

**CONVERSION DEL ALMIDÓN DE YUCA (*Manihot esculenta* Crantz) EN EL
PROCESO DE EXTRUSIÓN Y MODELAMIENTO REOLOGICO**

ANGELICA SANDOVAL ALDANA

DISERTACION DOCTORAL

**DIRECTOR:
ALEJANDRO FERNANDEZ QUINTERO, Ph. D.
PROFESOR
UNIVERSIDAD DEL VALLE-COLOMBIA**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE ALIMENTOS
DOCTORADO EN INGENIERIA
CALI-COLOMBIA
2006**

Resumen

Almidón y harina de yuca se produjeron de raíces sembradas bajo dos condiciones ambientales específicas. Las propiedades fisicoquímicas de los almidones presentaron diferencias, confirmando la influencia de las condiciones ambientales durante la síntesis del almidón en las propiedades funcionales. El almidón extraído de raíces cultivadas en una zona con mayor temperatura diaria promedio presentó mayores temperaturas de fusión y de transición vítrea. Las harinas de yuca también presentaron diferencias, lo cual se relaciona con el proceso de manufactura que influyó en la composición química final.

Los cuatro materiales se sometieron a diferentes tratamientos termomecánicos de extrusión variando condiciones de proceso como contenido de agua inicial, velocidad de tornillo y el perfil de temperatura. La conversión del almidón se determinó mediante técnicas como difracción por rayos X y viscosidad intrínseca. Al igual se determinaron las siguientes propiedades funcionales: índice de solubilidad y de absorción de agua, y comportamiento al empastamiento. A condiciones similares de extrusión cada almidón sufrió diferente degradación macromolecular, lo que influyó en el comportamiento de empastamiento. Las diferencias en degradación molecular de los almidones extruidos pueden ser explicadas en términos de la viscosidad de la masa fundida, la cual esta influenciada por el peso macromolecular del almidón nativo y la temperatura de fusión. Cuando la masa fundida presenta una alta viscosidad, la disipación de energía mecánica a energía térmica fue mayor lo que resultó en una mayor degradación. Los almidones produjeron extruidos con diferentes propiedades físicas de expansión, densidad y textura, las cuales fueron afectadas por los cambios en las condiciones de proceso como contenido de agua y temperatura, de igual forma estas características físicas dependen de la degradación del almidón. El almidón con mayor degradación produjo extruidos con mayor expansión, menor densidad másica y una textura crujiente. Este comportamiento está relacionado con el espesor de las celdas del extruido, cuando el almidón sufrió una

mayor degradación produjo extruidos con paredes de celdas más delgadas y que fácilmente se rompen, lo que fácilmente soportó la creación de canales entre las burbujas de aire y la presión exterior, por lo que disminuyó el encogimiento durante el proceso de expansión.

Por otra parte, en el procesamiento de harinas de yuca se presentó que el contenido de agua inicial fue la condición de proceso que afectó significativamente las propiedades funcionales, cuando se redujo el contenido de agua se incrementó la energía mecánica específica y de esta forma se redujeron los parámetros de empastamiento y el índice de absorción de agua; estas propiedades están relacionadas con la degradación molecular sufrida por el almidón durante el procesamiento por extrusión. En las características físicas el contenido de agua inicial y la temperatura fueron las condiciones de proceso que más afectaron las características de los extruidos, también la composición en la alimentación afectó estas propiedades; el componente fibroso presente en la harina permaneció estable durante la extrusión interfiriendo en la expansión de la burbuja de vapor de agua, produciendo así extruidos con menor expansión radial, de igual forma, la presencia de fibra disminuyó la degradación sufrida por el almidón.

El modelamiento reológico del almidón y harina de yuca durante un proceso de extrusión se realizó con el fin de predecir los efectos de la velocidad de corte, la temperatura y el contenido de humedad en la viscosidad. La experimentación se realizó en un reómetro capilar de alta presión (Rosand RH-7) y los datos de viscosidad friccional obtenidos se ajustaron al modelo reológico de Harper. Todos los materiales presentaron un comportamiento característico de disminución de la viscosidad al aumentar la velocidad de corte. Los almidones estudiados presentaron una viscosidad más sensible al cambio de las condiciones de proceso temperatura y contenido de humedad. La viscosidad friccional también se relacionó con la temperatura de transición vítrea utilizando el modelo de WLF (William-Landel-Ferry), donde fue evidente que el almidón con mayor temperatura de fusión presentó mayor viscosidad. Los datos de

viscosidad extensional fueron modelados utilizando el primer coeficiente normal de esfuerzo relacionándolo con las condiciones de proceso como temperatura, contenido de agua y velocidad de deformación. Todos los materiales presentaron una disminución de la viscosidad a medida que la velocidad de deformación aumentaba. En esta propiedad fue claramente observable la influencia de la fibra en la expansión, ya que las harinas de yuca presentaron los menores valores de viscosidad extensional.

Palabras claves: almidón de yuca, harina de yuca, fibra, extrusión, expansión, degradación del almidón, viscosidad friccional, viscosidad extensional, modelamiento reológico.

Abstract

Starch and flour were produced from cassava roots cultivated in two specific environmental conditions. The physicochemical properties evaluated were highly influenced by the environmental conditions during the growth of the roots. Starch extracted from roots cultivated in a warmer zone exhibited higher values of melt temperature and glass transition temperature. Cassava flours also presented differences related to manufacture process which influenced the chemical composition.

The four materials were processed by twin-screw extrusion under different thermomechanical treatments varying feed water content, screw speed and temperature profile. Macromolecular degradation was assessed from X-ray pattern and intrinsic viscosity. Functional properties investigate included water absorption and solubility indexes and pasting behaviour. At similar extrusion conditions each starch presented different macromolecular degradation that influenced the pasting behaviour. The difference in molecular degradation of the extruded starches could be explained in terms of melt viscosity, which is influenced by macromolecular weight and melting temperature of the native starches. At higher melt viscosity the mechanical energy dissipation as heat is higher and it could result in higher fragmentation. Extruded cassava starches produced extrudates with widely different product structures. Feed water content and barrel temperature were the process conditions that most affected extrudates physical characteristics, also these properties depended on starch degradation. Products from starch with higher degradation presented higher expansion but lower bulk density, with a corresponding crispy texture. This behaviour could be related to extrudates cell wall thickness, as the starch became more degraded the cell wall is less thick and break easily, which supported the creation of interconnection channels between inside bubbles and outside pressure stopping shrinkage during expansion.

In the other hand, processing cassava flours showed that feed water content was the process condition that significantly affected functional properties, reducing water content increased specific mechanical energy (SME) thus reducing cold viscosity, final viscosity and water absorption index; all this properties related to starch degradation during extrusion processing. In the physical characteristics feed water content and barrel temperature were the process conditions that most affected flour extrudates, also feed composition highly influenced physical properties. As fiber tends to remain stable during extrusion process it interfered with bubble expansion creating an extrudates with lower radial expansion besides the presence of fiber decreased starch degradation.

Rheological modelling of cassava flour and starch during extrusion process was made in order to predict the effect of shear rate, temperature and moisture content on viscosity. The experimentation was made on a high pressure capillary rheometer (Rosand RH-7) and the frictional viscosity data were adjusted to Harper rheological model. All materials presented a characteristic shear thinning behaviour, however starch viscosity was more sensitive to the change of process condition temperature and moisture content. Frictional viscosity was also relate to glass transition temperature using the WLF (William-Landel-Ferry) model, where was evident that starch with higher melt temperature showed higher viscosity. Also the extensional data were modelled using the first normal stress coefficient related to process conditions as temperature, water content and strain rate. Materials showed a characteristic tension-thinning behaviour. In extensional viscosity of cassava flours were observed the influence of fiber in expansion

Key words: cassava starch, cassava flour, fiber, extrusion, expansion, starch degradation, frictional viscosity, extensional viscosity, rheological modelling

Agradecimientos

Intentar agradecer a cada una de las personas que han hecho posible este proyecto de investigación y de vida es complicado, se que en la lista faltaran nombres importantes, demasiado importantes así que de forma general quisiera...

Dar gracias a Dios por permitirme tantas alegrías y que en su infinita misericordia ha colocado en cada etapa de este camino, no uno sino muchos angelitos que me han cuidado y han facilitado esta odisea.

A mi familia por ser ese apoyo constante e incondicional a pesar de la distancia, este como todos los logros de mi vida han sido posibles gracias a ustedes.

A mi esposo, quien me brinda toda la paciencia y la tolerancia que a veces no encontraba en el mundo, pero principalmente por todo el apoyo, soporte (tanto técnico como emocional) y por los momentos inolvidables.

