

COMPORTAMIENTO REOLÓGICO Y RETROGRADACIÓN DE PASTAS DE ALMIDONES DE MAÍZ NATIVO Y ACETILADO

LÓPEZ, O.¹; GARCÍA, M.A.¹; ZARITZKY, N.E.^{1,2}

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos (CIDCA) Centro Científico Tecnológico La Plata (CCT-La Plata), CONICET, Fac. Cs Exactas

²Dto. de Ing. Química, Fac. Ing., UNLP. Calle 47 y 116, La Plata (1900), Buenos Aires, Argentina.

e-mail: zaritzky@ing.unlp.edu.ar

Resumen

El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de la acetilación del almidón de maíz sobre las propiedades fisicoquímicas, el comportamiento reológico y la retrogradación del mismo. Se utilizó almidón de maíz nativo y acetilado. Para evaluar la extensión de la modificación química del almidón acetilado se determinaron el grado de acetilación ($2.20 \pm 0.04\%$) y el grado de sustitución molar ($0.084 \pm 0.002\%$); los valores obtenidos se encuentran dentro de los límites permitidos para alimentos. La acetilación disminuyó la concentración de amilosa, determinada espectrofotométricamente, siendo la misma $23.86 \pm 0.66\%$ para el nativo y $14.27 \pm 1.43\%$ para el acetilado. Mediante SEM se observó que ni la morfología ni la distribución de tamaño de los gránulos de almidón se vieron afectadas por la acetilación. Los parámetros térmicos T_o , T_p y ΔH , obtenidos a partir de los termogramas registrados por DSC, disminuyeron significativamente ($p < 0.05$) luego de la acetilación. Mediante microscopía óptica se realizó el seguimiento del hinchamiento de los gránulos de almidón durante el calentamiento en agua y se observó que la acetilación disminuyó el grado de hinchamiento de los mismos. A partir de ensayos reológicos rotacionales se determinó que las suspensiones de ambos almidones exhibieron un comportamiento pseudoplástico ($n < 1$) y tixotrópico. La acetilación disminuyó el índice de tixotropía y aumentó la viscosidad aparente a $500s^{-1}$ de las suspensiones gelatinizadas. Se registraron los espectros mecánicos mediante ensayos dinámicos y se observó que el almidón nativo presentó un típico comportamiento de fluido viscoso, mientras que el acetilado desarrolló una estructura más rígida. La retrogradación de los almidones se evaluó en condiciones de refrigeración ($4^\circ C$) durante 12 días. Este fenómeno se estudió mediante DSC, análisis de perfil de textura (TPA) y grado de sinéresis. El almidón acetilado no presentó retrogradación durante el tiempo ensayado ya que no se observaron en los termogramas los picos endotérmicos de retrogradación de amilopectina y se obtuvieron bajos valores de grado de sinéresis y de dureza de los geles, en comparación con los obtenidos para los geles del nativo.

1. Introducción

El desarrollo de nuevos productos, con condiciones específicas de procesamiento, requiere la modificación de los almidones nativos para mejorar su funcionalidad. El almidón acetilado, un almidón modificado ampliamente utilizado en la industria de alimentos, se obtiene generalmente por esterificación del almidón nativo con anhídrido acético en presencia de un catalizador alcalino (Singh et al, 2007). El estudio de las

propiedades de los almidones modificados resulta de gran importancia debido a que sus potenciales usos industriales dependen de las mismas.

2. Objetivo

Evaluar el efecto de la acetilación del almidón de maíz sobre las propiedades fisicoquímicas, el comportamiento reológicas y la retrogradación del mismo.

3. Materiales y métodos

3.1 Muestras de almidón: Se utilizaron almidones de maíz nativo y acetilado provistos por Misky, Arcor (Tucumán, Argentina).

3.2 Caracterización fisicoquímica:

Extensión de la modificación: el grado de acetilación (GA) se determinó según el método propuesto por Ogawa et al. (1999). Como los grupos acetilos forman sustituyentes poliméricos también se calculó el grado de sustitución molar (GSM).

Concentración de amilosa: la fracción de amilosa que tiene afinidad para formar complejos con el yodo se cuantificó espectrofotométricamente a 635 nm según el método propuesto por Morrison & Laignelet (1983).

Morfología y la distribución de tamaño de los gránulos: se evaluó por SEM utilizando un microscopio electrónico JEOL 35 CF.

