

APLICACIÓN DEL ANÁLISIS POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LAS MODIFICACIONES DEL ALMIDÓN

APPLICATION OF ANALYSIS BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC) FOR THE CHARACTERIZATION OF THE MODIFICATIONS OF THE STARCH

ANGELICA SANDOVAL ALDANA

Ingeniera Química, Aspirante a Doctora en Ingeniería, Universidad del Valle. angelsan@univalle.edu.co

EDUARDO RODRIGUEZ SANDOVAL

Ingeniero Químico, Aspirante a Doctor en Ingeniería, Universidad del Valle. edurosa@univalle.edu.co

ALEJANDRO FERNANDEZ QUINTERO

*Profesor Titular, Ph.D. Departamento de Ingeniería de Alimentos, Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle.
alfernan@univalle.edu.co*

Recibido para revisar 31 de Octubre de 2004, aceptado 15 de Octubre de 2004, versión final 15 de Octubre de 2004

RESUMEN: La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) es un análisis térmico que ha permitido identificar en un sistema compuesto de almidón y agua las transiciones y modificaciones de la estructura del gránulo de almidón, verificar la asociación de fragmentos de amilosa y amilopectina (retrogradación) e identificar los cambios en sus características térmicas como consecuencia de tratamientos combinados de calor y humedad. Esta revisión presenta conceptos sobre el DSC, la estructura y las transiciones de fase del gránulo de almidón. Adicionalmente, se recopilan investigaciones donde se utilizó esta técnica para la caracterización de distintos almidones.

PALABRAS CLAVE: Calorimetría diferencial de barrido (DSC), Almidón, Gelatinización, Retrogradación, Tratamientos calor-humedad, Annealing.

ABSTRACT: Differential Scanning Calorimetry (DSC) is a technical analysis that has allowed the identification, in a system of starch and water, the transitions and structural modifications of the starch granule, to verify the association of fragments of amylose and amylopectin (retro-gradation), and to identify changes in thermal properties as consequence of heat and moisture treatments. This review presents concepts on DSC, structure and phase transitions of starch granule. In addition, researches to characterize different starches by DSC are outlined.

KEY WORDS: Differential scanning Calorimetry (DSC), Starch, Gelatinization, Retro-gradation, Heat-moisture treatments, Annealing.

1. INTRODUCCIÓN

La funcionalidad del almidón en los sistemas alimenticios se ha investigado a partir del estudio de las modificaciones estructurales, las transiciones de fase y las interacciones con otros constituyentes. La consideración de este carbohidrato como un polímero parcialmente cristalino plastificado por agua ha permitido avances en su fisicoquímica y estructura (*Biliaderis, 1992*).

Los métodos calorimétricos se han aplicado extensivamente en el estudio de la estructura y las transiciones de fase del almidón puro, y en sistemas alimenticios complejos. La presencia en el gránulo de almidón de las regiones molecularmente ordenadas, su carácter metaestable (de no equilibrio) y sus interacciones con los constituyentes alimenticios pueden comprobarse por calorimetría diferencial de barrido (DSC) a través de cambios en el flujo de calor durante el calentamiento de una muestra en un rango de temperatura (*Biliaderis, 1992*).

Este trabajo tiene como objetivo mostrar estudios por DSC para la identificación de las transiciones y las modificaciones del gránulo de almidón, y la caracterización de sus propiedades térmicas.

2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

El término calorimetría diferencial de barrido (DSC) se confundía inicialmente con el análisis diferencial térmico (DTA), técnica pionera en el análisis térmico (*Lund, 1983*). El propósito de los instrumentos térmicos diferenciales es registrar la diferencia entre el cambio de entalpía que ocurre en una muestra y un material inerte de referencia cuando ambos se calientan. Los instrumentos térmicos diferenciales se clasifican en: DTA clásico, “Boersma” DTA y DSC. En los dos primeros la muestra y la referencia se calienta utilizando una sola fuente de calor y la

temperatura se mide por termocuplas que se localizan dentro del recipiente (DTA clásico) o acopladas a la superficie exterior del recipiente (*Boersma*). Estos instrumentos miden la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia; los datos se presentan en un gráfico de diferencia de temperatura en función del tiempo de calentamiento (*Lund, 1983*).