A mis amigas, a las de siempre, a las nuevas, a las de acá, a las de allá... por todo, por ser como son, por permitirme ser, por compartir un instante de sus vidas y por dejar mi alma por siempre marcada ... por supuesto también en la lista se incluyen los amigos

A mi tutor, si no es por él, no estaría acá, no hubiera ido allá y no existiría este documento.

Finalmente, a todas las personas del departamento de alimentos de la Universidad del Valle y de la Universidad de Nottingham, de igual forma a CLAYUCA-CIAT por salvarme siempre en el último instante y a Industrias del Maíz S.A., por apoyar constantemente mi formación doctoral.

Tabla de contenido

RESUMEN	II
ABSTRACT	V
AGRADECIMIENTOS	VII
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1 Introducción	4
2.2 Yuca	4
2.3 Estructura del almidón	6
2.4 Transiciones de fase y de estructura del almidón	8
2.4.1 Gelatinización y fusión	9
2.4.2 Transición vítrea	11
2.5 Procesamiento por extrusión	12
2.5.1 Características físicas de los extruidos	15
2.6 Modelos reológicos durante el procesamiento por extrusión	18
2.6.1 Viscosidad extensional	20
3. MATERIALES Y MÉTODOS	23
3.1 Materia prima y caracterización	23
3.1.1 Harinas y almidones de yuca	23
3.1.2 Reactivos analíticos	24
3.1.3 Análisis de composición proximal de harinas y almidones	25
3.1.4 Contenido de amilosa en los almidones	25
3.2 Proceso de extrusión	26
3.2.1 Diseño del extrusor	26
3.2.2 Condiciones de proceso	27
3.2.3 Tratamiento material extruido	28
3.2.4 Tratamientos de extrusión	28
3.3 Técnicas analíticas	30
3.3.1 Microscopia de luz polarizada	30
3.3.2 Difracción por rayos X	30
3.3.3 Calorimetría de barrido diferencial	31

3.3.4 Viscosidad intrínseca	32
3.3.5 Medición de la viscosidad de empastamiento por RVA	33
3.3.5 Índices de absorción y solubilidad en agua	34
3.4 Medidas físicas de los extruidos	34
3.4.1 Densidad, expansión y relación de encogimiento	34
3.4.2 Tamaño promedio de celda	35
3.4.3 Textura de los extruidos	36
3.5 Reología durante extrusión	37
3.5.1 Condiciones de proceso	39
4. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE ALMIDÓN Y HARINA DE YUCA	41
4.1 Introducción	41
4.2 Composición proximal	41
4.3 Morfología del gránulo y tamaño	41
4.4 Contenido de amilosa	43
4.5 Cristalinidad por rayos X	44
4.6 Propiedades térmicas	45
4.7 Comportamiento al empastamiento	47
4.8 Diagramas de estado	49
4.9 Conclusiones	50
5. EL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE EXTRUSIÓN EN LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS Y FUNCIONALES DE EXTRUIDOS DE ALMIDÓN DE YUCA	52
5.1 Introducción	52
5.2 Efecto de las condiciones de proceso en la estructura y las propiedades funcionales de almidones de yuca extruidos	52
5.2.1 Energía mecánica específica	54
5.2.2 Difracción de rayos X	54
5.2.3 Viscosidad intrínseca	55
5.2.4 Temperatura de transición vítrea	58
5.2.5 Índice de absorción y solubilidad en agua	60
5.2.6 Comportamiento al empastamiento	63
5.3 El efecto de las condiciones de proceso en las propiedades físicas de los extruidos	66
5.3.1 Expansión	66
5.3.2 Densidad másica de los extruidos	72

5.3.3 Tamaño de celda promedio	73
5.3.4 Propiedades texturales de los extruidos de almidón	76
5.4 Conclusiones	82
6. EL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE EXTRUSIÓN EN LAS PROPIEDADES FUNCIONALES Y FÍSICAS DE LOS EXTRUIDOS DE HARINA DE YUCA	85
6.1 Introducción	85
6.2 Efecto de las condiciones de proceso sobre las propiedades funcionales de las harinas de yuca extruidas	86
6.2.1 Energía mecánica específica	86
6.2.2 Comportamiento al empastamiento	88
6.2.3 Índices de absorción y solubilidad en agua	91
6.2.6 Difracción de rayos X	94
6.3 Efecto de las condiciones de extrusión en las características físicas de los extruidos	95
6.3.1 Expansión	95
6.3.2 Densidad másica	101
6.3.4 Propiedades texturales	102
6.4 Conclusiones	103
7. MODELOS REOLÓGICOS DURANTE EL PROCESAMIENTO POR EXTRUSIÓN	105
7.1 Introducción	105
7.2 Análisis reológico del flujo en el reómetro capilar	105
7.3 Comportamiento reológico de acuerdo al modelo de Harper	111
7.3 Modelamiento de la viscosidad friccional utilizando el modelo WLF	116
7.4 Modelamiento de la viscosidad extensional	119
7.5 Conclusiones	121
8. CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES	123
9. BIBLIOGRAFÍA	128

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Composición proximal de las raíces de yuca fresca	5
Tabla 3.1 Reactivos analíticos utilizados durante la experimentación	25
Tabla 3.2 Configuración de los tornillos en las diferentes secciones	26
Tabla 3.3 Diseño experimental para los experimentos de extrusión.....	27
Tabla 3.4. Lista de tratamiento de extrusión aplicados al almidón de yuca.....	29
Tabla 3.5. Lista de tratamientos de extrusión aplicados a las harinas de yuca	30
Tabla 3.6. Lista de sales utilizadas para el acondicionamiento de los almidones nativos y extruidos.....	32
Tabla 4.1. Composición proximal de almidones y harinas de yuca ¹	42
Tabla 4.2 Propiedades térmicas por calorimetría diferencial de barrido para almidón y harina de yuca	46
Tabla 4.3. Resultados de empastamiento para almidones y harinas de yuca ¹	48
Tabla 5.1 Modelos predictivos para la energía mecánica específica, viscosidad intrínseca y propiedades funcionales de los almidones extruidos.....	53
Tabla 5.2 Correlación de Pearson entre WAI, WSI y SME para los almidones extruidos	62
Tabla 5.3 Modelos predictivos para las características físicas de los extruidos de almidón de yuca	68
Tabla 5.4. Valores promedios de las características estructurales medidos por metodología de proyección en tres dimensiones de los datos obtenidos por rayos X μ -CT	82
Table 6.1. Coeficientes de los modelos predictivos para las propiedades funcionales de las harinas de yuca extruidas.....	87
Tabla 6.2. Correlación de Pearson para parámetros de empastamiento y SME	91
Tabla 6.3. Correlación de Pearson para WAI – WSI con la SME	94
Tabla 6.4. Modelos predictivos para las características físicas de los extruidos de harina de yuca	96
Tabla 7.1. Parámetros K, n, K _E y m para viscosidad friccional y extensional.....	110
Tabla 7.2 Valores de número de Trouton para almidones y harinas de yuca nativos....	111
Tabla 7.3. Coeficientes C_1^g y C_2^g con el error estándar para el modelo WLF y el R ²	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Metas e indicadores del plan Nacional de desarrollo, para nuevas hectáreas de yuca industrial. Fecha de corte 30/06/2006 (Fuente: SIGOB, 2006)	6
Figura 3.1 Ubicación geográfica zonas de cultivo de yuca utilizadas en este estudio.....	24
Figura 3.2 Diagrama del extrusor Clextral BC-21	27
Figura 3.3. Configuración de los tornillos extrusor Clextral BC 21	27
Figura 3.4. Diagrama reómetro capilar Rosand RH-10	39
Figura 4.1. Microscopia de luz polarizada para almidones de yuca nativos A y B	42
Figura 4.2. Distribución de tamaño de gránulo de almidones de yuca.	43
Figura 4.3 Espectros de rayos X para almidón A y B.....	45
Figura 4.4. Termogramas de almidones de yuca A y B.....	46
Figura 4.5. Comportamiento al empastamiento del almidón y la harina de yuca A	49
Figura 4.6. Comportamiento al empastamiento de almidón y harina de yuca B	49
Figura 4.7. Diagrama de estado para los almidones de yuca A ($\square$) y B (Δ). Las líneas continuas representan el mejor ajuste a los datos experimentales de T_g y T_m , utilizando las ecuaciones de Couchman-Karatz y Flory-Huggins respectivamente.	50
Figura 5.1. Espectro de rayos-X de los almidones extruidos A y B a diferentes valores de SME. Almidón A — 130 Whkg ⁻¹ , — 219 Whkg ⁻¹ ; almidón B — 123 Whkg ⁻¹ , — 175 Whkg ⁻¹	55
Figura 5.2. Grafica viscosidad reducida en función de la concentración de las disoluciones para el almidón nativo A	55
Figura 5.3. Viscosidad intrínseca (mlg-1) de almidones extruidos en función del contenido de agua inicial (% b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Almidón extruido A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente	57
Figura 5.4. Relación de viscosidad intrínseca ($[\eta_0]-[\eta][\eta_0]^{-1}$) en función de la energía mecánica específica para los almidones extruidos: almidón A ($\square$) y B (Δ).	58
Figura 5.5 Termograma por DSC de un almidón extruido	59
Figura 5.6. Relación inversa del contenido de agua y la temperatura de transición vítrea para los almidones extruidos A($\square$) y B (Δ) al mínimo y máximo valor de SME. La línea continua representa la ecuación de Couchman-Karasz ajustada a los valores experimentales de T_g de los almidones nativos A ($\blacksquare$) y B ($\blacksquare$).	61
Figura 5.7. WAI (izquierda) y WSI (derecha) de los almidones extruidos A ($\square$) y B (Δ) en función de SME (Whkg ⁻¹).	62
Figura 5.8. Comportamiento al empastamiento de almidón A extruido a diferentes valores de SME (Whkg ⁻¹)	63
Figura 5.9 Comportamiento al empastamiento de almidón B extruido a diferentes valores de SME (Whkg ⁻¹)	64
Figura 5.10. Viscosidad en frío (mPas) en función del contenido de agua inicial (% b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de	

velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de almidón A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.	64
Figura 5.11. Viscosidad en frío (viscosidad pico a 25°C) del almidón A extruido (□-izquierda) y almidón B (Δ-derecha) en función de SME (Whkg ⁻¹).	65
Figura 5.12. Viscosidad en frío (viscosidad pico a 25°C) del almidón extruido A (□-izquierda) y B (Δ-derecha) en función de la viscosidad intrínseca.....	66
Figura 5.13. Índice de Expansión Seccional (SEI) en función del contenido de agua inicial (% , b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de almidón A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.	67
Figura 5.14. Índice de Expansión Longitudinal (LEI) en función del contenido de agua inicial (% , b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de almidón A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.	69
Figura 5.15. Índice de Expansión volumétrica (VEI) en función del contenido de agua inicial (% , b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de almidón A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.....	70
Figura 5.16. Fotografía de un extruido en la boquilla del extrusor.....	71
Figura 5.17. Relación de encogimiento (RSh) en función del contenido de agua inicial (% , b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de almidón A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.	72
Figura 5.18. Densidad másica (gcm ⁻³) en función del contenido de agua inicial (% , b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de almidón A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.	73
Figura 5.19 Imagen de los extruidos, toma radial (izquierda) y longitudinal (derecha). ..	73
Figura 5.20. Tamaño de celda en sentido radial (mm ²) en función del contenido de agua inicial (% , b.h) y la velocidad del tornillo (rpm), a los valores medio de temperatura cuarta sección (112.5°C) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de almidón A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.....	75
Figura 5.21. Tamaño de celda en sentido longitudinal (mm ²) en función del contenido de agua inicial (% , b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de almidón A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente .	75
Figura 5.22. Análisis de las características de textura de los extruidos, fuerza de penetración en función de la distancia de penetración.....	76
Figura 5.23. Promedio de fuerza específica de las rupturas estructurales F _{sr} (N) en función del número de rupturas estructurales N _{sr} (mm ⁻¹). Extruidos de almidón A (□) y B (Δ).....	77
Figura 5.24. Promedio de fuerza específica de las rupturas estructurales F _{sr} (N) en función de la densidad másica (gcm ⁻³) para extruidos de almidón A (□) y B (Δ). ..	78

Figura 5.25. Relación de encogimiento (RSh) en función de la densidad másica (gcm^{-3}) para extruidos de almidón A ($\square$) y B (Δ).	79
Figura 5.26. Proyecciones en tres dimensiones para extruidos de almidón A y B obtenidos por rayos X μ -CT.....	81
Figura 6.1. Energía mecánica específica (SME) (Whkg^{-1}) en función del contenido de agua inicial (% b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril ($^{\circ}\text{C}$), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de harina A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente	87
Figura 6.2 Curvas de empastamiento de extruidos de harina de yuca A, a diferentes valores de energía mecánica específica.....	88
Figura 6.3 Curvas de empastamiento de extruidos de harina de yuca B, a diferentes valores de energía mecánica específica.....	89
Figura 6.4. Viscosidad final de empastamiento (mPas) en función del contenido de agua inicial (% b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril ($^{\circ}\text{C}$), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Harina extruida A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.....	90
Figura 6.5. Viscosidad final del ciclo de empastamiento de las harinas extruidas A ($\square$) y B (Δ) en función de SME (Whkg^{-1})......	91
Figura 6.6. Índice de absorción de agua WAI en función del contenido de agua inicial (% b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril ($^{\circ}\text{C}$), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de harina A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.....	92
Figura 6.7. Índice de solubilidad en agua WSI en función del contenido de agua inicial (% b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril ($^{\circ}\text{C}$), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de harina A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.....	92
Figura 6.8. WAI (izquierda) y WSI (derecha) de harinas extruidas A ($\square$) y B (Δ) en función con SME.	93
Figura 6.9. Espectro de rayos X para las harinas extruidas A y B a diferentes valores de SME. Harina A — 85.37 Whkg^{-1} , — 189.4 Whkg^{-1} ; harina B — 80.53 Whkg^{-1} , — 145.67 Whkg^{-1}	95
Figura 6.10. Índice de expansión seccional SEI en función del contenido de agua inicial (% b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril ($^{\circ}\text{C}$), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de harina A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.....	97
Figura 6.11. Índice de expansión longitudinal LEI en función del contenido de agua inicial (% b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril ($^{\circ}\text{C}$), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de harina A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente	98
Figura 6.12. Índice de expansión volumétrica VEI en función del contenido de agua inicial (% b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril ($^{\circ}\text{C}$), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de harina A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente	99

Figura 6.13. Relación de encogimiento (RSh) en función del contenido de agua inicial (% b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de harina A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.....	100
Figura 6.14. Densidad másica (gcm^{-3}) en función del contenido de agua inicial (% b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de harina A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente	101
Figura 6.15. Curvas de fuerza de compresión en función de la distancia de compresión para los extruidos de harina de yuca A y B, izquierda y derecha respectivamente.	102
Figura 6.16. Microfotografías de barrido electrónico de extruidos de harina de yuca. Toma radial del extruido harina A y B, izquierda y derecha respectivamente	103
Figura 7.1 Ln viscosidad extensional y friccional en función de velocidad de corte y de deformación de la masa fundida de almidón de yuca A, acondicionado a 35% de contenido de agua (b.h), a 70, 90 y 100°C. Símbolos llenos corresponden a viscosidad extensional, símbolos vacíos corresponden a viscosidad friccional. ...	106
Figura 7.2. Ln viscosidad extensional y friccional en función de velocidad de corte y de deformación de la masa fundida de almidón de yuca B, acondicionado a 35% de contenido de agua (b.h), a 70, 90 y 100°C. Símbolos llenos corresponden a viscosidad extensional, símbolos vacíos corresponden a viscosidad friccional. ...	107
Figura 7.3. Ln viscosidad extensional y friccional en función de velocidad de corte y de deformación de la masa fundida de almidón de yuca A, medido a 90°C y acondicionado a 30%, 35% y 40% de contenido de agua (b.h). Símbolos llenos corresponden a viscosidad extensional, símbolos vacíos corresponden a viscosidad friccional.	107
Figura 7.4. Ln viscosidad extensional y friccional en función de velocidad de corte y de deformación de la masa fundida de harina de yuca A, acondicionada a 35% de contenido de agua (b.h)y determinada a 75, 90 y 110°C. Símbolos llenos corresponden a viscosidad extensional, símbolos vacíos corresponden a viscosidad friccional.	108
Figura 7.5. Ln viscosidad deformación y friccional en función de velocidad de corte y de deformación de la masa fundida de harina de yuca B, acondicionada a 35% de contenido de agua (b.h)y determinada a 75, 90 y 110°C. Símbolos llenos corresponden a viscosidad extensional, símbolos vacíos corresponden a viscosidad friccional.	109
Figura 7.6 Predicción de la viscosidad de las masas fundidas de almidón de yuca A (izquierda) y B (derecha) utilizando el modelo de Harper.....	113
Figura 7.7 Predicción de la viscosidad de las masas fundidas de harina de yuca A (izquierda) y B (derecha) utilizando el modelo de Harper.....	114
Figura 7.8. Curvas de ajuste al modelo WLF para la viscosidad de masas de almidón de yuca extruidas	117
Figura 7.9. Entalpía de gelatinización para almidón de yuca B extruido en reómetro capilar a 75°C y 110°C.....	118

