



Universidad del Papaloapan

Terra uberrima, mens aperta.

Bou Lo-tama, chí jí jú

Campus Tuxtepec

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Estudio del efecto de la molienda mecánica de alta energía sobre las propiedades del almidón de papa y maíz

T E S I S
PARA OBTENER EL GRADO DE:

Maestra en Ciencias Químicas

PRESENTA

Michell Urzúa Valenzuela

Director: Dr. Erick Adrián Juárez Arellano

Co-director: Dra. Ana Karin Navarro Martínez



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS

OFICIO	DEP/2018/MCQ/052
ASUNTO	Revisión de tesis

San Juan Bautista Tuxtepec, Oax., a 12 de noviembre de 2018

C. MICHELL URZÚA VALENZUELA
ESTUDIANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS
UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

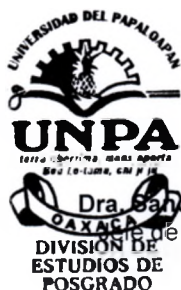
Por este medio le informo que el jurado de su examen para obtener el grado de Maestría en Ciencias Químicas estará integrado por los siguientes investigadores.

Dr. Aurelio Ramírez Hernández	UNPA	Presidente
Dr. Alejandro Aparicio Saguilán	UNPA	Vocal
Dr. Andrés Aguirre Cruz	UNPA	Secretario
Dr. Mario Valera Zaragoza	UNPA	1er Suplente
Dra. Rubí G. Utrilla Coello	UNPA	2do Suplente

Sin más por el momento, le envío saludos cordiales.

Atentamente

terra uberrima, mens aperta
Beu Lo-tama, chi ji jú



Sandra
Dra. Sandra T. del Moral Ventura
Jefe de la División de Estudios
de Posgrado

Hector
M. en C. Héctor López
Vice-rector Académico
Vo. Bo.



**VICE-RECTORIA
ACADEMICA**

C.c.p. Dr. Erick Adrián Juárez Arellano, Dra. Ana Karin Navarro Martínez – Director y Co-director de tesis
C.c.p. L. P. Yesenia Barrientos Arenal – Jefe de Servicios Escolares.
C.c.p. Archivo

CAMPUS TUXTEPEC
C. Circuito central No. 200, Col. Parque Industrial.
C.P. 38301, Tuxtepec, Oax.
Tel. 01(287)8759240

www.unpa.edu.mx

CAMPUS LOMA BONITA
Av. Ferrocarril S/N, Ciudad universitaria.
C.P. 68400, Loma Bonita, Oax.
Tel. 01(281)8729230



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

OFICIO	DEP/2018/116
ASUNTO	Autorización de impresión de tesis

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, México a 12 de noviembre de 2018

L. P. YESENIA BARRIENTOS ARENAL
JEFA DE SERVICIOS ESCOLARES
UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

Sirva la presente para informarle que el jurado del examen para obtener el grado de Maestro(a) en Ciencias Químicas de **C. Michell Urzúa Valenzuela**, matrícula **16130007**, ha autorizado la impresión del manuscrito que lleva por título "**Estudio del efecto de la molienda mecánica de alta energía sobre las propiedades del almidón de papa y maíz**" para su posterior presentación y defensa por parte del sustentante.

De antemano agradezco su atención, sin más que agregar, quedo a sus órdenes.

Atentamente

terra uberrima, mens aperta
Bou Lo-tama, chí ji jú

Dra. Sandra T. del Moral Ventura
Jefe de la División de Estudios de Posgrado



C.c.p. C. Michell Urzúa Valenzuela
C.c.p. Archivo

CAMPUS TUXTEPEC
C. Circuito central No. 200, Col. Parque Industrial.
C.P. 38301, Tuxtepec, Oax.
Tel. 01(287)8759240

www.unpa.edu.mx

CAMPUS LOMA BONITA
Av. Ferrocarril S/N, Ciudad universitaria.
C.P. 68400, Loma Bonita, Oax.
Tel. 01(281)8729230

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad del Papaloapan por las facilidades brindadas por el personal y en el uso de los equipos del LINAN-Tuxtepec, para el desarrollo de este proyecto.

Se agradece CONACYT por la beca otorgada 616230, además de la beca de apoyos complementarios para mujeres indígenas en su modalidad de apoyo **1** y **2**.

A la Dra. Rubí G. Utrilla Coello por la donación del almidón de maíz comercial.

AGRADECIMIENTOS

*“Siempre llegas al lugar donde vas,
alejándote del lugar de donde vienes”*

Perry, 2018

A mis padres **Plutarco** y **Mercedes** por siempre estar conmigo y apoyarme en todas mis decisiones, gracias por todo.

A mis hermanas **Dafne**, **Grecia** y **Hannia** que, aunque ya no estemos tanto tiempo juntas siempre estaremos ahí la una para la otra.

A mi director de tesis el Dr. **Erick A. Juárez** por permitirme formar parte de su grupo de trabajo y explicarme las cosas con calma y sin desesperarse (creo), gracias por todo jefe. Así como a mi co-director la Dra. **Ana Karin Navarro**.

A **Miguel A. Peña** por todos los consejos, ánimos y apoyo que siempre me inspiran a seguir adelante.

Muchas gracias a mi comité tutorial que durante estos dos años se tomaron el tiempo de leer mi trabajo. Gracias al Dr. **Mario Valera** por toda la disponibilidad, regaños, clases, consejos y esas largas charlas divertidas. A la Dra. **Rubí G. Utrilla** por exigirme a lo largo de estos años y enseñarme lo mucho que puedo lograr, así como los muy buenos consejos. Al Dr. **Adolfo López** por la ayuda para poder controlar mis nervios.

A mis sinodales finales el Dr. **Aurelio Ramírez**, Dr. **Alejandro Aparicio** y Dr. **Andrés Aguirre** por sus observaciones y su tiempo para la revisión de este trabajo.

A los doctores que me dieron clases: Dr. **Omar Viñas** por los regaños y risas que siempre tuvo para mí. Dr. **Aurelio Ramírez** por toda su paciencia en las explicaciones.

A mis “compañeritos” de generación en Ciencias Químicas, a **Bren**, **Yun**, **Yure**, **Ed**, **Tere** y **Karen** por todos los momentos que hemos pasado juntos, la desorganización (digo organización) y las buenas críticas que me dieron.

A la chikibanda que, aunque ya no salimos tanto como antes, siempre están presentes para lo que se ofrezca **Cris**, **Erick (Manzanuki)**, **Misa**, **Alancito**, **Guadalupe**, **Dany** y **Alain**. A **Liz** por todas esas pláticas, la ayuda en el lab y jalones de orejas. A las gordas **Perla** y **Gore** que siempre están para escucharme.

A la Universidad del Papaloapan por permitirme usar sus instalaciones y brindarme siempre todo lo necesario para realizar este trabajo. Al laboratorio de Química Inorgánica, a las químicas **Lety**, **Betty** y **Fany**. Así como a todo el personal de servicios escolares que nunca me negaron nada, a **Bere**, **Fer**, **Lis**, **Blanquita** y **Diana**.

¡Muchísimas gracias a todos!

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	ANTECEDENTES	3
2.1.	Molienda mecánica de alta energía	3
2.1.1.	Molino planetario de bolas	3
2.2.	Secado de fuentes botánicas (deshidratado)	5
2.3.	Harinas	5
2.4.	Almidón	6
2.4.1.	Composición del almidón	7
2.4.2.	Amilosa	8
2.4.3.	Amilopectina	8
2.4.4.	Usos del almidón	9
2.4.5.	Almidón modificado	10
2.4.6.	Modificación química	10
2.4.7.	Métodos enzimáticos	11
2.4.8.	Métodos físicos	11
2.5.	Materia prima	12
2.5.1.	Almidón de papa	12
2.5.2.	Almidón de maíz	12
3.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	14
4.	JUSTIFICACIÓN	15
5.	HIPÓTESIS	16
6.	OBJETIVOS	17
6.1.	Objetivo general	17
6.2.	Objetivos específicos	17
7.	METODOLOGÍA	18
7.1.	Obtención de materias primas	18
7.2.	Molienda mecánica de alta energía	18
7.3.	Caracterización fisicoquímica	19
7.3.1.	Determinación de humedad	19
7.3.2.	Concentración de azúcares reductores	19
7.3.3.	Índice de solubilidad en agua y poder de hinchamiento	19
7.3.4.	Perfil de formación de pasta	20
7.4.	Caracterización morfológica	20
7.4.1.	Microscopía electrónica de barrido	20
7.5.	Caracterización estructural	20
7.5.1.	Difracción de rayos X	20
7.5.2.	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	20
7.5.3.	Análisis reológico	21
8.	RESULTADOS	22
9.	PROPUESTA DE MODELO	91
10.	CONCLUSIONES	95

11.	PERSPECTIVAS DE TRABAJO	96
12.	REFERENCIAS	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Mecanismo de acción del molino planetario de bolas.....	4
Figura 2.	Estructura química de la amilosa.....	8
Figura 3.	Estructura química de la amilopectina.....	9
Figura 4.	Diagrama de flujo de trabajo experimental.....	18
Figura 5.	Concentración de azúcares reductores de almidón de papa antes y después de molienda mecánica de alta energía con nitruro de silicio, acero inoxidable y carburo de tungsteno	23
Figura 6.	Concentración de azúcares reductores de papa deshidratada después de molienda mecánica de alta energía con acero inoxidable	25
Figura 7.	Concentración de azúcares reductores de almidón de maíz comercial a diferentes tiempos de molienda con nitruro de silicio, acero inoxidable y carburo de tungsteno	26
Figura 8.	Concentración de azúcares reductores de almidón de maíz waxy a diferentes tiempos de molienda con acero inoxidable y carburo de tungsteno.....	27
Figura 9.	Índice de solubilidad y perfil de hinchamiento de almidón de papa antes y después de molienda con nitruro de silicio a diferentes tiempos.	30
Figura 10.	Índice de solubilidad y perfil de hinchamiento de almidón de papa antes y después de molienda con acero inoxidable a diferentes tiempos.	31
Figura 11.	Índice de solubilidad y perfil de hinchamiento de papa deshidratada antes y después de molienda con acero inoxidable a diferentes tiempos.....	32
Figura 12.	Índice de solubilidad y perfil de hinchamiento de almidón de maíz comercial antes y después de molienda con nitruro de silicio a diferentes tiempos.	33
Figura 13.	Índice de solubilidad y perfil de hinchamiento de almidón de maíz comercial antes y después de molienda con acero inoxidable a diferentes tiempos.	33
Figura 14.	Perfiles de viscosidad de almidón de papa y papa deshidratada sin molienda mecánica de alta energía.....	35
Figura 15.	Perfiles de viscosidad de almidón de papa después de molienda mecánica de alta energía con nitruro de silicio, acero inoxidable y carburo de tungsteno	37
Figura 16.	Perfiles de viscosidad de papa deshidratada después de molienda mecánica de alta energía	39
Figura 17.	Perfiles de viscosidad de amilopectina de maíz, almidón de maíz comercial y almidón de maíz waxy.....	41
Figura 18.	Perfiles de viscosidad de almidón de maíz comercial antes y después de molienda mecánica de alta energía con nitruro de silicio, acero inoxidable y carburo de tungsteno...	43
Figura 19.	Perfiles de viscosidad de almidón de maíz waxy antes y después de molienda mecánica de alta energía con acero inoxidable y carburo de tungsteno.....	44
Figura 20.	Microscopia electrónica de barrido de almidón de papa antes y después de molienda mecánica de alta energía con nitruro de silicio a diferentes tiempos.....	46
Figura 21.	Microscopia electrónica de barrido de almidón de papa antes y después de molienda mecánica de alta energía con acero inoxidable a diferentes tiempos.....	47
Figura 22.	Microscopia electrónica de barrido de almidón de papa con 5 min des de molienda mecánica de alta energía con carburo de tungsteno	48

Figura 23. Microscopia electrónica de barrido de papa deshidratada antes y después de molienda mecánica de alta energía con acero inoxidable a diferentes tiempos.....	49
Figura 24. Microscopia electrónica de barrido de almidón de maíz comercial antes y después de molienda mecánica de alta energía durante 2.5 min con nitruro de silicio y 5 min con acero inoxidable.....	50
Figura 25. Microscopia electrónica de barrido de almidón de maíz waxy antes y después de 5 min con acero inoxidable.....	51
Figura 26. Patrones de difracción de rayos X de amilopectina de papa, almidón de papa y papa deshidrata; estructura cristalina tipo B.....	52
Figura 27. Patrones de difracción de rayos X de almidón de papa después de molienda mecánica de alta energía con nitruro de silicio, acero inoxidable y carburo de tungsteno...	53
Figura 28. Patrones de difracción de rayos X de papa deshidratada a diferentes tiempos de molienda mecánica de alta energía.....	54
Figura 29. Patrones de difracción de rayos X de amilopectina de maíz, almidón de maíz comercial y almidón de maíz waxy; y estructura cristalina tipo A.....	55
Figura 30. Patrones de difracción de rayos X de almidón de maíz comercial después de molienda mecánica de alta energía con nitruro de silicio, acero inoxidable y carburo de tungsteno.....	55
Figura 31. Patrones de difracción de rayos X de almidón de maíz waxy después de molienda mecánica de alta energía con acero inoxidable y carburo de tungsteno.....	56
Figura 32. Espectros infrarrojos con transformada de Fourier de amilopectina de papa, almidón de papa y papa deshidratada.....	57
Figura 33. Espectros de infrarrojo de muestras de almidón de papa después de molienda mecánica de alta energía con nitruro de silicio, acero inoxidable y carburo de tungsteno...	58
Figura 34. Espectros de infrarrojo de papa deshidratada después de molienda mecánica de alta energía con acero inoxidable.....	59
Figura 35. Espectros infrarrojos con transformada de Fourier de amilopectina de maíz, almidón de maíz comercial y almidón de maíz waxy.....	60
Figura 36. Espectros de infrarrojo de muestras de almidón de maíz comercial después de molienda mecánica de alta energía con nitruro de silicio, acero inoxidable y carburo de tungsteno.....	61
Figura 37. Espectros de infrarrojo de muestras de almidón de maíz waxy después de molienda mecánica de alta energía con acero inoxidable y carburo de tungsteno.....	62
Figura 38. Perfil de viscosidad contra velocidad de cizalla de almidón de papa antes y después de molienda con nitruro de silicio, acero inoxidable y carburo de tungsteno.....	63
Figura 39. Perfil de viscosidad contra velocidad de cizalla de papa deshidratada antes y después de molienda con acero inoxidable.....	66
Figura 40. Perfil de viscosidad contra velocidad de cizalla de almidón de maíz comercial después de molienda con nitruro de silicio, acero inoxidable y carburo de tungsteno.....	68
Figura 41. Perfil de viscosidad contra velocidad de cizalla de almidón de maíz waxy antes y después de molienda con acero inoxidable y carburo de tungsteno.....	69
Figura 42. Barrido de amplitud de deformación de almidón de papa antes y después de molienda con nitruro de silicio, acero inoxidable y carburo de tungsteno.....	73
Figura 43. Barrido de frecuencia de almidón de papa antes y después de molienda con nitruro de silicio, acero inoxidable y carburo de tungsteno.....	75
Figura 44. Dependencia del ángulo de pérdida de almidón de papa antes y después de molienda con nitruro de silicio, acero inoxidable y carburo de tungsteno.....	77

Figura 45. Viscosidad compleja de almidón de papa antes y después de molienda con nitruro de silicio, acero inoxidable y carburo de tungsteno	78
Figura 46. Barrido de amplitud de deformación de papa deshidratada antes y después de molienda con acero inoxidable.....	79
Figura 47. Barrido de frecuencia de papa deshidratada antes y después de molienda con acero inoxidable	80
Figura 48. Dependencia del ángulo de pérdida de papa deshidratada antes y después de molienda con acero inoxidable.....	81
Figura 49. Viscosidad compleja de papa deshidratada antes y después de molienda con acero inoxidable.....	82
Figura 50. Barrido de amplitud de deformación de almidón de maíz comercial antes y después de molienda con nitruro de silicio, acero inoxidable y carburo de tungsteno	83
Figura 51. Barrido de amplitud de deformación de almidón de maíz waxy antes y después de molienda con acero inoxidable y carburo de tungsteno.....	84
Figura 52. Barrido de frecuencia de almidón de maíz comercial antes y después de molienda con nitruro de silicio, acero inoxidable y carburo de tungsteno.	85
Figura 53. Barrido de frecuencia de almidón de maíz waxy antes y después de molienda con acero inoxidable y carburo de tungsteno.	86
Figura 54. Dependencia del ángulo de pérdida de almidón de maíz comercial antes y después de molienda con nitruro de silicio, acero inoxidable y carburo de tungsteno.....	87
Figura 55. Dependencia del ángulo de pérdida de almidón de almidón de maíz waxy antes y después de molienda con acero inoxidable y carburo de tungsteno.....	88
Figura 56. Viscosidad compleja de almidón de maíz comercial antes y después de molienda con nitruro de silicio, acero inoxidable y carburo de tungsteno	89
Figura 57. Viscosidad compleja de almidón de maíz waxy antes y después de molienda con acero inoxidable y carburo de tungsteno	90
Figura 58. Cromatograma de almidón de papa sin molienda y almidón de papa con 40 min de molienda con carburo de tungsteno	91
Figura 59. Cromatograma de almidón de maíz comercial y estándares hidrólisis enzimática.	92
Figura 60. Modelo propuesto como posible mecanismo de modificación de almidón después de molienda.	93
Figura 61. Modelo propuesto como posible mecanismo de modificación de sustratos completos después de molienda	94

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Contenido de humedad de muestras de almidón de papa, papa deshidratada, almidón de maíz comercial y almidón de maíz waxy	22
Tabla 2. Viscosidades de gelatinización y retrogradación de almidón de papa y papa deshidratada antes y después de molienda.....	40
Tabla 3. Parámetros de ley de la potencia por el modelo de Ostwald-de Waele para almidón de papa con diferentes tiempos y materiales de molienda.....	65
Tabla 4. Parámetros de ley de la potencia por el modelo de Ostwald-de Waele para papa deshidratada con diferentes tiempos de molienda.....	67
Tabla 5. Parámetros de ley de la potencia por el modelo de Ostwald-de Waele para almidón de maíz comercial y waxy con diferentes tiempos de molienda.....	71

ABREVIATURAS

AMC	Almidón de maíz comercial
AMW	Almidón de maíz waxy
AP	Almidón de papa
DNS	Ácido dinitrosalisílico
DRX	Difracción de rayos X
G'	Módulo de almacenamiento
G''	Módulo de pérdida
kV	Kilo voltios
mA	Miliamperios
min	Minuto (s)
η^*	Viscosidad compleja
PD	Papa deshidratada
PH	Perfil de hinchamiento
p/v	Peso/Volumen
rpm	Revoluciones por minuto
%S	Porcentaje solubilidad
SD	Desviación estándar
Si₃N₄	Nitruro de silicio
Tan δ	Ángulo de desfaseamiento
μL	Microlitros
WC	Carburo de tungsteno
\emptyset	Diámetro

RESUMEN

El almidón es un polisacárido con múltiples usos en la industria, dado que puede ser utilizado como un producto alimentario hasta como en la formación de encapsulados farmacéuticos. No obstante, su aplicación en forma nativa presenta desventajas principalmente en sus propiedades funcionales. Es por esto que se requiere efectuar alteraciones a nivel estructural para generarle mayor valor agregado. En este trabajo se utiliza a la molienda mecánica de alta energía como un método de modificación de almidones de papa y de maíz, en esta técnica se pueden variar las condiciones de molienda para obtener una amplia gama de posibilidades. Los resultados mostraron que las densidades de los materiales de molienda están estrechamente relacionadas con la energía proporcionada y con el daño a nivel estructural de los almidones estudiados. Se observó un aumento significativo en la concentración de azúcares reductores en almidón de papa (1.5 veces), papa deshidratada (5.6 veces) y en almidón de maíz comercial (3.1 veces). Las muestras sin molienda tuvieron poca solubilidad en agua a temperatura ambiente ($\leq 10\%$) mientras que después de los diferentes tiempos de modificación incrementa hasta un 30 %, causando este mismo comportamiento en las otras temperaturas. En el análisis de formación de pasta después de la molienda las viscosidades disminuyen principalmente en la etapa de gelatinización, la cual al aumentar los tiempos de molienda tiende a recorrerse a menores temperaturas. El estudio morfológico demostró que durante la molienda los almidones tanto de papa como de maíz tienden a aglomerarse, mientras que en la papa deshidratada los gránulos son liberados del parénquima que los rodea, seguido de modificación y aglomeración del almidón. Se observa una disminución en la cristalinidad relativa durante la molienda, así como la tendencia gelatinización-gelificación en todos los casos los productos de molienda se comportan como fluidos del tipo no newtonianos con carácter reofluidizante y clasificados como materiales diluidos. Por lo tanto, con la molienda mecánica de alta energía es posible modificar, y con ello, ampliar las aplicaciones en diferentes áreas industriales de los almidones de distintas fuentes botánicas.

ABSTRACT

Starch is a polysaccharide with several uses in the industry. It can be employed as a food product, even in the making of pharmaceutical encapsulations. However, its native form of the starch give has disadvantages in application, mainly for the functional properties. For that reason, it is necessary to make modifications at the structural level to generate greater added value. In this work, was used the high-energy mechanical grinding as a method of modifying potato and corn starches, in this method is possibly make different grinding conditions to obtain a wide range of possibilities. The results showed that the densities of the grinding material are closely related to the energy provided and to the structural damage of the starches. These conditions carried out to a significant increase in the reducing sugars concentration from potato starch (1.5 times), dehydrated potatoes (5.6 times) and in commercial corn starch (3.1 times), respectability. The solubility of samples without grinding were lesser at room temperature ($\leq 10\%$) than after to different modification times, which increased up to 30%, causing this same behavior in the other temperatures. In the pasting analysis after grinding was observe the viscosities decreased mainly in the gelatinization stage, which, while when increasing the grinding times, the temperatures tend to be the lower. The morphological study showed that, behind to grinding the starches of potatoes and corn, these tend to agglomerate while in dehydrated potatoes the granules were release from the surrounding parenchyma, followed by modification and agglomeration of the starch. A decrease in the relative crystallinity during grinding was observed, as well as the gelatinization-gelling tendency. In all cases, the grinding products behave as non-Newtonian like fluids with a re-fluidating character and classified like diluted materials. Altogether with high-energy mechanical grinding it is possible to modify of starch, and with this, spread out the starch applications to different industrial areas, employed different botanical sources.

1. INTRODUCCIÓN

La molienda mecánica de alta energía es un proceso mecanoquímico, el cual implica la transformación fisicoquímica de la muestra por el suministro de energía generada por las colisiones entre la muestra, las bolas y el tazón (Wieczorek-Ciurowa and Gamrat, 2007). La molienda mecánica de alta energía tiene múltiples usos a nivel industrial, principalmente en aeroespacial (para la implementación de aleaciones más resistentes) (Sopicka-lizer, 2010b), síntesis de nanopartículas, así como la fabricación de cocristales farmacéuticos (Friščić *et al.*, 2013).

Entre los usos más recientes de la molienda mecánica de alta energía se encuentra la producción de harinas o la modificación de almidón (Huang *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2010). La molienda mecánica es un método físico que causa daños en la estructura granular provocando disminución de la cristalinidad y la viscosidad, así como el aumento en la solubilidad y poder de hinchamiento, entre otros (Huang *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2014; Tan *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2010). Sin embargo, aún no se tiene totalmente claro cuáles son los mecanismos que gobiernan el proceso o que tanto influyen los componentes del almidón en la modificación (Li *et al.*, 2014). Se ha observado que la constitución y tratamientos previos de la muestra son fundamentales para la transformación del almidón (Li *et al.*, 2014; Loubes and Tolaba, 2014; Zhang *et al.*, 2010).

El almidón es un polisacárido natural que constituye una fracción importante de un gran número de plantas, tiene propiedades fisicoquímicas de gran valor comercial, las cuales se ven determinadas por su estructura, su cristalinidad relativa, la relación de amilosa/amilopectina, la morfología superficial y los diámetros del gránulo (Singh *et al.*, 2007; Zhu, 2014). Sin embargo, los almidones nativos o sin modificar tienen aplicaciones limitadas puesto que poseen baja resistencia a los esfuerzos de corte, poca estabilidad térmica, susceptibilidad a la retrogradación, entre otras (Huang *et al.*, 2008; Tan *et al.*, 2015). Es por esto que la modificación de la estructura de los almidones ha mejorado sus propiedades funcionales y por lo tanto sus aplicaciones.

Para obtener propiedades específicas en el almidón es necesario propiciar cierto grado de modificación; para ello se han utilizado diversos métodos que se pueden agrupar en: químicos, físicos y enzimáticos (Rivas-González, 2012; Tan *et al.*, 2015; Zhu, 2014). La

modificación química implica la introducción de grupos funcionales en la molécula del almidón (Singh *et al.*, 2007). Los procesos físicos involucran fuerzas externas para la modificación de las propiedades. Las técnicas enzimáticas son métodos específicos ya que pueden producir rompimiento de los enlaces glucosídicos (Rajan *et al.*, 2008), así como también el alargamiento de las ramificaciones del almidón (Zhang *et al.*, 2017).

Los métodos físicos para la modificación del almidón han atraído gran atención debido a sus ventajas tales como el aumento de la seguridad de operación en métodos y por la reducción de la generación de residuos (Huang *et al.*, 2008; Tan *et al.*, 2015; Zhu *et al.*, 2012).

2. ANTECEDENTES

2.1. Molienda mecánica de alta energía

La molienda es una técnica que implica la reducción de partículas sin cambiar su estructura y/o propiedades (Sopicka-lizer, 2010b). Mientras que la molienda mecánica de alta energía es un proceso que involucra la deformación, fractura y disminución de partículas durante colisiones repetidas (Liu *et al.*, 2011; Sopicka-lizer, 2010b; Suryanarayana, 2001). La molienda mecánica de alta energía se clasifica como un método mecanoquímico el cual se ocupa para la transformación química y fisicoquímica de sustancias en todos los estados de agregación (Sopicka-lizer, 2010b), mediante energía mecánica en forma de compresión, trituración, fresado, cizalla, impacto, etc. (Baláž *et al.*, 2013; Takacs, 2000).

Hay una enorme variedad de equipos de molienda mecánica de alta energía como son los molinos de martillos, de discos, de bolas, entre otros (Suryanarayana, 2001). Los molinos de bolas pueden ser vibratorios, de agitación, atritor y planetarios (Sopicka-Lizer, 2010a; Suryanarayana, 2001).

2.1.1. Molino planetario de bolas

El molino planetario de bolas produce impactos continuos debido la rotación centrífuga y centrípeta que presenta, suministrando así las condiciones para la activación mecánica (Sopicka-Lizer, 2010a). De esta forma se tiene la fuerza centrífuga producida por el giro de los viales alrededor de sus propios ejes y la fuerza producida por el soporte de disco giratorio (**Figura 1**) (Sopicka-Lizer, 2010a; Suryanarayana, 2001). Debido a que los tazones y el disco de soporte giran en direcciones opuestas, las fuerzas centrífugas actúan en direcciones contrarias (Sopicka-Lizer, 2010a), haciendo que las bolas trituren por efecto de fricción al colisionar por la pared interior del tazón y por efecto del impacto de las bolas (Kapdan and Kargi, 2006; Liu *et al.*, 2011).

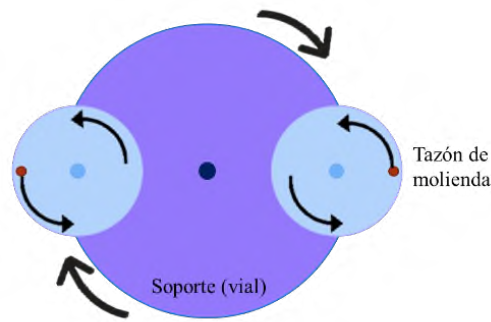


Figura 1. Mecanismo de acción del molino planetario de bolas.

El molino planetario es simple en términos de geometría, de fácil manejo y no genera contaminantes, ni necesita el uso de solventes (Broseghini *et al.*, 2016). Sin embargo, los parámetros de proceso son complejos debido a la gran cantidad de variables que contiene y que no son completamente independientes (Broseghini *et al.*, 2016). Entre las variables que más influyen en el proceso de molienda están el tipo de molino, material de molienda, relación masa-bola muestra, el llenado de tazón, atmósfera de molienda, la velocidad de molienda, tiempo de molienda, entre otras (Baláž *et al.*, 2013).

Por ejemplo, en los materiales de molienda las bolas determinan la naturaleza y magnitud de las fuerzas impulsivas transferidas por las colisiones de los medios de molienda (Broseghini *et al.*, 2016; Suryanarayana, 2001), las cuales pueden variar en densidad, tamaño y número de bolas (Suryanarayana, 2001). Mientras que, la capacidad de los tazones influye en la trayectoria de las bolas (Broseghini *et al.*, 2016; Suryanarayana, 2001).

La molienda mecánica de alta energía se ha utilizado principalmente en el campo de la metalurgia extractiva (Frišćić *et al.*, 2013), así como también en la industria aeroespacial para la implementación de aleaciones más resistentes (Sopicka-lizer, 2010b), síntesis de nanopartículas, catálisis asimétrica y fabricación de cocrisales farmacéuticos (Frišćić *et al.*, 2013).

Por ejemplo otra área de aplicación de la molienda mecánica de alta energía es la industria alimentaria en el proceso de producción de harinas o modificación de almidón (Huang *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2010), debido a que es un método físico usado para la disminución de tamaño de partícula, no obstante también provoca cambios en las propiedades fisicoquímicas del almidón (Huang *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2014; Tan *et al.*, 2015; Zhang *et*

al., 2010). Aunque aún no se tiene totalmente claro cuáles son los mecanismos que gobiernan el proceso o que tanto influyen los componentes del almidón en la modificación (Li *et al.*, 2014), se ha observado que la constitución y tratamientos previos de la muestra son fundamentales para la transformación (Li *et al.*, 2014; Loubes and Tolaba, 2014; Zhang *et al.*, 2010), ya que algunos componentes pueden actuar como disipadores de energía y disminuir el daño, así como también pudieran estar reaccionando conforme se suministra energía (Li *et al.*, 2014).

2.2. Secado de fuentes botánicas (deshidratado)

Las fuentes botánicas pueden ser conservadas por la disminución del contenido de agua, a través de procesos como la criodeshidratación, la liofilización, la deshidratación o desecación (Martín-Cabrejas *et al.*, 2009). El secado por deshidratación es un proceso controlado que se utiliza para evaporar el agua de las muestras de manera forzada y asistida (Aguilera *et al.*, 2003).

La elección del método de secado depende fundamentalmente de la fuente botánica, ejemplo de esto son las frutas las cuales son particularmente difíciles de deshidratar usando aire caliente porque experimentan severos cambios y la pérdida de nutrientes valiosos (Aguilera *et al.*, 2003). En cambio en los tubérculos el secado es de gran relevancia esto debido a que tiene alto contenido de humedad (hasta un 70%) (Singh and Kaur, 2016), siendo una de las mejores formas de conservación el procesarlas a harina o en el aislamiento de almidón (Kaur *et al.*, 2013).

2.3. Harinas

El proceso de generación de harinas se realiza por medio de la trituración y la reducción de partícula de los granos de cereales, leguminosas o tubérculos (Ferrerías, 2009). La producción de harinas y los métodos están en función de la fuente botánica (Ferrerías, 2009; Singh and Kaur, 2016). Un ejemplo es la harina de trigo donde generalmente es necesario fraccionar la semilla removiendo el pericarpio, es decir la cubierta de la semilla, así como el germen (Ferrerías, 2009). Por otro lado, en las semillas de cereales es necesario un proceso de molienda y homogeneización en tamiz no. 72 (210 μm), es importante la etapa del desgrasado el cual se puede llevar a cabo con disolventes usando n-hexano, seguido de un secado a una temperatura aproximada de 50 °C durante 5 h en horno (Kaur and Singh, 2007).

Mientras que para los tubérculos se realiza un descascarado, cortado, blanqueado a 90 °C durante 2 min y se secan a 50 °C en un horno de aire caliente durante 4 h seguido de una molienda y tamizado con malla no. 72 (Kaur and Singh, 2007).

El almidón es un componente cuantitativamente importante ya que permite controlar las propiedades mecánicas y de funcionalidad de las harinas (Kaur and Singh, 2007). Existen otras variables que afectan las propiedades de las harinas como lo son procesos que incluyen temperatura y grado de daño del almidón, así como también otros componentes como los lípidos, proteínas y otros carbohidratos (Kaur and Singh, 2007). El almidón se encuentra en la mayoría de las plantas superiores así como en cereales donde representa de 35 al 80%, en las leguminosas de 25 al 30%, en los tubérculos de 60 a 90% y en algunos frutos como el plátano en estado inmaduro hasta un 70% (Ovando-Martínez *et al.*, 2011).

2.4. Almidón

El almidón es un polisacárido de reserva sintetizado por las plantas superiores, que es utilizado durante períodos de inactividad y de crecimiento (Méndez-Montealvo, 2006; Utrilla-Coello, 2007). Este polisacárido es un glucano organizado en forma de gránulos insolubles, donde las cadenas de glucosa se encuentra en un empaquetamiento denso y altamente ordenado (Palma-Rodríguez *et al.*, 2010). Los gránulos varían de morfología y composición química dependiendo de la especie botánica que los produzca (Palma-Rodríguez *et al.*, 2010; Zhu, 2014). Es por esto que los gránulos muestran diversas formas, desde redonda, elíptica, oval, lenticular, poliédrica, poligonal e incluso formas irregulares (Méndez-Montealvo, 2006; Palma-Rodríguez *et al.*, 2010). Esta variación en forma hace que tengan diferentes propiedades funcionales (Flores-Farías, 2004).

Los métodos de aislamiento y purificación de almidón son específicos para cada una de las fuentes botánicas, en donde lo que se desea es extraer la materia superficial de los gránulos (Debet and Gidley, 2006), esto mediante procedimientos que no sean dañinos o lleguen a fracturar el gránulo. Tales compuestos a extraer son lípidos y proteínas asociados a cada fuente botánica (Debet and Gidley, 2006).

El almidón es un polisacárido que presenta un arreglo molecular semicristalino (Hizukuri, 1985). Estos arreglos moleculares del gránulo de almidón se clasifican en diferentes tipos en función a su cristalinidad; se clasifican en A, B y C de acuerdo a su patrón de difracción de

rayos X (Zobel *et al.*, 1988). Estas variedades cristalinas dependen de la longitud de las cadenas y ramificaciones de la amilopectina, ya que tienen una forma de doble hélice, las cuales conforman modelos de estructura ordenada (Hizukuri, 1985; LeCorre *et al.*, 2010; Zobel *et al.*, 1988). Los arreglos del tipo A son encontrados principalmente en cereales y poseen cadenas cortas de amilopectina. El tipo B se encuentra en tubérculos principalmente y está constituido por cadenas largas de amilopectina. El tipo C es una combinación entre el tipo A y B con una mezcla de cadenas cortas y largas (Hizukuri, 1985; Zobel *et al.*, 1988).

2.4.1. Composición del almidón

De manera general los gránulos presentan una composición química de 0.006-0.45% de proteína, 0.05-0.8% de lípidos, 0.08-0.5% de cenizas, mientras que el resto está conformado por dos homosacáridos de glucosa (Méndez-Montealvo, 2006; Palma-Rodríguez *et al.*, 2010; Utrilla-Coello, 2007). El almidón es un polímero de carbohidrato que se compone de unidades de anhidroglucosa unidas por enlaces glucosídicos α -D- (1,4) y α -D- (1,6) (Manek *et al.*, 2012).

La estructura rígida de los gránulos es otorgada por la constitución empacada y ordenada de sus componentes principales (Biliaderis, 1991; Palma-Rodríguez *et al.*, 2010). La estructura de los gránulos esta constituida en capas concéntricas de dos polisacáridos, amilosa y amilopectina, los cuales son polímeros de D-glucosa que presentan variaciones estructurales entre ambas (Biliaderis, 1991; LeCorre *et al.*, 2010). La proporción de amilosa y amilopectina así como la estructura y tamaño de las ramificaciones son un factor determinante en la morfología de cada tipo de almidón (LeCorre *et al.*, 2010; Zhu, 2014).

Frecuentemente se considera que el contenido normal de amilosa oscila entre un 15 y 35 % mientras que el resto es amilopectina (Pérez and Bertoft, 2010). No obstante, también existen los denominados mutantes los cuales son modificados genéticamente para obtener ya sea alto contenido de amilopectina o de amilosa (Pérez and Bertoft, 2010; Tan *et al.*, 2015). El almidón denominado waxy es el que tiene casi exclusivamente amilopectina (Eliasson, 2004), mientras que aquellos con alto contenido de amilosa contienen aproximadamente entre 50 a 85 % amilosa (Pérez and Bertoft, 2010; Tan *et al.*, 2015).

2.4.2. Amilosa

La amilosa es un polímero que se genera como producto de la condensación de D-glucopiranosas formado preferentemente por enlaces α (1-4) glucosídicos (**Figura 2**), sin embargo también se han encontrado enlaces α (1-6) glucosídicos de manera espaciada y poco frecuentes lo que genera una hélice interrumpida (Méndez-Montealvo, 2006; Utrilla-Coello, 2007). Es por esto que se conforman mayoritariamente en largas cadenas lineales cuya unidad repetitiva es la α -maltosa (200-2500 unidades) (MacAllister, 1979; Rivas-González, 2012). La amilosa se considera como la región amorfa del almidón (Tan *et al.*, 2015; Zhu, 2014). Tiene un peso molecular entre 1×10^5 a 1×10^6 Da así como un grado de polimerización (GP: unidades de glucosa que se encuentran unidas en una cadena) de alrededor de 200 a 700 residuos de glucosa por cadena (Hizukuri, 1985; Méndez-Montealvo, 2006).