3.3 Gelatinización de las suspensiones:

Propiedades térmicas: fueron determinadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un DSC Polymer Laboratorios (Rheometric Scientific Surrey, UK) equipado con un software PL-V5.41, utilizando un programa de calentamiento de 10°C/min de 10 a 120°C. Se analizaron suspensiones acuosas de almidón al 20 % p/p. Se registraron los termogramas correspondientes y se determinaron la entalpía de gelatinización (ΔH) y las temperaturas de inicio (T_o) y de pico (T_p) con el software mencionado.

Grado de hinchamiento de los gránulos: suspensiones acuosas de almidón al 5% p/p se calentaron a 90°C durante 20 min en un baño termostatzado y cada 30 seg se tomaron muestras para evaluar el proceso de hinchamiento de los gránulos. Las mismas fueron observadas en el microscopio Leica DMLB (Heerbrugg - Germany) equipado con una cámara digital Leica DC 100. Las micrografías fueron analizadas con el software GIMP 2.2 (GNU Image Manipulation Program, software under GNU licence) para obtener el diámetro de círculo equivalente (DCE) de los gránulos en función del tiempo de calentamiento y se calculó el grado de hinchamiento relativo de los gránulos.

3.4 Caracterización reológica de las pastas: Las suspensiones gelatinizadas se ensayaron en un reómetro Rheo Stress 600 ThermoHaake (Haake, Germany) utilizando un sistema plato-plato PP35 a 25 °C. Se realizaron ensayos rotacionales para determinar el comportamiento de flujo de las suspensiones, registrando las curvas de esfuerzo de corte (τ) en función de velocidad de corte ($\dot{\gamma}$), las que luego se modelaron matemáticamente. Se calcularon las viscosidades aparentes a 500 s⁻¹ y se midieron los índices de tixotropía. Para caracterizar el comportamiento viscoelástico se realizaron ensayos dinámicos: primero se realizó un barrido de esfuerzo (0-20 Pa) a frecuencia constante (1 Hz) para determinar el rango de viscoelasticidad lineal y luego se realizó un barrido de frecuencia (0.01-10 Hz) a esfuerzo constante. A partir de los ensayos

dinámicos se obtuvieron el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') y se registraron los espectros mecánicos (G' y G'' en función de la frecuencia).

3.5 Retrogradación de las pastas: Se evaluó mediante ensayos de sinéresis, de análisis de perfil de textura (TPA) y de DSC de geles obtenidos a partir de suspensiones al 7% p/p gelatinizadas a 90°C durante 20 min, almacenadas en condiciones de refrigeración (4°C).

4. Resultados y Discusión

4.1 Caracterización fisicoquímica

El GA y el GSM del almidón acetilado fueron de $2.20\pm 0.04\%$ y $0.084\pm 0.002\%$, respectivamente. Estos valores se encuentran dentro de los límites permitidos para alimentos según las FDA. La acetilación disminuyó la concentración de amilosa siendo la misma $23.86\pm 0.66\%$ para el nativo y $14.27\pm 1.43\%$ para el acetilado. Este bajo contenido de amilosa para el almidón de maíz sustituido podría relacionarse con la estabilidad de sus pastas por su baja tendencia para retrogradar haciéndolo adecuado para la elaboración de alimentos en los cuales esta propiedad es requerida. Por análisis de los gránulos al SEM, se observó que la modificación química del almidón de maíz no modificó significativamente la morfología de los gránulos.

4.2 Gelatinización de las suspensiones

En la Tabla 1 se muestran las temperaturas de inicio y de pico (T_o y T_p) como así también las entalpías de gelatinización (ΔH) de los almidones en estudio. Se observó que la acetilación disminuyó significativamente ($p < 0.05$) los tres parámetros térmicos.

TABLA 1. Parámetros térmicos de suspensiones de almidón al 20% p/p determinados por DSC.

Almidón de maíz	T_o (°C)	T_p (°C)	ΔH (mJ/mg)
Nativo	67.95 ± 0.56	72.16 ± 0.14	11.45 ± 3.37
Acetilado	61.88 ± 0.47	65.60 ± 1.56	1.14 ± 0.21

La Fig. 1 muestra el grado de hinchamiento relativo de los gránulos de los dos tipos de almidón en función del tiempo de calentamiento. La acetilación disminuyó el grado de hinchamiento ya que los gránulos del almidón acetilado mantienen más su integridad a lo largo del calentamiento que los del almidón nativo.