En el DSC, la muestra y la referencia se calientan independientemente, por lo que se puede medir directamente la diferencia en flujo de calor para mantener una temperatura igual en ambas. Así, los datos se obtienen en forma de entradas diferenciales de calor (dH/dt) en función de la temperatura. Con estos datos se pueden obtener temperaturas y entalpías de transición o de reacción. Algunas recomendaciones para la operación del DSC son las siguientes (*Lund, 1983*).

- a) La mayoría de sistemas de DSC, utilizan portamuestras de muestreo de aluminio que permiten el análisis de 10-20 μl de muestra. Para obtener un pico definido y con alta resolución se recomienda que la superficie de contacto entre el recipiente y la muestra sea la máxima, lo cual se logra si la muestra se prepara en forma de discos delgados, laminas o polvo fino; en materiales biológicos, la muestra frecuentemente se dispersa en agua.
- b) La calibración del instrumento se lleva a cabo con un metal de alta pureza, con su entalpía y su punto de fusión conocidos, generalmente se utiliza Indio ($\Delta H_{\text{fusión}} = 28.55 \text{ J/g}$; p.f. = 429,8 K).
- c) La determinación de la entalpía del proceso bajo estudio requiere la medición del área endo/exo térmica, lo cual puede ser difícil debido a que la línea base no es horizontal y el pico generalmente no es simétrico (Figura 1).

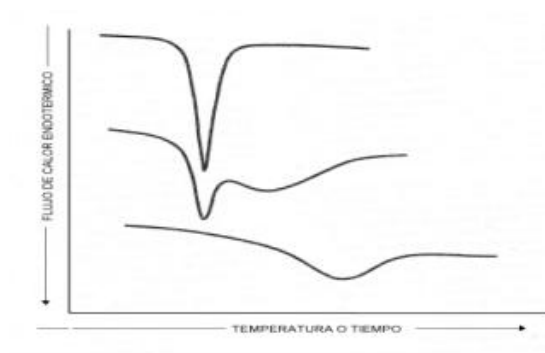


Figura 1. Representación esquemática de termogramas de DSC (Tomado de Tester y Debon, 2000)

Figure 1. Schematic representation of thermograms of DSC (Taken from Tester and Debon, 2000)

3. ESTRUCTURA DEL GRÁNULO DE ALMIDÓN

El almidón existe en entidades discretas, semicristalinas las cuales reciben el nombre de gránulos. El tamaño, la forma y la estructura de los gránulos difieren substancialmente entre fuentes botánicas, los diámetros varían en un rango de 1 μm a 200 μm ; las formas pueden ser elípticas, esféricas, angulares; simples o compuestos. Existe amplia diversidad en la estructura y las características del granulo de almidón nativo, incluyendo variación significativa entre gránulos de una misma especie. El almidón esta compuesto por dos biopolímeros, diferentes en su estructura (Rooney y Huang, 2001):

- La amilosa es un polímero esencialmente lineal compuesto enteramente por enlaces α -1-4 D-glucopiranososa, aunque se presentan algunas ramificaciones en este polímero. La amilosa se representa como una estructura de cadenas rectas aunque usualmente existe en forma de hélice, lo cual le permite formar complejos con

ácidos grasos libres, mono y diglicéridos, alcoholes lineales y yodo.

- La amilopectina es la molécula predominante del almidón y es un polímero ramificado de mayor tamaño que la amilosa, compuesta por segmentos unidos por enlaces α -1-4 glucosa conectadas por ramificaciones de enlace α -1-6.

La amilopectina es la responsable de la estructura del gránulo de almidón, el cual consiste de áreas cristalinas (cristales, micelas) y no cristalinas (amorfás, fase gel), arregladas en capas concéntricas (Figura 2). Las capas cristalinas están conformadas por dobles hélices de las ramificaciones de la amilopectina, mientras que los puntos de ramificación están en las zonas amorfas. El almidón presenta un grado de cristalinidad entre 20-40% (Jacobs y Delcour, 1998). La difracción con rayos X ha revelado tres tipos de cristalinidad, Tipo A, común en almidones de cereales; Tipo B de tubérculos y Tipo C de ciertas raíces y semillas (Zobel, 1988).

