

Papel del agua en la gelatinización del almidón de maíz: estudio por calorimetría diferencial de barrido

Papel da água na gelatinização do amido de Milho: estudo de calorimetria diferencial de verredura

Role of water in maize starch gelatinization: an study by Differential Scanning Calorimetry

P. Pineda–Gómez¹, D. F. Coral², M. L. Arciniegas³,
A. Rorales–Rivera⁴ y M. E. Rodríguez García⁵

Recepción: 17-jun-2009/Modificación: 01-mar-2010/Aceptación: 01-mar-2010
Se aceptan comentarios y/o discusiones al artículo

Resumen

El comportamiento térmico del almidón de maíz (*Sigma Aldrich*) se estudió a través de calorimetría diferencial de barrido (DSC). El pico endotérmico observado en el perfil DSC se asocia al proceso de transición de gelatinización del almidón. La fase inicial del proceso y el rango en el que éste ocurre, está

¹ MSc en Física, ppinedag@unal.edu.co, profesora, Universidad Nacional de Colombia, Manizales–Colombia.

² Ingeniero Físico, dfcoralc@unal.edu.co, profesor, Universidad Nacional de Colombia, Manizales–Colombia.

³ Estudiante de Ingeniería física, mlarciniegasv@unal.edu.co, Universidad Nacional de Colombia, Manizales–Colombia.

⁴ Doctor en Física, arosalesr@bt.unal.edu.co, director Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados, Universidad Nacional de Colombia, Manizales–Colombia.

⁵ Doctor en Física, marioga@fata.unam.mx, director Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Santiago de Querétaro–México.

gobernada principalmente por la concentración del almidón en solución. En esta investigación se demuestra que los parámetros relacionados con el método de observación, en un análisis de DSC influyen al momento de determinar la gelatinización del almidón de maíz. De esta forma, la temperatura del pico de transición, la entalpía de gelatinización y el intervalo de temperatura de gelatinización son los parámetros en estudio cuando se varía la humedad de la muestra y velocidad de calentamiento con un tamaño de grano homogéneo. Para los análisis, se tomaron valores de humedad de 60, 65, 70, 75 y 80 % (p/p), para una velocidad de calentamiento de 2, 5 y 10°C/min. De igual modo, para un valor fijo de humedad (80 %), se utilizó una velocidad de calentamiento de 2, 5, 7, 10 y 15°C/min. Los resultados indican que la cantidad de agua influye significativamente sobre la entalpía de gelatinización del proceso, pero la temperatura del pico T_p de la endoterma se mantiene constante. El valor de la entalpía disminuye a medida que la cantidad de agua aumenta. Las variaciones también son dependientes de la rapidez con que se efectúa la transformación. Los análisis permitieron corroborar, que esta transición en el almidón es dependiente de factores extrínsecos durante el proceso. Este conocimiento sobre la gelatinización del almidón es útil para optimizar procesos industriales derivados de éste.

Palabras claves: almidón de maíz, gelatinización, entalpía de gelatinización, DSC.

Resumo

O comportamento térmico do amido de milho (*Sigma Aldrich*) foi estudado através de calorimetria exploratória diferencial (DSC). O pico endotérmico observado no perfil de DSC está associado com o processo de transição da gelatinização do amido. A fase inicial do processo e da gama de que ocorre, é regulada principalmente pela concentração da solução de amido. Esta pesquisa demonstra que parâmetros relacionados com o método de observação, em uma análise de DSC influencia na determinação da gelatinização do amido milho. Assim, o pico de temperatura da transição, a entalpia de gelatinização e o intervalo de temperatura de gelatinização, são parâmetros estudados, quando se varia a umidade da amostra e a velocidade de aquecimento com um tamanho de grão homogêneo. Para análise, os valores de umidade utilizados foram 60, 65, 70, 75 e 80% (w/w) para uma velocidade de aquecimento de 2, 5 e 10° C / minuto. Da mesma forma, com um valor fixo de umidade (80%), utilizou-se uma velocidade de aquecimento de 2, 5, 7, 10 e 15° C / minuto. Os resultados obtidos indicam que a quantidade de água influencia significativamente a entalpia no processo de gelatinização, mas a TP temperatura de pico endotérmico se mantém constante. O valor da entalpia diminui a medida que a quantidade de água aumenta. As variações são também dependentes da velocidade com que ocorre a transformação. A análise permitiu confirmar que essa transição em amido, é dependente de fatores extrínsecos durante o processo. Esse conhecimento sobre a gelatinização de amido, é útil para otimizar os processos industriais derivados deste.