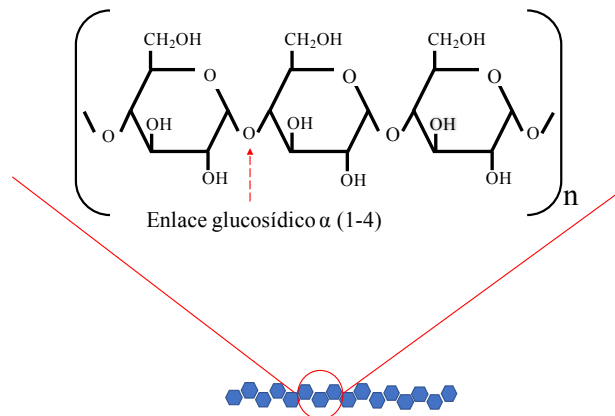


Figura 2. Estructura química de la amilosa.

El interior de la hélice contiene los átomos de hidrógeno, lo que le da susceptibilidad a formar complejos con moléculas hidrófobas como yodo, ácidos grasos o hidrocarburos. Al exterior se encuentran orientados los grupos hidrofílicos, los cuales pueden establecer enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua confiriéndole al almidón propiedades hidrofílicas (Buléon *et al.*, 1998; MacAllister, 1979).

2.4.3. Amilopectina

La amilopectina (**Figura 3**) es el otro componente del almidón el cual es un polímero compuesto por la unión de unidades de α -D-glucosa a través de enlaces α (1-4) y α (1-6) cada 20 a 25 unidades de D-glucosa, lo que le otorga una forma ramificada (Buléon *et al.*, 1998;

Méndez-Montealvo, 2006). La amilopectina tiene un peso molecular aproximado de 1×10^7 a 1×10^9 Da (Bulón *et al.*, 1998).

La amilopectina es quizás el componente que tiene mayor importancia en función de las propiedades del almidón. Esto debido a que su estructura y propiedades contribuyen notablemente en la composición y funcionalidad del gránulo, por lo que esta molécula ha sido estudiada ampliamente en función de su tamaño molecular, ramificación y longitud de las cadenas internas y externas (Hizukuri, 1985; Utrilla-Coello, 2007; Zobel *et al.*, 1988).

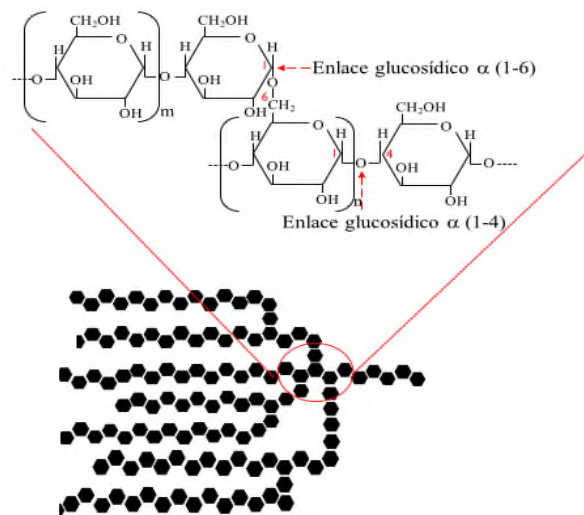


Figura 3. Estructura química de la amilopectina.

Tanto la amilosa como la amilopectina confieren diferentes propiedades al almidón tales como la solubilidad en agua fría, la birrefringencia, la absorción de agua, etc. (Flores-Farías, 2004). Otras características y propiedades del almidón son la morfología del gránulo, las propiedades ópticas, la cristalinidad, las propiedades térmicas y la temperatura de gelatinización, las cuales son propias de cada especie botánica (Flores-Farías, 2004; MacAllister, 1979; Zhu, 2014). Es por ello que es importante considerar dichas propiedades para determinar la aplicación de los productos.

2.4.4. Usos del almidón

A partir de este carbohidrato es posible obtener diversos derivados como la glucosa, las dextrinas y almidones modificados. Los cuales han adquirido gran valor comercial en diversas industrias como alimentaria donde han sido utilizados para regular y estabilizar la textura de los alimentos (Singh *et al.*, 2007; Tan *et al.*, 2015; Utrilla-Coello, 2007). Las

propiedades fisicoquímicas y características funcionales de los sistemas a base de almidón varían con el origen biológico de este (Singh *et al.*, 2007; Tan *et al.*, 2015). Los almidones de diversas fuentes vegetales, como el trigo, el maíz, el arroz y la papa, han tenido un gran auge por la relación con las propiedades estructurales y fisicoquímicas (Hermansson and Svegmak, 1996; Singh *et al.*, 2007; Zhu, 2014). Tales aplicaciones se ven limitadas debido a que tienen baja resistencia al corte, resistencia térmica, descomposición térmica y alta tendencia a la retrogradación (Hermansson and Svegmak, 1996; Singh *et al.*, 2007; Tan *et al.*, 2015; Zhu, 2014). La modificación del almidón implica la alteración de las características físicas y químicas de la estructura nativa para mejorar sus propiedades funcionales, y de este modo pueda adaptarse a otras aplicaciones alimentarias y no alimentarias (Hermansson and Svegmak, 1996; Singh *et al.*, 2007; Tan *et al.*, 2015).

2.4.5. Almidón modificado

Existe una gran variedad de métodos para generar modificaciones en los almidones, que van desde métodos químicos, enzimáticos y físicos (Zhu, 2014). La modificación se logra generalmente mediante derivatización (eterificación, esterificación, reticulación, entre otras), descomposición (hidrólisis ácida y oxidación del almidón) o tratamiento físico (mediante calor o humedad) (Rivas-González, 2012; Singh *et al.*, 2007; Zhu, 2014).

2.4.6. Modificación química

Este tipo de modificaciones se realizan generalmente en medio acuoso, mediante reacciones químicas en condiciones especiales de agitación, temperatura y pH (Flores-Farías, 2004; Rivas-González, 2012). El objetivo de la modificación es que reaccionen los grupos hidroxilos del polímero cambiando su estructura, y por consiguiente sus propiedades funcionales (Flores-Farías, 2004). La modificación química implica la introducción y/o alteración de los grupos funcionales en la molécula de almidón, variando las propiedades fisicoquímicas (Singh *et al.*, 2007; Zhu *et al.*, 2012). Ejemplo:

- La oxidación: permite la formación de grupos carbonilos y carboxilos a través de la sustitución de los grupos hidroxilos, llevando a cambios estructurales importantes como la depolimerización (Fonseca *et al.*, 2015; Klein *et al.*, 2014). Esta modificación hace que los almidones adquirieran propiedades de baja viscosidad, alta claridad y estabilidad a

baja temperatura. Estas propiedades son utilizadas en productos lácteos como texturizadores y en confitería como aglutinantes (Singh *et al.*, 2007).

- La acetilación: el acético es el compuesto químico más utilizado para este proceso (Mbougoung *et al.*, 2012), es usado en la industria de los alimentos principalmente para aumentar la solubilidad y la estabilidad del almacenaje (Mbougoung *et al.*, 2012; Singh *et al.*, 2007; Zhu *et al.*, 2012).
- El entrecruzamiento: se hace reaccionar una suspensión de almidón con trimetafosfato de sodio o con oxicloriguro de fósforo que forman enlaces intermoleculares que refuerzan el gránulo (Flores-Farías, 2004; Singh *et al.*, 2007). El entrecruzamiento proporciona estabilidad a degradaciones ácidas, térmicas y mecánicas, así como retarda la etapa de retrogradación durante el almacenado (Zhu, 2014).

A pesar de la mejora en la resistencia de los almidones modificados químicamente, muchas compañías procesadoras de alimentos buscan evitar la utilización de este tipo de modificaciones debido a la generación de productos residuales que provocan contaminación ambiental (Kim *et al.*, 2015).

2.4.7. Métodos enzimáticos

El método enzimático es para la modificación molecular del almidón (Kim *et al.*, 2015), debido a que las enzimas tienen carácter específico y sitios dirigidos de gran amplitud como las involucradas en la descomposición de las cadenas de almidón tales como amilasas e isoamilasas las cuales hidrolizan enlaces glucosídicos α (1-4) (Kim *et al.*, 2015), o de polimerización como las transferasas y las amilosacarasas (Zhang *et al.*, 2017).

2.4.8. Métodos físicos

Actualmente los pretratamientos físicos son métodos emergentes de la denominada tecnología verde. Existe una gran variedad de procesos de pretratamientos físicos que involucran el uso de radiaciones, altas presiones, transferencia de energía u ondas electromagnéticas (Zhu, 2015). Algunas de las técnicas más utilizadas en la modificación de almidón son:

- Microondas: destruyen parcialmente la cristalinidad del almidón reduciendo la viscosidad e incrementando la solubilidad (Demiate *et al.*, 2000; Xie *et al.*, 2013). En

esté método el contenido del agua en el almidón es muy importante, ya que de esta depende la eficiencia del procedimiento.

- Altas presiones: es un procedimiento que comúnmente se emplea en la industria de los alimentos (Vittadini *et al.*, 2008). Provoca la gelatinización y formación de gel del almidón mediante presión hidrostática, aumentando el hinchamiento del gránulo, sin perder su cristalinidad (Kasemwong *et al.*, 2011).

2.5. Materia prima

2.5.1. Almidón de papa

La papa (*Solanum tuberosum*) es un tubérculo, el cual está constituido casi por completo de agua en donde la materia seca representa aproximadamente un 20 % (Ovando-Martínez *et al.*, 2011; Vargas *et al.*, 2016). Este 20 % de componentes está dado principalmente por almidón, azúcares totales, proteínas, fibras, lípidos, vitaminas y minerales (Singh and Kaur, 2016). El almidón es la principal fuente de almacenamiento de energía de este tubérculo y su contenido varía según el cultivo y el estado de crecimiento de la planta (Vargas *et al.*, 2016). El gránulo de almidón de papa tiene como características generales una forma ovalada, tamaño de 15 a 100 μm , con un contenido de 23 % amilosa y 77 % de amilopectina (Tester *et al.*, 2004). Siendo estas características las que le brindan propiedades específicas, como la baja temperatura de gelatinización y baja tendencia a la retrogradación que lo hacen tener un amplio rango de usos a nivel industrial y doméstico (Vargas *et al.*, 2016).

La modificación del almidón de papa mejora sus propiedades fisicoquímicas, siendo la acetilación uno de los métodos más empleados en la industria alimentaria para la conservación de los alimentos (Singh *et al.*, 2016; Vargas *et al.*, 2016). La acetilación, consta de la inserción de un grupo acetilo en la cadena principal (Singh *et al.*, 2007; Vargas *et al.*, 2016).

2.5.2. Almidón de maíz

El almidón de maíz nativo tiene como características generales, un 27 % amilosa y 73 % amilopectina, así como un gránulo redondo de tamaño de 5 a 15 μm (Tan *et al.*, 2015). El almidón de maíz se emplea principalmente en las industrias alimentaria, de confitería y cervecera (Robutti, 2004). En la industria alimentaria se utiliza como agente estabilizante,

espesante, aglutinante y gelificante; en la confitería se emplea como formador de gel y para recubrimientos; en la industria cervecera se usa como fuente de carbono para procesos de fermentación (Robutti, 2004).

Con el fin de mejorar las propiedades funcionales del almidón de maíz y ampliar más su campo de aplicación se utilizan diferentes métodos de modificación (Robutti, 2004; Singh *et al.*, 2007), entre ellos están los tratamientos químicos o el mejoramiento genético (Robutti, 2004). El mejoramiento genético altera las proporciones relativas de amilosa y amilopectina modificando el grado de ramificación del almidón lo que origina variaciones en sus propiedades funcionales (Robutti, 2004). Sin embargo también existen variedades dependiendo del genotipo que tienen variantes en función a la distribución de cadenas de amilopectina (Ai and Jane, 2015; Jane *et al.*, 1999; Mendez-Montealvo *et al.*, 2011; Méndez-Montealvo *et al.*, 2011), las cuales se pueden diferenciar por la celda unidad (Ai and Jane, 2015; Jane *et al.*, 1999; Mendez-Montealvo *et al.*, 2011).

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las industrias utilizan almidón en sus procesos debido a sus propiedades fisicoquímicas. Sin embargo, existe una búsqueda continua en la mejora de las propiedades del almidón lo cual se logra mediante la modificación estructural del gránulo. No obstante, los cambios estructurales del almidón, así como las variaciones en sus propiedades fisicoquímicas y de funcionalidad son consecuencia del método de modificación seleccionado. Existen diversos métodos de modificación como el químico, enzimático y físico. El inconveniente de los procesos químicos y enzimáticos es que son prolongados y requieren del uso de ácidos o bases que generan residuos, o del uso de enzimas específicas de alto costo económico. Por ello, en este trabajo se propone la modificación de almidón por método físico molienda mecánica de alta energía.

4. JUSTIFICACIÓN

El almidón es el componente mayoritario de un gran número de plantas superiores y es ampliamente utilizado industrialmente. Sin embargo, para su uso es necesario realizar modificaciones estructurales. Por ejemplo, al modificar la morfología del almidón cambian sus propiedades de funcionalidad y fisicoquímicas (resistencia al corte, resistencia a los cambios de pH, resistencia a la temperatura, entre otros). Por tanto, al cambiar las propiedades del almidón se incrementan y diversifican sus aplicaciones industriales.

La molienda mecánica de alta energía ha mostrado ser un buen método para la modificación de características fisicoquímicas del almidón. Sin embargo, al ser un proceso nuevo para este tipo de fuentes no se sabe con exactitud qué pasa con la estructura del almidón durante la molienda mecánica. Por lo anterior, es necesario realizar un estudio sistemático de los cambios que exhibe el almidón a lo largo de la molienda mecánica, así como la identificación de los productos resultantes.

5. HIPÓTESIS

Mediante la molienda mecánica de alta energía se modificará la estructura química del almidón generando cambios morfológicos que condicionaran las propiedades fisicoquímicas brindándole un valor agregado a este polisacárido.

6. OBJETIVOS

6.1. Objetivo general

Evaluar el efecto de la molienda mecánica de alta energía a diferentes condiciones de molienda sobre las propiedades de los almidones de papa, de maíz comercial y waxy, así como de papa deshidratada.

6.2. Objetivos específicos

- Caracterizar el almidón de papa, el almidón de maíz comercial y el almidón de maíz waxy, así como la papa deshidratada.
- Modificar el almidón de papa, el almidón de maíz comercial y el almidón de maíz waxy, así como la papa deshidratada mediante molienda mecánica de alta energía a diferentes condiciones de molienda.
- Evaluar el efecto de la molienda mecánica de alta energía sobre las propiedades de los diferentes sustratos.

7. METODOLOGÍA

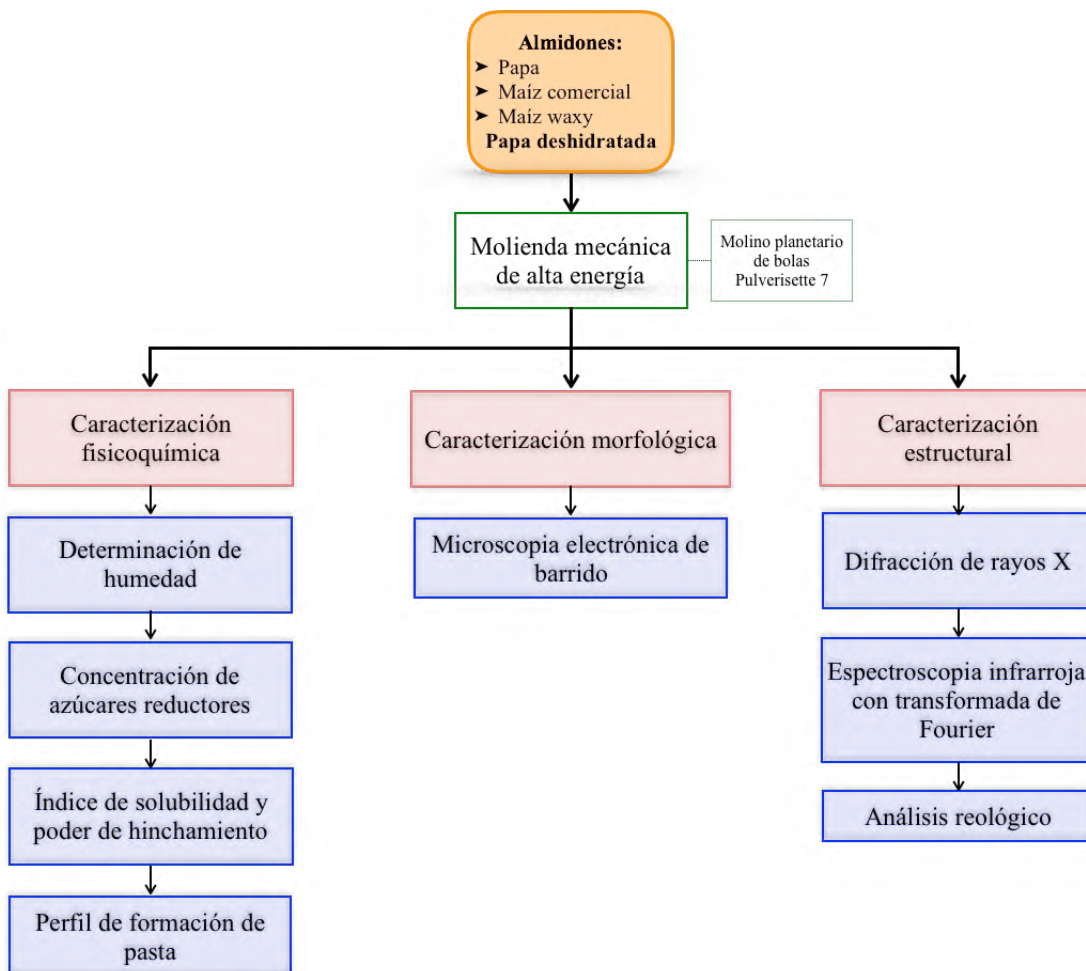


Figura 4. Diagrama flujo de trabajo experimental.

7.1. Obtención de materias primas

Se utilizaron tres tipos de almidones nativos. Dos de ellos fueron adquiridos en SIGMA-ALDRICH, el almidón de papa (S4152) y el almidón de maíz waxy (S9679), mientras que el almidón de maíz comercial fue de IMSA. La papa (*Solanum tuberosum*) deshidratada se cortó en rodajas y se dejó secar en horno a 60 °C por 24 h.

7.2. Molienda mecánica de alta energía

La molienda mecánica de alta energía se realizó en un molino planetario de bolas Pulverisette 7 premium line marca Fritsch. Se utilizaron 15 bolas de 10 mm de diámetro en dos tazones de 80 mL. Los materiales de molienda utilizados para los almidones de papa y

maíz fueron nitruro de silicio (Si_3N_4), acero inoxidable (Fe) y carburo de tungsteno (WC); para el almidón waxy se utilizó Fe y WC; y para la papa deshidratada se empleo Fe. En todos los casos se usó una relación de peso 1:50 entre la muestra y las bolas de molienda, con velocidad constante (600 rpm), la masa de la muestra (5 g) y la atmósfera de molienda (aire).

7.3. Caracterización fisicoquímica

7.3.1. Determinación de humedad

Se utilizaron 2 g de muestra y se colocaron en charolas de aluminio, previamente taradas. Se realizó el secado en una estufa a temperatura de 130 ± 1 °C por 4 h. Por último, por diferencia de pesos se calculó el porcentaje de humedad.

7.3.2. Concentración de azúcares reductores

Se pesó 1 g de cada muestra y se le agregaron 10 mL de agua destilada. Se tomó una alícuota de 500 μL de muestra y se le adiciona 1500 μL de ácido 3,5- dinitrosalicílico (DNS), se agitó y caliente a aproximadamente 100 °C durante 5 min. Después se enfrió rápidamente y se le adicionaron 7.5 mL de agua destilada. Se dejó reposar por 15 min y se leyó a una absorbancia de 540 nm. Se utilizó glucosa pura como estándar.

7.3.3. Índice de solubilidad en agua y poder de hinchamiento

Se determinó el índice de solubilidad en agua y perfil de hinchamiento utilizando tubos de centrifuga, tarados y en peso constante, en donde se colocó una suspensión de muestra, 0.4 g con 40 mL de agua destilada al 1% (p/v), en base seca. Se incubaron los tubos en baño maría con agitación magnética a diferentes temperaturas, 25, 30, 60 y 90 °C, manteniéndose durante 30 min. Una vez transcurrido el tiempo se retiraron del baño maría posteriormente se llevaron a centrifugar a 2,500 rpm durante 15 min. El sobrenadante fue decantado y se pesó el sedimento, siendo estos los gránulos hinchados. Del sobrenadante se tomaron 10 mL y se colocaron en charolas de aluminio las cuales se secaron en estufa de convección a 120 °C durante 4 h, transcurrido el tiempo se colocaron en un desecador y fueron pesados. Los cálculos se realizaron como se muestran en la ecuación (1) para el porcentaje de solubilidad (%S) y en la ecuación (2) poder de hinchamiento (PH).

$$\%S = \frac{\text{Peso del almidon soluble} * 400}{\text{peso de la muestra seca (base seca)}} \quad (1)$$

$$PH = \frac{\text{Peso del sedimento}}{\text{Peso de la muestra (base seca)} * (100 - \% \text{ solubilidad})} * 100 \quad (2)$$

7.3.4. Perfil de formación de pasta

El análisis de la formación de pasta se realizó en un reómetro TA Instrument Discovery HR-2 hibrid con geometría de celda de pegado (SPC, starch pasting cell) para muestras semi-líquidas. Las muestras se pusieron en una suspensión de agua en una relación al 10 % almidón/agua para todos los casos. Se utilizaron condiciones de oscilación de 10 rad/s a 30 °C por 60 s, seguido de una rampa de calentamiento de 30 °C a 90 °C a una velocidad de 15 °C/min. La temperatura se mantuvo a 90 °C durante 360 s y se enfrió de 90 °C a 25 °C en 420 s. El software utilizado fue TA instrument v4.0.2.30774.

7.4. Caracterización morfológica

7.4.1. Microscopia electrónica de barrido

La morfología de los almidones con y sin modificación se observaron en un microscopio marca Phenom Pro Desktop Sem. Las muestras se recubrieron con una capa de carbón de 30 nm.

7.5. Caracterización estructural

7.5.1. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Bruker AXS D8 Advance, se utilizó una corriente de 30 mA, un voltaje de 40 kV y una radiación de CuK α con una longitud de onda de 1.542 Å. Las condiciones de medición fueron de 5 a 50 ° en el ángulo 2 θ con un intervalo de 0.05°, con una velocidad de barrido de 60 s/°. Se utilizaron las mismas condiciones para las muestras.

7.5.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

Los análisis de FTIR se realizaron en un espectrómetro de interferómetro con reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés) marca DYNASCAN spectrum 100, Perkin

Elmer, los espectros se obtuvieron con una resolución de 4 cm^{-1} , en un rango de 4000 a 515 cm^{-1} y un total de 20 barridos por muestra.

7.5.3. Análisis reológico

El análisis reológico involucra varias técnicas entre ellas está el método viscosimétrico realizado mediante curvas de flujo. Se prepararon suspensiones de almidón/agua al 10 % (p/v) en base seca y se analizaron en el reómetro Discovery HR-2 hybrid rheometer con un sistema de cono placa de 40 mm de diámetro y con un GAP de $500 \mu\text{m}$. Las temperaturas de medición fueron: temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), calentamiento ($90 \text{ }^\circ\text{C}$) y enfriamiento ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), a una velocidad de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Las mediciones se hicieron en tres ciclos, para temperatura ambiente y calentamiento fue mediante barridos ascendentes y descendientes de 0.03 a 100 s^{-1} y para el enfriamiento fue descendente de 100 a 0.03 s^{-1} . En el último ciclo se aplicó la ecuación de la ley de la potencia de Ostwald-de Waele para determinar el tipo de fluido.

La cinética de gelatinización-gelificación se llevó a cabo en el mismo equipo y bajo las mismas condiciones de suspensión. Las cinéticas se observaron con pruebas oscilatorias de baja amplitud con el accesorio tipo cono placa de 40 mm de diámetro con espesor de placa-muestra de $500 \mu\text{m}$. Se efectuaron barridos de amplitud de deformación en intervalos de 0.1 a 10 %, con frecuencia constante a 1 Hz en un ciclo de calentamiento de 25 a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ dejando constante a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 min. El enfriamiento fue de 90 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, con los mismos intervalos de deformación. Posteriormente se realizaron barridos de frecuencia en el rango de 0.1 a 10 Hz, con una amplitud de la deformación constante del 5 %. En cada etapa se evaluaron las variables de módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G''), tangente del ángulo de desfasamiento ($\tan \delta$) y viscosidad compleja (η^*). Para las cinéticas de retrogradación se empleó una velocidad de calentamiento-enfriamiento de $25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. La dispersión se llevó de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $90 \text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvo por 10 min con 5 % de amplitud de deformación con una frecuencia de 1 Hz.

8. RESULTADOS

8.1. Determinación de humedad

El contenido de humedad de las muestras sin molienda mecánica de alta energía presenta variación en función a la fuente botánica. El almidón de papa (AP) tuvo el mayor contenido, seguido de almidón de maíz waxy (AMW) y almidón de maíz comercial (AMC), mientras que la papa deshidratada (PD) al venir de un proceso previo de deshidratado no se determinó su contenido de agua (**Tabla 1**).

Tabla 1. Contenido de humedad de muestras de almidón de papa (AP), papa deshidratada (PD), almidón de maíz comercial (AMC) y almidón de maíz waxy (AMW).

Muestra	Humedad (%)
AP	12.4 ± 2.1
PD	ND
AMC	3.7 ± 0.8
AMW	4.2 ± 0.1

Los resultados son expresados como el promedio de 3 análisis ± SD. ND: no determinado.

El contenido de humedad determinado para AP se encuentra entre los valores encontrados en la literatura. Los reportes muestran gran variabilidad del contenido de humedad del AP que va desde 5.9-7.7 % (Pardo *et al.*, 2013) hasta 25 % (Duarte-Delgado *et al.*, 2015). Para AMC y AMW los datos obtenidos también son similares a los reportados por otros investigadores, 3-12 % de humedad (BeMiller and Whistler, 2009; Méndez-Montealvo, 2006). En todos estos casos las variaciones pueden deberse principalmente al proceso de secado así como del aislado (Méndez-Montealvo, 2006).

8.2. Azúcares reductores

8.2.1. Almidón de papa (AP)

Los resultados en la variación de la concentración de azúcares reductores para las muestras de AP antes y después de molienda mecánica de alta energía con distintos materiales de molienda (Si_3N_4 , Fe y WC) se muestran en la **Figura 5**. La muestra inicial del AP tiene un contenido de azúcares reductores de 0.21 g/L. Las concentraciones de azúcares reductores observadas son distintas dependiendo del material de molienda utilizado. Con Si_3N_4 la tendencia es la disminución de la concentración de azúcares reductores al aumentar el tiempo

de molienda, teniendo un máximo incremento a los 2.5 min con 0.32 g/L (1.52 veces más a la muestra inicial). En cambio, para los materiales de Fe y WC el comportamiento no es tan marcado. Con Fe los azúcares reductores disminuyen y posteriormente aumentan siendo a los 20 min donde hay mayor concentración con un ascenso de 1.16 veces comparado con la muestra sin tratamiento (tiempo 0). Mientras que para WC es más aleatorio, teniendo 1.53 veces más a los 40 min de molienda.

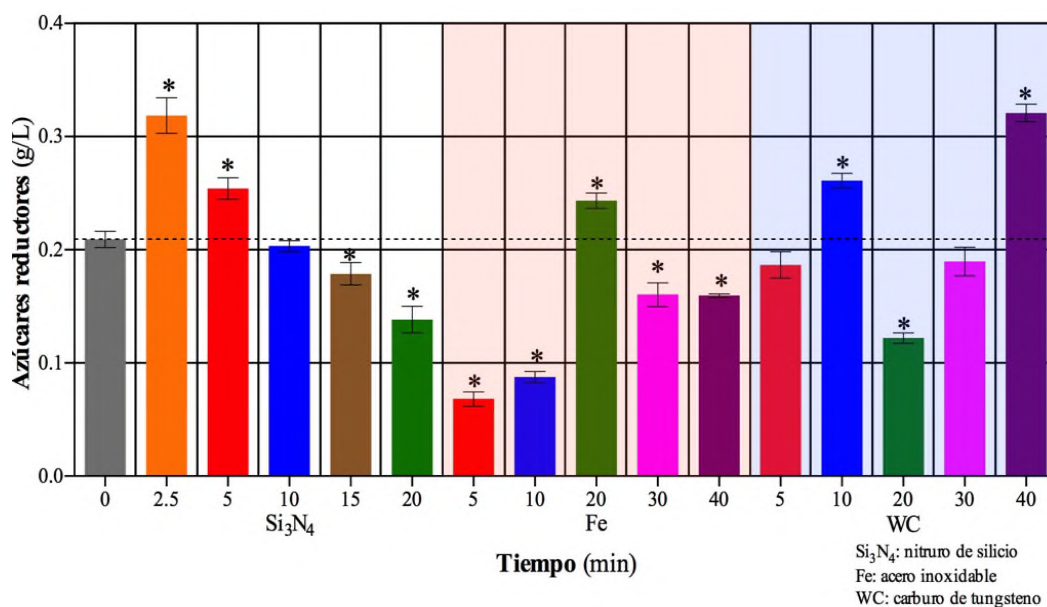


Figura 5. Concentraciones de azúcares reductores de almidón de papa (AP) después de molienda mecánica de alta energía con Si₃N₄, Fe y WC. La línea punteada indica la concentración al tiempo 0. *P<0.05 vs tiempo 0, los datos están representados como la media ± SD.

La concentración inicial de azúcares reductores en el AP se debe a que los componentes del almidón (amilosa y amilopectina) tienen un grupo reductor en la estructura inicial, el cual puede reaccionar con el compuesto del DNS (Li *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2010). Existen diferentes reportes en los cuales cuantifican azúcares reductores en AP empleando el método de DNS, en donde las concentraciones van desde 0.02 hasta 0.46 g/L (Li *et al.*, 2017a; Li *et al.*, 2017b). Estas variaciones pueden deberse a múltiples factores como la forma en la que se realiza el cultivo (riego, temperatura y nutrientes del cultivo), el tipo de papa y su genotipo, así como los procedimientos de aislamiento y procesamiento del almidón (Duarte-Delgado *et al.*, 2015). Por otro lado, durante la molienda los grupos terminales reductores de las moléculas de almidón podrían estar en constante variación debido a la energía proporcionada (Zhang *et al.*, 2010). Zhang *et al.* (2010) observaron que, para diferentes variedades de

almidón de arroz, la concentración de azúcares reductores está en función al tiempo de molienda y a la humedad. Esto debido a que a mayor humedad se favorece la aglomeración y por lo tanto menor concentración de azúcares reductores. Es importante destacar que ellos observaron estos cambios a los 300, 600, 3000 y 6000 min de molienda utilizando ágata (densidad de 2.6 g/cm³) como material de molienda. El contenido de humedad del 12.4 % en la muestra inicial de AP podría estar favoreciendo la tendencia al aglomeramiento al aumentar el tiempo de molienda. Para el AP con molienda con Si₃N₄ se podría asociar la disminución continua de los azúcares reductores con el tiempo de molienda debido a la formación de aglomerados. Mientras que con Fe y WC, al ser más energética la molienda, se presentan procesos de aglomeración y desaglomeración continua ocasionando que los grupos terminales sean modificados y por tanto la concentración de azúcares reductores detectados es oscilante (Zhang *et al.*, 2010).

Estudios recientes han reportado la obtención de azúcares reductores por hidrólisis ácida asistida por campo eléctrico (Li *et al.*, 2017a; Li *et al.*, 2017b), consiguiendo un aumento aproximado de 1.1 veces a la concentración inicial a los 720 min de tratamiento y un máximo de 11.5 veces después de 3600 min (Li *et al.*, 2017a). Estas concentraciones fueron determinadas después de someter al almidón a condiciones drásticas para poder romper el gránulo. En este trabajo, la molienda mecánica de alta energía usando Si₃N₄ como material de molienda aumento aproximadamente 1.5 veces la concentración inicial a los 2.5 min de tratamiento, lo cual hace de la molienda mecánica un proceso eficiente en términos de tiempo y costo.

8.2.2. Papa deshidratada (PD)

Dado que no se observó un incremento significativo en la concentración de azúcares reductores en almidones aislados, como en trabajos anteriores del grupo (Juarez-Arellano, 2018; Urzúa-Valenzuela, 2017) en donde se utilizaron fuentes botánicas completas, se decidió evaluar a la papa entera (papa deshidratada, PD).

La concentración de azúcares reductores hallada en papa deshidratada (PD) sin molienda es de 0.22 g/L, mientras que después de molienda se observa un incremento en todas las muestras, **Figura 6**. A los 5 min hay un incremento significativo de 4.2 veces con respecto al tiempo 0. A los 20 min se alcanza la máxima concentración con un aumento de 5.6 veces

con respecto a la muestra inicial y en los tiempos de 30 y 40 min tienen el mismo fenómeno con ascensos de 4.9 y 4.2 veces más que la muestra inicial, respectivamente.

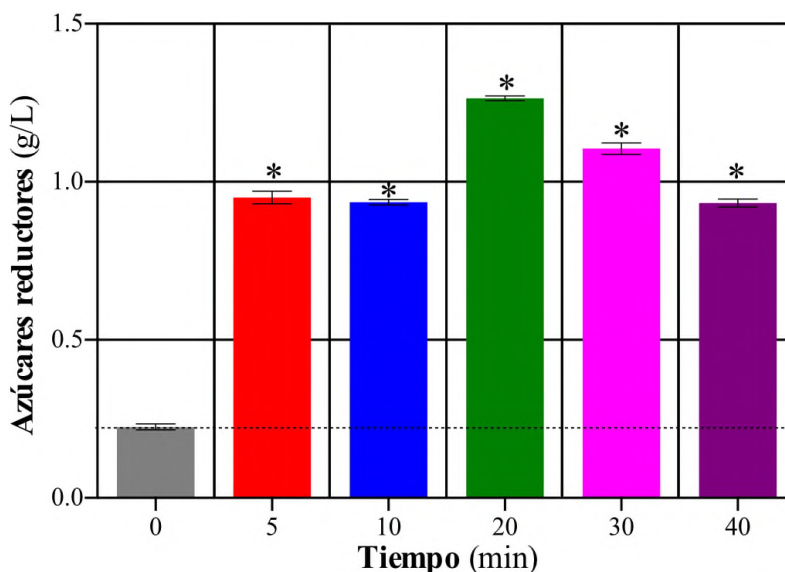


Figura 6. Concentración de azúcares reductores de papa deshidratada (PD) después de molienda mecánica de alta energía con Fe. La línea punteada indica la concentración al tiempo 0. * $P < 0.05$ vs tiempo 0, los datos están representados como la media \pm SD.

Algunos autores mencionan que la concentración inicial de azúcares reductores en la PD están en función a la síntesis, degradación y transporte de almidón, que a su vez dependen del genotipo y de las temperaturas de almacenamiento del tubérculo (Duarte-Delgado *et al.*, 2015), similar a lo que se observa en AP. La comparación de la concentración de azúcares reductores de las muestras de AP y PD sin molienda indican que ambas presentan concentraciones similares (0.21 g/L y 0.22 g/L, respectivamente). Esta poca variación de la concentración muestra que los componentes adicionales al almidón presentes en la PD como lo son fibras, lípidos, proteínas, entre otros, no interfieren con la determinación de azúcares reductores por DNS o que el área de contacto entre la muestra y el reactivo es limitada. Sin embargo, después de la molienda la concentración de azúcares reductores aumenta considerablemente en PD; éste incremento se puede atribuir a que la molienda está modificando los grupos funcionales de la PD (Zhang *et al.*, 2010), a que se estén alterando los otros componentes que conforman la PD además del almidón (Li *et al.*, 2014), o a que se genere una mayor área de contacto entre la muestra y el DNS. Éste incremento en los azúcares reductores con la molienda mecánica concuerdan con lo observado por el grupo de trabajo en otras fuentes.

8.2.3. Almidón de maíz

8.2.3.1. Almidón de maíz comercial (AMC)

Las concentraciones de azúcares reductores de AMC sin modificación y luego de molienda mecánica de alta energía con Si_3N_4 , Fe y WC se muestran en la **Figura 7**. Las concentraciones de azúcares reductores observadas son distintas dependiendo del material de molienda utilizado. En el caso de Si_3N_4 se puede apreciar que a medida que aumentan los tiempos de molienda los azúcares reductores disminuyen, obteniendo el mayor incremento a los 2.5 min con 1 g/L siendo 1.4 veces mayor a la inicial. En cambio, para los otros dos materiales el comportamiento no es lineal, ya que con Fe en los primeros tiempos de molienda hay incremento o disminución de la concentración. En cuanto al sistema de WC las concentraciones de azúcares reductores posterior a los 30 min no hay cambios significativos.

