

EVALUACIÓN DE LA RETROGRADACIÓN DEL ALMIDÓN EN HARINA DE YUCA PRECOCIDA

EVALUATION OF STARCH RETROGRADATION IN CASSAVA FLOUR FROM PRECOOKED PARENCHYMA

AVALIAÇÃO DA RETROGRADAÇÃO DO AMIDO EM FARINHA DE MANDIOCA PRECOZIDA

Eduardo Rodríguez-Sandoval¹, Angélica Sandoval-Aldana, Alejandro Fernández-Quintero

Recibido: 09/05/06 – Aceptado: 14/12/06

RESUMEN

Las modificaciones del almidón, que ocurren durante el proceso de elaboración de harina de yuca precocida, se evaluaron utilizando técnicas como calorimetría diferencial de barrido (CDB), difracción de rayos X, comportamiento al empastamiento y capacidad de formación de complejo con yodo. La harina precocida se obtuvo a partir de trozos de parénquima de yuca cocinados en vapor o en agua a ebullición, los cuales fueron posteriormente almacenados a 5 °C o a -20 °C por 24 h. La temperatura utilizada durante el periodo de almacenamiento del parénquima cocinado no es un factor significativo en los resultados de retrogradación del almidón. La entalpía de fusión y cristalinidad del almidón retrogradado de la harina proveniente del parénquima cocinado en vapor fue ligeramente mayor, comparado con la elaborada a partir de parénquima

cocinado en agua a ebullición para el periodo de almacenamiento a 5 °C. Por otra parte, en el periodo de almacenamiento a -20°C, el método de cocción no tuvo efecto significativo sobre la entalpía de fusión del almidón retrogradado, la cristalinidad y el índice del valor azul.

Palabras clave: harina de yuca, CDB, difracción de rayos X, retrogradación.

ABSTRACT

Starch modifications during the processing of precooked cassava flour was monitored using techniques as differential scanning calorimetry (DSC), pasting behaviour, wide angle X-ray diffraction and iodine binding capacity. Cassava flour was obtained from parenchyma pieces cooked either in steam or in boiling water and then stored either at 5 °C or at -20 °C for 24 h. The temperature during

¹ Departamento de Ingeniería de Alimentos, Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle, Ciudad Universitaria Meléndez, Cali, Valle, Colombia. edurosa@univalle.edu.co.

the rest period of the cooked parenchyma was not a significant factor in the starch retrogradation results. For a rest period at 5 °C, flour from parenchyma cooked in steam presented a slightly higher melting enthalpy of retrograded starch and crystallinity as compared to that from parenchyma cooked in boiling water. Whereas for conditioning period at -20 °C, the cooking method had no significant effect on the enthalpy of retrogradation, crystallinity and blue value index.

Key words: cassava flour, DSC, X-ray diffraction, retrogradation

RESUMO

As modificações do amido durante o processo de elaboração de farinha de mandioca precozida, foram avaliadas utilizando as técnicas de calorimetria diferencial de varredura (CDV), difração de raios X, comportamento no empastamento e capacidade de formação de complexo de iodo. A farinha precozida obtive-se de troços do parênquima da mandioca cozidos com vapor o em água em ebulição, os quais foram armazenados depois a 5 °C ou -20 °C por 24 h. A temperatura do armazenamento do parênquima cozido no foi um factor significativo nos resultados de retrogradação do amido. A entalpia de fusão e cristalinidade do amido retrogradado da farinha proveniente do parênquima cozido no vapor foi levemente maior, do que aquela elaborada do parênquima cozido em água em ebulição e armazenada a 5 °C. Além disso, o método de cozimento não teve efeito significativo na entalpia de fusão do amido retrogradado, na cristalinidade o no índice de valor azul (IVA).

Palavras chave: farinha de mandioca, CDV, difração de raios X, retrogradação.

INTRODUCCIÓN

La yuca (*Manihot esculenta* Crantz) es un alimento económicamente importante en las regiones tropicales debido a que es una fuente de almidón. Las raíces de yuca sufren un rápido deterioro después de ser cosechadas, lo cual genera una restricción considerable en su utilización agroindustrial. Síntomas visibles del deterioro fisiológico poscosecha de las raíces se presentan después de 24 horas, a no ser que sean mantenidas en condiciones especiales de almacenamiento (1). Hasta el momento no existe una técnica económicamente factible de almacenamiento de raíces de yuca cosechadas a gran escala por largos periodos, excepto en forma de "chips" secos o harina (2).

En la Universidad del Valle se están realizando investigaciones sobre masas de yuca elaboradas con harina de yuca precocida. Esta harina se ha obtenido a partir de parênquima precocido y almacenado a baja temperatura durante 24 h, el cual posteriormente se seca y se muele. El almidón gelatinizado en las raíces precocidas probablemente puede presentar el fenómeno de la retrogradación durante el periodo de almacenamiento a baja temperatura. Algunos trabajos de investigación sobre procesamiento de papa para la elaboración de hojuelas secas precocidas han demostrado los efectos benéficos de incluir un período de reposo a baja temperatura inmediatamente después de una etapa de calentamiento o precocción del tubérculo, dando como resultado hojuelas secas más granulares y con menor contenido de almidón libre (3, 4).

La retrogradación del almidón es un proceso que ocurre cuando las moléculas en los gránulos de almidón gelatinizados comienzan a reasociarse en una estructura ordenada (5). El comportamiento reológico de las pastas cambia, siendo evidente el incremento en su firmeza y rigidez. La pérdida de la capacidad de retención de agua y la restauración de la cristalinidad también se presentan durante el envejecimiento de los geles de almidón gelatinizados (6). La cristalización durante el envejecimiento ocurre solo en geles con un contenido de amilopectina entre 10 y 80% (6, 7).

La retrogradación es un fenómeno complejo y depende de varios factores, tales como la fuente y concentración de almidón, la temperatura de cocción y enfriamiento, el pH y la presencia de solutos (7, 8). La calorimetría y la difracción de rayos X se pueden utilizar para determinar la retrogradación debido a que hay un proceso de recristalización. El desarrollo de la estructura retrogradada puede monitorearse con calorimetría diferencial de barrido (CDB, en inglés DSC) por la magnitud de la endoterma de fusión de la amilopectina recristalizada, mientras que con la difracción de rayos X, la cristalinidad total de amilopectina y amilosa se sigue por la evolución del patrón B (6, 7, 9, 10). El proceso de recristalización de los geles de almidón se puede considerar que obedece a un mecanismo clásico de tres etapas parecido a la cristalización de polímeros sintéticos: nucleación, propagación o crecimiento del cristal, y maduración (7).