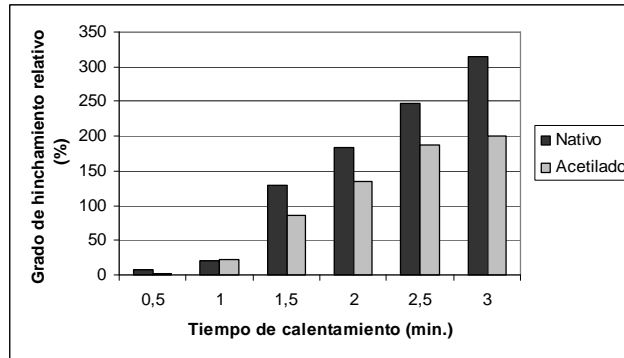


FIGURA 1. Grado de hinchamiento relativo de gránulos de almidón de maíz acetilado y nativo en función del tiempo de calentamiento.

4.3 Caracterización reológica de las pastas

La Fig. 2 muestra las curvas de flujo (τ vs $\dot{\gamma}$) de las suspensiones de los almidones de maíz nativo y acetilado, modeladas según la ecuación de Ostwald de Waele ($\tau = k \dot{\gamma}^n$), siendo k el índice de consistencia y n el índice de comportamiento de flujo. Las suspensiones de ambos almidones exhibieron un comportamiento pseudoplástico ($n < 1$) y tixotrópico.

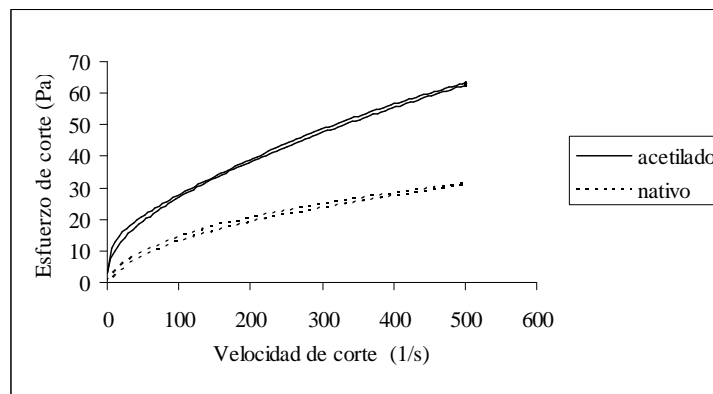


FIGURA 2. Comportamiento reológico rotacional de suspensiones de almidón de maíz nativo y acetilado al 4%.

Los índices de: tixotropía, consistencia y comportamiento de flujo, además de las viscosidades aparentes medidas a 500 s^{-1} se muestran en la Tabla 2. El almidón nativo presentó un menor índice de tixotropía, lo cual significa que el tiempo de cizallamiento afectó menos la microestructura del sistema que en el caso del almidón acetilado. La sustitución incrementó la viscosidad aparente de las suspensiones, lo que podría atribuirse a una mayor capacidad de la matriz del almidón acetilado para enlazar moléculas de agua y desarrollar una estructura más organizada.

TABLA 2. Parámetros reológicos rotacionales y viscosidades aparentes de suspensiones (4% p/p) gelatinizadas de almidones de maíz nativo y acetilado.

Almidón de maíz	Índice de tixotropía (Pa/s)	Índice de consistencia (k) (Pa s ⁻¹)	Índice de comportamiento de flujo (n)	Viscosidad aparente a 500 s ⁻¹ (mPa s)
Acetilado	526.60	2.86±0.53	0.510±0.022	125.78±0.04
Nativo	335.93	1.24±0.09	0.510±0.005	59.96±2.44

El comportamiento viscoelástico de las suspensiones se analizó realizando ensayos dinámicos. El rango de viscoelasticidad lineal, determinado a partir de los barridos de esfuerzo, fue 0.01 - 1.1 Pa para ambos almidones, por lo que se seleccionó un esfuerzo de corte de 1 Pa para realizar los barridos de frecuencia.

Los espectros mecánicos se muestran en la Fig 3. Para el caso del almidón acetilado el módulo G' resultó significativamente mayor ($p < 0.05$) que el módulo G'' y prácticamente constante durante todo el rango de frecuencia ensayado indicando que se desarrolló una estructura más rígida. En cambio, el almidón nativo presentó un típico comportamiento de fluido viscoso ya que el módulo G'' resultó mayor que el elástico en casi todo el rango de frecuencia.