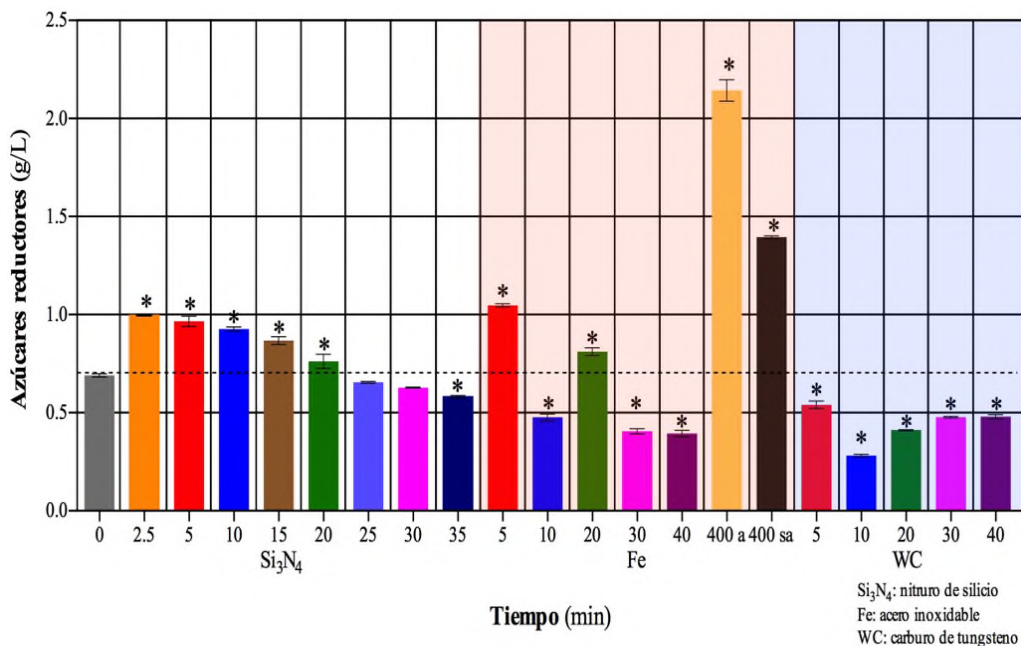


Figura 7. Concentración de azúcares reductores de almidón de maíz comercial (AMC) a diferentes tiempos de molienda con Si_3N_4 , Fe y WC. La línea punteada indica la concentración al tiempo 0. * $P < 0.05$ vs tiempo 0, los datos están representados como la media \pm SD.

En Fe se probaron tiempos más largos de molienda y se evaluó el efecto de mantener cerrado el tazón durante la molienda (400 a – abriendo cada 5 min; 400 sa – sin abrir). A los 400 min de molienda se observó un incremento en azúcares reductores de 2.0 (400 sa) y 3.1 (400 a) veces mayores al valor inicial, los resultados obtenidos fueron sorprendentes ya que destapando el tazón se alcanza 1.09 veces más azúcares reductores. Lo que demuestra que el

molino planetario de bolas genera la energía suficiente para romper enlaces glucosídicos y producir azúcares reductores. No se tiene claro cuál es la razón de este fenómeno, aunque se cree que es el contenido de oxígeno (aire) el que está provocando el comportamiento. Es necesario realizar un estudio sistemático para identificar el mecanismo. Sin embargo, 400 min de tratamiento mecánico ya no sería económicamente atractivo; por lo que este estudio se enfoca en tiempos cortos de molienda mecánica.

8.2.3.2. Almidón de maíz waxy (AMW)

La concentración de azúcares reductores de AMW y de los diferentes tiempos de molienda con Fe y WC se indican en la **Figura 8**. La muestra inicial de AMW tiene una concentración de 1.38 g/L de azúcares reductores. Después de molienda mecánica de alta energía con ambos materiales el contenido de azúcares reductores disminuye significativamente en todos los tiempos de molienda a comparación de la muestra inicial.

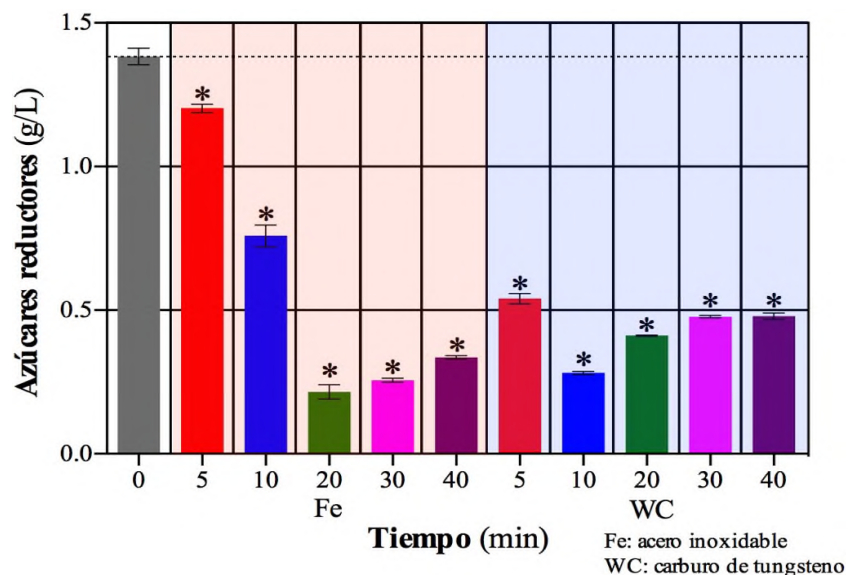


Figura 8. Concentración de azúcares reductores de almidón de maíz waxy (AMW) a diferentes tiempos de molienda con Fe y WC. *P<0.05 vs tiempo 0, los datos están representados como la media ± SD.

Las concentraciones iniciales de AMC y AMW son de 0.68 g/L y de 1.38 g/L, respectivamente siendo 2.02 veces mayor AMW. Esta discrepancia podría ser atribuido a que en AMW tiene un alto contenido de amilopectina y es más susceptible a la modificación por molienda (Tan *et al.*, 2015). Sin embargo también podría justificarse debido a que el genotipo utilizado tiene cadenas más cortas de amilopectina (Jane *et al.*, 1999), provocando de esta

manera lo observado en la **Figura 8**, es decir, que al ya encontrarse como cadenas de longitud corta estas tengan mayor tendencia a aglomerarse y solo en el tiempo 0 alcanzamos a apreciar el máximo en la concentración de azúcares reductores. En contraste en AMC se considera que contiene cadenas de mayor longitud provocando que en un inicio la modificación por molienda probablemente reduzca el tamaño de la amilopectina, mientras que al aumentar los tiempos exista el mismo comportamiento de disminución de azúcares reductores por aglomeración. De igual manera observamos que la humedad pudiera estar influyendo en las concentraciones de azúcares reductores para AMC (3.66 %) y AMW (4.15 %), estas variaciones podrían brindarle mayor capacidad a la aglomeración a AMW en los mismos tiempos, lo que estaría interfiriendo en la modificación y por lo tanto en la producción de azúcares reductores.

En conjunto, los resultados de la modificación de almidón de diferentes fuentes botánicas por molienda mecánica de alta energía indican que existe fragmentación de las muestras causando variación en su estructura, y por lo tanto en la concentración de azúcares reductores. Han *et al.* (2008) consideran que la molienda mecánica de alta energía provoca fragmentos de amilopectina de bajo peso molecular, que generan su depolimerización en cadenas intermediarias y largas principalmente, lo que podría estar asociado con la generación de azúcares reductores. En este trabajo se encontró que existe una estrecha relación entre la morfología y la relación amilosa/amilopectina, así como posiblemente con la longitud de cadena y la energía necesaria para realizar la ruptura de enlaces glucosídicos.

En los resultados obtenidos se vio que la muestra con mayor contenido de amilopectina es la que tiene mayores cambios a tiempos cortos (AMW), algunos investigadores han demostrado que la amilopectina es la más susceptible a la molienda mecánica de alta energía (Huang *et al.*, 2008; Leonel *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2011; Tan *et al.*, 2015). Sin embargo, tienden a disminuir la concentración después de la molienda en todos los tiempos; lo que podría deberse principalmente a que se trate de un genotipo que tiene longitud de cadenas cortas de amilopectina (Jane *et al.*, 1999; Mendez-Montealvo *et al.*, 2011), que al ser modificadas por molienda probablemente genere cadenas de tamaño aún más pequeñas y aglomeren rápidamente. Mientras que las muestras de AP y AMC son reportadas con menor contenido de amilopectina y con longitud de cadena más largas, por lo que posiblemente requirieron de tiempos más largos de molienda, es decir, alcanzar los pesos moleculares

menores donde se comienza a generar la tendencia de aglomeración y la disminución en azúcares reductores. Así mismo otro factor que puede estar influyendo, tanto en la aglomeración como en la reducción en la concentración de azúcares reductores, es la pausa realizada para el enfriamiento del tazón de molienda el cual podría estar brindándole las condiciones adecuadas para una reorganización. En el caso de PD al encontrarse con otros componentes causan que la modificación sea primero en la parénquima que lo rodea y después en el almidón (Li *et al.*, 2014), lo que podría originar que los otros componentes estén interfiriendo de tal modo que ayuden a que no se aglomeren y puedan ser detectados.

Quizá una forma de poder regular este mecanismo que se menciona, es mediante el control del suministro de energía a través de las diferentes variables que tiene la molienda mecánica de alta energía. Por ejemplo, el material de Si_3N_4 que es el de menor densidad, mostró un comportamiento cuasi-lineal en términos de azúcares reductores (disminución lineal), mientras que con Fe y WC la tendencia es oscilatoria, debido a que el suministro de energía tal vez esta provocando una tendencia de aglomeración/desaglomeración que conlleve a variaciones en las concentraciones (Johansson, 2012; Urzúa-Valenzuela, 2017).

8.3. Índice de solubilidad y perfil de hinchamiento

8.3.1. Almidón de papa

El índice de solubilidad y perfil de hinchamiento para las muestras de almidón de papa (AP) antes y después de la molienda mecánica de alta energía utilizando Si_3N_4 se muestran en la **Figura 9**. En las temperaturas de 25-30 °C la solubilidad y el hinchamiento de la muestra de AP sin molienda son muy cercanos a 0. Al incrementar la temperatura a 60 °C los valores aumentaron para la solubilidad e hinchamiento hasta un 18.1 % y 76.1 g de agua/ g de almidón, respectivamente; mientras que de 60-90 °C incrementan a 51.6 % y 194.7 g de agua/ g de almidón.

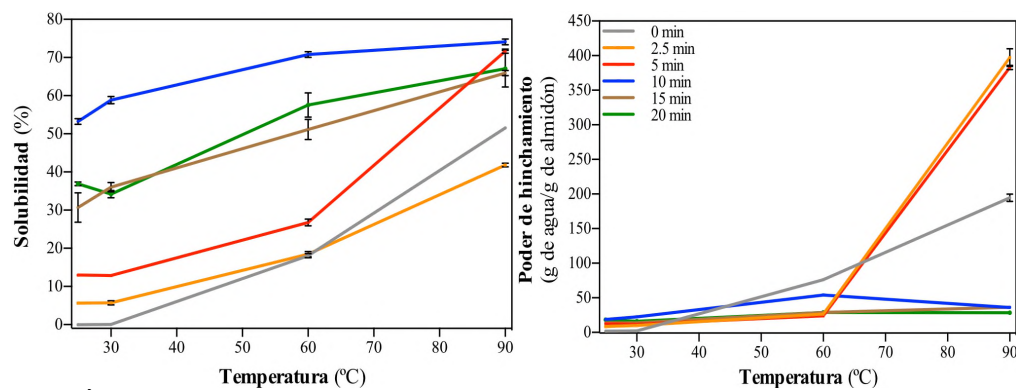


Figura 9. Índice de solubilidad y perfil de hinchamiento de almidón de papa (AP) antes y después de molienda con Si_3N_4 a diferentes tiempos.

El almidón sin modificación es de naturaleza hidrofílica lo que limita el desarrollo de nuevos materiales a base de este polímero (Fang *et al.*, 2002). En cambio cuando se calienta en exceso de agua se rompe la estructura cristalina y las moléculas de agua se unen mediante enlaces de hidrógeno a los grupos hidroxilos expuestos de amilosa y amilopectina (Hoover, 2001). El AP fue el que presentó un mayor aumento tanto en solubilidad como en hinchamiento, comparado con los otros almidones, lo que puede atribuirse al mayor contenido de grupos fosfato en la amilopectina de acuerdo a lo reportado en la literatura (Hoover, 2001). La repulsión entre los grupos fosfato en las cadenas adyacentes aumentan la hidratación al debilitar el grado de unión dentro del dominio cristalino (Hoover, 2001; Singh and Kaur, 2016). Los datos de solubilidad de las muestras con molienda indican claramente el efecto de la energía proporcionada y el daño causado al AP durante el tratamiento físico. La muestra con 10 min de molienda presenta una solubilidad del 53.3 % a los 25 °C, contrastando enormemente con la solubilidad de la muestra sin tratar a la misma temperatura. Este resultado puede tener muchas perspectivas en medios de cultivos donde se busca que los azúcares reductores sean biodisponibles a temperatura ambiente.

En los tiempos de 2.5 y 5 min de molienda se observa un aumento gradual en la solubilidad (5.6 % y 13.0 %, respectivamente) mientras que el poder de hinchamiento duplica el valor de la muestra sin tratar. Pasando los 10 min de molienda la solubilidad disminuye y el poder de hinchamiento prácticamente desaparece. Estos resultados indican que después de 10 min de molienda el daño causado a los gránulos de almidón es tan grande que éstos ya no pueden hincharse. De acuerdo a la literatura el hinchamiento se asocia al contenido de amilopectina,

siendo amilosa un diluyente e inhibidor del hinchamiento (Lii *et al.*, 1996), considerando que la molienda esta causando daños principalmente a amilopectina.

Los resultados de solubilidad e hinchamiento para AP con molienda de Fe a diferentes tiempos se muestran en la **Figura 10**. La energía suministrada con Fe como material de molienda es mayor que la suministrada con Si_3N_4 , por lo que desde los 5 min se observa una alta solubilidad y nulo poder de hinchamiento. Lo que representa un gran daño en el granulo de almidón desde tiempos cortos de molienda.

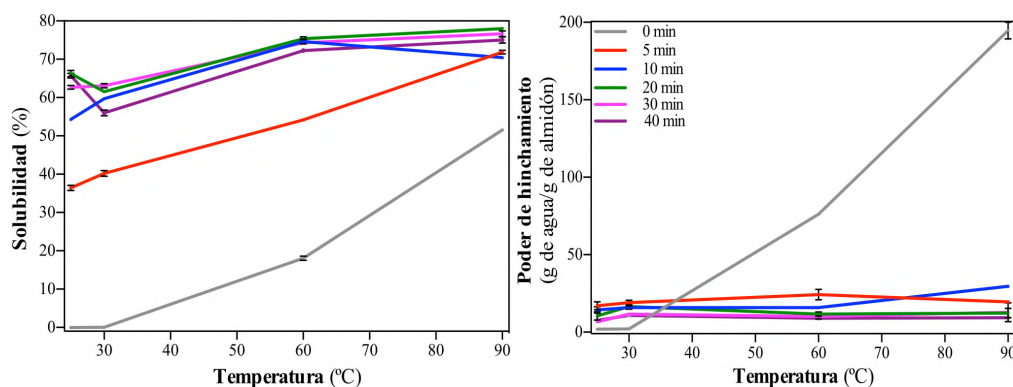


Figura 10. Índice de solubilidad y perfil de hinchamiento de almidón de papa (AP) antes y después de molienda con Fe a diferentes tiempos.

La molienda mecánica de alta energía provoca un incremento en la solubilidad y cambios en el hinchamiento a temperaturas de 25 y 30 °C debido al daño granular. De acuerdo a lo reportado es común que cuando los gránulos de almidón se encuentran dañados tiendan a aumentar la solubilidad (Li *et al.*, 2014). Al incrementar los tiempos de molienda mecánica lo que se observa es una disminución en la región cristalina lo que genera que la molécula de almidón se pueda disolver en agua (Zhang *et al.*, 2010). La tendencia en el porcentaje de solubilidad y en el poder de hinchamiento usando Si_3N_4 como material de molienda parece ser progresiva. Por el contrario con Fe en los tiempos más largos de 30 y 40 min parece estabilizarse; este resultado se debe probablemente a que al elevar el tiempo de molienda el AP se adhiere tanto en las bolas como en el tazón provocando una disminución en la energía mecánica (He *et al.*, 2014).

8.3.2. Papa deshidratada

Los resultados de solubilidad y poder de hinchamiento para la papa deshidratada (PD) antes y después de molienda con Fe se muestran en la **Figura 11**. La PD tiene solubilidad

desde los 25 °C con 11.1 % e hinchamiento de 6.7 g de agua/g de almidón, estos valores están más atribuido a los componentes de la PD (tales como otros azúcares presentes), que a los gránulos de almidón. La molienda mecánica de alta energía aumenta la solubilidad de la PD. Respecto al hinchamiento, aunque se observan variaciones en los valores de hinchamiento de entre 6.6-18 g de agua/g de almidón, si comparamos estos valores con los observados en AP-Fe (200 g de agua/g de almidón) o AP-2.5- Si₃N₄ (400 g de agua/g de almidón) entonces podemos considerar que el hinchamiento en PD se mantiene constante con la molienda mecánica.

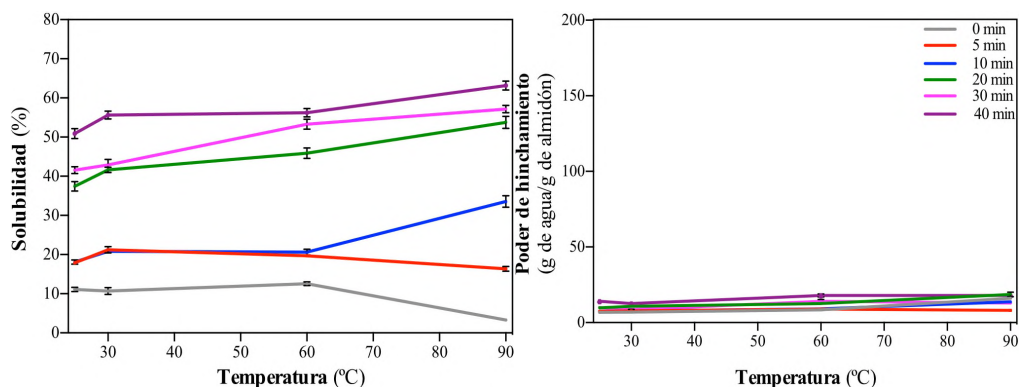


Figura 11. Índice de solubilidad y perfil de hinchamiento de papa deshidratada (PD) antes y después de molienda con Fe a diferentes tiempos.

La modificación por molienda mecánica de alta energía para las muestras de AP y PD tiende a dañar más a los gránulos que se encuentran aislados (AP) que para la muestra deshidratada debido al recubrimiento que rodea a los gránulos (PD).

8.3.3. Almidón de maíz

8.3.3.1. Almidón de maíz comercial

Los efectos del tratamiento de molienda mecánica de alta energía sobre la solubilidad y poder de hinchamiento a diferentes temperaturas del AMC con Si₃N₄ se muestra en la **Figura 12**. Los datos de AMC sin molienda tienen una tendencia semejante al AP, ya que al aumentar la temperatura la solubilidad incrementa pasando de tener 0.07 % a 25 °C a 21.05 % a los 90 °C. La molienda aumenta tanto la solubilidad como el hinchamiento de AMC. El incremento de la solubilidad es proporcional al tiempo de molienda, siendo el de mayor cambio la muestra con 35 min de molienda (21.3 % - 25 °C; 47.1 % - 90 °C). En el poder de hinchamiento se observa un incremento hasta los 30 min y una disminución a los 35 min.

Comparando estos resultados con los anteriores es posible que en el AMC se tarde más en alcanzar un daño considerable en los gránulos de almidón y por eso detectamos la disminución en el poder de hinchamiento hasta los 35 min de molienda con Si_3N_4 .

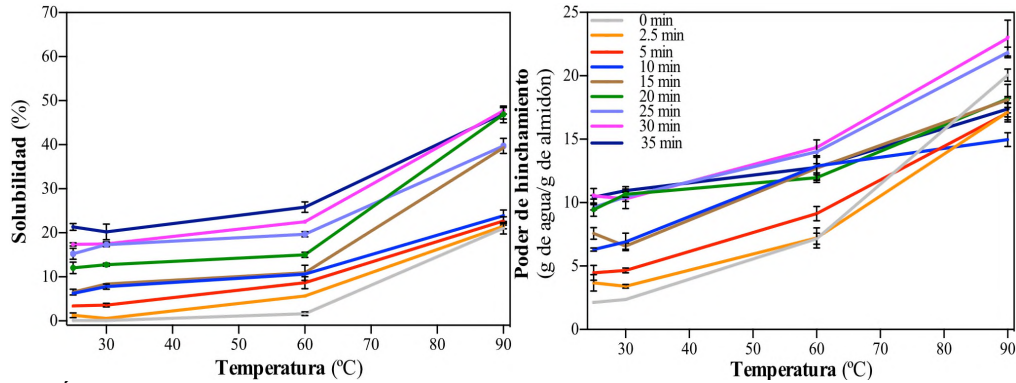


Figura 12. Índice de solubilidad y perfil de hinchamiento de almidón de maíz comercial (AMC) antes y después de molienda con Si_3N_4 a diferentes tiempos.

Los resultados de solubilidad e hinchamiento del AMC modificado por molienda mecánica con Fe como material de molienda se muestran en la **Figura 13**. El comportamiento es similar a los casos anteriores donde una mayor energía del molino genera una mayor solubilidad y poca variación en el hinchamiento consecuencia del daño estructural de los gránulos de almidón.

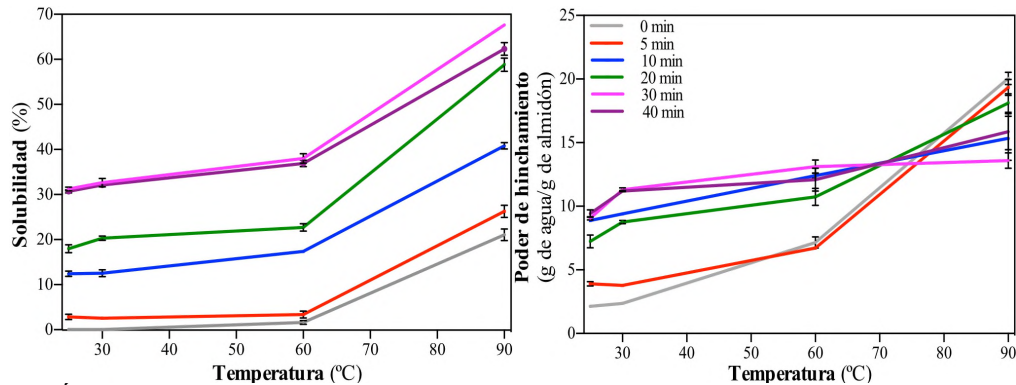


Figura 13. Índice de solubilidad y perfil de hinchamiento de almidón de maíz comercial (AMC) antes y después de molienda con Fe a diferentes tiempos.

El AMC sin molienda tiene valores muy cercanos a los reportados en la literatura, por ejemplo: Hernández-Medina *et al.* (2008) parte de un 0.95 % de solubilidad en agua a 60 °C y alcanza 15.9 % a 90 °C. Este incremento de solubilidad puede deberse principalmente al origen de las muestras, al método de extracción, al porcentaje de pureza de la muestra y al contenido de amilosa (Abera and Rakshit, 2003; Zhu, 2015). La solubilidad y el poder de

hinchamiento proporcionan evidencia de la magnitud de la interacción entre las cadenas de almidón dentro de los dominios amorfos y cristalinos (Singh *et al.*, 2016). Es por esto que al someter al AMC a la molienda mecánica de alta energía tiende a aumentar tanto la solubilidad como el hinchamiento ya que es capaz de degradar las regiones cristalinas del almidón (Loubes and Tolaba, 2014). Esta degradación permite la entrada de agua al interior de los gránulos debilitando su estructura (Huang *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2014; Tan *et al.*, 2015). El uso del material de molienda tiene gran relevancia debido a que entre mayor sea la densidad existe más aglomeración y fragmentación de los gránulos. Como es el caso de Si₃N₄ y Fe que tienen variación significativa después de 5 min de molienda tanto a 25 como 30 °C. Por parte, He *et al.* (2014) reportaron que con almidón de maíz nativo modificado por molienda mecánica de alta energía con material de cerámica y acero inoxidable no se encuentran diferencias significativas entre los materiales de molienda a 4 y 5 h de modificación. Esto debido a que en tiempos prolongados de molienda el almidón tiende a adherirse a las paredes del tazón y a las bolas lo que provoca que la modificación parezca linealizar se (He *et al.*, 2014).

En conjunto todos los resultados de solubilidad después de la molienda tienden a aumentar, algunos autores consideran que es debido a que los gránulos de almidón sufren fracturas generando que al interactuar con agua penetre fácilmente al interior y provoque mayor lixiviación de amilosa (da Silva *et al.*, 2010; He *et al.*, 2014; Leonel *et al.*, 2014; Tan *et al.*, 2015). Mientras que el hinchamiento incrementa en las temperaturas de 25 y 30 °C y disminuyen a los 90 °C. El porcentaje de solubilidad y el poder de hinchamiento son influenciados por el tamaño de gránulo, así como por la relación amilosa/amilopectina, de sus características en términos de peso molecular/distribución, conformación, grado y longitud de ramificación (Hoover, 2001). Es por esto que los cambios posteriores a la molienda tienen una gran variación en función a la fuente botánica utilizada ya que de eso dependerá su resistencia a la modificación. En el caso de las muestras utilizadas el que tiene mayor modificación en tiempos cortos es AP por el tamaño de gránulo (<110 µm) que le da susceptibilidad a ser dañado por métodos físicos (Anzai *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2017a; Li *et al.*, 2017b). En cambio los componentes de la PD le brindan cierta resistencia a los 5 y 10 min de molienda (Li *et al.*, 2014), no obstante a los 20 min existe un cambio más drástico lo que estaría indicando la liberación de los gránulos (como se observa en la formación de pasta

de PD). La muestra de AMC es la que tiene un comportamiento más paulatino tanto en Si_3N_4 como con Fe, esto está dado principalmente por su composición y el porcentaje de amilosa y amilopectina (Huang *et al.*, 2008; Tan *et al.*, 2015).

8.4. Perfil de formación de pasta

8.4.1. Almidón de papa

Los perfiles de viscosidad del AP nativo y de la PD antes de molienda se observan en la **Figura 14**. Para la muestra inicial de AP el comportamiento es característico para este tubérculo; tiene temperatura de gelatinización aproximadamente a 71.1 °C, una viscosidad máxima de 9.4 Pa.s y en la etapa de enfriamiento sucede la retrogradación con una viscosidad de 5.45 Pa.s. Mientras que para la PD no se observa un perfil de viscosidad, es decir, no tiene el comportamiento típico del almidón.

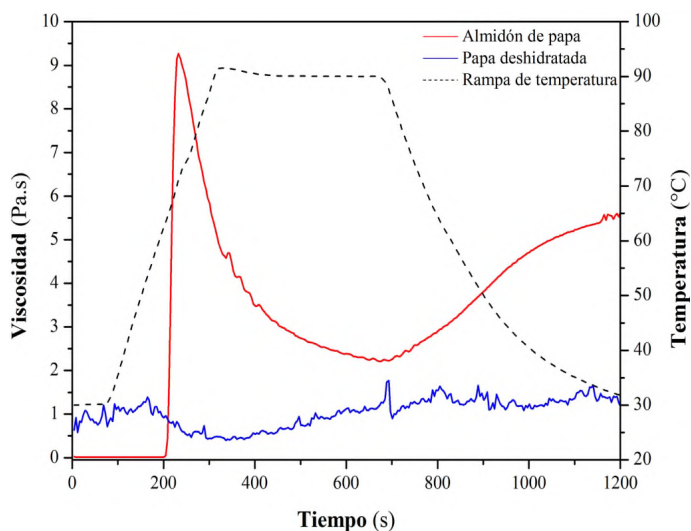


Figura 14. Perfiles de viscosidad de almidón de papa y papa deshidratada sin molienda mecánica de alta energía.

En AP se observa como al aumentar la temperatura la viscosidad incrementa hasta un punto máximo, el cual se considera como la etapa de gelatinización, mientras que al disminuir la temperatura genera una reorganización de las moléculas denominado retrogradación (Schirmer *et al.*, 2015). AP tiene mayor viscosidad en la gelatinización que retrogradación esto debido principalmente a su composición, así como también al tamaño granular el cual es relativamente grande y tiende a la mayor absorción de agua (Singh *et al.*, 2016). En la etapa de retrogradación la viscosidad es menor a la gelatinización ya que solo se observa el

ordenamiento y formación de la malla de retrogradado de la amilosa debido a que las cadenas de amilopectina son muy grandes para realizar la retrogradación (Kim *et al.*, 2001; Li *et al.*, 2017b; Singh *et al.*, 2016).

En la **Figura 15** se observan los perfiles de viscosidad de las muestras de AP después de molienda con diferentes materiales Si₃N₄ (a), Fe (b) y WC (c). En las muestras con molienda con Si₃N₄ (**Fig. 15a**) a diferentes tiempos de molienda se alcanza a distinguir la viscosidad hasta aproximadamente los 10 min de molienda (estos resultados coinciden con el poder de hinchamiento **Figura 9**). Conforme aumenta el tiempo de molienda la temperatura de gelatinización y la viscosidad van disminuyendo abruptamente; mientras que la retrogradación disminuye paulatinamente en tiempos cortos de molienda. Este comportamiento implica que la molienda mecánica a tiempos cortos tiene un mayor efecto en la amilopectina. Para la molienda con Fe (**Fig. 15b**) a los 5 min se distingue tenuemente un comportamiento granular tanto de gelatinización como de retrogradación, pasando este tiempo las viscosidades disminuyen tanto que no se alcanzan a observar. En el caso de WC desde los 5 min de molienda ya no se distingue la viscosidad (**Fig. 15c**).

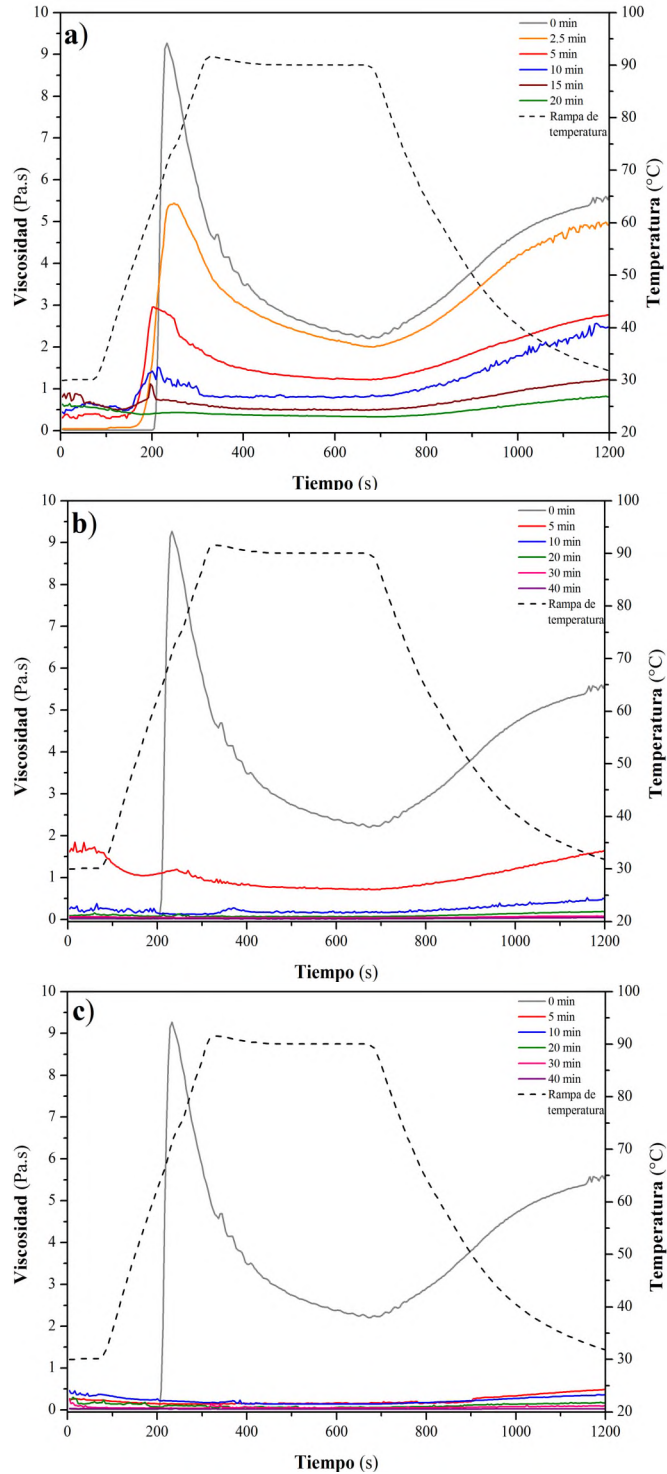


Figura 15. Perfiles de viscosidad de papa (AP) después de molienda mecánica de alta energía con a) Si_3N_4 , b) Fe y c) WC.

En las muestras de AP después de molienda mecánica de alta energía con Si_3N_4 (Fig. 15a) se obtiene que a los 2.5 min la gelatinización disminuye de 9.3 a 5.4 Pa.s, lo que puede correlacionarse principalmente a la modificación de la estructura granular, así como a la

cristalinidad, debilitando la estabilidad térmica promoviendo la permeabilidad de agua al gránulo (Liu *et al.*, 2011). Este comportamiento aún no se tiene totalmente claro, existen reportes que indican que puede deberse al decremento del número de gránulos de almidón al hincharse (Chen *et al.*, 2003), así mismo también se cree que los gránulos se descomponen en partículas más pequeñas (Zhang *et al.*, 2010). Sin embargo, se considera que es un efecto secundario a la disminución de cristalinidad, fragmentación del gránulo y/o degradación de las moléculas de almidón (Li *et al.*, 2014). Como se observa en la **Figura 27**, donde el material menos denso de molienda es el que disminuye paulatinamente la cristalinidad. En las muestras de AP con Fe se ven menos daños a comparación de WC donde ya no se alcanza a percibir el comportamiento de la viscosidad.

La variación en la viscosidad de retrogradación es menos drástica con Si_3N_4 que con Fe o WC. A 5 min de molienda con Si_3N_4 se observa una viscosidad de 2.8 Pa.s, siendo 2.0 veces menor a la inicial; mientras que con Fe disminuye 3.4 veces y con WC el decremento es de 11.6 veces. Esto indica que la modificación se da más en el gránulo y la amilopectina ya que mientras la retrogradación está más ligada a la amilosa y lípidos que forma una red, la gelatinización se asocia más a la amilopectina (Singh *et al.*, 2007; Tan *et al.*, 2015).

8.4.2. Papa deshidratada

Los perfiles de viscosidad de PD después de molienda con Fe se aprecian en la **Figura 16**. Las curvas de viscosidad obtenidas exhiben un comportamiento con muchas interferencias. Se observa que a los 5 min la tendencia es igual a la muestra sin molienda con un aumentó en la viscosidad, a lo largo de incrementar los tiempos de molienda se tiene que a los 10 min sobresale un pico parecido al de gelatinización en el almidón, siendo detectado en todos los tiempos posteriores.

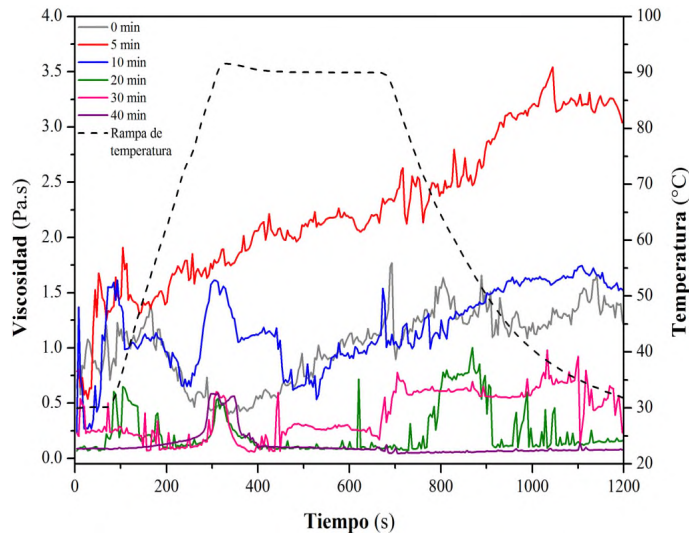


Figura 16. Perfiles de viscosidad de papa deshidratada (PD) después de molienda mecánica de alta energía Fe.

En conjunto los resultados de AP y PD después de molienda dan un acercamiento al comportamiento del almidón puro y cuando se encuentra aún con todos sus componentes, tales como proteínas, fibras, minerales, entre otros. En la **Tabla 2** se observa la gelatinización y retrogradación de ambas muestras a diferentes condiciones de molienda. En AP se aprecia el desplazamiento de la temperatura de gelatinización y la disminución de viscosidad. En PD después de molienda se podría considerar que existe un rompimiento del parénquima y la liberación de los gránulos intactos presentes, provocando que la muestra después de quitar el recubrimiento se distinga la viscosidad y al aumentar los tiempos de molienda estos sufran alteraciones que disminuyen la viscosidad, al igual que con el AP posterior a la molienda. Estos datos concuerdan con la difracción de rayos X, mostrado en la **Figura 28**, donde al aumentar los tiempos de molienda en AP se vuelve un material amorfo y con PD incrementa la intensidad a los 5 min a comparación de la inicial seguido de la pérdida de cristalinidad de las muestras.

Tabla 2. Viscosidades de gelatinización y retrogradación de almidón de papa (AP) y papa deshidratada (PD) antes y después de molienda.

