetros ya mencionados calculando por cada parámetro el promedio, coeficiente de variación y la desviación estándar

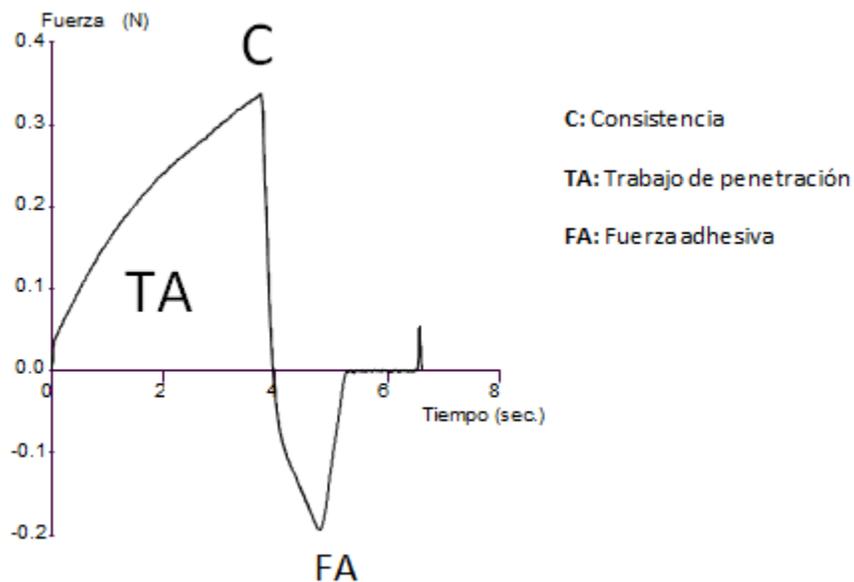


Figura 2.5 Representación de la curva fuerza en función del tiempo de la prueba de adhesividad por penetración y retirada.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Determinación de humedad de los almidones

En el Cuadro 3.1 se presentan los valores obtenidos del porcentaje de humedad para cada almidón utilizado durante la experimentación. Se realizaron 3 repeticiones y posteriormente se determinó media, coeficiente de variación y la desviación estándar.

Cuadro 3.1 Determinación de la humedad de los almidones modificados.

| Almidón | % Humedad | D.E | C.V. (%) |
|--------------------------|-----------|------|----------|
| Papa por acetilación | 12.01 | 0.58 | 4.86 |
| Maíz ceroso entrecruzado | 8.4 | 0.15 | 1.85 |

Estos resultados permiten diferenciar ambos grupos de variedades por su contenido de humedad en almidón, una característica útil cuando se utilizan como materia prima para postres lácteos, para determinar la cantidad a pesar en base seca.

3.2 pH de los sistemas modelo tipo natilla

La medición de pH se realizó en los sistemas modelo tipo natilla al 3.5 y 5% con ambos almidones. Se realizaron 3 repeticiones y posteriormente se determinó media, coeficiente de variación y la desviación estándar. Los resultados se muestran en el Cuadro 3.2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cuadro 3.2 pH de los sistemas modelo tipo natilla.

| Sistemas modelo | pH | D.E | C.V. (%) |
|----------------------------------|-------------------|------|----------|
| Maíz ceroso entrecruzado 3.5% | 6.66 ^a | 0.01 | 0.11 |
| Papa acetilado 3.5% | 6.46 ^b | 0.01 | 0.22 |
| Maíz ceroso entrecruzado 5% | 6.49 ^b | 0.04 | 0.55 |
| Papa acetilado 5% | 6.42 ^b | 0.04 | 0.55 |

Mismos superíndices indican que no hay diferencias significativas entre promedios aritméticos.

Los valores de pH variaron entre 6.39-6.66, teniendo diferencias mínimas entre los sistemas modelo. El análisis de varianza reflejó la existencia de diferencias significativas ($p < 0.05\%$), realizándose por una prueba Tukey y mostrando así diferencia entre el tipo de almidón maíz ceroso al 5%. Toker (2013) reportó que en los postres lácteos el pH que se utiliza es de 6 a 7.

3.3. Perfil (amilograma)

A continuación se presentan los parámetros de la gelatinización de los amilogramas en medio acuoso y de los sistemas modelo tipo natilla.

3.3.1. Perfil (amilograma) en medio acuoso

En la Figura 3.3.1 se presenta el amilograma obtenido de los almidones en medio acuoso al 5%. Se observa que en el almidón de papa acetilado en agua a 60 °C mostró una mayor viscosidad que el de maíz; ambos incrementaron la viscosidad con el calentamiento y a partir de 65 °C, este incremento se hizo más pronunciado, alcanzando un valor más o menos constante alrededor de los 72 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

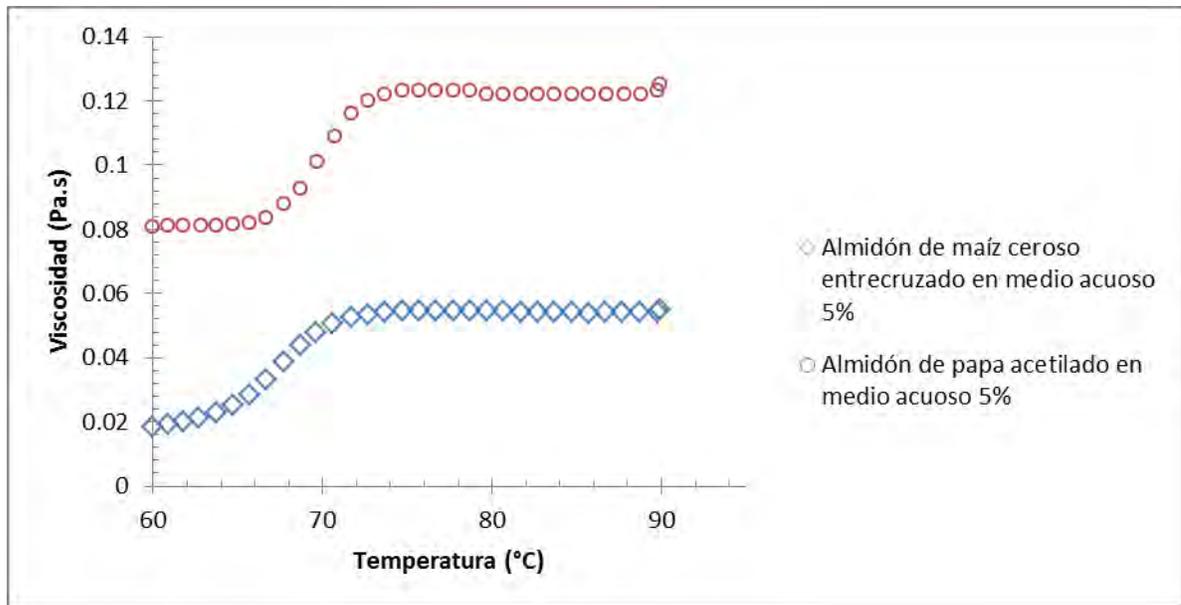


Figura 3.3.1. Perfil de viscosidad en función de la temperatura (amilograma) a velocidad de cizalla constante (500 s^{-1}) de dispersiones de almidón al 5% en agua.

Durante el calentamiento, ninguno de los almidones mostró un pico pronunciado, destacando el almidón de maíz cuya viscosidad aumentó continuamente a partir de la mitad del tiempo de mantenimiento a $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que el de papa presentó un pequeño pico a $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y luego un decremento de viscosidad. En el enfriamiento, el almidón de maíz siguió incrementando su viscosidad de manera continua. En el almidón de papa el incremento de viscosidad con el enfriamiento inició alrededor de los $82 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Los resultados de las propiedades de gelatinización se muestran en el Cuadro 3.3.1. En diversos estudios se ha reportado que el almidón de papa presenta gránulos de mayor tamaño, menor cristalinidad, mayor poder de hinchamiento y mayor pico de viscosidad. Singh *et al.*, (2004) reportan que los almidones acetilados también tienen mayor poder de hinchamiento y solubilidad.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cuadro 3.3.1 Propiedades de gelatinización de almidón de maíz ceroso entrecruzado y de papa acetilado al 5%.

| Almidón | Calentamiento | | | | Enfriamiento | |
|----------------|--|--------------------------|-----------------------------|-------------------------|----------------|-------------------------|
| | Temperatura inicio gelatinización (°C) | Viscosidad máxima (Pa.s) | Temperatura en el pico (°C) | Caída de viscosidad (%) | Re-acomodo (%) | Viscosidad final (Pa.s) |
| Maíz ceroso | 64.7 | 0.0525 | 71.7 | * | 54.2 | 0.0927 |
| Papa acetilado | 65.7 | 0.12 | 90 | 7.08 | 12.0 | 0.14 |

* No presentó

Se observó que el almidón de papa presentó una temperatura de inicio de gelatinización ligeramente mayor que el de maíz y su máxima viscosidad fue también mayor. El almidón de papa presentó un pico de viscosidad máxima a 90°C y posteriormente una caída de la misma de 7.08% con relación al pico, mientras que el almidón de maíz no mostró caída, lo cual se atribuye a que es un almidón de tipo entrecruzado ceroso. En la etapa de enfriamiento el almidón de papa presentó un incremento de viscosidad de 12.0% con relación a la viscosidad al término del mantenimiento a 90°C, mientras que el almidón de maíz mostró un mayor incremento (54.2%). Mishra, (2006) reporta que el incremento secundario de la viscosidad (llamado set back en idioma inglés) durante la fase de enfriamiento está asociada con el fenómeno de retrogradación y relacionado con el contenido de amilosa.

