

2013

Nombre de la tesis

Andrés A. Acosta O.



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Ingeniería

**ESTUDIO DE VISCOSIDAD APARENTE EN SISTEMAS  
SIMPLES Y MULTI-FÁSICOS DE BAJA DENSIDAD EN  
FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA, MEDIANTE EL USO  
DE UN VISCO-ANALIZADOR**

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

Doctor en Ingeniería

Presenta

Andrés Antonio Acosta Osorio

Querétaro, Febrero de 2013



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Ingeniería  
Doctorado en Ingeniería

**ESTUDIO DE VISCOSIDAD APARENTE EN SISTEMAS SIMPLES Y MULTI-FÁSICOS DE BAJA DENSIDAD EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA, MEDIANTE EL USO DE UN VISCOANALIZADOR**

**TESIS**

Que como parte de los requisitos para obtener el diploma/grado de (o la)

Doctor en Ingeniería

**Presenta:**

Andrés Antonio Acosta Osorio

**Dirigido por:**

Dr. Mario E. Rodríguez García

**SINODALES**

Mario E. Rodríguez García

Presidente

Dr. Gilberto Herrera Ruiz

Secretario

Dr. Fernando Martínez Bustos

Vocal

Dra. Rebeca del Rocío Peniche

Suplente

Dr. Juvenal Rodríguez Reséndiz

Suplente

Dr. Aurelio Domínguez  
Director de la Facultad

Dr. Irineo Torres Pacheco  
Director de Investigación y  
Posgrado

Centro Universitario  
Querétaro, Qro.  
Febrero de 2013  
México



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Ingeniería  
Doctorado en Ingeniería

ESTUDIO DE VISCOSIDAD APARENTE EN SISTEMAS SIMPLES Y MULTI-FÁSICOS DE BAJA DENSIDAD EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA, MEDIANTE EL USO DE UN VISCOANALIZADOR

**TESIS**

Que como parte de los requisitos para obtener el diploma/grado de (o la)

Doctor en Ingeniería

**Presenta:**

Andrés Antonio Acosta Osorio

**Dirigido por:**

Dr. Mario E. Rodríguez García

SINODALES

Mario E. Rodríguez García

Presidente

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Gilberto Herrera Ruiz  
Secretario

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Fernando Martínez Bustos  
Vocal

\_\_\_\_\_  
Firma

Dra. Rebeca del Rocío Peniche  
Suplente

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Juvenal Rodríguez Reséndiz  
Suplente

\_\_\_\_\_  
Firma

\_\_\_\_\_  
Dr. Aurelio Dominguez  
Director de la Facultad

\_\_\_\_\_  
Dr. Irineo Torres Pacheco  
Director de Investigación y  
Posgrado

Centro Universitario  
Querétaro, Qro.  
Febrero de 2013  
México

## RESUMEN

En este trabajo se desarrolla un método para determinar la temperatura de gelatinización de los almidones a partir de un perfil de viscosidad, realizado en un Analizador Rápido de Viscosidad (RVA). Para este método se parte del perfil de viscosidad, se halla su primera y segunda derivada, se realizan comparaciones con calorimetría diferencial de barrido (DSC) con el fin de conocer si la temperatura hallada por medio del método es confrontable con la hallada por DSC. Después de establecer el método, se estudia la influencia de la concentración, perfil de temperatura y tamaño de partícula en los perfiles de viscosidad en la temperatura de gelatinización.

**Palabras clave:** Temperatura de gelatinización, DSC, RVA

## SUMMARY

This work develops a method for determining the gelatinization temperature of starches from a viscosity profile, performed in a Rapid Viscosity Analyzer (RVA). This method begins with the viscosity profile, its first and second derivatives, comparisons are made with differential scanning calorimetry (DSC) in order to know if the temperature found by the method is similar with that found by DSC. After establishing the method examines the influence of concentration, temperature profile and the particle size in viscosity profiles and gelatinization temperature.

**Key words:** gelatinization temperature, RVA, DSC

**A mis Padres porque siempre han creído en mi.**

**A mi hermana por la confianza que siempre me ha tenido.**

**A mi tía Gabriela y mi primo Luis Felipe por su apoyo incondicional**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Mario Enrique Rodríguez García, por su constante apoyo durante el tiempo que he vivido en Querétaro.

A CONACYT por el apoyo recibido para realizar mis estudios de doctorado

En general, a todas las personas que me han ayudado durante mi vida a que este realizando mis estudios de Doctorado.

## Índice

<b>I. INTRODUCCION</b> .....	11
Hipótesis.....	12
Objetivo General .....	12
Objetivos Particulares.....	12
<b>II. REVISION DE LITERATURA</b> .....	14
Almidón.....	14
<i>Amilosa</i> .....	14
<i>Amilopectina</i> .....	15
<i>Estructura interna y cristalinidad del almidón</i> .....	17
<i>Propiedades físicas y químicas</i> .....	18
<i>Gelatinización</i> .....	20
DSC .....	21
RVA .....	23
<i>Análisis del número de Froude</i> .....	27
<i>Análisis del número Reynolds</i> .....	31
<i>Análisis de Kc</i> .....	32
<i>Análisis del número de Potencia</i> .....	33
<b>III. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	36
Almidón estándar (SS) .....	36
Determinación del tamaño de partícula (PSD) .....	37
Microscopía electrónica de Barrido (SEM).....	37
Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	37
Viscosidad Aparente.....	38
Método Acosta-Rodríguez.....	38
Diferentes Concentraciones .....	38
Diferentes Temperaturas .....	39
Diferentes Tamaños de Partícula .....	40
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSION</b> .....	42
Determinación del tamaño de partícula (PSD) .....	42
Microscopía electrónica de Barrido (SEM).....	42
Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	43
Viscosidad Aparente.....	45
Diferentes Concentraciones .....	50
Diferentes Temperaturas .....	55
Diferentes Tamaños de Partícula .....	59
<b>V. CONCLUSIONES</b> .....	66
<b>LITERATURA CITADA</b> .....	68

## Índice de Figuras

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
1. Unidad estructural básica de la amilosa .....	15
2. Estructura de la amilopectina .....	16
3. Patrones de difracción de rayos x de almidones A, B, y C. ....	18
4. Almidón de diversas fuentes a) arracaha blanca b) achira c) yuca d) plátano .....	20
5. Proceso de gelatinización del almidón.....	21
6. Perfil de viscosidad aparente de un RVA .....	24
7. Simulación de el número de Froude vs N (rpm), para diferentes diámetros utilizado s en el diseño de un sistema.....	29
8. Grafica de Viscosidad en función del número de Reynolds a diferentes densidades .....	32
9. Diagrama del desarrollo realizado. ....	36
10. Gráfica ilustrativa para los diferentes perfiles de temperatura. ....	40
11. a) Determinación del tamaño de partícula, de acuerdo al software del mastersizer 2000; b) microscopía diferencial de barrido de la muestra de almidón SS. ....	43
12 a) termogramas DSC para diferentes concentraciones; b) Rango de temperatura Te-To en función del porcentaje de humedad; c) Tg en función del porcentaje de humedad. ....	45
13. a) Perfil de RVA y determinación de las diferente regiones; b) primera derivada del perfil de viscosidad; c) segunda derivada del perfil de viscosidad. ....	47
14. Región II-b a) Viscosidad en función del tiempo; b) Ln de la viscosidad en función del tiempo. ....	49
15. Perfil de viscosidad aparente en función del tiempo para diferentes concentraciones de almidón-agua. ....	51
16. Región II-b para diferentes concentraciones a) Viscosidad en función del tiempo; b) Ln (viscosidad en función del tiempo. ....	53
17. Determinación de los regímenes en función de la concentración. ....	55
18. Perfil de viscosidad aparente para diferentes temperaturas en función del tiempo. ....	56
19. Región II-b para diferentes perfiles de temperatura; a) Viscosidad .....	58
20. Valores de pendiente para diferentes los diferentes perfiles de .....	59
21. Microscopía diferencial de barrido para los diferentes tamaños de partículas, a) R-40, b) R-50; c) R-60; d) R-70; e) R-80; f) R-100; g) R-plato; h) SS. ....	61
22. Para diferentes tamaños de partículas; a) Perfil de viscosidad aparente en función del tiempo; b) primera derivada en función del tiempo; c) segunda derivada en función del tiempo. ....	62
23. Ln (viscosidad) en función del tiempo para diferentes tamaños de partículas. ....	63
24. Relación entre la pendiente (1/ $\tau$ ) en función del tamaño de partícula. ....	64
25. Relación entre. a) tiempo de retardo; b) temperatura para ese tiempo de retardo en función del tamaño de partícula. ....	65

## Índice de Tablas

<b>Tabla</b>	<b>Página</b>
1. Tabla descriptiva de los perfiles de temperatura .....	40
2. Parámetros tradicionalmente evaluados en los perfiles de viscosidad aparente de los analizadores rápidos de viscosidad. ....	52
3. Parámetros evaluados tradicionalmente en los perfiles de viscosidad aparente de un analizador rápido de viscosidad para diferentes `perfiles de temperatura. ....	57
4. Valores reportados de tamaño de partícula de los almidones por el mastersizer 2000, para las diferentes mallas .....	60

## I. INTRODUCCION

La industria del almidón es vasta y tiene muchas aplicaciones, como alimentos, química, petrolera, entre otras. El almidón es un conocido polisacárido formado por cadenas de amilosa y amilopectina, es posible obtenerlo de diversas fuentes agrícolas como las legumbres (fríjoles, chícharos, habas, etc), cereales (maíz, trigo, arroz, etc) y de tubérculos (yuca y papa); además es la principal fuente de energía del cuerpo humano.

Las propiedades del almidón dependen del contenido de amilosa y amilopectina, de la fuente y los componentes de todo el almidón en sí. La gelatinización del almidón es una propiedad importante, porque indica un cambio en su estructura cristalina y en su funcionalidad. Existen varios métodos para determinar las propiedades del almidón, por ejemplo la gelatinización es posible determinarla mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés Differential Scanning Calorimetry).

A través de un analizador rápido de viscosidad (RVA, por sus siglas en inglés Rapid visco Analyzer) es posible determinar diversas propiedades del almidón como la temperatura de gel o “pasta” (pasting temperature, no existe una traducción válida) y normalmente es comparada directamente como la temperatura de gelatinización. Sin embargo algunos autores consideran que esta temperatura está sobre-estimada (Jin-Song, 2008). En el RVA se pueden calcular otras propiedades del almidón como pico de viscosidad, retrogradación y tiempo pico, también es usado para simular procesos de la industria de alimentos y se relaciona con la funcionalidad y las propiedades estructurales del almidón.

En general, estos equipos son de alto costo y poco accesibles para centros de investigación y universidades, por tal motivo, es poco probable que puedan adquirir estos equipos y se opta por alguna de las dos opciones de acuerdo con la afinidad del investigador responsable.

En el estudio de un perfil de viscosidad en un sistema acuoso de almidón-agua, inicialmente se tienen gránulos de almidón (no hidratados, debido a la baja temperatura) suspendidos en agua; estos posteriormente sufren un hinchamiento, gracias al incremento de temperatura y finalmente estos gránulos se rompen formando un gel con el decremento de la temperatura. Durante este proceso el sistema cambia simple a multi-fásico.

Establecer un método que permita determinar la temperatura de gelatinización (proceso micro molecular de cambio estructura), desde de un perfil de RVA (proceso mecánico macromolecular) del almidón, a partir de una herramienta matemática, sin aproximaciones empíricas y que halle una temperatura de gelatinización comparable con la hallada por medio de un DSC, proporcionaría una herramienta útil para las personas usuarias de este equipo.

### **Hipótesis**

“A partir de un perfil de viscosidad aparente es posible establecer un método para determinar la temperatura de gelatinización de los almidones”

### **Objetivo General**

- Implementar un método que permita evaluar la temperatura de gelatinización, a través de un sistema de medición de viscosidad aparente.

### **Objetivos Particulares**

- A. Establecer un método para la temperatura de gelatinización de las mezclas de almidón-agua a través del análisis de la primera y segunda derivada de un perfil de viscosidad aparente (RVA) para un almidón estándar.

- B. Determinar la temperatura de gelatinización del almidón estándar, mediante el uso de un calorímetro diferencial de barrido (DSC), para comparar con la hallada en el método.
- C. Determinar la influencia de las concentraciones de almidón-agua en el perfil de viscosidad del RVA y la temperatura de gelatinización hallada por medio del método.
- D. Determinar la influencia de los perfiles de temperatura en el perfil de viscosidad del RVA y la temperatura de gelatinización hallada por medio del método.
- E. Determinar la influencia del tamaño de partícula en el perfil de viscosidad del RVA y la temperatura de gelatinización hallada por medio del método.

## II. REVISION DE LITERATURA

Para el desarrollo de este trabajo de doctorado es necesario conocer y realizar una revisión literaria acerca del almidón, las diferentes pruebas de laboratorio realizadas a almidones; como calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía diferencial de barrido (SEM, por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy), determinación de tamaño de partícula (PSD, por sus siglas en inglés Particle Size Determination) y analizador rápido de viscosidad (RVA), además de información relacionada con sobre concentraciones de almidón, tamaños de partícula y perfiles de temperatura.

### **Almidón**

El almidón está organizado en partículas discretas, la forma, tamaño, morfología, composición y estructura macromolecular depende de la fuente botánica. El tamaño de los gránulos puede estar en un rango de 1µm hasta 100µm, su forma puede ser regular (esféricas, óvalos) o irregulares.

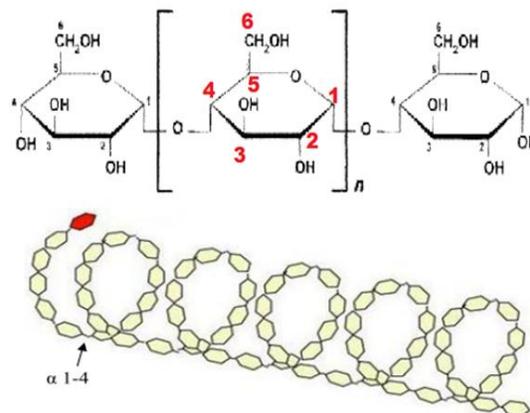
El gránulo de almidón son partículas parcialmente cristalinas, en su interior tiene un conjunto de polímeros de anillos, donde estos están vinculados de forma diferente: A) Unos tienen una tendencia lineal, con unidades de glucosa unidas por enlaces  $\alpha$ -(1-4) denominados amilosa; B) Otros que cuentan con las uniones anteriormente descritas y además de unas ramificaciones dadas por enlaces  $\alpha$ -(1,6) de forma ramificada, dando como resultado una estructura muy densa y de un elevado peso molecular llamada amilopectina.

### Amilosa

La amilosa es una molécula con una masa molar aproximadamente de  $1,660\ 538\ 86 \times 10^{-27}$  kg. Se ha demostrado que existen algunas ramificaciones las cuales están unidas a la cadena lineal por enlaces  $\alpha$ -(1-6) que se encuentran de manera espaciada e infrecuente, lo que permite observar que se comporte

como un polímero lineal. En la Figura 1 se aprecia la estructura básica de la amilosa, de la que se dice tiene una conformación lineal, con una orientación espacial en forma de hélice, con seis moléculas por giro, donde las dimensiones dentro de la hélice son ideales para aceptar una molécula de yodo, dándose así la interacción responsable de la coloración azul de los almidones frente a este último, comúnmente se usa la coloración consecuente a dicha interacción para cuantificar el contenido de amilosa.

Dentro de la hélice se propicia un entorno hidrofóbico, con la capacidad de formar complejos no solo con yodo sino con alcoholes o ácidos orgánicos. Se ha considerado que las regiones helicoidales son relativamente rígidas y se presentan de 10 a 15 giros por región.



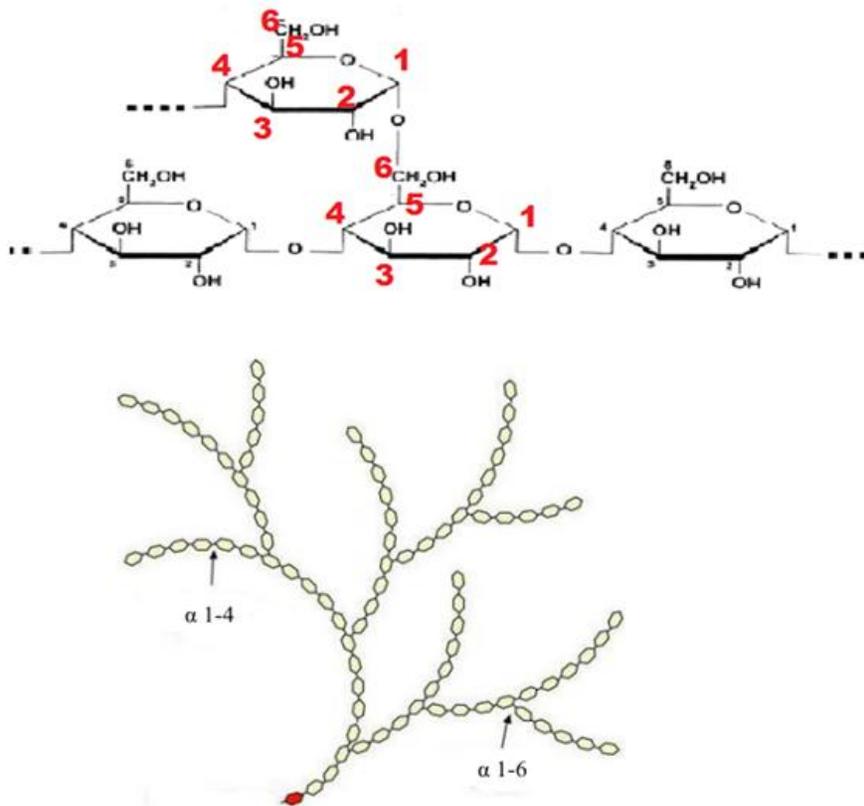
**Figura 1. Unidad estructural básica de la amilosa**

Por su contenido en amilosa, los almidones pueden ser clasificados en diferentes grupos como son los almidones cerosos (waxy) que tienen muy poca cantidad de amilosa, alrededor de 1-2%; los normales que contienen entre 17-24% de amilosa y los altos en amilosa que contienen 70% o más de este polímero.