Muestra	Tiempo de molienda (min)	Material de molienda	Temperatura de gelatinización (°C)	Viscosidad máxima de gelatinización (Pa.s)	Viscosidad de retrogradación (Pa.s)
AP	0		71.1	9.27	5.65
	2.5		74.2	5.44	4.98
	5		63.5	2.96	2.77
	10	Si ₃ N ₄	62.4	1.52	2.47
	15		61.5	1.12	1.23
	20		ND	ND	0.83
	5		73.0	1.19	1.66
	10		ND	ND	0.50
	20	Fe	ND	ND	0.18
	30		ND	ND	0.08
	40		ND	ND	0.04
	5		ND	ND	0.49
	10		ND	ND	0.36
	20	WC	ND	ND	0.16
	30		ND	ND	0.94
40		ND	ND	0.03	
PD	0		ND	ND	1.40
	5		ND	ND	3.05
	10		88.2	1.61	1.54
	20	Fe	90.3	0.54	0.16
	30		90.3	0.60	0.23
40		90.3	0.59	0.08	

ND: no determinado

8.4.3. Almidón de maíz

8.4.3.1. Almidón de maíz comercial

En la **Figura 17** se presentan los perfiles de viscosidad de las muestras de maíz sin molienda. La tendencia de la amilopectina aislada es muy marcada en la gelatinización donde se forma un pico bastante definido a una temperatura aproximada de 76 °C con una viscosidad de 2.72 Pa.s y 1.48 Pa.s para la retrogradación. En el caso de AMC la etapa de gelatinización no es tan definida y tiene una viscosidad máxima de 1.61 Pa.s, en el calentamiento la viscosidad disminuye ligeramente y en la retrogradación tiende a aumentar hasta 2.69 Pa.s. Mientras que para AMW la tendencia es diferente a las otras dos muestras ya que en

gelatinización alcanza mayor viscosidad que AMC con 2.20 Pa.s a una temperatura de 90.5 °C, en el calentamiento a 90 °C la viscosidad tiende a aumentar y en el enfriamiento alcanza 3.6 Pa.s.

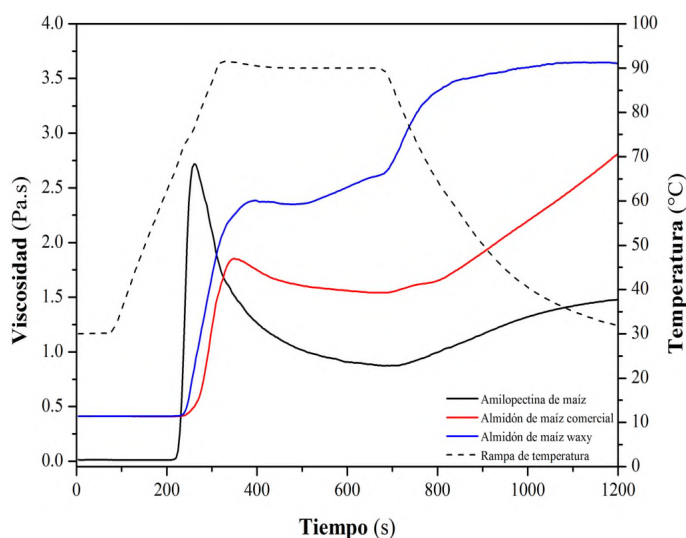


Figura 17. Perfiles de viscosidad de amilopectina de maíz, almidón de maíz comercial y almidón de maíz waxy.

La amilopectina de maíz al estar en forma aislada tiene un porcentaje mínimo de lípidos y teóricamente nada de amilosa por lo que su comportamiento es totalmente asociado a la longitud de las cadenas que la conforman. Es por esto que la gelatinización se lleva a cabo a temperaturas más bajas que las otras dos muestras, teniendo mayor viscosidad en la gelatinización que en la retrogradación ya que probablemente tenga cadenas muy largas que no permitan realizar el proceso de reordenamiento (Jane *et al.*, 1999). Mientras que para AMC en la etapa de gelatinización no se observa un pico definido lo que podría deberse a la variabilidad de distribución de tamaño de los gránulos de almidón que se gelatinizan e hinchan a diferentes temperaturas (Singh *et al.*, 2003). Así mismo se observa que la retrogradación es mayor en AMC que la de la amilopectina debido a la presencia de amilosa. El comportamiento de AMW debería tener más similitud con la amilopectina que se encuentra libre, es decir, que la viscosidad de gelatinización es mayor a la de retrogradación. Sin embargo, el AMW utilizado en este trabajo tiene una viscosidad superior en la retrogradación que en la gelatinización, esto podría deberse principalmente a que se trate de un genotipo que se considera tiene cadenas de amilopectina más cortas, las cuales tienen una celda unidad monoclinica es decir tipo A y mayor capacidad de retrogradación debido a que

sus cadenas suelen tener pesos moleculares similares a amilosa (Ai and Jane, 2015; Jane *et al.*, 1999; Mendez-Montealvo *et al.*, 2011).

Los perfiles de viscosidad de las muestras de AMC después de molienda mecánica de alta energía se observan en la **Figura 18**. En estos resultados se observa que la viscosidad tiende a disminuir con Si_3N_4 de manera paulatina conforme aumenta el tiempo de molienda (**Fig. 18a**). A los 2.5 min decrece en gelatinización 1.26 veces y en retrogradación 1.64 veces con respecto al tiempo 0, los siguientes tiempos igual muestran un decrecimiento. En la molienda realizada con Fe la disminución de la viscosidad y el comportamiento granular en todos los tiempos de molienda se comporta como con Si_3N_4 (**Fig. 18b**), mientras que con WC al igual que con AP los gránulos ya no se alcanzan a percibir tan fácilmente (**Fig. 18c**). Sin embargo, las muestras modificadas por WC la viscosidad no se distingue.

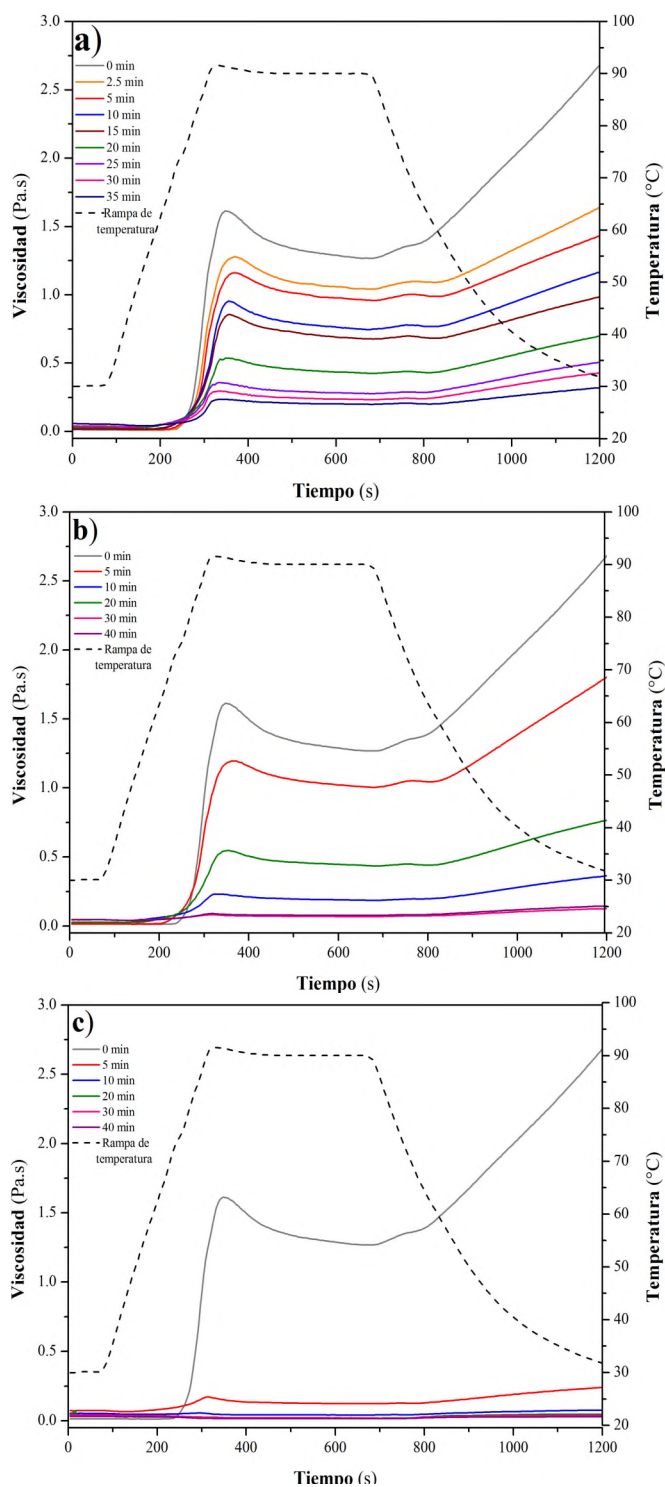


Figura 18. Perfiles de viscosidad de almidón de maíz comercial (AMC) antes y después de molienda mecánica de alta energía con a) Si_3N_4 , b) Fe y c) WC.

8.4.3.2. Almidón de maíz waxy

Las muestras de AMW antes y después de la modificación por molienda mecánica de alta energía con Fe y WC se muestra en la **Figura 19**. En contraste con AMC el cambio es más notorio en AMW, con ambos materiales de molienda se pierde el comportamiento granular después de 5 min de molienda.

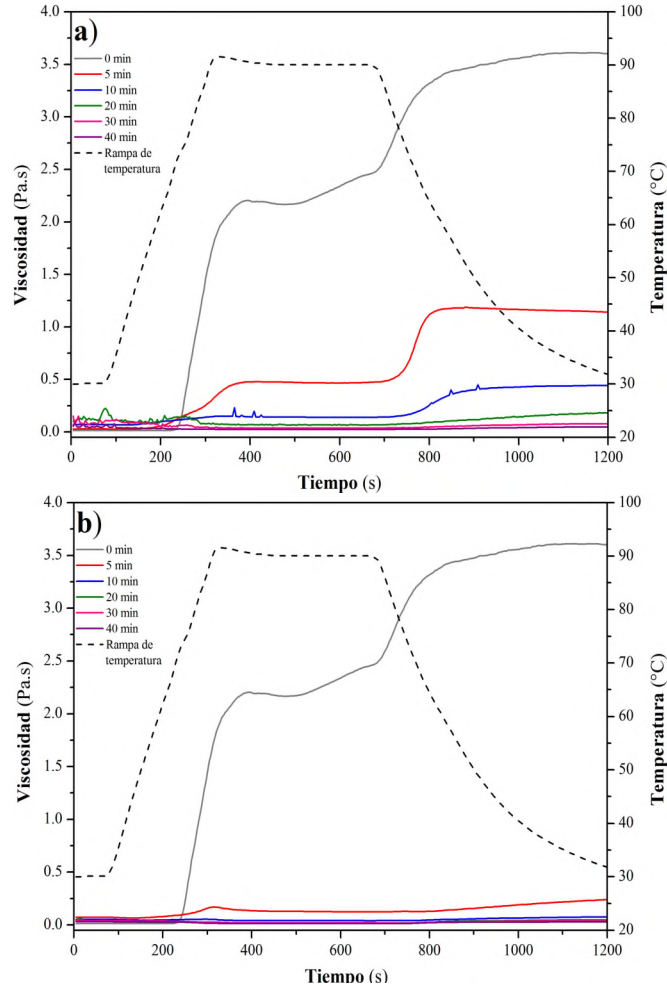


Figura 19. Perfiles de viscosidad de almidón de maíz waxy (AMW) antes y después de molienda mecánica de alta energía con a) Fe y b) WC.

En los perfiles de viscosidad de AMC y AMW después de la molienda (**Figura 18 y 19**, respectivamente) se observa una disminución en los parámetros de viscosidad principalmente en tiempos prolongados. Aunque en ambas muestras exista un descenso en la viscosidad, para el AMW es más notorio. En este caso se considera que estos cambios están asociados a su composición química, porque en AMC la presencia de amilosa le brinda mayor resistencia

a la modificación física que al AMW que contiene mayoritariamente amilopectina (Han *et al.*, 2002; Tan *et al.*, 2015). De la misma manera se considera que por tratarse de un genotipo donde las cadenas de amilopectina son más cortas podría no estar brindándole resistencia. Anteriormente se vio que en el AP la modificación por molienda mecánica se presenta más en el gránulo y la amilopectina, lo que se comprueba en los resultados observados en AMW y en la amilopectina de maíz.

8.5. Microscopia electrónica de barrido

8.5.1. Almidón de papa

Las micrografías de AP antes y después de molienda mecánica de alta energía con Si_3N_4 se observan en la **Figura 20**. La muestra inicial sin molienda es una mezcla de gránulos grandes y pequeños de superficie lisa. Los gránulos más grandes son elípticos con tamaño promedio aproximado de $\leq 70 \mu\text{m}$, mientras que los gránulos pequeños son circulares con tamaño promedio aproximado de $>10 \mu\text{m}$. A los 2.5 min de molienda con Si_3N_4 se observa daño en los gránulos de mayor tamaño, mientras que los de menor tamaño parecen incrustarse a los grandes. En los tiempos restantes se perciben fragmentos con tamaños heterogéneos hasta los 20 min, tiempo donde la superficie granular está totalmente dañada.

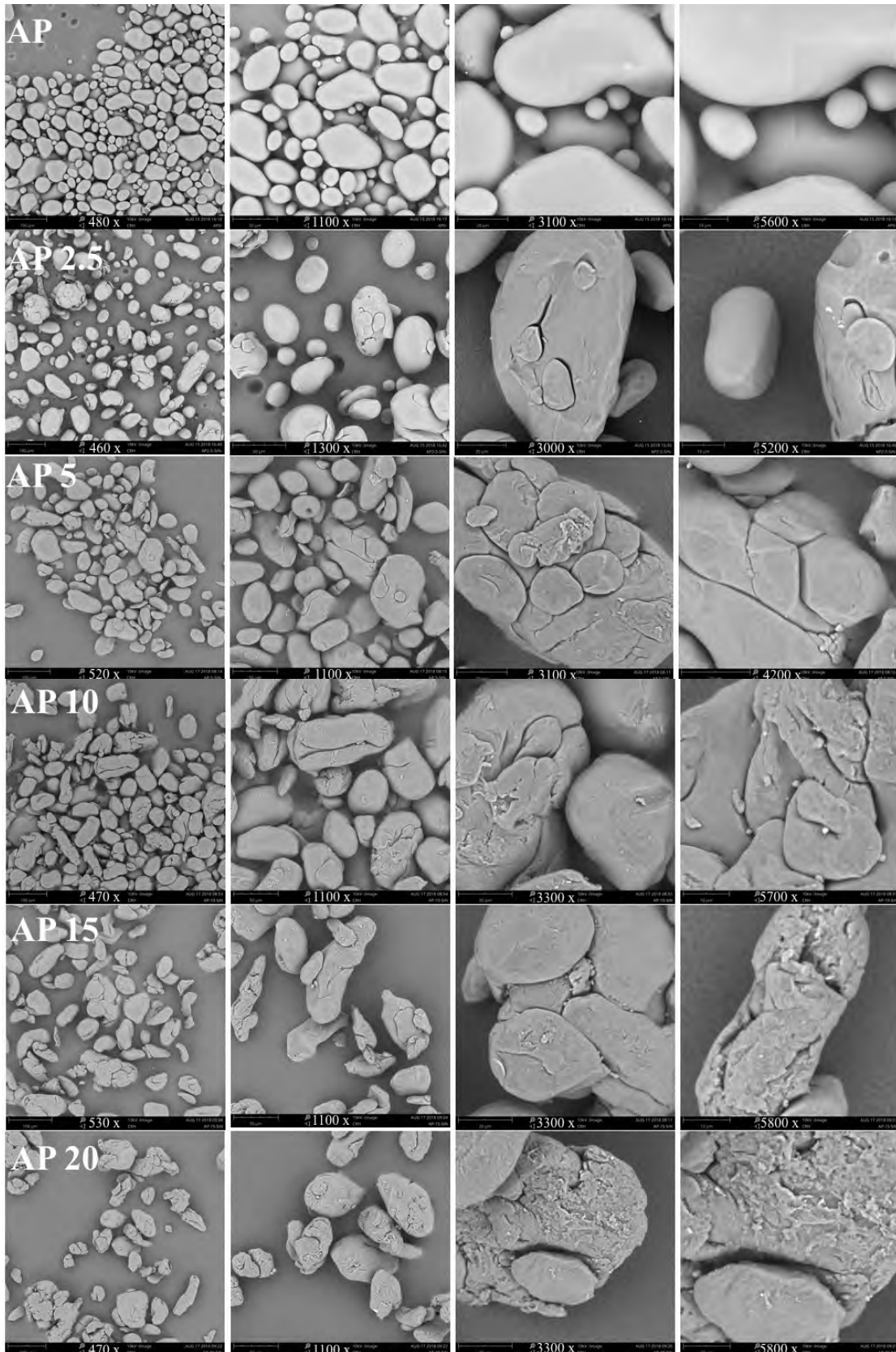


Figura 20. Microscopía electrónica de barrido de almidón de papa (AP) antes y después de molienda mecánica de alta energía con Si_3N_4 a diferentes tiempos.

En las muestras de AP modificadas con material de Fe (**Fig. 21**) se observa como desde los 5 min de molienda los gránulos de almidón ya se encuentran dañados, fragmentados y con una alta tendencia a aglomerarse. En los siguientes tiempos de molienda ya no son reconocibles los gránulos y solamente se observan aglomerados de distintos tamaños (se señalan con flechas los aglomerados a los diferentes tiempos).

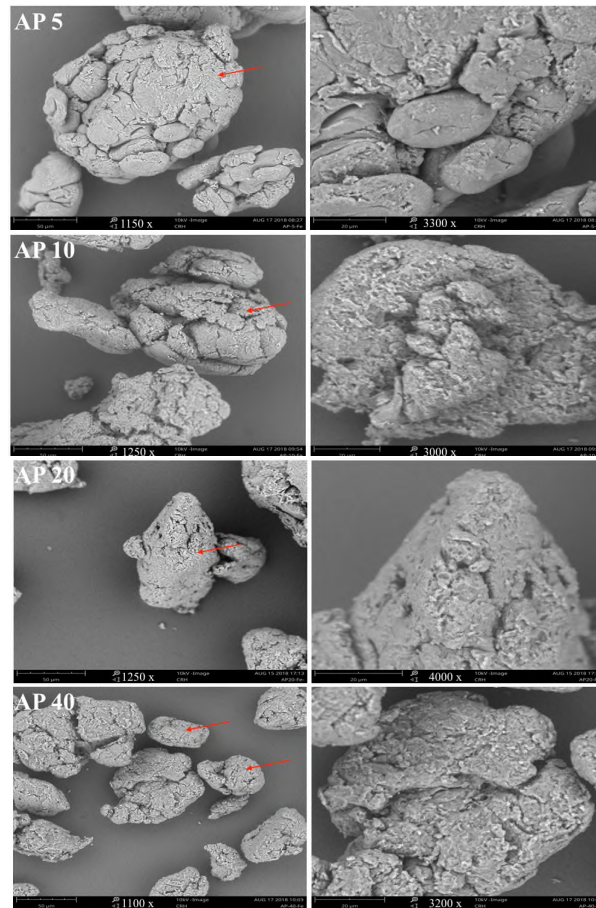


Figura 21. Microscopia electrónica de barrido de almidón de papa (AP) después de molienda mecánica de alta energía con Fe a diferentes tiempos.

En la **Figura 22** se observan las micrografías del AP con molienda con WC donde posterior a la molienda de 5 min los gránulos y/o fragmentos están aglomerados, comportamiento similar a lo observado con Fe a los 10 min.

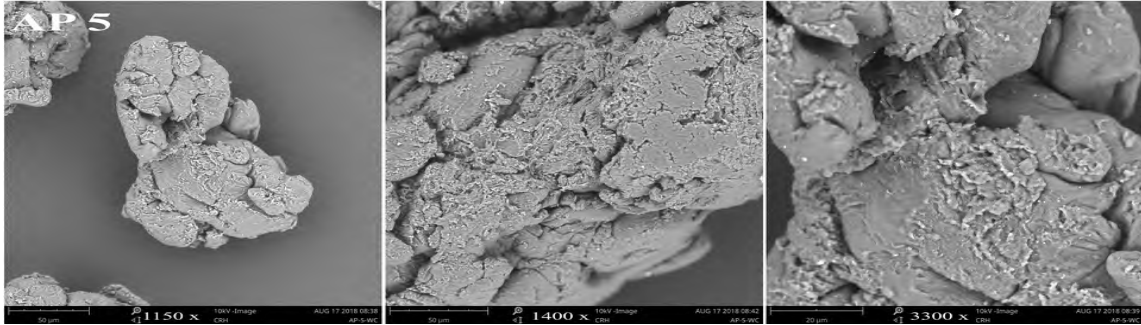


Figura 22. Microscopía electrónica de barrido de almidón de papa (AP) después de 5 min de molienda mecánica de alta energía con WC.

La morfología de los gránulos del AP sin molienda coincide con lo reportado previamente para esta fuente botánica. Se ha reportado una dispersión de 1-20 μm para los gránulos pequeños mientras que de entre 20-110 μm para los gránulos más grandes (Singh and Kaur, 2016). Así mismo, las superficies de los gránulos tienden a ser lisas con formas que pueden ir desde elípticas, circulares o irregulares (Singh and Kaur, 2016; Singh *et al.*, 2003). Todas estas variaciones están en función de diferentes factores como las prácticas culturales, la bioquímica de los cloroplastos/amiloplastos y la fisiología de la planta (Singh *et al.*, 2007; Singh *et al.*, 2003). En general al aumentar los tiempos de molienda los gránulos del almidón tienden a tener superficie rugosa, con la unión de pequeños fragmentos externos y a aglomerarse. La tendencia a aglomerarse se ha considerado que puede deberse a diferentes causas entre ellos la energía proporcionada, la humedad, así como la capacidad de reorganizarse del almidón. La energía proporcionada genera que los gránulos sean afectados y tiendan a aglomerarse por estabilidad (Huang *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2011). De la misma manera se ha planteado la idea de que la humedad de la fuente botánica sea otro motivo que aumente la aglomeración de los almidones, debido al incremento en las interacciones por fuerzas de Van der Waals (Zhang *et al.*, 2010).

Los resultados de microscopía concuerdan con el aumento en los porcentajes de solubilidad, ya que se generan fracturas en el gránulo y fragmentos más pequeños que hacen que las moléculas se lixivien más rápido, desencadenando la disminución en la capacidad de hinchamiento y perfil de viscosidad (Li *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2011; Tan *et al.*, 2015).

8.5.2. Papa deshidratada

El análisis de microscopía electrónica de barrido de PD en el tiempo 0 y después de molienda mecánica de alta energía con material de Fe durante 10 y 20 min se muestran en la **Figura 23**. Obteniendo que PD sin molienda tienen cierto parecido a racimos de uvas donde los gránulos de almidón se encuentran cubiertos o envueltos en la parénquima, impidiendo distinguir de manera clara el tamaño de los gránulos. La muestra PD al encontrarse con otros componentes como fibras, lípidos, minerales, carbohidratos, proteínas entre otros (Singh *et al.*, 2016; Singh and Kaur, 2016), le brindan mayor protección. Posterior a los 10 min de molienda se observa como los gránulos de almidón ya no están cubiertos, sin embargo, aún se pueden ver restos sobre la superficie. A los 10 min se observa en muchas regiones fragmentación de los gránulos, dichos fragmentos tienen tamaños aproximados de entre 20 a 80 μm . Con 20 min se aprecia como los gránulos ya están afectados por la molienda y al igual que con AP tienden a aglomerarse.

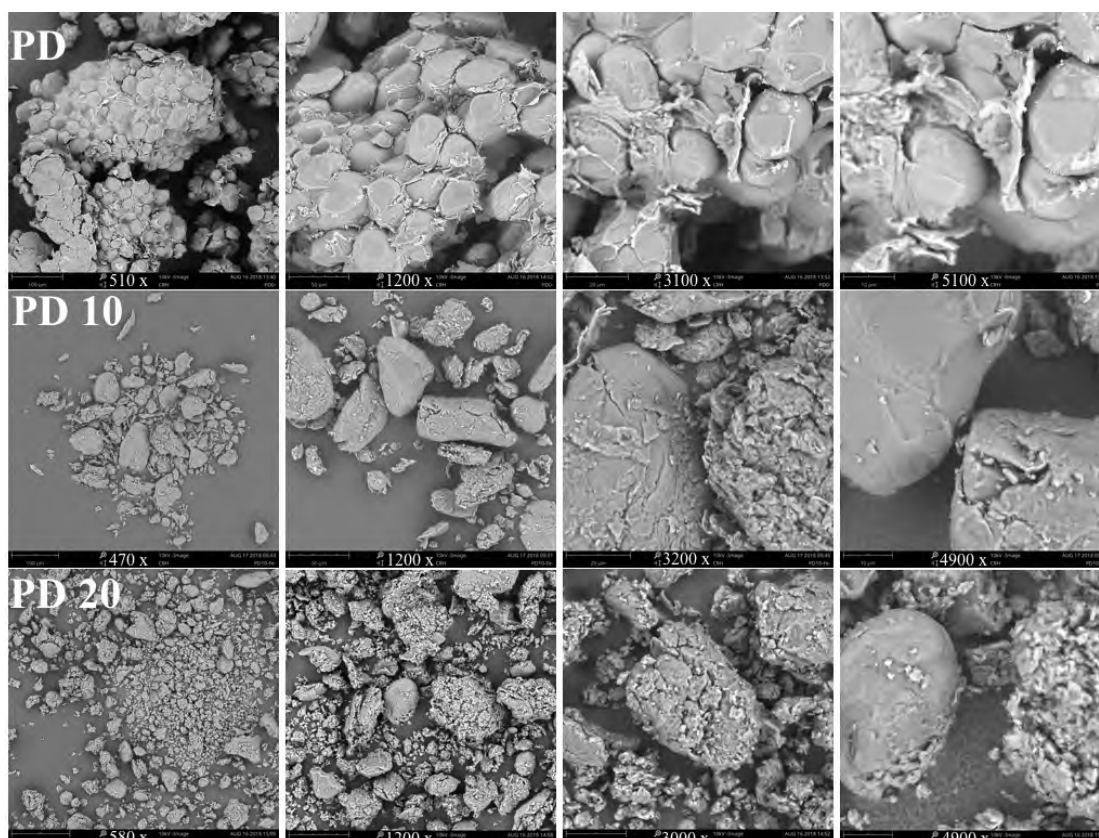


Figura 23. Microscopía electrónica de barrido de papa deshidratada (PD) antes y después de molienda mecánica de alta energía con Fe a diferentes tiempos.

La comparación entre las muestras de AP y PD con los mismos tiempos y material de molienda permiten distinguir que el AP es más susceptible a la modificación física que la

PD. Este efecto es posiblemente debido al recubrimiento que tiene PD. En la PD la energía mecánica modifica primero la parénquima y luego a los gránulos, mientras que en el AP el impacto es directo sobre la estructura granular (Li *et al.*, 2014).

8.5.3. Almidón de maíz

8.5.3.1. Almidón de maíz comercial

Las micrografías de AMC antes y después de molienda mecánica de alta energía durante 2.5 min con Si_3N_4 y 5 min con Fe se observan en la **Figura 24**. Los gránulos de AMC sin molienda se consideran pequeños con formas lenticulares e irregulares, los tamaños tienen cierta dispersión que va de aproximadamente 5 a 15 μm . En la molienda de 2.5 min con Si_3N_4 se perciben ligeros cambios en la superficie donde se empieza a observar daño, así como el inicio de la formación de aglomerados. En la molienda de 5 min con Fe se observan claros cambios en la superficie de los gránulos, así como variación en sus tamaños y formas.

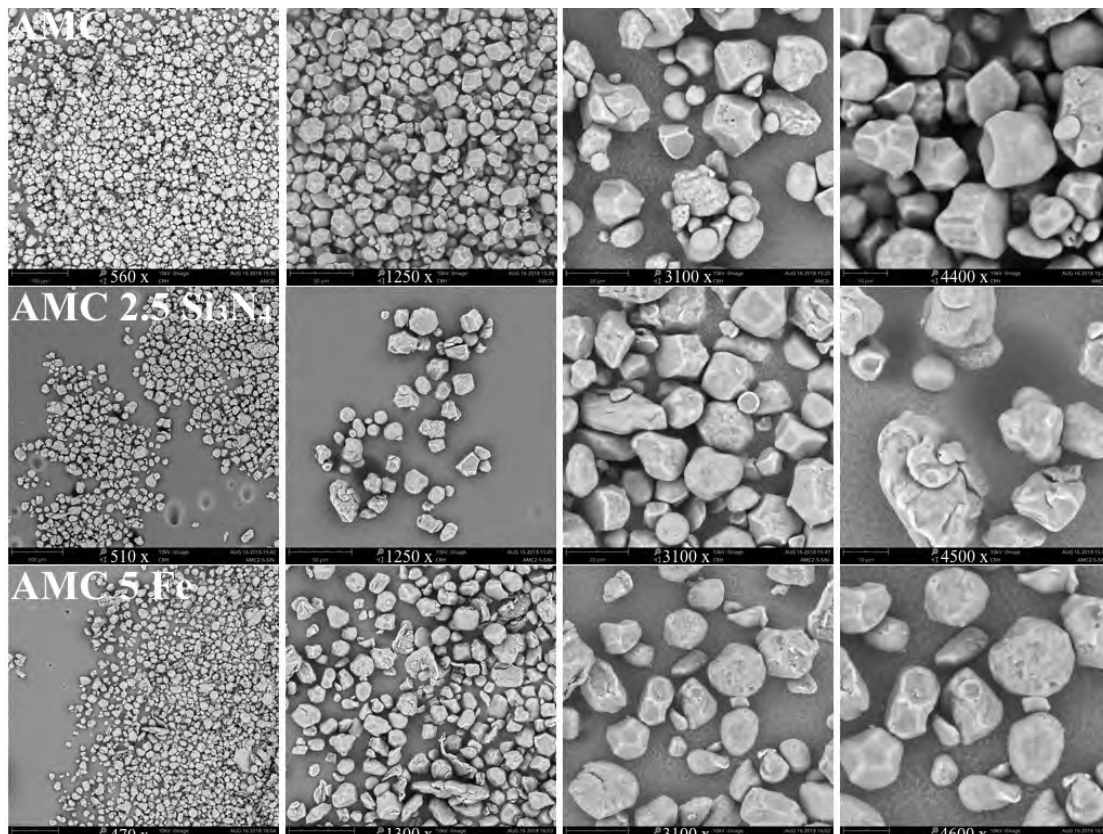


Figura 24. Microscopia electrónica de barrido de almidón de maíz comercial (AMC) antes y después de molienda mecánica de alta energía durante 2.5 min con Si_3N_4 y 5 min con Fe.

8.5.3.2. Almidón de maíz waxy

En la **Figura 25** se aprecian las micrografías de AMW tiempo 0 y después de 5 min de molienda con Fe. La muestra inicial al igual que AMC es considerada como almidón de gránulos pequeños puesto que los tamaños oscilan aproximadamente entre 3 a 15 μm con forma lenticular y algunos ovalados. Luego de 5 min de molienda con Fe se observa como los gránulos se encuentran aglomerados, fragmentados y con pequeños restos de almidón en la superficie.

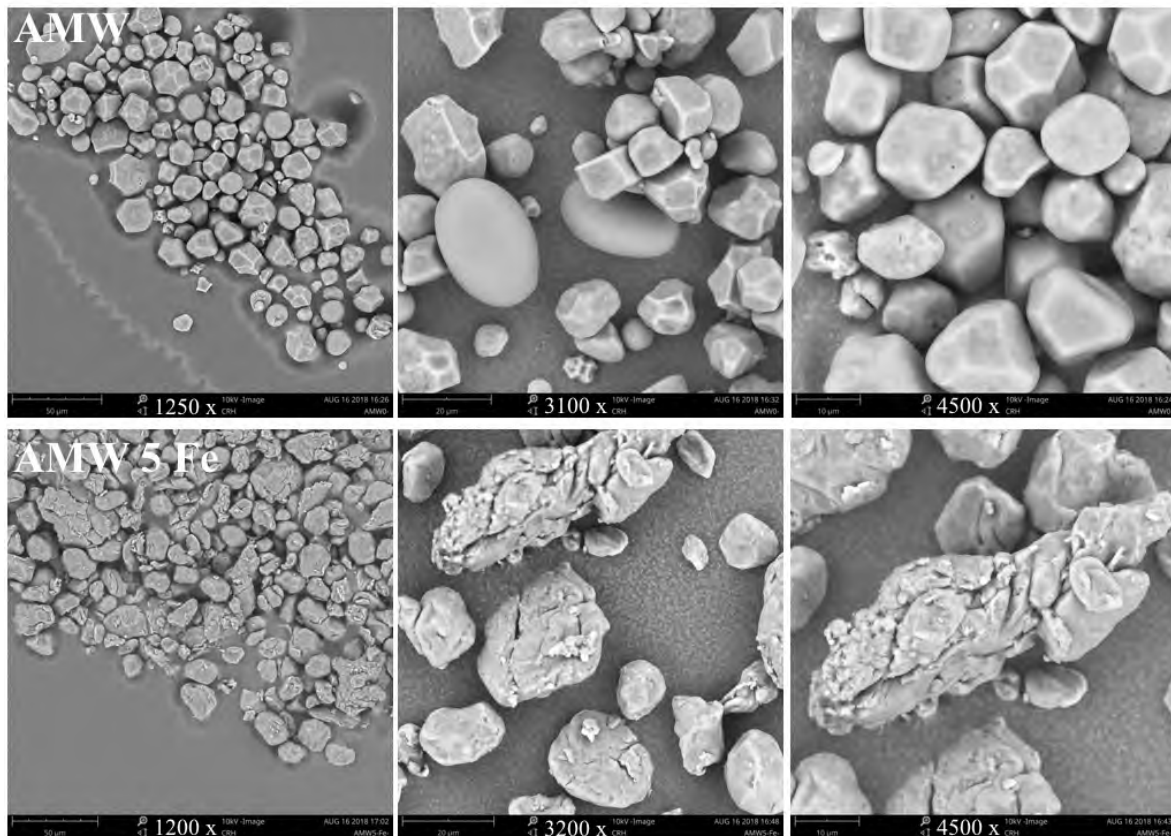


Figura 25. Microscopía electrónica de barrido de almidón de maíz waxy (AMW) en tiempo 0 y 5 min con Fe.

La característica morfológica de los gránulos de AMC y AMW es principalmente la forma lenticular, la cual es brindada por la relación amilosa - amilopectina (He *et al.*, 2014). Durante la molienda mecánica de alta energía los gránulos de almidón se rompen en tamaños de partículas más pequeños que se agrupan o se adhieren a la superficie de los gránulos más grandes, siendo más notoria en AMW. Como se ha mencionado anteriormente, el AMW tiene una estructura granular más susceptible a la modificación por molienda mecánica de alta

energía principalmente por que carece del componente que brinda resistencia en las zonas amorfas del gránulo, la amilosa (He *et al.*, 2014; Tan *et al.*, 2015).

8.6. Difracción de rayos X

8.6.1. Almidón de papa

Los patrones de difracción de rayos X para el almidón se han clasificado en tipo A, B y C, en función a la estructura tridimensional ordenada de las regiones cristalinas del gránulo (Buléon *et al.*, 1998; Hizukuri, 1985). La variación la genera principalmente la disposición de las cadenas de las dobles hélices de la amilopectina (Manek *et al.*, 2012). En la **Figura 26a** se observan los patrones de difracción de rayos X de AP y PD sin molienda los cuales se consideran clasificados con una estructura cristalina tipo B la cual se encuentra reportada para tubérculos (Singh *et al.*, 2003). En los difractogramas se distinguen señales en el ángulo de 2θ en 5° , 15° , 17° , 19° , 22° y 24° que son características de este tipo de estructuras, en donde PD tiene menos intensidad. En la **Figura 26b** se hace representación al modo cristalino hexagonal el cual se asocia con la difracción tipo B. Teniendo una estructura amplia con seis hélices dobles alrededor dándole una apariencia más abierta y las moléculas de agua se localizan en la cavidad central (Hizukuri, 1985; LeCorre *et al.*, 2010; Tester *et al.*, 2004).

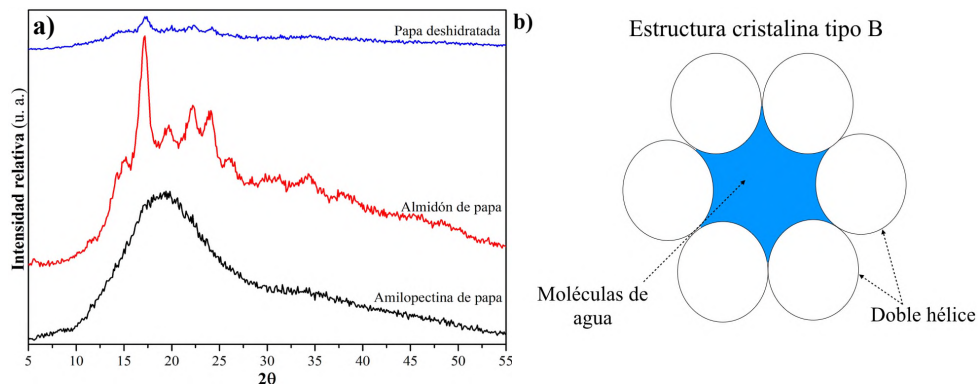


Figura 26. Patrones de difracción de rayos X de a) amilopectina de papa, almidón de papa (AP) y papa deshidrata (PD); b) estructura cristalina tipo B (Tomada de: Le Corre *et al.*, 2010).

En la **Figura 27** se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras de AP después de la molienda mecánica, con Si_3N_4 (a), Fe (b) y WC (c) a diferentes tiempos. Los resultados indican que la cristalinidad disminuye independientemente de la energía suministrada (tres densidades utilizadas) y que las muestras pasan de ser semicristalinas a

tener un halo considerado amorfo. Las muestras modificadas con Si_3N_4 tienen un comportamiento de disminución gradual en la cristalinidad, distinguiéndose aún a los 10 min el pico a 17° . En cambio, en las muestras modificadas con Fe y WC, la cristalinidad se reduce a partir de los 5 min de molienda. Estos resultados concuerdan con los datos de formación de pasta.