Figura 7.9. Predicción del primer coeficiente normal de esfuerzo de masas fundidas de almidón de yuca A (izquierda) y B (derecha).	120
Figura 7.10 Predicción del primer coeficiente normal de esfuerzo de masas fundidas de harina de yuca A (izquierda) y B (derecha).	121

1. Introducción

La extrusión de alimentos, vista como un tratamiento a alta temperatura por corto tiempo, es un proceso continuo de cocción y formación, en donde las materias primas experimentan transformaciones, las cuales convierten el material alimenticio en una masa viscoelástica bajo la presencia de calor, humedad, fricción y presión (Lai y Kokini, 1991). El reto en la tecnología de extrusión es desarrollar la ciencia base que permita predecir el procesamiento por extrusión y la calidad de los extruidos (Kokini, 1993).

Durante el procesamiento por extrusión el almidón sufre cambios moleculares como resultado de la gelatinización, fusión y fragmentación (Lai y Kokini, 1991). Estos cambios en el gránulo de almidón afectan significativamente la viscosidad (Mackey *et al.*, 1989). La relación entre los cambios estructurales en el almidón y las propiedades reológicas es importante pues estas últimas están relacionadas con la expansión y la textura final del extruido, adicionalmente la viscosidad de la masa en el extrusor determina el esfuerzo mecánico sobre la masa fundida. Los modelos reológicos pueden servir como una base fundamental para escoger las condiciones de operación apropiadas en el diseño de un nuevo proceso de extrusión (Davidson, 1992).

En las investigaciones realizadas sobre extrusión de harina/almidón de yuca (*Manihot esculenta Crantz*) pocas se han enfocado en el estudio de la conversión del almidón de yuca (Colonna y Mercier, 1983; Sriburi *et al.*, 1999; Sriburi y Hill, 2000), centrándose principalmente en la caracterización fisicoquímica de extruidos de harina de yuca (Badrie y Mellowes, 1991a, Badrie y Mellowes, 1991b) y en mezcla con almidón de yuca (Badrie y Mellowes, 1992a), proteína y/o fibra (Badrie y Mellowes, 1992b; Chang *et al.*, 2001; Hashimoto y Grossmann, 2003). Los resultados de estas investigaciones demuestran la factibilidad del procesamiento de los derivados de la yuca utilizando la

tecnología de extrusión. Sin embargo, es evidente del análisis de la información bibliográfica que falta comparar la conversión de almidones de yuca con distintas propiedades fisicoquímicas, cuando se someten a similares condiciones de extrusión y relacionarlo con las características físicas de los extruidos. De igual forma se requiere comparar las propiedades funcionales de extruidos de harinas de yuca obtenidas a partir de diferentes procesos de manufactura. Adicional a todo lo anterior, no existe información sobre el comportamiento reológico de los derivados de yuca durante el procesamiento por extrusión, ni su modelación.

Por lo anterior el presente estudio se enfocó en tres partes importantes, la caracterización fisicoquímica y funcional de dos harinas y almidones de yuca, el estudio del procesamiento por extrusión de estos materiales y la determinación de las propiedades reológicas con el fin de obtener un primer modelo reológico que pueda extrapolarse al procesamiento por extrusión. En este estudio se trabajó con yucas sembradas en dos zonas climáticas específicas del país, las cuales pueden considerarse como las regiones donde el cultivo de yuca tiene importancia industrial. La zona A, situada en el departamento del Valle del Cauca, tomado como referencia de la zona sur-occidental del país, donde el cultivo de yuca tiene como principal objetivo la producción de almidón fermentado el cual se utiliza en productos de panificación. La zona B, situada en la costa norte de Colombia, donde se ha incrementado la producción de yuca para aplicaciones industriales como la elaboración de alcohol carburante, en esta zona se encuentra la única empresa tecnificada de extracción de almidón de yuca. Por las diversas condiciones climáticas presentadas en cada zona, se espera que el almidón sintetizado presente características fisicoquímicas muy diferentes, las cuales influyen en el comportamiento durante el procesamiento por extrusión.

Los cuatro derivados de yuca (dos almidones y dos harinas) fueron analizados con el fin de caracterizar sus propiedades fisicoquímicas y funcionales, estos resultados al igual que un diagrama de estado realizado para los almidones se presentan en el capítulo 4.

En el capítulo 5, se presenta la comparación de la conversión experimentada por los almidones de yuca durante el procesamiento por extrusión a diferentes tratamientos termomecánicos aplicados, se realiza un análisis de las diferentes propiedades funcionales de los almidones extruidos en función de las condiciones de proceso estudiadas. Adicionalmente se presenta la caracterización física de los extruidos siendo de importancia las propiedades texturales y la estructura interna de los extruidos.

Un estudio similar se realizó con las dos harinas de yuca y los resultados se presentan en el capítulo 6. En este capítulo se estudia la influencia de las condiciones de proceso y la composición proximal en las propiedades funcionales de las harinas de yuca extruidas y las características físicas de los extruidos.

En el capítulo 7, se presenta la modelación de los datos de viscosidad obtenidos utilizando un reómetro capilar de doble boquilla para las masas fundidas de los derivados de yuca. Se presentan dos modelos para la viscosidad friccional y uno para la viscosidad extensional, tomando como parámetro el primer coeficiente normal de esfuerzo. Finalmente en el capítulo 8 se presentan las conclusiones generales de los resultados de los capítulos anteriores y algunas recomendaciones para futuros trabajos.

El objetivo de esta tesis doctoral fue investigar la conversión del almidón de yuca y relacionarlo con su comportamiento reológico y las características funcionales de los productos extruidos, al someterlo a diferentes tratamientos termomecánicos y así ampliar el conocimiento básico que explique el comportamiento del almidón de yuca durante la extrusión en forma individual y como constituyente de la harina de yuca. Este estudio permitirá incrementar el conocimiento del proceso de cocción por extrusión de materias primas derivadas de la yuca e incrementará las bases científicas que permitirán el desarrollo de nuevos productos alimenticios y su industrialización.

2. Marco Teórico

2.1 Introducción

Este capítulo se presenta una revisión de algunos aspectos sobre producción nacional de yuca. Un segundo tema de interés es la estructura y las transiciones de fase del almidón. Adicionalmente se presenta temas puntuales sobre el procesamiento de extrusión, incluyendo algunas investigaciones sobre modelamiento reológico.

2.2 Yuca

La yuca es un arbusto originario de Sur América y difundido en la actualidad en zonas tropicales de alrededor de 90 países de América, Asia y África. En el año 2004, se produjeron en Colombia 1.943.178 t de yuca en cerca de 178.000 ha. En el continente americano el país ocupa el tercer lugar como productor de éste tubérculo después de Brasil y Paraguay. De la producción total colombiana, más del 90% se utiliza como producto fresco para consumo humano y menos del 10% se procesa con destino a la alimentación animal o para obtener productos industriales, como almidones y pasabocas. A pesar de que se han establecido diferentes proyectos para impulsar la utilización del almidón agrio de yuca en la producción de pasabocas y productos de panadería, la utilización de la yuca en la fabricación de productos de consumo humano en el país se encuentra estancada, siendo lo más importante en cuanto a consumo humano, el uso de la yuca fresca. (Agrocadenas, 2005). En la Tabla 3.1, se presenta la composición proximal de la raíz de yuca.

El uso industrial más común de la yuca es como base para la producción de almidones, los que a su vez se emplean en la fabricación de alimentos, pegantes, bases de tintas y pinturas y en la industria textil, entre otros usos. Esta raíz también ha sido utilizada en la producción industrial de alimentos para animales en sustitución de otras materias primas

(IICA & M. Agricultura, 1998). La harina de yuca, también puede utilizarse en la fabricación de pasabocas expandidos (snacks); por otra parte las dextrinas pueden encontrar una mayor aplicación en la industria de alimentos, pues bajo condiciones controladas de temperatura pueden servir para la elaboración de sopas, compotas, espesantes, salsas y tortas. Por otra parte, la yuca también se utiliza para la fabricación de croquetas y harinas para panadería (Janer, 2002).