3.3.2. Perfil (amilograma) en sistemas modelo tipo natilla

En la Figura 3.3.2 se presenta el amilograma obtenido de los sistemas modelo tipo natilla con los almidones al 5% y 3.5%.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

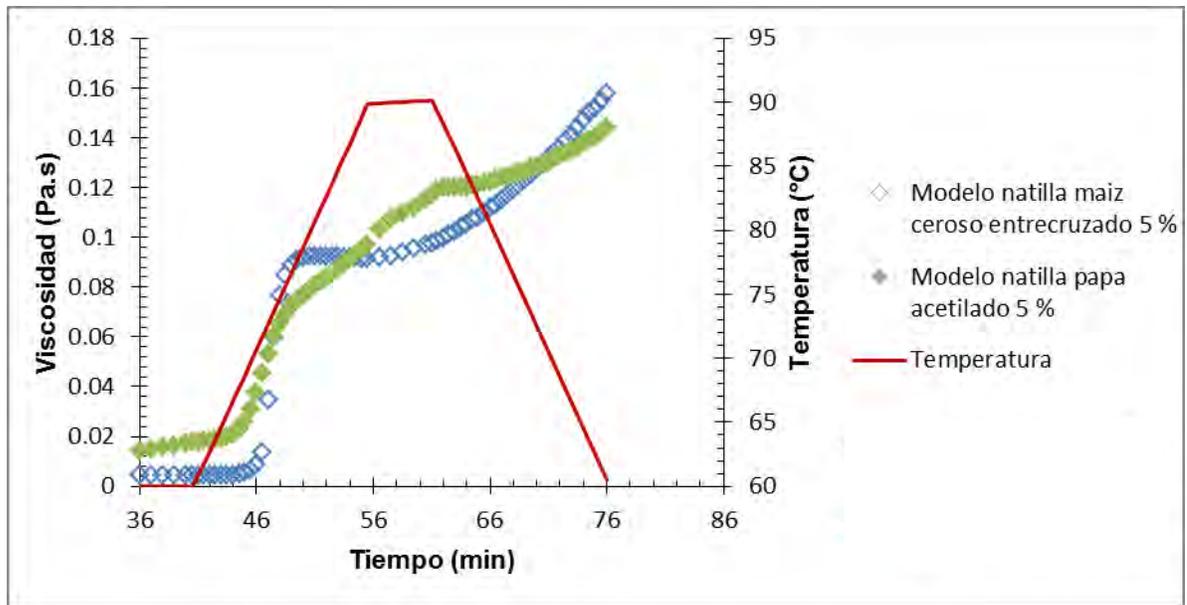


Figura 3.3.2 Perfil de viscosidad en función de la temperatura (amilograma) a velocidad de cizalla constante (500 s^{-1}) de sistema modelo tipo natilla con almidón de maíz ceroso y papa acetilado al 5%.

En el sistema modelo tipo natilla a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ el almidón de papa mostró mayor viscosidad que el de maíz. Durante el calentamiento el almidón de papa a $66.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$, incrementó la viscosidad de manera pronunciada, alcanzando un valor constante durante los últimos minutos del mantenimiento a $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a diferencia del almidón de maíz que a partir de $70.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$, incrementó notablemente su viscosidad alcanzando un máximo a $77.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y al llegar a $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ la viscosidad aumentó nuevamente. Ninguno de los almidones presentó un decremento de viscosidad durante el calentamiento, lo que sugiere que la carragenina protege los gránulos de almidón contra la degradación por cizallamiento, como proponen Verbeken *et al.*, (2006) y lo atribuyen a que la k-carragenina que interactúa sinérgicamente con las proteínas de la leche, principalmente con las micelas de caseína provocando un aumento de viscosidad. Debido a esta interacción, las proteínas de la leche están involucradas en la formación de la red de gel de carragenina y contribuyen a las propiedades fisicoquímicas de los postres. Los gránulos de almidón actúan como rellenos que no interactúan y causan una concentración de los otros

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ingredientes en la fase continua como resultado del efecto exclusivo. Vélez *et al.*, (2006) reporta que el efecto de la leche puede estar relacionado con la mayor rigidez de los gránulos de almidón en los sistemas de almidón-leche que también contribuyen al aumento de la viscosidad aparente de las pastas. En ambos sistemas aumentaron la viscosidad al adicionar azúcar, con relación a los sistemas acuosos, Acquarone y Rao (2003) mencionan que la adición de sacarosa y otros azúcares al almidón de trigo y maíz ceroso entrecruzado aumenta la temperatura de iniciación de la gelatinización. Por último en el enfriamiento, ambos almidones siguieron incrementando su viscosidad de manera continua, siendo este aumento más pronunciado en el almidón de maíz, finalizando con mayor viscosidad que el de papa. En la Figura 3.3.2 se presenta el amilograma obtenido de los sistemas modelo tipo natilla al 3.5%.

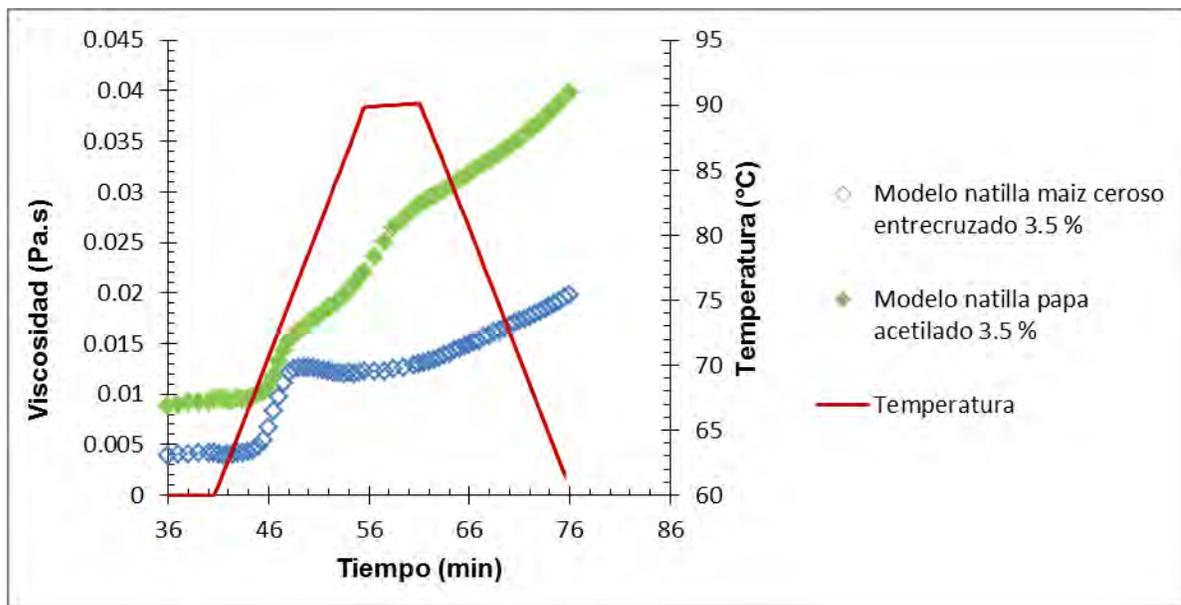


Figura 3.3.2 Perfil de viscosidad en función de la temperatura (amilograma) a la velocidad de cizalla constante (500 s^{-1}) de sistema modelo tipo natilla con almidón de maíz ceroso y papa acetilado al 3.5%.

En el sistema modelo tipo natilla, a 60°C el almidón de papa mostró mayor viscosidad que el de maíz, y en ambos se incrementó a partir de 68.7°C , este incremento se hizo más pronunciado, alcanzando un valor más o menos

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

constante en el almidón de maíz a 75.7 °C, mientras que el almidón de papa mostró un incremento continuo durante el calentamiento y mantenimiento a 90 °C; el almidón de maíz, a la mitad del tiempo de mantenimiento mostró nuevamente un incremento de viscosidad. La mayor viscosidad del almidón de papa se atribuye a los gránulos de mayor tamaño, menor cristalinidad, mayor poder de hinchamiento. Ninguno de los almidones presentó caída de viscosidad durante el calentamiento, ya que presentó las mismas condiciones de la Figura 3.3.2 a la concentración de 5%. En el enfriamiento, ambos almidones siguieron incrementando su viscosidad de manera continua, siendo más pronunciado en el almidón de papa a diferencia del almidón de maíz. En el Cuadro 3.3.2 se muestran los parámetros de gelatinización de los sistemas modelo tipo natilla a las dos concentraciones de almidón.