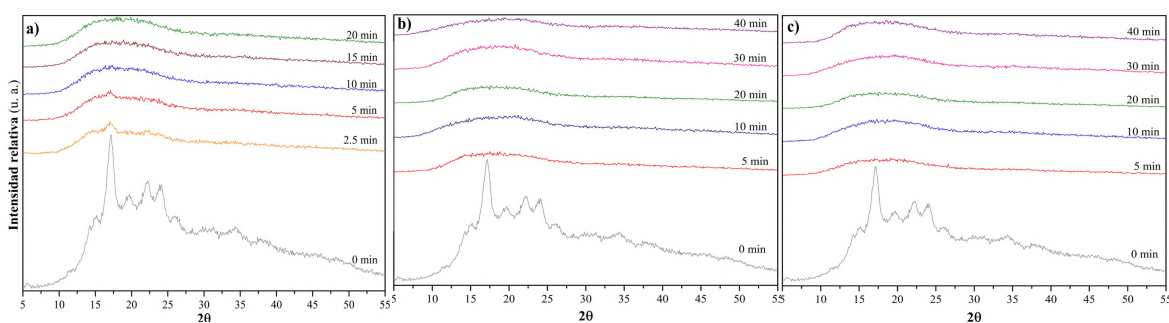


Figura 27. Patrones de difracción de rayos X de almidón de papa (AP) después de molienda mecánica de alta energía con a) Si_3N_4 , b) Fe y c) WC.

Las diferencias encontradas en el comportamiento con los diferentes materiales de molienda se deben principalmente a las distintas energías suministradas debido a la variación de sus densidades (Si_3N_4 : 3.1 g/cm^3 , Fe: 7.9 g/cm^3 y WC: 15.63 g/cm^3). Así, mientras mayor es la densidad, más energético es la molienda mecánica y por tanto más daño será causando a la estructura granular (Urzúa-Valenzuela, 2017). La disminución de la cristalinidad en los almidones después de la molienda mecánica provoca la destrucción de la estructura del gránulo, la relajación de los racimos cristalinos, la aparición de distorsiones, la generación de defectos en los cristales, y la modificación en la disposición espacial de la amilopectina y la amilosa (Liu *et al.*, 2011), tal como se puede corroborar en los análisis de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. Otra consideración es el tamaño de los gránulos, por ejemplo, los gránulos en el AP tienen un tamaño de aproximadamente $\leq 70 \mu\text{m}$, mayor tendencia a la ruptura por métodos físicos posiblemente por tener mayor área y menor tensión superficial (Li *et al.*, 2017b; Singh *et al.*, 2016).

8.6.2. Papa deshidratada

La **Figura 28** muestra los datos obtenidos de la muestra de PD después de molienda mecánica con Fe. La cristalinidad al igual que en AP se va distorsionando sucesivamente con

el tiempo de molienda. A 10 min de molienda aún se aprecia un pico en 17 °, mientras que a los 20 min ya no se distingue cristalinidad.

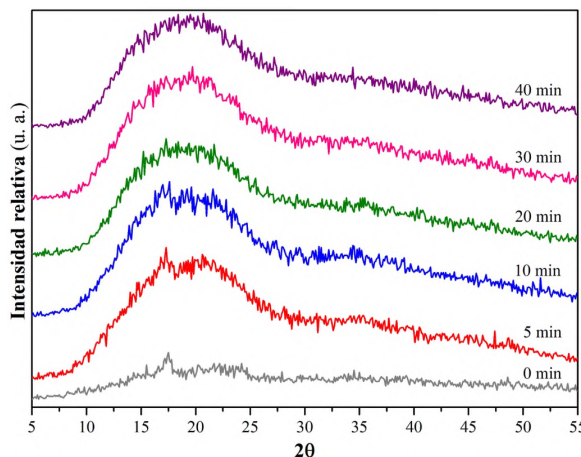


Figura 28. Patrones de difracción de rayos X de papa deshidratada (PD) a diferentes tiempos de molienda mecánica de alta energía.

En la muestra de PD se observa una mayor resistencia a la modificación con el mismo material de molienda que en el AP. Esto podría atribuirse a los componentes extras tales como fibras, lípidos, proteínas de la PD que le brindan mayor resistencia a la modificación de su estructura cristalina. Curiosamente el pico 17 ° en el ángulo 2θ es el que predomina después de molienda.

8.6.3. Almidón de maíz

8.6.3.1. Almidón de maíz comercial

El almidón de maíz está clasificado con una estructura cristalina tipo A, tanto para el nativo como para el modificado “waxy” (Liu *et al.*, 2011; Manek *et al.*, 2012; Tan *et al.*, 2015). En la **Figura 29a** se muestran los patrones de difracción de rayos X de amilopectina de maíz, AMC y AMW las cuales tienen señales en el ángulo de 2θ en 15°, 17°, 18° y 23° similar a lo reportado por Manek *et al.* (2012). Mientras que la **Figura 29b** es la representación de la estructura tipo A, la cual está estrechamente empaquetada con moléculas de agua entre cada estructura helicoidal doble formando un cristal tipo monoclinico (Hizukuri, 1985; LeCorre *et al.*, 2010; Méndez-Montevalvo, 2006).

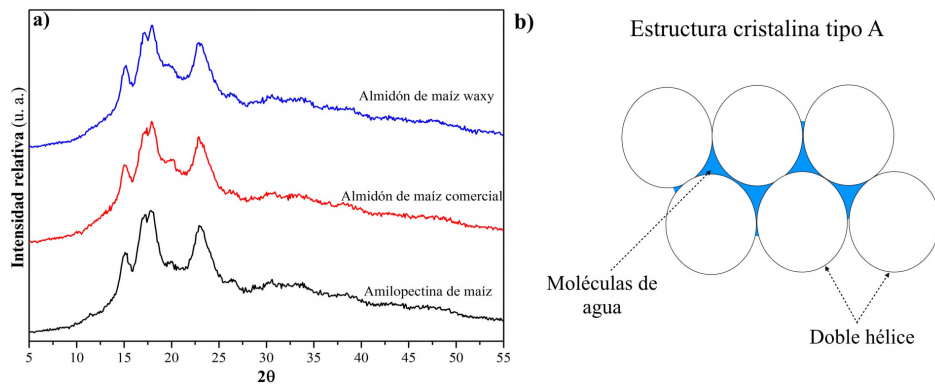


Figura 29. Patrones de difracción de rayos X de a) amilopectina de maíz, almidón de maíz comercial (AMC) y almidón de maíz waxy (AMW); y b) estructura cristalina tipo A (Tomada de: Le Corre *et al.*, 2010).

En la **Figura 30** se observan los patrones de difracción de las moliendas realizadas en AMC con Si_3N_4 (a), Fe (b) y WC (c). El AMC tiene un comportamiento semejante al del AP, ya que a lo largo de los diferentes tiempos de molienda la cristalinidad va disminuyendo paulatinamente. Con Si_3N_4 este descenso es más lento a diferencia de los otros dos materiales de molienda.

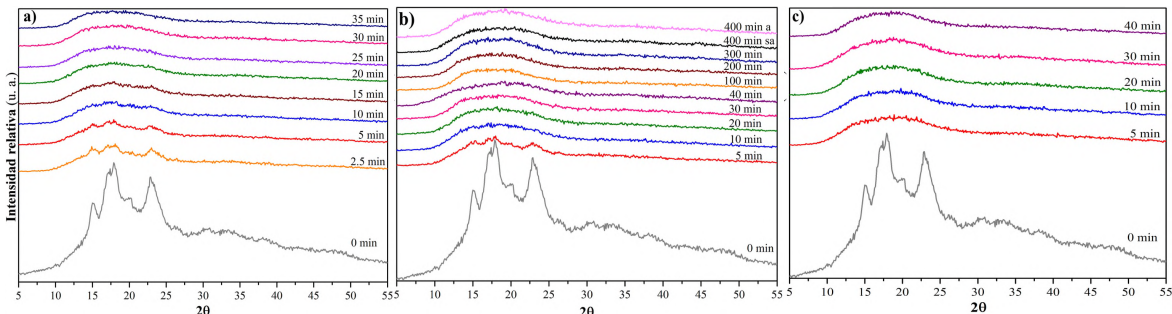


Figura 30. Patrones de difracción de rayos X de almidón de maíz comercial (AMC) después de molienda mecánica de alta energía con a) Si_3N_4 , b) Fe y c) WC.

8.6.3.2. Almidón de maíz waxy

Las muestras de AMW después de molienda mecánica con Fe (a) y WC (b), se muestran en la **Figura 31**, respectivamente. En la cual se observa como con Fe los picos característicos para AMW forman un halo amorfo desde los 5 min de molienda, donde se percibe de manera muy tenue un ligero pico en 17° . En cambio, la gran cantidad de energía proporcionada por WC causa daños desde los 5 min.

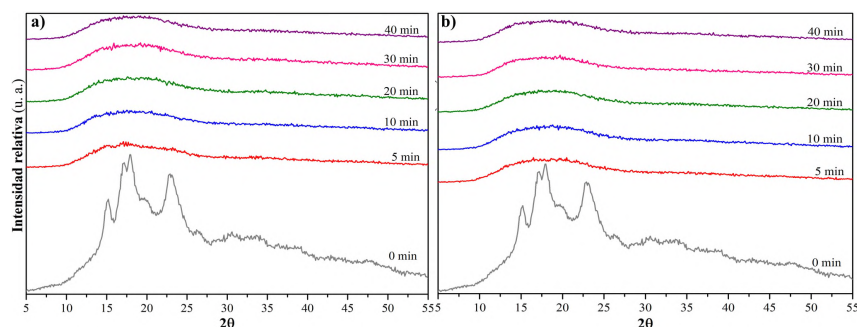


Figura 31. Patrones de difracción de rayos X de almidón de maíz waxy (AMW) después de molienda mecánica de alta energía con a) Fe y b) WC.

Los resultados por difracción de rayos X y con perfil de formación de pasta muestran que para los almidones de maíz el AMW es más susceptible, debido a que a los 5 min de molienda con Fe la intensidad es menor que con AMC. Existen diversos reportes en donde se considera que la amilopectina es la más afectada por la molienda mecánica de alta energía que la amilosa (Liu *et al.*, 2011; Tan *et al.*, 2015). En este caso el AMC tiene 23 % de amilosa, mientras que el AMW tiene aproximadamente 1 % de amilosa (BeMiller and Whistler, 2009). Al igual que el AP y PD la molienda causa daños en la cristalinidad del gránulo del almidón teniendo mayor efecto en AP.

8.7. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

8.7.1. Almidón de papa

En la **Figura 32** se presentan los espectros de infrarrojos con transformada de Fourier de amilopectina de papa, AP y PD sin molienda mecánica de alta energía. Las muestras iniciales de amilopectina y AP tienen las mismas bandas características con una ligera variación entre las longitudes de onda 1080 y 1150 cm^{-1} , la cual está asociada con el acoplamiento del estiramiento de enlaces C-O, C-C y O-H. En el caso de PD estas bandas no se alcanzan a distinguir totalmente.

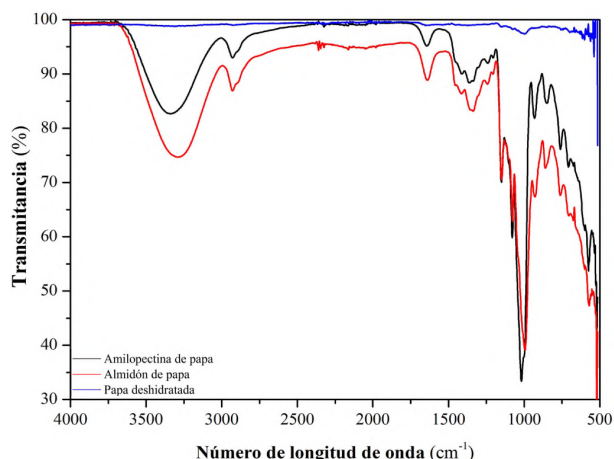


Figura 32. Espectros infrarrojos con transformada de Fourier de amilopectina de papa, almidón de papa (AP) y papa deshidratada (PD).

Las bandas descritas anteriormente son características para el almidón o compuestos con alto contenido de este polímero. A 3382 cm^{-1} se observa una banda atribuida a la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo libres inter e intramoleculares unidos (Liu *et al.*, 2011). En el caso del enlace C-H se aprecia la banda en 2930 cm^{-1} asocia al estiramiento. Para la vibración en 1650 cm^{-1} se considera la flexión de H_2O . Mientras que a 1080 y 1150 cm^{-1} se asigna como el acoplamiento del estiramiento del enlace C-O, C-C y O-H, flexión y estiramiento asimétrico del enlace glicosídico C-O-C (Fang *et al.*, 2002; Liu *et al.*, 2011). Por otra parte, en la muestra de PD solo se distingue una tenue banda en 1000 cm^{-1} ; esto podría deberse a que la estructura de PD era muy gruesa lo que impide el contacto de los componentes con el detector.

En la **Figura 33** se muestran los espectros de infrarrojo de las muestras de AP modificados con distintos materiales de molienda de Si_3N_4 (**Fig. 33a**), Fe (**Fig. 33b**) y WC (**Fig. 33c**). Se observar como a lo largo de la molienda no hay formación de nuevas bandas en el almidón, solo se van aumentando o disminuyendo los porcentajes de transmitancia en cada una de las bandas observadas.

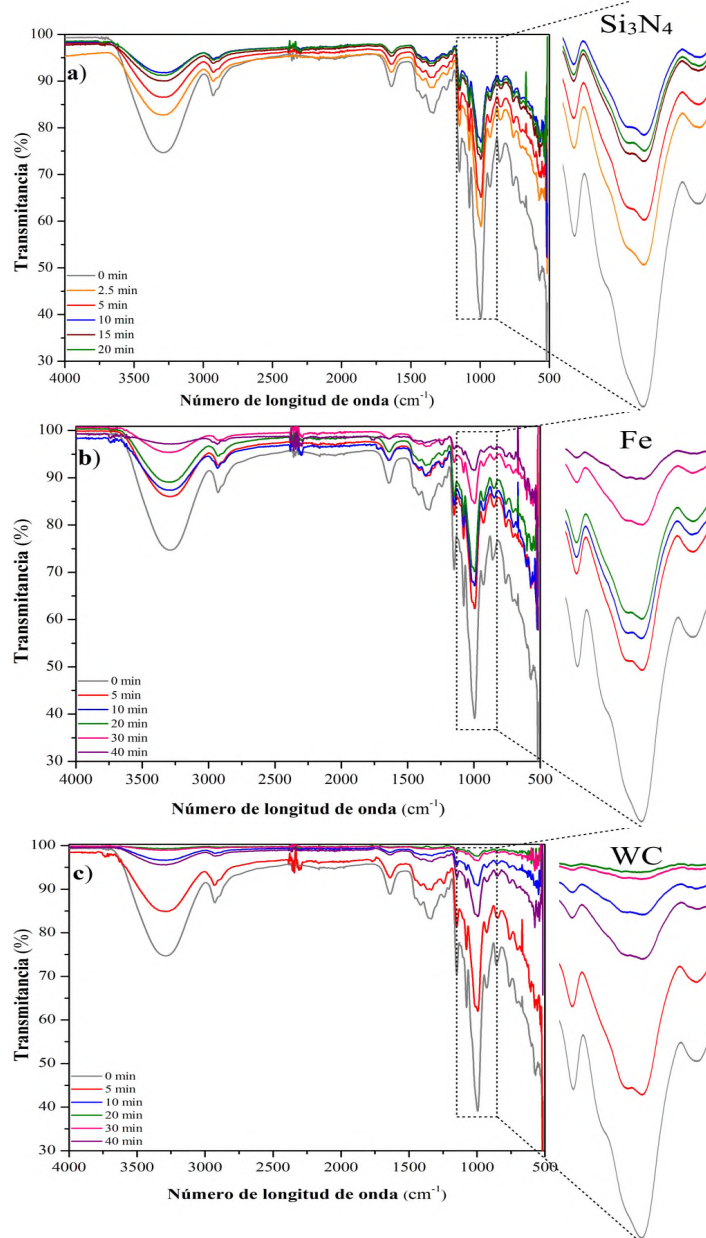


Figura 33. Espectros de infrarrojo de muestras de almidón de papa (AP) después de molienda mecánica de alta energía con a) Si₃N₄, b) Fe y c) WC y sus respectivas bandas entre 1047 a 1022 cm⁻¹.

Las bandas que presentan mayores cambios en sus intensidades por efecto de la molienda mecánica son las bandas a 1047 cm⁻¹ y a 1022 cm⁻¹. Estas variaciones son más evidentes en las muestras modificadas Fe y WC. La banda de 1047 cm⁻¹ se asocia con la estructura amorfa en los gránulos de almidón (Devi *et al.*, 2009; Huang *et al.*, 2008; Xie *et al.*, 2013). Este comportamiento también se observa en los resultados obtenidos en difracción de rayos X.

8.7.2. Papa deshidratada

En la **Figura 34** se presentan las muestras de PD después de molienda mecánica de alta energía con material de molienda de Fe. En la muestra de PD sin molienda no son claras las bandas, sin embargo, posterior a la molienda las bandas características del almidón son claramente observadas.

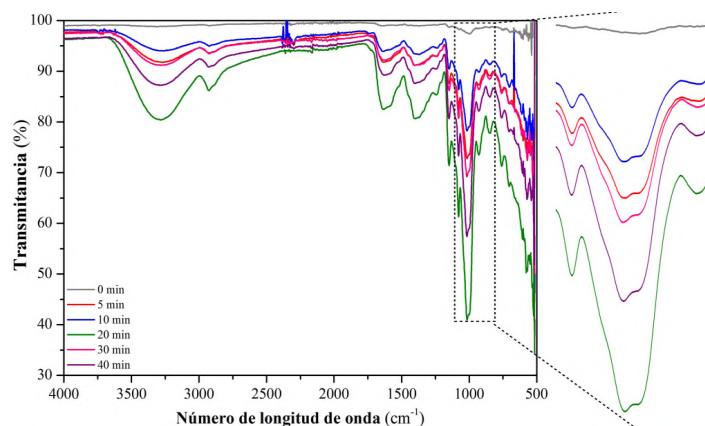


Figura 34. Espectros de infrarrojo de papa deshidratada (PD) después de molienda mecánica de alta energía con Fe y sus respectivas bandas de 1047 a 1022 cm^{-1} .

El cambio que tienen la muestra inicial con respecto a las de molienda se podría deber a que en el tiempo 0 los gránulos de almidón se encuentran envueltos, mientras que al ser modificados por la molienda estos son liberados y tienen mayor contacto con el detector. La bandas en la PD están dominadas por los grupos funcionales del almidón ya que éste es el componente mayoritario cuando se encuentra en forma deshidratada, aproximadamente de un 60 a un 90 % (Singh and Kaur, 2016). La intensidad de las bandas de la PD no sufre tanto cambio con la molienda mecánica.

8.7.3. Almidón de maíz

8.7.3.1. Almidón de maíz comercial

Los espectros infrarrojos con transformada de Fourier de la amilopectina de maíz, AMC y AMW sin molienda se muestran en la **Figura 35**. Al igual que en los casos anteriores se observan las bandas características para los homopolisacáridos de glucosa. En estas muestras no se distinguen diferencias entre las bandas características, a pesar de no tener los mismos porcentajes de composición en amilosa y amilopectina.

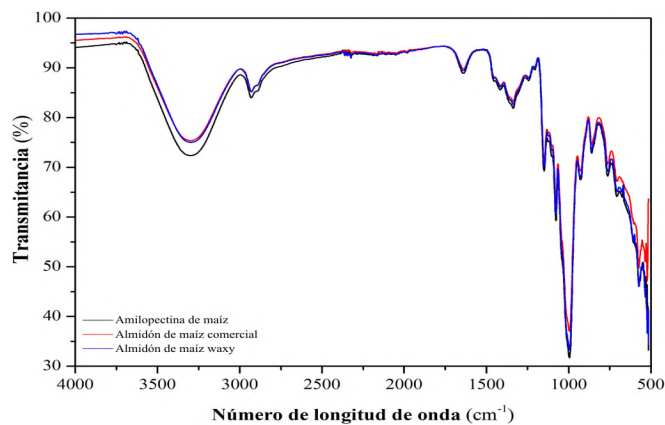


Figura 35. Espectros infrarrojos con transformada de Fourier de amilopectina de maíz, almidón de maíz comercial y almidón de maíz waxy.

En la **Figura 36** se observan los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier del AMC tratado con diferentes materiales de molienda, Si_3N_4 (**Fig. 36a**), Fe (**Fig. 36b**) y WC (**Fig. 36c**). Al igual que con AP las muestras de AMC después de molienda no hay formación de nuevas bandas. Por otro lado, la banda de 1000 cm^{-1} sufre una modificación en la intensidad y en la forma de la banda independientemente del material de molienda utilizado.

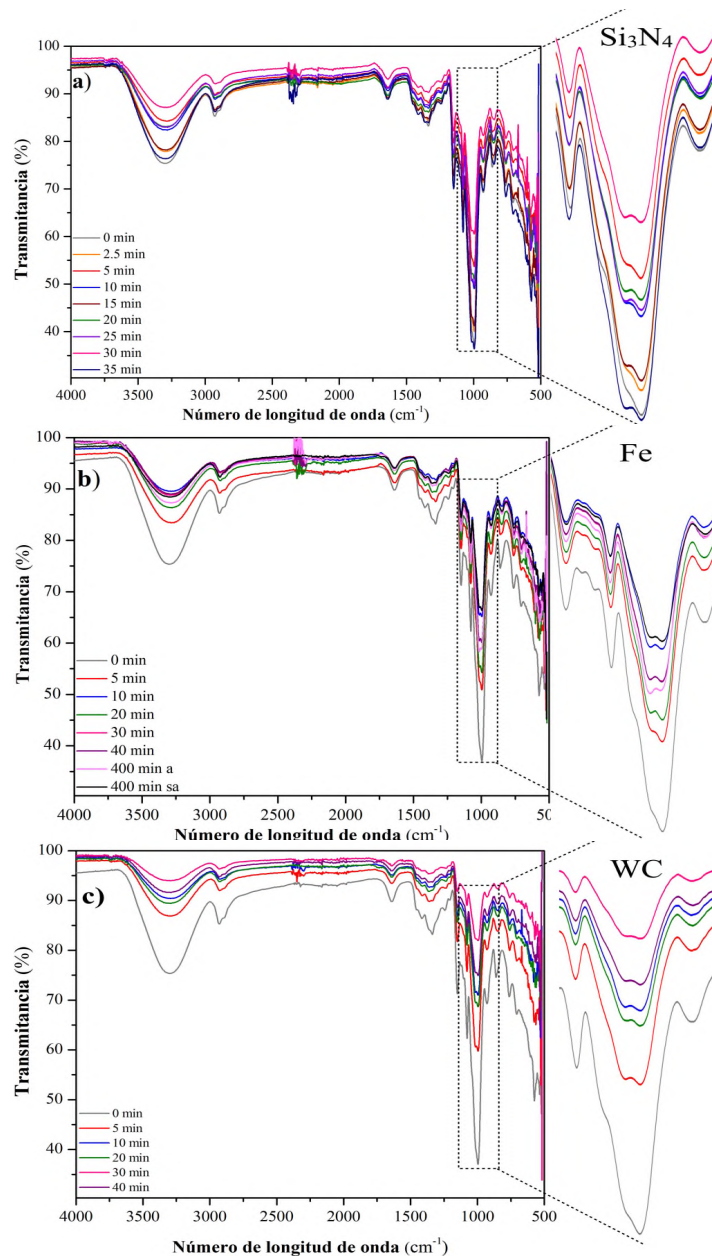


Figura 36. Espectros de infrarrojo de muestras de almidón de maíz comercial (AMC) después de molienda mecánica de alta energía con a) Si_3N_4 , b) Fe y c) WC y sus respectivas bandas entre 1047 a 1022 cm^{-1} .

8.7.3.2. Almidón de maíz waxy

Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier de AMW después de molienda mecánica de alta energía con material de molienda de Fe y WC se muestran en la **Figura 37**. Observando el mismo comportamiento en las bandas que las observadas en las muestras anteriores. La única diferencia es que la transición de 1047 a 1022 cm^{-1} se observa desde los primeros 5 min de molienda en ambos materiales.

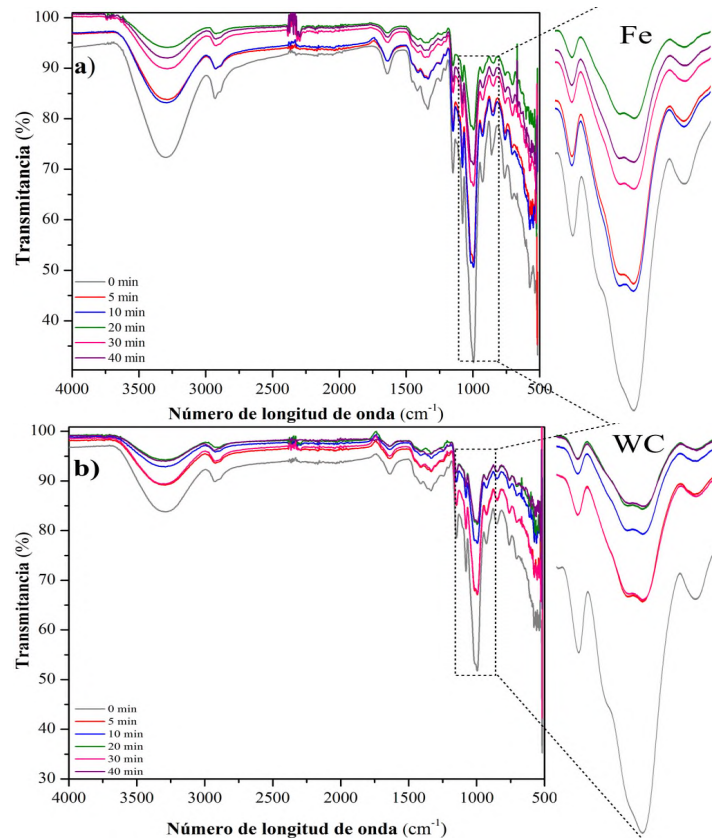


Figura 37. Espectros de infrarrojo de muestras de AMW después de molienda mecánica de alta energía con a) Fe y b) WC y sus respectivas bandas de 1047 a 1022 cm^{-1} .

8.8. Curvas de flujo

8.8.1. Almidón de papa

El comportamiento reológico de las suspensiones de almidón, como la capacidad de formación de pasta, es determinante para posibles aplicaciones industriales (Ai and Jane, 2015). La formación de pasta sucede después de la gelatinización, con gránulos hinchados o fragmentos de almidón, provocando la fusión de los cristales induciendo un estado amorfo (Xie *et al.*, 2012). Esto genera que los gránulos absorban agua fácilmente y que presenten mayor viscosidad, con cierta fluidez (Albin *et al.*, 2001; Tabilo-Munizaga and Barbosa-Cánovas, 2005). La **Figura 38** corresponde a las muestras de AP con diferentes tiempos y materiales de molienda; Si_3N_4 (**Fig. 38a**), Fe (**Fig. 38b**) y WC (**Fig. 38c**). Las muestras se suspendieron en agua al 10 % después del proceso de gelatinización. El comportamiento del AP con molienda en todos los casos es de disminución de la viscosidad aparente al aumentar la velocidad de cizalladura o de deformación, lo que indica que los fluidos tienen una tendencia no Newtoniana.

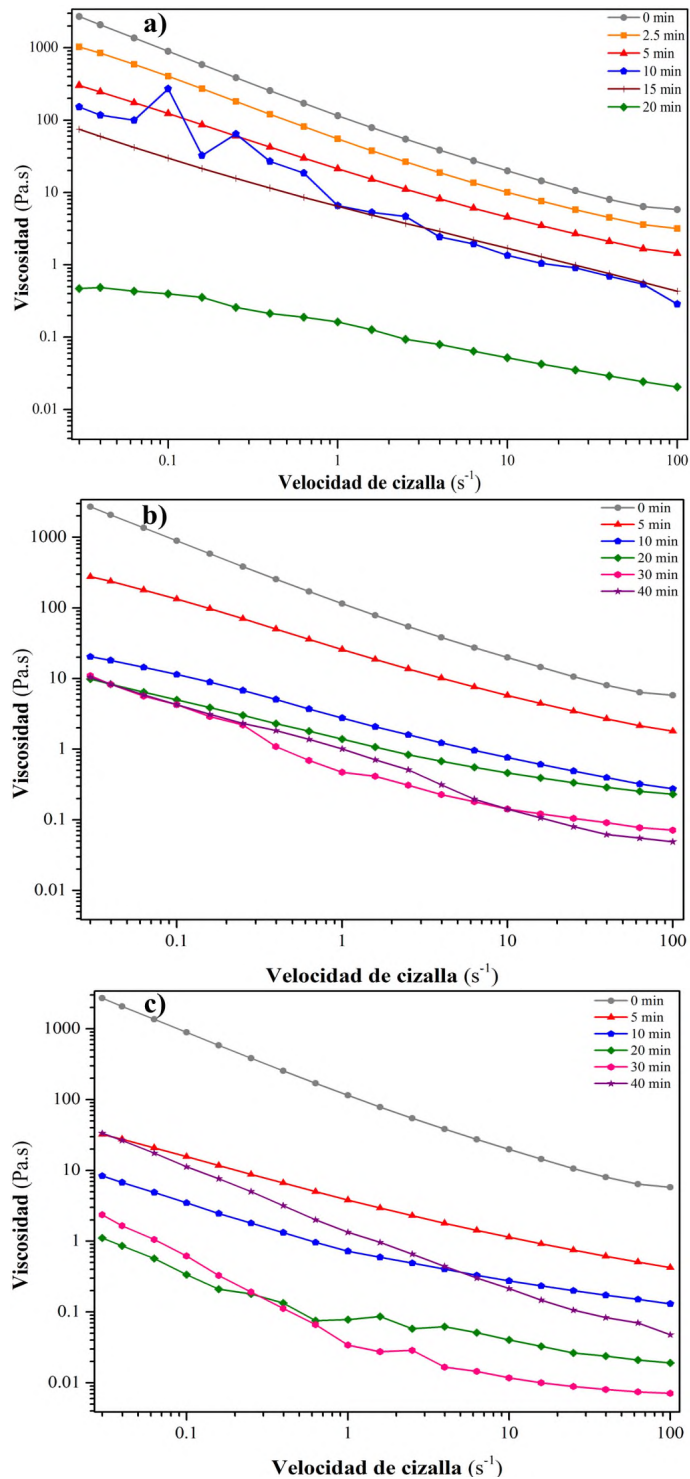


Figura 38. Perfil de viscosidad contra velocidad de cizalla de almidón de papa (AP) antes y después de molienda con a) Si₃N₄, b) Fe y c) WC.

El comportamiento de las muestras es característico de las suspensiones de almidón como fluidos no Newtonianos refluidizante, observándose como al incrementar la velocidad de deformación la viscosidad aparente disminuye, los cuales son independientes del tiempo

(Mendez-Montealvo *et al.*, 2001). Mientras que después de la molienda mecánica de alta energía se distingue la disminución en la viscosidad en todas las muestras. Es posible que sea principalmente por el daño causado a los gránulos de almidón. Del mismo modo Han *et al.* (2002) consideran que la molienda de bolas provoca una escisión significativa de los enlaces glicosídicos de cadenas intermedias y largas de amilopectina lo que podría estar provocando la disminución de la viscosidad. Lo cual coincide con lo observado en el perfil de formación de pasta y difracción de rayos X (Moreira *et al.*, 2012).

La velocidad de corte de las curvas de flujo obtenidas en la **Figura 38** se puede describir o expresar por ecuaciones empíricas, como la ecuación de la ley de la potencia, siendo una de ellas la ecuación de Ostwald-de Waele. En la **Tabla 3** se muestran los parámetros obtenidos por el modelo de Ostwald-de Waele para cada una de las muestras. Los parámetros utilizados son: el coeficiente de correlación (R^2), el índice de comportamiento del flujo n y el índice de consistencia o coeficiente de viscosidad K . Los valores del coeficiente de correlación deben de ser mayores al >0.95 % de confiabilidad (Mendez-Montealvo *et al.*, 2001). Los resultados de la **Tabla 3** muestran que todos los valores del coeficiente de correlación obtenidos después del ajuste con el modelo de la ley de la potencia de las curvas de flujo de las muestras con molienda (Si_3N_4 , Fe y WC: 5, 10 y 40 min) tiene valores de coeficiente de correlación arriba del 0.95. Sin embargo, las curvas de flujo de 20 y 30 min con WC no pudieron ser evaluadas por este modelo. El valor del índice de comportamiento de flujo de todos los productos analizados se encuentra por debajo del 1, lo cual indica un comportamiento de materiales no Newtonianos de carácter reofluidizante. Los valores que se encuentran más cercanos a la unidad son aquellos que tienen menor dependencia a la velocidad de cizalla, es decir, tiene mayor tendencia Newtoniana (Xie *et al.*, 2012). La comparación entre los diferentes valores del modelo puede ser complicada debido a las múltiples variables presentes como la estructura del almidón, el porcentaje de la suspensión, el tratamiento termomecánico, mezclas, entre otros (Xie *et al.*, 2012).

Tabla 3. Parámetros de ley de la potencia por el modelo de Ostwald-de Waele para almidón de papa (AP) con diferentes tiempos y materiales de molienda.

Muestra	Material de molienda	Tiempo (min)	R ²	n	K (Pa.s ⁿ)
AP	Si ₃ N ₄	0	0.99	0.21	136.02
		2.5	0.99	0.25	64.64
		5	0.99	0.32	24.05
		10	0.95	0.18	11.16
		15	0.99	0.38	7.09
		20	0.99	0.58	0.31
	Fe	5	0.99	0.35	27.87
		10	0.99	0.44	2.95
		20	0.98	0.52	1.55
		30	0.96	0.35	1.29
		40	0.99	0.30	1.13
	WC	5	0.99	0.46	4.25
		10	0.97	0.49	0.98
		20	ND	ND	ND
		30	ND	ND	ND
40		0.99	0.18	1.59	

ND: no determinado.

8.8.2. Papa deshidratada

En la **Figura 39** se indica el comportamiento de las curvas de flujo de las muestras de PD después de molienda mecánica de alta energía a diferentes tiempos. Las tendencias obtenidas son similares a lo observado con AP para fluidos no Newtonianos, ya que a medida que aumenta la velocidad de corte la viscosidad aparente disminuye. Sin embargo, a los 40 min de molienda con Fe se observa una gran disminución de la viscosidad (hasta 0.1 Pa.s) y un descenso a la velocidad de cizalla no muy marcado. Se aprecian ciertas curvaturas que están asociadas a una mayor viscosidad a esa velocidad de cizalla.

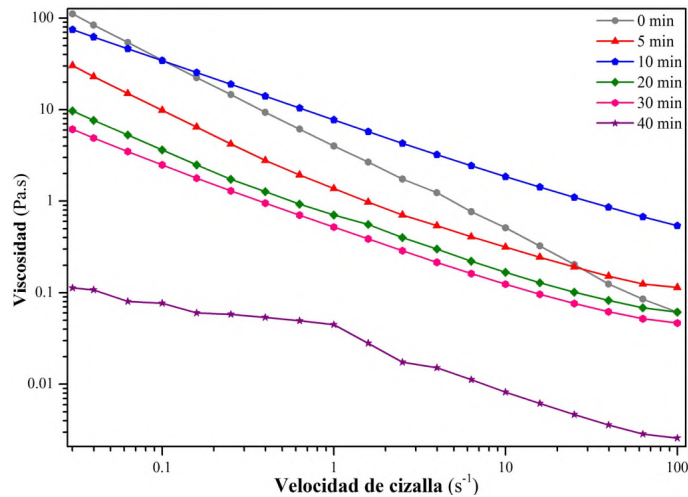


Figura 39. Perfil de viscosidad contra velocidad de cizalla de papa deshidratada (PD) antes y después de molienda con Fe.

Los resultados obtenidos para PD sin molienda muestran que a pesar de tener otros componentes la tendencia a poder formar pastas es muy característico para compuestos con alto contenido de almidón. Mientras que después de 10 min de molienda se observa mayor viscosidad y acercándose al comportamiento en AP, lo que podría atribuirse a un posible desprendimiento de los gránulos de la capa que los rodea seguido de la modificación de los gránulos (Li *et al.*, 2014), concordando con lo obtenido en los perfiles de viscosidad. Las muestras a los 20 y 30 min parecen tener el mismo comportamiento al anterior, lo que indicaría que al menos en esos tiempos la molienda solo este causando la liberación granular. Sin embargo, a los 40 min ya existe una modificación en los gránulos de PD que genera un cambio en la tendencia de la viscosidad.

Para las muestras de PD también se le realizó el ajuste al modelo de la potencia de Ostwald-de Waele y los resultados se muestran en la **Tabla 4**. En todos los casos se obtuvo una correlación aceptable >0.97 %. En el índice de comportamiento de flujo (n) el tiempo 0 fue el de mayor tendencia no Newtoniana mientras que a los 40 min es menos dependiente de la deformación. Este comportamiento se deba quizá a que a 40 min ya se modificaron los gránulos de PD provocando una mayor solubilidad, lo cual coincide con lo observado en el índice de solubilidad.

Tabla 4. Parámetros de ley de la potencia por el modelo de Ostwald-de Waele para papa deshidratada (PD) con diferentes tiempos de molienda.

Muestra	Material de molienda	Tiempo (min)	R²	n	K (Pa.sⁿ)
PD	Fe	0	0.99	0.07	4.13
		5	0.98	0.29	1.77
		10	0.99	0.38	8.07
		20	0.99	0.36	0.80
		30	0.99	0.38	0.57
		40	0.97	0.51	0.02

8.8.3. Almidón de maíz

El efecto del tratamiento de molienda mecánica de alta energía sobre la viscosidad aparente de las pastas de AMC a una velocidad de cizallamiento específica se muestra en la **Figura 40**. La viscosidad aparente disminuye a medida que aumenta la velocidad, lo que indica que el AMC se clasifica dentro de los fluidos no Newtonianos. El comportamiento se relaciona con la orientación progresiva de las moléculas en la dirección del flujo y la ruptura de los puentes de hidrógeno formados en la estructura amilosa-amilopectina-agua durante el esfuerzo de corte. Después de molienda con Si₃N₄ (**Fig. 40a**) no se observa una tendencia lineal. Con Fe (**Fig. 40b**) en los tiempos más prolongados (400 min) se obtiene una diferencia significativa con respecto al tiempo 0. En cuanto a WC (**Fig. 40c**), debido a que la cantidad de energía proporcionada es muy elevada al aumentar los tiempos de molienda la viscosidad relativa disminuye considerablemente. Este cambio es tan marcado que en los últimos dos tiempos de molienda (30 y 40 min) la tendencia no se percibe a baja velocidad de deformación.