Tabla 2.1. Composición proximal de las raíces de yuca fresca¹

Componente	Porcentaje (%)
materia seca	40.9- 42.9
proteína	1.47-3.42
grasa	0.57-0.78
cenizas	1.88-2.29
almidón	84.8-89.6
fibra	6.2-15.7

El mercado industrial del país utiliza la yuca para procesar productos de bajo valor agregado, como son harinas e insumos para el sector de alimentos, por otra parte, en el mundo se le está dando un aprovechamiento industrial cada vez mayor. De los más de 20 millones de toneladas de almidón que se producen en el mundo para usos industriales, sólo 0.8 millones (4%) provienen de la yuca y el resto del maíz y la papa, debido a los niveles y tecnologías de producción y procesamiento de estas materias primas en los países desarrollados (Janer, 2002).

En el último cuatrienio el gobierno colombiano ha impulsado la siembra de yuca industrial, en el programa: Nuevas hectáreas en yuca industrial, del plan de desarrollo del Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. La expansión en yuca sembrada tiene como principal objetivo la producción de alcohol carburante. En la Figura 2.1 se muestran los indicadores del plan ejecutado por el gobierno, en base a hectáreas de yuca sembradas.

¹ Tomado de Pereira y Beleia (2004), Pag 60.



Figura 2.1. Metas e indicadores del plan Nacional de desarrollo, para nuevas hectáreas de yuca industrial. Fecha de corte 30/06/2006 (Fuente: SIGOB, 2006)

2.3 Estructura del almidón

En la literatura existen diversas revisiones sobre la estructura general del almidón, estructura fina, forma y tamaño de los componentes del gránulo (Hoover, 2001; Buléon *et al.*, 1998; Zobel, 1988). El almidón se encuentra almacenado en la naturaleza en diferentes formas: en el endosperma de los cereales, en el parénquima de los tubérculos y en las cotiledóneas en las semillas de las leguminosas (Buléon *et al.*, 1998). Encontrándose en entidades discretas, semicristalinas las cuales reciben el nombre de gránulos. El tamaño, la forma y la estructura de los gránulos difieren substancialmente entre fuentes botánicas, los diámetros varían en un rango de 1 μm a 200 μm ; las formas pueden ser elípticas, esféricas, angulares; de igual forma los gránulos se pueden presentar simples o compuestos. Existe amplia diversidad en la estructura y las características del granulo de almidón nativo, incluyendo variación significativa entre una misma especie (Rooney y Huang, 2001). Las propiedades del almidón están principalmente determinadas por sus dos componentes de mayor peso molecular: amilosa y amilopectina; adicionalmente compuestos no-carbohidratos como proteínas y lípidos también influyen en las propiedades funcionales del almidón.

La amilosa es un polímero esencialmente lineal compuesto por enlaces α -1-4 D-glucopiranosos, aunque se presentan algunas ramificaciones en este polímero. La amilosa se representa como una estructura de cadenas rectas aunque usualmente existe en forma de hélice, lo cual le permite formar complejos con ácidos grasos libres, mono y diglicéridos, alcoholes lineales y yodo. La amilopectina es la molécula predominante del almidón y es un polímero ramificado de mayor tamaño que la amilosa, compuesta por segmentos unidos por enlaces α -1-4 glucosidos conectados por ramificaciones de enlace α -1-6 (Hoover, 2001; Buléon *et al.*, 1998).

La amilopectina es la responsable de la estructura del gránulo de almidón, el cual consiste de áreas cristalinas (cristales, micelas) y no cristalinas (amorphas, fase gel), arregladas en capas concéntricas, las cuales reciben el nombre de anillos crecientes. Una representación esquemática del gránulo de almidón se presenta en la Figura 2.2. Las capas cristalinas están conformadas por dobles hélices de las ramificaciones de la amilopectina, mientras que los puntos de ramificación están en las zonas amorfas. El almidón exhibe birefringencia, la cual se observa como la cruz de Malta bajo microscopía de luz polarizada, debido a la organización radial del gránulo (Hoover, 2001; Biliaderis, 1998).

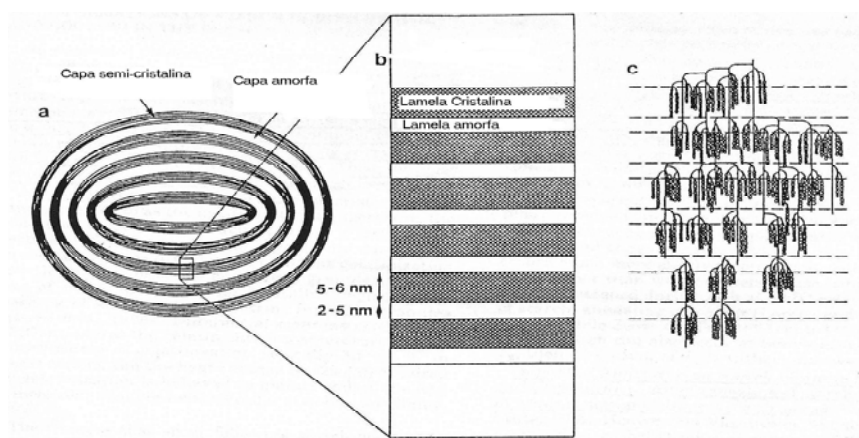


Figura 2.2 Representación esquemática de la estructura granular del almidón: (a) un gránulo con capas amorfas y semicristalinas, (b) vista expandida de la capa semicristalina de un anillo creciente, (c) estructura de la amilopectina dentro de la capa semicristalina (Modificado de Jacobs y Delcoul, 1998)

El almidón es biosintetizado en gránulos semicristalinos de varios tipos polimorficos y grados de cristalinidad. Los gránulos de almidón nativo exhiben dos tipos de patrones de difracción por rayos X. El tipo A para cereales y el B para tubérculos y almidones ricos en amilosa, otro tipo C el cual es una mezcla entre A y B y es característico de los almidones de leguminosas y cereales que crecieron a condiciones específicas de temperatura e hidratación. La forma cristalina V característica del complejo amilosa con ácidos grasos y monoglicéridos, aparece posterior a la gelatinización y no se presentan en el almidón nativo (Buléon *et al.*, 1998; Zobel, 1988). La naturaleza cristalina del almidón depende del control genético y de las condiciones climáticas durante el crecimiento de la planta (Tester, 1997). El largo de la cadena envuelta en la fase cristalina y el patrón de ramificación en las moléculas de amilopectina influyen en la cristalinidad y el tipo de cristal. Sin embargo las condiciones de temperatura e hidratación durante el crecimiento de la planta pueden inducir cambios importantes en la composición A:B. Lo cual es común en la preparación de cristales de amilosa en donde el tipo A se obtiene a condiciones secas y calidas, y el cristal B a condiciones húmedas y frías (Buléon *et al.*, 1998).

Aplicando los conceptos modernos de biopolímeros, el gránulo de almidón se considera como un polímero vítreo, el cual existe en estado vítreo hasta que por calentamiento alcanza la temperatura de transición vítrea (T_g) donde las moléculas pierden su organización y el polímero se vuelve gomoso. Con calentamiento adicional eventualmente alcanza la temperatura de fusión (T_m), en la cual el granulo pierde su organización completamente (Rooney y Huang, 2001).

2.4 Transiciones de fase y de estructura del almidón

Las técnicas calorimétricas se han utilizado ampliamente para entender la estructura y las transiciones de fase en el almidón tanto puro como en sistemas alimenticios. La aplicación de DSC ha permitido la identificación de estructuras que son consecuencia de las condiciones de procesamiento como las generadas durante la transición vítrea, la

gelatinización y la retrogradación del almidón, al igual que las modificaciones por los tratamientos combinados de calor y humedad, los cuales cambian las propiedades fisicoquímicas del almidón sin destruir su estructura granular (Biliaderis, 1998).

2.4.1 Gelatinización y fusión

La gelatinización es el termino usado para describir eventos moleculares asociados con el calentamiento de almidón en agua, el cual cambia de una forma semi-cristalina (la cual no es digerible), a una forma eventualmente amorfa (digerible) (Tester y Debon, 2000). En condiciones de exceso de agua, los puentes de hidrógeno de la región amorfa del granulo se rompen permitiendo que el agua se asocie con los grupos hidroxilos libres. Esto esta definido por la movilidad de las cadenas de los polímeros por encima del valor de la temperatura de transición vítrea, ocurriendo el cambio de estado vítreo a gomoso. Este cambio a su vez, facilita la movilidad molecular en las regiones amorfas, siendo un proceso reversible y permitiendo el hinchamiento del gránulo, el cual se expande al mismo tiempo que los polímeros se hidratan. Posteriormente se produce una transición molecular irreversible, la disociación de las dobles hélices propias de la región cristalina (Tester y Debon, 2000; Tester, 1997; Camire *et al.*, 1990). Varias técnicas analíticas se utilizan para monitorear la gelatinización del almidón entre otras se encuentra la microscopia, viscometría, índices de hinchamiento y de solubilidad, difracción de rayos X y métodos enzimáticos (Lai y Kokini, 1991).