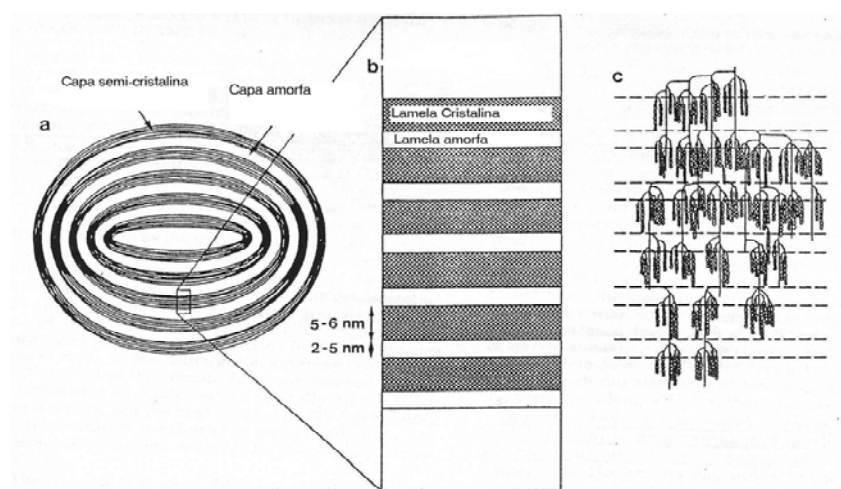


Figura 2. Representación esquemática de la estructura granular del almidón: (a) un gránulo con capas amorfas y semicristalinas, (b) vista expandida de la capa semicristalina de un anillo creciente, (c) estructura de la amilopectina dentro de la capa semicristalina (Tomado de Jacobs y Delcours, 1998)

Figure 2. Schematic representation of the granular structure of the starch: (a) a grain with amorphous and semicrystalline layers, (b) expanded view of the semicrystalline layer of an increasing ring, (c) structures of the amilopectina within the semicrystalline layer (Taken from Jacobs and Delcours, 1998)

Conceptos modernos consideran el gránulo de almidón como un polímero vítreo, el cual existe en estado vítreo hasta que por calentamiento alcanza la temperatura de transición vítrea (T_g) donde las moléculas pierden su organización y el polímero se

vuelve gomoso. Con calentamiento adicional eventualmente alcanza la temperatura de fusión (T_m), en la cual el granulo pierde su organización completamente (Figura 3) (Rooney y Huang, 2001).

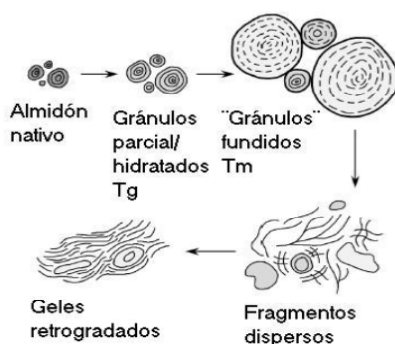


Figura 3. Representación esquemática de los cambios en el almidón durante el calentamiento en exceso de agua. (Tomado de Rooney y Huang, 2001)

Figure 3. Schematic representation of the changes in the starch during the heating in excess of water. (Taken from Rooney and Huang, 2001)

4. TRANSICIONES Y MODIFICACIONES DEL ALMIDÓN

Las técnicas calorimétricas se han utilizado ampliamente para entender la estructura y las transiciones de fase en el almidón tanto puro como en sistemas alimenticios. La observación de estos procesos por DSC depende de los parámetros que gobiernan la transición de fase de los estados metaestables, característicos de las regiones amorfas que son: el tipo de estructura molecular, el contenido de humedad y la velocidad de calentamiento (*Biliaderis, 1992*).

La aplicación de DSC ha permitido la identificación de estructuras que son consecuencia de las condiciones de procesamiento como las generadas durante la transición vítrea, la gelatinización y la retrogradación del almidón, al igual que las modificaciones térmicas por los tratamientos combinados de calor y humedad, los cuales cambian las propiedades fisicoquímicas del almidón sin destruir su estructura granular.

La transición vítrea se induce por el cambio de temperatura de un polímero amorfo vítreo a un estado progresivamente gomoso cuando se calienta. (*Tester y Debon, 2000*). En DSC, la evidencia directa de la transición vítrea se caracteriza por un incremento en la capacidad calorífica (ΔC_p) de la muestra, la cual al ser reversible puede ser medida durante el calentamiento o enfriamiento (*Biliaderis, 1992; Hosney, 1994*). Sin embargo, la determinación con exactitud de esta temperatura es difícil principalmente porque el cambio es pequeño y muchas veces se encuentra sumergido en la línea base (*Tester y Debon, 2000*). La temperatura de transición vítrea (T_g) se puede determinar como el punto medio del cambio en la capacidad calorífica de la muestra, la cual debe ser re-analizada inmediatamente después del primer análisis para confirmar la localización de la T_g (*Boischot, Moraru y Kokini, 2003*).