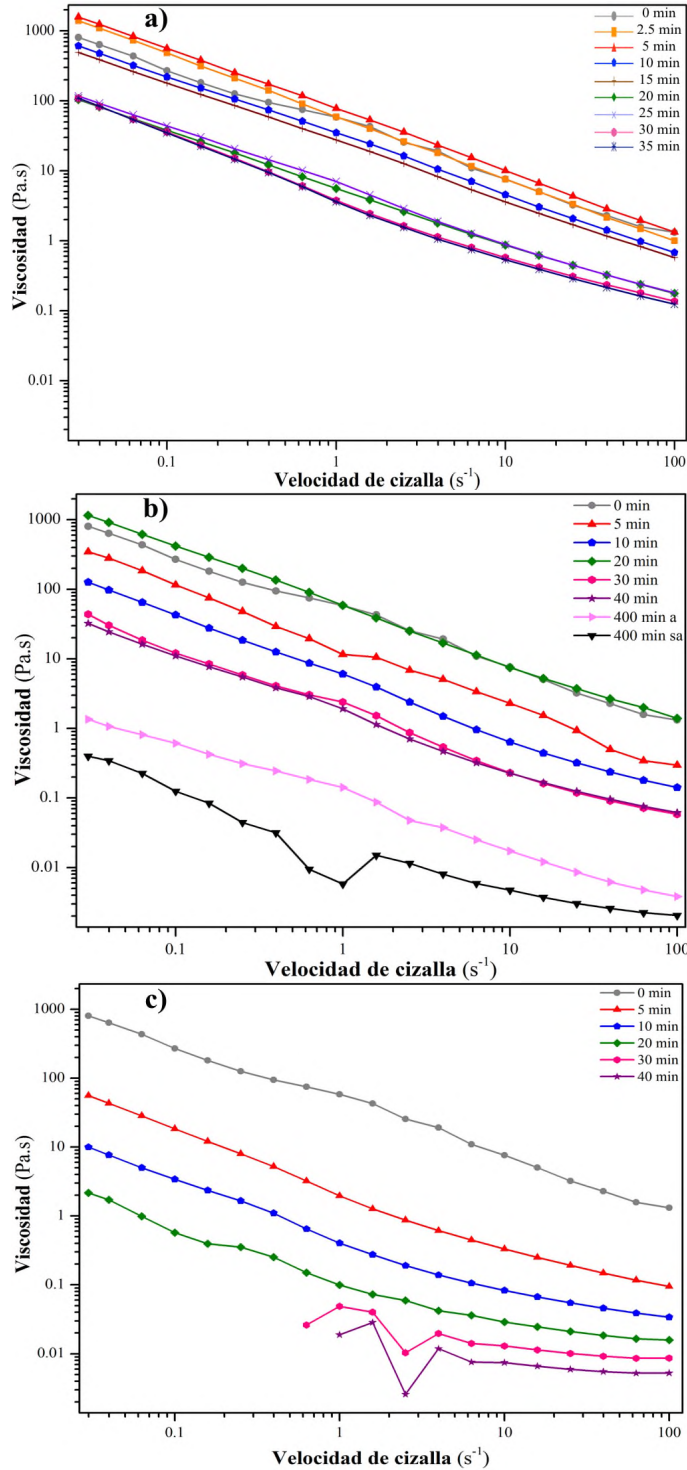


Figura 40. Perfil de viscosidad contra velocidad de cizalla de almidón de maíz comercial (AMC) antes y después de molienda con a) Si_3N_4 , b) Fe y c) WC.

La viscosidad aparente de las pastas de AMW antes y después de molienda mecánica de alta energía a una velocidad de deformación especificada se observan en la **Figura 41**. La viscosidad aparente disminuyó a medida que aumentaba la velocidad de cizalladura, lo que

indica que AMW se clasifica como fluidos no Newtonianos. Las muestras después de molienda tuvieron variación en la viscosidad de pasta dependiendo del material con que se modificó; Fe (**Fig. 41a**) los tiempos de 5, 20 y 30 min tienen mayor viscosidad aparente. Mientras que con WC (**Fig. 41b**) todas las muestras se encuentran por debajo de la muestra sin molienda.

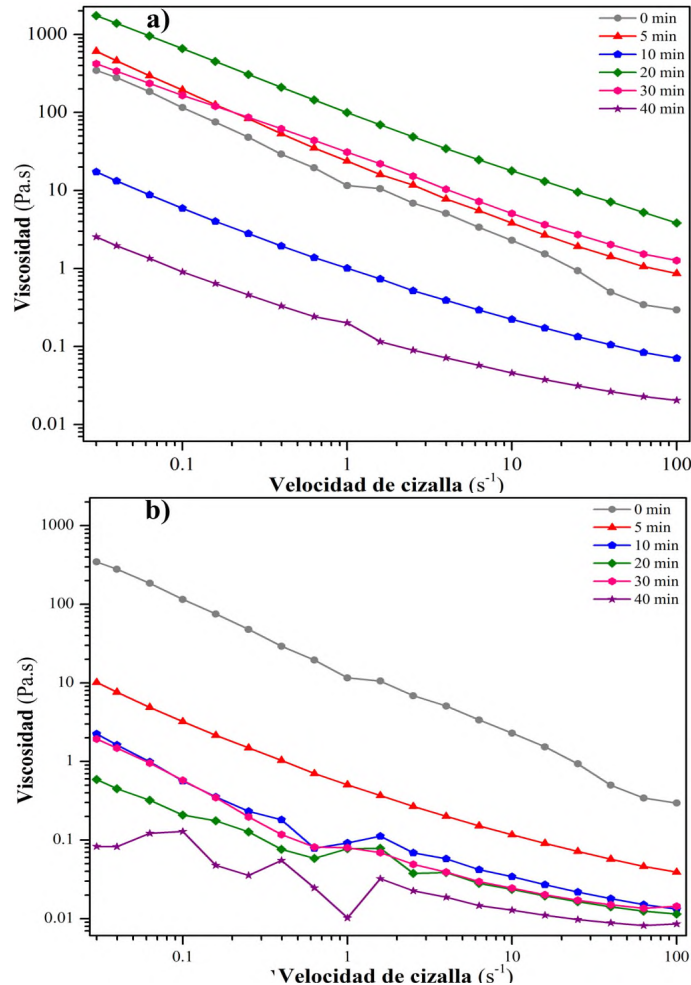


Figura 41. Perfil de viscosidad contra velocidad de cizalla de almidón de maíz waxy (AMW) antes y después de molienda con a) Fe y b) WC.

Las diferencias entre las proporciones de amilosa y amilopectina en las muestras de AMC y AMW sin molienda son muy particulares para cada una. Se observa que en el caso de AMC tiene mayor viscosidad aparente que AMW, lo que es debido a la presencia de amilosa la cual le otorga mayor viscosidad (Romero-Bastida *et al.*, 2018; Xie *et al.*, 2012). Las muestras que tienen mayor contenido de amilosa exhiben resistencia y mayor dureza en la consistencia de las pastas (Xie *et al.*, 2012). Después de la molienda mecánica de alta energía de ambas

muestras se observa que con Si_3N_4 y Fe no existe un comportamiento lineal dado que en algunos tiempos las curvas de flujo tienen mayor viscosidad aparente a la muestra inicial mientras que con WC todas se encuentran por debajo de la viscosidad inicial. Estudios realizados para la modificación de almidón por extrusión muestran que las viscosidades más altas son causa de un aumento en la cantidad de cadenas más cortas que le brindan mayor tendencia a reorganizarse (López and García, 2012; Romero-Bastida *et al.*, 2018). Sin embargo, López y García (2012) sugieren que valores de viscosidad más altos es consecuencia de un efecto de refuerzo de la red por la amilopectina; también a una mayor relación de hinchamiento de almidón con menor contenido de amilosa es otro factor posible que contribuye a la alta viscosidad de la suspensión. Mientras que para las viscosidades aparentes reducidas Xie *et al.* (2012) consideran que existen cambios que tienden a debilitar las interacciones intra e intermoleculares del almidón dando como resultado un comportamiento más newtoniano.

La **Tabla 5** muestra el comportamiento del modelo de ley de la potencia de Ostwald-de Waele donde se obtuvo una correlación aceptable en todos los casos de AMC con Si_3N_4 >0.99 %. Mientras que el único que se encuentra por debajo del 0.95 % es la muestra con Fe a 400 min sa (sin abrir el tazón de molienda), esto podría deberse a que la energía perdida por calor durante la molienda mecánica no se alcance a disipar totalmente lo que provoca que la muestra se degrade (Huang *et al.*, 2008). Para WC los tiempos de 30 y 40 min tampoco pudieron ser evaluados. Lo que indica que la estructura granular fue totalmente destruida y ya no se presenta la re-asociación. En el índice de n los valores que se encuentran más cercanos a la unidad son aquellos que tienen menor dependencia a la velocidad de cizalla, es decir, tiene mayor tendencia Newtoniana. De la misma manera, las muestras con mayor tiempo de molienda son aquellas que están más cercanas a la unidad. Lo que se podría relacionar con la pérdida del comportamiento granular, como se observa en los perfiles de pasta.

Tabla 5. Parámetros de ley de la potencia por el modelo de Ostwald-de Waele para almidón de maíz comercial (AMC) y waxy (AMW) con diferentes tiempos de molienda.

Muestra	Tiempo (min)	Material de molienda	R²	n	K (Pa.sⁿ)
AMC		0	0.99	0.20	48.250
		2.5	0.99	0.10	60.45
		5	0.99	0.09	61.32
		10	0.99	0.15	32.85
		15	0.99	0.16	26.34
		20	0.99	0.20	5.89
		25	0.99	0.18	6.55
		30	0.99	0.15	4.61
		35	0.99	0.14	4.41
		5	0.98	0.09	61.32
		10	0.99	0.13	5.65
		20	0.99	0.15	58.96
		30	0.99	0.16	1.94
		40	0.99	0.19	1.74
		400 a	0.99	0.24	0.11
		400 sa	ND	ND	ND
		5	0.98	0.18	2.53
		10	0.97	0.26	0.56
		20	0.96	0.38	0.14
	30	ND	ND	ND	
	40	ND	ND	ND	
AMW		0	0.99	0.12	15.11
		5	0.99	0.17	27.63
		10	0.99	0.31	1.17
		20	0.99	0.23	109.14
		30	0.99	0.26	30.65
		40	0.97	0.39	0.21
		5	0.98	0.31	0.63
		10	0.95	0.40	0.14
		20	0.96	0.52	0.07
		30	ND	ND	ND
		40	ND	ND	ND

ND: no determinado.

8.9. Métodos dinámicos

8.9.1. Almidón de papa

Las mediciones mecánicas dinámicas de amplitud de deformación aplican una tensión oscilatoria a la muestra, que permite medir simultáneamente las propiedades viscosas y elásticas (Singh *et al.*, 2003). Estas mediciones proporcionan información sobre la fuerza de la red, los tiempos de relajación y las regiones donde sufre deformación (Han *et al.*, 2002). En la **Figura 42** se muestra los módulos dinámicos de barridos de amplitud de AP con diferentes materiales de molienda (Si_3N_4 (**Fig. 42a**), Fe (**Fig. 42b**) y WC (**Fig. 42c**)), en dos etapas. La primera etapa es donde se provoca el máximo hinchamiento (90 °C) y la segunda etapa es donde se observa la gelificación (25 °C). En los resultados de los barridos de amplitud predominó la linealidad en AP sin molienda en ambas temperaturas. Después de molienda mecánica de alta energía con Si_3N_4 (**Fig. 42a**) las muestras con 2.5, 5 y 10 min tienen comportamientos diferentes al tiempo inicial tanto en el calentamiento como en el enfriamiento. Con Fe (**Fig. 42b**) exhibe una gelatinización más similar a la de AP 0. Sin embargo, a los 20 min en 90 °C los módulos se entrecruzan y no son definidos, pero en el enfriamiento cambia y tiene la misma tendencia a comparación de los otros tiempos. En las muestras de WC existe menos variación. La tendencia lineal que se obtuvo entre los módulos permite que los barridos de frecuencia se realicen en el rango de 5 % de deformación donde aún se mantiene su consistencia. En todas las mediciones se distingue mayor dominio en G' .

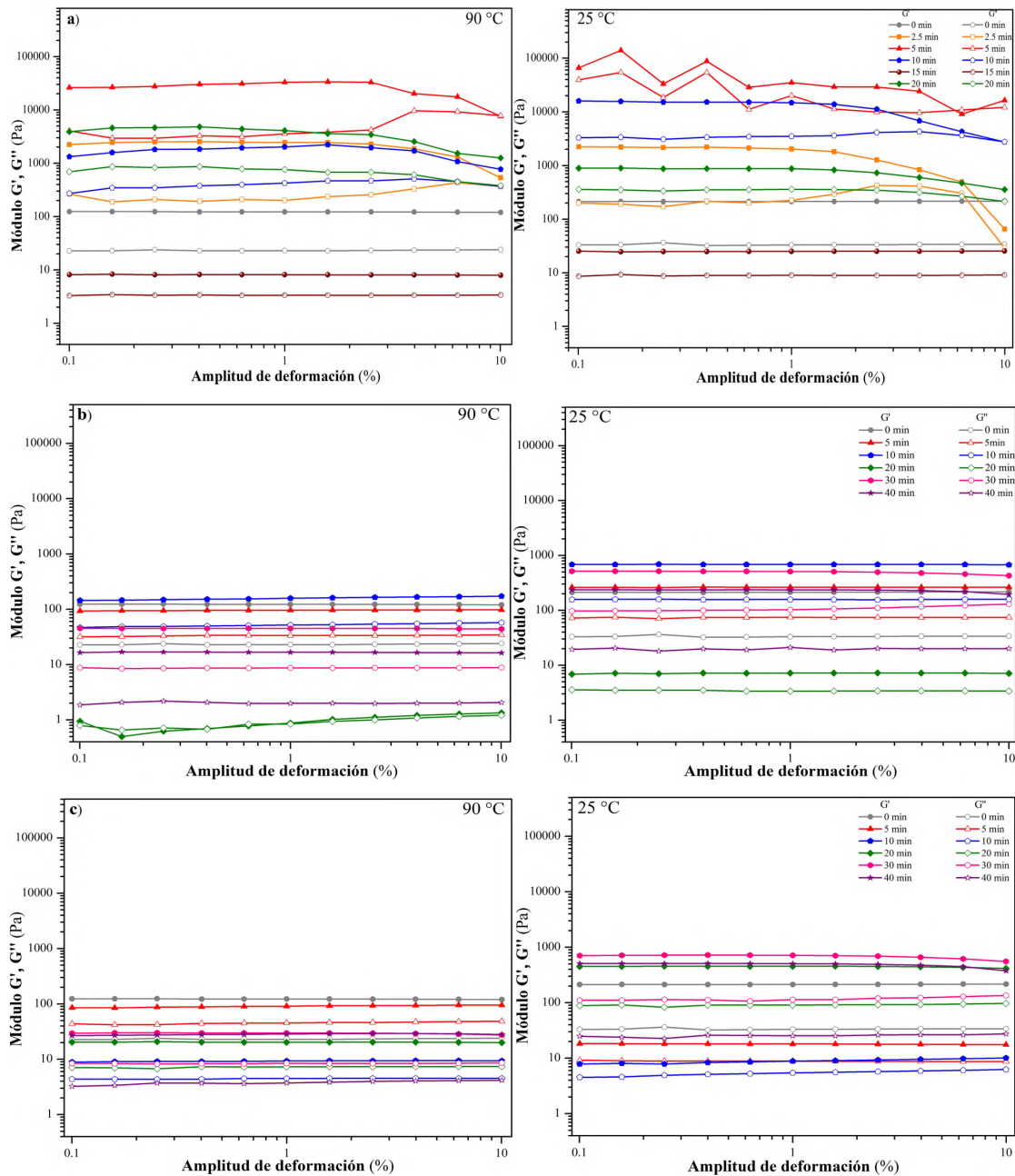


Figura 42. Barrido de amplitud de deformación de de almidón de papa (AP) antes y después de molienda con a) Si₃N₄, b) Fe y c) WC, a diferentes temperaturas (90 °C y 25 °C). Los símbolos llenos G' y los vacíos G''.

El barrido de deformación de almidones sirve para determinar los límites del comportamiento viscoelástico lineal (Mendez-Montecalvo *et al.*, 2001). Esta zona de deformación es importante debido a que los geles de biopolímeros se clasifican según el nivel de orden de las macromoléculas en fluidos viscoelásticos, los cuales son aquellos que responden como sólidos con alto grado de elasticidad (Tabilo-Munizaga and Barbosa-Cánovas, 2005). En estos barridos se establecen los límites del comportamiento viscoelástico

donde las propiedades reológicas no son dependientes de la deformación ni del esfuerzo cortante, en función a un significado físico como lo son los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') (Méndez-Montevalvo, 2006; Xie *et al.*, 2012). En todas las muestras de AP a 90 °C el módulo G' es mayor que G'' , esta tendencia se atribuye a que se obtuvo el máximo de hinchamiento de los gránulos a esa temperatura y el carácter de almacenamiento o elástico presentó una contribución mayor en la gelatinización del almidón (Méndez-Montevalvo, 2006). En el enfriamiento (25 °C) ocurre el reordenamiento de la amilosa donde el carácter elástico continúa siendo el parámetro más importante en la estructura de los geles de AP. Las diferencias observadas después de la modificación por molienda con todos los materiales podrían explicarse debido a la desorganización parcial formada por la molienda y reorganización de las moléculas tanto de amilosa como de amilopectina lo que provoca que cuando se re-asocian el sistema tiende a ser rígido (Méndez-Montevalvo, 2006). En los primeros tiempos de molienda (2.5 y 5 min) con Si_3N_4 no existe tanta linealidad, lo que podría deberse a que los gránulos se están fracturando y generando con ello una mayor capacidad de hinchamiento al absorber más agua (Han *et al.*, 2002; Huang *et al.*, 2008); esto coincide con los resultados de poder de hinchamiento (**Figura 9**). Mientras que en los tiempos siguientes en la mayoría de las muestras la G' y G'' son paralelas unas a otras, lo que podría estar asociado a la aglomeración del almidón para estabilizarse (Huang *et al.*, 2008).

En la **Figura 43** se observan los barridos de frecuencia para AP desde el tiempo 0 hasta posterior a la molienda con Si_3N_4 (**Fig. 43a**), Fe (**Fig. 43b**) y WC (**Fig. 43c**), a las mismas temperaturas de la prueba anterior, 90 y 25 °C. En Si_3N_4 al igual que en el comportamiento de deformación las muestras no tienen una tendencia lineal. En los primeros tiempos de molienda los módulos son paralelos y no sufren cambios, pero a los 15 min los módulos se entrecruzan a medida que aumenta la frecuencia. Para el material de Fe también pasa algo similar con 10 y 40 min. Mientras que con WC no se aprecia alguna tendencia.

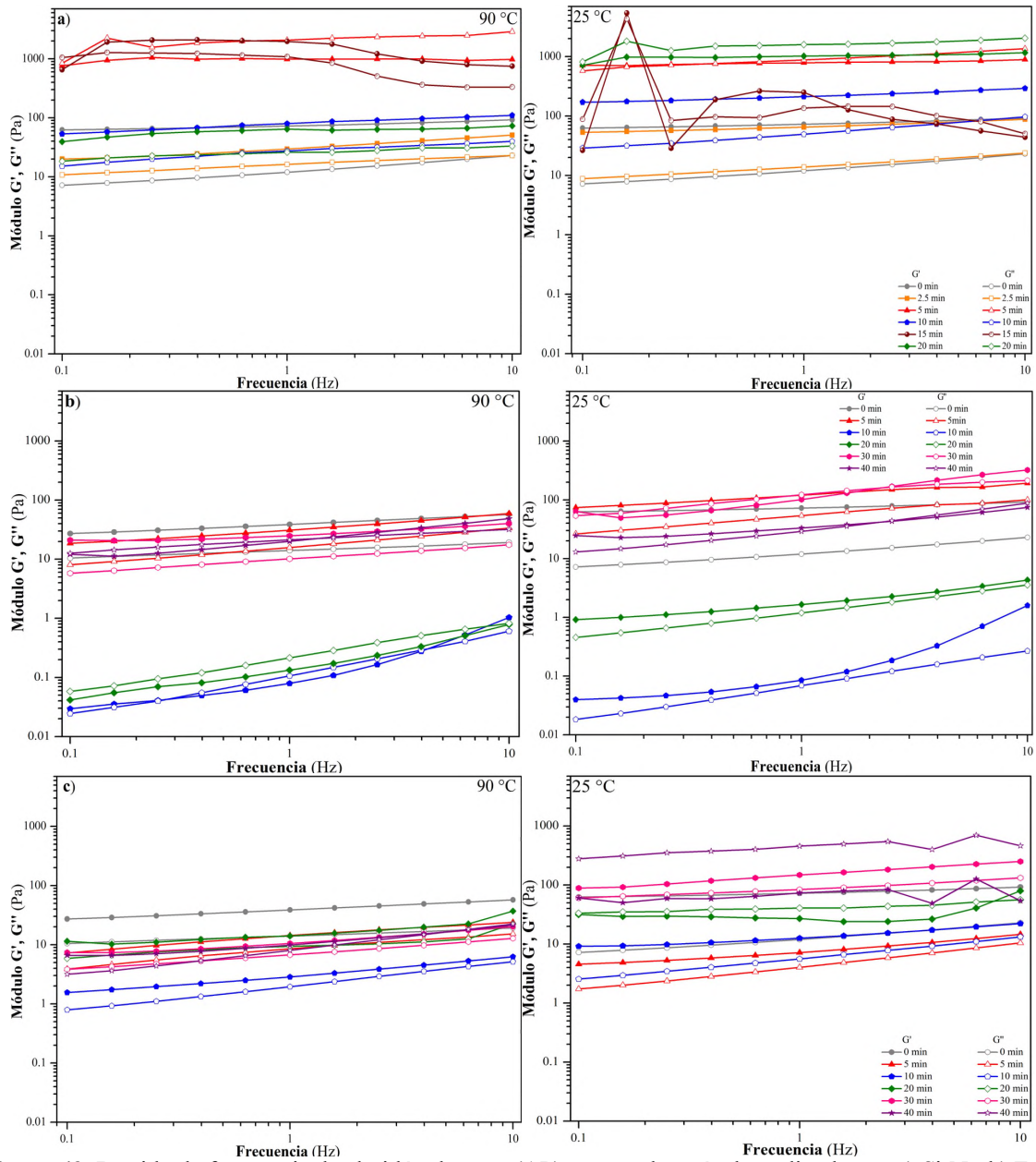


Figura 43. Barrido de frecuencia de almidón de papa (AP) antes y después de molienda con a) Si_3N_4 , b) Fe y c) WC, a diferentes temperaturas ($90\text{ }^\circ\text{C}$ y $25\text{ }^\circ\text{C}$). Los símbolos llenos G' y los vacíos G''

Lo obtenido en AP con las diferentes modificaciones por molienda demuestran que existe cambio en la estructura granular del almidón que provoca la variación del comportamiento reológico de las suspensiones antes y después de gelatinizar. Esta variación podría estar relacionada con la cantidad de material lixiviado (Méndez-Montealvo *et al.*, 2011), sin embargo no se observó un dominio completo de un solo módulo ya que en algunas muestras predomina G' sobre G'' . Cuando se tienen valores muy altos de almacenamiento se considera que fueron causados por la presencia de amilosa y una estructura de gránulo de almidón gelatinizado

más rígido (Han *et al.*, 2002), lo que le brinda características de fluidos sólidos. Siendo contrario cuando los valores superiores son del módulo de pérdida, indicando que tiene propiedad de líquidos.

La $\tan \delta$ representa la relación de G''/G' e indica la relación entre la cantidad de energía disipada y almacenada, es decir, porciones viscosas y elásticas, respectivamente. La $\tan \delta$ se determinó al igual que en las pruebas anteriores a 90 y 25 °C. La dependencia del ángulo de pérdida para AP antes y después de molienda mecánica de alta energía se distinguen en la **Figura 44** para cada material de molienda. En el tiempo 0 se tuvo el comportamiento típico de un líquido, mostrando una predominancia del carácter elástico. Sin embargo, este no se alcanza a percibir debido que AP posterior a la molienda tiene mayores valores en ambas temperaturas.

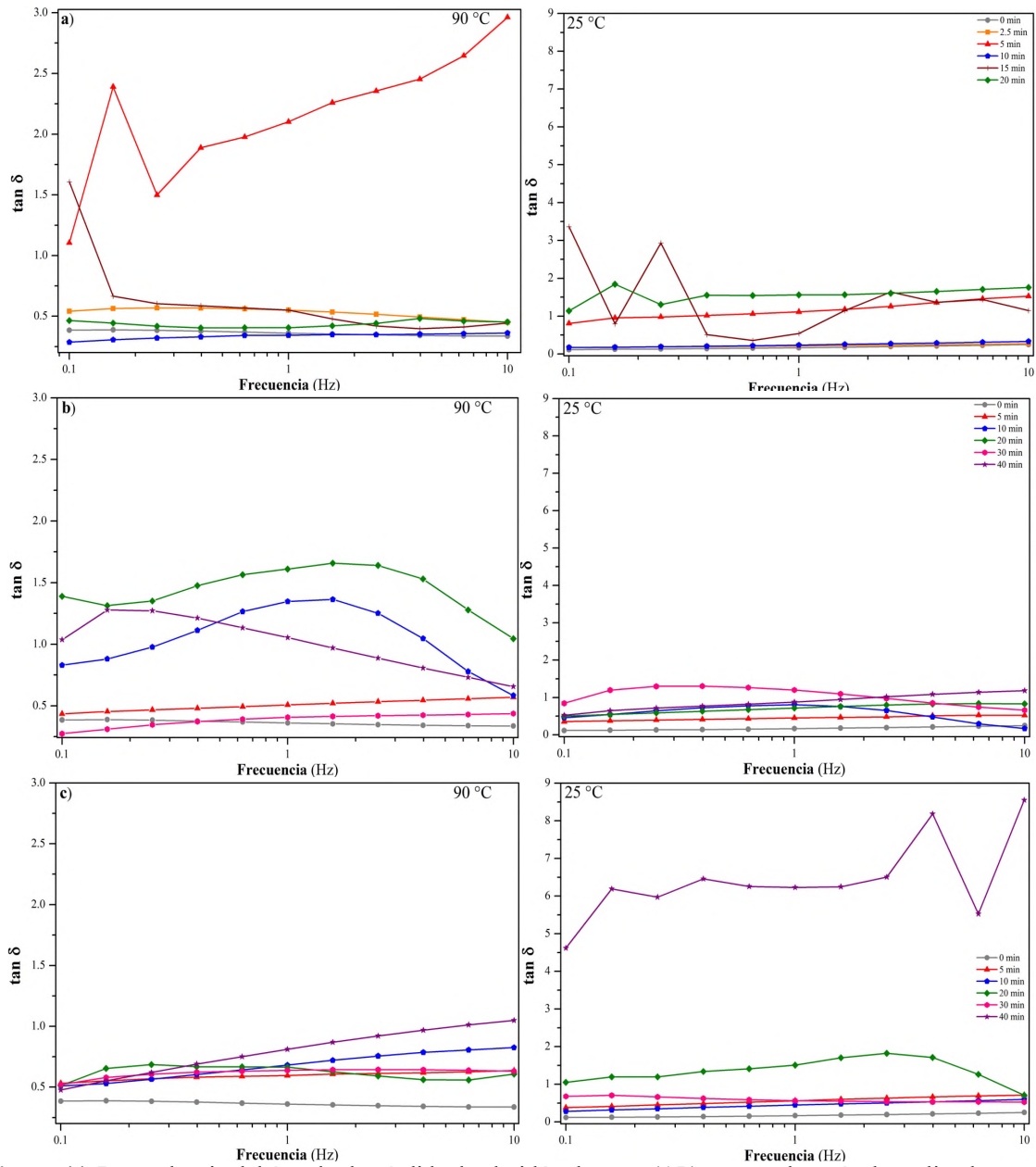


Figura 44. Dependencia del ángulo de pérdida de almidón de papa (AP) antes y después de molienda con a) Si₃N₄, b) Fe y c) WC, a diferentes temperaturas (90 °C y 25 °C).

Con la dependencia del ángulo de pérdida se puede llevar a una clasificación general de AP después de molienda. Las muestras que se encuentren por encima de valores aproximados a 3 se consideran como materiales diluidos, lo cual indica que tanto el disolvente como el soluto contribuyen al componente viscoso (Ai and Jane, 2015; Méndez-Montevalvo, 2006). En cambio, los polímeros amorfos llegan a tener valores cercanos a 1 aunque estos pueden fluctuar en el intervalo de 0.2 a 3 (Méndez-Montevalvo, 2006). Lo que sería consistente con

los resultados anteriores donde se observa que el daño a los gránulos de almidón provoca mayor lixiviación y tendencia a amorfizar.

En la **Figura 45** se muestra el comportamiento de la viscosidad compleja ($/\eta^*$) de AP sin y con molienda mecánica de alta energía con diferentes materiales de molienda. Coincide con $\tan \delta$ en las muestras con mayor variabilidad. Las viscosidades obtenidas son menores para las muestras a 90 °C que para 25 °C, siendo con Si_3N_4 las muestras que tuvieron viscosidades más altas.

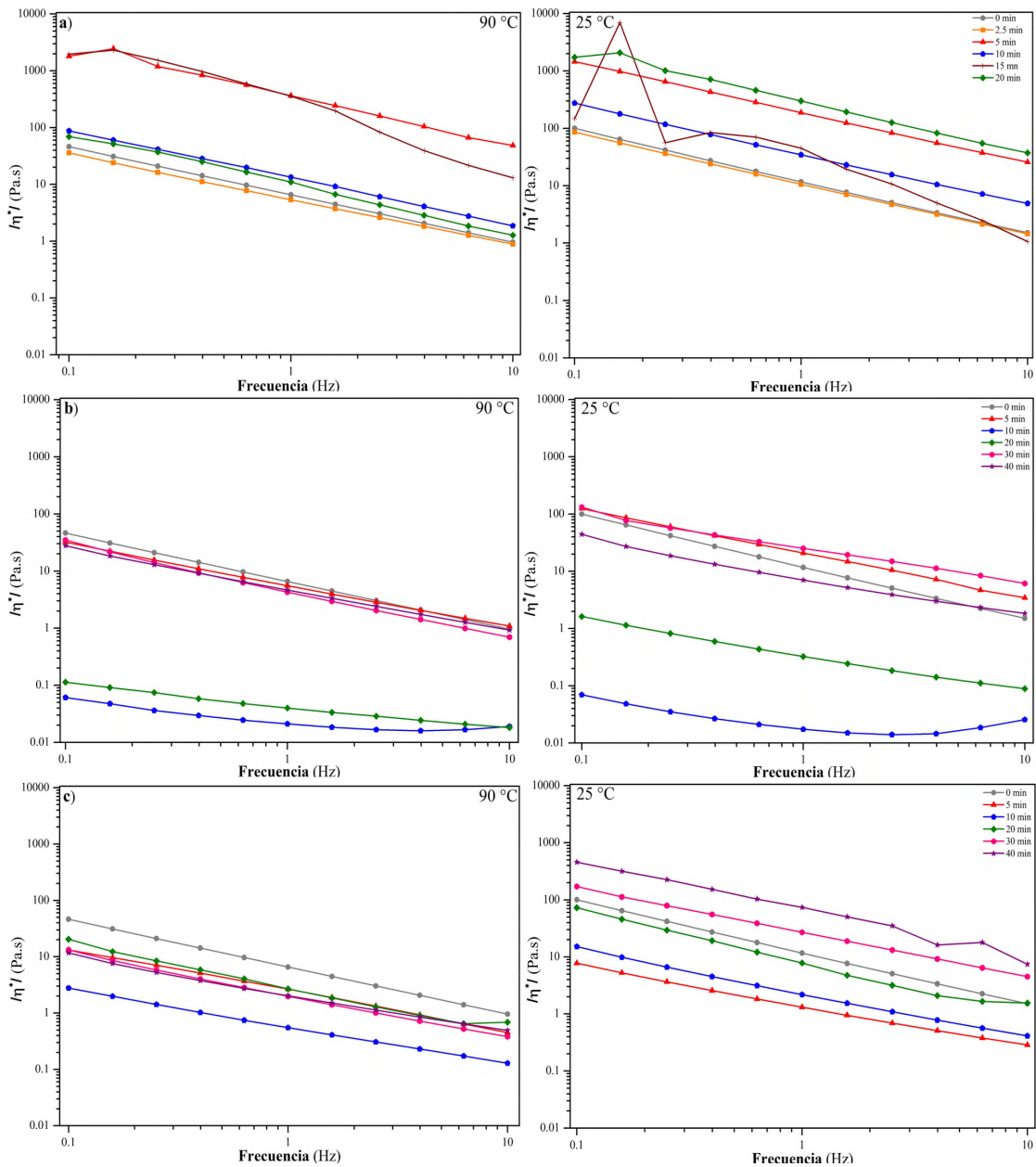


Figura 45. Viscosidad compleja de almidón de papa (AP) antes y después de molienda con a) Si_3N_4 , b) Fe y c) WC, a diferentes temperaturas (90 °C y 25 °C).

En todas las muestras se observa como la viscosidad compleja se comporta como un fluido no newtoniano con una característica de un sistema reofluidizante, característica de los polímeros de conformación de hélice (Méndez-Montevalvo, 2006; Mendez-Montevalvo *et al.*, 2011; Tecante and Doublier, 1999). Las muestras de AP que se encuentran por debajo de la tendencia del tiempo 0 se consideran que tienen cierto grado de desorganización en la estructura lo que provoca que los gránulos no se hinchen y gelifiquen (Méndez-Montevalvo, 2006; Méndez-Montevalvo *et al.*, 2011). En el caso de valores superiores de $1/\eta^*$, de AP sin molienda, el comportamiento se podría atribuir a la disminución de la longitud de la cadena de amilopectina.

8.9.2. Papa deshidratada

A las muestras de PD antes y después de molienda se les realizaron pruebas reológicas oscilatorias de amplitud de deformación para evaluar la región viscoelástica, como se observa en la **Figura 46**. Este análisis es importante porque se establece el comportamiento de la muestra y en que regiones puede ser evaluado sin perder la linealidad tanto a 90 °C como a 25 °C donde se considera la gelatinización. Las tendencias que se aprecian a 90 °C es el comportamiento lineal y el dominio de G' , que en los tiempos más largo (30 y 40 min) la linealidad se pierde a un rango pequeño de deformación. De la misma manera a 25 °C G' tuvo mayor influencia en todas las muestras. Para poder realizar una mejor comparación entre AP y PD se tomó 5 % de amplitud de deformación.

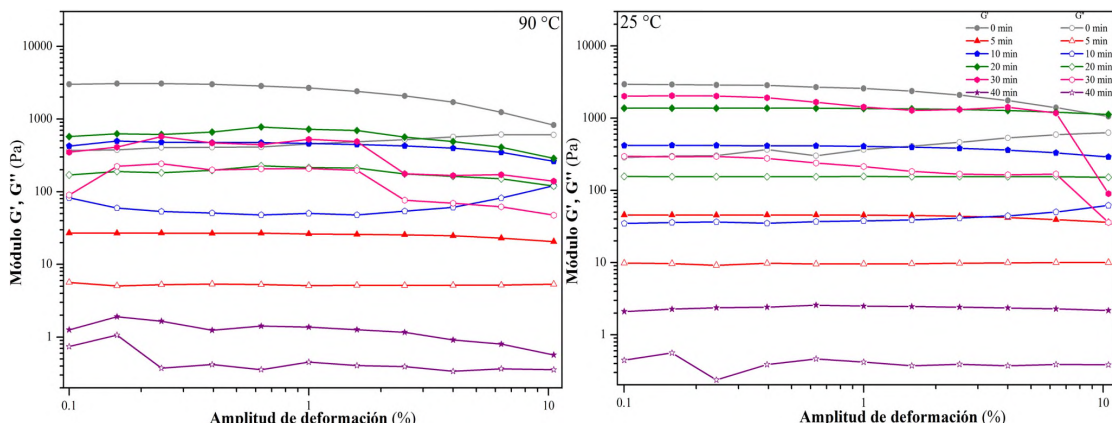


Figura 46. Barrido de amplitud de deformación de papa deshidratada (PD) antes y después de molienda con Fe a diferentes temperaturas (90 °C y 25 °C). Los símbolos llenos G' y los vacíos G'' .

En todas las muestras de PD a 90 y 25 °C el módulo de G' es mayor al de G'' . Esto significa que el carácter elástico presenta una contribución mayor en los procesos de gelatinización y gelificación (Méndez-Montevalvo, 2006). A pesar de las diferencias en composición de AP y PD en ambos casos se observa como las tendencias son similares, lo que puede deberse a que los gránulos de almidón de la PD se encuentran intactos después del deshidratado. Esto debido a que se sabe que las propiedades reológicas de la PD depende de la estructura granular de los almidones, de la relación amilosa-amilopectina y de la presencia de ésteres de fosfato (Ezekiel and Singh, 2011; Singh *et al.*, 2003). En los datos de PD con molienda no se observan cambios significativos con los modificados de AP con Fe.