El desarrollo de la estructura en geles de almidón en corto tiempo está sujeto a la gelación de la amilosa; este proceso se considera como una separación en una fase rica de este polímero dispersa en una

fase rica en solvente (8). Esto trae como consecuencia el aumento de la concentración local de amilosa y provoca asociaciones entre las cadenas moleculares (7). Los cristales de amilosa formados en el gel contienen largas secuencias helicoidales y se funden a altas temperaturas (8).

El desarrollo de la cristalización del almidón al cabo de un tiempo prolongado se atribuye a la fracción de amilopectina y puede ser reversible calentando a 100 °C (6, 11). La endoterma de un gel retrogradado, observado en el intervalo de temperatura de 40-100 °C se refiere a la endoterma de fusión de la amilopectina recristalizada (12). La amilosa retrogradada exhibe una temperatura de fusión alrededor de 160 °C (10).

Durante el almacenamiento de geles de almidón, las cadenas cortas de amilopectina forman dobles hélices que vuelven a ordenarse en agregaciones semicristalinas. El tamaño de estos dominios cristalinos es más pequeño comparado con el del almidón nativo, y probablemente limitado a las ramificaciones de una cadena principal. La estructura super-helicoidal presente en el almidón nativo no se recobra de nuevo durante la retrogradación (13).

Algunos trabajos han estudiado la retrogradación del almidón de yuca. El efecto de la modificación ácida de almidones de tapioca (yuca) sobre su estabilidad en la congelación fue investigado por Atichokudomchai y cols. (12), y encontraron que el incremento en el tiempo de hidrólisis ácida de los almidones podría haber aumentado la proporción de cadenas cortas de amilosa y amilopectina, lo cual fue adecuado para la formación de dobles hélices, provocando una mayor velocidad de retrogradación del

gel. Abera y Rakshit (2) evaluaron la retrogradación de pastas de almidones de yuca enfriadas y almacenadas a 4 °C por 7 días, y reportaron que los almidones provenientes de “chips” secos tuvieron una mayor entalpía de retrogradación que los almidones procedentes de raíces frescas. Charles y cols. (14) compararon las propiedades reológicas dinámicas de geles de almidón de yuca de diferentes cultivares y concluyeron que el enfriamiento de los geles de almidón contribuyó a la resistencia al corte y a un mayor módulo de elasticidad. La influencia del xiloglucano en la retrogradación del almidón de tapioca fue estudiado por Temsiriponga y cols. (15), quienes sugirieron que el xiloglucano forma una fase líquida continua en una suspensión de almidón, impartiendo una mejor estabilidad mecánica durante el almacenamiento pero acelerando el reordenamiento de los polisacáridos del almidón. A pesar de las investigaciones realizadas sobre retrogradación de almidón de yuca, no hay reportes en la literatura sobre la retrogradación del almidón en el parénquima precocido y reposado a baja temperatura.

El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de los tratamientos de cocción de las raíces de yuca y la temperatura en el periodo de reposo del parénquima precocido sobre la retrogradación del almidón en la harina. El conocimiento generado en este estudio será útil para la aplicación tecnológica de harinas de yuca precocidas en el procesamiento de productos con alto valor agregado.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de la muestra

Raíces de yuca variedad Valencia (CR-30) importadas de Costa Rica y com-

pradas en un supermercado local (Massy, Francia) fueron utilizadas en esta experimentación. Las raíces se pelaron manualmente y se cortaron en trozos cilíndricos (10 cm de alto). Lotes de 0,8 kg de trozos de yuca se cocinaron por 15 min mediante dos métodos de cocción: cocción en vapor utilizando un equipo de escaldado (Hydrolock, ACB, Nantes, Francia) a una presión de vapor de 15 psi y cocción en agua a ebullición en una marmita. Después de la etapa de cocción, algunos trozos se cortaron en rodajas pequeñas y se secaron inmediatamente a 50 °C en un secador de bandejas (Mellert UE/BE, GmbH+Co KG, Schwabach, Germany) hasta un contenido de humedad final de 7-10% (b.h.), mientras que otros trozos se almacenaron a 5 °C o a -20 °C por 24 h, después se cortaron en tajadas pequeñas y se secaron a 50 °C en el mismo secador de bandejas. Los materiales secos se trituraron en un molino de laboratorio (A10, Janke & Kunkel GmbH+Co KG, Ika-Werk, Staufen, Germany) y las fracciones fueron separadas utilizando un equipo de tamizado (Fritsch analysette SPARTAN, Obertein, Germany). El contenido de humedad de las harinas se determinó secando 1 g de harina en un horno (M. Chopin & Cia, Boulogne, France) a 130 °C por 4 h.

Determinación de la capacidad de formación de complejo con yodo

El complejo de amilosa con yodo produce un color azul; su intensidad indica el nivel de amilosa libre en una solución de almidón soluble (16, 17). El índice del valor azul (IVA) se determinó por el método adaptado de Lamberti y cols. (4). Una muestra (5 g, b.h.) de harina de yuca pre-

cocida se calentó en 200 ml de agua destilada a 60 ± 3 °C por 20 min. Después del proceso de extracción por calentamiento, la suspensión se filtró por gravedad. Luego, 0,2 ml de solución de I₂-KI (2 mg/ml I₂ + 20 mg/ml KI) y 45 ml de agua destilada se adicionaron a 5 ml del filtrado. La absorbancia se determinó en cubetas de 2,5 ml con un espectrofotómetro Cary100 Scan UV (Varian Inc., Paso Alto, Ca., USA) a 635 nm, frente al valor del blanco (1 ml de solución de I₂-KI y 49 ml de agua destilada). Las medidas fueron realizadas por triplicado. El IVA se calculó con base en el peso neto de 1 g de muestra inicial seca como se indica en la ecuación [1]:

$$IVA = \frac{A_{635}}{w \cdot dm} \cdot \frac{V_1}{V_2} \quad [1]$$

donde IVA es el índice del valor azul, A_{635} es la absorbancia a 635 nm de longitud de onda, w es el peso de la muestra (g), dm es la materia seca de la muestra (g/100 g), V_1 es el volumen de la dilución (200 ml) y V_2 es el volumen del filtrado (5 ml).