Cuadro 3.3.2 Propiedades de gelatinización de los almidones en sistemas modelo tipo natilla a 3.5% y 5%.

| Almidón | Calentamiento | | | | Enfriamiento | |
|---------------------|--|--------------------------|-----------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|
| | Temperatura inicio gelatinización (°C) | Viscosidad máxima (Pa.s) | Temperatura en el pico (°C) | Caída de viscosidad (%) | Re-acomodo (%) | Viscosidad final Pa.s |
| Maíz ceroso 3.5% | 68.7 ^a ±0.00 | 0.001 ^c ±0.00 | 75.7 ^b ±0.71 | * | 53.32 ^b ±1.43 | 0.020 ^d ±0.00 |
| C.V. (%) | 0.00 | 3.45 | 0.94 | * | 2.68 | 0.72 |
| Maíz ceroso 5% | 69.65 ^a ±1.48 | 0.09 ^b ±0.00 | 76.7 ^b ±1.41 | * | 73.4 ^a ±0.81 | 0.16 ^a ±0.003 |
| C.V. (%) | 2.13 | 3.92 | 1.84 | * | 1.10 | 1.77 |
| Papa acetilado 3.5% | 69.7 ^a ±1.41 | 0.01 ^c ±0.00 | 89.25 ^a ±0.07 | * | 58.5 ^b ±0.09 | 0.044 ^c ±0.006 |
| C.V. (%) | 2.03 | 12.23 | 0.08 | * | 0.15 | 14.37 |
| Papa acetilado 5% | 68.7 ^a ±1.41 | 0.12 ^a ±0.00 | 89.7 ^a ±0.57 | * | 17.6 ^c ±3.4 | 0.14 ^b ±0.00 |
| C.V. (%) | 2.06 | 1.20 | 0.63 | * | 19.28 | 0.00 |

* No presentó

Mismos superíndices indican que no hay diferencias significativas entre promedios aritméticos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se observó que en el almidón de maíz al incrementar la concentración, la temperatura de inicio de gelatinización aumentó alrededor de 1 °C con relación al almidón de maíz al 3.5%, mientras que en el almidón de papa disminuyó lo cual no existió diferencia significativa. Al aumentar la concentración en ambos almidones incrementó la viscosidad máxima, teniendo diferencia significativa en el maíz y papa al 5%, mientras que al 3.5% ambos almidones no tuvieron significancia y ninguno de ellos presento caída de viscosidad. En general el almidón de maíz mostró un mayor reacomodo, no presentando diferencia significativa a ambas concentraciones que a diferencia del almidón de papa quien resulto ser significativa en 3.5 y 5%. Vélez *et al.*, (2005) mencionan que al aumentar la concentración del almidón aumenta la viscosidad, debido al aumento en la fracción volumétrica de los gránulos de almidón en la dispersión.

En la Figura 3.3.3 se muestra el amilograma obtenido de los sistemas modelo tipo natilla comparándolos con los de medio acuoso al 5%.

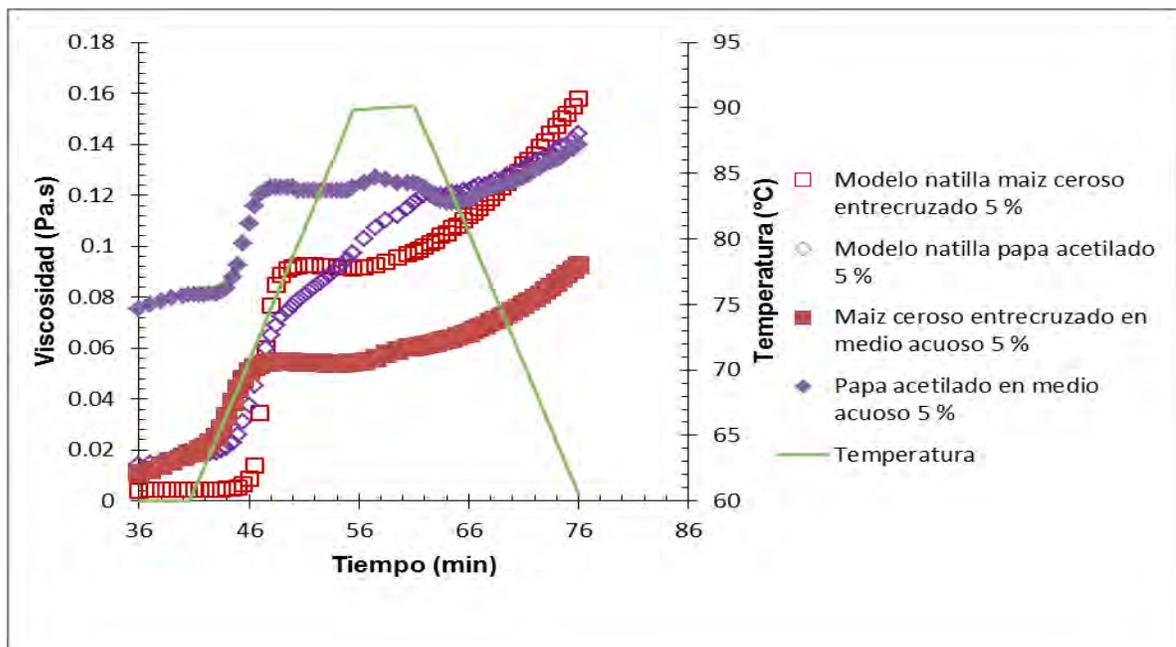


Figura 3.3.3 Perfil de viscosidad en función de la temperatura (amilograma) a la velocidad de cizalla constante (500 s^{-1}) en medio acuoso y en sistema modelo tipo natilla con almidón de maíz ceroso y papa acetilado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el almidón de maíz, el sistema modelo tipo natilla presentó mayor viscosidad que el almidón en medio acuoso a partir de 70 °C, mientras que en el almidón de papa, en medio acuoso se tuvo durante todo el proceso una mayor viscosidad. Considine *et al.*, (2011), observaron una tendencia similar en sistemas de almidón de papa con caseinato de sodio y lo atribuyen a que la alta concentración de los grupos éster de fosfato contenidos en este almidón presentan una repulsión electrostática con grupos de la proteína cargados negativamente. Bertolini *et al.*, (2005) realizaron estudios de diferentes fuentes de almidón solo y con caseinato de sodio, observando este mismo comportamiento, a diferencia del almidón de maíz en el que no se presentó dicho fenómeno.

3.4 Curva de flujo en sistemas modelo tipo natilla y natillas comerciales

Se evaluaron las curvas de flujo a 60 °C y 10 °C de los sistemas modelo tipo natilla de maíz ceroso entrecruzado y papa acetilado a 3.5 y 5%, así como en las natillas comerciales (Danette y Lala). En la Figura 3.4.1 se presenta el esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla a 10 °C.

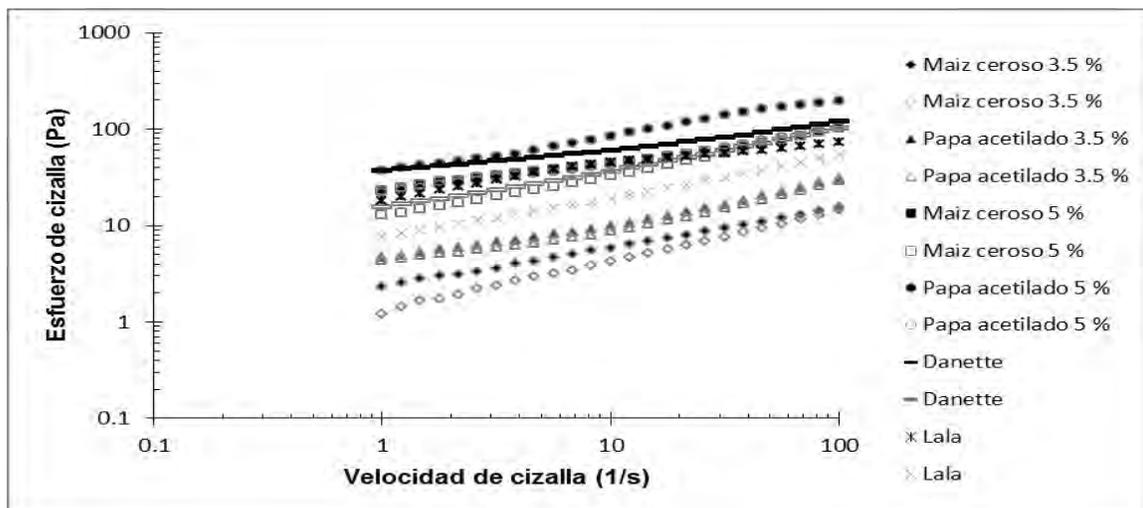


Figura 3.4.1 Curva de esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla de los sistemas modelo tipo natilla de AMCE y APA al 3.5 % y 5 %, y natillas comerciales a 10 °C. Ascenso (figuras rellenas), descenso (figuras vacías).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

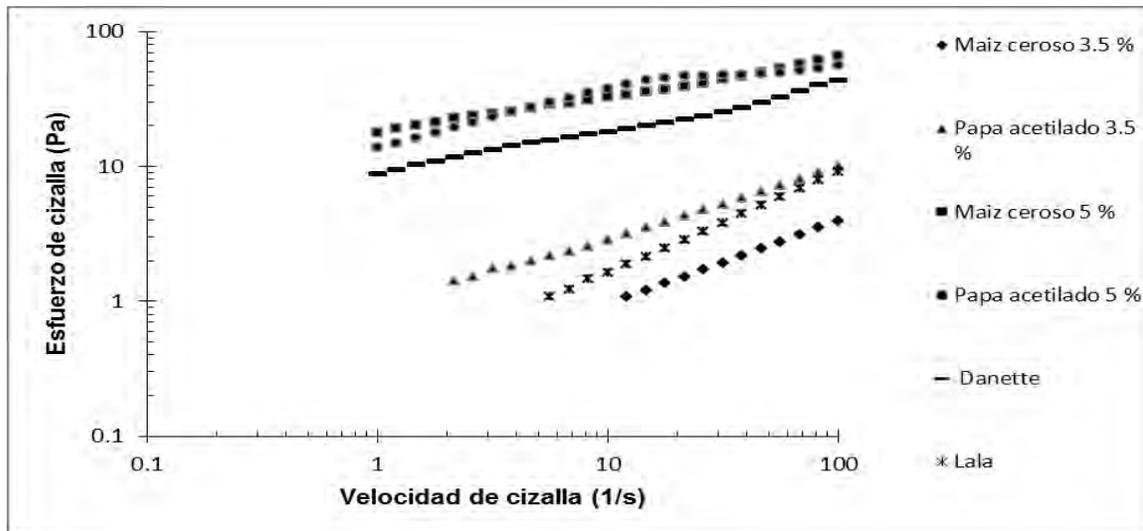


Figura 3.4.1 Curva de esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla (ascenso) de los sistemas modelo tipo natilla de AMCE y APA al 3.5% y 5%, y natillas comerciales a 60 °C.