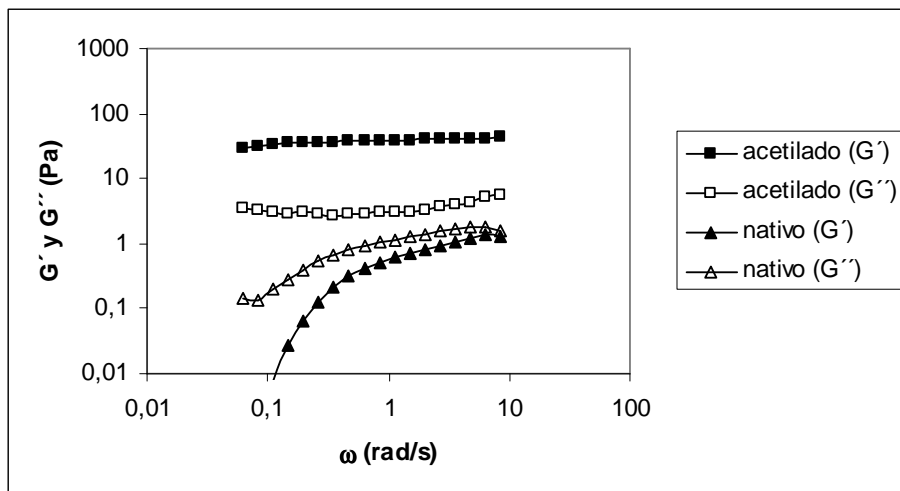


FIGURA 3. Espectros mecánicos de suspensiones (4% p/p) gelatinizadas de almidones de maíz nativo y acetilado

Las curvas se modelaron matemáticamente utilizando las siguientes ecuaciones: $G' = a \omega^b$ y $G'' = c \omega^d$ (Steffe, 1996), siendo ω la frecuencia (Hz) y a, b, c y d parámetros del modelo. A partir del espectro mecánico del almidón nativo se determinó el punto de entrecruzamiento (crossover) donde el módulo elástico o de almacenamiento (G') y el módulo viscoso o de pérdida (G'') son iguales (Tabla 3).

TABLA 3. Parámetros viscoelásticos de suspensiones (4% p/p) gelatinizadas de almidones de maíz nativo y acetilado.

Almidón de maíz	Módulo de almacenamiento G' (Pa)		Módulo de pérdida G'' (Pa)		Punto de entrecruzamiento	
	a	b	c	d	$G'=G''$ (Pa)	Frecuencia (Hz)
Acetilado	37.26±1.24	0.053±0.004	3.44±0.12	0.135±0.015		
Nativo	0.35±0.19	0.596±0.093	0.69±0.37	0.287±0.099	49.875±25.053	4.38±0.451

4. Retrogradación de las pastas

Para el caso de los geles de almidón acetilado no se observó a lo largo de 12 días de almacenamiento ningún cambio en los termogramas obtenidos por DSC, mientras que para el caso de los geles de almidón nativo apareció un pico endotérmico a los 55°C que se atribuye a la retrogradación de la amilopectina ocurrida durante el almacenamiento (Fig 4).

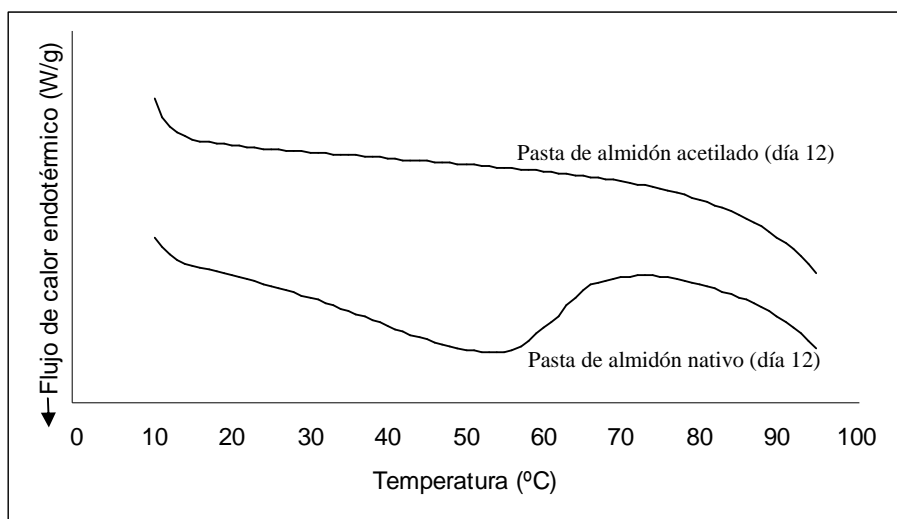


FIGURA 4. Termogramas de pastas de almidón de maíz acetilado y nativo luego de 12 días de almacenamiento a 4°C