Medidas de calorimetría diferencial de barrido (CDB)

Las transiciones térmicas en harinas de yuca nativa se monitorearon utilizando un calorímetro Perkin-Elmer DSC-7 (Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Conn., USA). La calibración fue realizada utilizando indio (In), y como referencia se empleó un recipiente de aluminio vacío. Las muestras de harina de yuca (aprox. 11 mg) se pesaron cuidadosamente en recipientes de DSC de aluminio, y se les adicionó agua en relación 1:2 harina/agua. Los recipientes fueron sellados herméticamente y se dejaron en reposo por 30 min antes de cada análisis. Las muestras se calentaron de 20 °C a 130 °C a una velocidad de ca-

lentamiento de 10 °C/min y se enfriaron a 20 °C a una velocidad de enfriamiento de 50 °C/min (18, 19). Un segundo barrido de 20 °C a 130 °C se efectuó inmediatamente después para determinar la línea base (20). Las muestras de harinas de yuca precocidas para los estudios de retrogradación fueron evaluadas en las mismas condiciones previamente expuestas.

Cada endoterma de CDB se caracterizó por medio de la temperatura inicial (T_o), la temperatura máxima de pico (T_p), la temperatura final (T_f), el intervalo de fusión ($\Delta T = T_f - T_o$), y el cambio de la entalpía de fusión (ΔH). Además, el porcentaje de retrogradación se calculó como se muestra en la ecuación [2] (21, 22). Las muestras fueron analizadas por triplicado.

$$\%R = \frac{\Delta H_R}{\Delta H} * 100 \quad [2]$$

donde $\%R$ es el porcentaje de retrogradación, ΔH_R es la entalpía de fusión de los cristales retrogradados del almidón gelatinizado en las harinas precocidas y ΔH es la entalpía de gelatinización del almidón en la harina nativa.

Difracción de rayos X

Los difractogramas de las muestras de harina se obtuvieron utilizando un difractómetro Bruker D5005 (Bruker AXS, UK) de ángulo ancho equipado con una fuente de cobre operado a 40 kV y 50 mA produciendo una radiación de CuK α con 1.54Å de longitud de onda. Las muestras de harina se almacenaron en un contenedor sobre una solución saturada de NaCl (75% H. R.) a 5 °C durante dos semanas con el fin de garantizar contenidos de humedad similares. El espectro de rayos X se registró por 2θ en un intervalo de 4° y 34° con

pasos de 0.05° (1 s de exposición) (23). Los niveles de cristalinidad en los gránulos de almidón se calcularon por la integración de las áreas relativas de los picos cristalinos. Cada muestra se midió una sola vez.

Comportamiento de empastamiento

El comportamiento de empastamiento se estudió utilizando un viscoamilógrafo RVA serie 4 (Newport Scientific, NSW, Australia). Una muestra de harina (3,44 g, b.s.) se mezcló con 25 g de agua destilada para obtener, después de la corrección original del contenido de humedad de las harinas, una concentración de 10 g/kg. El perfil de tiempo-temperatura empleado fue el siguiente: el sistema se sostuvo a 25 °C por 5 min, luego se calentó de 25 °C a 95 °C con una velocidad de 14 °C/min, posteriormente se mantuvo a 95 °C por 4 min; la muestra se enfrió a 25 °C en 5 min, seguido por un periodo de 2

min en el que la temperatura se mantuvo a 25 °C (2, 23, 24). Cinco parámetros característicos se midieron de la curva de empastamiento: temperatura de empastamiento (Tgel) es la temperatura en la que se inicia el aumento en la viscosidad de la suspensión; viscosidad máxima (P) es la viscosidad aparente máxima obtenida durante la elevación a 95 °C; estabilidad de la viscosidad (P-H) es la diferencia entre la viscosidad máxima (P) y la viscosidad más baja a 95 °C (H); asentamiento (C-H) es la diferencia entre la viscosidad aparente a 50 °C (C) y la viscosidad más baja a 95 °C (H) (25).

Análisis estadístico

En este estudio se utilizó un diseño factorial de 2x3 con los siguientes factores: método de cocción (vapor y agua a ebullición) y condición del periodo de reposo (sin reposo, con reposo a 5 °C y a -20 °C). El análisis de varianza (ANOVA) se

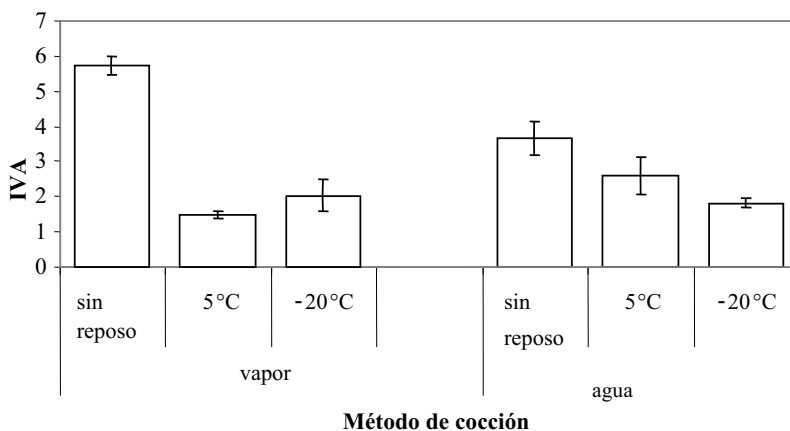


Figura 1. Índice del valor azul (IVA) de harinas de parénquima de yuca cocinado con dos tratamientos de cocción (vapor y agua), sin periodo de reposo y con periodo de reposo a dos temperaturas (5 °C y -20 °C) por 24 h.

empleó para determinar las diferencias entre tratamientos a un nivel de significancia de 5%. El análisis estadístico se llevó a cabo utilizando el programa Design Expert 6.0 (Stat-Ease Inc., Minneapolis, USA).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cambios en la capacidad de formación del complejo con yodo

La caracterización de almidón libre (amilosa) en harina de yuca precocida por el índice del valor azul (IVA) se presenta en la Figura 1. El método de cocción de las raíces de yuca y la temperatura en el periodo de reposo del parénquima precocido no afectaron considerablemente el valor de IVA. Sin embargo, hay diferencias significativas entre las harinas de parénquima cocinado; con y sin periodo de almacenamiento. La harina proveniente de parénquima cocinado con periodo de reposo tuvo valores de IVA más bajos que la obtenida sin reposo después de la cocción. Lo anterior sugiere que el almacenamiento a baja temperatura de parénquima de yuca cocinado reduce el contenido de almidón libre, por la agregación de amilosa como un resultado de la retrogradación del almidón (26).

En el caso de la elaboración de puré de papa, ya se ha observado que procesos de congelación y descongelación disminuyen sustancialmente el índice del valor azul (IVA) del puré, lo cual se interpretó como retrogradación (3). Lamberti y cols. (4) encontraron que el IVA de puré de papa decrece durante un periodo de 6 h, esto confirmó la fuerte tendencia de agregación de la amilosa. Una disminución rápida de la amilosa soluble en papa cocina-

da y almacenada a 4 °C por 8 h, fue el resultado de la agregación de la fracción de amilosa lineal en complejos insolubles (27).