### Amilopectina

La amilopectina es la molécula de mayor ramificación dentro del almidón, la cual se muestra en la Figura 2, formada por cadenas unidas mediante enlaces

$\alpha(1-4)$  siendo estos el 92-96% de los enlaces totales, mientras que la presencia de enlaces  $\alpha(1-6)$  en los puntos de ramificación representan el 5-6% de estos, en este polímero de carácter semicristalino, las ramificaciones se localizan aproximadamente cada 15 o 25 unidades, aunque el rango puede excederse a 19 o 31 unidades dependiendo del contenido de amilosa en el almidón. La relación amilosa/amilopectina difiere entre los almidones de diferente origen botánico la masa molar de la amilopectina varia, su estructura, composición y proporción en el almidón, contribuyen notablemente en las propiedades funcionales del almidón, como en marcadas diferencias en la propiedades fisicoquímicas como la gelatinización y retrogradación, por esta razón, ha sido estudiada ampliamente en términos de su tamaño molecular, ramificación y longitud de las cadenas internas y externas.



**Figura 2. Estructura de la amilopectina**

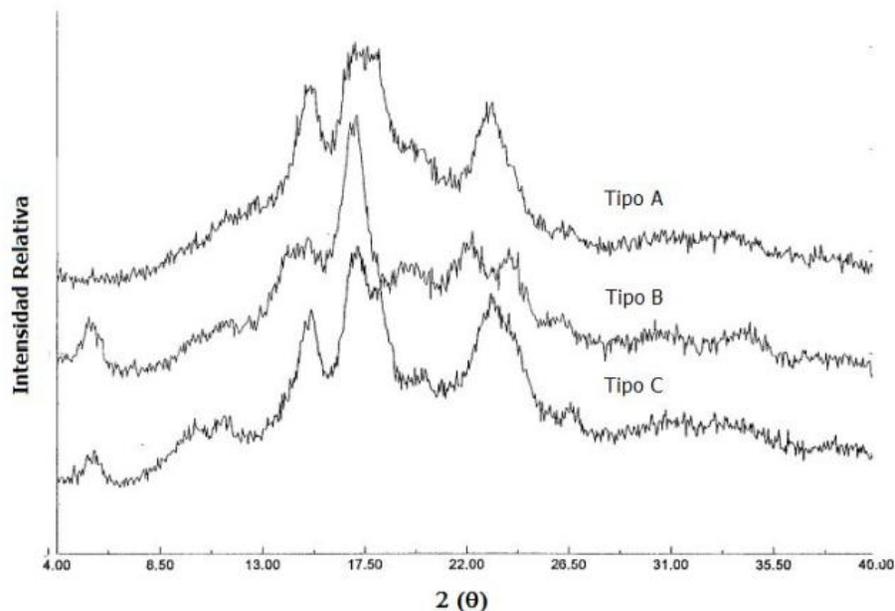
El componente más abundante en el almidón, es la amilopectina responsable de que el gránulo presente una estructura organizada en forma de anillos, donde dichas moléculas se alinean a lo largo de un eje imaginario que se extiende desde el hilio (punto de origen) del gránulo hasta el exterior del mismo, además de poseer cierta propiedad semicristalina, formando así dos regiones, una cristalina y otra amorfa, que dan al gránulo su característica de birrefringencia. La región cristalina está formada por cadenas de amilopectina estructuradas en racimos, mientras que la región amorfa está formada por puntos ramificados entre la amilopectina y la amilosa. En amilopectinas provenientes de diferentes genotipos de maíz ceroso, encontraron que aquellas que presentaban una mayor proporción de cadenas largas, tenían mayor tendencia a retrogradar que aquellas que mostraron una mayor proporción de cadenas cortas.

#### Estructura interna y cristalinidad del almidón

La terminología A, B y C se utiliza para diferenciar las cadenas y facilitar la comparación de los modelos de la amilopectina, cuando la longitud de cada tipo de cadena se desconoce. No obstante que la terminología de cadenas A, B y C se utiliza ampliamente, la definición de cadenas A y B es aun inconsistente, ocasionando confusiones en la interpretación de los resultados de los análisis estructurales de la amilopectina. La cadena A se enlaza al resto de la molécula a través de un extremo reductor, la cadena B esta enlazada con una cadena A, pero transporta otras cadenas A y/o B en uno o más de los grupos hidroxilos primarios; la cadena C no está sustituida en el grupo o extremo reductor y solo existe una cadena de este tipo por molécula.

La cristalinidad del almidón se atribuye a las cadenas lineales de amilopectina conformadas en dobles hélices, las cuales forman modelos de estructuras ordenadas que son entidades cristalinas, donde se presentan dos tipos de patrones de difracción de rayos x Figura 3, el tipo A con picos de mayor intensidad de difracción para los ángulos  $2\theta = 15$  y  $23$ , característico de los almidones de cereales. El tipo B tiene picos de mayor intensidad de difracción

para ángulos  $2\theta = 5, 6, 15$  y  $24$ , encontrado en almidones de tubérculos y altos en amilosa, actualmente se considera un tipo C, siendo una mezcla de los dos primeros pero inclinándose al tipo A. El arreglo de estas dobles hélices dentro de la estructura polimorfa tipo A es relativamente compacta con un bajo contenido de agua (4-6 moléculas de agua por hélice), el polimorfismo tipo B tiene su estructura más abierta, por lo tanto hay mayor contenido de agua haciéndola una hélice hidratada (36 moléculas de agua por hélice). Spence y Jane (1999).



**Figura 3. Patrones de difracción de rayos x de almidones A, B, y C.**

### Propiedades físicas y químicas

El diámetro de los gránulos de almidón de los cereales puede variar entre  $3-20\mu\text{m}$ , el almidón de palma tiene un diámetro medio de  $50\mu\text{m}$ . Todos los gránulos naturales son birrefringentes y observados con luz polarizada muestran una sombra característica en forma de cruz (cruz de malta) en el centro morfológico del grano, así se puede apreciar que hay un alto grado de orientación molecular. Los gránulos de almidón se hinchan progresivamente cuando se calientan en agua a  $60-70\text{ }^\circ\text{C}$ ; se disuelven los polímeros lineales más cortos; a temperaturas más altas, los gránulos se gelatinizan. Con la gelatinización se pierde birrefringencia, se desintegra el gránulo y se forma una pasta, un gel o una

solución según el origen y la concentración del almidón. Las propiedades coloidales más importantes del almidón en dispersión o en solución acuosa son la transparencia, el color, la viscosidad, fluencia, resistencia del gel, potencia adhesiva y capacidad de formar película.

El almidón es un absorbente eficaz de los aceites, los ácidos grasos, el agua; este cuidadosamente desecado absorbe hasta 30% de humedad, según la humedad relativa del aire; gran parte de esta agua es firmemente retenida por enlaces de hidrogeno en los hidroxilos de las moléculas de almidón.

La propiedad química del almidón que en la actualidad tiene mayor importancia industrial, es la relativa facilidad con que su enlace polimérico es hidrolizado por las enzimas y por los ácidos, como sucede con las maltodextrinas que son elaboradas por hidrolisis acidas o enzimática de los almidones, empleadas como una alternativa efectiva de bajo costo en la selección de materiales para la micro-encapsulación.

En la industria del almidón es de vital importancia determinar sus diferentes propiedades, estas van a determinar su uso. Con este propósito se han diseñado diferentes equipos y metodologías entre ellas destaca el RVA. En ellos se simulan los diferentes procesos que puede llegar a tener el almidón, durante su uso en la industria, inclusive durante su ciclo de vida.

Los almidones pueden llegar a tener diferentes formas y tamaños la Figura 4 muestra almidones de diferentes fuentes, en los cuales se puede apreciar, que el tamaño y forma de granulo puede variar drásticamente otorgando al almidón diferentes propiedades y comportamientos por ejemplo en el perfil de viscosidad del RVA.

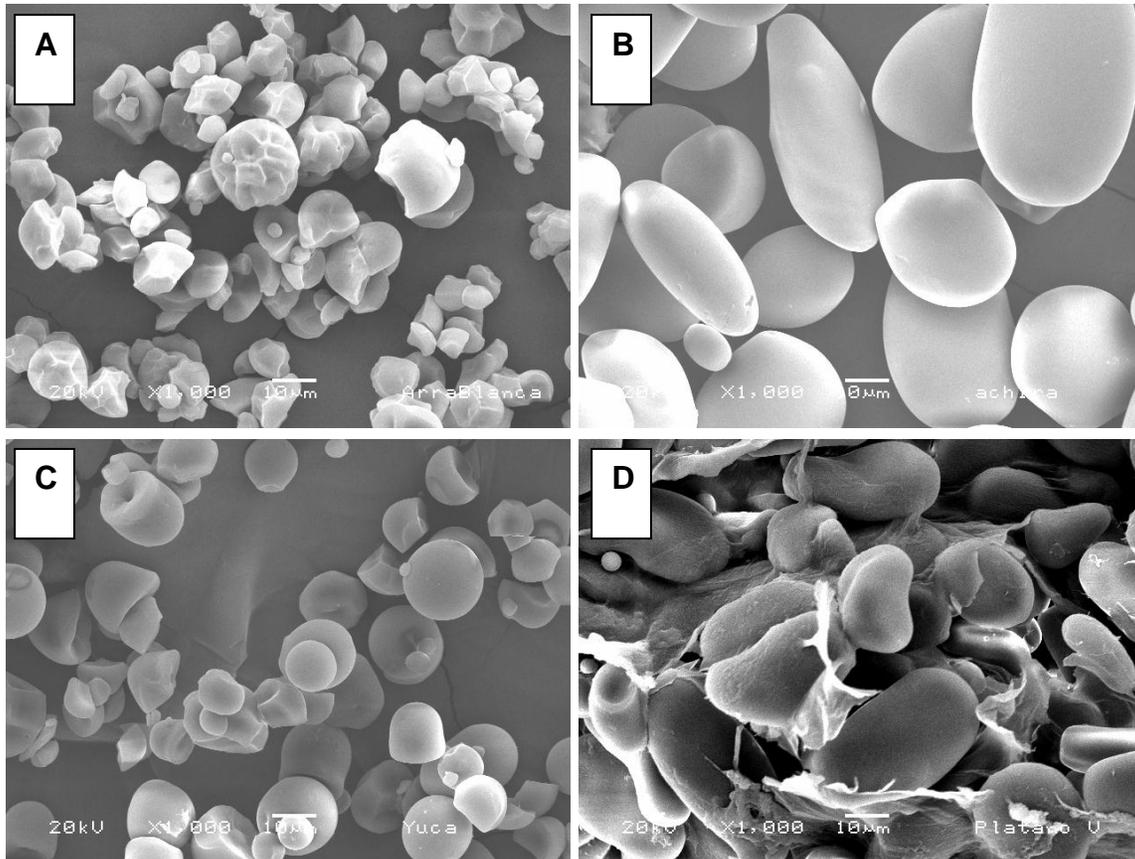
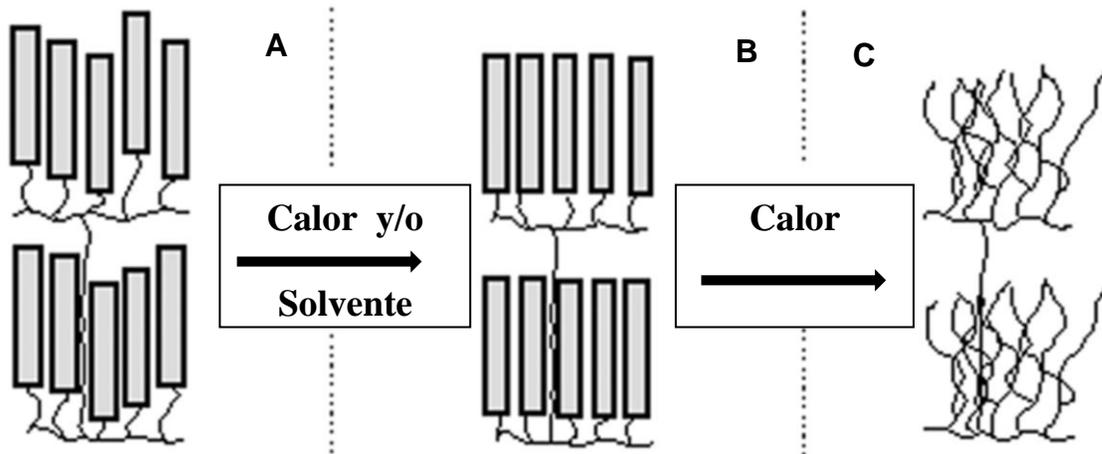


Figura 4. Almidón de diversas fuentes a) arracaha blanca b) achira c) yuca d) plátano

### Gelatinización

La gelatinización es una propiedad en la cual el almidón, al estar en presencia de un solvente y calor, ocasiona una disrupción en el orden molecular dentro del gránulo. La Figura 5 muestra el proceso de gelatinización que ocurre en un grano de almidón. Inicialmente las dobles hélices de las moléculas se encuentran desordenadas (A), si a estas dobles hélices se les suministra o esta en presencia de un solvente (normalmente agua) y/o calor, pueden llegar a absorber una cantidad pequeña de solvente ocurriendo una transición de desorden-orden (B), que puede llegar a ser reversible si la temperatura alcanzada es baja (por debajo de 60 °C). Finalmente, si a estas dobles hélices ya ordenadas se les continua el suministro de calor, ellas absorben el solvente ocasionando su

disrupción y terminando el proceso conocido como gelatinización del almidón, donde están dobles hélices terminan como cadenas ramificadas.



**Figura 5. Proceso de gelatinización del almidón**

La temperatura de gelatinización de un almidón puede variar con la concentración almidón-agua, el tamaño de partícula y la forma del grano del almidón, como se demuestra mas adelante. Además la rampa de calentamiento puede afectar las mediciones, si está se realiza con alta razón de cambio.

## **DSC**

Pineda-Gomez et al. (2012) realizó una caracterización fisicoquímica de harinas tradicionales y comerciales de maíz preparados con maíz trillado, en el cual hallaron las harinas tienen un bajo contenido de grasa, fibra y minerales, sin embargo, la proteína sufre pequeños cambios en relación con la del maíz trillado. Las harinas comerciales, se caracterizan por tener un tamaño de partícula grande. Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) mostraron que las harinas tradicionales están gelatinizadas, sin embargo en el caso de las harinas instantáneas comerciales (CICFs), algunos gránulos de almidón retienen parcialmente su estructura y otros conservan su integridad, este comportamiento

fue asociado con cambios estructurales mostrados. Un análisis de las características reológicas con base en las curvas de viscosidad aparente (RVA) fue hecho para estudiar la viscosidad aparente de estas harinas. Las harinas instantáneas comerciales muestran rápida absorción de agua a baja temperatura y mayores valores en el pico de viscosidad que las harinas de maíz trillado. En el caso de las harinas tradicionales, el perfil de viscosidad muestra que el almidón ha sido gelatinizado totalmente.

Se puede determinar la gelatinización de un almidón en un DSC, Yamin, Svendsen y White, 1997, determinaron que los picos endotérmicos para almidones de maíz oscilaban entre 68 y 85 °C. Estas temperaturas también pueden ser alcanzadas en un RVA.

Karim et al. (2000) explica que realizar un estudio de la retrogradación del almidón por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC), tiene las siguientes ventajas:

- Es aplicable a cualquier contenido de agua.
- Permite determinar de forma directa la energía requerida para la retrogradación del almidón.
- No hay cambios en el contenido de agua durante la prueba, debido al sellado que tienen los recipientes en los que se llevan a cabo las pruebas.
- No consume mucho tiempo.
- Se realizan en muestras muy pequeñas (10 mg aproximadamente).

Según el mismo autor, la desventaja que tiene este método es el alto costo inicial del equipo y los costos de funcionamiento de este.

El DSC es un equipo útil para encontrar la temperatura de gelatinización de los almidones, pero su alto costo inicial así como de funcionamiento, lo hacen poco accesibles para muchos investigadores e industria.

## RVA

El RVA es un equipo ampliamente conocido y usado por los científicos e industrias dedicados a los almidones. Su funcionamiento y perfil de viscosidad, así como los parámetros que se pueden extraer de él, han sido estudiados suficientemente. La Figura 6 muestra un perfil de viscosidad aparente de un RVA, este perfil es presentado en inglés porque la mayoría de sus términos no tienen una traducción adecuada. El eje de las abscisas (X) muestra el tiempo de la prueba, el eje coordenado Y a la derecha es la temperatura, la línea punteada es el perfil de temperatura bajo el cual se corre la muestra; finalmente el eje coordenado Y a la izquierda es la viscosidad aparente medida por el equipo. Cada uno de los parámetros presentados son calculados por el software del equipo. La Figura 6 es mostrada en inglés debido a que los parámetros encontrados en un RVA no tienen una traducción generalizada en español.