La gelatinización es el término usado para describir eventos moleculares asociados con el calentamiento de almidón en agua, el cual cambia de una forma semi-cristalina (la cual no es digerible), a una forma eventualmente amorfa (digerible) (*Tester y Debon, 2000*). En

condiciones de exceso de agua, los puentes de hidrógeno de la región amorfa del granulo se rompen permitiendo que el agua se asocie con los grupos hidroxilos libres. Esto está definido por la movilidad de las cadenas de los polímeros por encima del valor de la temperatura de transición vítrea, ocurriendo el cambio de estado vítreo a gomoso (Figura 3). Este cambio a su vez, facilita la movilidad molecular en las regiones amorfas, siendo un proceso reversible y permitiendo el hinchamiento del grano. El gránulo se expande al mismo tiempo que los polímeros se hidratan. Posteriormente se produce una transición molecular irreversible, la disociación de las dobles hélices propias de la región cristalina. (*Camire, Camire y Krumhar, 1990; Tester y Debon, 2000*).

La retrogradación se puede ver como el fenómeno opuesto a la gelatinización. Los polímeros solubles del almidón y los fragmentos insolubles se reasocian después del calentamiento. Eventualmente se forman cristales, acompañados por un incremento gradual en la rigidez y la separación de fases entre el polímero y el solvente (sinéresis). La aparición de cristales influye en la textura, digestibilidad y aceptación de los productos con base en almidón por parte del consumidor (*Biliaderis, 1992, Rooney y Huang, 2001*). Este fenómeno ocurre en geles de almidón o en productos horneados, fritos, o extruidos, donde las moléculas de almidón interaccionan después del añejamiento (*Tester y Debon, 2000*).

La retrogradación del almidón ocurre en dos procesos: rápida gelación de la amilosa por la formación de segmentos de dobles hélices y lenta recrystalización de cadenas cortas de amilopectina. La técnica de DSC es una forma de monitorear el desarrollo progresivo de estructuras ordenadas en productos de almidón considerando la altura de la endoterma de añejamiento, la cual se atribuye a la recrystalización de las cadenas cortas de amilopectina. El rol anti-añejamiento de los lípidos también es reconocido por el análisis de DSC ya que la entalpía de transición de la recrystalización decrece en presencia de lípidos, esos efectos se atribuyen a la

formación de complejos de inclusión entre la amilosa y los lípidos (Biliaderis, 1992).

Existen dos tratamientos hidrotérmicos que modifican las propiedades fisicoquímicas del almidón sin destruir la estructura granular, los cuales son annealing y tratamiento combinado calor-humedad. Ambos tratamientos requieren el almacenamiento del almidón a un contenido de humedad y temperatura específicos durante un periodo de tiempo determinado. Estas modificaciones ocurren a temperaturas por encima de T_g y toman lugar en las áreas amorfas del almidón cuando se encuentran en estado gomoso (Jacobs y Delcour, 1998).

El tratamiento físico annealing requiere la incubación de los gránulos de almidón en exceso de agua o a contenidos intermedios, esto es por encima de 40% de agua (p/p), durante un período de tiempo determinado a temperatura por encima de la transición vítrea (Jacobs y Delcour, 1998; Camire, Camire y Krumhar, 1990). Después de este tratamiento, no cambia el tamaño del gránulo ni la forma, ni existe la formación de complejos entre amilosa y lípidos (Jacobs y Delcour, 1998). En los perfiles de DSC aumenta la temperatura de gelatinización y se estrecha el rango en el cual esta ocurre (Camire, Camire y Krumhar, 1990; Tester y Debon, 2000).

El tratamiento calor humedad se realiza incubando gránulos de almidón a bajos contenidos de humedad, es decir, por debajo de 35% de agua (p/p), durante un cierto período de tiempo y temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea y menor a la temperatura de gelatinización (Jacobs y Delcour, 1998). No obstante, se pueden trabajar temperaturas mayores pues el almidón se encuentra con un contenido de humedad que no es suficiente para soportar la gelatinización; lo anterior produce una reorientación de la estructura en las regiones amorfas del grano quedando semejantes a la región cristalina, lo cual interfiere con la habilidad de hinchamiento y desestabilización de los cristales (Lai y Kokini, 1991; Camire, Camire y Krumhar, 1990). Los perfiles de DSC obtenidos de muestras que recibieron este tratamiento, presentan un aumento en la temperatura de gelatinización y un ensanchamiento en el rango al cual esta ocurre (Jacobs y Delcour, 1998).