Palavras chaves: amido de milho, gelatinização, entalpia de gelatinização, DSC.

Abstract

The thermal behavior of corn starch (Sigma Aldrich) was studied by differential scanning calorimetry (DSC). The endothermic peak in the DSC thermogram is associated to the starch gelatinization transition process. Initial phase of process and range in which it occurs is governed mainly by starch concentration in the solution, and the botanical source. This study demonstrates that the parameters associated to the observation method, in the DSC analysis, are influential in the determination of the maize starch gelatinization. In this way, the transition peak temperature, gelatinization enthalpy, and range of temperature are parameters that have to be considered when the moisture of sample and heating rate are changed with a homogenous grain size. For the DSC analysis, samples were prepared with moisture values of 60, 65, 70, 75 and 80% (w/w), and heated at $r = 2, 5, \text{ and } 10^\circ\text{C}/\text{min}$. Similarly, for fixed values of moisture (80%), the values of the heating rate were 2, 5, 7, 10 y $15^\circ\text{C}/\text{min}$. Results indicate that the amount of water has influence over the enthalpy transition; however the peak temperature T_p remains invariable. The variation also depends of rate which transformation is made. Analysis allowed corroborating, that starch transition depends on extrinsic factors during the process. This knowledge about starch gelatinization is very useful for optimizing industrial process derivative of it.

Key words: Maize starch, gelatinization enthalpy, DSC.

1 Introducción

El almidón es un polímero cuya estructura molecular se basa en la unión de moléculas de glucosa que están unidas entre ellas mediante enlaces α -D-(1-4) y/o α -D-(1-6), que forman sus dos macromoléculas principales: la amilosa, polímero lineal con grado de polimerización de 100 a 1000 unidades de glucosa y la amilopectina, un polímero ramificado con grado de polimerización de aproximadamente 40.000 unidades de glucosa. El almidón es único entre los carbohidratos que ocurren en la naturaleza en forma de gránulos constituidos por regiones amorfas y semicristalinas. Es reconocida la gran importancia que tiene la organización física de estos gránulos en su funcionalidad y por tanto en el comportamiento de los productos alimenticios con formulaciones ricas en almidón [1].

Por su tamaño y complejidad, el gránulo de almidón crudo no es digerible por el organismo humano debido a su estructura semicristalina, por lo cual se deben utilizar procesos calor-humedad para transformarlo. La gelatinización es quizá la transición más importante del almidón. Es una transición de orden-desorden que sufren los polímeros de almidón sometidos a procesos de calentamiento lo cual tiene gran impacto en el procesamiento, calidad y estabilidad de los productos basados en almidón [2, 3, 4, 5, 6, 7].

Durante la gelatinización ocurren cambios irreversibles que provocan el hinchamiento y disrupción del gránulo con una consecuente pérdida de cristalinidad. Los cambios que ocurren en la transición están influenciados por factores intrínsecos como tipo de almidón, tamaño de los gránulos, etcétera, y por factores extrínsecos, como la velocidad de calentamiento, el contenido de humedad, el daño mecánico de los gránulos, la historia térmica de la muestra y las condiciones de extracción del almidón, entre otras. Para la transición se requiere un porcentaje de agua mayor al 30% y una temperatura entre 60 y 75°C, valor que depende de la fuente de origen del almidón. Durante el proceso, las moléculas de almidón vibran rompiendo los puentes de hidrógeno intermoleculares de las zonas amorfas de los gránulos, lo que provoca el hinchamiento por una absorción progresiva e irreversible de agua que finalmente se liga a la estructura [8].