Pasting temperature (temperatura de gel o pasto): Algunos autores la asumen como la temperatura de gelatinización, es la temperatura a la cual los granos de almidón están absorbiendo agua y están empezando el proceso de hinchamiento.

Peak time (tiempo pico): Es el tiempo en el cual ocurre la viscosidad máxima.

Peak Viscosity (pico de viscosidad): Es el registro de viscosidad máxima, de acuerdo con el manual de usuario del RVA, en este punto la mitad de los granos están totalmente hinchados y la otra mitad han empezado a exudar sus cadenas de amilosa y amilopectina que estaban en los gránulos.

Holding strength (fuerza de cohesión): Asociada a la viscosidad media

Breakdown (ruptura): También conocida como caída de viscosidad y es la diferencia entre la viscosidad máxima y la viscosidad media.

Final viscosity (viscosidad final): Es la viscosidad a la cual llega la muestra después de finalizar la prueba

Setback (restitución): Es la diferencia entre la viscosidad media y la viscosidad final, está asociada con la retrogradación del almidón.

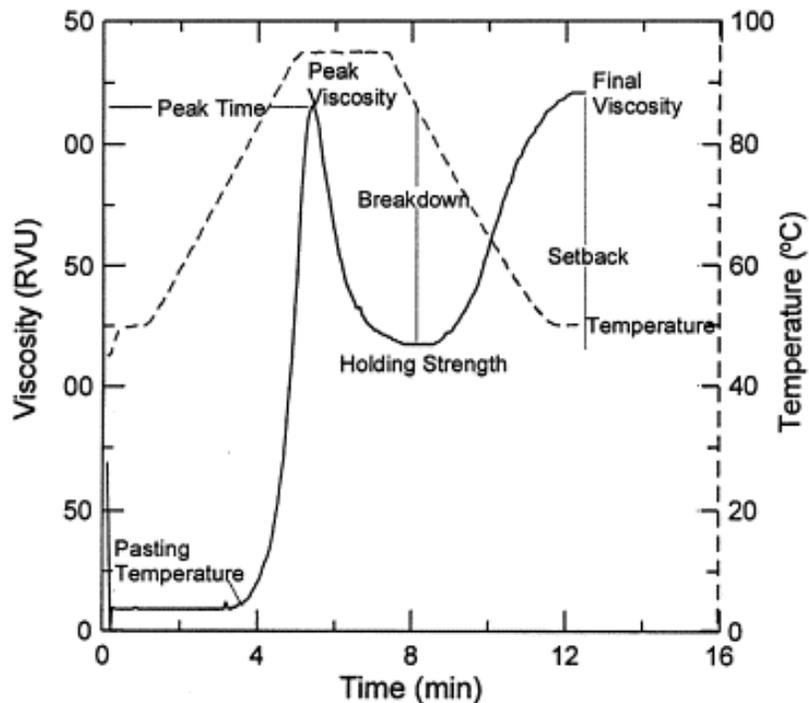


Figura 6. Perfil de viscosidad aparente de un RVA

Desde el punto de vista mecánico, los RVA son viscosímetros de cilindros concéntricos, con la variante que el cilindro interno es un agitador o impulsor de una hélice, en el cual se fija la velocidad de corte (las revoluciones por minuto, rpm) y se mide el torque ejercido sobre la muestra. Acosta-Osorio et al., (2011), muestra las consideraciones que se deben tener para fijar las revoluciones en un RVA y explica porque son 160rpm.

Los viscosímetros de cilindros concéntricos se han desarrollado con la teoría de números adimensionales y el teorema de Pi-Buckingham que aplicó Rushton, Costich y Everett, 1950, para la agitación de tanques. Posteriormente Metzner y Otto, 1959, y Metz, Kossen y van Suijdam, 1979, aplicaron los resultados a un viscosímetro de cilindros concéntricos, pero realizaron simplificaciones que no permiten establecer condiciones de operación.

El RVA está registrado bajo patente en tres oficinas diferentes: Estados Unidos de Norte América (4879897), Canadá (1281515) y Europa (0233923) las cuales son iguales solo cambia el número y hacen referencia solamente al dispositivo mecánico, sin mencionar la electrónica, software ni modelo matemático. Además esta patente incluye el método de medición de viscosidad aparente.

Existe muchos trabajos reportados en los cuales se utiliza el rva para estudiar los almidones a continuación se van a citar algunos de los trabajos que se han realizado en los RVA y se ha involucrado distribución de tamaño de partícula, concentración, diversas fuentes botánicas, perfiles de temperatura, así como como herramientas matemáticas y empíricas para diversos fines.

Meadows (2002) analizó el proceso de gelatinización del almidón de harinas de arroz estudió las curvas de viscosidad aparente (RVA) y su primera derivada. La primera derivada se utilizó para determinar las razones de cambio del proceso de gelatinización.

Jing-Song (2008), determina la temperatura de gelatinización de almidones de arroz a partir de una aproximación empírica para hallar la temperatura de gelatinización de un perfil de viscosidad (RVA), además afirma que las temperaturas de pastado (pasting temperatura), halladas mediante el software del RVA, son relacionadas directamente con la temperatura de gelatinización y normalmente está sobreestimada para los almidones de arroz.

Los perfiles de viscosidad, realizados en los RVA, son usados para simular el procesamiento del almidón y están correlacionados con las propiedades estructurales y funcionales Copeland, Blazek, Salman y Tang, (2009).

Según Palacios-Fonseca et al. (2009), para tamaños de partículas grandes, la viscosidad máxima desarrollada en un perfil de RVA es inferior, esto se debe a niveles más bajos de absorción de agua.

Cornejo et al. (2010) presentaron una caracterización físico-química y viscosidad aparente de las harinas comerciales de maíz nixtamalizado (CNCF) y harinas tradicionales de maíz nixtamalizado (TNCF) que se adicionaron con el polvo de nopal. encontrando que el perfil de viscosidad aparente presenta cambios desde el inicio de la prueba, concluyendo que esto se debe a la presencia de gomas provenientes de la harina de nopal.

Fernández et al. (2010) analizó los efectos del contenido de calcio en harinas de maíz nixtamalizado, para diferentes tiempos de reposo, en el perfil de viscosidad aparente (RVA). Encontraron que para una distribución de tamaños de partículas grandes (PSD) (malla R-40), a mayor contenido de calcio se inhibe la gelatinización del almidón, además, desarrollan un mayor pico de viscosidad.

El RVA es un equipo costoso poco flexible y en el cual los resultados, en la gran mayoría de ocasiones, son interpretados desde un punto de vista fenomenológico por falta de un entendimiento completo acerca de lo que mide el equipo y que pasa durante esta medición. El alto costo de los RVA (cuarenta mil dólares) no permite a grupos de investigación e incluso a industrias, acceder a ellos, donde puedan realizar perfiles de viscosidad. Además, estos equipos son como “cajas negras” en los cuales se corre la muestra y entrega resultados sin que las personas que realizan las corridas entiendan que mide el equipo.

Acosta-Osorio (2009) describió como encontrar la ecuación de potencia para un sistema determine de la viscosidad aparente, a partir de la teoría de números adimensionales y el teorema de Pi-Buckingham, está dada por:

$$P_0 = KcRe^mFr^n \quad (1)$$

Donde  $P_0$  representa el número de potencia,  $Re$  es el número de Reynolds,  $Fr$  es el número de Froude y  $Kc$  es una constante que involucra los parámetros mecánicos, geométricos y electrónicos del sistema y que como se ve más adelante representa la función instrumental o de escalonamiento del sistema.

Acosta-Osorio (2009) desarrollo el trabajo centrado encontrar un modelo matemático para la solución única del sistema (ecuación 1) y el entendimiento profundo de cada una de las variables del modelo de Buckingham que determinan el cálculo de la viscosidad aparente.

Esta solución única depende inicialmente instancia, de encontrar los valores iniciales de constantes geométricas que involucran el diseño mismo del sistema, la primera constante física que fija diferentes soluciones, es la escogencia de el diámetro de la impeler que está ligado con los valores posibles del número de Reynolds y el número de Froude, a partir de la escogencia de un diámetro inicial se discute y analiza cada uno de los términos de la ecuación de potencia que conducirán al diseño final de un sistema que permita a temperatura ambiente determinar la viscosidad aparente de fluidos no Newtonianos de baja densidad.

#### Análisis del número de Froude

Como es evidente en la ecuación 1, la ecuación de potencia tiene infinitas soluciones, debido a todas las combinaciones tanto de potencias como de constantes, en el caso del elemento de la solución que involucra el número de Froude ( $Fr^n$ ),  $n$  puede tomar valores entre cero e infinito.

$$Fr = \frac{N^2 D}{g} \quad (2)$$

El número de Froude se puede interpretar físicamente como la relación existente entre fuerzas centrífugas provocada por la rotación del sistema (agitación) y la aceleración de la gravedad, la ecuación 2, se puede re-escribir de la siguiente manera:

$$Fr = \frac{DN^2}{g} = \frac{D\omega^2}{2\pi g} = \frac{a_c}{\pi g} \quad (3)$$

Donde  $\omega$  representa la frecuencia angular de rotación del agitador o impeler,  $a_c$  es la aceleración centrífuga y  $g$  representa el valor de la gravedad (aceleración).

El número de Froude, de acuerdo a Metzner y Otto (1957) mide la variación del flujo, debido a cambios en la superficie libre del fluido. Cuando el número de Froude es igual a uno, la velocidad de la onda superficial es igual a la velocidad del fluido, el flujo está en estado crítico. Cuando el número de Froude es menor que uno, la velocidad del flujo es menor que la velocidad de la onda, el flujo es considerado sub-crítico. Si el número de Froude es mayor a uno la velocidad del flujo es mayor que la velocidad de la onda y el flujo está en estado súper crítico.

Analizando la ecuación 1, si el número de Froude es igual a uno, no es necesario determinar la potencia  $n$ , así la ecuación se puede re-escribir de la siguiente forma:

$$P_0 = KcRe^m \quad (4)$$

Para que el número de Froude sea uno, es necesario que exista una relación única entre la aceleración centrífuga y la gravitacional, esto es:

$$Fr = \frac{DN^2}{g} = 1$$

$$DN^2 = g \tag{5}$$

Con la ecuación 5 se puede calcular la velocidad angular (N) a partir del conocimiento del diámetro del impeler. La Figura 7 muestra una simulación del número de Froude en función de la frecuencia, a partir del uso de diferentes diámetros para el diseño del sistema. Por ejemplo para un impeler de 0.05 m, asumiendo un número de Froude igual a uno y una gravedad de 9.81m/s<sup>2</sup>, la frecuencia de giro en revoluciones por minuto son 134, es el punto de cruce de las líneas horizontal y vertical en la Figura 7.

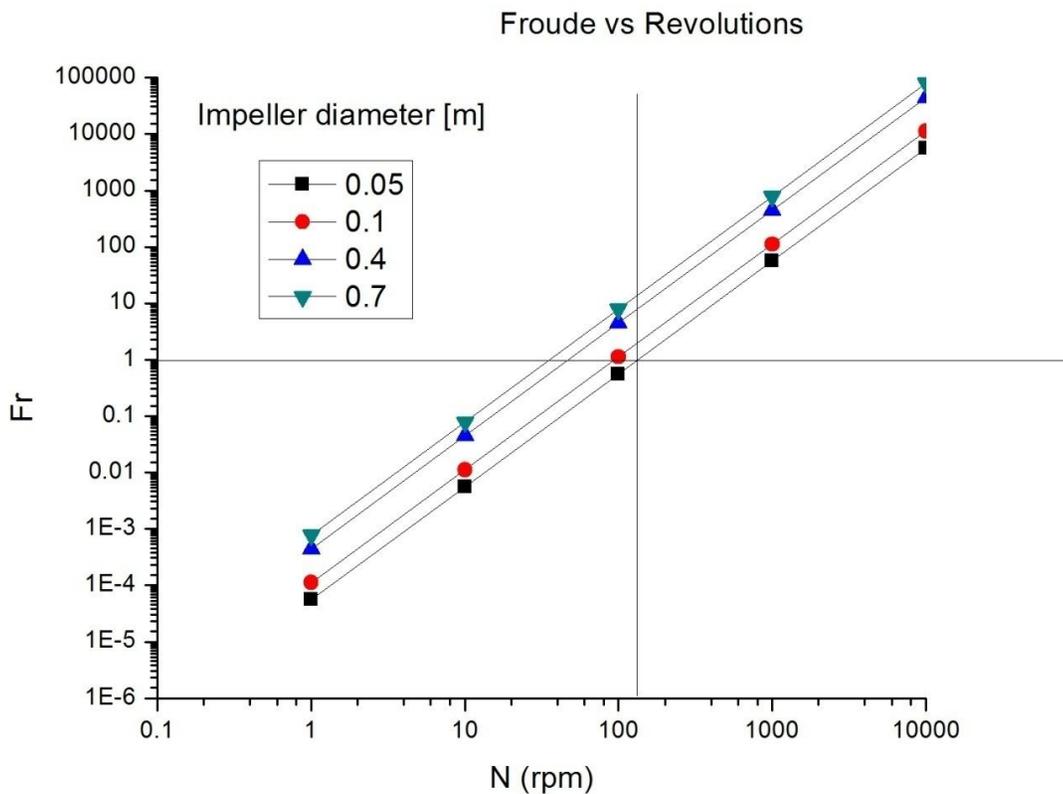


Figura 7. Simulación de el número de Froude vs N (rpm), para diferentes diámetros utilizados en el diseño de un sistema.

En la Figura 7 se puede observar, que para cada uno de los diámetros y Froude igual a uno, las rpm son diferentes, esto hace que la solución se fije con las rpm o el diámetro del impeler, o sea para cada diámetro de impeler solo hay unas rpm que satisfacen el modelo descrito hasta el momento.

En términos de desarrollo de un sistema para medir viscosidades aparentes en almidones, se pueden encontrar que un RVA utiliza contenedores e impeler estándar.

Teniendo en cuenta las dimensiones del impeler y el contenedor; para un fluido con determinada densidad, el número de Froude establece la frecuencia de operación para un diámetro específico del contenedor, sin embargo, es necesario determinar la cantidad de fluido que está por encima del impeler para que no produzca menisco o el sistema deje de ser coherente es decir, debido al bajo contenido de fluido y alta velocidad angular del sistema este presente desprendimiento de partes del fluido, esto quiere decir que la altura del impeler y el diámetro del contenedor fijan la cantidad de fluido necesario para evaluar la viscosidad aparente.

Para diferentes frecuencias de giro y cantidad de fluido, la turbulencia (menisco), se forma a diferentes rpm, esto quiere decir que para ciertas rpm, la altura de líquido por encima de la superficie del impeler es única, si se quiere conservar el valor de Froude igual a uno.

Para hallar la viscosidad de almidones, el sistema cambia con el tiempo; al aumentar la temperatura del sistema, la mezcla de agua y almidón va cambiando, al inicio el almidón está suspendido en el agua y a medida que la temperatura aumenta el almidón se hidrata (absorbe agua), en algún momento su capacidad de absorber agua llega a su límite (por encima de la temperatura de gelatinización) y se rompe formando un fluido diferente y donde la distancia entre el agitador y la altura o nivel del líquido cambia con el tiempo.

Hasta el momento, con el estudio del número de Froude, se ha analizado las condiciones mecánicas y geométricas del sistema, sin tener en cuenta las características físicas del fluido, estas características del fluido influyen en el número de Reynolds.

### Análisis del número Reynolds

En la sección anterior se analizó el número de Froude, se establecieron las condiciones de operación del sistema, a continuación se hace un análisis de la ecuación 4 que conduzcan al diseño e implementación de un sistema para la medición de la viscosidad aparente.

$$P_0 = KcRe^m \quad (6)$$

El número de Reynolds de acuerdo al teorema de Buckingham está dado por:

$$Re = \frac{\rho ND^2}{\mu} \quad (7)$$

En esta ecuación los parámetros N y D, están fijos por el número de Froude,  $\rho$  es la densidad del sistema bajo estudio y  $\mu$  es la viscosidad aparente del sistema que son características del fluido (muestra) bajo estudio. La Figura 8 es una simulación de la viscosidad aparente de un fluido en función del número de Reynolds, la escala del número de Reynolds es de 0 a 10, este rango es donde el flujo se considera laminar, B. Metz et al (1973), además las simulaciones se hicieron para densidades desde 700 hasta 3500 kg/m<sup>3</sup>, rango en el cual varían las densidades de diferentes compuestos desde aceites hasta estucos pasando por almidones.

La se interpreta como el rango de viscosidades que se pueden medir de una determinada sustancia (densidad), si se fijan la frecuencia de giro al escoger un diámetro de impeler.

