

# DIFERENCIAS ESTRUCTURALES Y REOLÓGICAS ENTRE ALMIDONES DE FRUTAS Y CEREALES

## STRUCTURAL AND RHEOLOGICAL DIFFERENCES BETWEEN FRUIT AND CEREAL STARCHES

M. Guadalupe Casarrubias-Castillo, Guadalupe Méndez-Montealvo\*, S. Leticia Rodríguez-Ambriz,  
M. María Sánchez-Rivera, L. Arturo Bello-Pérez

Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del Instituto Politécnico Nacional. Km 8.5, Carretera Yautepec-Jojutla, Colonia San Isidro, apartado postal 24. 62731, Yautepec, Morelos, México. (cmendez@ipn.mx).

### RESUMEN

Los almidones se usan con varios fines en la industria según sus propiedades funcionales, las cuales son influenciadas por su organización estructural. El objetivo de este estudio fue evaluar las características morfológicas, fisicoquímicas y reológicas de almidones de cereales (maíz y cebada; *Zea mays* L. y *Hordeum vulgare* L.) y frutas (plátano y mango; *Musa paradisiaca* y *Mangifera indica*). Los gránulos del almidón de maíz eran esféricos, ovales y poligonales, entre 5 y 20  $\mu\text{m}$ ; los de cebada eran esféricos, entre 2 y 5  $\mu\text{m}$  y ovales entre 15 y 25  $\mu\text{m}$ ; los de mango eran esféricos o de domo y punta, entre 5 y 12  $\mu\text{m}$ ; los de plátano eran alargados, con longitud promedio de 40 a 45  $\mu\text{m}$ . El patrón de difracción de rayos X de los almidones de los cereales fue tipo A- y el de los frutos tipo C-. Éstos alcanzaron perfiles de formación de pasta mayores e índices de consistencia mayores que los de cereales; todos mostraron un comportamiento no-Newtoniano. En sus geles, el nivel de reorganización de los almidones no dependió de su fuente, sino de su estructura. La temperatura de pico y entalpía de gelatinización se relacionaron directamente con el tamaño de los gránulos. Sin embargo, su porcentaje de retrogradación fue independiente del tamaño de gránulo y del patrón de difracción de rayos X. Por tanto, la organización de los cristales dependió de la conformación de las dobles hélices de la amilopectina. Se concluye que el uso de los almidones depende de su organización estructural que le confiere características independientes de la fuente.

**Palabras clave:** almidón, formación de pastas, gel, rayos X.

### ABSTRACT

Starches are used for several purposes in industry depending on their functional properties, which are affected by their structural organization. The objective of this study was to evaluate the morphological, physicochemical and rheological characteristics of cereals (maize, *Zea mays* L., and barley, *Hordeum vulgare* L.) and fruits (banana, *Musa paradisiaca*, and mango, *Mangifera indica*) starches. Maize starch granules were spherical, elliptical and polygonal, between 5 and 20  $\mu\text{m}$ ; those of barley were spherical between 2 and 5  $\mu\text{m}$  and oval, between 15 and 25  $\mu\text{m}$ ; those of mango starch were spherical or dome-shaped and split, with sizes between 5 and 12  $\mu\text{m}$ ; those of banana were long, with an average length of 40 to 45  $\mu\text{m}$ . The X-ray diffraction pattern of cereal starches was type A- and that of fruits was type C-. The latter had higher pasting profiles and higher indexes of consistency than cereal starches. All starches exhibited non-Newtonian behavior. In their gels, the level of reorganization of the starches was not dependent on their source, but on their structure. Peak temperature and enthalpy of gelatinization was directly related to granule size. Their percentage of retrogradation, however, was independent of granule size and of X-ray diffraction pattern. Therefore, crystal organization depended on the conformation of the double helices of amylopectin. It is concluded that the use of starches depends on their structural organization that confers certain characteristics, regardless of the source.

**Key words:** starch, pasting formation, gel, X-rays.

### INTRODUCTION

Starch modifies food texture and thus it is used in the industry as a thickener, colloidal stabilizer and adhesive. There are several methods to

\* Autor responsable ♦ Author for correspondence.  
Recibido: septiembre, 2011. Aprobado: julio, 2012.  
Publicado como ARTÍCULO en *Agrociencia* 46: 455-466. 2012.

## INTRODUCCIÓN

El almidón modifica la textura de los alimentos por lo que industrialmente se usa como espesante, estabilizador coloidal y adhesivo. Hay varios métodos para caracterizar el almidón y así seleccionar variedades o genotipos que presenten propiedades específicas. El tamaño del gránulo afecta la composición, propiedades reológicas y transiciones de fase producidas al calentar una dispersión de almidón (Kulp, 1973). Además, la pérdida del orden de los componentes del almidón, amilosa y amilopectina puede estar relacionada con cambios irreversibles en sus propiedades, como hinchamiento, formación de pasta y disolución (Biliaderis, 1991).

El viscoamilógrafo Brabender, el analizador rápido de viscosidad (ARV) y los viscosímetros rotacionales se usan para medir la viscosidad de las pastas de almidón (Wiesenborn *et al.*, 1994) y el reómetro para evaluar las propiedades viscoelásticas de los almidones (Hsu *et al.*, 2000). El estudio de la microestructura de las pastas-geles de almidón es necesario para entender la relación entre composición química y propiedades viscoelásticas características (Singh *et al.*, 2003). Aunque Bello-Pérez y Paredes López (2009), Bello-Pérez *et al.* (2010) y Rivas-González *et al.* (2008) analizaron aspectos morfológicos, fisicoquímicos y estructurales de diversos almidones, no se ha establecido la relación entre el origen y sus características para la formación de pastas o viscosidad. Por tanto el objetivo de este estudio fue evaluar la influencia del origen del almidón en sus características morfológicas, propiedades fisicoquímicas y reológicas que proviene de cereales o frutos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Aislamiento del almidón

El almidón de frutos de plátano (*Musa paradisiaca* L.) y mango (*Mangifera indica* Var. Tommy Atkins) inmaduros, adquiridos en el mercado de Cuautla Morelos, México, fue aislado en una planta piloto mediante el procedimiento propuesto por Flores-Gorosquera *et al.* (2004). El almidón de cebada (*Hordeum vulgare* L.) fue extraído con el procedimiento propuesto por Adkins y Greenwood (1966), y el de maíz (*Zea mays* L.) fue donado por Industrializadora de Maíz S.A. de C.V. (Guadalajara, Jalisco, México).

characterize starch in order to select varieties or genotypes that have specific properties. Granule size affects composition, rheological properties and phase transitions produced when starch dispersion is heating (Kulp, 1973). Moreover, loss of component order, of starch, amylose and amylopectin, might be related to irreversible changes in their properties, such as swelling, pasting formation and dissolution (Biliaderis, 1991).