La gelatinización del almidón a contenidos de agua limitados se realiza por calorimetría diferencial de barrido, al disminuir el contenido de agua por debajo del 60% en la muestra de almidón tratado, se obtiene en el DSC un perfil que muestra múltiples transiciones endotérmicas atribuidas a la fusión de los componentes cristalinos en el granulo de almidón (Figura 2.3) (Biliaderis, 1998; Wang *et al.*, 1991)

Donovan (1979)² fue el primero en sugerir que cuando existe exceso de contenido de agua, todos los cristales del almidón funden cooperativamente (M₁ endoterma); este proceso se facilita por la hidratación e hinchamiento de las regiones amorfas del grano. Cuando el agua es limitada, solo parte de los cristales funde por este mecanismo mientras que los restantes dan origen a una segunda endoterma M₂ a mayor temperatura, la cual se comporta de acuerdo con la Teoría de Flory para las interacciones entre polímeros y diluyente (Biliaderis, 1998; Farhat y Blanshard, 1997). Esta analogía a los polímeros sintéticos propone que la gelatinización del almidón es un proceso de fusión facilitado por un solvente el cual obedece la ecuación de Flory-Huggins (Ec. 2.1).

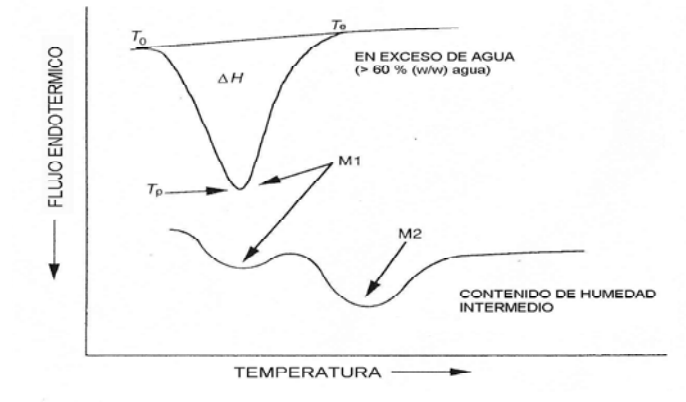


Figura 2.3. Termogramas de DSC de la gelatinización del almidón en exceso de agua y a contenido de humedad intermedio. Temperaturas de gelatinización: iniciación (T₀), pico (T_p) y finalización (T_e) (Tomado de Rao, 2003)

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \left(\frac{R}{\Delta H_u} \right) \left(\frac{V_u}{V_1} \right) - (v_1 - \chi v_1^2) \quad [2.1]$$

donde, R es la constante de los gases ideales, ΔH_u es la entalpía de fusión por unidad repetida (glucosa), $\left(\frac{V_u}{V_1} \right)$ es la relación de los volúmenes molares de la unidad repetida en el almidón con el del diluyente (agua), χ es el parámetro de interacción entre el polímero y el diluyente y v_1 es la fracción en volumen del diluyente.

² Citado por Biliaderis (1998), pag 57-168

Farhat y Blanshard (1997) demostraron que adoptando la ecuación Flory-Huggins basada en la suposición que el parámetro de interacción es igual a cero, resulta en un valor de T_m^o del material puro muy por debajo del posible valor real. Sin embargo, el uso de esta ecuación puede dar una clara indicación del valor de la temperatura de fusión del material sin diluir, si se cuenta con datos experimentales obtenidos en un amplio rango de contenidos de agua.

2.4.2 Transición vítrea

La transición vítrea ocurre cuando un material en estado vítreo cambia a un estado progresivamente gomoso cuando se calienta (Tester, 1997; Slade y Levine, 1993). Similitudes en las propiedades de los polímeros sintéticos y los biopolímeros ha permitido que los investigadores en ciencia de los alimentos adopten el concepto de transición vítrea originalmente desarrollado para los polímeros sintéticos con el fin de controlar el procesamiento y la calidad durante el almacenamiento de los biopolímeros. El concepto de transición vítrea únicamente puede ser aplicado a materiales poliméricos amorfos (Slade y Levine, 1993). A temperaturas por encima de T_g la movilidad molecular de los polímeros permite la reorganización de las moléculas, por otra parte a temperaturas por debajo de T_g la movilidad molecular está restringida debido a la alta viscosidad.

La transición vítrea es una transición de segundo orden, lo cual significa que el valor de T_g no es exactamente reproducible como la temperatura de fusión (transición primaria), sino que es afectada por la historia de la muestra como: tiempo de almacenamiento, velocidad de congelación, humedad, etc., (Hoseney, 1994). Existen tres teorías principales para explicar y definir la transición vítrea: la teoría del volumen-libre relacionada con el movimiento de los polímeros en los espacios libres, la teoría cinética relacionada con el tiempo de relajación para segmentos de las cadenas poliméricas y la teoría termodinámica la cual busca obtener una verdadera transición de segundo orden.

Algunas técnicas para medir la T_g incluyen calorimetría, análisis termo-mecánicos, viscometría y técnicas espectroscópicas como resonancia magnética nuclear (NMR, siglas en ingles). En DSC, la evidencia directa de la transición vítrea se caracteriza por un incremento en la capacidad calorífica (ΔC_p) de la muestra, la cual al ser reversible puede ser medida durante el calentamiento o enfriamiento (Biliaderis, 1998). Sin embargo, la determinación con exactitud de esta temperatura es difícil principalmente porque el cambio es pequeño y muchas veces se encuentra sumergido en la línea base (Tester y Debon, 2000). La temperatura de transición vítrea (T_g) se puede determinar como el punto medio del cambio en la capacidad calorífica de la muestra, la cual debe ser re-analizadas inmediatamente después del primer análisis para confirmar la localización de la T_g (Gropper *et al.*, 2002).

La transición vítrea de un almidón es sensible a la cantidad de plastificante presente, esta proporción agua:almidón define la temperatura a la cual T_g ocurre (Mousia *et al.*, 2000; Tester y Debon, 2000). Couchman y Karasz (1978) aplicaron la termodinámica clásica para explicar el comportamiento de la transición vítrea de las mezclas polímero/diluyente, la cual se predice por la ecuación (Ec. 2.2)

$$T_g = \frac{w_1 \Delta C_{p1} T_{g1} + w_2 \Delta C_{p2} T_{g2}}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}} \quad [2.2]$$

donde: w_1 es la fracción en peso del plastificante, C_{p1} es el cambio en la capacidad calorífica a del diluyente T_{g1} , w_2 es la fracción en peso del polímero y C_{p2} es el cambio en la capacidad calorífica del polímero a T_{g2} .

2.5 Procesamiento por extrusión

La extrusión de alimentos se emplea ampliamente para la producción de productos listos-para-consumo y productos intermedios (half products) de cereales y materias primas ricas en almidón, esta tecnología ofrece un amplio rango de productos los cuales se obtienen de un proceso económico y eficiente (Guy, 2001; Harper, 1981). La extrusión es un proceso continuo de cocimiento y formación donde la materia prima

sufre transiciones de orden-desorden, como gelatinización del almidón, desnaturalización de la proteína y formación de complejos entre lípidos y amilosa, estas transformaciones moleculares convierte la materia prima en una masa viscoelástica bajo presencia de calor, humedad, fricción y presión (Lai y Kokini, 1991). Las condiciones de proceso como configuración del tornillo y su velocidad, al igual que la temperatura y la velocidad de alimentación influyen en el grado de gelatinización y conversión del almidón a compuestos de menor tamaño molecular, otra variable muy influyente son las características fisicoquímicas de la materia prima (Meuser *et al.*, 1992).