Análisis térmico

La calorimetría diferencial de barrido (CDB) es una técnica utilizada para medir la energía absorbida o liberada por una muestra cuando ocurre una transición de fase (28). En el caso del almidón retrogradado, la cantidad de energía absorbida durante la fusión de la amilopectina recristalizada y la temperatura, en la cual ocurre este cambio, puede medirse por CDB (29). Los termogramas obtenidos

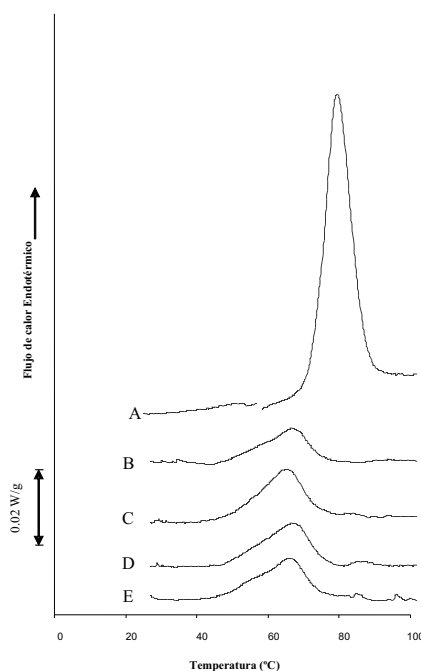


Figura 2. Termogramas de DSC de harina de yuca nativa (a), harina de parénquima cocinado en agua a ebullición y almacenado a 5 °C (B) y a -20 °C (C), harina de parénquima cocinado en vapor y almacenado a 5 °C (D), y a -20 °C (E).

Tabla 1. Características térmicas de harinas nativas y tratadas^{a,b}

Muestra		T _o (°C) ^e	T _p (°C)	T _f (°C) ^e	ΔT (°C) ^e	ΔH ^{c,d} (J/g)	R (%) ^f
Harina de yuca nativa		71,4±0,4	77,6±0,1	85,1±0,3	13,7±0,7	13,8±0,1	-----
Harina del tratamiento con vapor	Sin periodo de reposo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Periodo de reposo a 5 °C	50,5±1,3	64,6±0,8	72,3±1,2	21,7±2,5	3,6±0,1	26,5±1,2
	Periodo de reposo a -20 °C	51,9±2,4	64,1±1,3	72,3±1,1	20,4±1,7	3,0±0,2	21,8±1,4
Harina del tratamiento con agua a ebullición	Sin periodo de reposo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Periodo de reposo a 5 °C	49,8±3,0	64,7±0,8	73,8±1,3	20,8±5,0	2,5±0,5	18,0±2,2
	Periodo de reposo a -20 °C	53,9±3,6	64,5±0,6	73,2±0,9	19,3±3,5	2,9±0,6	21,2±4,2

^a Media de al menos tres réplicas ± desviación estándar^b Relación harina:agua, 1:2^c Entalpía de gelatinización (J/g materia seca)^d Entalpía de fusión de amilopectina recristalizada (J/g materia seca)^e T_o = Tinicio, T_p = Tpico, T_f = Tfinal, ΔT = T_f - T_o^f R(%): Porcentaje de retrogradación

n.d.: no detectable

para harinas de yucas nativas y tratadas se muestran en la Figura 2 y los correspondientes parámetros calorimétricos se resumen en la Tabla 1.

Las temperaturas de transición térmica de los almidones de las harinas de yuca precocidas y con un periodo de almacenamiento a baja temperatura fueron apreciablemente menores que la temperatura de gelatinización del almidón en la harina de yuca nativa. Cuando el almidón se gelatiniza y almacena a baja temperatura, las moléculas de almidón se reasocian, pero con una forma estructural y molecular más débil que en las mo-

léculas nativas (30). Esto se manifiesta en menores valores de T_o, T_p y T_f cuando se compara con el almidón nativo gelatinizado (31). Por otra parte, el método de cocción y la temperatura en el período de reposo del parénquima de yuca no influyeron significativamente en los valores de T_o, T_p y T_f.

El rango de temperatura de fusión (ΔT) de la harina precocida de yuca con un tratamiento de almacenamiento a baja temperatura fue mayor que el de harina de yuca nativa; sin embargo, los valores de ΔT no fueron significativamente afectados por el tipo de cocción y la tempera-

tura en el periodo de reposo. El ΔT se podría utilizar como un índice de la calidad y heterogeneidad de la amilopectina recristalizada. Así, un valor amplio de ΔT podría implicar una gran cantidad de cristales de estabilidad variable; por otro lado, un rango limitado podría sugerir cristales de una calidad homogénea y con una estabilidad similar (32). Por consiguiente, los ΔT más extensos (19 °C – 21 °C) se obtuvieron para harinas de yuca precocidas con un tratamiento de almacenamiento, lo cual indica que una mezcla heterogénea de cristales de amilopectina puede haberse formado durante el periodo de reposo a baja temperatura del parénquima cocinado.

La entalpía de fusión de cristales retrogradados (ΔH_R) de la harina de yuca precocida con un periodo de almacenamiento fue mucho menor comparada con la ental-

pía de gelatinización del almidón en la harina de yuca nativa. Esto significa que la energía requerida para fragmentar las asociaciones intermoleculares de almidón recristalizado fue menor que la energía necesaria para gelatinizar el almidón en la harina nativa (31). Además, no hubo diferencias apreciables entre el método de cocción y la temperatura en el periodo de reposo en esta propiedad; a pesar de no presentarse diferencias significativas, se puede resaltar que los valores de ΔH_R y el porcentaje de retrogradación (%R) para harina de parénquima cocinado en vapor y almacenado a 5 °C fueron mayores que los observados para harina elaborada a partir de parénquima cocinado en agua a ebullición y almacenado a la misma temperatura. De hecho, la harina del tratamiento de cocción en vapor tuvo menor IVA comparado con la harina del tratamiento de cocción en agua a ebullición. La