Comportamiento reológico a 10 °C. En la Figura 3.4.1 a. se observa que todas las curvas fueron dependientes del tiempo, encontrándose la curva de ascenso por arriba de la de descenso, compatible con un comportamiento tixotrópico con adelgazamiento a la cizalla. Tárrega *et al.*, (2005) menciona que el valor asignado a un área de histéresis determinada depende del contorno del bucle y de la resistencia de la muestra. También puede variar de acuerdo con las condiciones experimentales de la prueba (tiempo total de corte e intervalos de velocidades de cizalla). A ambas concentraciones las curvas de almidón de papa estuvieron por encima de las de maíz. Las curvas de flujo del almidón de papa a ambas concentraciones ajustaron al modelo de Hershel-Bulkley, mientras que los de maíz al modelo potencial. En el Cuadro 3.4.1 Se muestran los parámetros reológicos correspondientes, observándose que al incrementar la concentración de los almidones en los sistemas modelo tipo natilla incrementó el índice de consistencia (k) y disminuyó el índice de comportamiento al flujo (n). En los almidones de papa al incrementarse la concentración aumentó el esfuerzo de cedencia. En el caso de las natillas comerciales la curva de ascenso de la natilla Danette presentó esfuerzo de cedencia; la natilla Lala mostró un índice de comportamiento similar al

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

sistema modelo de almidón de papa a 5%, pero la natilla comercial fue más adelgazante a la cizalla. En el comportamiento del almidón de papa a 5% es similar a las natillas comerciales.

Comportamiento reológico a 60 °C. Todos los sistemas modelo se ajustaron al modelo de la potencia, los índices de consistencia disminuyeron con relación a 10 °C y el índice al comportamiento aumentó. Al incrementarse la concentración de almidón aumento el índice al comportamiento y disminuyó el de consistencia. En las natillas comerciales mostraron la misma tendencia que los sistemas modelo por efecto de la temperatura.

Tárrega *et al.*, (2004) realizaron pruebas de comportamiento al flujo en natillas comerciales con diferentes tipos de leche (semidesnatada, leche en polvo o crema de leche), almidón modificado, carragenina y la adición de otras gomas (goma xantana, goma guar y gelatina), encontrándose que a 5 °C, mostraron un bucle de histéresis con un área mayor que a 25 °C. Las natillas comerciales se ajustaron al modelo de Herschel-bulkley, presentando a 5 °C un esfuerzo de cedencia entre 7.77 y 29.11 Pa, con valores de índice al comportamiento entre 0.63 y 0.71 y índices de consistencia entre 1.90 y 5.38 Pa.sⁿ. Los resultados encontrados fueron similares a los reportados por estos investigadores.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cuadro 3.4.1 Parámetros reológicos de los sistemas modelo tipo natilla y las natillas comerciales.

| Sistemas modelo | | Temperatura | | | | | |
|---------------------------|----------|---------------------------|---------------------|--------------------|---------------------------|---------------------|--------------------|
| | | 10 °C | | | 60 °C | | |
| | | k (Pa.s ⁿ) | N | σ_o (Pa) | K (Pa.s ⁿ) | n | σ_o (Pa) |
| Maíz ceroso 3.5% | Ascenso | 2.05 ^{cA} | 0.44 ^{abB} | * | 0.2 ^{cB} | 0.64 ^{abA} | * |
| | C.V. (%) | 19.02 | 12.86 | * | 14.14 | 3.34 | * |
| | Descenso | 1.3 ^{dA} | 0.52 ^{aA} | * | 0.14 ^{dB} | 0.71 ^{aB} | * |
| | C.V. (%) | 1.09 | 1.37 | * | 10.10 | 1.99 | * |
| Maíz ceroso 5 % | Ascenso | 20.66 ^{aA} | 0.31 ^{dB} | * | 18.1 ^{aB} | 0.26 ^{dA} | * |
| | C.V. (%) | 20.0 | 13.69 | * | 0.78 | 5.44 | * |
| | Descenso | 12.08 ^{aA} | 0.45 ^{bA} | * | 8.70 ^{aB} | 0.45 ^{bB} | * |
| | C.V. (%) | 0.12 | 0.00 | * | 7.89 | 14.30 | * |
| Papa acetilado 3.5% | Ascenso | 1.72 ^{cA} | 0.59 ^{aB} | 3 | 0.88 ^{cB} | 0.52 ^{aB} | * |
| | C.V. (%) | 6.58 | 1.21 | 0 | 3.21 | 2.72 | * |
| | Descenso | 1.34 ^{dA} | 0.63 ^{aA} | 3 | 0.67 ^{dB} | 0.56 ^{aB} | * |
| | C.V. (%) | 5.83 | 1.13 | 0 | 2.11 | 2.53 | * |
| Papa acetilado 5% | Ascenso | 23.80 ^{aA} | 0.44 ^{cB} | 15 | 14.05 ^{aB} | 0.42 ^{cB} | * |
| | C.V. (%) | 12.04 | 19.28 | 0 | 0.70 | 3.37 | * |
| | Descenso | 10.13 ^{bA} | 0.52 ^{bA} | 15 | 5.98 ^{bB} | 0.38 ^{bB} | * |
| | C.V. (%) | 27.17 | 2.72 | 0 | 0.00 | 0.00 | * |
| Danette | Ascenso | 17.75 ^{bA} | 0.37 ^{cB} | 20 | 4.42 ^{bB} | 0.46 ^{cB} | 5 |
| | C.V. (%) | 1.20 | 0.00 | 0 | 6.40 | 1.55 | 0 |
| | Descenso | 14.92 ^{abA} | 0.41 ^{bA} | * | 2.68 ^{abB} | 0.52 ^{bB} | * |
| | C.V. (%) | 0.14 | 0 | * | 0.00 | 0.00 | * |
| Lala | Ascenso | 24.68 ^{bA} | 0.24 ^{cbB} | * | 0.38 ^{bB} | 0.69 ^{abB} | * |
| | C.V. (%) | 2.84 | 0 | * | 1.89 | 1.03 | * |
| | Descenso | 7.58 ^{cA} | 0.42 ^{aA} | * | 0.29 ^{cB} | 0.75 ^{aB} | * |
| | C.V. (%) | 1.03 | 0.42 | * | 2.48 | 1.89 | * |

Mismos superíndices indican que no hay diferencias significativas entre promedios aritméticos donde la letra minúscula es el efecto de la concentración y la letra mayúscula el efecto de la temperatura.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al hacer la comparación de medias por medio de una prueba de Tukey expresó en las curvas de ascenso y descenso que en el índice de consistencia (k) si existió diferencia significativa en las diferentes natillas elaboradas tanto con almidón de maíz y papa, así como en las comerciales. En cuanto a (n) resultado ser significativa en los distintos sistemas modelo tipo natillas y comerciales.

3.5 Determinación de la zona viscoelástica lineal de los sistemas modelo tipo natilla y natillas comerciales.

Inicialmente a los sistemas modelo tipo natilla y natillas comerciales se les aplicó un barrido de deformación con la finalidad de determinar la zona viscoelástica lineal. En la Figura 3.5.1 se presenta el comportamiento del módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') en función de la deformación a 10 °C.