Al disminuir el contenido de agua por debajo del 60% en la muestra de almidón tratado, se obtiene en el DSC un perfil que muestra la aparición de una segunda endoterma (Figura 4), lo que implica que la estructura del gránulo responde diferente a ambientes de baja humedad. (Biliaderis, 1992; Camire, Camire y Krumhar, 1990; Wang et al., 1991).

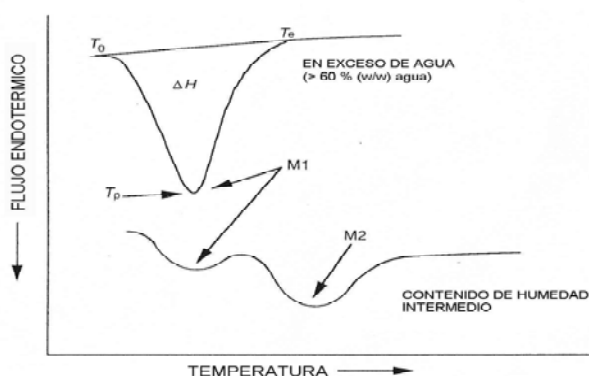


Figura 4. Termogramas de DSC de la gelatinización del almidón en exceso de agua y a contenido de humedad intermedio. Temperaturas de gelatinización: iniciación (T_0), pico (T_p) y finalización (T_e) (Tomado de Rao, 2003)

Figure 4. Termogramas of DSC of the gelatinizing of the starch in excess of water and to intermediate humidity content. Temperatures of gelatinizing: initiation (T_0), tip (T_p) and conclusion (You) (Taken from Rao, 2003)

Donovan (1979) fue el primero en sugerir que cuando existe exceso de contenido de agua, todos los cristales del almidón funden cooperativamente (M_1 endoterma); este proceso se facilita por la hidratación e hinchamiento de las regiones amorfas del grano. Cuando el agua es limitada, solo parte de los cristales funde por este mecanismo mientras que los restantes dan origen a una segunda endoterma M_2 a mayor temperatura, la cual se comporta de acuerdo con la Teoría de Flory para las interacciones entre polímeros y diluyente. Esta analogía a los polímeros sintéticos propone que la gelatinización del almidón es un proceso de fusión facilitado por un solvente el cual obedece la ecuación de Flory-Huggins [Citado por Biliaderis, 1992].

5. APLICACIONES DE DSC EN ESTUDIOS DE PRODUCTOS AMILÁCEOS

La calorimetría diferencial de barrido ha sido ampliamente utilizada como técnica de caracterización de almidones de diferentes orígenes, sometidos a distintos tratamientos. Biliaderis, Maurice, y Vose (1980), estudiaron la gelatinización de almidones de leguminosas (garbanzo, lenteja, frijol, entre otros granos) utilizando DSC. Los termogramas característicos de dos transiciones endotérmicas aparecieron a contenidos de humedad entre 46-48% (p/p) en todas las leguminosas analizadas. Este estudio fue pionero en explicar el fenómeno de gelatinización del almidón utilizando como ayuda las ecuaciones de los polímeros sintéticos en relación al efecto de los plastificantes.

Wang et al. (1991), caracterizaron las transiciones de fase del almidón de maíz céreo utilizando DSC y simulación por computador, este programa calculaba teóricamente la cantidad de agua necesaria para la transformación del almidón por fusión y gelatinización, basándose en la relación estequiométrica agua/glucosa. Los experimentos realizados a contenidos de humedad entre 0 – 99 %, mostraron que el inicio de la aparición de una segunda endoterma por DSC se encuentra a un contenido de humedad alrededor de 60%,

estos resultados son similares a los reportados para papa, arroz y maíz. Por consiguiente, para todos los almidones existe un nivel crítico de contenido de agua para que ocurra la gelatinización completa, se requiere la relación estequiométrica de 14 moléculas de agua por molécula de glucosa, por debajo de este rango el almidón sufre transformación por gelatinización hasta un límite donde funde completamente.