Una vez la parte amorfa del gránulo se ha hidratado completamente, la parte cristalina inicia un proceso similar, disminuyendo el número y tamaño de las regiones ordenadas. Se estima que un gránulo gelatinizado ha perdido tanto orden de corto alcance (a nivel molecular) como de largo alcance (cristalinidad). La evaluación de los cambios en la microestructura de los almidones durante la gelatinización se realiza mediante distintas técnicas que tratan de estimar el orden interno de los gránulos. Entre las técnicas más usadas está DSC, que determina la temperatura y el rango en el cual suceden los cambios de estado y el flujo de calor involucrado [9].

Los estudios sistemáticos sobre el almidón se remontan a 1974, cuando Lelievre relacionó la gelatinización del almidón con la fusión de los polímeros homogéneos. Marchant y Blanshard, en 1978, demostraron que durante la gelatinización ocurren tres procesos: difusión del agua dentro del grano, desaparición de la birrefringencia, y expansión del gránulo. Evans y Haisman en 1982, aplicaron técnicas calorimétricas para comprobar la pérdida de estruc-

tura física del almidón al gelatinizar; esta pérdida estructural fue demostrada por Zobel en 1988. En 1988 Atwell definió la gelatinización como un fenómeno durante el cual el orden molecular dentro del gránulo de almidón colapsa. Recientemente los estudios de Baks (2007) y de Habeych (2009) han propuesto un modelo matemático y teórico para explicar el comportamiento de la gelatinización del almidón. En estos estudios se hace referencia al almidón como un polímero que cumple con la ecuación de Flory para los polímeros en soluciones [10, 11].

En Latinoamérica se han realizado investigaciones relacionada con el almidón de maíz procesado en México, con base en el comportamiento de las harinas de maíz provenientes del maíz tratado con procedimientos termoalcalinos [12]. Actualmente estos estudios se han enfocado en cómo los iones de calcio ingresan al grano de maíz en un proceso de difusión [13]. En Colombia se han desarrollado estudios teóricos [14] y experimentales [15] sobre el comportamiento térmico del almidón en harinas de maíz, y cómo afectan los procesos de cocción y preparación de la harina al gránulo de almidón.

Este trabajo se enfocó al estudio de la gelatinización del almidón de maíz usando una muestra de almidón no modificado (Sigma Aldrich, código CAS: 9005-25-8). La transición de gelatinización fue observada por medio de calorimetría diferencial de barrido DSC. Fue posible evaluar cómo se afecta la gelatinización del almidón con la cantidad de agua en la solución y cómo influye la velocidad de calentamiento en el proceso de la transición. Al respecto se encuentran varios reportes, los cuales dejan a un lado la preponderancia de factores extrínsecos en el proceso. El interés de este trabajo fue encontrar resultados que corroboren la influencia de los parámetros extrínsecos para la gelatinización del almidón haciendo énfasis en el porcentaje de agua en la solución y la velocidad de calentamiento en los experimentos de calorimetría diferencial de barrido.

2 Metodología experimental

Para el estudio se utilizó un calorímetro diferencial de barrido, DSC Q100 TA Instruments, cuya sensibilidad es de $0,2\mu\text{W}$ y la precisión en temperatura es de $\pm 0,05^\circ\text{C}$, calibrado previamente con un estándar de indio. Se utilizó una atmósfera de nitrógeno (grado 5,0 analítico), con un flujo controlado de 50

mL/min. Se realizaron rampas estándar DSC para un rango desde 25 hasta 100°C. Las muestras fueron preparadas en cápsulas herméticas de aluminio mezclando directamente en la cápsula la masa de almidón previamente calculada en una balanza Kern 770 con una precisión de $\pm 0,1$ mg; y para obtener los porcentajes de humedad de 60, 65, 70, 75 y 80 % (relación peso a peso, p/p) se agregó agua desionizada medida con una microjeringa. La masa total de la muestra fue de $10,00 \pm 0,50$ mg. Una vez preparada la solución, se dejó reposar durante 30 minutos para homogeneizar la mezcla. Se utilizó una cápsula vacía de aluminio como referencia. Se llevaron a cabo dos experimentos. Primero: rampas con velocidad de calentamiento fija (2, 5, y 10°C/min) y niveles de humedad variable (60, 65, 70, 75 y 80 %). Segundo: rampas manteniendo fijo el nivel de humedad en 80 % (p/p) y variando la velocidad de calentamiento en 2, 5, 7, 10 y 15°C/min. A partir de los termogramas obtenidos se midieron la temperatura del pico (T_p) y la entalpía de gelatinización (ΔH_g).