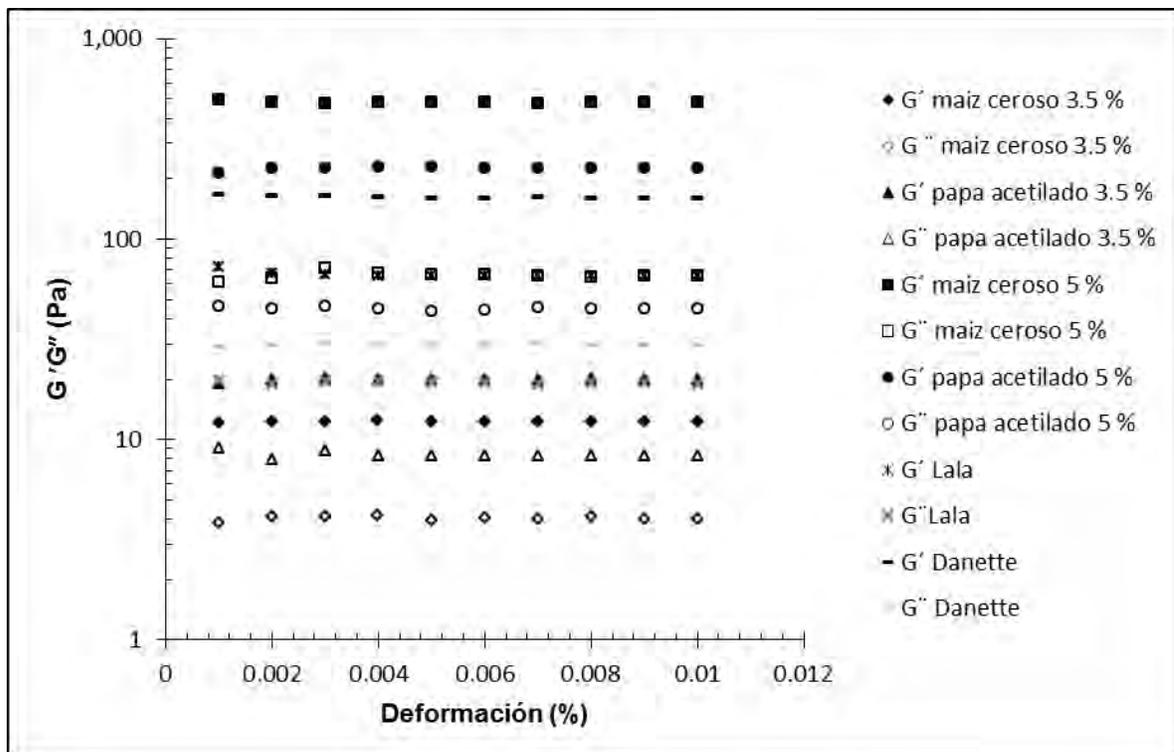


Figura 3.5.1 Módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') en función de la deformación de los sistemas modelo tipo natilla de AMCE y APA al 3.5% y 5%, y natillas comerciales a 10 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se observa que G' y G'' son independientes de la deformación aplicada, por lo que se considera que los sistemas modelos tipo natilla y las natillas comerciales se están deformando dentro de la zona viscoelástica lineal en un intervalo de 0.004 a 0.008%, por lo que los barridos de frecuencia para obtener el espectro mecánico se realizaron a una deformación de 0.005%.

3.6 Espectro mecánico de los sistemas modelo tipo natilla.

En la Figura 3.6.1 se presentan los espectros mecánicos representativos de los sistemas modelo tipo natilla a 3.5% y 5% a 10 °C.

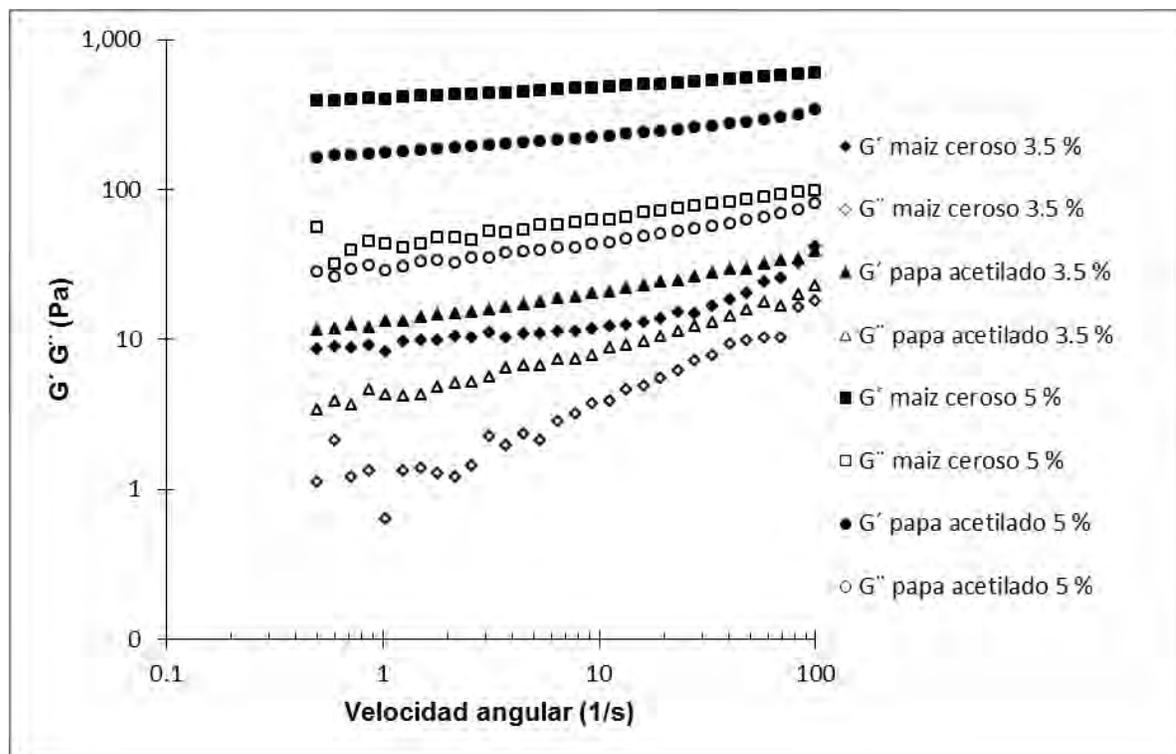


Figura 3.6.1 Módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') en función de la velocidad angular de los sistemas modelo tipo natilla de AMCE y APA al 3.5% y 5% a 10 °C.

En los sistemas modelo tipo natilla con maíz y papa a 5% mostraron un comportamiento similar a un gel suave, donde el módulo de almacenamiento o

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

elástico (G') presentó poca dependencia a la frecuencia, y siempre fue superior al módulo de pérdida o viscoso (G''), por lo que predominó el carácter elástico. En los sistemas con almidón de maíz y papa a 3.5% los módulos mostraron una mayor dependencia con la frecuencia en comparación con los que tenían a 5%. A la concentración de 5% los módulos de los sistemas con almidón de maíz fueron mayores que con almidón de papa, mientras que a 3.5% se invirtió el comportamiento.

Toker *et al.*, (2013) realizaron pruebas oscilatorias en postres lácteos similares a una natilla a base de almidón de maíz a 3.35% con la adición de otras gomas (carragenina, alginato, goma guar y xantana) encontrándose que tanto G' y G'' mostraron un pequeño aumento con la frecuencia y los valores el módulo de almacenamiento fueron más altos que los del módulo de pérdida para todas las muestras en todo el intervalo de frecuencia, lo que indica el comportamiento de un gel débil y concuerda con el presente trabajo. Tendencias similares han sido reportados por Vélez *et al.*, (2005) en sistemas modelo tipo postre lácteo con almidón de tapioca al 5%. En la Figura 3.6.2 se presentan los espectros mecánicos representativos de las natillas comerciales a 10 °C.