Kim et al. (1995), estudiaron la posibilidad de evaluar con DSC, el almidón de 42 genotipos de papa con características únicas, relacionando la temperatura y la entalpía de gelatinización con características físico-químicas como viscosidad intrínseca, capacidad de ligar agua y curva de empastamiento. Estudiaron esta técnica debido a que ofrece beneficios como su rapidez, exactitud y mínima cantidad de muestra requerida para realizar el análisis. En sus resultados encontraron únicamente una alta correlación entre la temperatura de empastamiento y los valores de gelatinización obtenidos por DSC.

Wannerberger y Eliasson (1993) realizaron un estudio de los materiales en los diferentes flujos de proceso de la molienda de centeno analizando cuatro tipos de harinas de diferentes contenidos de proteína. Sus resultados reportaron que la harina con menor contenido de proteína y menor tratamiento mecánico en el gránulo de almidón presentó un termograma típico con doble endoterma, mientras que la de mayor contenido de proteína y mayor tratamiento sobre el grano presentó solo una endoterma. Este estudio concluye que el proceso de molienda afecta la interacción entre las regiones cristalinas y amorfas del grano de almidón, ya que los resultados experimentales mostraron un incremento en la temperatura de inicio de la gelatinización a medida que aumenta el tratamiento sobre el gránulo de almidón, igualmente esta temperatura esta relacionada con el contenido de proteína.

García et al. (1996) estudiaron el comportamiento del almidón de yuca a contenidos de humedad intermedios (0.4-0.7). Trabajaron con este almidón debido a que presenta una mayor estabilidad (no cambia su

cristalinidad al someterlo a tratamientos de calor-humedad, como sucede con el almidón de papa). Realizaron el análisis de DSC a diferentes velocidades de calentamiento y observaron que al cambiar esta velocidad se trasladan la temperatura a la cual se presentan las transiciones entre 5 y 9 °C. A velocidades superiores a 10°C/min no se observa la primera transición (gelatinización), la cual emerge conjunta con la segunda transición. Parte de su estudio se realizó con almidón tratado con ácido, para comparar el comportamiento a la gelatinización. La endoterma de gelatinización en exceso de humedad del almidón nativo de yuca presenta un pico definido y estrecho, mientras que el almidón linterizado (tratado con ácido) presenta una endoterma que se presenta en un amplio rango de temperatura con dos máximos. La hidrólisis ácida remueve las regiones amorfas del gránulo aislando así las áreas cristalinas del gránulo con diferentes estabildades térmicas. La endoterma estrecha observada en el almidón nativo comprueba que la presencia de los segmentos amorfos conecta las diferentes secciones cristalinas causando que la desorganización ocurra con mayor rapidez, presentándose así la fusión como un proceso cooperativo dentro del grano.

Mestres et al. (1996) estudiaron un método de determinación de amilosa de diferentes materiales amiláceos midiendo la exoterma de formación del complejo L- α -lisofosfatidilcolina (LPC) - amilosa durante el enfriamiento por medio de DSC, y concluyeron que es un método confiable, con buena reproducibilidad y rápido si se compara con el método colorimétrico (índice del valor azul).

Karlsson y Eliasson (2003), estudiaron las propiedades de gelatinización y retrogradación del almidón en tres variedades de papa analizando muestras de distintas secciones del tubérculo por DSC. Los resultados de este estudio muestran que distintas zonas del tejido de la papa se comportan diferente cuando se exponen al calor, de igual forma la temperatura de gelatinización difiere entre variedades lo cual

se puede explicar por el contenido de agua y el tamaño del gránulo de almidón.

6. CONCLUSIONES

La calorimetría diferencial de barrido es un análisis térmico que permite obtener datos de entalpía y temperaturas de transición o de reacción, en función de la temperatura de calentamiento. Las transiciones de fase del almidón observados por DSC, dependen del contenido de humedad. En exceso de humedad, la gelatinización completa se presenta en un rango de temperatura. Al disminuir el contenido de humedad a un valor menor al 60% (p/p), aparece una segunda transición que ocurre a mayor temperatura. El valor de la temperatura de fusión (T_m) puede ser explicado por la ecuación de Flory-Huggins, que relaciona el contenido de diluyente (agua) con la disminución de la temperatura de fusión.

La transición vítrea es un fenómeno de las áreas amorfas del gránulo de almidón. Durante el análisis por DSC, se presenta como un aumento en la capacidad calorífica de la muestra. La retrogradación es la formación de cristales posteriores a la gelatinización, los cuales se observan por DSC como una endoterma.