The Brabender viscoamylograph, the rapid viscosity analyzer (RVA) and rotational viscometers are used to measure viscosity in starch pastes (Wiesenborn *et al.*, 1994), and the rheometer for assessing viscoelastic properties of starches (Hsu *et al.*, 2000). The study of paste-gel starch microstructure is necessary to understand the relationship between their chemical composition characteristics and viscoelastic properties (Singh *et al.*, 2003). Although Bello-Pérez and Paredes López (2009), Bello-Pérez *et al.* (2010) and Rivas-González *et al.* (2008) analyzed morphological, physicochemical and structural aspects of several starches, no relationship has been established between origin and characteristics for pasting formation or viscosity. Therefore, the objective of this study was to evaluate the influence of starch origin on their morphological characteristics and physicochemical and rheological properties of cereal and fruit starches.

## MATERIALS AND METHODS

### Starch isolation

The starch of immature banana (*Musa paradisiaca* L.) and mango (*Mangifera indica* Var. Tommy Atkins), acquired in the market of Cuautla, Morelos, México, was isolated in a pilot plant following the procedure proposed by Flores-Gorosquera *et al.* (2004). Starch from barley (*Hordeum vulgare* L.) was extracted with the procedure proposed by Adkins and Greenwood (1966), and maize starch (*Zea mays* L.) was donated by Industrializadora de Maíz S.A. de C.V. (Guadalajara, Jalisco, México).

### Electron scanning microscopy

Starch samples were dusted over double-sided adhesive copper tape fixed on an aluminum support of the electron scanning microscope (JEOL, model JSEM 35CX; Japan Electronic Optical Limited, Japan). The samples were covered with a 30 nm layer of carbon vacuum deposited ( $10^{-5}$  Torr) with a

### Microscopía electrónica de barrido

Las muestras de almidón se espolvorearon sobre una cinta conductora de cobre de doble adhesión fijada en un soporte de aluminio del microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL (modelo JSEM 35CX; Japan Electronic Optical Limited, Japón). Las muestras se cubrieron con una capa de carbón de 30 nm de espesor depositada al vacío ( $10^{-5}$  Torr) en una evaporadora JEOL. La capa uniforme en la superficie se logró con el adaptador rotatorio de ángulo variable de la evaporadora. Las muestras se colocaron en el ionizador de metales, se recubrieron con una capa de oro de 60 nm, se observaron y fotografiaron en el MEB a un voltaje de 8 KV (Ottenhof, 2003).

### Difracción de rayos X

Las muestras se colocaron sobre el porta muestras del difractómetro de rayos X (Bruker D5005); de ángulo ancho, equipado con fuente de cobre, operado a 40 kV y 30 mA, produciendo una radiación de CuK $\alpha$  con una longitud de onda de 1.54 Å. Los datos se recolectaron en un intervalo de 4 a 38° cada 0.1°, con velocidad de barrido de 60 s/°. La línea base del difractograma se corrigió en el intervalo de barrido y el vector se normalizó con el programa OPUS 3.0 (Bruker, UK) (Ottenhof, 2003).

### Formación de pastas y curvas de flujo de los almidones

Se prepararon dispersiones al 5 % (p/v) de sólidos totales en agua destilada y se colocaron en un reómetro (TA Instruments AR 1000-N; New Castle, EE.UU.), con sistema de placas paralelas. La placa superior fue de acrílico con textura estriada, de 60 mm de diámetro, y el espesor de muestra fue 1 mm. El sistema de placas se cubrió con aceite mineral para evitar la evaporación del agua durante la prueba. La medición se realizó durante un ciclo de calentamiento de 25 °C hasta 90 °C y se hizo una etapa isotérmica por 10 min; se enfrió a 25 °C y se mantuvo por 10 min. Se usó una velocidad de calentamiento-enfriamiento de 2.5 °C min<sup>-1</sup> y una velocidad de cizallamiento de 50 s<sup>-1</sup>. Después el equipo se programó para dos ciclos: ascendente y descendente de 0.03 a 100 s<sup>-1</sup>, y un tercer barrido descendente de 100 a 0.03 s<sup>-1</sup>. En los datos obtenidos del tercer ciclo se aplicó la ecuación de la ley de la potencia de Ostwald-de Waele en función del esfuerzo de corte ( $\tau$ ), donde  $\gamma = f(\tau)$ , para calcular los parámetros de índice de consistencia (K, Pa.s<sup>n</sup>) e índice de comportamiento de flujo (n, adimensional), con lo que se definió el comportamiento del fluido (Steffe, 1992; Tecante y Doublier, 1999). Las determinaciones se hicieron por triplicado.

JEOL evaporator. The uniform layer on the surface was achieved with the rotating variable angle adaptor of the evaporator. The samples were then placed in a metal ionizer, coated with a 60 nm layer of gold and observed and photographed in the electron microscope at a voltage of 8 KV (Ottenhof, 2003).

### X-ray diffraction

The samples were placed on the specimen plate of the X ray diffractometer (Bruker D5005); wide angle, equipped with a copper source and operated at 4 kV and 30 mA, producing CuK $\alpha$  radiation with a wavelength of 1.54 Å. Data were collected at an interval of 4 to 38° every 0.1°, with a scanning speed of 60 s/°. The baseline of the diffractogram was corrected in the scanning interval and the vector was normalized with the software OPUS 3.0 (Bruker, UK) (Ottenhof, 2003).

### Pasting formation and flow curves of starches

Total solids dispersions at 5 % (w/v) were prepared in distilled water and placed in a rheometer, (TA Instruments, AR 1000-N; New Castle, USA), with a system of parallel plates. The upper plate was an acrylic crosshatched plate 60 cm in diameter; and sample thickness was 1 mm. The parallel plates were coated with mineral oil to prevent water evaporation during the test. Measurement was performed during a heating cycle from 25 °C to 90 °C, holding at 90 °C plus and isothermic phase for 10 min. The system was then cooled to 25 °C and maintained thus for 10 min. A heating-cooling rate of 2.5 °C min<sup>-1</sup> and a 50 s<sup>-1</sup> shear rate were utilized. Afterwards, the equipment was programmed for two cycles: ascendant and descendant of 0.03 at 100 s<sup>-1</sup> and a third descendant sweep of 100 to 0.03 s<sup>-1</sup>. The power law equation of Ostwald-de Waele was applied to the data obtained in the third cycle in function of shear stress ( $\tau$ ), where  $g = f(\tau)$  to calculate the parameters of the consistency index (K, Pa.s<sup>n</sup>) and the flow behavior index (n, adimensional), and this was used to define the flow behavior (Steffe, 1992; Tecante and Doublier, 1999). Determinations were done in triplicate.