La extrusión incluye diversas operaciones unitarias para formar, a partir de las materias primas, una masa plastificada que puede ser transportada a lo largo del tornillo y cocida hasta formar una masa fundida que puede ser expandida al final del proceso. La alimentación generalmente se introduce en forma de polvo y en el extrusor se comprime y se mezcla con agua, posteriormente se trasporta a una zona de mayor fricción. La transición a masa fundida es un aspecto crítico y depende del tamaño molecular del almidón, la temperatura a la cual la naturaleza semi-cristalina del almidón se transforma y la viscosidad, la cual a su vez depende del grado de plastificación del almidón por los compuestos de bajo peso molecular (Guy, 2001). Típicamente la masa fundida en el extrusor es un fluido no-newtoniano y su viscosidad aparente es función de la velocidad de corte, la temperatura y el contenido de agua al igual que el grado de las reacciones ocurridas durante el procesamiento por extrusión (Davidson, 1992).

En un ambiente con contenido de humedad limitado como son las condiciones en el proceso de extrusión los cristales funden a temperaturas mayores que la temperatura de gelatinización en exceso de agua. La pérdida de cristalinidad del almidón es causada por la interrupción mecánica de los puentes moleculares debido a la alta fricción dentro del extrusor. Los cambios morfológicos y moleculares del granulo del almidón ocurren por efecto de energía mecánica (energía mecánica específica, SME, siglas en ingles) y térmica (temperatura del producto, PT, siglas en ingles), las cuales están directamente

relacionadas con las condiciones de extrusión (Brummer *et al.*, 2002a; Kokini *et al.*, 1992a ; Chinnaswamy y Hanna, 1990). Bajo estas condiciones existe una mezcla de cantidades de almidón gelatinizado, fundido y fragmentado (Kokini *et al.*, 1992a; Lai y Kokini, 1991).

Los cambios del gránulo de almidón durante el procesamiento por extrusión determina el grado en el cual las moléculas del almidón fueron transformadas, esto también se conoce como conversión del almidón. El uso combinado de técnicas como viscosidad intrínseca y de cromatografía de permeación en gel muestra que el tratamiento termomecánico sobre el almidón en el proceso de extrusión resulta en la degradación macromolecular de los polisacáridos del almidón (Colonna *et al.*, 1989). El mecanismo de fragmentación se ha reportado como una desramificación limitada de la amilopectina (Davidson *et al.*, 1984), o como un desencadenamiento aleatorio de los polímeros presentes en el almidón (Colonna *et al.*, 1984). La viscosidad intrínseca $[\eta]$ presenta una mayor reproducibilidad para la determinación del peso molecular comparado con la cromatografía, adicionalmente es una propiedad que se relaciona íntimamente con parámetros importantes para las características funcionales de los productos; la viscosidad intrínseca indica el volumen hidrodinámico de la molécula polimérica y se relaciona con el peso molecular y el radio de giro, lo que refleja importantes características moleculares de los polímeros (van den Eijnde *et al.*, 2003; Millard *et al.*, 1997). La relación entre viscosidad intrínseca y peso molecular se obtiene a partir de la relación Mark-Houwink, $[\eta] = k \times M_w^n$, donde los parámetros k y n, son constantes a una temperatura específica y para un sistema solvente-polímero por lo que dependen del tipo de almidón, el contenido de amilosa, al igual que el solvente utilizado para realizar las disoluciones (Rao, 1999; Colonna *et al.*, 1989).

Numerosos estudios hasta la fecha, se han enfocado en determinar el efecto de las condiciones de proceso y las variables relacionadas con el equipo en la degradación del almidón durante el procesamiento por extrusión de cereales y tubérculos. En el caso de

la extrusión de almidón de yuca; Colonna y Mercier (1983) estudiaron los cambios en la estructura macromolecular del almidón de yuca durante el procesamiento por extrusión solo y con adición de lípidos, utilizando cromatografía y viscosidad intrínseca, ambos métodos demostraron que la amilosa y la amilopectina se degradan durante la extrusión en materiales de menor peso molecular. Este trabajo confirmó que la degradación macromolecular es una función de las condiciones de extrusión como temperatura y velocidad del tornillo, presentando una menor intensidad al adicionar lípidos los cuales actúan como lubricantes. Sriburi *et al.* (1999) estudiaron la depolimerización del gránulo de almidón de yuca al someterlo a un ambiente químico (presencia de aditivos durante la gelatinización en exceso de humedad), o tratamientos termomecánicos como la extrusión. La depolimerización del gránulo de almidón durante la extrusión se demostró en los valores de viscosidad alcalina, índices de solubilidad y absorción de agua. Pérez-Sira y González-Parada (1997) evaluaron las propiedades funcionales del almidón de yuca extruido comparándolas con las propiedades del mismo material cuando se sometía a un tratamiento con doble rodillo. El almidón extruido presentó una mayor degradación lo que se vio reflejado en los bajos valores de índice de absorción de agua.

2.5.1 Características físicas de los extruidos

De igual forma las condiciones de extrusión tienen una influencia directa en la calidad del producto, siendo la expansión la principal característica puesto que determina la estructura de los extruidos y sus propiedades texturales. Lo anterior explica en parte la popularidad de los productos directamente expandidos como resultado de su textura crujiente la cual depende de la estructura de celdas parecida a un panal, de su baja densidad y alta porosidad (Barret y Peleg, 1992b). Entender el mecanismo de expansión es importante puesto que puede ayudar a mejorar la textura y la palatabilidad de los extruidos y crear una plataforma en el desarrollo de nuevos productos (Moraru y Kokini, 2003). Se debe resaltar que el proceso de expansión de los extruidos es un fenómeno

complejo y la consecuencia de diversos eventos como la transformación estructural de los biopolímeros, la nucleación, el crecimiento y subsecuente colapso de las burbujas (Figura 2.4) (Kokini *et al.*, 1992b). Un parámetro clave que determina la expansión es la viscosidad de la masa fundida la cual tiene una relación directa con la conversión del almidón y la temperatura (Brummer *et al.*, 2002a).

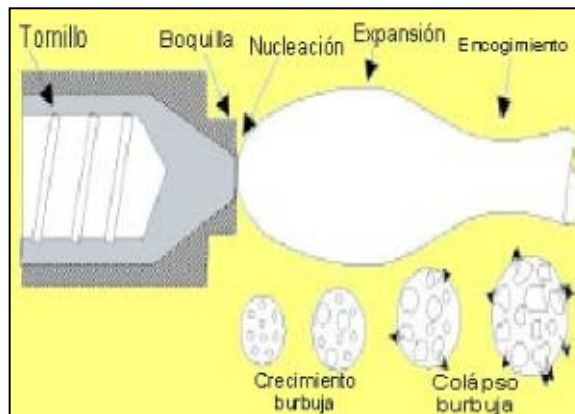


Figura 2.4. Fenómenos de expansión y encogimiento en la boquilla del extrusor. (Modificado de Moraru y Kokini, 2003)

En el transcurso de los años, numerosas teorías sobre la expansión y el encogimiento de los extruidos se han establecido. Launay y Lisch (1983) propusieron que la expansión longitudinal y radial dependen de la viscosidad de la masa fundida y de su elasticidad, respectivamente. Alvarez-Martinez *et al.* (1988) postularon que el mecanismo responsable para la expansión radial y longitudinal está relacionado con la habilidad de la masa fundida para almacenar elásticamente la energía adicionada, las características elásticas de la masa fundida controlan el crecimiento radial del extruido cuando sale por la boquilla, a expensas de la elongación axial. Harper y Tribelhorn (1992) encontraron que las moléculas desentrecruzadas, es decir alineadas longitudinalmente, muestran una menor viscoelasticidad y una menor habilidad de almacenar energía durante el transporte a través de la restricción (boquilla) por lo que se disminuye la expansión seccional.

Kokini *et al.* (1992a) estipularon que el mecanismo de expansión está controlado por la diferencia de presión entre el vapor de agua a la temperatura de la masa fundida y la

presión atmosférica, dividida por la viscosidad friccional de la masa. Fan (1994) continuo con esta línea de trabajo, sin embargo, también consideró el cambio de viscosidad que resulta de la disminución en la temperatura y el contenido de agua mientras ocurre la evaporación, y el efecto del encogimiento de la burbuja en el diámetro final de los extruidos; de acuerdo a este trabajo, el encogimiento puede estar dominado por dos posibles fenómenos: las celdas expanden hasta su limite de extensibilidad, posterior a lo cual se rompen y se contraen por la perdida de la energía elástica almacenada y/o el encogimiento de las burbujas se presenta cuando la presión de vapor de agua en las burbujas decrece a valores menores que la presión atmosférica.