El tratamiento de annealing produce almidones con mayor temperatura de gelatinización, disminuyendo su rango de aparición. Los perfiles de DSC, posteriores al tratamiento calor-humedad, muestran igualmente un aumento en la temperatura de gelatinización pero amplía el rango a la cual esta ocurre.

La técnica de DSC ha sido ampliamente utilizada como técnica de caracterización de almidones de diferentes orígenes. A contenidos de humedad intermedios existen semejanzas entre diversos almidones, lo que permitió establecer un contenido de humedad crítico (60%) para la gelatinización completa.

REFERENCIAS

- [1] BILIADERIS, C.G. Structures and phase transitions of starch in food systems. En: Food Technology. (1992); p. 98-109,145
- [2] BILIADERIS, C.G., MAURICE, T.J., VOSE, J.R. Starch gelatinization phenomena

studied by differential scanning calorimetry. En: Journal of food science. Vol. 45 (1980); p. 1669-1674.

[3] BOISCHOT, C., MORARU, C.I., KOKINI, J.L. Factors that influence the microwave expansion of glassy amylopectin extrudates. En: Cereal chemistry Vol. 80, No.1 (2003); p. 56 – 61.

[4] CAMIRE, M.E., CAMIRE, A., KRUMHAR, K. Chemical and nutritional changes in foods during extrusion. En: Critical reviews in food science and nutrition. Vol. 29, No. 1 (1990); p.35 - 57

[5] GARCIA, V., COLONNA, P., LOURDIN, D., BULEON, A., BIZOT, H., OLLIVON, M. Thermal transitions of cassava starch at intermediate water contents. En: Journal of thermal analysis. Vol 47 (1996); p. 1213-1228

[6] HOSENEY, R.C. Principles of cereal science and technology. Segunda edición. St. Paul Minnesota. AACC. American association of cereal chemistry Inc. (1994).

[7] JACOBS, H., DELCOUR, J.A. Hydrothermal modification of granular starch with retention of the granular structure: A review. En: Journal of agricultural and food chemistry. Vol. 46, No. 8 (1998); p. 2895-2905

[8] KARLSSON, M.E., ELIASSON, A.-C. Gelatinization and retrogradation of potato (*Solanum tuberosum*) starch in situ as assessed by differential scanning calorimetry (DSC). En: Lebensm.-Wiss.u.-Technol. Vol.36 (2003);p. 735 – 741

[9] KIM, Y.S., WIESENBERG, D.P., ORR, P.H., GRANT, L.A. Screening potato starch for novel properties using differential scanning calorimetry. En: Journal of food science. Vol.60 (1995); p.1060-1065.

[10] LAI, L.S., KOKINI, J.L. Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion – A Review.En: Biotechnology Progress Vol. 7 (1991); p. 251-266.

[11] LUND, D.B. Applications of differential scanning calorimetry in foods. En: Physical properties of foods. Edit. M. Pelleg y L. Baglye. Conneticut, AVI (1983), 125-155 p.

[12] MESTRES, C., MATENCIO, F., PONS, B., YAJID, M. y FLIEDEL, G. A rapid method for the determination of amylose content by using differential scanning calorimetry. En: Starch/stärke Vol. 48, No. 1 (1996); p.2-6

[13] RAO, M. A. Phase transitions, food texture and structure En: Texture in food Vol.1 Ed. McKenna, B., Cambridge:Woodhead publishing limited(2003); 38 p.

[14] ROONEY, L.W., HUANG, D.P. Starches for snack foods En: Snack foods processing, ed. Lusas, E.W., Rooney, L. W. Lancaster, Pennsylvania. Technomic Publishing Company, Inc. (2001); 115-130 p.

[15] TESTER, R.F., DEBON, S.J. Annealing of starch: a review. En: International journal of biological macromolecules. Vol. 27 (2000); p. 1-12.

[16] WANG, S.S., CHIANG, W.C., ZHAO, B., ZHENG, X.G., KIM, I.H. Experimental analysis and computer simulation of starch water interactions during phase transition. En: Journal of food science Vol. 56, No. 1 (1991); p. 121-124

[17] WANNERBERGER, L., ELIASSON, A.C. Differential scanning calorimetry studies on rye flour milling streams. En: Cereal chemistry. Vol. 70, No.2 (1993); p. 196-198

[18] ZOBEL, H.F. Starch crystal transformations and their industrial importance. En: Starch/stärke Vol. 40, No. 1 (1988); p.1-7