### Low amplitude oscillatory method: gelation kinetics

Viscoelastic properties of the dispersions were measured with low amplitude oscillatory tests in a rheometer (TA Instruments AR 1000-N; New Castle, USA) in a system of parallel plates 60 mm in diameter (acrylic crosshatched upper plate) and sample thickness of 1 mm; the parallel plates were coated with mineral oil. Strain amplitude sweeps were performed at an interval of 0.03 at 5 %, frequency 1 Hz, in a heating cycle of 25 to 90 °C and sweep at 90 °C (Stage 1), cooling from 90 to 25 °C and

### Método oscilatorio de baja amplitud: cinética de gelificación

Las propiedades viscoelásticas de las dispersiones se midieron con pruebas oscilatorias de baja amplitud en un reómetro (TA Instruments AR 1000-N; New Castle, EE.UU.) en un sistema de placas paralelas de 60 mm de diámetro (placa superior de acrílico y estriada) y espesor de muestra de 1 mm; las placas paralelas se cubrieron con aceite mineral. Los barridos de amplitud de la deformación se realizaron en un intervalo de 0.03 a 5 %, frecuencia de 1 Hz, en un ciclo de calentamiento de 25 a 90 °C y barridos a 90 °C (Etapas 1), enfriamiento de 90 a 25 °C y barridos a esta temperatura final (Etapas 2). Para determinar la región viscoelástica lineal (RVL) se usó una velocidad de calentamiento-enfriamiento de 2.5 °C min<sup>-1</sup>. Los barridos de frecuencia se realizaron en el intervalo de 0.1 a 10 Hz, con amplitud de deformación de 0.5 %, con el mismo procedimiento de calentamiento-enfriamiento. En las dos etapas se obtuvieron los módulos de almacenamiento (G', Pa) y pérdida (G'', Pa). Las determinaciones fueron por triplicado.

### Caracterización térmica

Las propiedades térmicas de gelatinización y retrogradación se evaluaron con un calorímetro de barrido diferencial (TA Instruments, 2010; New Castle, EE.UU.). La gelatinización de los almidones se evaluó con el método propuesto por Paredes-López *et al.* (1994): 2 mg de muestra seca se colocaron en una charola de aluminio con 7 µL de agua desionizada y se deja equilibrar a temperatura ambiente 1 h antes de realizar el análisis. Como referencia se usó una charola sin muestra. La muestra equilibrada se sometió a un programa de calentamiento en el intervalo de 30 a 120 °C, con velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Las temperaturas de inicio (T<sub>i</sub>, °C), pico (T<sub>p</sub>, °C) y final (T<sub>f</sub>, °C), y la diferencia de entalpia (ΔH, J g<sup>-1</sup>) se obtuvieron directamente con el programa TA Instruments 2010 versión 2.1. Las determinaciones fueron por triplicado.

Para estudiar la retrogradación de los almidones las muestras gelatinizadas se almacenaron 7 d a 4 °C, después se equilibraron por 1 h a temperatura ambiente y se analizaron en las mismas condiciones de barrido de gelatinización. Los parámetros de T<sub>i</sub>, T<sub>p</sub>, T<sub>f</sub> (°C) y ΔH (J g<sup>-1</sup>) de retrogradación se colocaron con el programa de TA Instrument.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Microscopía electrónica de barrido

Los gránulos de los almidones de cereales y frutos difirieron en su morfología (Figura 1). El almidón

sweep at this final temperature (Stage 2). To determine the linear viscoelastic region (RVL), a heating-cooling rate of 2.5 °C min<sup>-1</sup> was used. Frequency sweeps were in the interval of 0.1 to 10 Hz, with strain amplitude of 0.5 %, using the same heating-cooling procedure. In the two stages, storage (G', Pa) and loss (G'', Pa) moduli were obtained. Determinations were done in triplicate.

### Thermal characterization

Thermal properties of gelatinization and retrogradation were evaluated with a differential scanning calorimeter (TA Instruments 2010; New Castle, USA). Starch gelatinization was evaluated using the method proposed by Paredes-López *et al.* (1994); 2 mg of dry sample was placed on an aluminum pan with 7 mL de-ionized water and was left to equilibrate to room temperature for 1 h before analysis. An empty pan was used as reference. The equilibrated sample was then subjected to a program of heating in the interval of 30 to 120 °C with a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup>. The initial (T<sub>i</sub>, °C), peak (T<sub>p</sub>, °C) and final (T<sub>f</sub>, °C) temperatures, and the enthalpy (ΔH, J g<sup>-1</sup>) were obtained directly with the software TA Instruments 2010 version 2.1. Determinations were done in triplicate.

For the starch retrogradation study, the gelatinized samples were stored for 7 d at 4 °C, after which they were left to equilibrate to room temperature for 1 h. Samples were analyzed at the same conditions as those for gelatinization. The retrogradation parameters T<sub>i</sub>, T<sub>p</sub>, T<sub>f</sub> (°C) and ΔH (J g<sup>-1</sup>) were calculated with the TA Instruments software.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Electron scanning microscopy

Cereal and fruit starch granules differ in morphology (Figure 1). Maize starch granules (Figure 1A) exhibited spherical, oval and polygonal shapes, polygonal predominating, and small (approximately 5 µm) and large (up to 20 µm) sizes. In barley starch (Figure 1B) there were two populations of granules: small (2-5 µm) and spherical; large (15-25 µm) and lenticular. Mango starch granules, spherical or dome-shaped and split, had fissures possibly caused by uneven growth of the granule or by a collapse during drying; sizes were from 5 to 12 µm (Figure 1C). Banana starch had larger granules with average length of 40 to 45 µm and radius of 10 to 12 µm (Figure 1D). The size and shape of the granules depend on the structure of amylopectin. Long granules have amylopectin with few, but long, branches, while small spherical granules have a larger

de maíz (Figura 1A) mostró formas esférica, oval y con predominio de poligonal, con tamaño pequeño (aproximadamente  $5\ \mu\text{m}$ ) y grande (hasta  $20\ \mu\text{m}$ ). En el almidón de cebada (Figura 1B) hubo dos poblaciones de gránulos: pequeños ( $2\text{-}5\ \mu\text{m}$ ) y esféricos; grandes ( $15\text{-}25\ \mu\text{m}$ ) y lenticulares. Los gránulos del almidón de mango con forma esférica o de domo y puntas, presentaron hendiduras que podrían deberse al crecimiento no uniforme del gránulo o a un colapso durante el secado, y tamaños de  $5$  a  $12\ \mu\text{m}$  (Figura 1C). El almidón de plátano tuvo un gránulo más grande, con longitud promedio de  $40$  a  $45\ \mu\text{m}$  y radio de  $10$  a  $12\ \mu\text{m}$  (Figura 1D). El tamaño y forma de los gránulos depende de la estructura de la amilopectina. Los gránulos alargados tienen amilopectina con pocas ramificaciones pero largas, y gránulos pequeños y esféricos con mayor número de ramificaciones y cadenas cortas (Jane *et al.* 1999). Así, el origen botánico determina tamaño y forma de los gránulos. Además, esta característica repercute en algunas propiedades fisicoquímicas, funcionales y nutricionales: gránulos grandes pueden generar viscosidad alta de pasta y los pequeños mayor digestibilidad (Biliaderis, 1991).

number of short-chain branches (Jane *et al.* 1999). Botanical origin thus determines granule size and shape. Moreover, this characteristic has repercussions on some physicochemical, functional and nutritional properties: large granules can generate paste with high viscosity and small granules are more digestible (Biliaderis, 1991).