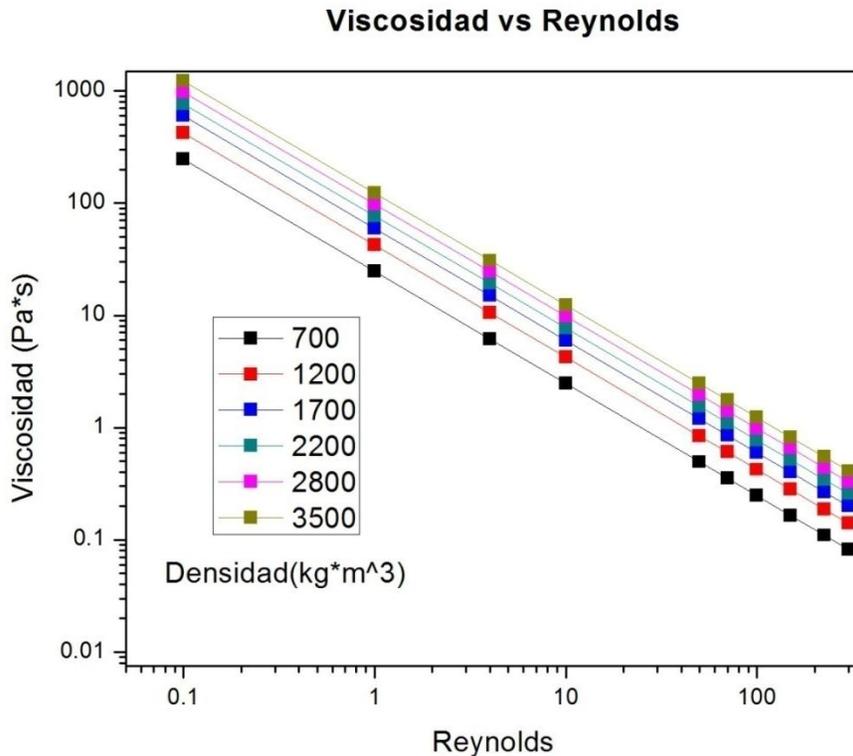


Figura 8. Grafica de Viscosidad en función del número de Reynolds a diferentes densidades

En la ecuación 4 es necesario fijar el valor de la potencia  $m$ , Rushton et al (1952) determinó experimentalmente que la pendiente en una gráfica logarítmica de  $Po = f(Re)$  es menos uno (-1), para números de Reynolds menores a 10, esto quiere decir que  $m$  es igual a menos uno.

Análisis de  $K_c$

En la ecuación 4 el término  $K_c$ , aparece como una constante y la ecuación 8 expresa esta constante como:

$$K_c = \left(\frac{D}{T_d}\right)^{X_1} \left(\frac{D}{H}\right)^{X_2} \left(\frac{D}{C}\right)^{X_3} \left(\frac{D}{J}\right)^{X_4} \left(\frac{D}{S}\right)^{X_5} \left(\frac{D}{L_a}\right)^{X_6} \quad (8)$$

Donde  $K_c$  depende de la geometría del equipo. Todos los valores de la ecuación 8 se pueden fijar al escoger las características físicas del impeler, excepto la altura del líquido (H) y la distancia desde el fondo del recipiente al impeler (C), además los exponentes  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$ ,  $X_5$  y  $X_6$ , pueden tomar el valor de uno si no hay contacto químico entre las superficies del impeler, el tanque y el fluido.

#### Análisis del número de Potencia

El número de potencia se expresa por medio de la ecuación 9, de la siguiente forma:

$$P_o = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \quad (9)$$

Donde P es la potencia del motor, reemplazando  $P=VI$ , donde V es el voltaje e I es la corriente en la ecuación 9, el número de potencia se puede re-escribir como:

$$P_o = \frac{VI}{\rho N^3 D^5} \quad (10)$$

Si se fija el valor del voltaje, que depende de las características del motor utilizado, del diámetro del impeler, el cual fija el valor de la frecuencia (número de Froude) y se conoce el fluido (densidad) es posible realizar una simulación del número de Potencia contra la corriente, se determina que para diferentes fluidos el rango de operación del equipo cambia.

Es decir, en el desarrollo e implementación de un sistema, la función de respuesta esperada es el cambio de la corriente del sistema empleado para medir la viscosidad aparente.

Si se tiene un sistema calibrado en aire o en un líquido de calibración con propiedades conocidas, cuando se desee estudiar los valores de viscosidad aparente de cualquier fluido usando un medidor de viscosidad aparente, el cambio en la corriente del sistema es proporcional a los cambios en la viscosidad aparente del sistema. Si se tiene un sistema que pueda controlar la temperatura del fluido, cada valor de corriente medida es directamente una medida de la evolución temporal del sistema como función de los cambios de temperatura del mismo.

La ecuación 4 es el resultado de remplazar los números adimensionales de Reynolds, Froude, Kc y Po y aplicar el teorema de Buckingham, con ella es posible encontrar la viscosidad aparente de un fluido en función de la potencia que demanda el motor, para una frecuencia establecida por un diámetro de impeler escogido. Cada uno de los números adimensionales representa el escalonamiento en general del sistema, Kc es el escalonamiento de la geometría del sistema, Fr es el escalonamiento de las condiciones de operación del sistema, Re es el escalonamiento del fluido y Po es el escalonamiento del motor, por tal motivo se puede afirmar que con la ecuación 11 es posible hallar la viscosidad aparente de cualquier fluido, que no reaccione químicamente con los componentes del sistema (impeler y contenedor), si se escogen adecuadamente los parámetros del sistema.

$$\eta_a = \frac{VI}{KcN^2D^3} \quad (11)$$

Con la descripción completa del modelo matemático aplicable a un RVA, se pretende tener un entendimiento de la medición realizada en este equipo con el fin de poder plantear una correlación entre la medida de viscosidad aparente y la temperatura de gelatinización.

El objetivo de este trabajo es poder determinar a partir de un perfil de viscosidad en un RVA, la temperatura de gelatinización de los almidones. El RVA

es un equipo más económico (casi a mitad de precio que el DSC) y permite encontrar otros parámetros importantes.

### III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El diagrama de la Figura 9 describe claramente la secuencial del proyecto, la descripción de cada una de sus partes está a continuación.

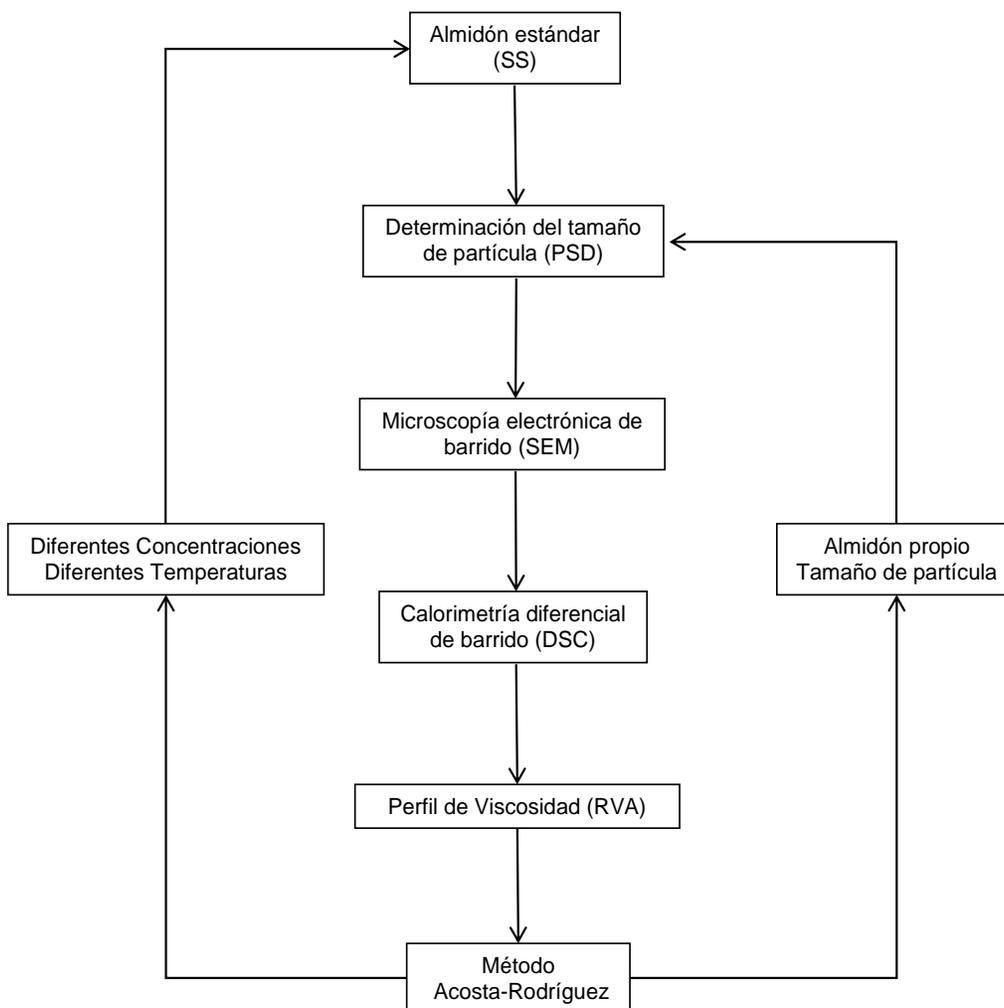


Figura 9. Diagrama del desarrollo experimental realizado.

#### Almidón estándar (SS)

Las pruebas, excepto la de tamaño de partícula, se realizaron con el almidón estándar de Newport Scientific Pty, Australia, con número de parte

102102, el cual es utilizado para verificar la calibración del RVA. Este almidón fue adquirido en el laboratorio de físico-química de alimento del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), campus Juriquilla.

### **Determinación del tamaño de partícula (PSD)**

Las diferentes pruebas de tamaño de partícula fueron efectuadas en un Mastersizer MS2000 de Malvern Company (United Kingdom). La determinación del tamaño de partícula fue realizada en vacío en el módulo de dispersión en seco para polvos, denominado por los fabricantes como Scirocco, con 2 bares de presión y una razón de alimentación del 50%, 6 gramos de las muestras fueron utilizadas y los valores reportados corresponden al promedio de tres mediciones. Estas mediciones fueron realizadas con la empresa Malvern de México S.A. de C.V. en el laboratorio que tienen en la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM), campus Iztapalapa.

### **Microscopía electrónica de Barrido (SEM)**

La morfología de las muestras fue inspeccionada usando el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6060LV, Japan. Las muestras fueron cubiertas con oro y excitada con 20 kV, las pruebas fueron realizadas en el laboratorio de propiedades morfológicas de los materiales del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), campus Juriquilla.

### **Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Las muestras fueron selladas herméticamente en recipientes de aluminio y estabilizadas a temperatura ambiente durante 30 minutos, posteriormente calentadas a la rampa de temperatura determinada para el experimento diseñado.

Las muestras fueron corridas en un calorímetro Q100 de TA Instruments. DSC determina de manera precisa el rango de temperatura en el cual ocurre la gelatinización, este rango se pueden destacar tres puntos importantes que son: al inicio ( $T_o$ ), al final ( $T_e$ ) y en el pico de la temperatura de gelatinización ( $T_g$ ). Estos puntos fueron obtenidos en el software Universal Analysis de TA instruments. Los experimentos de DSC fueron corridos en la Universidad Nacional de Colombia (UNAL), sede Manizales, en el departamento de física y química.

### **Viscosidad Aparente**

Los perfiles de viscosidad aparente de las suspensiones de almidón-agua para diferentes concentraciones, fueron obtenidas usando un Super RVA-4 de la empresa Newport Scientific Pty, Australia. Las muestras fueron ajustadas para un contenido de humedad del 14% y agua destilada fue adicionada para mantener un peso total constante de 28 g. La rampa de temperatura fue programada de acuerdo al diseño del experimento a realizar, al igual que el tiempo total del perfil de temperatura. Las mediciones de viscosidad fueron realizadas el laboratorio de propiedades reológicas del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV), campus Querétaro.

### **Método Acosta-Rodríguez**

El método Acosta-Rodríguez es el proceso por el cual se determina la temperatura de gelatinización a partir de un perfil de viscosidad. Para esto, es necesario calcular la primera y segunda derivada de este perfil el cual se hace por medio de un software comercial de libre distribución.

### **Diferentes Concentraciones**

Para estudiar el efecto de la concentración de agua en el perfil de RVA, las siguientes muestras fueron analizadas:

- a) 1 g de almidón y 27 g de agua (96.4% de humedad).
- b) 2 g de almidón y 26 g de agua (92.8% de humedad).
- c) 3 g de almidón y 25 g de agua (89.3% de humedad).
- d) 4 g de almidón y 24 g de agua (85.7% de humedad).
- e) 4.5 g de almidón y 23.5 g de agua (84% de humedad).

La temperatura inicial del sistema fue de 50 °C y se mantuvo constante por un minuto, después se calentó en 7.5 min de 50 °C a 92 °C, se conservó a esta temperatura durante 5 min y posteriormente fue enfriada hasta 50 °C en 7.5 min. Finalmente estuvo a esta temperatura durante 2 min. El tiempo total de la prueba es de 23 min.

### **Diferentes Temperaturas**

Para estudiar el efecto de la velocidad del calentamiento en el perfil de RVA, se realizaron los experimentos con diferentes perfiles de temperaturas, los cuales se corrieron con 4 g de almidón y se adicionó agua, para un peso total de 28 g. La temperatura inicial y final fue 50 °C, la mayor temperatura fue alta 92 °C. La Figura 10 ilustra los diferentes tiempos del perfil de temperatura y la tabla 1 muestra cada uno de esos tiempos, para cada uno de los experimentos.

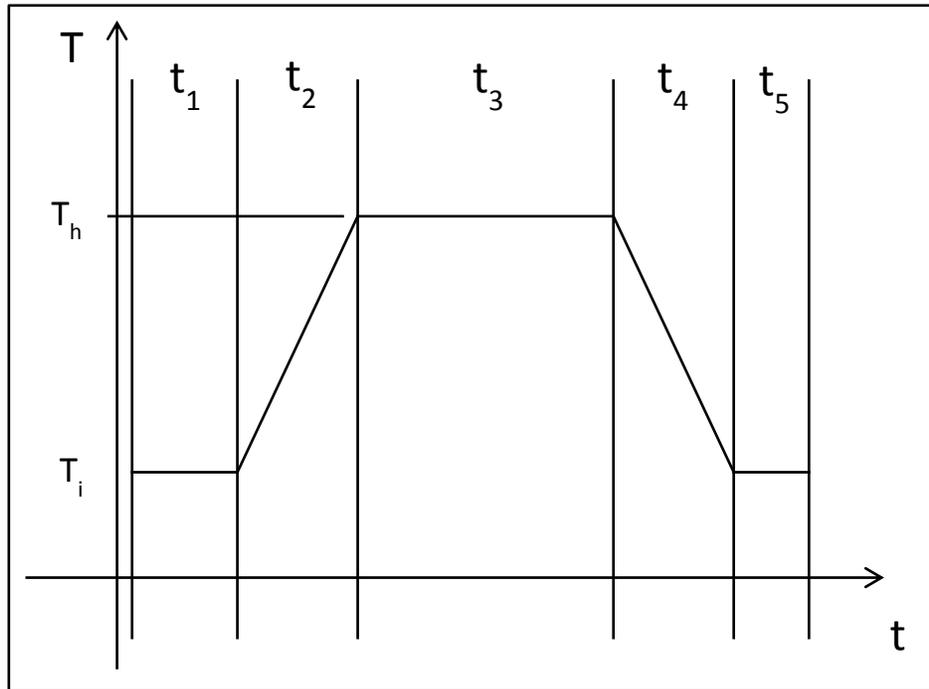


Figura 10. Gráfica ilustrativa para los diferentes perfiles de temperatura.

Tabla 1. Tabla descriptiva de los perfiles de temperatura

Tiempo Total	t <sub>1</sub> (min)	t <sub>2</sub> (min)	t <sub>3</sub> (min)	t <sub>4</sub> (min)	t <sub>5</sub> (min)	Rampas (°C/min)
13	1.1	3.7	2.5	3.7	2.0	11.45
18	1.1	5.5	3.9	5.5	2.0	7.59
23	1.1	7.5	5.1	7.4	2.0	5.63
28	1.1	9.4	6.1	9.4	2.0	4.47

### Diferentes Tamaños de Partícula

Para estudiar el efecto del tamaño de partícula del almidón en el perfil de RVA, se obtuvo almidón usando el método propuesto por Jy et al. (2003), 400 gr de maíz puma (Monsanto-México) fueron limpiados y remojados en 500 ml de solución al 1% de metabisulfito de sodio (0.67% SO<sub>2</sub>) a 30 °C durante 24 horas. El pericarpio y el germen se removieron manualmente; el endospermo se agitó y lavó con agua destilada con el fin de reducir el contenido de grasa y fibra. Posteriormente 200 ml de agua de endospermo fueron licuados por 4 minutos y la parte superior retirada inmediatamente termina el proceso de licuado, esto es para

eliminar grasa, fibra y proteína. La suspensión se filtra con el kit de mallas 30 U.S. y para el experimento se utilizaron los tamaños 40, 50, 60, 80, 100 y plato. A continuación fueron secada en un horno al vacío con  $10^{-2}$  Torr de presión y a una temperatura de 40 °C para evitar daños en el almidón. Las muestras secas se molieron para obtener la distribución de tamaño de partícula final.

La temperatura inicial del sistema fue de 50 °C y se mantuvo constante por un minuto, después se calentó en 7.5 min de 50 °C a 92 °C, se conservó a esta temperatura durante 5 min y posteriormente fue enfriada hasta 50 °C en 7.5 min. Finalmente estuvo a esta temperatura durante 2 min. El tiempo total de la prueba es de 23 min.

#### **IV. RESULTADOS Y DISCUSION**

Como se expresó anteriormente todas las pruebas se realizaron con el almidón estándar (SS) de Newport Scientific Pty, Australia, con número de parte 102102, excepto la de tamaño de partícula. Los resultados a las pruebas hechas a este estándar son:

##### **Determinación del tamaño de partícula (PSD)**

La Figura 11a ilustra la prueba de tamaño de partícula realizada para la muestra SS. Para la prueba fueron necesarios 6 gr de muestra y los parámetros del equipo fueron 2 Bar de presión y 50% de tasa de alimentación. El valor promedio del grano de almidón es  $12.33 \pm 2.23 \mu\text{m}$ .