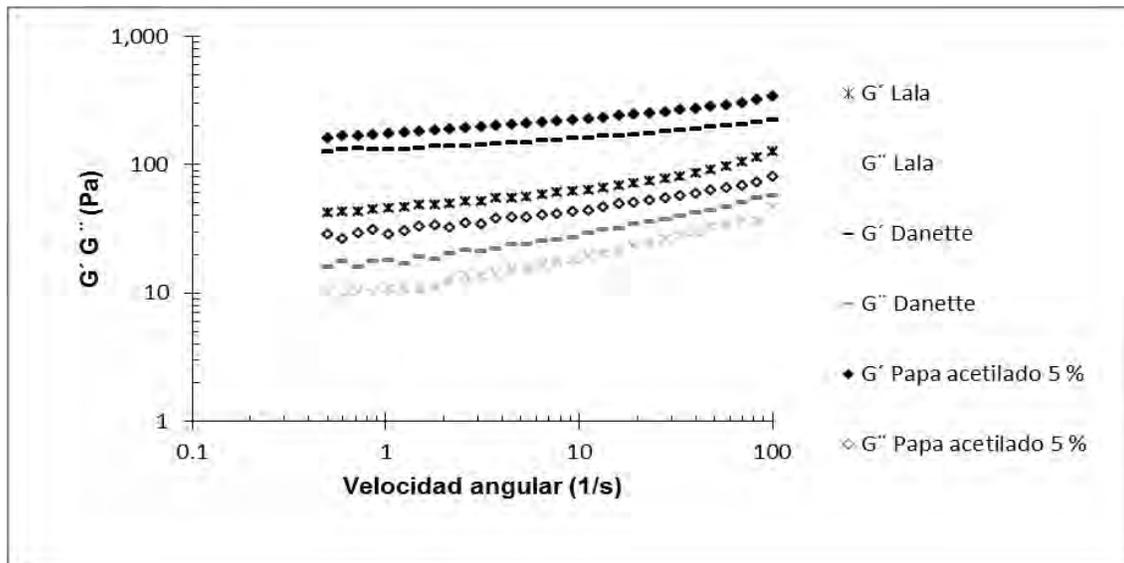


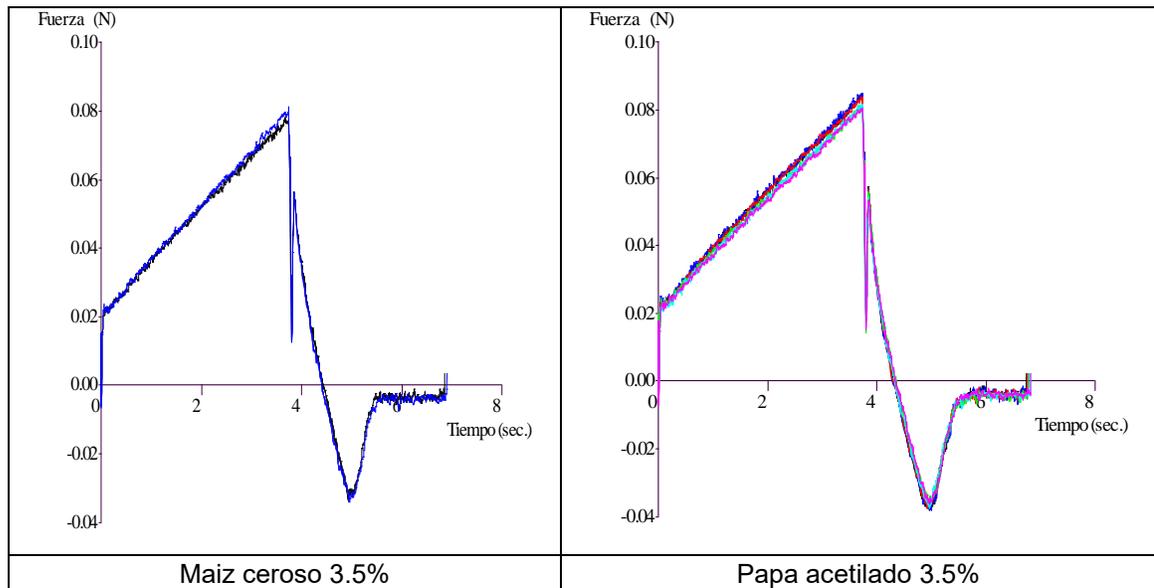
Figura 3.6.2 Módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') en función de la velocidad angular de natillas comerciales a 10 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la natilla comercial Danette y Lala se observa que el módulo de almacenamiento tiene una ligera tendencia al aumentar con la velocidad angular mientras que el módulo de pérdida aumenta en forma más pronunciada indicando la estructura de un gel débil. Los valores de los módulos de la natilla comercial de Danette tienen un comportamiento similar al sistema modelo con almidón de papa a 5%

3.7 Adhesividad por penetración y retirada de sistemas modelo tipo natilla y natillas comerciales a 10 °C.

En la Figura 3.7.1 se presentan las curvas representativas de la fuerza en función del tiempo de los sistemas modelo tipo natilla (AMCE y APA) a ambas concentraciones a 10 °C.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

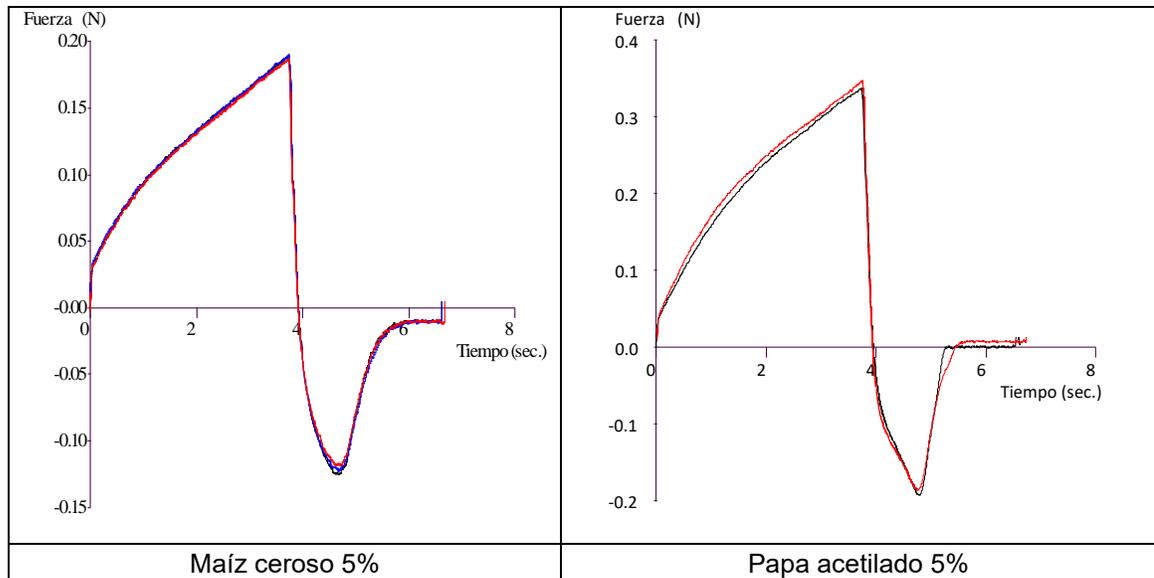
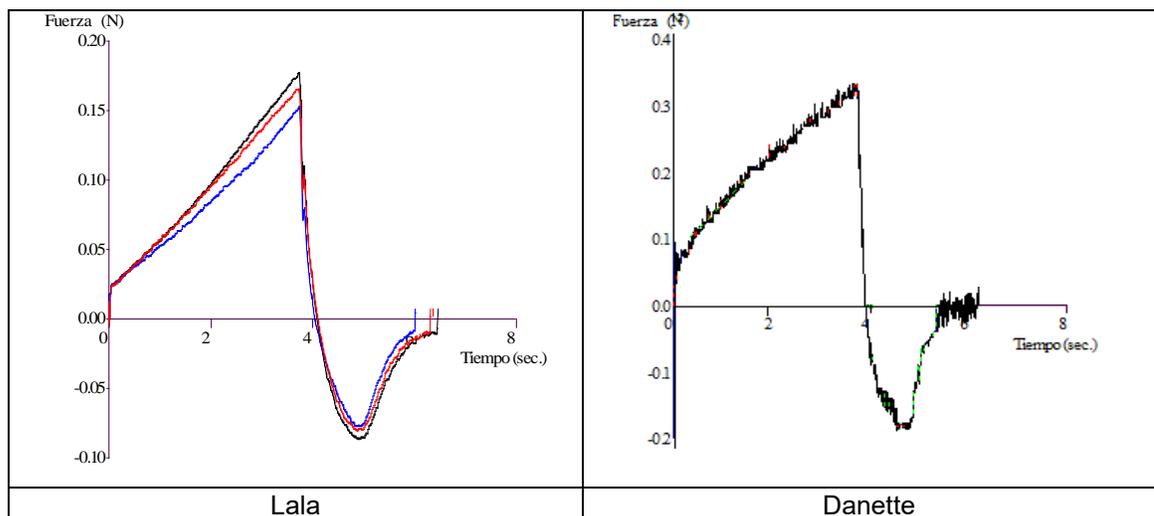


Figura 3.7.1 Prueba de penetración y retirada de los sistemas modelo tipo natilla a 10 °C.

En la Figura 3.7.1 se observa que el almidón de maíz y papa a 3.5% presentan una semejanza en la zona positiva y negativa de la curva mientras que al aumentar la concentración de los almidones aumentaron los valores tanto positivos y negativos de la curva, observándose que en el almidón de papa acetilado a 5% alcanzó los valores más altos en ambos picos. En la Figura 3.7.2 se presentan las curvas de la fuerza en función del tiempo de las natillas comerciales a 10 °C.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 3.7.2 Prueba de penetración y retirada de las natillas comerciales a 10 °C.

La natilla Danette presentó picos de fuerza más altos tanto negativos como positivos, con picos similares en altura al sistema modelo con almidón de papa acetilado al 5%. En cuanto a la natilla Lala presentó picos de fuerza más bajos en comparación con la natilla Danette y con los sistemas modelo al 5% mientras que a la concentración de 3.5 % obtuvo picos de fuerza más altos. En el Cuadro 3.7.1 se muestran los valores de la consistencia, el trabajo de penetración y la fuerza adhesiva de los sistemas modelo.

Cuadro 3.7.1 Parámetros de la prueba penetración y retirada para los sistemas modelo tipo natilla a 10 °C.

| Sistema modelo | | Consistencia (N) | Trabajo de penetración (N.s) | Fuerza adhesiva (N) |
|------------------------|-----------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Maíz ceroso 3.5% | \bar{x} | 0.08 ^{a,b,d} ±0.00 | 0.18 ^{a,b,d} ±0.01 | -0.03 ^{a,a,a} ±0.00 |
| | C.V (%) | 0.00 | 3.51 | 0.00 |
| Maíz ceroso 5% | \bar{x} | 0.32 ^{a,a,b} ±0.02 | 0.75 ^{a,a,b} ±0.05 | 0.18 ^{a,b,c} ±0.015 |
| | C.V (%) | 7.00 | 6.70 | 8.25 |
| Papa acetilado 3.5% | \bar{x} | 0.08 ^{a,b,d} ±0.00 | 0.19 ^{a,b,d} ±0.004 | -0.04 ^{a,a,a} ±0.00 |
| | C.V (%) | 0.00 | 2.13 | 0.00 |
| Papa acetilado 5% | \bar{x} | 0.50 ^{a,a,a} ±0.00 | 1.28 ^{a,a,a} ±0.00 | -0.33 ^{a,b,d} ±0.01 |
| | C.V (%) | 0.00 | 2.2 | 4.3 |

Mismos superíndices indican que no hay diferencias significativas entre promedios aritméticos.