3 Resultados

Las figuras 1, 2 y 3 muestran las curvas DSC obtenidas para el primer experimento al variar el grado de humedad de las muestras. En todas las muestras se presenta un único pico endotérmico que identifica la transición de gelatinización del almidón, donde el área bajo la curva permite hallar la entalpía de la transición. La temperatura inicial del pico identifica el inicio del hinchamiento del gránulo por la entrada de agua, presumiblemente en las estructuras amorfas [2, 3, 4]. El proceso se extiende hasta cierta temperatura final que depende del grado de humedad. Los resultados indican que la gelatinización ocurre en un rango angosto de temperatura, para altos niveles de humedad, lo cual implica que la fusión de los cristales asociados con la gelatinización ocurre en un proceso simultáneo, mientras que para limitado porcentaje de humedad, el hinchamiento inicia primero en los gránulos de menor tamaño reduciendo la disponibilidad de agua para los gránulos de mayor tamaño, retardando la finalización del proceso [2, 3, 4].

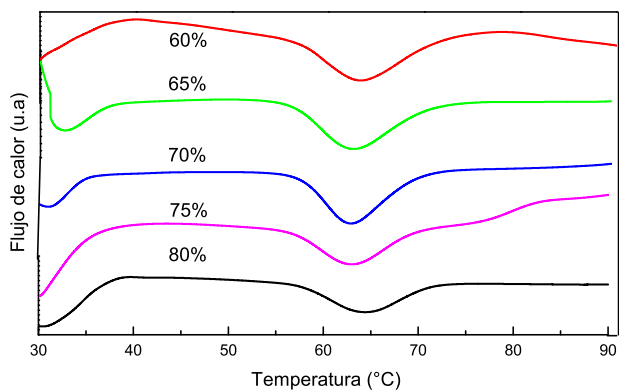


Figura 1: termograma DSC del almidón analizado con humedad variable a velocidad de 2°C/min

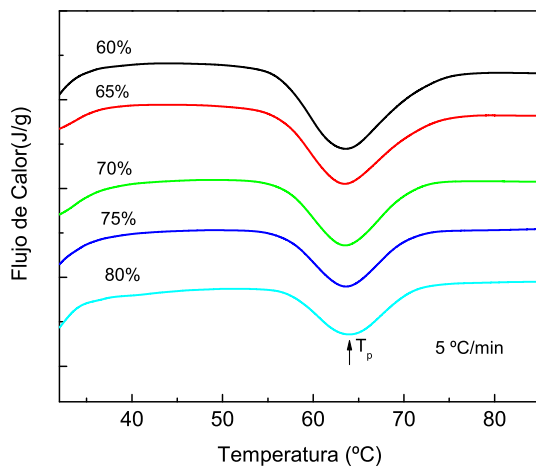


Figura 2: termograma DSC del almidón analizado con humedad variable a velocidad de 5°C/min

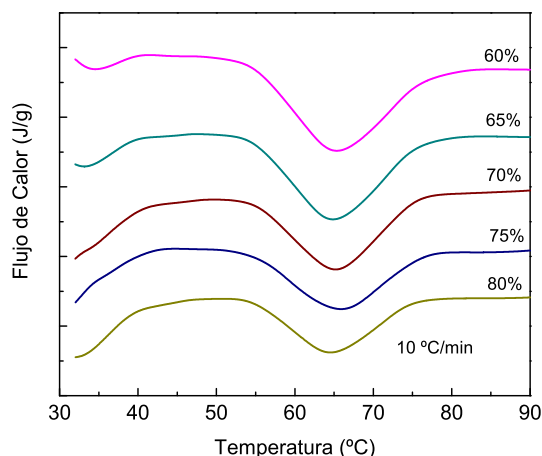


Figura 3: termograma DSC del almidón analizado con humedad variable a velocidad de 10°C/min

Los parámetros medidos (entalpía ΔH_g y temperatura de pico T_p), para las tres velocidades de calentamiento usadas se indican en las figuras 4 y 5.