### X-ray diffraction

Maize and barley starches had a type A- X-ray diffraction pattern (Figure 2). In this compact type of crystalline packaging of double helices, there is low water molecule content, forming a single monoclinic-type cell. According to Eliasson and Gudmundsson (1996), formation of type A- crystals is favored by short average chain length. Banana and mango starches had a type C- X-ray diffraction pattern, which is a mixture of A- and B- patterns. The presence of the peak at  $2\theta=5.4^\circ$  indicates type B- polymorphism and a more hydrated, more open structure. The presence of the peak at  $2\theta=5.4^\circ$  is more evident in banana starch. The order of the starch granules can vary from the hilum (center) to

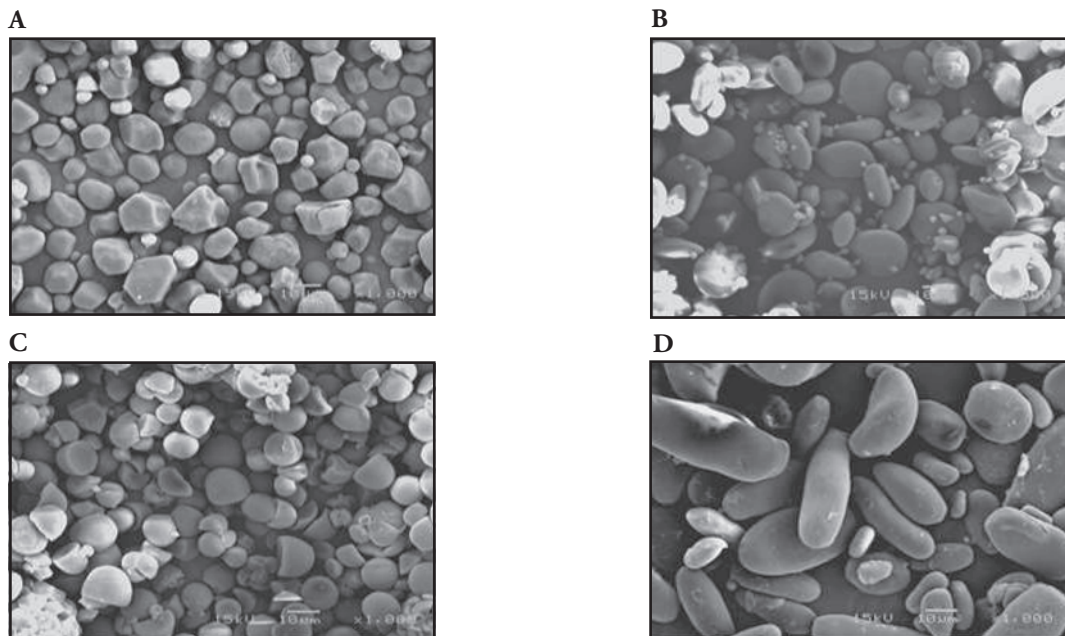


Figura 1. Microscopía electrónica de barrido de los almidones: A) maíz, B) cebada, C) mango y D) plátano.  
Figure 1. Electron scanning microscopy of starches: A) maize, B) barley, C) mango, and D) banana.

## Difracción de rayos X

Los almidones de maíz y cebada tenían patrón de difracción de rayos X tipo A- (Figura 2); en este tipo compacto de paquete cristalino de las dobles hélices hay contenido bajo de moléculas de agua y forma una celda unitaria del tipo monoclinico. Según Eliasson y Gudmundsson (1996), la formación de los cristales tipo A- es favorecida por la presencia de longitud de cadena promedio corta. Los almidones de plátano y mango presentaron un patrón de rayos X tipo C-, que es una mezcla de los patrones A- y B-. La presencia del pico a  $2\theta=5.4^\circ$  indica el polimorfismo tipo B-y estructura más hidratada y más abierta. La presencia del pico a  $2\theta=5.4^\circ$  es más evidente en el almidón de plátano. El orden de los gránulos de almidón puede variar del hilio (centro) a la periferia. Los gránulos de almidón de chícharo (*Pisum sativum*) son ricos en tipo B- en el centro de las estructuras, mientras que en la periferia son ricos en el tipo polimórfico A- (Tester *et al.* 2004); un caso similar se observó en los almidones de los frutos. Aunque todos los almidones mostraron ligera diferencia en el pico a  $2\theta=20^\circ$  debida al complejo amilosa-lípido (Morrison, 1995), fue más evidente en cereales.

## Formación de pastas

En los perfiles de formación de pasta se apreció la diferencia entre los almidones de cereales y frutos; los últimos tuvieron mayor viscosidad durante el perfil completo (Figura 3). En la etapa de calentamiento la viscosidad aumentó gradualmente hasta un valor máximo. El almidón de cereales presentó pico de viscosidad menor que el de los frutos; un pico de viscosidad mayor refleja la facilidad de los gránulos para hincharse libremente antes de romperse (Thebaudin *et al.*, 1998). En todos los casos la viscosidad aumentó durante la etapa de enfriamiento debido a la reorganización de las cadenas lineales lixiviadas durante las etapas de calentamiento, y mayor número de zonas de unión durante la formación de la pasta y, por tanto, una red que retiene más agua (Mali *et al.*, 2003). Esta tendencia puede estar asociada con la organización interna de los gránulos, porque de acuerdo al patrón de difracción de rayos-X los almidones de los frutos presentaron combinación de estructuras y por ser abierta da la posibilidad de hincharse en mayor proporción, lo cual concuerda con los perfiles

the periphery. Pea (*Pisum sativum*) starch granules are rich in type B- in the center of the structures, while in the periphery they are rich in polymorphic type A- (Tester *et al.*, 2004); a similar case was observed in the fruit starches. Although all the starches showed slight difference in the peak at  $2\theta=20^\circ$  due to the amylose-lipid complex (Morrison, 1995), it was more evident in cereal starches.