La consistencia, el trabajo de penetración y la fuerza adhesiva de los almidones de maíz y papa al 3.5% mostraron valores semejantes mientras que al aumentar la

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

concentración al 5% los valores se incrementaron, en el almidón de papa mostró valores más altos en los tres parámetros. Por la prueba Tukey expresó que el efecto en ambos almidones no presentó diferencia significativa, mientras que al aumentar la concentración existió una diferencia significativa.

En el Cuadro 3.7.2 se presentan los valores obtenidos de la figura de la prueba penetración y retirada para las natillas comerciales a 10 °C. La natilla Danette fue la que presentó los valores más altos en los parámetros mostrando una similitud en la consistencia y fuerza adhesiva con el almidón de maíz al 5%. Para la natilla Lala se obtuvieron valores en la consistencia, trabajo de penetración y la fuerza adhesiva por arriba de los almidones a 3.5% y su vez con valores más bajos a la concentración del 5%. Los valores más altos que mostró la natilla Danette pueden atribuirse al hecho de que contiene crema en su formulación, a diferencia de la natilla Lala que solamente contiene leche descremada. Ambas natillas reportan en su formulación almidón modificado, leche descremada, carragenina, y pirofosfato de sodio, pero se desconoce el tipo de carragenina y almidón así como su concentración.

Cuadro 3.7.2 Parámetros de la prueba penetración y retirada para las natillas comerciales a 10 °C.

| Sistema modelo | | Consistencia (N) | Trabajo de penetración (N.s) | Fuerza adhesiva (N) |
|----------------|-----------|--------------------------|------------------------------|---------------------------|
| Danette | \bar{x} | 0.32 ^b ±0.020 | 0.73 ^b ±0.04 | -0.18 ^c ±0.007 |
| | C.V (%) | 6.17 | 4.92 | -3.44 |
| Lala | \bar{x} | 0.19 ^c ±0.00 | 0.41 ^c ±0.02 | -0.1 ^b ±0.00 |
| | C.V (%) | 0.00 | 5.12 | 0.00 |

Mismos superíndices indican que no hay diferencias significativas entre promedios aritméticos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Varios autores (Verbeken *et al.*, 2004 y Kumar *et al.*, 2018) han realizado estudios de textura en postres lácteos, sin embargo, no se pueden comparar con los resultados obtenidos en este proyecto ya que utilizaron diferentes condiciones de prueba, tamaño de muestra e incluso diferente variedad de almidón. Seuvre *et al.*, 2008 realizaron pruebas de penetración y retirada en postres lácteos utilizaron almidón de tapioca modificado al 4.7%, carragenina-kappa e iota al 0.02%, sacarosa comercial al 7.31% y leche (UHT, 3.6% de grasa). Las condiciones de prueba que emplearon fueron una velocidad constante de 1 mm/s y un cilindro de 25 mm de diámetro, determinando cuatro parámetros: la fuerza máxima en la curva (consistencia), el máximo de fuerza negativa (fuerza adhesiva), el área positiva (N/s) (trabajo de penetración) que relacionen con las características de rigidez del producto, y el área negativa (N/s) correspondiente a la adhesividad de la natilla, mencionando que debido a la carragenina-kappa e iota se pueden formar una doble hélice en presencia de los cationes K^+ y Ca^{2+} presentes en la leche. Los iones K^+ son necesarios para la gelificación y los iones Ca^{2+} aumentan la rigidez del gel.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Se evaluó la funcionalidad de los almidones modificados en medio acuoso y en un sistema modelo tipo natilla a dos concentraciones, determinando las propiedades reológicas y adhesivas, así comparándolas con las natillas comerciales.

El aumento de la viscosidad observado en los almidones en medio acuoso fue más evidente en el almidón de papa acetilado ya que presenta gránulos de mayor tamaño, menor cristalinidad y un mayor hinchamiento en el pico de viscosidad, además del porcentaje de amilosa y amilopectina que contiene, ya que favorece en la funcionalidad como espesante y gelificante. En cuanto al sistema modelo tipo natilla a ambas concentraciones, el almidón de papa acetilado mostró mayor viscosidad durante el calentamiento, no presentando una caída de viscosidad debido a la adición de carragenina kappa, ya que provocó mayor viscosidad y un mejoramiento en la gelificación.

Del comportamiento al flujo se observó que todas las curvas fueron dependientes del tiempo y adelgazantes a la cizalla. A ambas concentraciones las curvas del almidón de papa estuvieron por encima del almidón de maíz, además de que a 10 °C a ambas concentraciones del almidón de papa se ajustaron al modelo de Herschel-Bulkley mientras que en el almidón de maíz se ajustó al modelo de la potencia. Por otro lado la natilla comercial Danette en la curva de ascenso mostró un esfuerzo de cedencia de 20 Pa, ajustándose al modelo de Herschel-Bulkley mientras que a 60 °C todos los sistemas se ajustaron al modelo de la potencia con excepción a la natilla comercial Danette con un esfuerzo de cedencia de 5 Pa en la curva de ascenso.

En general, los sistemas modelo tipo natilla y las comerciales presentaron un carácter elástico predominando el módulo de almacenamiento (G') sobre el módulo de pérdida (G''). Además a la concentración de 5% los módulos de los sistemas con almidón de maíz fueron mayores que con el almidón de papa,

CONCLUSIONES

mientras que a la mínima concentración el comportamiento fue inverso en los módulos obtenidos.

En la prueba de adhesividad al trabajar ambas concentraciones en el almidón de papa presentó mayores parámetros texturales teniendo mayor consistencia y por lo tanto, un mayor trabajo de penetración y fuerza adhesiva, comportándose similar con la natilla comercial Danette. En cuanto a la natilla comercial Lala presentó parámetros texturales por debajo a la concentración de 5% de ambos almidones.

Por último es importante hacer este tipo de curvas y amilogramas para conocer tanto el proceso de gelatinización y que sirvan como una medida de control, en algún producto lácteo. Además de que uno de los ingredientes de gran importancia en este tipo de productos, es la utilización de almidones por lo cual el conocer su desarrollo de viscosidad dentro del proceso sirve para poder dar características de un gel suave y por lo tanto es de gran relevancia el conocer tanto un almidón como el otro.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

Abu-Jdayil, B., Mohameed, H.A., Eassa, A. 2004. Rheology of wheat starch-milk-sugar systems: effect of starch concentration, sugar type and concentration, and milk fat content. *Journal of Food Engineering*, 64, 207-212.

Abu-Jdayil, B., Mohameed, H.A., Eassa, A. 2004. Rheology of starch-milk-sugar systems: effect of heating temperature. *Carbohydrate Polymers*, 55, 307-314.

Appelqvist, I. A, M., Brown, C. R. T., Goff, T. C., Lane, S. J., Norton, I. T. 1996. Application of Hydrocolloids in Frozen Sauces. In (G.O. Phillips, P.A Williams, D.J. Weslock eds.), *Gums and stabilisers for the food industry*, (pp. 99-114). New York: Oxford University Press.

Ares, G., Baixauli, R., Sanz, T., Varela, T., Salvador, A. 2009. New functional fibre in milk puddings: Effect on sensory properties and consumers acceptability. *Food Science and Technology*, 42, 710-716.

Acquarone, V.M., Rao, M.A. 2003. Influence of sucrose on the rheology and granule size of cross-linked waxy maize starch dispersions heated at two temperatures. *Carbohydrates Polymers*, 51, 451-458.

Aristizábal, J. 2007. Guía técnica para producción y análisis de almidón yuca. FAO.

Badui, S. D. 2006. Química de los Alimentos. 2ª ed. México: Alhambra Mexicana.

Bertolini, A.C., Creamer, L. K., Eppink, M., Boland, M. 2005. Some rheological properties of sodium caseinate-starch gels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 2248-2254.

Be-Miller, J.N., Hubert, K., C. 2007. Carbohydrates In: Fennema's Food Chemistry Srinivasan, D., Parkin, K., Owen, R. ed. Taylor & Francis, Inc. Chapter 3, pp: 120-131.

REFERENCIAS

Bornet, F. 1993. Technology treatments of cereals. Repercussions on the physiological properties of starch. *Carbohydrate Polymers*, 21,195-203.

Brenner, T., Wang, Z., Achayuthakan, P., Nakajima, T., Nishinri, K. 2013. Rheology and synergy of k-carrageenan/locust bean gum/konjac glucomannan gels. *Food Hydrocolloids*, 44, 136-144.

Blazek, J., Copeland, L. 2007. Pasting and swelling properties of wheat flour and starch in relation to amylose content. *Carbohydrate Polymers*, 71,380-387.

Casas-Alencáster, N.B. 2014. Guía rápida de uso del Texturómetro TA-XT2 y TA-XT2i Documentación interna. LAPRYFAL, FESC, UNAM.

Considine, T., Noisuwan, A., Hemar, Y., Wilkinson, B., Bronlund, J., Kasapis, S. 2011. Rheological investigations of the interactions between starch and milk proteins in model dairy systems: A review. *Food Hydrocolloids*, 25, 2008-2017.

De Vries, J. 2002. Interaction of carrageenan with other ingredients in dairy dessert gels. In P.A. Williams, G.O. Phillips, *Gums and stabilisers for the food industry*, 11, 200-210. London: Royal Society of Chemistry.