Se realizaron los barridos de frecuencia oscilatoria en el límite de la región viscoelástica lineal de las muestras de PD antes y después de molienda mecánica de alta energía a diferentes tiempos, en la región al 5 % de deformación, **Figura 47**. Se determinó la dependencia de los módulos de G' y G'' a la frecuencia en dos temperaturas (90 °C y 25 °C). Obteniendo que en los tiempos 0 y 5 min existe un cruzamiento. En las muestras a 20 y 40 min se pierde la linealidad a 90 °C. En la etapa de 25 °C, que se considera de gelatinización, las tendencias cambian y todas las muestras se encuentran por debajo de la muestra sin molienda. Debido a la variabilidad del comportamiento de las muestras no se puede establecer el dominio de alguno de los dos módulos.

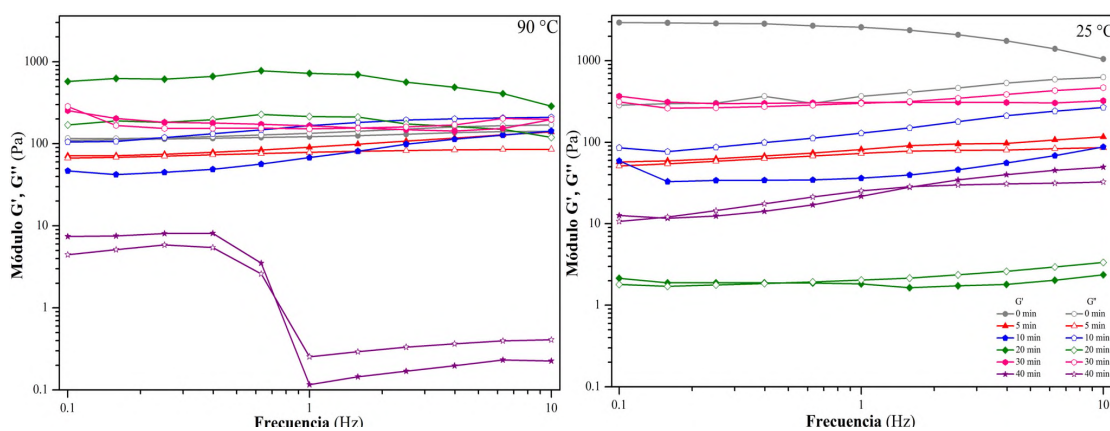


Figura 47. Barrido de frecuencia de papa deshidratada (PD) antes y después de molienda con Fe a diferentes temperaturas (90 °C y 25 °C). Los símbolos llenos G' y los vacíos G'' .

De acuerdo con los resultados de los barridos de frecuencia de AP y PD se considera que existe cambios en ambas muestras, en donde AP modificado con Fe tiene mayor linealidad que las muestras de PD. Esto podría ser consecuencia de los componentes extras de PD donde

quizá después de la liberación de los gránulos, también exista tenga efecto sobre el recubrimiento de los gránulos lo que causaría que los módulos se comporten diferente entre el almidón y el producto completo (Ezekiel and Singh, 2011). A pesar de esto se tiene variación en los valores obtenidos por lo que se considera que la molienda causa variación en la cantidad de material lixiviado (Méndez-Montevalvo *et al.*, 2011).

En la **Figura 48** se encuentran los cambios obtenidos en la $\tan \delta$ para PD sin y con molienda mecánica de alta energía en dos temperaturas, 90 y 25 °C. En el tiempo 0 tiene valores cercanos a 1. En cambio, las modificadas tienen mayor variabilidad, principalmente a 10 min.

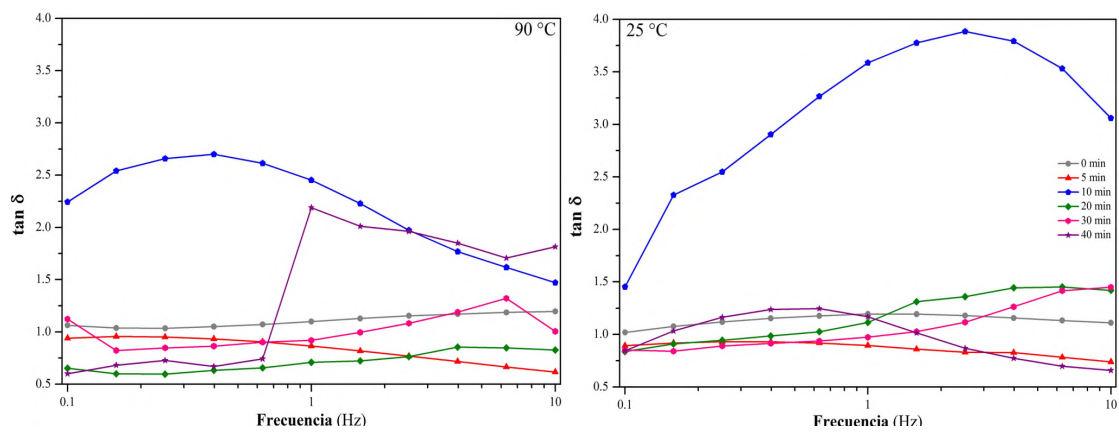


Figura 48. Dependencia del ángulo de pérdida de papa deshidratada (PD) antes y después de molienda con Fe a diferentes temperaturas (90 °C y 25 °C).

Tanto AP y PD sin molienda tienen el mismo comportamiento con la diferencia de los valores alcanzados para $\tan \delta$, en donde PD alcanza aproximadamente 1 mientras que AP está cercano a 0.1. De esta manera observamos como los componentes extras de PD lo clasifican como un material diluyente (Ezekiel and Singh, 2011).

La viscosidad compleja para PD antes y después de la molienda se puede observar en la **Figura 49**. Las viscosidades obtenidas tienen dependencia a la frecuencia oscilatoria que se le ejerce. Con excepción del PD con 40 min de molienda a 90 °C donde antes de 1 Hz sufre una caída.

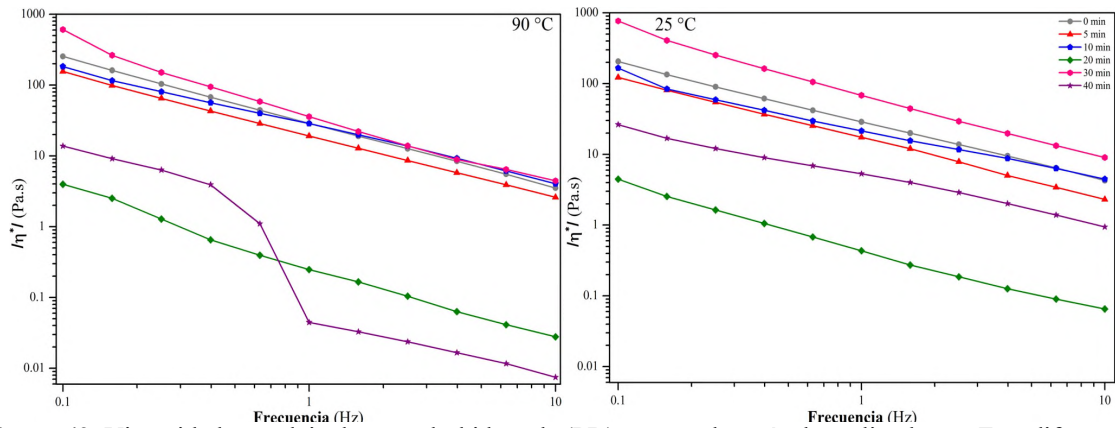


Figura 49. Viscosidad compleja de papa deshidratada (PD) antes y después de molienda con Fe a diferentes temperaturas (90 °C y 25 °C).

Al igual que AP las muestras de PD muestran que la viscosidad compleja se comporta como un fluido no newtoniano con una característica de un sistema reofluidizante (Méndez-Montevalvo, 2006; Mendez-Montevalvo *et al.*, 2011; Tecante and Doublier, 1999), para las dos temperaturas.

8.9.3. Almidón de maíz

Los barridos de amplitud de deformación para las muestras de AMC se aprecian en la **Figura 50**, antes y después de molienda con materiales de Si₃N₄ (**Fig. 50a**), Fe (**Fig. 50b**) y WC (**Fig. 50c**) a diferentes tiempos. Fue notable como los materiales de molienda brindan modificaciones variadas a la muestra mientras que con Si₃N₄ a 90 °C se observa mayor linealidad. Las muestras de 30 y 35 min de molienda, donde se observa que a baja amplitud existe deformación con 25 °C, existe más variabilidad de tendencias. En Fe los cambios drásticos se observan en los tiempos prolongados (400 min). Mientras que con WC pasa algo similar en los tiempos largos debido a que ya no son paralelos y en algunos tiempos tienen poca linealidad.

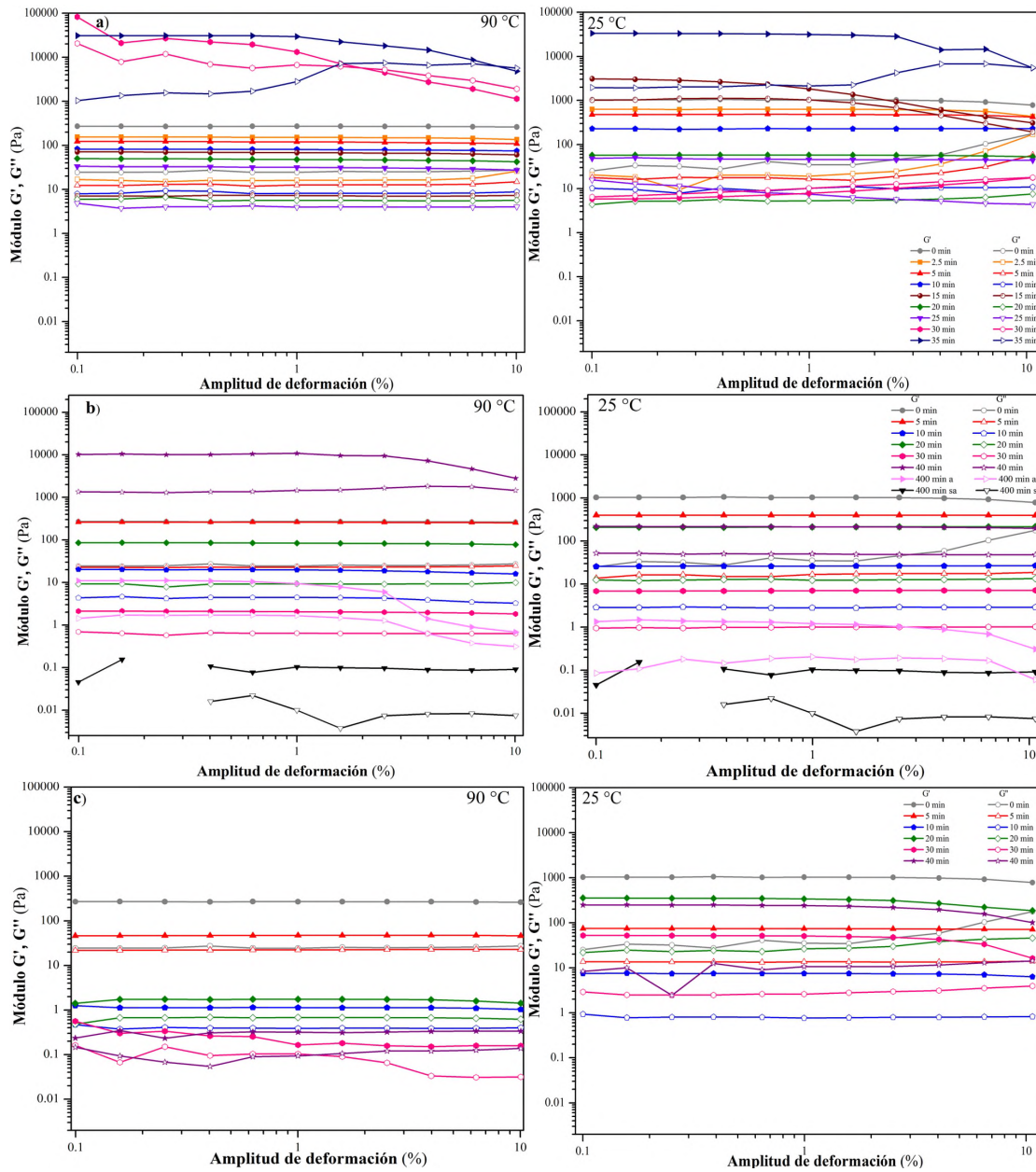


Figura 50. Barrido de amplitud de deformación de almidón de maíz comercial (AMC) antes y después de molienda con a) Si_3N_4 , b) Fe y c) WC, a diferentes temperaturas (90 °C y 25 °C). Los símbolos llenos G' y los vacíos G'' .

En la **Figura 51** se pueden observar los barridos de deformación de los comportamientos de AMW sin molienda y después la modificación con Fe (**Fig. 51a**) y WC (**Fig. 51b**) a diferentes temperaturas. Al igual que con AMC la tendencia encontrada es que en los tiempos prolongados de molienda la región viscoelástica se va recorriendo a mayor deformación en menor amplitud. Tanto en el análisis de AMC como AMW se trabajó en una deformación del 5 %, a causa de que la mayoría se encuentra en este rango.

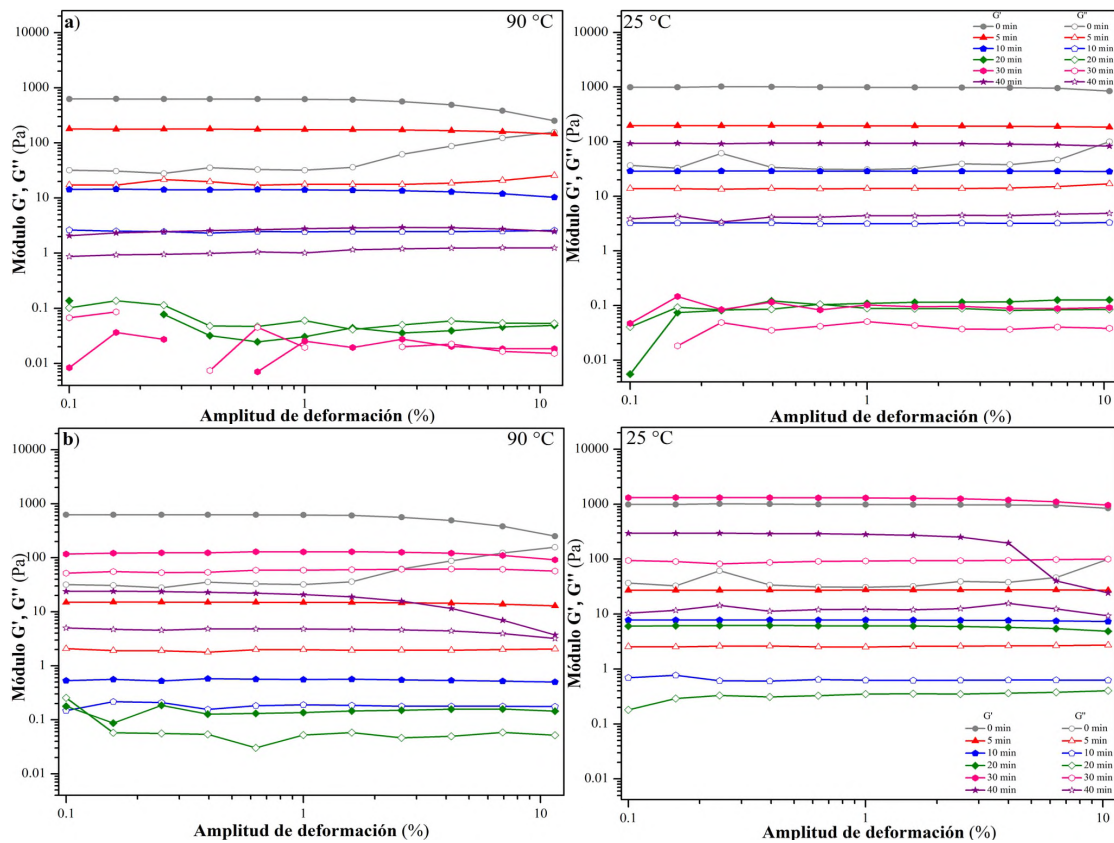


Figura 51. Barrido de amplitud de deformación de almidón de maíz waxy (AMW) antes y después de molienda con a) Fe y b) WC, a diferentes temperaturas (90 °C y 25 °C). Los símbolos llenos G' y los vacíos G'' .

En los barridos obtenidos de amplitud podemos observar como el AMC tiene mayor tendencia a la linealidad y que los módulos se mantienen paralelos, mientras que el AMW en los mismos tiempos observados presentar mayor variación y entrecruzamiento de G' y G'' . Este comportamiento se presenta probablemente por factores como la estructura de la muestra ya que la presencia de amilosa le brinda más rigidez y el AMW tiene bajas concentraciones de amilosa (Han *et al.*, 2002; Tan *et al.*, 2015). Otra consideración es que la molienda afecta primordialmente a la amilopectina (Han *et al.*, 2002; Tan *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2010), esto también se demuestra en los resultados de formación de pasta y microscopía.

Se realizaron los barridos de frecuencia dinámica en el límite de la región viscoelástica lineal del AMC, antes y después de la molienda, en la región del 5 % de deformación (**Figura 52**). Se determinó la dependencia de los módulos de almacenamiento y pérdida a la

frecuencia en las temperaturas de 90 °C y 25 °C. Debido a la variabilidad del comportamiento de las muestras no se puede establecer el dominio de alguno de los dos módulos.

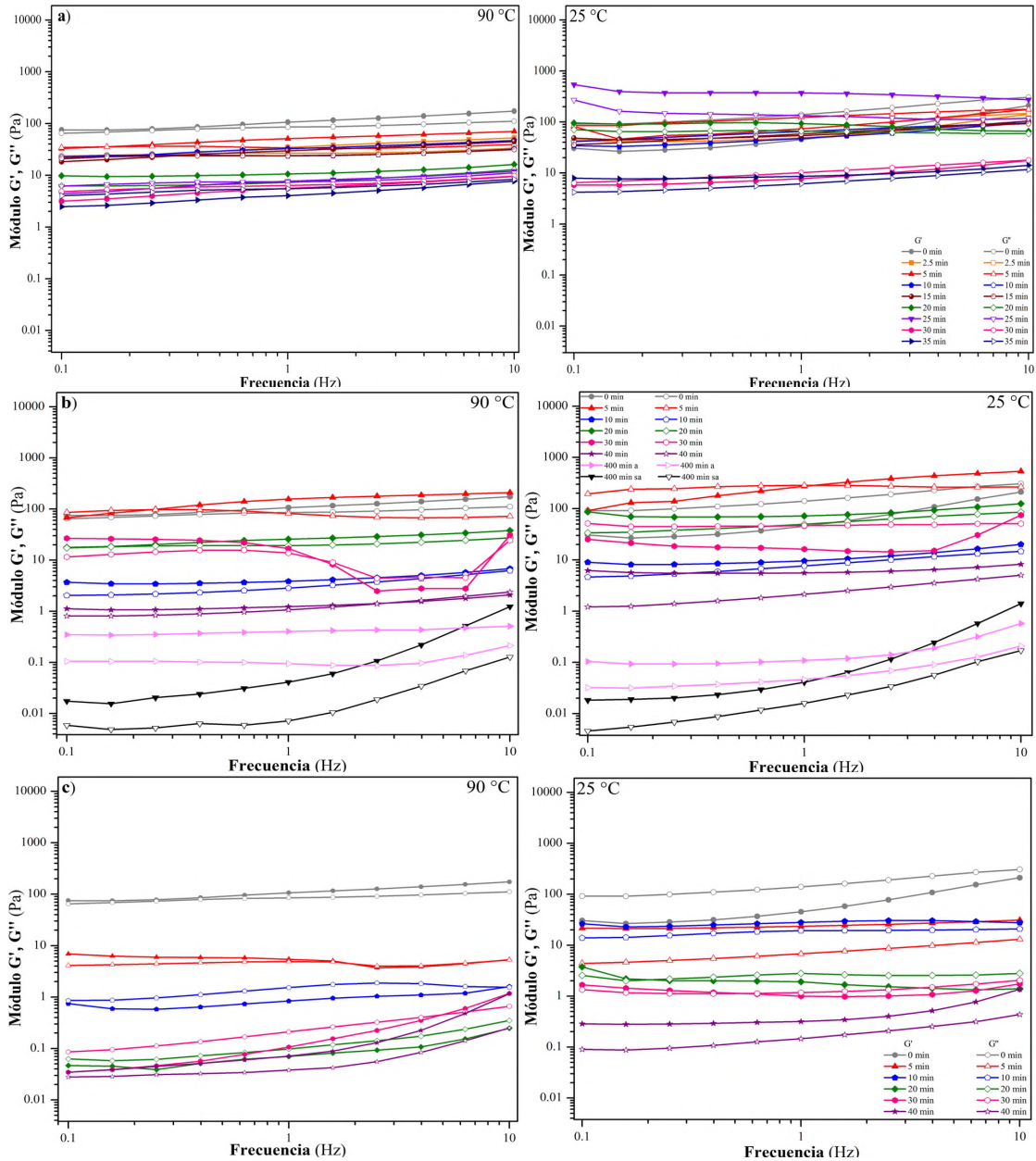


Figura 52. Barrido de frecuencia de almidón de maíz comercial (AMC) antes y después de molienda con a) Si_3N_4 , b) Fe y c) WC, a diferentes temperaturas (90 °C y 25 °C). Los símbolos llenos G' y los vacíos G'' .

Los barridos de frecuencia de AMW con Fe (a) y WC (b) se observan en la **Figura 53**, los cuales fueron evaluados en la región del 5 % de deformación. Se determinó la dependencia de los módulos de almacenamiento y pérdida a la frecuencia en las temperaturas de 90 °C y

25 °C. Al igual que en AMC se observa como los módulos no tienen un comportamiento lineal y se encuentran entrecruzándose a en diferentes zonas de frecuencia.

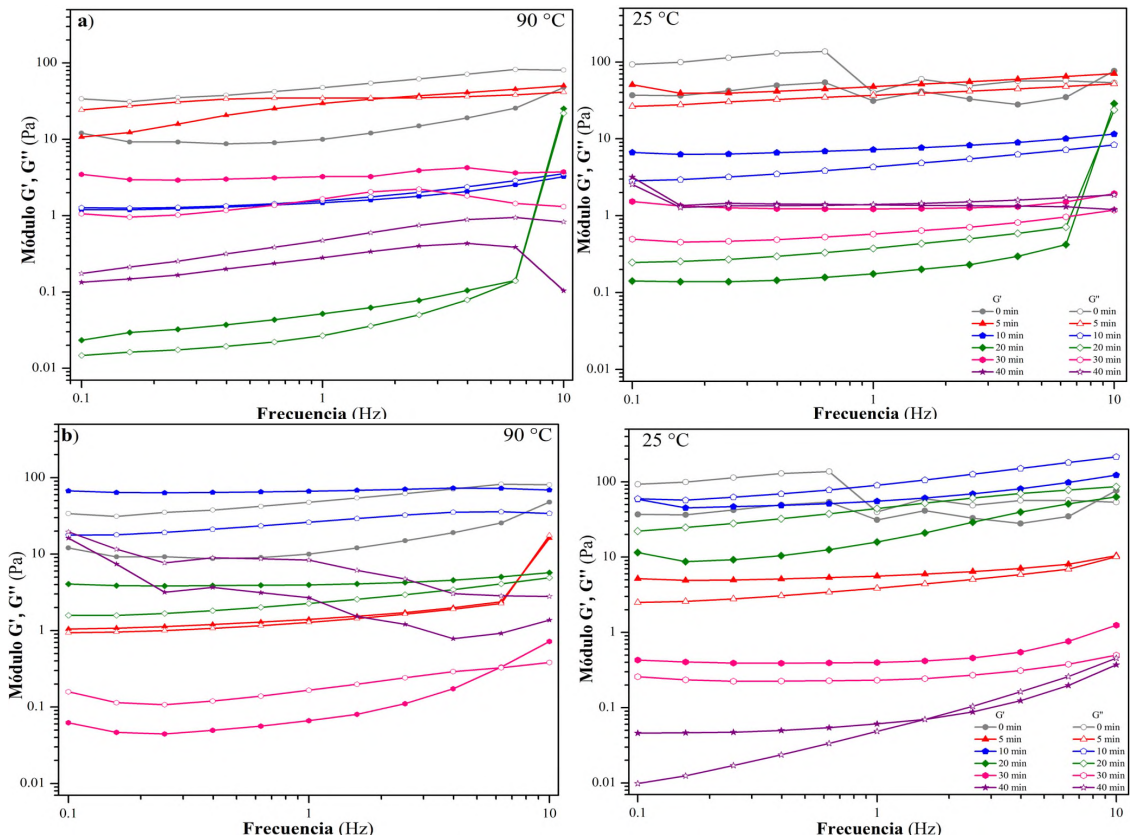


Figura 53. Barrido de frecuencia de almidón de maíz waxy (AMW) antes y después de molienda con a) Fe y b) WC, a diferentes temperaturas (90 °C y 25 °C). Los símbolos llenos G' y los vacíos G''.

Los barridos de frecuencia obtenidos en AMC y AMW presentaron variación y entrecruzamiento de G' y G''. Este comportamiento se da probablemente por los factores mencionados anteriormente, como la modificación de la amilopectina por molienda, así como la rigidez que puede brindarle la amilosa al AMC (Han *et al.*, 2002; Tan *et al.*, 2015).

En la **Figura 54** se puede distinguir los resultados de la $\tan \delta$ para AMC sin y con molienda mecánica de alta energía en dos temperaturas, 90 y 25 °C. En la temperatura de 90 °C tiene valores por debajo de 2.5. Mientras que en 25 °C las muestras se encuentran por debajo del tiempo 0. AMC sin molienda está en función de la frecuencia, por el contrario, después de molienda se va perdiendo esta dependencia.

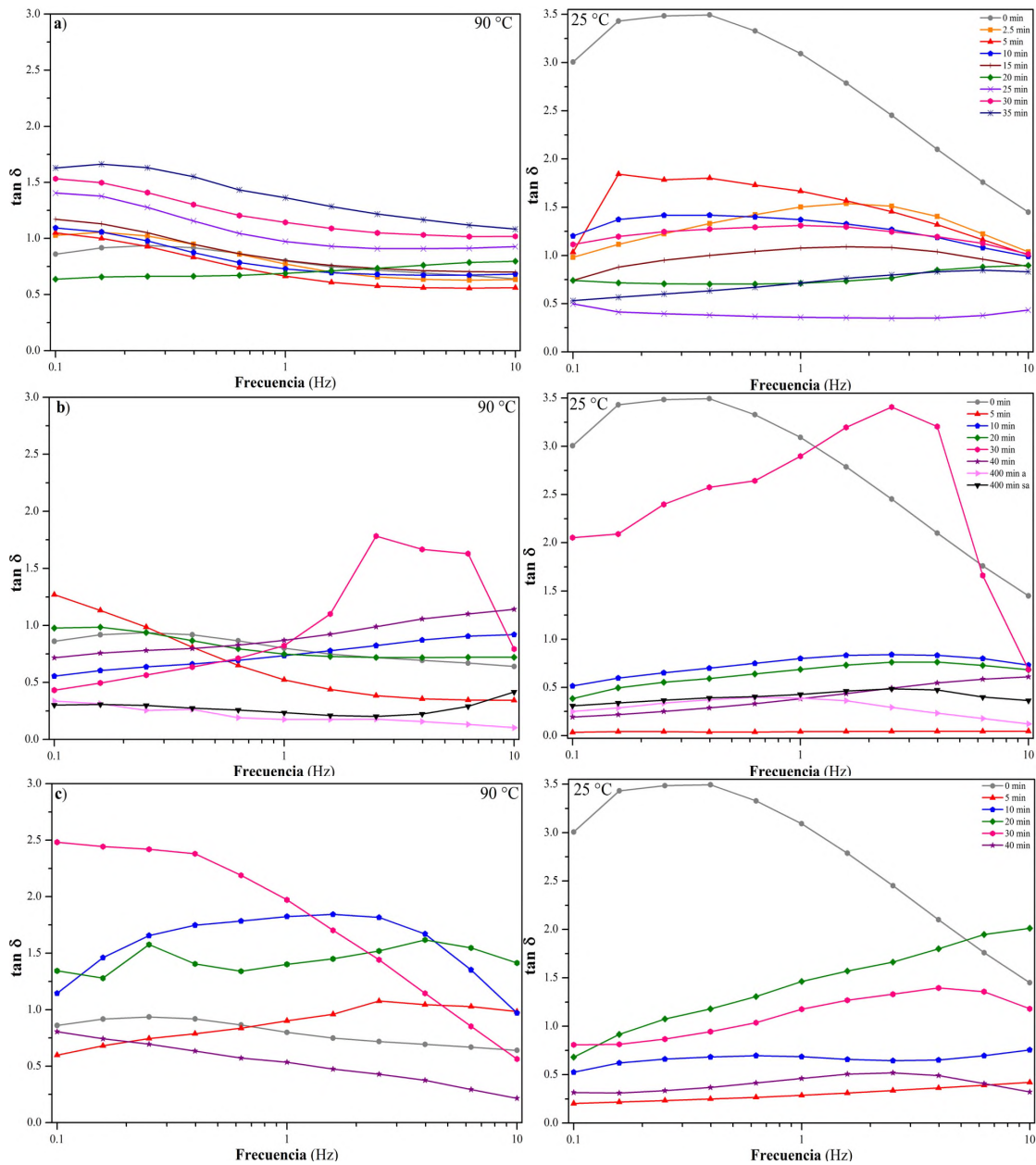


Figura 54. Dependencia del ángulo de pérdida de almidón de maíz comercial (AMC) antes y después de molienda con a) Si_3N_4 , b) Fe y c) WC, a diferentes temperaturas (90 °C y 25 °C).

En la **Figura 55** se encuentran los comportamientos de $\tan \delta$ de AMW a diferentes tiempos con Fe (**Fig. 55a**) y WC (**Fig. 55b**), a 90 y 25 °C. En la temperatura de 90 °C tiene valores por debajo de 2.5. Mientras que en 25 °C las muestras se encuentran por debajo del tiempo 0. Al igual que en AMC posterior a la molienda se observa que la dependencia a la frecuencia es menor.

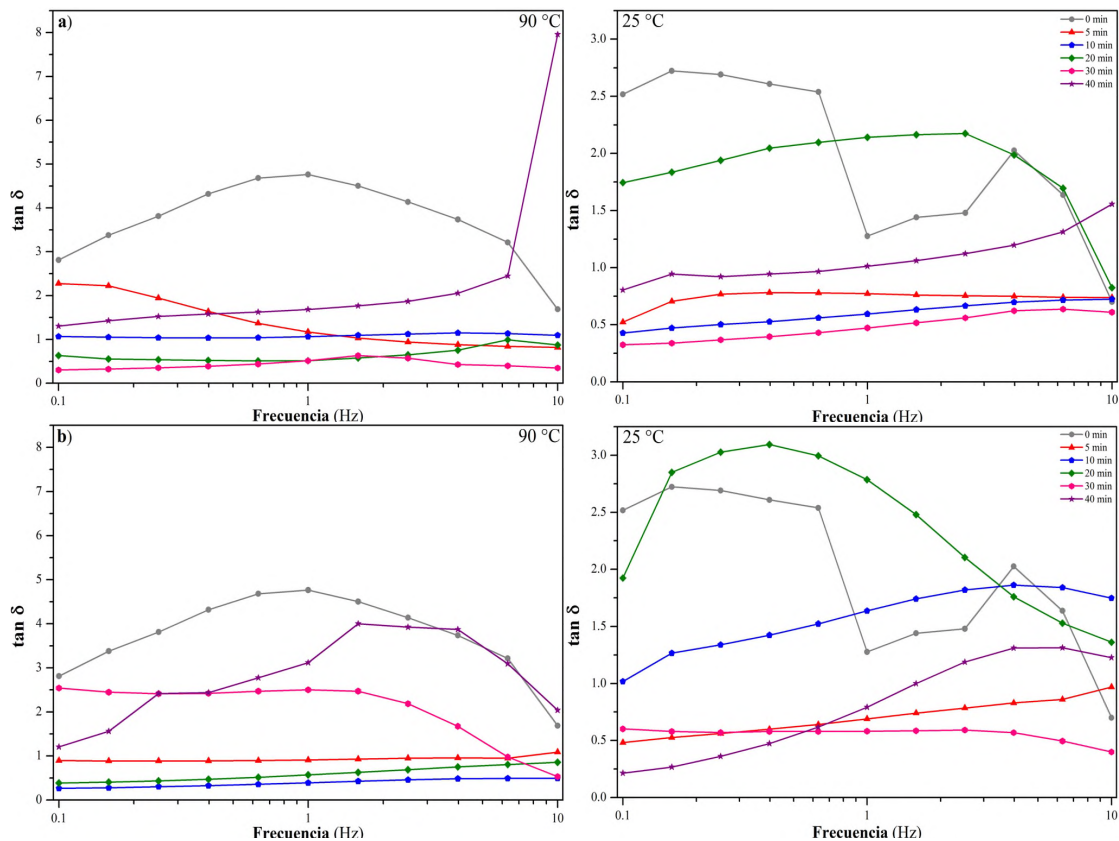


Figura 55. Dependencia del ángulo de pérdida de almidón de maíz waxy (AMW) antes y después de molienda con a) Fe y b) WC, a diferentes temperaturas (90 °C y 25 °C).

La dependencia de $\tan \delta$ tuvo mayores valores en AMW a 90 °C que AMC, lo que indicaría mayor tendencia a la lixiviación de los componentes del gránulo (Ai and Jane, 2015; Méndez-Montealvo, 2006), seguido de la disminución en la etapa de enfriamiento a 25 °C lo que está en función de la estructura granular y la capacidad de formación de gel (Ai and Jane, 2015; Méndez-Montealvo, 2006; Mendez-Montealvo *et al.*, 2001). Al igual que con AP las muestras se pueden clasificar tanto como materiales diluidos y amorfos (Ai and Jane, 2015; Méndez-Montealvo, 2006).

La viscosidad compleja para AMC antes y después de la molienda se puede observar en la **Figura 56**. Las viscosidades obtenidas tienen dependencia a la frecuencia oscilatoria que se le ejerce, a excepción de los tiempos muy largos (400 min con Fe y 40 min con WC) donde en las frecuencias máximas vuelve a aumentar.

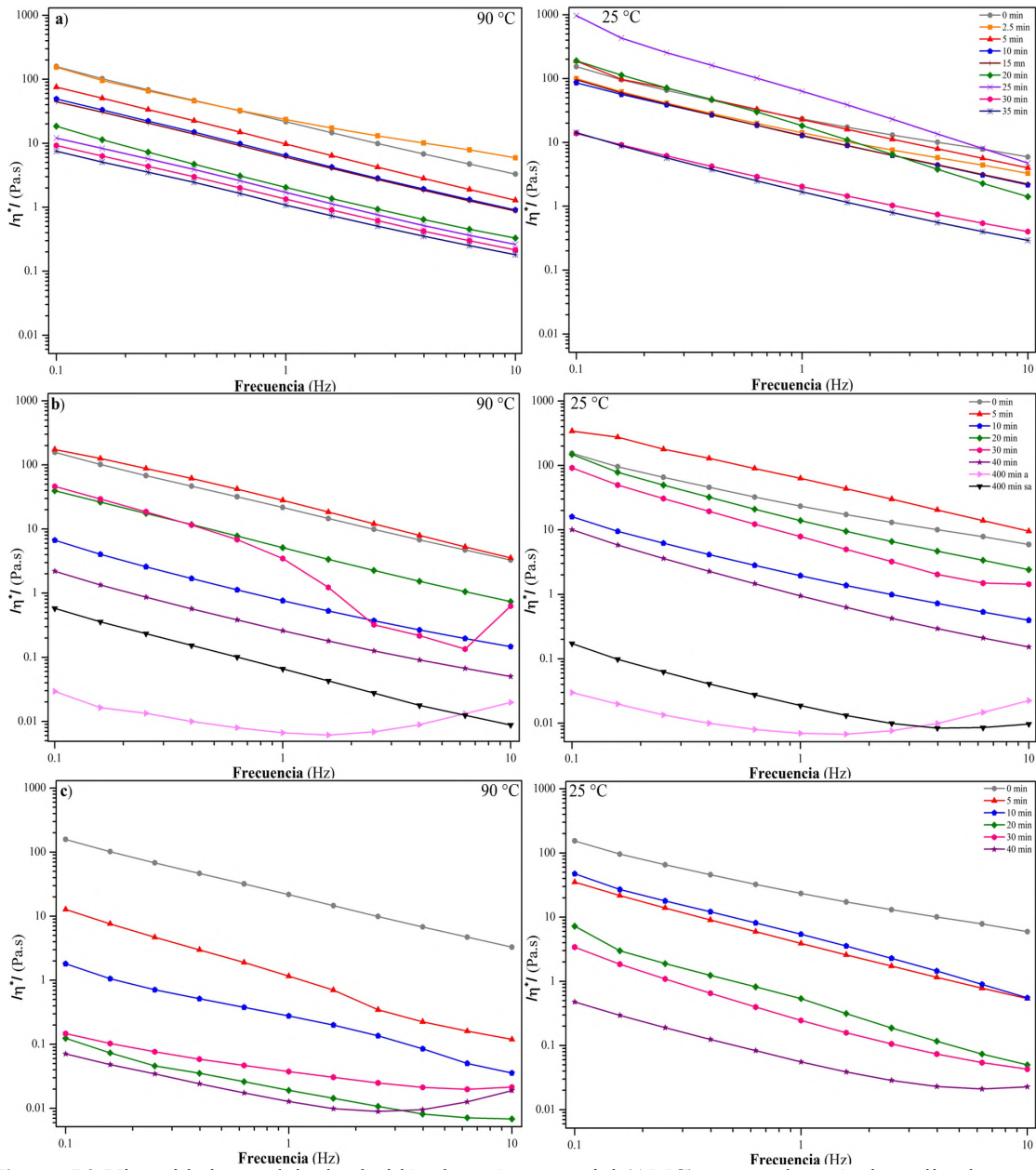


Figura 56. Viscosidad compleja de almidón de maíz comercial (AMC) antes y después de molienda con a) Si_3N_4 , b) Fe y c) WC, a diferentes temperaturas (90 °C y 25 °C).