## Pasting profile

In the pasting profiles the difference between cereal and fruit starches can be appreciated; the latter had higher viscosity during the entire profile (Figure 3). In the heating stages, viscosity increased gradually up to a maximum value. Cereal starches had lower peak viscosity than fruit starches; a higher viscosity peaks reflect the facility with which the granules swell freely before breaking down (Thebaudin *et al.*, 1998). In all cases, viscosity increased during the cooling stage because of the reorganization of the linear chains leached during the heating stages and because of a larger number of union zones during pasting formation, therefore, creating a network that retains more water (Mali *et al.*, 2003). This trend may be associated to the internal organization of the granules since, according to the X-ray diffraction patterns, fruit starches had a combination of structures, and because being open there is the possibility of swelling in greater proportion. This is in agreement with the

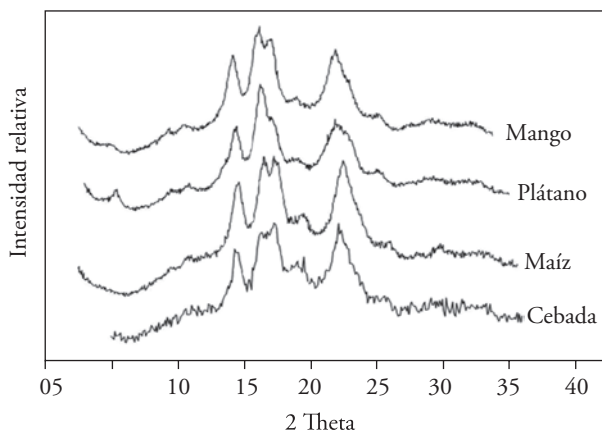
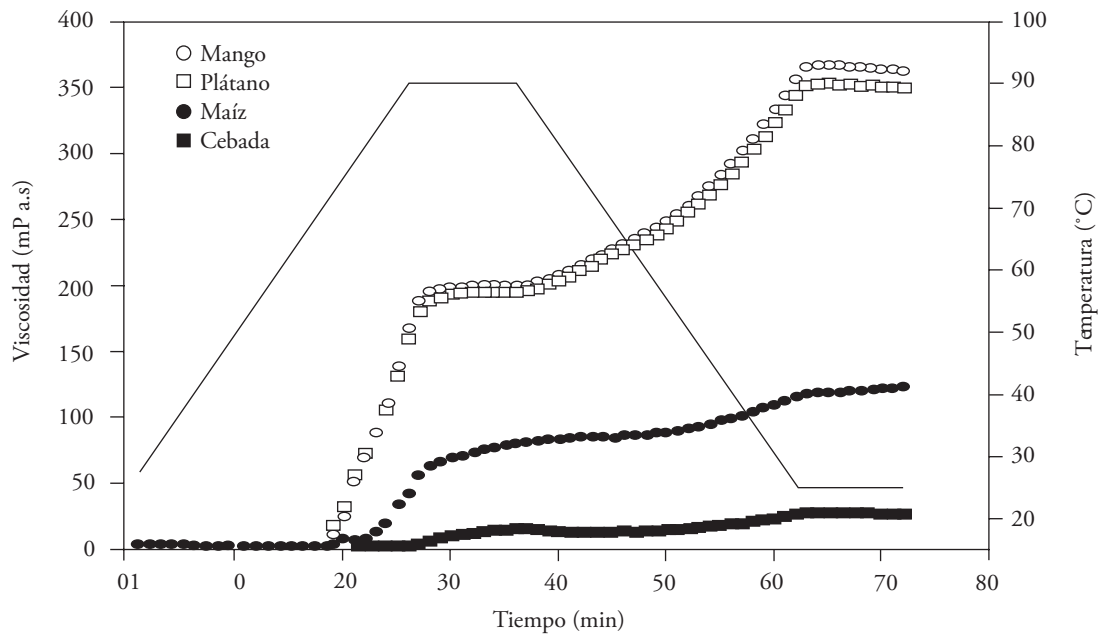


Figura 2. Difractogramas de los almidones de maíz, cebada, plátano y mango.

Figure 2. Diffraction patterns of maize, barley, banana and mango starches.



**Figura 3.** Perfil de formación de pasta (5 % p/v) de almidones de mango [○], plátano [□], maíz [●] y cebada [■].  
**Figure 3.** Pasting profile (5 % p/v) of mango [○], banana [□], maize [●] and barley [■] starches.

de formaciones de pasta. En contraste, la estructura del almidón de cereales fue más cerrada (Patrón de difracción tipo A-), lo que limita su hinchamiento. Además, la interacción con lípidos (pico  $2\theta=20^\circ$ ) reduce su capacidad de hinchamiento.

### Curvas de flujo

Los almidones de los frutos tuvieron viscosidad mayor que los cereales en el intervalo de velocidad de corte analizado, y este comportamiento coincide con la tendencia en la formación de pastas.

Para ajustar los datos experimentales ( $R>0.99$ ) se usó el modelo de Ostwald de Waele (Ley de la Potencia) (Cuadro 1). Todos los almidones presentaron un índice de comportamiento de flujo ( $n$ ) menor a 1, definiéndolos como fluidos no-Newtoniano; su viscosidad decrece al aumentar la velocidad de corte (Figura 4). Este comportamiento se denomina reofluidizante y ocurre cuando el esfuerzo desorganiza el arreglo de las moléculas de la matriz. La fuente del almidón no tuvo relación con el valor de  $n$  porque todos los almidones tuvieron valores similares.

El índice de consistencia ( $K$ ) no mostró la misma tendencia que  $n$  y el orden de  $K$  fue: mango > plátano > maíz > cebada. Los valores coincidieron con el

pasting profile. In contrast, structure of cereal starches was more closed (Type A- X-ray diffraction pattern) limiting swelling. Moreover, the interaction with lipids (peak  $2\theta=20^\circ$ ) reduces its swelling capacity.

### Flow curves

Fruit starches had higher viscosity than cereal starches in the shear rate interval analyzed, and this behavior coincides with the trend in pasting formation.

To fit experimental data ( $R > 0.99$ ), the Ostwald-de Waele model (Power Law) was used (Table 1). All the starches reached flow behavior indexes ( $n$ ) below 1, defining them as non-Newtonian fluids; viscosity decreased as shear rate increased (Figure 4). This behavior is called rheofluidizing and occurs when the force disorganizes the molecule arrangement of the matrix. The source of starch was not related to the value of  $n$  since all the starches had similar values.