La entalpía de gelatinización disminuye al aumentar la humedad de la muestra, sin embargo, esta variación depende de la rapidez de calentamiento (figura 4). Las entalpías de gelatinización reportadas de almidones nativos están generalmente en el rango de 5–20 J/g [9], lo cual indica que la muestra estudiada ha sido modificada desde su extracción. Los resultados de la temperatura pico T_p de gelatinización dados en la figura 5, muestran que el contenido de humedad no afecta significativamente este parámetro, ya que para una velocidad de calentamiento dado la variación no es mayor a 1°C y no se presenta una tendencia de variación con relación a la cantidad de agua utilizada. Las pequeñas variaciones en la T_p , con relación a la humedad, pueden ser atribuidas a las heterogeneidades de la muestra y son más visibles cuando la observación se hace a mayor velocidad de calentamiento donde no hay tiempo suficiente para la distribución homogénea del calor en todo el volumen de la muestra.

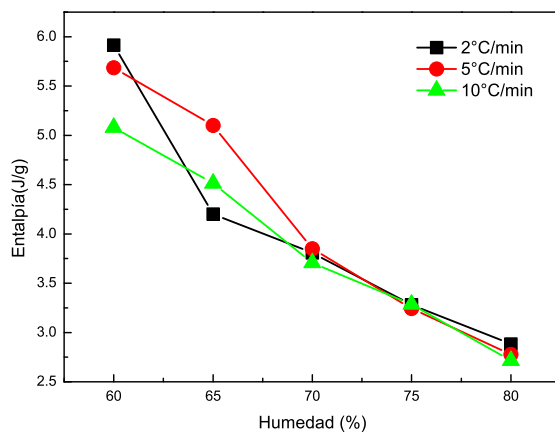


Figura 4: entalpía de gelatinización en función de % de humedad para velocidad de 5 y 10°C/min

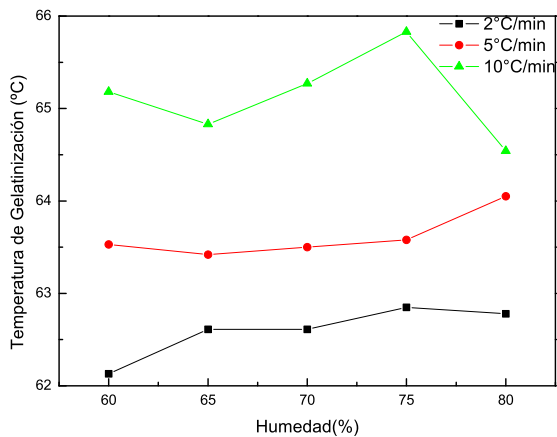


Figura 5: variación de la temperatura pico de gelatinización en función de % de humedad

Los resultados concuerdan con los resultados obtenidos por Donovan [16], cuando el almidón es calentado en exceso de humedad, los cristalitas son estabilizados y funden cooperativamente como un resultado de las tensiones ejercidas desde las regiones amorfas adyacentes, las cuales están completamente hidratadas e hinchadas. Se observa un pico endotérmico de gelatinización bien definido para un rango de temperatura ΔT en el proceso menor (80 % de humedad en este caso). Cuando el agua es limitada, sólo parte de los cristales se desestabilizan con este mecanismo mientras los gránulos restantes funden posteriormente a mayores temperaturas lo cual da origen a un segundo pico endotérmico. Para los niveles de humedad usados en este análisis, solamente fue visible un pico endotérmico y el efecto de la reducción del contenido de agua se refleja en el ensanchamiento del rango ΔT de la transición.