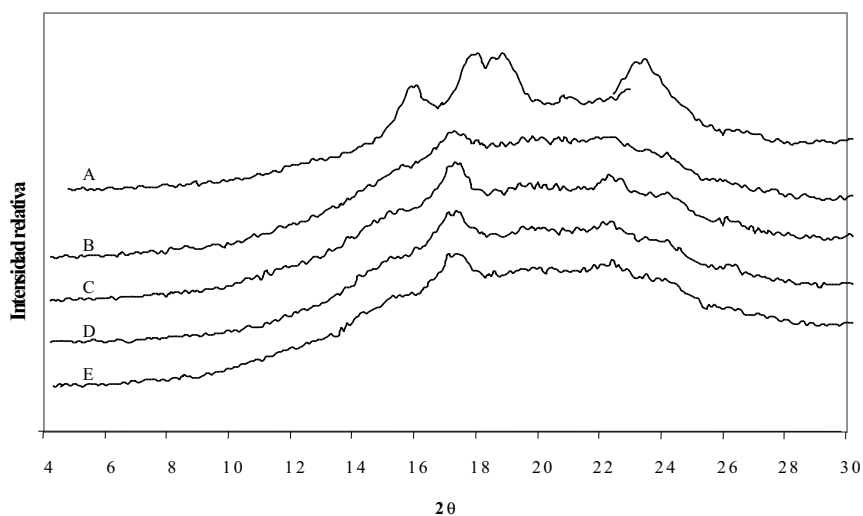


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X ($\text{CuK}\alpha$) de almidón en harina de yuca nativa (A), en harina de parénquima cocinado en agua a ebullición y almacenado a 5 °C (B), y a -20 °C, en harina de parénquima cocinado en vapor y almacenado a 5 °C (D), y a -20 °C (E).

ausencia de características térmicas alrededor de 60 °C para harinas de yuca cocinadas sin tratamiento de reposo indica que no ocurrió recristalización de la amilopectina (ver Tabla 1).

Medidas de difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X y la cristalinidad correspondiente observada para los almidones en las harinas nativas y tratadas se muestran en la Figura 3 y la Tabla 2, respectivamente. La harina de yuca nativa presentó un patrón típico de almidón tipo A con fuertes picos a 2θ cercanos a 15,3°, 17,3°, 18° y 23,3°, como se ha observado en estudios previos (33 - 37). El valor de cristalinidad del almidón en la harina nativa fue de 17,5%, y está de acuerdo con el reportado por Asaoka y cols. (34), pero fue levemente mayor que el reportado por Moorthy (37) y mucho menor (38%) que el reportado por Zobel (38), lo cual pudo deberse a las diferencias en el método experimental. En el presente estudio los resultados se analizaron sobre un rango angular de 4° a 34°.

El principal componente cristalino en el gránulo de almidón nativo es la amilopectina, mientras que tanto la amilosa

como la amilopectina están involucradas en la reasociación molecular durante el envejecimiento de los geles de almidón (7). El almidón retrogradado tiene un patrón de difracción parecido al “tipo B” y este es acompañado por un gran incremento en la rigidez y la separación de fases entre el polímero y el solvente (sinéresis) (7, 11, 39, 40). Como se muestra en la Figura 3, los difractogramas de rayos X de harinas tratadas tienen un pico sobresaliente a 2θ cercano a 17°, siendo similar a un patrón tipo B. Así, el patrón de difracción de estas harinas implica que se formaron nuevos cristales durante el periodo de almacenamiento a baja temperatura. La harina con el tratamiento de cocción en vapor y el periodo de reposo a 5 °C tuvo la mayor cristalinidad comparada con la del tratamiento de cocción en agua a ebullición y el periodo de almacenamiento a la misma temperatura.

El contenido de agua conjuntamente con la temperatura de almacenamiento son factores muy importantes debido a que controlan la velocidad y el porcentaje de retrogradación (6, 29). Slade y Levine (41) han destacado el papel del agua como un plastificante y la importancia de la temperatura de transición vítrea en el

Tabla 2. Cristalinidad de almidón en las harinas de yucas nativas y tratadas.

Muestra		Cristalinidad (%)
Harina de yuca nativa		17,5
Harina del tratamiento con vapor	Periodo de reposo a 5 °C	4,4
	Periodo de reposo a -20 °C	3,2
Harina del tratamiento con agua	Periodo de reposo a 5 °C	2,7
	Periodo de reposo a -20 °C	3,6

procesamiento de los alimentos. Para explicar este fenómeno tomaron como ejemplo el enfriamiento rápido de un polímero fundido que se recristaliza; si la temperatura de enfriamiento cae por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g), entonces el material se vuelve "vítreo"; esto quiere decir que el movimiento molecular es tan bajo que la cristalización no ocurre en un periodo de tiempo finito. Sin embargo, por encima de la T_g y por debajo de la temperatura de fusión de los cristales (T_m), el material es "gomoso" y hay suficiente movimiento del polímero, lo cual permite la cristalización (8, 41).

En el caso de las harinas cocinadas cuyo parénquima fue almacenado a $5\text{ }^\circ\text{C}$, los valores del porcentaje de retrogradación ($\%R$) y de cristalinidad fueron mayores para el tratamiento de cocción en vapor que los reportados para el tratamiento de cocción en agua a ebullición. La retrogradación de los geles de almidón depende solamente del contenido de agua presente durante el envejecimiento, y no de la cantidad de agua empleada en la gelatinización (42). Los trozos de parénquima de yuca, cuyo contenido de humedad fue de $61 \pm 1,6\%$, incrementaron su peso después de la etapa de cocción debido a la absorción de agua. El incremento después de la cocción en agua a ebullición fue de 5-8%, mientras que después de la cocción en vapor estuvo en un rango de 1-3%. La velocidad de recristalización del almidón se reduce con el incremento en la humedad por encima de 50%, presumiblemente debido a la dilución de los componentes cristalizables en la matriz de almidón gelatinizado (6, 43). Por esta razón, es posible interpretar los resultados en términos del contenido de agua dentro del parénquima

cocinado; el decrecimiento en la recristalización del almidón presente en el parénquima cocinado en agua a ebullición posiblemente es el resultado de la mayor cantidad de agua absorbida durante el tratamiento de cocción.

La temperatura de almacenamiento afecta considerablemente la retrogradación. La cristalización ocurre a mayor grado y velocidad a una baja temperatura de almacenamiento, si se encuentra por encima de la T_g . El almacenamiento a temperaturas de congelación por debajo de la T_g virtualmente inhibe la recristalización (44). El almacenamiento a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión (T_m) reduce la retrogradación; de hecho, a temperaturas de refrigeración se promueve la formación de cristalitas menos perfectos pero a una mayor velocidad si se compara con el almacenamiento a temperatura ambiente (6, 7, 39).