The consistency ( $K$ ) index did not show the same trend as  $n$ ; the order of  $K$  was mango>banana>maize>barley. The values coincided with pasting profile, and fruit starches had more consistency than cereal starches. Granule size is relevant for rheological characteristics, but the

**Cuadro 1. Parámetros del modelo de Ostwald-de Waele (Ley de la potencia) para almidones de cebada, maíz, mango y plátano.**

**Table 1. Parameters of the Ostwald-de Waele (Power Law) model for barley, maize, mango and banana starches.**

| Almidón | R    | n    | K<br>(Pa.s <sup>n</sup> ) |
|---------|------|------|---------------------------|
| Cebada  | 0.99 | 0.23 | 2.42                      |
| Maíz    | 0.99 | 0.17 | 3.79                      |
| Mango   | 0.99 | 0.16 | 14.42                     |
| Plátano | 0.99 | 0.22 | 6.34                      |

n=índice de comportamiento de flujo, K=índice de consistencia

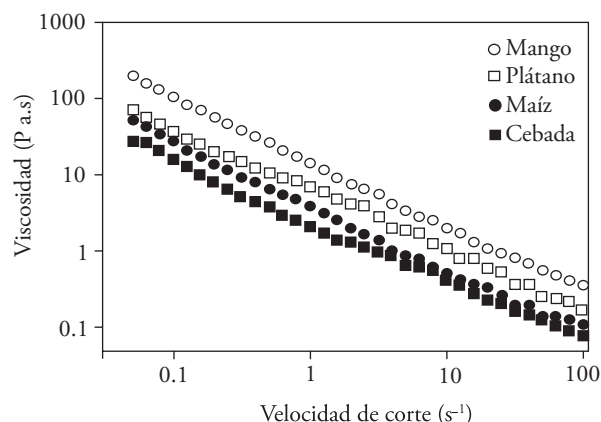
♦ n=flow behavior index, K=consistency index.

comportamiento de formación de pasta y los almidones de los frutos tuvieron más consistencia que los de los cereales. El tamaño de gránulo es relevante en las características reológicas, pero es más importante la organización interna de sus componentes. El almidón de plátano tuvo tamaño mayor de gránulo, pero el de mango tuvo valores mayores en la formación de pastas y curvas de flujo.

### Método oscilatorio de amplitud baja: cinética de gelificación

La gelatinización se caracteriza por el incremento de los módulos dinámicos, como los módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y de pérdida ( $G''$ ), atribuidos al hinchamiento de los gránulos y la lixiviación de la amilosa. Posterior al calentamiento, cuando la dispersión de almidón gelatinizado se enfría, se forma un gel. Para analizar sus características dinámicas se definió la región viscoelástica lineal con la amplitud de la deformación (gráficos no mostrados) en esta región. Las propiedades reológicas no dependen del esfuerzo ni de la deformación. Con los gráficos se estableció que 0.5 % de deformación es adecuado para realizar los barridos de frecuencia en la cinética de calentamiento-enfriamiento.

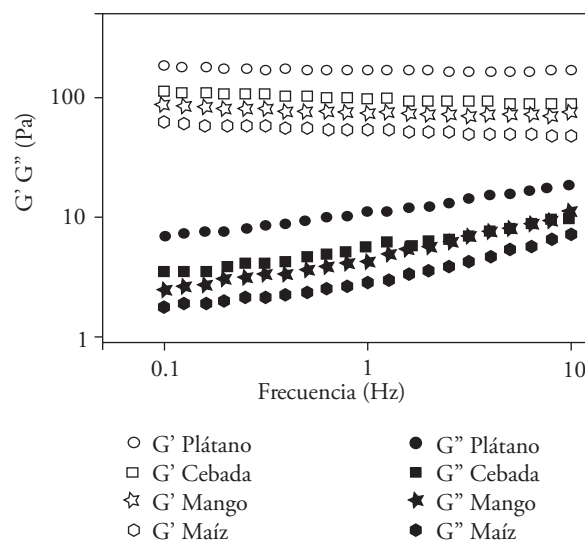
En los barridos de frecuencia a 90 y 25 °C,  $G'$  fue mayor que  $G''$  en el intervalo de frecuencia analizado; a 90 °C fue el hinchamiento mayor de los gránulos (gráfico no mostrado) donde el almidón de plátano alcanzó los valores mayores de  $G'$  y de  $G''$ , lo que se relaciona al tamaño mayor de sus gránulos. A 25 °C (Figura 5), todos los almidones tuvieron  $G'$  constante en el intervalo de frecuencia analizado y



**Figura 4. Curvas de flujo de almidones (5 % p/v) de mango [○], plátano [□], maíz [●] y cebada [■].**

**Figure 4. Flow curves of mango [○], banana [□], maize [●] and barley [■] starches (5 % p/v).**

internal organization of its components is more important. Banana starch had the largest granules, but mango starch had higher values in pasting profile and flow curves.



**Figura 5. Barrido de frecuencia de almidones durante la segunda etapa (25 °C) al 5 % (p/v) y 0.5 % de deformación. Símbolos vacíos, módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y símbolos rellenos, módulo de pérdida ( $G''$ ).**

**Figure 5. Frequency sweep of the starches during the second stage (25 °C) at 5 % (w/v) and 0.5 % strain. Empty symbols, storage module ( $G'$ ) and filled in symbols, loss module ( $G''$ ).**

G'' presentó dependencia ligera, manifestándose así el re-ordenamiento de la amilosa durante la formación del gel y con ello la formación de la matriz tridimensional que ocluye a los gránulos de almidón ricos en amilopectina. El almidón de plátano también mostró los valores mayores de G' y G''. De acuerdo con Espinosa-Solís *et al.* (2009) y Bello-Pérez *et al.* (2010), esta respuesta se debe al contenido mayor de amilosa (plátano 36.2 %, mango 31.1 %, maíz 29.7 % y cebada 28.4 %). Sin embargo, en los módulos la tendencia fue almidón de plátano seguido de cebada, mango y maíz. El porcentaje de amilosa afecta la formación de la red tridimensional, pero la amilopectina en los gránulos de almidón hinchados también es importante. El almidón de cebada tiene menos amilosa y por tanto más amilopectina, por lo que su organización interna le permite mayor movilidad y mayor G' respecto a los almidones de mango y maíz. El tamaño de granulo y contenido de amilosa fueron mayores en plátano; por tanto, su gel fue más resistente a la deformación y sus valores fueron de los módulos mayores.

### Caracterización térmica

El almidón de cebada presentó los valores menores en la transición ocasionada por la gelatinización en la temperatura de pico ( $T_p$ , 61.8 °C) y en el cambio en entalpía ( $\Delta H_g$ , 10.4 J g<sup>-1</sup>) (Cuadro 2), mientras que los almidones de maíz y mango tuvieron valores similares, mayores a los de cebada y menores a los de plátano. Éste mostró temperatura pico de 77.4 °C y cambio en entalpía de 14.2 J g<sup>-1</sup>. La temperatura de gelatinización y el cambio de entalpía presentaron la misma tendencia que el tamaño de gránulos: cebada tuvo el tamaño menor de gránulo, maíz y mango

### Low amplitude oscillatory method: kinetics of gelation

Gelatinization is characterized by an increase in dynamic moduli, such as storage (G') and loss (G'') moduli, attributed to granule swelling and amylose leaching. After heating, when the gelatinized starch dispersion cools, a gel is formed. To analyze its dynamic characteristics the linear viscoelastic region was defined with the strain amplitude (graphs not shown) in this region. Rheological properties do not depend on stress or strain applied. With the graphs, it was established that a 0.5 % strain is suitable for the frequency scans sweeps in the kinetics of heating-cooling.