##### **Microscopía electrónica de Barrido (SEM)**

La Figura 11b enseña la morfología de la muestra SS, la cual fue inspeccionada usando el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6060LV, Japan. La muestra fue cubierta con oro, excitada con 20 kV y con un aumento de 2500x.

En la microscopía se puede observar que el almidón está en gránulos individuales y no en cúmulos, además, el tamaño medio de estos granos es de 12  $\mu\text{m}$  aproximadamente, como lo demostraron las pruebas de PSD.

Los granos de almidón no tienen una forma particular; sin embargo, todos los granos son homogéneos en su forma mas no en su tamaño, esto mismo se encontró en la prueba de distribución de tamaño de partícula.

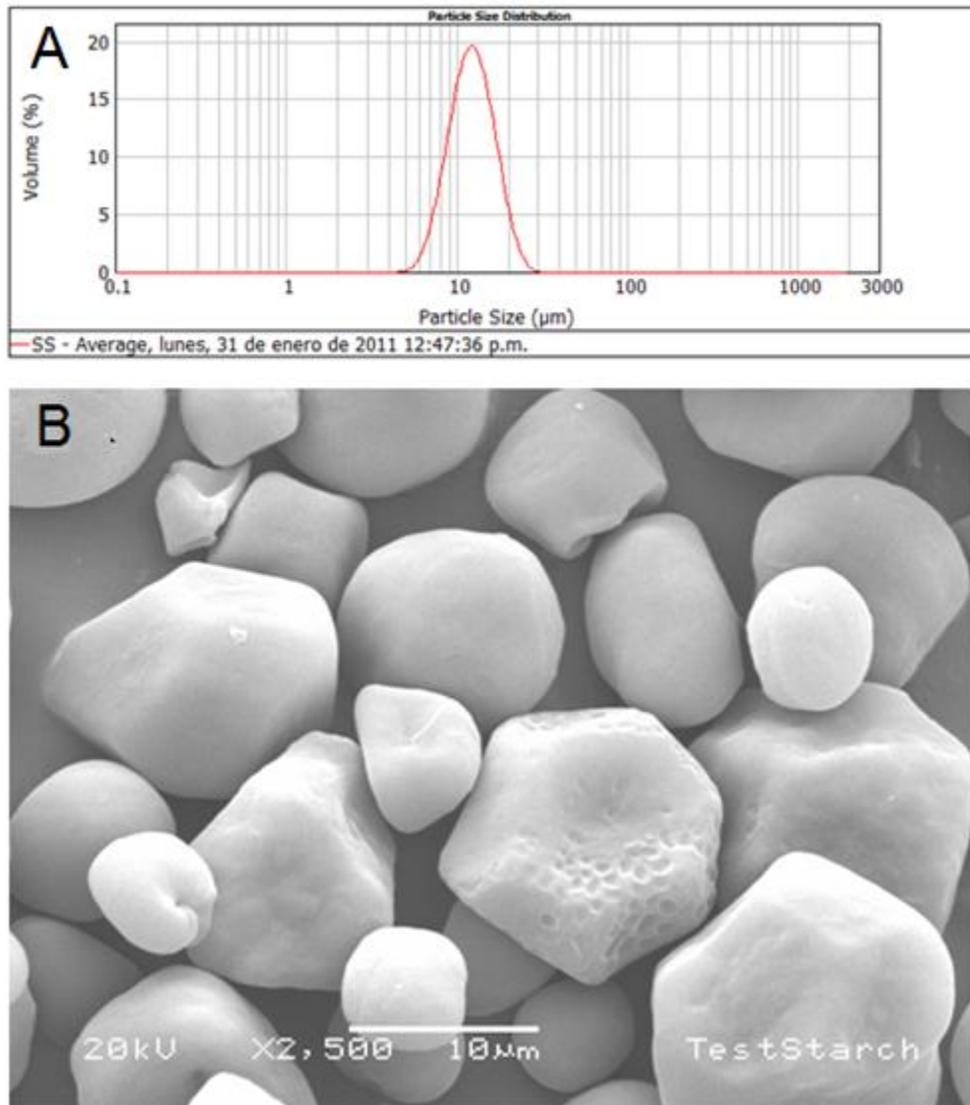


Figura 11. a) Determinación del tamaño de partícula, de acuerdo al software del mastersizer 2000; b) microscopía diferencial de barrido de la muestra de almidón SS.

### Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La Figura 12a enseña el termograma DSC para suspensiones de almidón-agua para diferentes contenidos de humedad (70, 75, 80, 84 y 87) y una tasa de calentamiento de 5.7 °C/min, esta rampa de calentamiento es la misma utilizada para los experimentos de RVA (excepto los denominados como diferentes

temperaturas). Los termogramas fueron divididos en 3 diferentes regiones, de acuerdo al comportamiento térmico. La región I corresponde a rangos de temperaturas entre 50 y 56 °C, en el cual no se presentan cambios en el termograma, esto indica que no existen reacciones ni endotérmicas ni exotérmicas. En la región II tiene lugar una reacción endotérmica, esta región es definida como el rango de temperatura donde la gelatinización ocurre. Además el orden estructural de los gránulos de almidón es desorganizado y una fracción de amilosa es exudada. Finalmente la región III es definida entre la temperaturas después de la gelatinización hasta el final de la prueba, en la cual, no se exhiben cambios térmicos. Estas condiciones indican que todo el sistema se gelatiniza, formando una nueva fase compuesta por gránulos de almidón gelatinizado, la amilosa y el agua.

La Figura 12b enseña los rangos de temperatura  $T_e$ - $T_o$  como función de la concentración. En esta es evidente que este rango decrece cuando aumenta el contenido de agua. La Figura 12c enseña la temperatura de gelatinización ( $T_g$ ) como función del contenido de humedad; en esta es evidente que el contenido de agua no tiene influencia en el pico de gelatinización, pero si en el rango (Figura 12b).

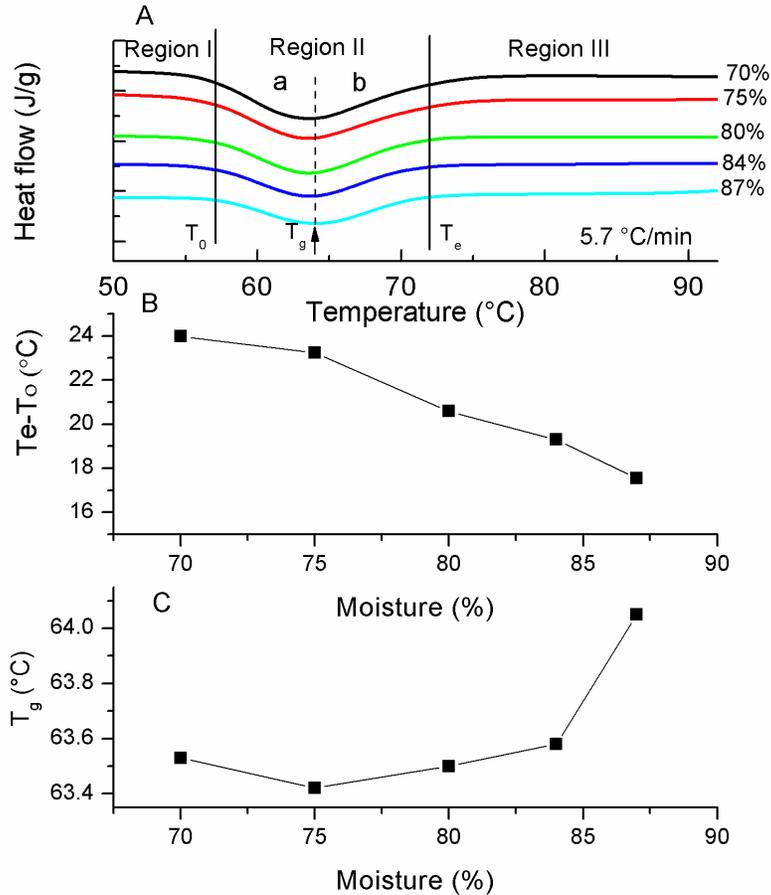


Figura 12 a) termogramas DSC para diferentes concentraciones; b) Rango de temperatura  $T_e - T_o$  en función del porcentaje de humedad; c)  $T_g$  en función del porcentaje de humedad.

### Viscosidad Aparente

La Figura 13a, b y c muestran un perfil característico de viscosidad aparente para suspensiones almidón-agua, así como la primera y segunda derivada en función del tiempo, para una muestra de 4 g de almidón y 24 g de agua. Con el fin de entender los cambios en el perfil de viscosidad aparente, este se dividió en cinco diferentes regiones de tiempo teniendo en cuenta los comportamientos DSC mostraron en la Figura 12 (regiones I, II y III). En la región I no hay cambios en los valores de viscosidad en función de la temperatura y el

tiempo. El mismo comportamiento se observa en la primera y segunda derivada. Desde el punto de vista físico, los gránulos de almidón no presentan absorción de agua y, mediante la inspección directa de la Figura 12, no hay cambios térmicos.

La región II del perfil RVA, se caracteriza por la absorción de agua de los gránulos de almidón, debido al incremento de la temperatura, y se rige por el proceso de gelatinización, se nota, sin embargo, que para la primera parte de esta región (antes de  $T_g$ , ver Figura 12) el sistema RVA no es sensible a los cambios térmicos en los gránulos de almidón. Esta respuesta se debe a que el sistema de RVA, detecta el torque de la suspensión almidón-agua. En la segunda parte ( $T_g$  a  $T_e$ ) el perfil RVA presenta una dependencia no lineal en función del tiempo. En esta región, el sistema RVA puede medir el final del proceso de gelatinización.

La subdivisión de la región II es confirmado por la inspección directa de las Figura 12a y Figura 13. El ancho de la II región se reduce a medida que aumenta el contenido de agua (ver Figura 12b). El cambio del perfil de viscosidad aparente presenta un comportamiento exponencial de la segunda parte de esta región. Esto se confirma por la forma de la primera y la segunda derivada del perfil de RVA, que presentan el mismo perfil. En la región II de los cambios en la viscosidad se rigen por los fenómenos de absorción de agua y la gelatinización de los gránulos de almidón, como fue confirmado por experimentos de DSC.

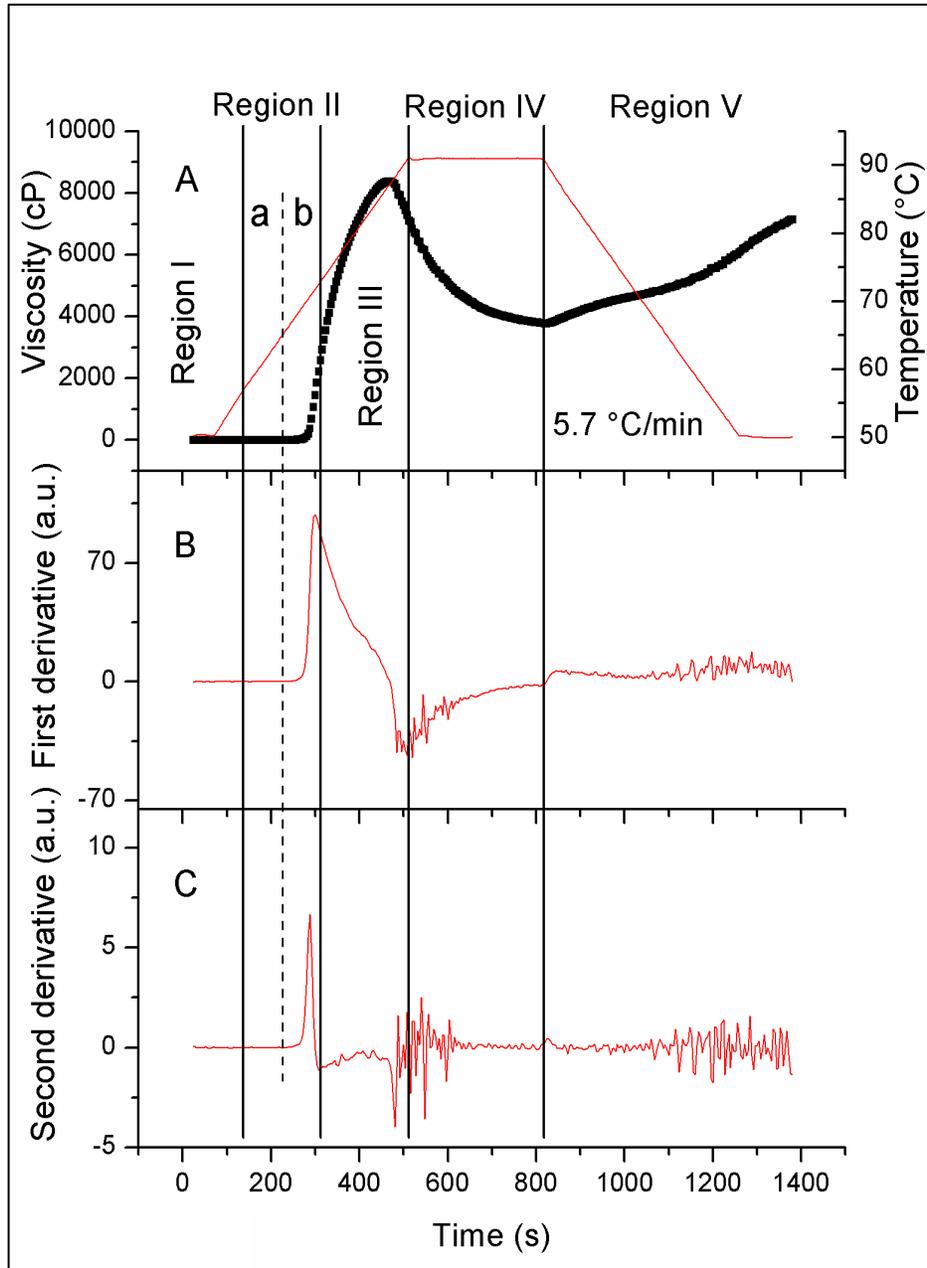


Figura 13. a) Perfil de RVA y determinación de las diferentes regiones; b) primera derivada del perfil de viscosidad; c) segunda derivada del perfil de viscosidad.

Región III se caracteriza por el aumento de la viscosidad aparente, pero una inspección detallada de los cambios de viscosidad se puede obtener en términos de la primera derivada ( $d\eta_a / dt$ ), la gelatinización de acuerdo con DSC

había terminado (ver II Región). Como resultado, algunos granos de almidón presentan exudación de amilosa, que es también un fenómeno progresivo. El sistema está formado principalmente por la amilosa de agua, formando una nueva semi-red con un comportamiento completamente diferente. En este punto, es muy importante tener en cuenta que de acuerdo con el sistema de RVA, la densidad del sistema en el perfil térmico no presenta ningún cambio, sin embargo, hay que destacar que debido a la alta temperatura y alto contenido de agua, la densidad del sistema tiende a disminuir. En el caso de la segunda derivada de esta región, que no muestra cambios significativos que indican que el sistema permanece en el mismo estado.

Para la región IV, la temperatura se mantiene constante, y disminuye la viscosidad aparente del sistema. Ahora el sistema está formado por almidón alterado, es decir, emanaba de amilosa en una solución de agua. No hay cambios térmicos están presentes en esta región.

Mientras que en la región V, la viscosidad aparente aumenta como consecuencia del proceso de enfriamiento, y el proceso de retro-gradación se lleva a cabo. En las dos últimas regiones, la primera y segunda derivada no presentan ningún cambio, lo que significa que el perfil de viscosidad en estas regiones no es dependiente del tiempo.

La Figura 14a muestra los cambios en el perfil de viscosidad aparente en función del tiempo para la muestra de almidón, mientras que la figura 6b muestra el  $\ln(\eta_a)$  en función del tiempo para la región II-b (4 g de almidón y 24 g de agua). Como se mencionó antes, la dependencia exponencial entre estas variables es evidente. Matemáticamente, esta dependencia se puede expresar como:

$$\eta_a = \eta_0 e^{\frac{t}{\tau}}$$

Donde  $\tau$  es el tiempo característico, que está estrechamente relacionado con la absorción de agua de los gránulos de almidón.  $\eta_0$  es el valor de la viscosidad inicial del sistema (al comienzo de la II Región-b). Las partículas de almidón aumentan de tamaño y permanecen intactos, ya que los cambios en su tamaño se deben al proceso de absorción de agua. En el caso del almidón, el estudio de los cambios de la pendiente del perfil de viscosidad aparente puede revelar información importante relacionada con el estado físico inicial del almidón.