En la **Figura 57** se presentan las muestras de AMW sin y con modificación por molienda mecánica de alta energía con Fe (a) y WC (b), a temperaturas de 90 y 25 °C. Los comportamientos obtenidos muestran alta dependencia a la frecuencia de 0.1 hasta antes del 10. Seguimiento de la molienda observamos que en algunas muestras a alta frecuencia cambian el comportamiento.

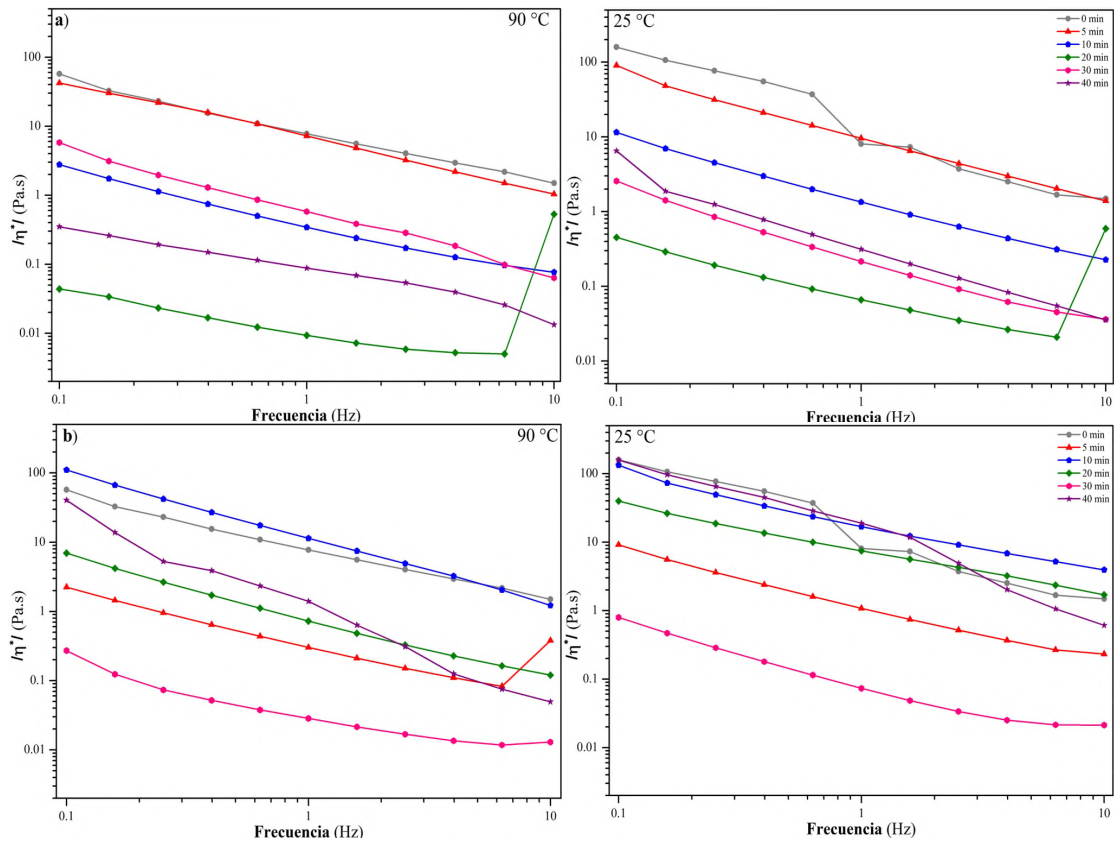


Figura 57. Viscosidad compleja de almidón de maíz waxy (AMW) antes y después de molienda con a) Fe y b) WC, a diferentes temperaturas (90 °C y 25 °C).

En las muestras de AMC y AMW se observa como la $|\eta^*|$ se comporta como un fluido newtoniano con una característica de un sistema refluidizante, lo cual es una tendencia de los polímeros de conformación de hélice para las dos temperaturas (Méndez-Montealvo, 2006; Mendez-Montealvo *et al.*, 2011; Tecante and Doublier, 1999). En el caso de las muestras que tienen viscosidades por debajo de la inicial implica que la estructura fue modificada de tal modo que provoca que no se hinchen y gelifiquen los gránulos (Méndez-Montealvo, 2006; Méndez-Montealvo *et al.*, 2011). En el caso de los valores superiores de $|\eta^*|$, comparando con el tiempo 0, se podría atribuir a la disminución de la cadena de longitud de amilopectina lo que en la etapa de gelificación implica que las moléculas tengan mayor reasociación.

9. PROPUESTA DE MODELO

En un inicio se consideró que la molienda mecánica de alta energía reduciría el tamaño de las cadenas de almidón, principalmente de amilopectina, y que éstas podrían llegar a la formación de glucosas o maltosas. Sin embargo, las pruebas de cromatografía líquida de alta resolución acoplado a masas demostraron que no se formaban estos dos carbohidratos ni compuestos de cadenas menores a 9 monómeros de glucosa, como se muestra en la **Figura 58** para AP sin molienda (**Fig. 58 a**) y con 40 min de molienda con WC (**Fig. 58 b**).

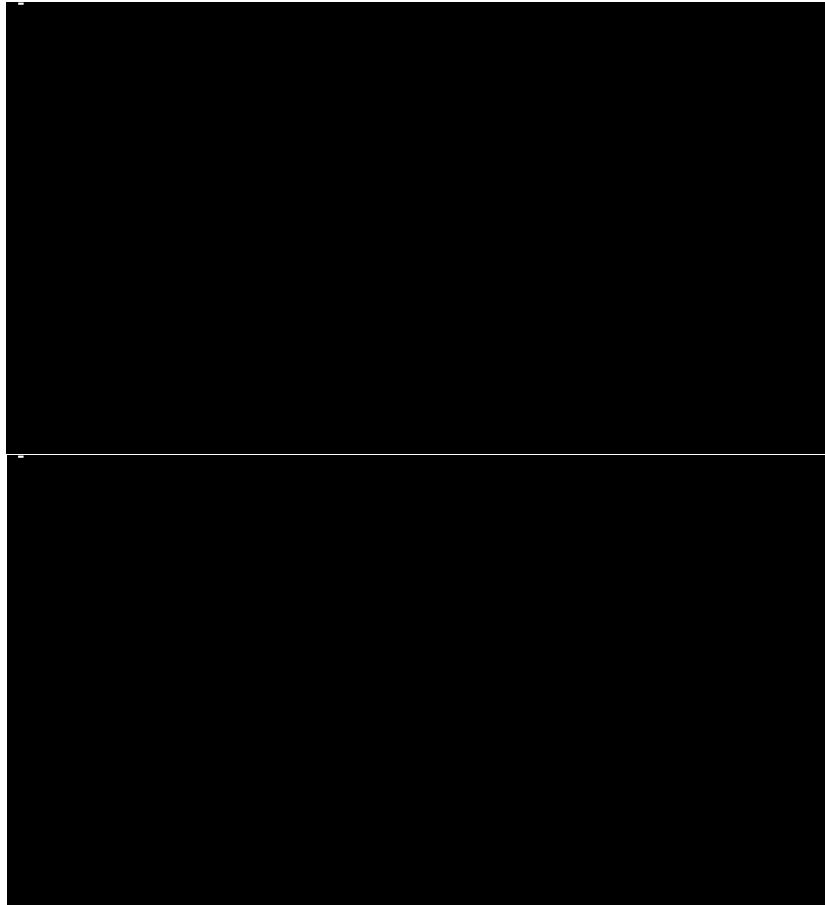


Figura 58. Cromatograma de a) almidón de papa sin molienda (AP) y b) almidón de papa con 40 min de molienda con WC.

De la misma manera también se analizaron tiempos más largos en AMC con 400 min de molienda SA, donde se obtuvo el mismo resultado, como indica la **Figura 59a**. En ambos casos se tomó como estándar una hidrólisis enzimática de almidón de papa soluble encontrando desde glucosas, maltosas hasta maltonanosas (**Fig. 59b**), pero ninguna de estas fue encontrada en los análisis realizados después de molienda.

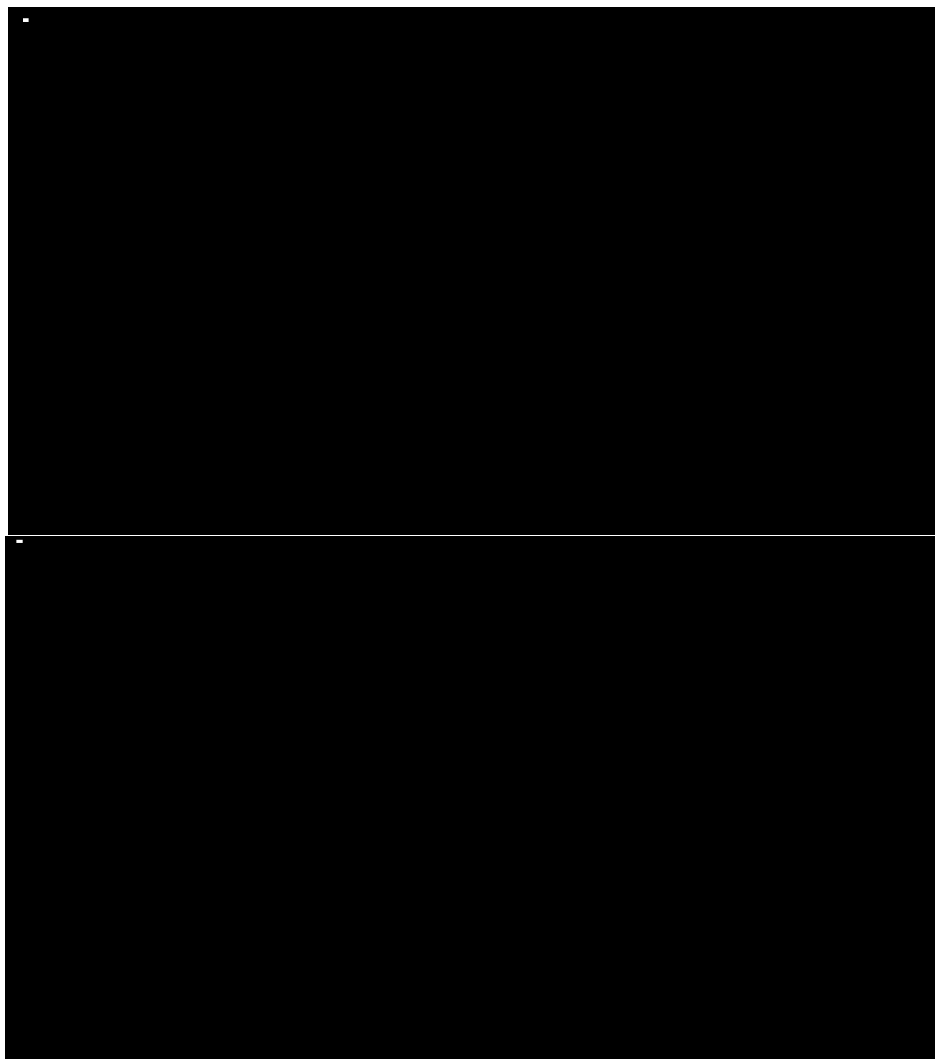


Figura 59. Cromatograma de a) almidón de maíz comercial (AMC) y b) estándares hidrólisis enzimática.

Con base a los resultados obtenidos en este trabajo se propone el modelo mostrado en la **Figura 60**. Brevemente se muestra el fenómeno observado tras la molienda mecánica de alta energía en los almidones analizados. Considerando la longitud de cadena de amilopectina como el punto de partida. Durante la molienda mecánica de alta energía se genera el rompimiento en las ramificaciones de la amilopectina generando cadenas más cortas. Estas ramificaciones (fragmentos) generan azúcares reductores por exposición de los grupos de carácter reductor. Estos fragmentos posiblemente se vuelven inestables y tiendan a aglomerarse en un intento de reasociación. Esto hace que la cuantificación de azúcares reductores no tenga una tendencia clara con la molienda mecánica.

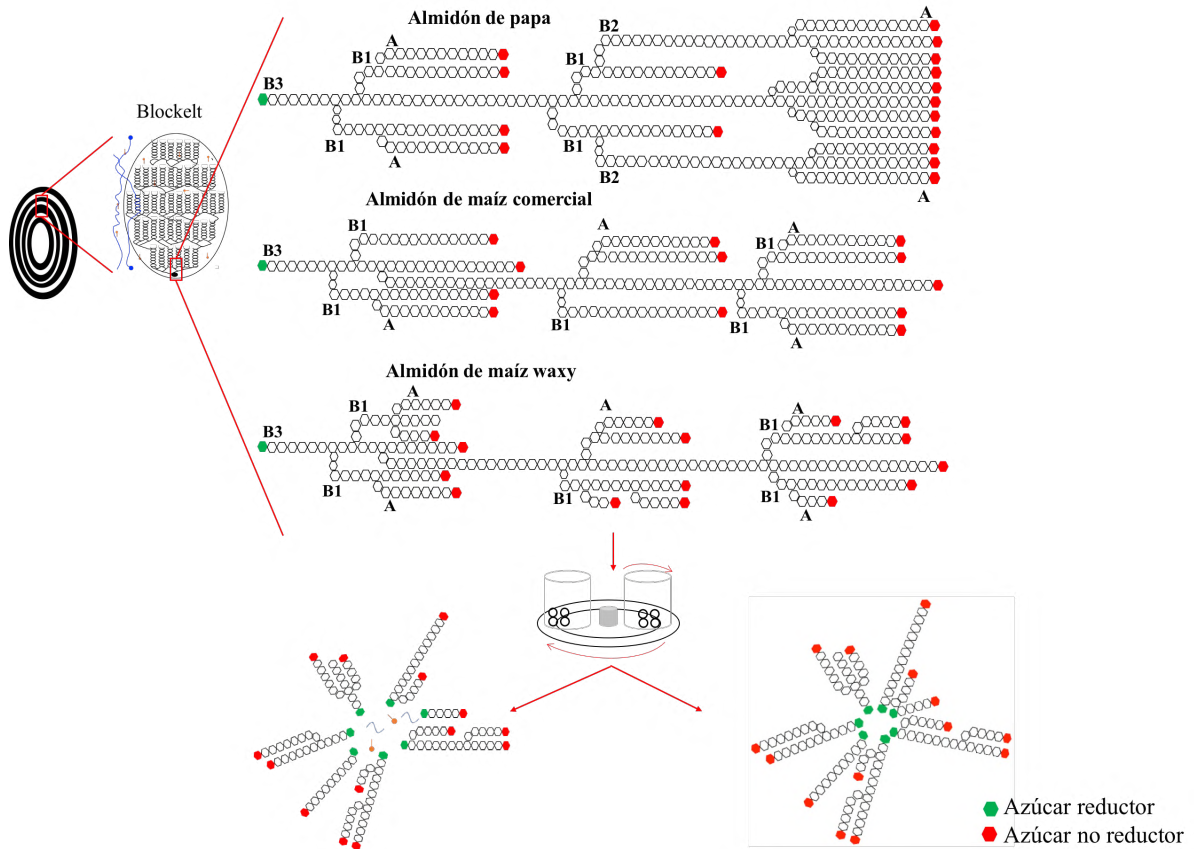


Figura 60. Modelo propuesto como posible mecanismo de modificación de almidón después de molienda.

Para el caso de aquellas fuentes botánicas que contienen almidón, como el caso de la papa deshidratada (PD), se propone el modelo mostrado en la **Figura 61**. La molienda mecánica tiene el mismo efecto de ruptura de las ramas de amilopectina que en los almidones puros. Sin embargo, los componentes extras como fibras, lípidos, proteínas, etc., pueden estabilizar los extremos reductores o pueden interferir la formación de aglomerados. Esto hace que los grupos reductores puedan ser detectados y entonces existe un incremento por efecto de la molienda mecánica.

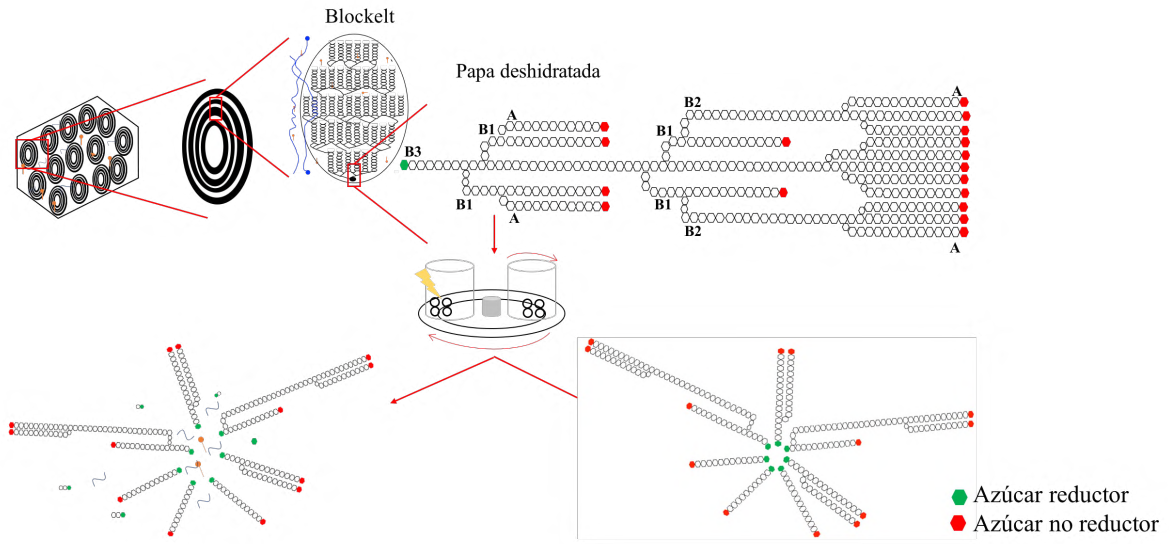


Figura 61. Modelo propuesto como posible mecanismo de modificación de sustratos completos después de molienda.

10.CONCLUSIONES

En conjunto los resultados de este trabajo indican que:

- El contenido de amilopectina es determinante para la modificación del almidón y la generación de grupos reductores.
- En las fuentes botánicas solo deshidratadas, los componentes como la parénquima, lípidos, proteínas u otros carbohidratos influyen en el incremento de los azúcares reductores y evita la aglomeración de los gránulos.
- La molienda mecánica de alta energía genera cambios estructurales en los almidones de modo que la solubilidad aumenta.
- El gránulo de papa tiende a perder el poder de hinchamiento conforme se aumenta la energía mecánica suministrada. Mientras que, con el almidón de maíz comercial, el poder de hinchamiento incrementa.
- Las pruebas de formación de pasta mostraron que por molienda mecánica de alta energía existe fragmentación de las muestras causando variación en su estructura y disminución en la viscosidad.
- Al aumentar el suministro de energía se genera una tendencia a la formación de aglomerados, siendo más paulatina con Si_3N_4 y por lo tanto se podría llegar a controlar el efecto de la molienda.
- La molienda mecánica de alta energía genera cambios estructurales que afectan la cristalinidad de las muestras.
- La molienda mecánica modifica la viscosidad compleja, los módulos de almacenamiento y pérdida de las muestras, pero no afecta el comportamiento general de los fluidos no newtonianos.

11.PERSPECTIVAS DE TRABAJO

- Evaluar la reproducibilidad de la molienda mecánica de alta energía sobre los gránulos de almidón.
- Realizar pruebas de cromatografía por exclusión de tamaño para validar el modelo propuesto.
- Realizar modelos matemáticos para poder escalarlo a mayor producción.
- Determinar la influencia del oxígeno en la modificación de los gránulos de almidón.
- Realizar pruebas proximales a las muestras antes y después de molienda para poder determinar la influencia de lípidos, proteínas y otros componentes en los cambios morfológicos y estructurales de las muestras.
- Evaluar la cantidad de energía necesaria para poder causar fractura sin que llegue a la aglomeración.

12. REFERENCIAS

- Abera, S., & Rakshit, S. K. 2003. Processing technology comparison of physicochemical and functional properties of cassava starch extracted from fresh root and dry chips. *Starch-Stärke*, 55(7): 287-296.
- Aguilera, J. M., Chiralt, A., & Fito, P. 2003. Food dehydration and product structure. *Trends in Food Science and Technology*, 14(10): 432-437.
- Ai, Y., & Jane, J. I. 2015. Gelatinization and rheological properties of starch. *Starch-Stärke*, 67(3-4): 213-224.
- Albin, D., Smiricky, M., Wubben, J., & Gabert, V. 2001. The effect of dietary level of soybean oil and palm oil on apparent ileal amino acid digestibility and postprandial flow patterns of chromic oxide and amino acids in pigs. *Canadian Journal of Animal Science*, 81(4): 495-503.
- Anzai, M., Hagiwara, T., Watanabe, M., Komiyama, J., & Suzuki, T. 2011. Relationship between enthalpy relaxation and water sorption of ball-milled potato starch. *Journal of Food Engineering*, 104(1): 43-48.
- Baláž, P., Achimovičová, M., Baláž, M., Billik, P., Cherkezova-Zheleva, Z., Criado, J. M., Delogu, F., Dutková, E., Gaffet, E., & Gotor, F. J. 2013. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chemical Society Reviews*, 42(18): 7571-7637.
- BeMiller, J. N., & Whistler, R. L. 2009. *Starch: Chemistry and Technology*: Academic Press.
- Biliaderis, C. G. 1991. The structure and interactions of starch with food constituents. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, 69(1): 60-78.
- Broseghini, M., D'Incau, M., Gelisio, L., Pugno, N., & Scardi, P. 2016. Effect of jar shape on high-energy planetary ball milling efficiency: simulations and experiments. *Materials and Design*, 110: 365-374.
- Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., & Ball, S. 1998. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 23(2): 85-112.
- Chen, J.-J., Lii, C.-Y., & Lu, S. 2003. Physicochemical and morphological analyses on damaged rice starches. *Journal of Food and Drug Analysis*, 11(4).
- da Silva, A. S. A., Inoue, H., Endo, T., Yano, S., & Bon, E. P. 2010. Milling pretreatment of sugarcane bagasse and straw for enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation. *Bioresource technology*, 101(19): 7402-7409.
- Debet, M. R., & Gidley, M. J. 2006. Three classes of starch granule swelling: Influence of surface proteins and lipids. *Carbohydrate Polymers*, 64(3): 452-465.
- Demiate, I., Dupuy, N., Huvenne, J., Cereda, M., & Wosiacki, G. 2000. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 42(2): 149-158.
- Devi, A., Fibrianto, K., Torley, P., & Bhandari, B. 2009. Physical properties of cryomilled rice starch. *Journal of Cereal Science*, 49(2): 278-284.
- Duarte-Delgado, D., Narváez-Cuenca, C.-E., Restrepo-Sánchez, L.-P., Kushalappa, A., & Mosquera-Vásquez, T. 2015. Development and validation of a liquid chromatographic method to quantify sucrose, glucose, and fructose in tubers of *Solanum tuberosum* group Phureja. *Journal of Chromatography B*, 975: 18-23.
- Eliasson, A.-C. 2004. *Starch in food: Structure, function and applications*: CRC Press.

- Ezekiel, R., & Singh, N. 2011. Use of potato flour in bread and flat bread, *Flour and Breads and Their Fortification in Health and Disease Prevention*: 247-259: Elsevier.
- Fang, J., Fowler, P., Tomkinson, J., & Hill, C. 2002. The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches. *Carbohydrate Polymers*, 47(3): 245-252.
- Ferreras, C. 2009. Análisis reológico de las diferentes fracciones de harina obtenidas en la molienda del grano de trigo. *Universidad de Salamanca*: 82-83.
- Flores-Farías, S. 2004. Obtención de almidón con tamaño de partícula reducido mediante pulverizado mezclado con alta energía. Tesis de Maestría, *Instituto Politécnico Nacional*, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Tamaulipas, México.
- Fonseca, L. M., Gonçalves, J. R., El Halal, S. L. M., Pinto, V. Z., Dias, A. R. G., Jacques, A. C., & da Rosa Zavareze, E. 2015. Oxidation of potato starch with different sodium hypochlorite concentrations and its effect on biodegradable films. *LWT-Food Science and Technology*, 60(2): 714-720.
- Friščić, T., Halasz, I., Beldon, P. J., Belenguer, A. M., Adams, F., Kimber, S. A., Honkimäki, V., & Dinnebier, R. E. 2013. Real-time and in situ monitoring of mechanochemical milling reactions. *Nature Chemistry*, 5(1): 66.
- Han, X. Z., Campanella, O. H., Mix, N. C., & Hamaker, B. R. 2002. Consequence of starch damage on rheological properties of maize starch pastes. *Cereal chemistry*, 79(6): 897-901.
- He, S., Qin, Y., Walid, E., Li, L., Cui, J., & Ma, Y. 2014. Effect of ball-milling on the physicochemical properties of maize starch. *Biotechnology Reports*, 3: 54-59.
- Hermansson, A.-M., & Svegmärk, K. 1996. Developments in the understanding of starch functionality. *Trends in Food Science and Technology*, 7(11): 345-353.
- Hizukuri, S. 1985. Relationship between the distribution of the chain length of amylopectin and the crystalline structure of starch granules. *Carbohydrate Research*, 141(2): 295-306.
- Hoover, R. 2001. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate polymers*, 45(3): 253-267.
- Huang, Z.-Q., Xie, X.-l., Chen, Y., Lu, J.-p., & Tong, Z.-F. 2008. Ball-milling treatment effect on physicochemical properties and features for cassava and maize starches. *Comptes Rendus Chimie*, 11(1): 73-79.
- Jane, J., Chen, Y., Lee, L., McPherson, A., Wong, K., Radosavljevic, M., & Kasemsuwan, T. 1999. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. *Cereal Chemistry*, 76(5): 629-637.
- Johansson, A. 2012. Correlation between process parameters and milling efficiency. *Uppsala University*.
- Juarez-Arellano, M.-T. L. I., Martínez-López V., Urzua-Valenzuela M., Aparicio-Saguilan A., Navarro-Mtz A.K. 2018. Fast production of reducing sugar of tubercles (*Manihot esculenta* (cassava) and *Colocasia esculenta* (taro) and *antiquorum*(islander) by high-energy ball milling for biofuel production (en revisión).
- Kapdan, I. K., & Kargi, F. 2006. Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and Microbial Technology*, 38(5): 569-582.
- Kasemwong, K., Ruktanonchai, U. R., Srinuanchai, W., Itthisoponkul, T., & Sriroth, K. 2011. Effect of high-pressure microfluidization on the structure of cassava starch granule. *Starch-Stärke*, 63(3): 160-170.

- Kaur, M., Kaushal, P., & Sandhu, K. S. 2013. Studies on physicochemical and pasting properties of Taro (*Colocasia esculenta* L.) flour in comparison with a cereal, tuber and legume flour. *Journal of food science and technology*, 50(1): 94-100.
- Kaur, M., & Singh, N. 2007. Relationships between various functional, thermal and pasting properties of flours from different Indian black gram (*Phaseolus mungo* L.) cultivars. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87(6): 974-984.
- Kim, B.-S., Kim, H.-S., & Yoo, S.-H. 2015. Characterization of enzymatically modified rice and barley starches with amylosucrase at scale-up production. *Carbohydrate Polymers*, 125: 61-68.
- Kim, Y., Suzuki, T., Hagiwara, T., Yamaji, I., & Takai, R. 2001. Enthalpy relaxation and glass to rubber transition of amorphous potato starch formed by ball-milling. *Carbohydrate Polymers*, 46(1): 1-6.
- Klein, B., Vanier, N. L., Moomand, K., Pinto, V. Z., Colussi, R., da Rosa Zavareze, E., & Dias, A. R. G. 2014. Ozone oxidation of cassava starch in aqueous solution at different pH. *Food Chemistry*, 155: 167-173.
- LeCorre, D., Bras, J., & Dufresne, A. 2010. Starch nanoparticles: a review. *Biomacromolecules*, 11(5): 1139-1153.
- Leonel, E., Nassar, E., Ciuffi, K., dos Reis, M., & Calefi, P. 2014. Effect of high-energy ball milling in the structural and textural properties of kaolinite. *Cerâmica*, 60(354): 267-272.
- Li, D., Yang, N., Jin, Y., Guo, L., Zhou, Y., Xie, Z., Jin, Z., & Xu, X. 2017a. Continuous-flow electro-assisted acid hydrolysis of granular potato starch via inductive methodology. *Food Chemistry*, 229: 57-65.
- Li, D., Yang, N., Zhou, X., Jin, Y., Guo, L., Xie, Z., Jin, Z., & Xu, X. 2017b. Characterization of acid hydrolysis of granular potato starch under induced electric field. *Food Hydrocolloids*, 71(1): 198-206.
- Li, E., Dhital, S., & Hasjim, J. 2014. Effects of grain milling on starch structures and flour/starch properties. *Starch-Stärke*, 66(1-2): 15-27.
- Lii, C.-Y., Tsai, M.-L., & Tseng, K.-H. 1996. Effect of amylose content on the rheological property of rice starch. *Cereal chemistry*, 73(4): 415-420.
- Liu, T. Y., Ma, Y., Yu, S. F., Shi, J., & Xue, S. 2011. The effect of ball milling treatment on structure and porosity of maize starch granule. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 12(4): 586-593.
- López, O. V., & García, M. A. 2012. Starch films from a novel (*Pachyrhizus ahipa*) and conventional sources: development and characterization. *Materials Science and Engineering: C*, 32(7): 1931-1940.
- Loubes, M. A., & Tolaba, M. P. 2014. Thermo-mechanical rice flour modification by planetary ball milling. *LWT-Food Science and Technology*, 57(1): 320-328.
- MacAllister, R. V. 1979. Nutritive sweeteners made from starch. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 36: 15-56.
- Manek, R. V., Builders, P. F., Kolling, W. M., Emeje, M., & Kunle, O. O. 2012. Physicochemical and binder properties of starch obtained from *Cyperus esculentus*. *Aaps Pharmscitech*, 13(2): 379-388.
- Martín-Cabrejas, M. A., Aguilera, Y., Pedrosa, M. M., Cuadrado, C., Hernández, T., Díaz, S., & Esteban, R. M. 2009. The impact of dehydration process on antinutrients and protein digestibility of some legume flours. *Food Chemistry*, 114(3): 1063-1068.

- Mbougoung, P., Tenin, D., Scher, J., & Tchiégang, C. 2012. Influence of acetylation on physicochemical, functional and thermal properties of potato and cassava starches. *Journal of Food Engineering*, 108(2): 320-326.
- Méndez-Montealvo, G. 2006. Cambios fisicoquímicos y moleculares en el almidón de maíz debido al proceso de Nixtamalización. Tesis Doctoral. *Universidad Autónoma de Querétaro*, México.
- Mendez-Montealvo, G., Wang, Y.-J., & Campbell, M. 2011. Thermal and rheological properties of granular waxy maize mutant starches after isoamylase modification. *Carbohydrate Polymers*, 83(4).
- Méndez-Montealvo, G., Wang, Y.-J., & Campbell, M. 2011. Thermal and rheological properties of granular waxy maize mutant starches after β -amylase modification. *Carbohydrate Polymers*, 83(3): 1106-1111.
- Mendez-Montealvo, M. G. d. C., Nunez-Santiago, M. d. C., & Solorza-Feria, J. 2001. Introducción a la reología: Libro.
- Moreira, R., Chenlo, F., Torres, M., & Glazer, J. 2012. Rheological properties of gelatinized chestnut starch dispersions: Effect of concentration and temperature. *Journal of food engineering*, 112(1-2): 94-99.
- Ovando-Martínez, M., Bello-Pérez, L. A., Whitney, K., Osorio-Díaz, P., & Simsek, S. 2011. Starch characteristics of bean (*Phaseolus vulgaris* L.) grown in different localities. *Carbohydrate polymers*, 85(1): 54-64.
- Palma-Rodríguez, H., Agama-Acevedo, E., González-Soto, R., & Bello-Pérez, L. 2010. Efecto del tamaño del gránulo en la modificación química del almidón. Paper presented at the XII *Congreso Nacional de Ciencia y tecnología de Alimentos*. Guanajuato, Gto.
- Pardo, O. H., Castañeda, J. C., & Ortiz, C. A. 2013. Caracterización estructural y térmica de almidones provenientes de diferentes variedades de papa. *Acta Agronómica*, 62(4).
- Pérez, S., & Bertoft, E. 2010. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch-Stärke*, 62(8): 389-420.
- Rajan, A., Sudha, J., & Abraham, T. E. 2008. Enzymatic modification of cassava starch by fungal lipase. *Industrial crops and products*, 27(1): 50-59.
- Rivas-González, M. 2012. Almidón acetilado de plátano: caracterización fisicoquímica y molecular. Tesis Doctoral. *Universidad Autónoma de Querétaro*, México.
- Robutti, J. 2004. Calidad y usos del maíz. *IDIA XXI*, 6(4): 100-104.
- Romero-Bastida, C. A., Gutiérrez, M. C., Bello-Pérez, L. A., Abarca-Ramírez, E., Velazquez, G., & Mendez-Montealvo, G. 2018. Rheological properties of nanocomposite-forming solutions and film based on montmorillonite and corn starch with different amylose content. *Carbohydrate polymers*, 188: 121-127.
- Schirmer, M., Jekle, M., & Becker, T. 2015. Starch gelatinization and its complexity for analysis. *Starch-Stärke*, 67(1-2): 30-41.
- Singh, J., Colussi, R., McCarthy, O. J., & Kaur, L. 2016. Potato starch and its modification, *Advances in Potato Chemistry and Technology (Second Edition)*: 195-247: Elsevier.
- Singh, J., & Kaur, L. 2016. Chemistry, Processing, and Nutritional Attributes of Potatoes—An Introduction, *Advances in Potato Chemistry and Technology (Second Edition)*: xxiii-xxvi: Elsevier.

- Singh, J., Kaur, L., & McCarthy, O. 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): 1-22.
- 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(2): 219-231.
- Sopicka-Lizer, M. 2010a. *High-energy ball milling: mechanochemical processing of nanopowders*: Elsevier.
- Sopicka-lizer, M. 2010b. Introduction to mechanochemical processing, *High-Energy Ball Milling*: 1-5: Elsevier.
- Suryanarayana, C. 2001. Mechanical alloying and milling. *Progress in materials science*, 46(1): 1-184.
- Tabilo-Munizaga, G., & Barbosa-Cánovas, G. V. 2005. Rheology for the food industry. *Journal of food engineering*, 67(1-2): 147-156.
- Takacs, L. 2000. Quicksilver from cinnabar: The first documented mechanochemical reaction? *JOM*, 52(1): 12-13.
- Tan, X., Zhang, B., Chen, L., Li, X., Li, L., & Xie, F. 2015. Effect of planetary ball-milling on multi-scale structures and pasting properties of waxy and high-amylose cornstarches. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 30: 198-207.
- Tecante, A., & Doublier, J. 1999. Steady flow and viscoelastic behavior of crosslinked waxy corn starch- κ -carrageenan pastes and gels. *Carbohydrate Polymers*, 40(3): 221-231.
- Tester, R. F., Karkalas, J., & Qi, X. 2004. Starch—composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, 39(2): 151-165.
- Urzúa-Valenzuela, M. 2017. Transformación mecánica de alta energía de sustratos orgánicos con posible uso en medios de cultivo. *Universidad del Papaloapan*, Tuxtepec, Oaxaca, México.
- Utrilla-Coello, R. G. 2007. Caracterización fisicoquímica, morfológica y bioquímica de los gránulos de almidón de maíz azul. Tesis de maestría. *Instituto Politécnico Nacional*, México.
- Vargas, G., Martínez, P., & Velezmoro, C. 2016. Propiedades funcionales de almidón de papa (*Solanum tuberosum*) y su modificación química por acetilación. *Scientia Agropecuaria*, 7(SPE): 223-230.
- Vittadini, E., Carini, E., Chiavaro, E., Rovere, P., & Barbanti, D. 2008. High pressure-induced tapioca starch gels: physico-chemical characterization and stability. *European Food Research and Technology*, 226(4): 889-896.
- Wieczorek-Ciurowa, K., & Gamrat, K. 2007. Some aspects of mechanochemical reactions. *Materials Science-Poland*, 25(1): 219-232.
- Xie, F., Halley, P. J., & Avérous, L. 2012. Rheology to understand and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials. *Progress in Polymer Science*, 37(4): 595-623.
- Xie, Y., Yan, M., Yuan, S., Sun, S., & Huo, Q. 2013. Effect of microwave treatment on the physicochemical properties of potato starch granules. *Chemistry Central Journal*, 7(1): 113.
- Zhang, H., Zhou, X., Wang, T., He, J., Yue, M., Luo, X., Wang, L., Wang, R., & Chen, Z. 2017. Enzymatically modified waxy corn starch with amylosucrase: The effect of branch chain elongation on structural and physicochemical properties. *Food Hydrocolloids*, 63: 518-524.

- Zhang, Z., Zhao, S., & Xiong, S. 2010. Morphology and physicochemical properties of mechanically activated rice starch. *Carbohydrate polymers*, 79(2): 341-348.
- Zhu, F. 2014. Structure, physicochemical properties, and uses of millet starch. *Food research international*, 64: 200-211.
- Zhu, F. 2015. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. *Carbohydrate polymers*, 122: 456-480.
- Zhu, J., Li, L., Chen, L., & Li, X. 2012. Study on supramolecular structural changes of ultrasonic treated potato starch granules. *Food Hydrocolloids*, 29(1): 116-122.
- Zobel, H., Young, S., & Rocca, L. 1988. Starch gelatinization: An X-ray diffraction study. *Cereal Chem*, 65(6): 443-446.