En la figura 6 se observan los termogramas resultado del calentamiento del almidón en solución con agua a 80 % p/p, realizado a distintas velocidades de calentamiento. Los valores medidos a partir de las curvas DSC (figura 7), permiten observar que la gelatinización del almidón es un proceso cinético, que refleja una condición de no-equilibrio en la transición. Sin embargo, si el calentamiento es lento, la entalpía se mantiene aproximadamente estable, lo cual indica que la transición se aproxima a la condición de equilibrio [17, 18].

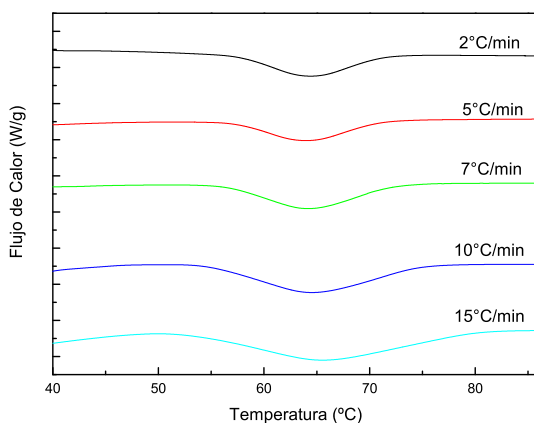


Figura 6: termograma DSC del almidón analizado con humedad de 80 % a distintas velocidades

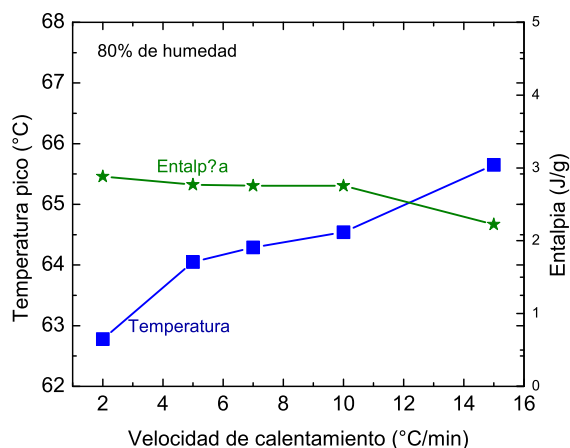


Figura 7: variación de entalpía y temperatura de pico al variar la velocidad de calentamiento

4 Conclusiones

La cantidad de agua afecta el proceso de gelatinización del almidón, pero su influencia se ve menos marcada cuando la velocidad de calentamiento es menor, pues se permite la aproximación hacia el equilibrio. Los resultados encontrados permiten deducir que si el proceso de gelatinización se quiere observar minimizando efectos extrínsecos como velocidad de calentamiento y contenido de humedad. Desde el punto de vista científico y tecnológico es recomendable estudiarlo a bajas velocidades de calentamiento y alto contenido de humedad según se demuestra en los resultados obtenidos de este estudio.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dirección de Investigaciones de la Universidad Nacional de Manizales (DIMA) por su apoyo a la investigación.