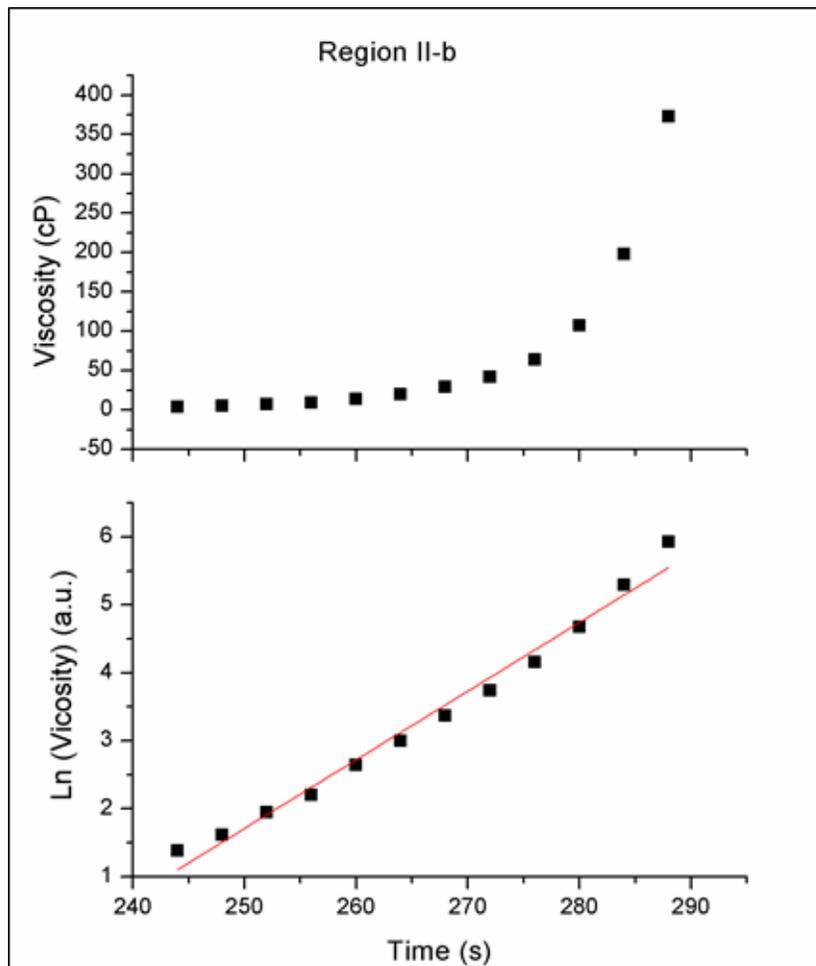


Figura 14. Región II-b a) Viscosidad en función del tiempo; b) Ln de la viscosidad en función del tiempo.

## Diferentes Concentraciones

La Figura 15 muestra el perfil de viscosidad aparente de diferentes concentraciones de almidón-agua, es decir, 1:27; 2:26; 3:25, 4:24, y 4.5:23.5 w / w. Es evidente que en concentraciones bajas en almidón (1 g), la muestra exhibe los valores de viscosidad aparente muy baja y un pico de viscosidad débil. Esto se debe a esta concentración el sistema se diluye y no hay conexión entre los gránulos de almidón o cúmulos que están presentes. De acuerdo con Steeneken (1989), el aumento de la concentración de almidón finalmente lleva a una situación en la que los gránulos completamente hinchados sólo tienen que rellenar el espacio disponible.

Para concentraciones de almidón de 2, 3, 4 y 4,5 g aumenta la pico de viscosidad, y se nota que el tiempo para sentir el proceso de hinchamiento también se incrementa. La II región (véanse la Figura 12 y la Figura 13), que corresponde a la dependencia exponencial de la viscosidad, tiene una razón de crecimiento diferentes. Entonces, la viscosidad aparente aumenta en función de la concentración, pero el proceso de hinchamiento en cada gránulo de almidón tiene que ser el mismo.

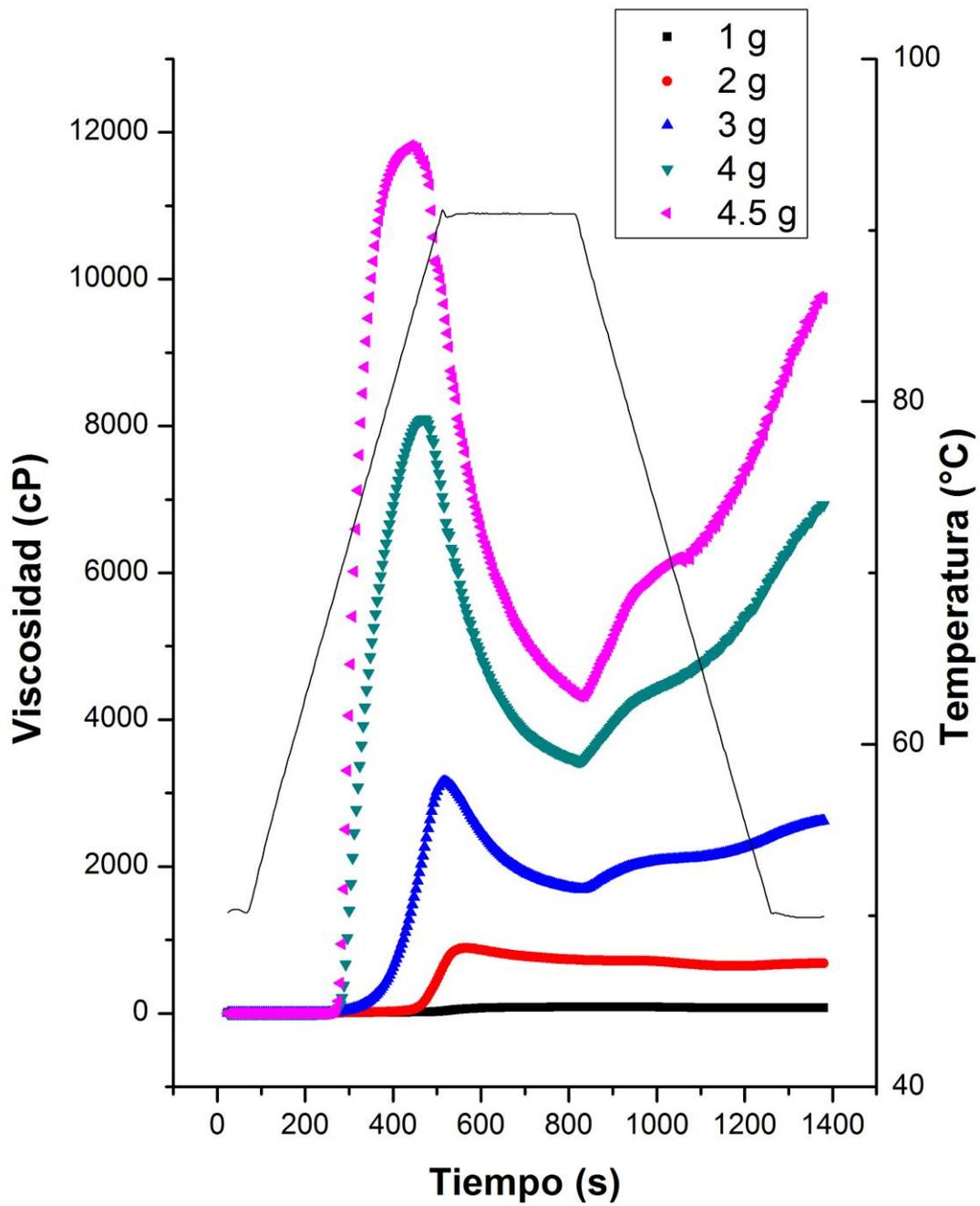


Figura 15. Perfil de viscosidad aparente en función del tiempo para diferentes concentraciones de almidón-agua.

El efecto de llenar el espacio, debido a los aumentos de la concentración de almidón, influye en la viscosidad aparente. Si el almidón aumenta la concentración, disminuye el espacio de llenado y el sistema pasa de una región de transición a una región concentrada, la viscosidad aparente de los sistemas también aumenta, como se puede ver en el pico de viscosidad. La Tabla 2 muestra las características del perfil de viscosidad aparente para diferentes concentraciones de almidón, evaluadas tradicionalmente en un RVA.

Tabla 2. Parámetros tradicionalmente evaluados en los perfiles de viscosidad aparente de los analizadores rápidos de viscosidad.

Samples (g)	Rate w/v (g/ml)	Pasting Temperature (°C)	Pasting time (s)	Peak viscosity (mPa s)	Breakdown (mPa s)	Holding strength (mPa s)	Setback (mPa s)	Final viscosity (mPa s)	Peak time (s)	Peak Temperature (°C)
1	0.0370	91.05	516	80	8	72	2	74	688	91
2	0.0769	87.2	468	890	245	645	38	683	564	91
3	0.1200	79.55	384	3156	1469	1687	935	2622	516	91
4	0.1667	70.75	288	8095	4662	3433	3491	6924	468	87.2
4.5	0.1915	69.95	280	11823	7509	4314	5422	9736	440	84.6

De acuerdo con la metodología planteada, la Figura 16a enseña, para todas las concentraciones, la región II-b del perfil de viscosidad en función del tiempo. Estos perfiles exhiben una dependencia exponencial de los cambios de viscosidad como una función del tiempo. La Figura 16b muestra el  $\ln(\eta_a)$  en función del tiempo de una curva en la que se observa la dependencia lineal entre la viscosidad aparente y el tiempo. Esto es característico de un sistema bajo la dependencia exponencial. Utilizando los datos experimentales de  $\ln(\eta_a)$  en función del tiempo, es posible obtener un tiempo característico que revela la forma en que la viscosidad se incrementa en esta región.

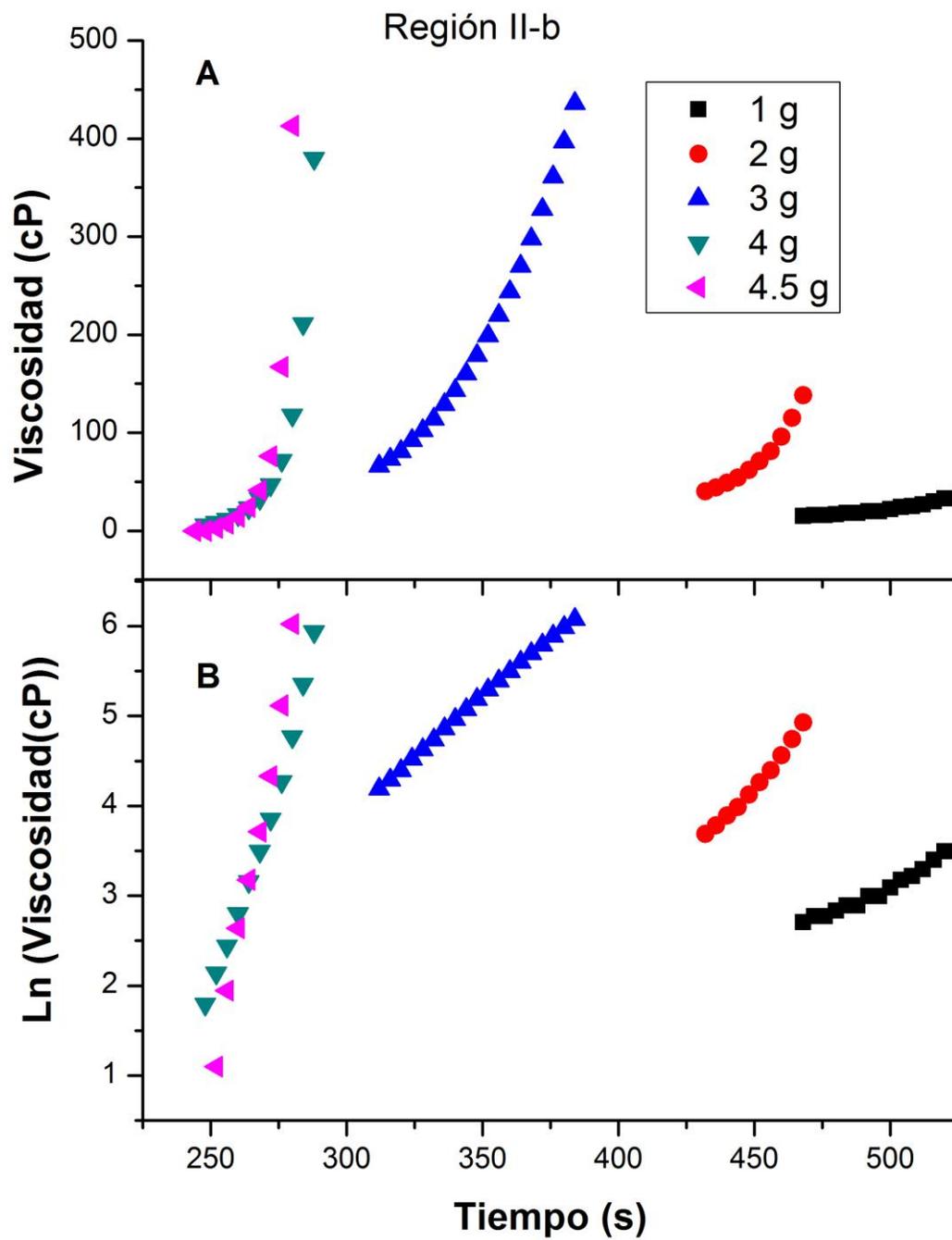


Figura 16. Región II-b para diferentes concentraciones a) Viscosidad en función del tiempo; b) Ln (viscosidad en función del tiempo).

La Figura 17 muestra los valores de pendiente (una característica de

tiempo) para diferentes concentraciones de almidón-agua. De acuerdo con Steeneken (1989), es posible identificar regímenes de transición, diluido y concentrado para concentraciones de almidón-agua. Con la metodología presentada es posible asociar un tiempo característico para identificar y separar a estos regímenes. De acuerdo con este resultado, el régimen diluido se caracteriza por un alto valor de  $\tau$ , mientras que el régimen de concentración se caracteriza por un bajo valor de  $\tau$  (alta pendiente). En cuanto a los cambios de la pendiente en función del tiempo, estos regímenes presentan una diferencia de hasta un 800%. Una característica importante de la II región, es que al final de esta región podrían estar asociados con el final del proceso de gelatinización de los gránulos de almidón en la suspensión acuosa como se puede observar en la Figura 12 para los experimentos de DSC.

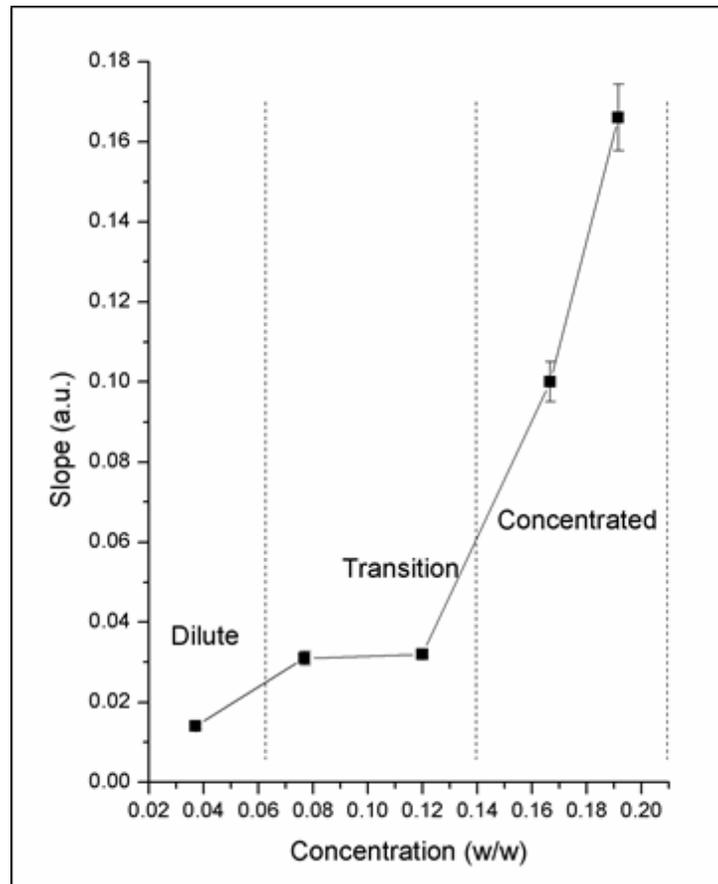
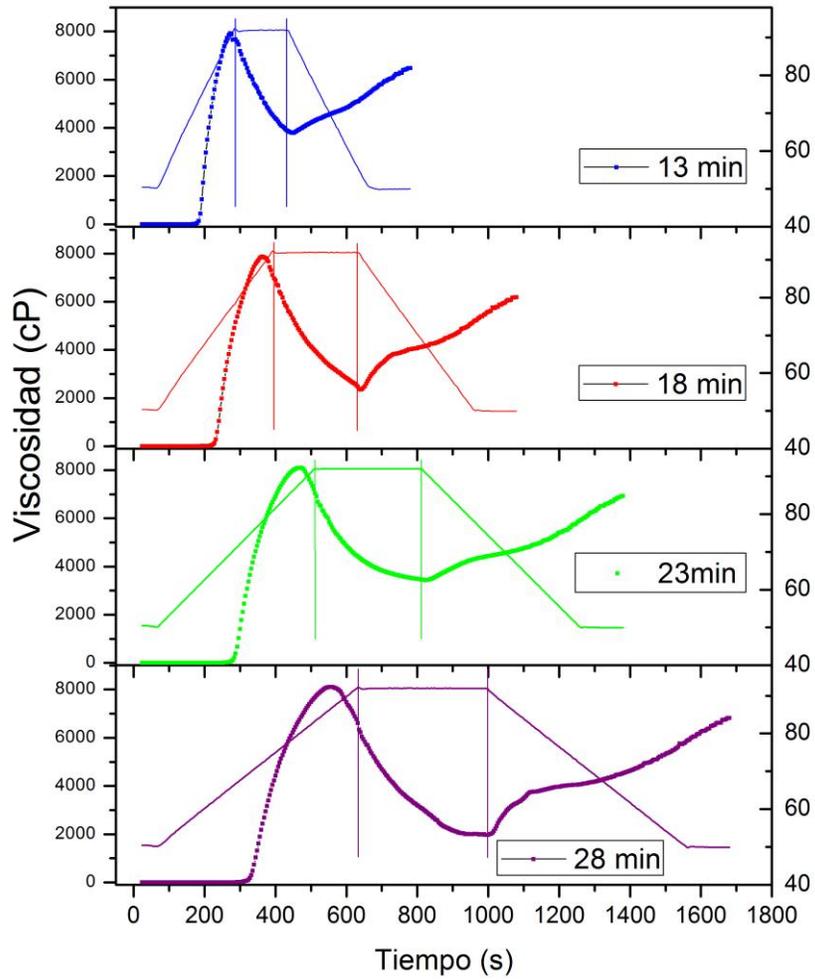


Figura 17. Determinación de los regímenes en función de la concentración.