Para la harina de yuca de parénquima cocinado y almacenado a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, los resultados de IVA, cristalinidad y porcentaje de retrogradación fueron similares para ambos tratamientos de cocción. Las harinas de yuca con un tratamiento de reposo a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ tuvieron valores de cristalinidad y $\%R$ levemente menores comparados con los valores obtenidos para las harinas de parénquima cocinado en vapor y con un periodo de reposo a $5\text{ }^\circ\text{C}$. Probablemente, la cámara de congelación utilizada en este trabajo presentó una velocidad de congelación lenta, lo cual determinó el porcentaje de retrogradación del almidón en el parénquima precocido y almacenado a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (45). Sin embargo, cuando la temperatura de almacenamiento descendió por debajo de la T_g , la retrogradación se inhibió, lo

cual se debe comprobar determinando el diagrama de estado del parénquima de yuca.

Análisis de perfil de empastamiento

Un método comúnmente utilizado para estudiar las propiedades del almidón es medir los cambios en la viscosidad durante el calentamiento programado de una suspensión acuosa de almidón (6, 29). Los perfiles de empastamiento de las harinas de yuca y sus correspondientes propiedades medidas por RVA se presentan en las Fig. 4, Fig. 5 y Tabla 3, respectivamente. Comparado con la harina nativa, las harinas tratadas presentaron menor viscosidad máxima, estabilidad y temperatura de empastamiento, mientras que mostraron un mayor tiempo para alcanzar la viscosidad máxima. La harina de yuca nativa exhibió un comportamiento de em-

pastamiento característico de almidones de tubérculos, con un rápido incremento en la viscosidad dentro de un angosto intervalo de temperatura y con una clara viscosidad máxima (46). Cuando los gránulos de almidón se calientan por encima de la temperatura de gelatinización en una suspensión acuosa absorben gran cantidad de agua y la viscosidad se incrementa. La temperatura de inicio de este aumento en la viscosidad puede considerarse como el punto en el cual comienza la gelatinización. La temperatura de empastamiento nos da un indicio de la temperatura mínima requerida para cocinar suspensiones de almidón (47). La temperatura de empastamiento de la harina de yuca nativa fue mayor que la temperatura de inicio de la gelatinización obtenida por el método de CDB. Estas diferencias fueron consistentes con datos reportados en otro estudio (19).

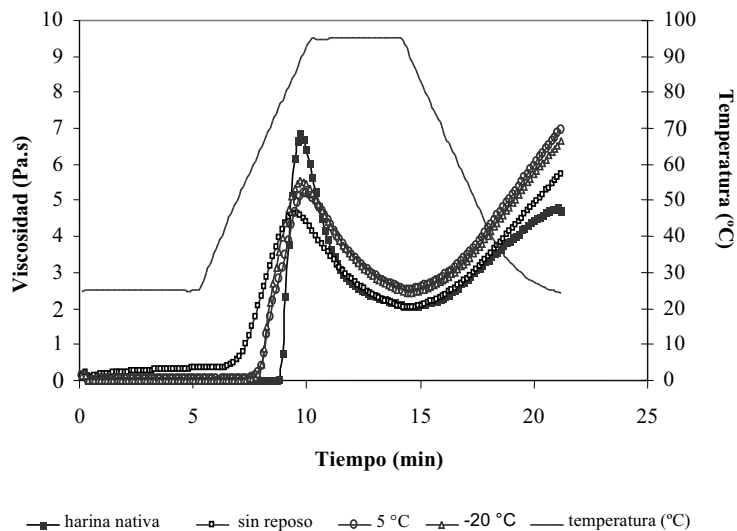


Figura 4. Perfil de empastamiento de harina de yuca nativa y harinas de yuca cocinadas en vapor sin periodo de reposo, con periodo de reposo a 5 °C y a -20 °C por 24 h.

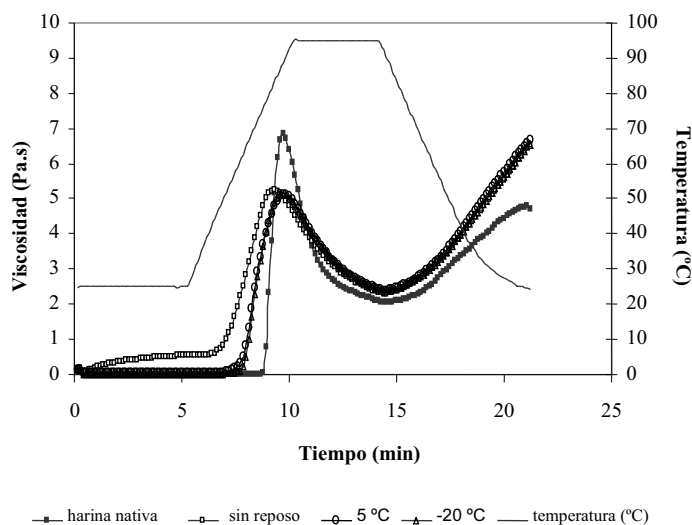


Figura 5. Perfil de empastamiento de harina de yuca nativa y harinas de yuca cocinadas en agua a ebullición sin periodo de reposo, con periodo de reposo a 5 °C y a -20 °C por 24 h.

Los valores de asentamiento han sido utilizados como un indicador de la tendencia de retrogradación del almidón (25, 29). Sin embargo, no se encontraron diferencias significativas entre la harina nativa y las harinas tratadas; por esta razón, este parámetro no se tomó en cuenta para la determinación de la retrogradación del almidón en este estudio. La viscosidad máxima y la estabilidad no tuvieron tampoco diferencias considerables entre tratamientos.

En el caso del tratamiento sin periodo de almacenamiento, la temperatura de empastamiento para harina proveniente de parénquima cocinado en agua a ebullición fue significativamente mayor que la reportada para harinas con tratamiento de cocción en vapor. Adicionalmente, se presentaron diferencias reveladoras entre harinas de parénquima cocinado con

y sin tratamiento de reposo, estas últimas tuvieron una mayor temperatura de empastamiento. Los resultados previos sugirieron que las harinas sin reposo desarrollaron viscosidad a 25 °C comparadas con las harinas que tuvieron un tratamiento de reposo; probablemente el alto nivel de amilosa libre (Figura 1) y la falta de almidón retrogradado (Tabla 1) causaron este comportamiento.