Referencias

- [1] C. R. Sullivan, A. Corona and J. E. Rolling. *Chromatographic technologies for macromolecular starch characterization*. In *Developments in Carbohydrate Chemistry*, ISBN 0-913250-76-7. American Association of Cereal Chemists (AACC), St. Paul, USA, 193-238 (1992). Referenciado en 131
- [2] T. Galliard. *Starch: Properties and Potential*, ISBN 0-471-91326-X. John Wiley & Sons, 1987. Referenciado en 132, 134
- [3] Kawaljit Singh Sandhu and Narpinder Singh. *Some Properties of Corn Starches II: physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties*. *Food Chemistry*, ISSN 0308-8146, **101**(4), 1499-1507 (2007). Referenciado en 132, 134
- [4] C. G. Biliaderis. *Structures and Phase Transitions of Starch in Food Systems*. *Food Technology*, ISSN 0015-6639, **46**(6), 98-109 (1992). Referenciado en 132, 134
- [5] Qiang Liu and Donald B. Thompson. *Effects of moisture content and different gelatinization heating temperatures on retrogradation of waxy-type maize starches*. *Carbohydrate Research*, ISSN 0008-6215, **314**(3-4), 221-235 (1998). Referenciado en 132
- [6] James Mark, Kia Ngai, William Graessley, Leo Mandelkern, Edward Samulski, Jack Koenig and George Wignall. *Physical Properties of Polymers*, 3 edition, ISBN 9780521530187. Cambridge University Press, 2004. Referenciado en 132
- [7] Y. Roos and M. Karel. Applying state diagrams to food processing and development. *Food technology*, ISSN 0015-6639, **45**(12), 68-71 (1991). Referenciado en 132
- [8] R. Parker and S. G. Ring. *Aspects of the physical chemistry of Starch*. *Journal of Cereal Science*, ISSN 0733-5210, **34**(1), 1-17 (2001). Referenciado en 132
- [9] James N. BeMiller and Roy L. Whistler. *Starch - Chemistry and Technology*, third Edition, ISBN 9780127462752. Academic Press, 2009. Referenciado en 132, 136
- [10] Tim Baks, Ikenna S. Ngene, Jeroen J. G. Van Soest, Anja E. M. Janssen and Remko Boom. *Comparison of Method to Determinate the Degree of Gelatinization for Both High and Low Starch Concentrations*. *Carbohydrate polymers*, ISSN 0144-8617, **67**(4), 481-490 (2007). Referenciado en 133

- [11] Edwin Habeych, Xiaojing Guo, Jeroen van Soest, Atze Jan van der Goot and Remko Boom. *On the applicability of Flory-Huggins theory to ternary starch-water-solute systems*. Carbohydrate polymers, ISSN 0144-8617, **77**(4), 703-712 (2009). Referenciado en 133
- [12] M. E. Rodríguez, M. Yáñez-Limón, J. J. Alvarado-Gil, H. Vargas, F. Sánchez-Sinencio, J. D. C. Figueroa, F. Martínez-Bustos, J. L. Martínez-Montes, J. González-Hernández, M. D. Silva and L. C. M. Miranda. *Influence of the Structural Changes During Alkaline Cooking on the Thermal, Rheological, and Dielectric Properties of Corn Tortillas*. Cereal Chemistry, ISSN 0009-0352, **73**(5), 593-600 (1996). Referenciado en 133
- [13] Isela Rojas-Molina, Elsa Gutiérrez-Cortez, Alin Palacios-Fonseca, Leticia Baños, J. L. Pons-Hernández, S. H. Guzmán-Maldonado, P. Pineda-Gómez and M. E. Rodríguez. *Study of Structural and Thermal Changes in Endosperm of Quality Protein Maize During Traditional Nixtamalization Process*. Cereal Chemistry, ISSN 0009-0352, **84**(4), 304-312 (2007). Referenciado en 133
- [14] A. Sandoval Aldana, E. Rodríguez Sandoval y A. Fernández Quintero. *Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido para la caracterización de las modificaciones térmicas de almidón*. DYNA, ISSN 0012-7353, **72**(146), 45-53 (2005). Referenciado en 133
- [15] D. F. Coral, P. Pineda-Gómez, A. Rosales-Rivera and M. E. Rodríguez-García. *Determination of the gelatinization temperature of starch presented in maize flours*. Journal of Physics: Conference Series, ISSN 1742-6588, **167**(1), 1-5 (2009). Referenciado en 133
- [16] J. W. Donovan and C. J. Mapes. *Multiple Phase Transitions of Starches and Nāgeli Amylodextrins*. Starch, ISSN 0038-9056, **32**(6), 190-193 (1980). Referenciado en 138
- [17] Toshiko Shiotsubo and Katsutada Takahashi. *Differential Thermal Analysis of Potato Starch Gelatinization*. Agricultural and Biological Chemistry, ISSN 0002-1369, **48**(1), 9-17 (1984). Referenciado en 138
- [18] Wajira S. Ratnayake and David S. Jackson. *A new insight into the gelatinization process of native starches*. Carbohydrate Polymers, ISSN 0144-8617, **67**(4), 511-529 (2007). Referenciado en 138