The 90 and 25 °C frequency sweeps showed that G' was higher than G'' in the frequency interval analyzed; at 90 °C granules swelled more (graph not shown); banana starch reached the highest values of G' and G'', related to the larger size of its granules. At 25 °C (Figure 5), all the starches had a constant G' in the frequency interval analyzed and G'' had slight dependence, thus manifesting re-ordering of amylose during gel formation and, with this, the formation of the tridimensional matrix that occludes the starch granules rich in amylopectin. Banana starch also had the highest G' and G'' values. According to Espinosa-Solís *et al.* (2009) and Bello-Pérez *et al.* (2010), this response is due to higher amylose content (banana 36.2 %, mango 31.1 %, maize 29.7 % and barley 28.4 %). However, in the moduli the trend was banana starch, followed by barley, mango and maize starches. The percentage of amylose affects the formation of the tri-dimensional network, but the amylopectin in swollen starch granules is also important. Barley starch has less

**Cuadro 2. Temperaturas y entalpía de gelatinización de los almidones de cebada, maíz, mango y plátano.**  
**Table 2. Temperatures and gelatinization enthalpy of barley, maize, mango and banana starches.**

| Almidón | $T_i$<br>[°C] | $T_p$<br>[°C] | $T_f$<br>[°C] | $I_g$<br>[°C] | $\Delta H_g$<br>[Jg <sup>-1</sup> ] |
|---------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------------------------------------|
| Cebada  | 57.6 ± 0.3    | 61.8 ± 0.3    | 73.9 ± 0.7    | 16.3 ± 0.4    | 10.4 ± 0.9                          |
| Maíz    | 65.7 ± 0.1    | 71.2 ± 0.1    | 79.1 ± 0.8    | 13.5 ± 0.8    | 11.0 ± 0.6                          |
| Mango   | 66.7 ± 0.1    | 71.9 ± 0.2    | 80.7 ± 1.0    | 14.0 ± 1.0    | 11.5 ± 0.7                          |
| Plátano | 71.3 ± 0.2    | 77.4 ± 0.3    | 88.7 ± 0.9    | 17.3 ± 0.8    | 14.2 ± 0.9                          |

$T_i$ =temperatura de inicio;  $T_p$ =temperatura de pico;  $T_f$ =temperatura final. Intervalo de gelatinización:  $I_g=T_f-T_i$ .  $\Delta H_g$ =entalpía de gelatinización ♦  $T_i$ =initial temperature;  $T_p$ =peak temperature;  $T_f$ = final temperature. Gelatinization interval:  $I_g=T_f-T_i$ .  $\Delta H_g$ =gelatinization enthalpy.

tuvieron valor similar y el de plátano fue el mayor. Tester (1997) señala que el grado de perfección de los cristales refleja temperatura de gelatinización mayor, pero la heterogeneidad de los gránulos y cristales presentes también se puede evaluar con el intervalo de gelatinización. El almidón de plátano mostró el mayor intervalo, similar al de cebada, y menor al de mango y maíz; esta tendencia es como la observada en  $G'$  y  $G''$ .

El almidón de plátano tuvo el intervalo de temperatura de retrogradación más amplio, lo que indicó que los cristales formados durante el almacenamiento fueron heterogéneos. Además tuvo grado de retrogradación mayor, pues requirió mayor temperatura y cambio de entalpía para desorganizar sus cristales (Cuadro 3), y su porcentaje de retrogradación fue el mayor de todos. El almidón de maíz tuvo porcentaje de retrogradación similar al de plátano, y el de cebada y mango tuvieron porcentajes menores. Esto se relaciona con la organización de las ramificaciones de la amilopectina, la presencia de dobles hélices y distribución de las cadenas de tamaño diferente de amilopectina.

## CONCLUSIONES

El uso de los almidones depende de su organización estructural más que de la fuente de la cual provienen. Los almidones obtenidos de frutos presentaron patrón de difracción tipo C y mayores capacidades de formación de pastas. Sin embargo, en las propiedades térmicas, como temperatura promedio de pico y entalpía de gelatinización, la respuesta se relaciona directamente con el tamaño de gránulo, y la capacidad de formación de geles (pruebas dinámicas) se asocia con la heterogeneidad de los cristales en los

amylose and therefore more amylopectin, and so its internal organization permits more mobility and higher  $G'$  than mango and maize starches. Granule size and amylose content were greater in banana, and therefore, its gel was more resistant to deformation and the values of its moduli were higher.

## Thermal characterization

Barley starch had the lowest values in the phase transition (gelatinization), the peak temperature ( $T_p$ , 61.8 °C) and in the enthalpy change ( $\Delta H_g$ , 10.4 J g<sup>-1</sup>) (Table 2), while maize and mango starches had similar values, higher than barley starch and lower than banana starch, which showed a peak temperature of 77.4 °C and an enthalpy change of 14.2 J g<sup>-1</sup>. Temperature of gelatinization and enthalpy change exhibited the same trend as granule size: barley starch had the smallest granule size, maize and mango had similar values, and that of banana was the largest. Tester (1997) point out that the degree of perfection of the crystals reflects higher gelatinization temperature, but the heterogeneity of the granules and crystals present can also be evaluated with the gelatinization interval. Banana starch exhibited the largest interval, similar to that of barley and lower than those of mango and maize starches; this trend is as that observed in the  $G'$  and  $G''$ .

Banana starch had the largest retrogradation temperature interval, indicating that the crystals formed during storage were heterogeneous. Moreover, it had a higher degree of retrogradation since it required higher temperature and enthalpy change to disorganize its crystals (Table 3); its percentage of retrogradation was the highest of all. Maize starch had a percentage of retrogradation similar to

**Cuadro 3. Temperaturas y entalpía de retrogradación de los almidones de cebada, maíz, mango y plátano.**  
**Table 3. Temperatures and retrogradation enthalpy of barley, maize, mango and banana starches.**

| Almidón | $T_i$<br>[°C] | $T_p$<br>[°C] | $T_f$<br>[°C] | $I_r$<br>[°C] | $\Delta H_r$<br>[Jg <sup>-1</sup> ] | % R        |
|---------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------------------------------------|------------|
| Cebada  | 43.0 ± 1.7    | 51.8 ± 0.8    | 64.0 ± 1.9    | 21.0 ± 0.3    | 2.5 ± 0.2                           | 25.4 ± 4.5 |
| Maíz    | 43.6 ± 1.5    | 54.5 ± 0.7    | 66.5 ± 0.8    | 22.9 ± 2.3    | 4.4 ± 0.3                           | 40.4 ± 4.8 |
| Mango   | 43.4 ± 0.5    | 54.0 ± 0.5    | 64.9 ± 0.5    | 21.6 ± 0.9    | 3.2 ± 0.4                           | 26.7 ± 2.8 |
| Plátano | 45.4 ± 1.7    | 57.8 ± 2.0    | 70.5 ± 1.2    | 25.1 ± 1.1    | 6.5 ± 0.2                           | 45.0 ± 4.5 |