### Diferentes Temperaturas

Para estudiar el efecto de la velocidad de calentamiento en el perfil de RVA, se realizaron experimentos con diferentes perfiles de temperaturas, La Figura 18 muestra los perfiles de viscosidad aparente para diferentes temperaturas, como se describió en la Tabla 1. En general los perfiles de viscosidad aparente son muy similares para las diferentes curvas; sin embargo para tiempos cortos (13 y 18 min) al final de la etapa de temperatura constante (92 °C), se observa un cambio brusco en el perfil de viscosidad, esto es debido al poco tiempo que tienen la amilosa y la amilopectina para formar el gel.



La Tabla 3 muestra todas las características evaluadas tradicionalmente en los perfiles de RVA.

Tabla 3. Parámetros evaluados tradicionalmente en los perfiles de viscosidad aparente de un analizador rápido de viscosidad para diferentes perfiles de temperatura.

Time (min)	Pasting Temperature (°C)	Peak viscosity (mPa s)	Breakdown (mPa s)	Holding strength (mPa s)	Setback (mPa s)	Final viscosity (mPa s)	Peak time (s)	Peak Temperature (°C)
13	71.1	7921	4138	3783	2701	6484	272	90
18	67.75	7881	5516	2365	3823	6188	364	88.6
23	67.5	8095	4662	3433	3491	6924	468	88
28	67.35	8108	6108	2000	4819	6819	556	86.6

Para seguir con la metodología planteada, la Figura 19a enseña, para todos los diferentes perfiles de temperatura, la región II-b del perfil de viscosidad aparente en función del tiempo. Estos perfiles exhiben una dependencia exponencial de los cambios de viscosidad como una función del tiempo, tal como se observó en la pruebas de concentraciones. La Figura 19b muestra el  $\ln(\eta_a)$  en función del tiempo de una curva en la que se observa la dependencia lineal entre la viscosidad aparente y el tiempo. Utilizando los datos experimentales de  $\ln(\eta_a)$  en función del tiempo, se obtiene un tiempo característico que revela la forma en que la viscosidad se incrementa en esta región. Es evidente que la pendiente disminuye a medida que el perfil de temperatura aumenta (23 y 28 min), esto sucede porque la potencia entregada es menor para estos perfiles de temperatura.

La Figura 20 muestra los valores de pendiente para diferentes los diferentes perfiles de temperatura. Con la metodología presentada es posible asociar un tiempo característico para cada uno de los perfiles de temperatura, es evidente que esta grafica vuelve a tener una forma exponencial, la cual se asocia con la energía de activación de la solución almidón-agua.

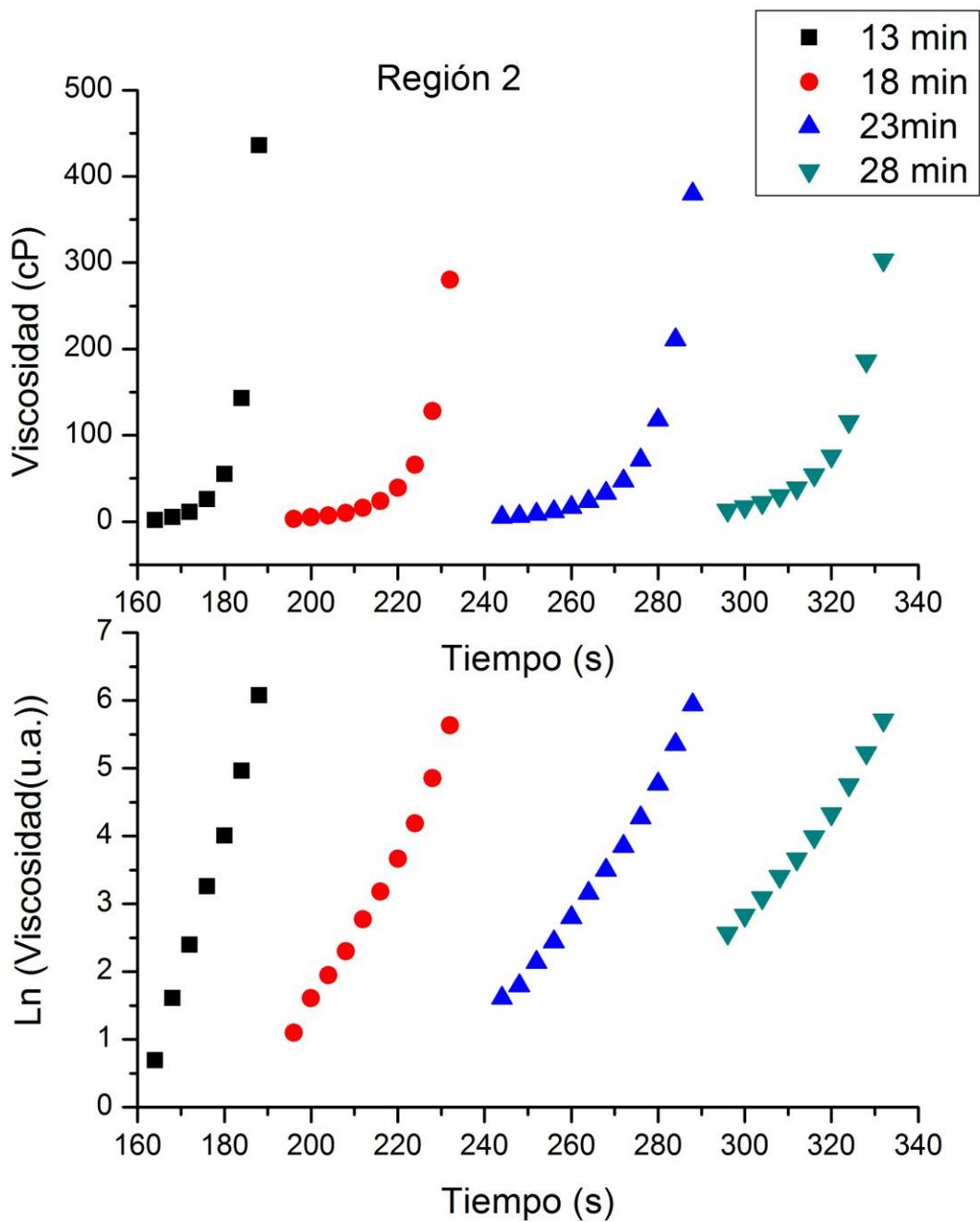


Figura 19. Región II-b para diferentes perfiles de temperatura; a) Viscosidad en función del tiempo: b) Ln(viscosidad) en función del tiempo.

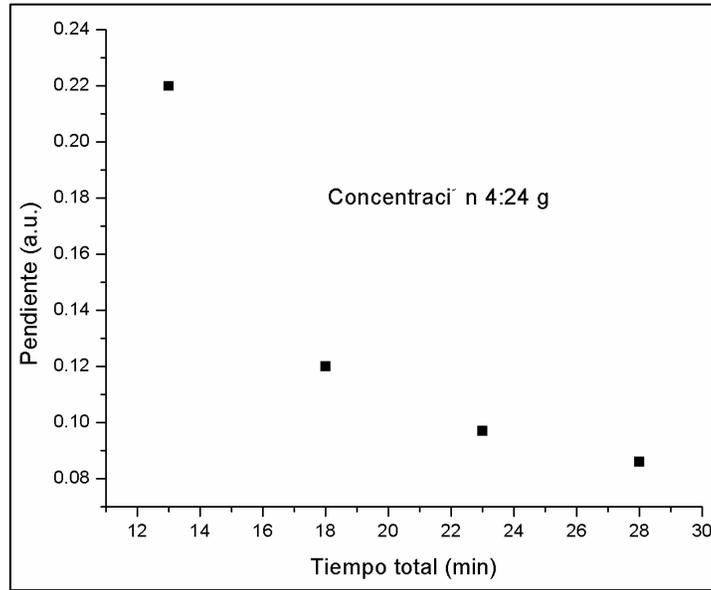


Figura 20. Valores de pendiente para diferentes los diferentes perfiles de temperatura

### Diferentes Tamaños de Partícula

Como se describió en la Figura 9, para efectuar los experimentos con diferentes tamaños de partícula se realizan las pruebas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y determinación de tamaño de partícula (PSD). La figura 4.11 muestra las microscopías echas para cada uno de los almidones de diferentes tamaños de partículas, en ellas se pueden observar que a medida que el tamaño de partícula disminuye los almidones pasan de cúmulos a gránulos mas sueltos y con menor presencia de matriz proteica.

La Tabla 4 muestra los valores encontrados mediante la prueba de determinación de tamaño de partícula (PSD), los valores encontrados corresponden a los reportados en las mallas por los cuales fueron tamizados, además se puede ver una relación entre estos valores reportados y los cúmulos y gránulos vistos para las diferentes microscopías reportadas en la Figura 21.

Para estudiar el efecto de los diferentes tamaños de partículas en el perfil de RVA, se corrieron los el experimentos. La Figura 22a muestra los perfiles de viscosidad aparente para los diferentes tamaños de partículas, es evidente que entre mayor es el tamaño de partícula, el perfil es mas suave, además tarda más en desarrollar viscosidad, esto se explica en que el área de contacto es menor para cúmulos de almidón retardando la absorción de agua. También se puede observar que el pico de viscosidad es mucho mayor para tamaños de partículas menores. Las Figura 22b y c corresponden a la primera y segunda derivada del perfil de viscosidad aparente. En general, estas derivadas tienen la misma tendencia para los diferentes tamaños de partícula, además se observa un comportamiento similar (exponencial), donde se empieza a desarrollar viscosidad (ver Figura 22a).

Tabla 4. Valores reportados de tamaño de partícula de los almidones por el mastersizer 2000, para las diferentes mallas

<b>Muestra</b>	<b>Tamaño (µm)</b>
<b>R-40</b>	<b>447.775</b>
<b>R-50</b>	<b>339.653</b>
<b>R-60</b>	<b>224.406</b>
<b>R-70</b>	<b>195.45</b>
<b>R-80</b>	<b>148.26</b>
<b>R-100</b>	<b>129.132</b>
<b>R-Plato</b>	<b>85.317</b>
<b>SS</b>	<b>12.3325</b>

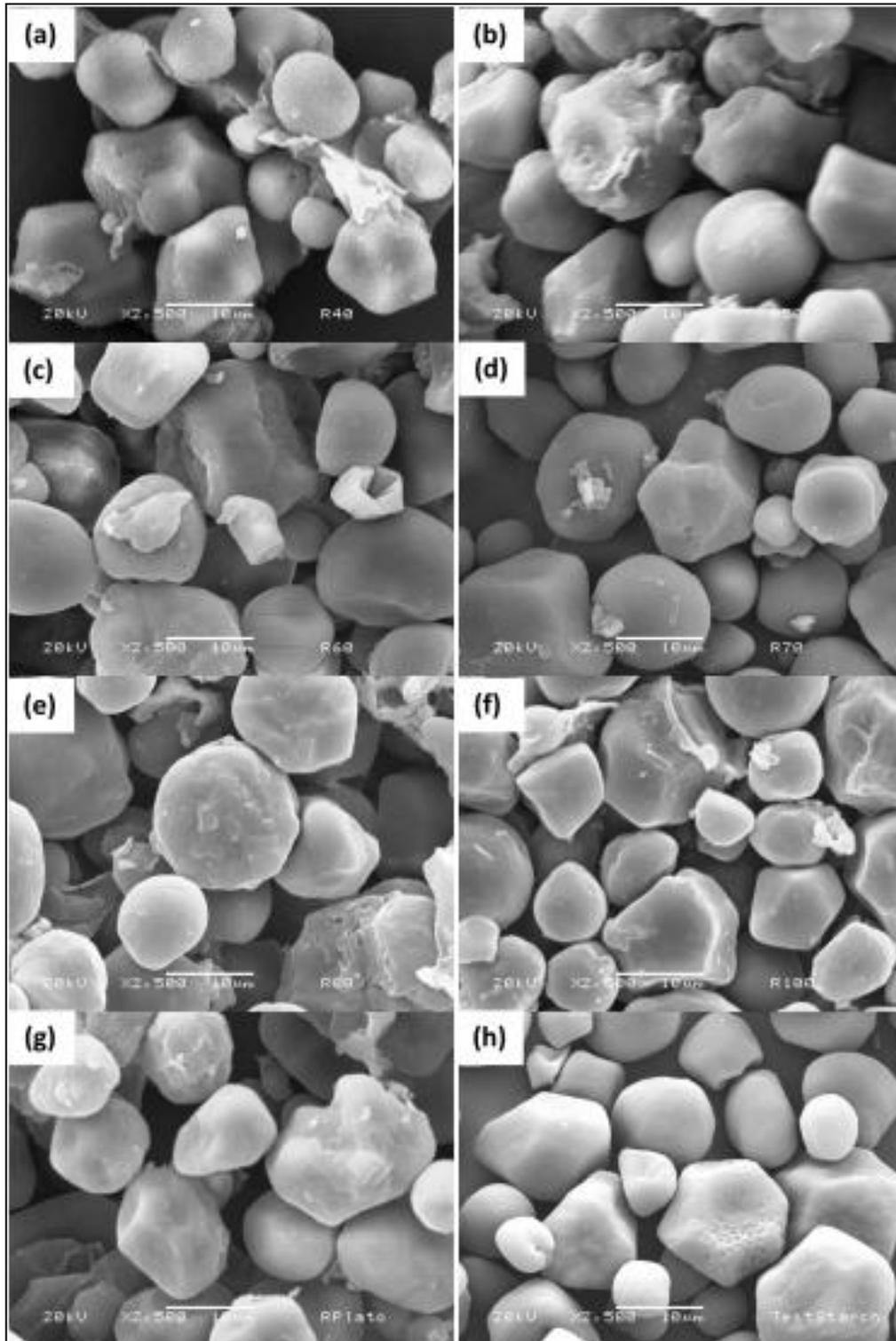


Figura 21. Microscopía diferencial de barrido para los diferentes tamaños de partículas, a) R-40, b) R-50; c) R-60; d) R-70; e) R-80; f) R-100; g) R-plato; h) SS.

Para continuar con la metodología implementada, a partir de la Figura 22a, b y c, se calcula la región II-b, a partir de esta región se obtiene la Figura 23. La Figura 23 muestra  $\ln(\eta_a)$  en función del tiempo, para la región II-b, es claro que las curvas son líneas rectas, demostrando nuevamente la dependencia exponencial, como ocurrió con los experimentos de concentraciones y perfiles de

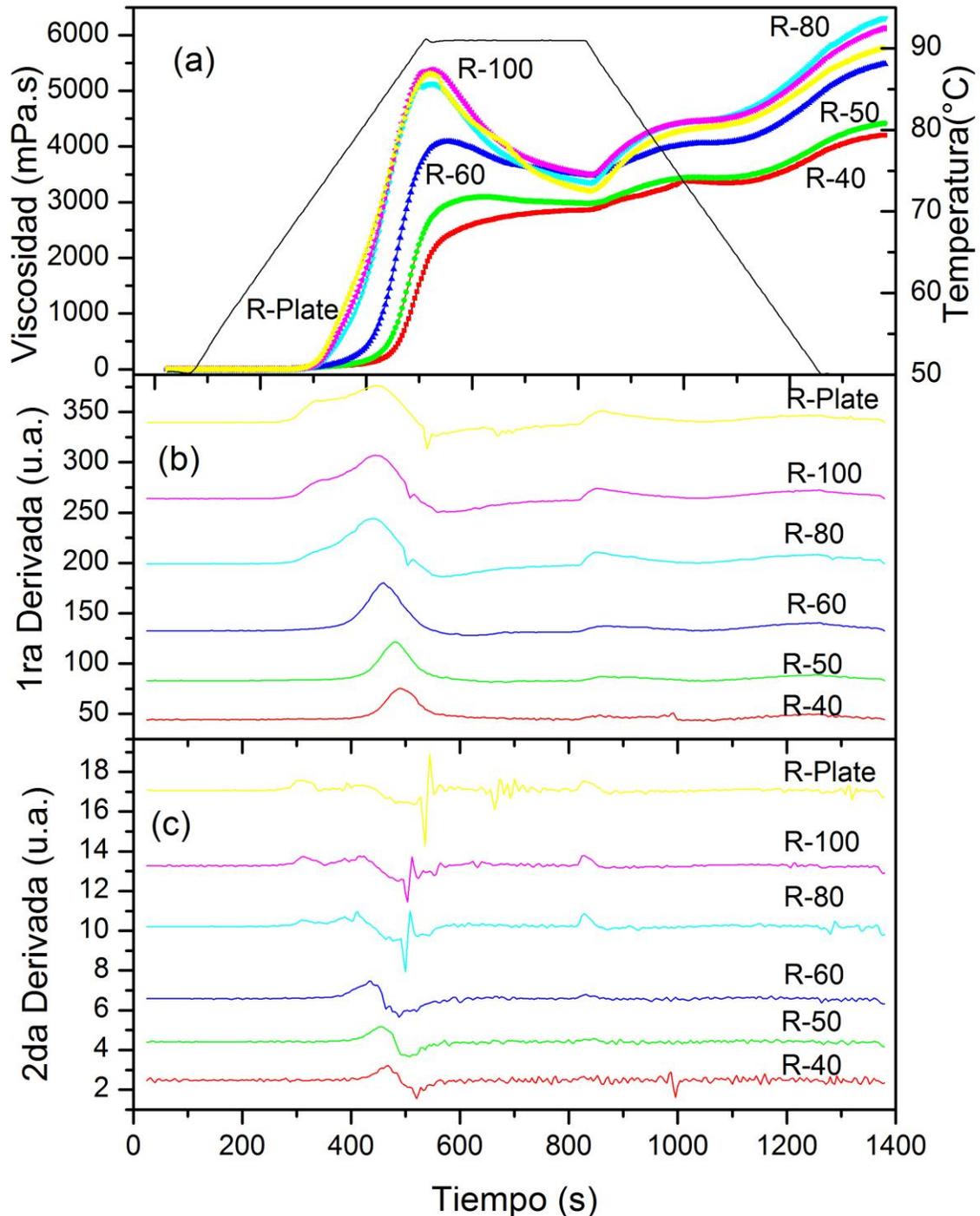


Figura 22. Para diferentes tamaños de partículas; a) Perfil de viscosidad aparente en función del tiempo; b) primera derivada en función del tiempo; c) segunda derivada en función del tiempo.

temperatura. Es evidente que las pendientes para tamaños de partículas grandes (R-40, R- 50 y R-60) son menores y se observa con mayor claridad que existe un retardo en la absorción de agua.