Las harinas de yuca cocinadas sin un tratamiento de reposo desarrollan viscosidad en agua a baja temperatura (ver Figuras 4 y 5). Además, estas harinas tuvieron la mayor cantidad de amilosa soluble como se indica en los valores de IVA (Figura 1). Estos resultados confirman que existen fuerzas asociativas débiles en las suspensiones de estas harinas, las cuales facilitaron la penetración de agua en las zonas amorfas liberando amilosa del gránulo (48). Por otra

Tabla 3. Características de empastamiento de harinas de yuca nativas y tratadas^a

Muestra		Tgel (°C)	Viscosidad máxima (Pa.s)	Estabilidad (Pa.s)	Asentamiento (Pa.s)
Harina de yuca nativa		77,7±0,0	6,8±0,0	4,8±0,0	1,0±0,0
Harina del tratamiento con vapor	Sin periodo de reposo	57,8±1,1	4,6±0,6	2,6±0,4	1,0±0,1
	Periodo de reposo a 5 °C	66,5±0,0	5,2±0,3	2,6±0,2	1,2±0,0
	Periodo de reposo a -20 °C	66,8±1,4	5,5±0,7	3,1±0,4	1,1±0,0
Harina del tratamiento con agua	Sin periodo de reposo	54,7±2,1	5,3±0,2	3,0±0,3	1,2±0,1
	Periodo de reposo a 5 °C	64,6±1,9	5,1±0,4	2,7±0,3	1,2±0,1
	Periodo de reposo a -20 °C	66,5±0,0	5,2±0,9	2,7±0,7	1,1±0,1

^a Media de al menos tres réplicas ± desviación estándar.

parte, las harinas de yuca cocinadas del tratamiento con reposo no presentaron viscosidad a 25 °C como se muestra en los perfiles de empastamiento, lo cual puede ser debido a la agregación de la amilosa y la retrogradación del almidón durante el periodo de almacenamiento.

CONCLUSIÓN

Los resultados de CDB, IVA y cristalinidad confirmaron que la retrogradación del almidón ocurrió en el parénquima tratado de acuerdo con las condiciones propuestas en este estudio. Los tratamientos con un periodo de reposo tanto a 5 °C como a -20 °C no presentaron diferencias significativas en los resultados de retrogradación de las harinas. En el periodo de almacenamiento a 5 °C, las harinas del tratamiento de cocción en vapor tuvieron mayor por-

centaje de retrogradación y cristalinidad, y menores valores de IVA comparado con las del tratamiento de cocción en agua a ebullición. Estos resultados indican que el contenido de agua del parénquima durante el envejecimiento a baja temperatura afectó el grado de retrogradación del almidón en las harinas. La mayor cantidad de agua absorbida durante la cocción en agua a ebullición redujo la recristalización del almidón posiblemente debido a la dilución del componente cristalizable. Las harinas del tratamiento con reposo a -20 °C no presentaron diferencias significativas entre los resultados del porcentaje de retrogradación, cristalinidad y IVA cuando se compararon ambos métodos de cocción.

Las harinas de yuca precocidas sin periodo de reposo presentaron los mayores valores de IVA, desarrollaron viscosidad

en agua a 25 °C y no evidenciaron ninguna endoterma de CDB alrededor de 60 °C. Estos resultados indican que estas harinas mostraron una fracción alta de amilosa soluble y no contenían amilopectina recristalizada.

AGRADECIMIENTOS

E. Rodríguez-Sandoval y A. Sandoval-Aldana agradecen a Colciencias por el crédito-beca "Apoyo a doctorados nacionales". También reconocen la ayuda ofrecida por Gerard Cuvelier y Perla Relkin del Laboratoire de Biophysique des Matériaux Alimentaires del ENSIA (Massy, Francia) para realizar esta investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Isamah, G. K. ATPase, peroxidase and lipoxygenase activity during post-harvest deterioration of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) root tubers. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2004. **54**: 319-323.
2. Abera, S.; Rakshit, S. K. Comparison of physicochemical and functional properties of cassava starch extracted from fresh root and dry chips. *Starch/Stärke*. 2003. **55**: 287-296.
3. Oraikul, B.; Packer, G. J. K.; Hadziyev, D. Starch and pectin substances as affected by a freeze-thaw granule process. *J. of Food Sci.* 1974. **39**: 358-364.
4. Lamberti, M.; Geiselmann, A.; Conde-Petit, B.; Escher, F. Starch transformation and structure development in production and reconstitution of potato flakes. *LWT-Food Science and Technology*. 2004. **37**: 417-427.
5. Atwell, W. A.; Hood, L. F.; Lineback, D. R.; Varriano-Marston, E.; Zobel, H. F. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena. *Cereal Foods World*. 1988. **33**(3): 306-311.
6. Eliasson, A. C.; Gudmundsson, M. Starch: physicochemical and functional aspects. En: Carbohydrates in food. Eliasson, A. C. (Editor). New York: Marcel Dekker Inc. 1996, pp. 431-503.
7. Biliaderis, C. G. Structures and phase transitions of starch polymers. En: Polysaccharide association structures in food. Walter, R. H. (Editor). New York: Marcel Dekker, Inc. 1998, pp. 57-168.
8. Morris, V. J. Starch gelation and retrogradation. *Trends in Food Science and Technology*. 1990. **1**: 2-6.
9. Miles, M. J.; Morris, V. J.; Orford, P. D.; Ring, S. G. The roles of amylose and amylopectin in gelation and retrogradation of starch. *Carbohydrate Research*. 1985. **135**: 271-281.
10. Russell, P. L. The ageing of gels from starches of different amylose/amylopectin content studied by differential scanning calorimetry. *J. of Cereal Sci.* 1987. **6**: 147-158.
11. Orford, P. D.; Ring, S. G.; Carroll, V.; Miles, M. J.; Morris, V. J. The effect of concentration and botanical source on the gelation and retrogradation of starch. *Journal of the*