Doublier, J. L., Durand, S. 2008. A rheological characterization of semi-solid dairy systems. *Food Chemistry*, 108, 1169-1175.

Doublier, J. L., Marzin, C., Visdeloup, S., Lefebvre, J. 1994. Effect of sodium caseinate on the pasting behaviour of starch from different origins. *Carbohydrate Polymers*, 25, 228-229.

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: (Frazier, P.J., Donald, A.M., Richmond, P. eds.), *Starch: Structure and Functionality*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp: 172-179.

Eliasson, A.C., Gudmundsson, M. 2006. Starch: Physicochemical and Functional Aspects. In "Carbohydrates in Food". (A.C, Eliasson, ed.), pp: 436. Boca Raton, London: Taylor and Francis.

REFERENCIAS

Galindo, C. R. 1990. Procedimiento de fabricación de productos lácticos de consistencia adecuada para ser bebidos. Patente. 8902599. España.

Garawany, G. A. 2005. Preparation and rheological properties of a dairy dessert based on whey protein/potato starch. *Food Chemistry*, 91, 261-267.

Gelymar sitio oficial (en línea). Consultado en 15 julio, 2017. Disponible en <http://www.gelymar.com/es/configuracion-quimica/>.

Gómez, C.C. 2013. Libro Blanco del Azúcar. Mexico: Edimsa. pp: 69

Hoover, R. 2001. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate Polymers*, 45, 253- 267.

Inaba, H., Hatanaka, Y., Adachi, T., Matsumura, Y., Mori, T. 1994. Changes with retrogradation of mechanical and textural properties of gels from various starches. *Carbohydrate Polymers*, 24, 31-40

Jane, J. 2006. Current understanding on starch granule structures. *The Japanese Society of Applied Glycoscience*, 53: 205-213.

Jane, J., Kasemsuwan, T., Chen, J. F., Juliano, B.O. 1996. Phosphorus in rice and other starches. *Cereal Foods World*, 41, 827-832.

Kersiené, M., Adams, An., Dubra, A., Kimpe, N., Leskauskaite, D. 2008. Interactions between flavour release and rheological properties in model custard dessert: Effect of starch concentration and milk fat. *Food Chemistry*, 108, 1183-1191.

Kumar, L., Brennan, M., Zheng, H., Brennan, C. 2018. The effects of dairy ingredients on the pasting, textural, rheological, freeze-thaw properties and swelling behaviour of oat starch. *Food Chemistry*, 245, 518-524.

Lelievre, J., Husbands, J. 1989. Effect of sodium caseinate on the rheological properties of starch pastes. *Starch-Stärke*, 41, 236-238.

REFERENCIAS

Liu, Q. 2005. Understanding starches and their role in foods. In "Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties and Applications". (S, Cui, ed.), pp: 311-349. Boca Raton, USA: Taylor and Francis Group LLC.

Master, A.M., Steeneken, P.A.M. 1997. Rheological properties of highly cross-linked maize starch in aqueous suspensions of skim components. Effects of the concentration of starch and skim milk components. *Carbohydrate Polymers*, 96, 297-305.

Mafe, P. A. 1992. Procedimiento para la fabricación de flanes y natillas a base de horchata de chufas. Patente 9000535. España.

Martínez-Padilla, L.P. 2012. Guía rápida de uso del reómetro MCR301 Physica. Documentación interna. LAPRYFAL, FESC, UNAM.

Martínez-Padilla, L.P. 2015. Guía rápida de uso del reómetro QC Physica. Documentación interna. LAPRYFAL, FESC, UNAM.

Mishra, S., Rai, T. 2006. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. *Food Hydrocolloids*, 20, 557-566.

Miller, B. 2004. Biología e Hidrocoloides. 2ª ed. Mexico: Alhambra. pp: 87-92.

Mita, T. 1992. Structure of potato starch pastes on the ageing process by the measurement of their dynamic moduli. *Carbohydrate Polymers*, 12, 269-276.

Morikawa, K., Nishinari, K. 2000. Rheological and DSC studies of gelatinization of chemically modified starch heated at various temperatures. *Carbohydrate Polymers*, 43, 241-247.

Morrison, W. R., Tester, R. F., Snape, C. E., Law, R., Gidley, M.J. 1993. Swelling and gelatinization of cereal starches. IV. Some effects of lipid-complexed amylose and free amylose in waxy and normal barley starches. *Cereal Chemistry*, 70, 385-389.

REFERENCIAS

Nayouf, M., Loisel, C., Doublier, J L. 2003. Effect of thermomechanical treatment on the rheological properties of crosslinked waxy corn starch. *Journal of Food Engineering*, 59, 209-219.

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

Noisuwan, A., Hemar, Y., Wikinson, B., Bronlund, J. 2009. Dynamic rheological and microstructural properties of normal and waxy rice starch gels containing milk protein ingredients. *Starch –starke*, 61, 214-217.

Núñez-Santiago, M., C., Mendez-Montevalvo, M., G., & Solorza-Feria, J. 2001. Introducción a la reología. Ed Instituto Politécnico Nacional. Mexico D.F. pp: 43-49: 87-91.

Núñez-Santiago, M., C., Bello-Perez, L., A., Tecante, A. 2004. Swelling- solubility characteristics, granule size distribution and rheological of banana (*Musa paradisiaca*) starch. *Carbohydrate Polymers*, 56, 65-75.

Prentice, J.H. 1992. Dairy Rheology a Concise Guide. USA: VCH Publishers. pp: 53

Rodríguez, P., Martín, M.E. y González de la Cruz, G. 2001. Calorimetría diferencial de barrido y rayos-x del almidón obtenido por nixtamalización fraccionada. *Superficies y Vacío*, 13, 61-65.

Seuvre, A-M., Turci, C., Voilley, A. 2008. Effect of the temperature on the release of aroma compounds and on the rheological behaviour of model dairy custard. *Food Chemistry*, 108, 1176-1182.

Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Sodhi, N. S., Gill, B. S. 2003. Morphological thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, 81, 219-231.

REFERENCIAS

Singh, N., Chawla, D., Singh, J. 2004. Influence of acetic anhydride on physicochemical morphological and thermal properties of corn and potato starch. *Food Hydrocolloids*, 17, 63-72.

Singh, J., Kaur, L., McCarthy, O.J. 2007. Factors influencing the physic-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications. A review. *Food Hydrocolloids*, 21, 1-22.

Spagnuolo, P.A., Dalgleish, D.G., Goff, H.D., Morris, E.R. 2005. Kappa-carrageenan interactions in systems containing casein micelles and polysaccharide stabilizers. *Food Hydrocolloids*, 19, 371-377.

Tárrega, A., Durán, L., Costell, E. 2004. Flow behaviour of semi-solid dairy desserts. Effect of temperature. *International Dairy Journal*, 14, 345-353.

Tárrega, A., Duran, L., Costell, E. 2005. Rheological characterization of semisolid dairy dessert. Effect of temperature. *Food Hydrocolloids*, 19, 133-139.

Tárrega, A., Costell, E. 2006. Effect of composition on the rheological behaviour and sensory properties of semisolid dairy dessert. *Food Hydrocolloids*, 20, 914-922.

Tárrega, A., Costell, E. 2007. Colour and consistency of semi-solid dairy desserts: instrumental and sensory measurements. *Journal of Food Engineering*, 78, 655-661.

Tester, R. F., Karkalas, J., Qi, X. 2004. Starch-composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, 39, 151-165.

Toker, S. O., Dogan, M., Caniyilmaz, E. 2013. The effects of different gums and their interactions on the rheological properties of a dairy dessert: A mixture design approach. *Food Bioprocess Technology*, 6, 896- 908.

Vélez-Ruiz, J. F., González, Tomas, L., Costell, E. 2005. Rheology of dairy custard model systems: Influence of milk-fat and hydrocolloid type. *European Food Research and Technology*, 221, 342-347.

REFERENCIAS

Vélez-Ruiz, F., Hernando, I., González, T.L., Pérez-Munuera, L., Quiles, A., Tárrega, A., Ángeles, L. M., Costell, E. 2006. Rheology and microstructure of custard model Systems with cross-linked waxy maize starch. *Flavour and Fragrance Journal*, 21, 30-36.

Verbeken, D., Thas, O., Dewettinck, K. 2004. Textural properties of gelled dairy desserts containing k-carrageenan and starch. *Food Hydrocolloids*, 18, 817-823.

Verbeken, D., Thas, O., Dewettinck, K. 2006. Interactions between K-carrageenan, milk proteins and modified starch in sterilized dairy desserts. *International Dairy Journal*, 16, 482-488.

Vian, A.O. 1998. Introducción a la Química Industrial. 2ª ed. Mexico: Reverté. pp: 470-474.

Warner, N. J. 1995. Composición química de los productos lácteos In: "Principios de la Tecnología de Lácteos" (J, Warner ed.), pp: 15-18. Libros y editoriales.

Wong, S, D. 1995. Química de los Alimentos. España: ACRIBIA pp: 138-142

Wurzburg, O., B., Szymanki, C., D.1970. Modified starches for the food Industry. *Food Chemistry*, 18, 997-1001.

Wurzburg, O., B.1986. Modified starches In: "Food Polysaccharides and their applications" (A. M. Stephen, G.O. Phillips, P.A. Williams eds.), pp: 87. Boca Raton London: Taylor and Francis.