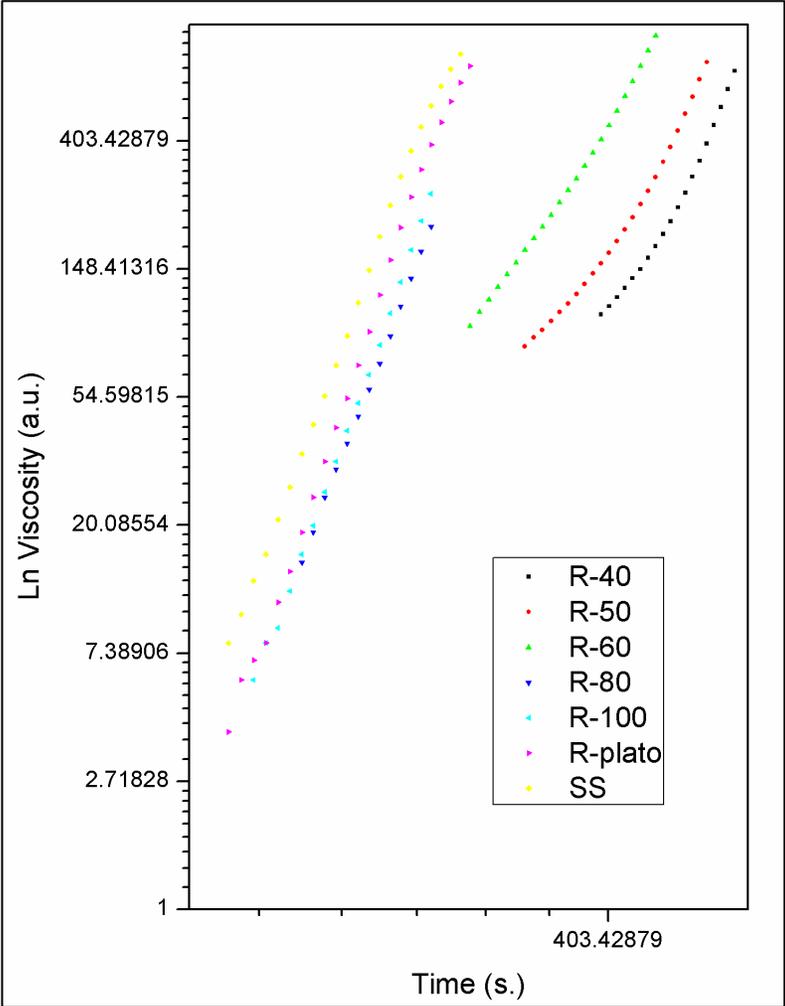


Figura 23. Ln (viscosidad) en función del tiempo para diferentes tamaños de partículas.

La Figura 24 muestra la pendiente de la región II-b en función del tamaño de partícula. Es evidente que tiene la forma de una curva logística, en el cual hay una región de transición. Para valores de pendientes altos corresponden a tamaños de partículas pequeños y valores de pendiente bajos corresponden a tamaños de partículas grandes. El límite para la región de transición es el almidón

con tamaño de R-60, este tamaño es en el cual el sistema RVA pide que se realicen los perfiles de viscosidad aparente.

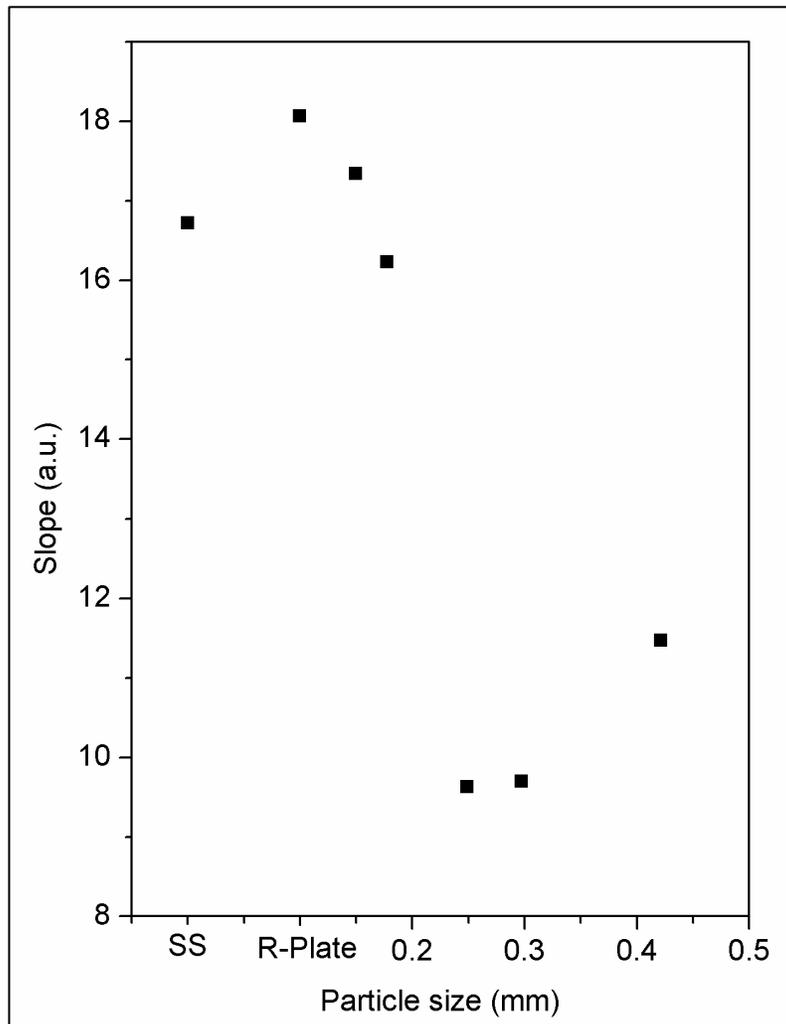


Figura 24. Relación entre la pendiente ( $1/\tau$ ) en función del tamaño de partícula.

Además de lo descrito anteriormente es posible hallar otro tipo de correlaciones en los perfiles de viscosidad para diferentes tamaños de partículas. La Figura 25a muestra el tiempo de retardo, en los perfiles de viscosidad aparente, en función del tamaño de partícula y la Figura 25b muestra la temperatura del tiempo de retardo en función del tamaño de partícula. Para ambos casos las curvas son distribuciones logísticas. Estas curvas permitirían predecir para un

tamaño de partícula determinado, en que momento desarrollaría viscosidad, a que temperatura pasaría esto. Además sigue la tendencia de la malla R-60 como un límite de una región de transición.

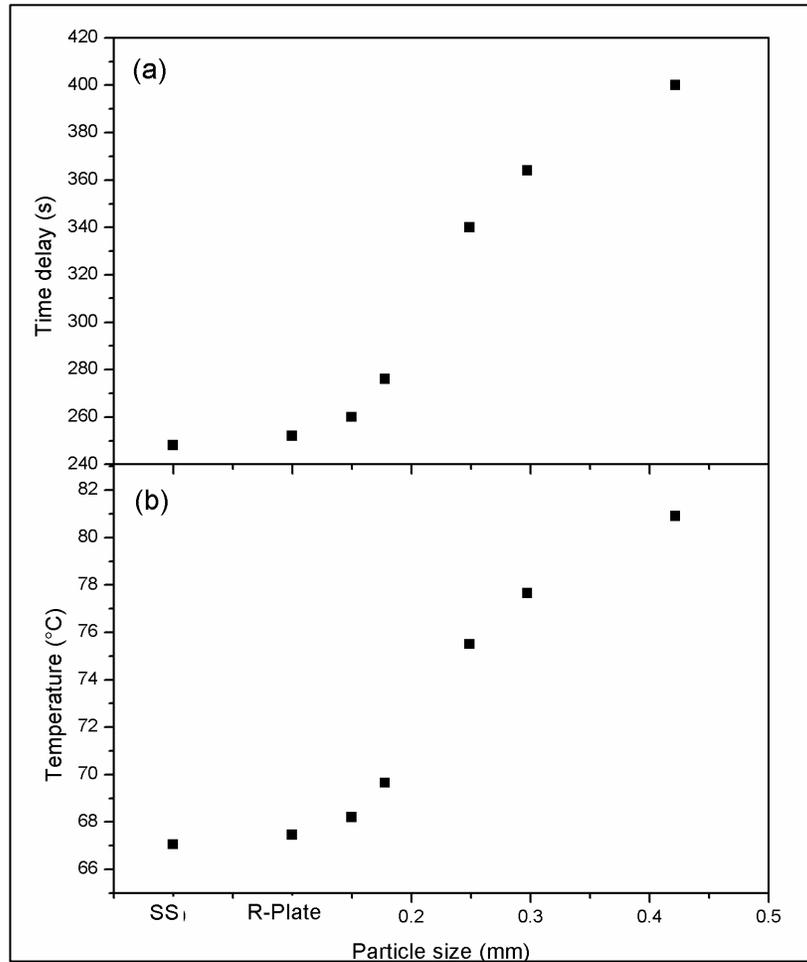


Figura 25. Relación entre. a) tiempo de retardo; b) temperatura para ese tiempo de retardo en función del tamaño de partícula.

## V. CONCLUSIONES

Se estableció un método para determinar la temperatura de gelatinización (propiedad térmica micro) a partir de un perfil rápido de viscosidad (propiedad mecánica macro).

Se determinó mediante correlación entre calorimetría diferencial de barrido y un perfil de viscosidad aparente, que el inicio región II-b del RVA, es el punto donde está el pico de la temperatura de gelatinización, proporcionando una herramienta útil para determinar la temperatura de gelatinización a partir de un perfil de viscosidad aparente.

Para perfiles de viscosidad aparente (RVA) y a partir de la primera y segunda derivada de este perfil, se implementó una método para determinar el parámetro  $\tau$ .

El parámetro  $\tau$  representa el poder o capacidad de absorción del almidón, pero dependiendo del estudio que se realice, este parámetro puede también indicar una característica especial del almidón.

Las temperaturas de gelatinización aumentó a medida que la cantidad de almidón era menor, esto corresponde a la mayor presencia del agua, que tiende a gobernar el sistema.

Para diferentes concentraciones de almidón-agua, e implementando el método establecido, se determinaron regímenes de concentración del almidón en el agua. Estos regímenes son útiles para determinar posibles usos de almidones de diversas fuentes.

Para diferentes perfiles de temperatura, e implementando el método establecido, se determinó el  $\tau$ , la gráfica de  $\tau$  indica que la energía de activación para suspensión almidón-agua no cambia con la tasa de calentamiento.

Se pudo establecer que la temperatura de gelatinización cambia con la rampa de temperatura.

Se analizó la influencia del tamaño de aglomerados, en los perfiles de viscosidad, donde el pico de viscosidad y el desarrollo de viscosidad es mayor para tamaños de aglomerados pequeños.

La temperatura de gelatinización es menor a medida que el tamaño de partícula es menor, esto se debe a la mayor superficie de contacto entre los aglomerados de almidón y el agua.

Para los diferentes tamaños de aglomerados de almidones, e implementando el método establecido, se estableció la temperatura de gelatinización para cada tamaño de aglomerado, así como tiempo de retraso, temperatura para ese tiempo de retraso y  $\tau$ . Las gráficas de cada una de estas correspondieron a curvas logísticas que indican que hay valores críticos de tamaño de partícula.

## LITERATURA CITADA

- Abdellatif, A., Marshal, P., Choplin, L., Chrissemant A. S., & Bousmina, M. (2002). Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the Coutte analogy. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80, 1166-1174.
- Acosta-Osorio, A.A., Herrera-Ruiz, G., Pineda-Gomez, P., Cornejo-Villegas, M.A., Martínez-Bustos, F., Gaytan, M., Rodriguez-Garcia, M.E. (2011) Analysis of the Apparent Viscosity of Starch in Aqueous Suspension within Agitation and Temperature by Using Rapid Visco Analyzer System. *Mechanical Engineering Research* 1(1) 110-124.
- Biliaderis, C.G. (1990). Thermal analysis of food carbohydrates. In V.R. Hawalkar, C.Y. Ma (Eds.), *Thermal Analysis of Food*, (pp. 168-220). Elsevier Applied Sciences, London.
- Bongenaar, J.J.T.M., Kossen N.W.F., Metz, B. & Meijboom, F.W. (1973). A method for characterizing the rheological properties of viscous fermentation broths. *Biotechnology and Bioengineering* 15, 201-206.
- Chaisawang, M., & Supphantharika, M. (2006). Pasting and rheological properties of native and anionic tapioca starches as modifies by guar gum and xanthan gum. *Food Hydrocolloids*, 20, 641–649.
- Copeland, L., Blazek, J., Salman, H., & Tang, M.C. (2009). Form and functionality of starch. *Food hydrocolloids* 23, 1527-1534.
- Cornejo-Villegas, M.A., Acosta-Osorio, A.A., Rojas-Molina, I., Gutiérrez-Cortéz, E., Quiroga, M.A., Gaytán, M., Herrera, G., & Rodríguez-García, M.E. (2010). Study of the physicochemical and pasting properties of instant corn flour added with calcium and fibers from nopal powder. *Journal of Food Engineering* 96, 401-409.
- Eriksson, I., Bolmstedt, U., & Axelsson, A. (2002). Evaluation of a helical ribbon impeller as a viscosity measuring device for fluids foods with particles. *Applied Rheology*, 12, 303-308.
- Fernandez-Muñoz, J.L., Acosta-Osorio, A.A., Zelaya-Angel, O., & Rodriguez-Garica, M.E. (2011). Effect of calcium content in the corn fluor on RVA profiles. *Journal of Food Engineering* 102, 100-103.
- Jin-Song, B. (2008). Accurate Measurement of Pasting Temperature by the Rapid Visco-Analyser: a Case Study Using Rice Flour. *Rice Science* 15(1): 69–72
- Lai K. P., Steffe J. F., & Ng P. K. W. (2000). Average shear rates in the rapid visco analyzer (RVA) mixing system. *Cereal Chemistry*, 77, 714-

- Meadows, F. (2002). Pasting properties in rice flour using rapid visco analyzer curves and first derivate. *Cereal Chemistry* 79(4), 559-562.
- Metz, B., Kossen, N.W.F., & van Suijdam, J.C. (1979). The Rheology of mould suspensions. *Advances in Biochemistry Engineering* 11, 103-156.
- Metzner, A.B., & Otto, R.E. (1957). Agitation of non-Newtonian fluids. *AIChE Journal* 3, 3-10.
- Novotná P., Landfeld A., Karel K., Houska M., & Strohalm J. (2001). Use of helical ribbon mixer for measurement of rheological propiertes of fuit pulps. *Czech Journal Food Science*, 19(4), 148-153.
- Palacios-Fonseca, A.J., Vazquez-Ramos, C., & Rodriguez-Garcia, M.E. (2009). Physicochemical characterizing of industrial and traditional nixtamalized. *Journal of Food Engineering* 93, 45-51.
- Pimenova N. V., & Hanley T. R. (2003). Measurement of rheological properties of corn stover suspensions. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 105-108, 383-392.
- Quemada D. (1977). Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle: I. Viscosity-concentration relationship. *Rheological Acta*, 16, 82-94.
- Quemada D. (1978). Rheology of concentrated disperse systems: II. A model for non-newtonian shear viscosity in steady flows. *Rheological Acta*, 17, 632-642.
- Quemada D. (1978). Rheology of concentrated disperse systems: III. General features of the proposed non-newtonian model. Comparision with experimental data. *Rheological Acta*, 17, 643-653
- Rushton, J.H., Costich, E.W., & Everett, H.J. (1950). Power characteristics of mixing impellers. *Chemistry Engineering Progress* 46, 395-404.
- Spence, K. E., & Jane, J. (1999). Chemical and physical properties of ginkgo (*Ginkgo biloba*) starch. *Carbohydrate Polymers*. 40(4), 261-269.
- Yamin, F.F., Svendsen, L., & White, P.J. (1997). Thermal properties of corn starch extraction intermediates by differential scanning calorimetry. *Cereal chemistry* 74(4),407-411.