- Science of Food and Agriculture*. 1987. **39**: 169-177.
12. Atichokudomchai, N.; Varavinit, S.; Chinachoti, P. A study of annealing and freeze-thaw stability of acid-modified tapioca starches by differential scanning calorimetry (DSC). *Starch/Stärke*. 2002. **54**: 343-349.
 13. Keetels, C. J. A. M.; Oostergetel, G. T.; van Vliet, T. Recrystallization of amylopectin in concentrated starch gels. *Carbohydrate Polymers*. 1996. **30**: 61-64.
 14. Charles, A. L.; Chang, Y. H.; Ko, W. C.; Sritroth, K.; Huang, T. C. Some physical and chemical properties of starch isolates of cassava genotypes. *Starch/Stärke*. 2004. **56**: 413-418.
 15. Temsiriponga, T.; Pongsawatmanit, R.; Ikeda, S.; Nishinari, K. Influence of xyloglucan on gelatinization and retrogradation of tapioca starch. *Food Hydrocolloids*. 2005. **19**: 1054-1063.
 16. Mondragón, M.; Bello-Pérez, L. A.; Agama-Acevedo, E.; Betancur-Ancona, D.; Peña, J. L. Effect of cooking time, steeping and lime concentration on starch gelatinization of corn during nixtamalization. *Starch/Stärke*. 2004. **56**: 248-253.
 17. Morrison, W. R.; Laignelet, B. An improved colorimetric procedure for determining apparent and total amylose in cereal and other starches. *J. of Cereal Sci.* 1983. **1**: 9-20.
 18. Moorthy, S. N.; Rickard, J. E.; Blanshard, J. M. V. Influence of gelatinization characteristics of cassava starch and flour on the textural properties of some food products. En: *Cassava flour and starch: Progress in research and development*. Dufour, D.; O'Brien, G. M.; Best, R. (Editores). Cali: CIAT, Colombia, 1996, pp. 150-154.
 19. Pérez, E. E.; Breene, W. M.; Bannassey, Y. A. Variations in the gelatinization profiles of cassava, sagu and arrowroot native starches as measured with different thermal and mechanical methods. *Starch/Stärke*. 1998. **50**(2-3): 70-72.
 20. Roulet, P.; MacInnes, W. M.; Würsch, P.; Sánchez, R. M.; Raemy, A. A comparative study of the retrogradation kinetics of gelatinized wheat starch in gel and powder form using X-ray, differential scanning calorimetry and dynamic mechanical analysis. *Food Hydrocolloids*. 1988. **2**(5): 381-396.
 21. Baker, L. A.; Rayas-Duarte, P. Retrogradation of amaranth starch at different storage temperatures and the effect of salt and sugars. *Cereal Chemistry*. 1998. **75**(3): 308-314.
 22. Vandeputte, G. E.; Vermeylen, R.; Geeroms, J.; Delcour, J. A. Rice starches. III. Structural aspects provide insight in amylopectin retrogradation properties and gel texture. *Journal of Cereal Science*. 2003. **38**: 61-68.
 23. Farhat, I. A.; Oguntona, T.; Neale, R. J. Characterisation of starches from west african yams. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 1999. **79**: 2105-2112.

24. Shi, X.; BeMiller, J. N. Effects of food gums on viscosities of starch suspensions during pasting. *Carbohydrate Polymers*. 2002. **50**: 7-18.
25. Dengate, H. N. Swelling, pasting and gelling of wheat starch. En: *Advances in cereal science and technology*. Pomeranz, Y. (Editor). St. Paul, Minnesota: AACC, 1984, pp. 49-82.
26. Collison, R. Starch retrogradation. En: *Starch and its derivatives*. Radley J. A. (Editor). London: Chapman & Hall, 1968, pp. 198-202.
27. Jankowski, T. Influence of starch retrogradation on the texture of cooked potato tuber. *International Journal of Food Science and Technology*. 1992. **27**: 637-642.
28. Sandoval-Aldana, A.; Rodríguez-Sandoval, E.; Fernández-Quintero, A. Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización de las modificaciones del almidón. *Revista DYNA*. 2005. **72** (146): 45-53.
29. Karim, A. A.; Norziah, M. H.; Seow, C. C. Methods for the study of starch retrogradation. *Food Chemistry*. 2000. **71**: 9-36.
30. White, P. J.; Abbas, I. R.; Johnson, L. A. Freeze-thaw stability and refrigerated-storage retrogradation of starches. *Starch/Stärke*. 1989. **41**(5): 176-180.
31. Grant, L. A. Effects of starch isolation, drying, and grinding techniques on its gelatinization and retrogradation properties. *Cereal Chemistry*. 1998. **75**(5): 590-594.
32. Fredriksson, H.; Silverio, J.; Andersson, R.; Eliasson, A. C.; Aman, P. The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. *Carbohydrate Polymers*. 1998. **35**: 119-134.
33. Abraham, T. E. Stabilization of paste viscosity of cassava starch by heat moisture treatment. *Starch/Stärke*. 1993. **45**(4): 131-135.
34. Asaoka, M.; Blanshard J. M. V.; Rickard, J. E. Seasonal effects on the physico-chemical properties of starch from four cultivars of cassava. *Starch/Stärke*. 1991. **43**(12): 455-459.
35. Atichokudomchai, N.; Varavinit, S.; Chinachoti, P. Gelatinization transitions of acid-modified tapioca starches by differential scanning calorimetry (DSC). *Starch/Stärke*. 2002. **54**: 296-302.
36. Matos-Segura, M. E.; Pérez-Sira, E. E. Characterization of native and modified cassava starches by scanning electron microscopy and X-ray diffraction techniques. *Cereal Foods World*. 2003. **48**(2): 78-81.
37. Moorthy, S. N. Tuber crop starches. Kurup, G. T. (Editor). Kerala, India: Central Tuber Crops Research Institute, 1994, p. 40.
38. Zobel, H. F. Molecules to granules: A comprehensive starch review. *Starch/Stärke*. 1988. **40**(2): 44-50.

39. Durrani, C. M.; Donald, A. M. Physical characterisation of amylopectin gels. *Polymer Gels and Networks*. 1995. **3**: 1-27.
40. Imberty, A.; Buléon, A.; Tran, V.; Pérez, S. Recent advances in knowledge of starch structure. *Starch/Stärke*. 1991. **43**(10): 375-384.
41. Slade, L.; Levine, H. Water relationships in starch transitions. *Carbohydrate Polymers*. 1993. **21**: 105-131.
42. Zeleznak, K. J.; Hoseney, R. C. The role of water in the retrogradation of wheat starch gels and bread crumb. *Cereal Chemistry*. 1986. **63**(5): 407-411.
43. Slade, L.; Levine, H. Structural stability of intermediate moisture foods. A new understanding? En: Food Structure - Its creation and evaluation. Blanshard J. M. V. y Mitchell, J. R. (Editores). London: Butterworths, 1988, pp. 115-147.
44. Colwell, K. H.; Axford, W. E.; Chamberlain, N.; Elton, G. A. H. Effect of storage temperature on the ageing of concentrated wheat starch gels. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 1969. **20**: 550-555.
45. Navarro, A. S.; Martino, M. N.; Zaritzky, N. E. Viscoelastic properties of frozen starch-triglycerides systems. *Journal of Food Engineering*. 1997. **34**: 411-427.
46. Lewandowicz, G.; Fornal, J.; Walkowski, A. Effect of microwave radiation on physico-chemical properties and structure of potato and tapioca starches. *Carbohydrate Polymers*. 1997. **34**: 213-220.
47. Pongsawatmanit, R.; Thanasukarn, P. Y.; Ikeda, S. Effect of sucrose on RVA viscosity parameters, water activity and freezable water fraction of cassava starch suspensions. *Science Asia*. 2002. **28**: 129-134.
48. Gomes, A. M. M.; da Silva, E. M.; Ricardo, N. M. P. S. Effects of annealing on the physicochemical properties of fermented cassava starch (polvilho azedo). *Carbohydrate Polymers*. 2005. **60**: 1-6.