$T_i$ =temperatura de inicio;  $T_p$ =temperatura de pico;  $T_f$ =temperatura final. Intervalo de retrogradación:  $I_r=T_f-T_i$ .  $\Delta H_r$ =entalpía de retrogradación; Porcentaje de retrogradación, % R = 100\*( $\Delta H_r/\Delta H_g$ ) ♦  $T_i$ =initial temperature;  $T_p$ =peak temperature;  $T_f$ =final temperature. Retrogradation interval:  $I_r=T_f-T_i$ .  $\Delta H_r$ =retrogradation enthalpy. Retrogradation percentage, % R = 100\*( $\Delta H_r/\Delta H_g$ ).

almidones, dada por el intervalo de gelatinización. Las diferencias fisicoquímicas, funcionales y reológicas de los almidones de cereales y frutos se deben a sus características de tamaño, forma y arreglo cristalino, por lo cual puede tener diferentes aplicaciones.

#### AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo económico de SIP-IPN, COFAA-IPN y EDI-IPN.

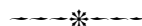
#### LITERATURA CITADA

- Adkins, G. K., and C. T. Greenwood. 1966. The isolation of cereal starches in the laboratory. *Starch/Starke* 7: 213-218.
- Bello-Pérez, L. A., and O. Paredes-López. 2009. Starches of some food crops, changes during processing and their nutraceutical potential. *Food Eng. Rev.* 1: 50-65.
- Bello-Pérez, L. A., M. M. Sánchez-Rivera, C. Núñez-Santiago, S. L. Rodríguez-Ambríz, and A. D. Román-Gutiérrez. 2010. Effect of the pearled in the isolation and the morphological, physicochemical and rheological characteristics of barley starch. *Carbohydrate Polymers* 81: 63-69.
- Biliaderis, C. G. 1991. The structure and interactions of starch with food constituents. *Can. J. Physiol. Pharmacol.* 69: 60-78.
- Eliasson, A. C., and M. Gudmundsson. 1996. Starch: Physicochemical and functional aspects. *In: Eliasson, A. C. (ed). Carbohydrates in Food.* Marcel Dekker Inc., New York, U.S.A. pp: 431-482.
- Espinosa-Solis, V., J. L. Jane, and L. A. Bello-Pérez. 2009. Physicochemical characteristics of starches from unripe fruits of mango and banana. *Starch/starke* 61: 291-299.
- Flores-Gorosquera, E., F. J. García-Suárez, E. Flores-Huicochea, M. C. Núñez-Santiago, R. A. González-Soto, y L. A. Bello-Pérez. 2004. Rendimiento del proceso de extracción de almidón a partir de frutos de plátano (*Musa paradisiaca*) estudio en planta piloto. *Acta Científica Venezolana* 55: 86-90.
- Hsu, S., S. Lu, and C. Huang. 2000. Viscoelastic changes of rice starch suspensions during gelatinization. *J. Food Sci.* 65: 215-220.
- Jane, J., Y. Y. Chen, L. F. Lee, A. E. McPherson, K. S. Wong, M. Radosavljevic, and T. Kasemsuwan. 1999. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. *Cereal Chem.* 76: 629-637.
- Kulp, K. 1973. Characteristics of small-granule starch of flour wheat. *Cereal Chem.* 50: 666-679.
- Mali, S., C. Ferrero, V. Redigonda, A. P. Belia, M. V. E. Grossmann, and N. E. Zaritzky. 2003. Influence of pH and hydrocolloids addition on yam (*Discorea alata*) starch pastes stability. *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie* 36: 475-481.
- Morrison, W. R. 1995. Starch lipids and how they relate to starch granule structure and functionality. *Cereal Foods World* 40: 437-446.
- that of banana, while barley and mango had lower percentages. This is related to the organization of amylopectin branches, the presence of double helices and the distribution of long chains in amylopectin.

#### CONCLUSIONS

The use of starches depends on their structural organization more than on their source. Starches obtained from fruits had a type C X-ray diffraction pattern and higher capacity of pasting formation. However, in the thermal properties such as average peak temperature and enthalpy of gelatinization, the response is directly related to granule size, while gel formation capacity (dynamic tests) is associated with heterogeneity of the crystals in the starches, given by the gelatinization interval. Physicochemical, functional and rheological differences between cereal and fruit starches are due to their size, shape and crystal arrangement that make them appropriate for different applications.

—End of the English version—



- Ottenhof, M. A. 2003. A multi-technique study of the retrogradation of concentrated starch systems. Ph.D. Thesis. Division of Food Science. University of Nottingham, UK.
- Paredes-López, O., L. A. Bello-Pérez, and M. G. López. 1994. Amylopectin structural, gelatinization and retrogradation studies. *Food Chem.* 50: 411-418.
- Rivas-González, M., M. G. Méndez-Montealvo, M. M. Sánchez-Rivera, M. C. Núñez-Santiago, y L. A. Bello-Pérez. 2008. Caracterización morfológica, molecular y fisicoquímica de almidón de plátano oxidado y linternizado. *Agrociencia* 42: 487-497.
- Singh, N., J. Singh, L. Kaur, N. Singh-Sodhi, and B. Singh-Gill. 2003. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chem.* 81: 219-231.
- Steffe, J. F. 1992. *Rheological Methods in the Food Process Engineering.* Freeman Press. East Lansing, Michigan. 418 p.
- Tecante, A., and J. L. Doublier. 1999. Steady flow and viscoelastic behaviour of crosslinked waxy corn starch-k-carrageenan pastes and gels. *Carbohydrate Polymers* 40: 221-231.
- Tester, R. F., J. Karkalas, and X. Qi. 2004. Starch-composition, fine structure and architecture. *J. Cereal Sci.* 39: 151-165.
- Tester, R. F. 1997. Starch: the polysaccharide fractions. *In: Starch: Structure and Functionality.* UK: The Royal Society of Chemistry. Cambridge. pp: 163-171.

- Thebaudin, J. Y., A. C. Lefebvre, and J. L. Doublier. 1998. Rheology of starch pastes from starches of different origins: applications to starch-based sauces. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 31: 354-360.
- Wiesenborn, D. P., P. H. Orr, H. H. Casper, and B. K. Tacke. 1994. Potato starch behaviour as related to some physical/chemical properties. *J. Food Sci.* 59: 644-648.