Los ensayos de TPA permiten evaluar los cambios en los parámetros de textura de los geles de almidón relacionados principalmente con la retrogradación de la amilosa causada por el almacenamiento. De los resultados obtenidos a partir de estos ensayos, uno de los más relevantes es que la dureza relativa de los geles de almidón nativo luego de 8 días de almacenamiento resultó 1.25 veces mayor que la de los geles de almidón

acetilado (Fig. 5). Además, para el caso de los geles de almidón nativo se observó un pico de fracturabilidad que aumentó con el tiempo de almacenamiento.

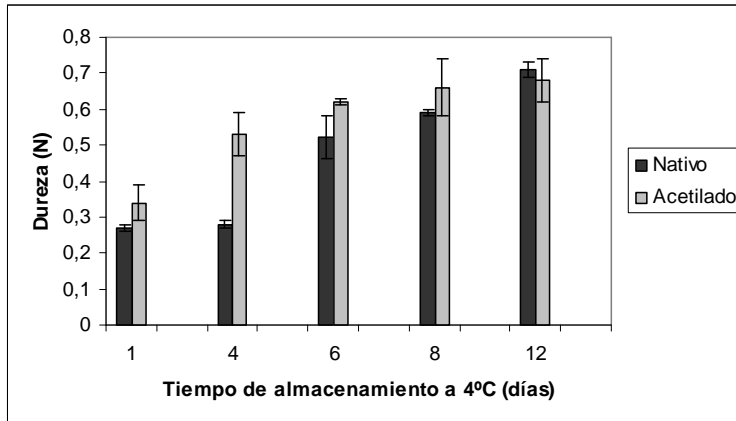


FIGURE 5. Dureza de geles de almidón de maíz acetilado y nativo en función del tiempo de almacenamiento a 4°C.

Luego de 12 días de almacenamiento el grado de sinéresis de las pastas de almidón acetilado resultó muy bajo ($0.22\pm 0.02\%$), en comparación con los de las pastas de almidón nativo ($40.09\pm 1.04\%$).

Conclusiones

El estudio reológico de las pastas de almidón nativo y acetilado demostró que, si bien ambas presentan el mismo comportamiento pseudoplástico y tixotrópico, la acetilación disminuyó el índice de tixotropía y aumentó la viscosidad aparente a $500s^{-1}$ de las mismas. Además, también se observaron cambios en el comportamiento viscoelástico ya que, inmediatamente después de la gelatinización, la pasta de almidón nativo se comportó como un fluido viscoso, mientras que la pasta de almidón acetilado desarrolló una estructura más rígida. Al evaluar el fenómeno de retrogradación de las pastas de almidón almacenadas en condiciones de refrigeración (4°C) durante 12 días, se observó que la acetilación disminuyó la tendencia a la retrogradación de las mismas. Este resultado está de acuerdo con la menor concentración de amilosa que presenta el almidón acetilado con respecto a la del nativo.

Así, la acetilación del almidón de maíz permite obtener un producto con determinadas propiedades funcionales ampliando las posibilidades de usos de este polímero, principalmente estabilizando el comportamiento reológico de las pastas y minimizando la retrogradación de las mismas.

Bibliografía

- Morrison, W., Laignelet, B. (1983) An improve procedure for determining apparent and total amylose in cereal and other starches. *Journal of Cereal Science* 1, 9-20.
- Ogawa, K., Hirai, I., Shimasaki, C., Yoshimura, T., Ono, S., Rengakuji, S. (1999) Simple determination of degree of substitution for starch acetate. *Bulletin of the Chemistry Society of Japan* 72, 2785-2790.

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

Steffe, J.F., 1996. *Rheological methods in food process engineering*. 2nd edition. Freeman Press, USA.