Arhaliass *et al.* (2003) utilizaron una técnica de visualización para observar y cuantificar la expansión y el encogimiento que se presenta en la boquilla. La fase de crecimiento comprende la nucleación y crecimiento de las burbujas de vapor de agua hasta un máximo de expansión donde la ruptura de las burbujas es causada por la perdida en la resistencia de las paredes de las celdas resultando en perdida de vapor de agua y en una estructura de esponja abierta. Durante la fase de encogimiento, la estructura expandida cambia de esponja abierta a cerrada. Tres mecanismos físicos fueron sugeridos para explicar el fenómeno de encogimiento: el primero debido al encogimiento en vacío de las burbujas cerradas, el segundo relacionado con las fuerzas de tensión superficial y finalmente un mecanismo basado en la recuperación elástica de la masa fundida posterior a la máxima expansión.

El almidón es el mayor componente de los materiales alimenticios que se procesan por extrusión, sin embargo, componentes menores como proteína, grasa y fibra también están presentes, estos ingredientes tienen un efecto diferente en la expansión de los extruidos. Badrie y Mellowes (1992b) estudiaron las características de los extruidos de harina de yuca al adicionar salvado de trigo, harina y aceite de soya. Al adicionar proteína se presenta una menor gelatinización del almidón debido a que la proteína compite por el agua presente; la adición de fibra disminuye la expansión pues este

interfiere con la formación de burbujas durante la expansión final. El aceite adicionado actuó como plastificante disminuyendo la conversión debida al tratamiento por fricción. Chang *et al.* (2001), estudiaron el efecto de las condiciones de extrusión en la mezclas de almidón de yuca con proteína de soya concentrada utilizando un extrusor de doble tornillo; La máxima expansión longitudinal se encontró a la máxima concentración de proteína y el mínimo contenido de humedad inicial. La adición de proteína aumentó el índice de absorción de agua, indicando una menor degradación del almidón. Hashimoto y Grossmann (2003), investigaron el efecto de adicionar salvado de yuca (un subproducto de la producción de almidón) en las propiedades fisicoquímicas de los extruidos de fibra/almidón de yuca. La adición de salvado de yuca disminuyó la expansión, debido a que la presencia de fibra rompe las paredes de la celda de aire lo que previene la formación de burbujas de gran tamaño.

2.6 Modelos reológicos durante el procesamiento por extrusión

La reología presenta una relación lógica con la extrusión, el uso de reómetros capilares puede considerarse como un análisis potencial para caracterizar las materias primas y aportar información útil para entender el comportamiento durante la extrusión (Zhang *et al.*, 1998). Cuando la masa fundida sale de la boquilla, el polímero se trata como un fluido no-newtoniano cuya viscosidad disminuye a medida que la velocidad de corte aumenta y sigue una dependencia del tipo Arrhenius para la temperatura (Della Valle *et al.*, 1996; Davidson, 1992). Basados en lo anterior, diversos autores desarrollaron modelos de viscosidad para caracterizar las propiedades reológicas de las masas de cereales fundidas por extrusión, en reómetros fuera de línea del proceso o en reómetros colocados en la boquilla del extrusor; los datos de viscosidad obtenidos pueden modelarse presentando un ajuste adecuado con los datos experimentales para ciertos rangos de temperatura y contenido de humedad.

El primer modelo reológico para explicar el comportamiento de las masas fundidas por extrusión fue el de Harper (1981), el cual asume que la masa se comporta como un

fluido pseudoplástico de acuerdo al modelo de ley de potencia, con dependencia al cambio de la temperatura del tipo de Arrhenius y una sensibilidad exponencial al contenido de humedad (Ec. 2.3). A partir de este modelo se han venido incorporando términos con el fin de considerar el grado de conversión del almidón, la fragmentación macromolecular, la energía mecánica específica, entre otros (Akdogan *et al.*, 1997; Padmanabhan y Bhattacharya, 1993; Altomare *et al.*, 1992; Lai y Kokini, 1990; Wang *et al.*, 1990; Mackey y Ofoli, 1990a; Mackey y Ofoli, 1990b; Senouci y Smith, 1988; Vergnes y Villemaire, 1987). En el caso de los tubérculos son muy pocas las investigaciones sobre modelamiento reológico centrándose únicamente en modelos para papa (Della Valle *et al.*, 1995; Halliday y Smith, 1995; Mackey *et al.*, 1989).

$$\eta = K_0 \dot{\gamma}^{n-1} \exp \left[\frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + b(MC) \right] \quad [2.3]$$

donde, η es la Viscosidad aparente (Pas), K_0 es el índice de consistencia (Pas), n es el índice de comportamiento de flujo, $\dot{\gamma}$ es la Velocidad de corte (s^{-1}), ΔE es la Energía de activación (J/mol), R es la Constante gases ideales (J/ mol K), T es la Temperatura (K) y MC es la Fracción másica de agua (b.h).

Por otra parte, también se conoce que cuando la masa fundida se encuentra cercana al valor de T_g , el comportamiento reológico se describe mejor por el modelo Williams-Landel-Ferry (WLF), siendo apropiado utilizar el modelo de Arrhenius a temperaturas por lo menos 100°C por encima de T_g (Della Valle *et al.*, 1996; Fan, 1994). El modelo WLF se presenta en la ecuación (2.4), para predecir viscosidades se requiere determinar experimentalmente las constantes C_1 y C_2 . Cuando la T_0 del material es la temperatura de transición vítrea existen constantes universales para C_1 y C_2 , 17.44 y 51.6, respectivamente. La ecuación WLF con valores universales ha sido aplicada con éxito en los polímeros sintéticos, al igual que en algunos materiales naturales como glucosa fundida o mezclas amorfas de azúcar y agua, sin embargo aun para materiales sintéticos existen variaciones de los valores universales, las cuales pueden aun ser más

pronunciadas en el caso de materiales alimenticios (Yildiz y Kokini, 2001). La ecuación WLF se basa en la teoría del volumen libre que explica el fenómeno de transición vítrea, donde C_1 es el recíproco del volumen libre y C_2 se define como la relación del volumen libre a T_g con el coeficiente de expansión térmico.

$$\log\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad [2.4]$$

2.6.1 Viscosidad extensional

El flujo por extensión o de elongación es otro tipo de deformación que se usa para obtener información acerca del comportamiento reológico de los alimentos. Muchas operaciones de procesamiento en alimentos comprenden también la deformación extensional y la orientación molecular causada por la elongación en contraposición a la fricción. La razón por la cual el flujo de fricción y el extensional presentan diferente influencia en el comportamiento del material puede ser explicado en la forma en la cual los campos orientan las moléculas de alto peso molecular. En el flujo de fricción, la orientación preferida corresponde a la dirección del flujo; sin embargo, la presencia de un gradiente de velocidad transversal impulsa a las moléculas a rotar, por lo que se reduce el grado de estiramiento inducido en las cadenas moleculares. La tendencia de las moléculas a rotar en lugar de enlongarse depende de la magnitud del campo fricción, a mayores velocidades de corte existe mayor elongación. En el flujo de extensión, la orientación preferida de las moléculas es en la dirección del campo de flujo puesto que no existen fuerzas competitivas que causen la rotación, por lo tanto en flujo extensional se induce el máximo estiramiento de las moléculas lo que produce una mayor resistencia a la deformación (Steffe, 1996).

El flujo que converge a la boquilla del capilar es similar al que se encuentra en la boquilla de los extrusores y comprende la combinación de flujo de fricción y de elongación. En un reómetro capilar se aplica una presión en la cima del recipiente y el material se obliga a fluir a través del capilar, en la línea central de flujo el material se

somete a una deformación extensional, el material fuera de la línea central sufre una deformación por fricción la cual se incrementa a medida que la distancia hacia la línea central aumenta (Bagley *et al.*, 1998). La deformación de elongación que sufre el material corresponde a un flujo en una sola dirección (uniaxial) (Steffe, 1996).

Cuando la masa fundida por extrusión sale de la boquilla y comienza a enfriarse, la contribución de las fuerzas elásticas a la reología de la masa se incrementa, lo que da inicio al fenómeno de hinchamiento del extruido en la boquilla (Bastioli *et al.*, 1994; Padmanabhan y Bhattacharya, 1991b). Della Valle *et al.* (1997), sugirieron que las propiedades elásticas pueden afectar la expansión a través de la viscosidad de elongación, la cual es una variable incluida en los modelos de crecimiento de burbuja. El hinchamiento en la boquilla es un fenómeno bien caracterizado en los polímeros sintéticos y un método para su caracterización es medir las propiedades elásticas, es decir, el primer coeficiente de esfuerzo normal (Rao, 1999; Steffe, 1996).

Chang (1992)³, desarrolló una expresión generalizada para el primer coeficiente de esfuerzo normal (ecuación 2.5)

$$N_1 = k_1 \left(\dot{\gamma} \right)^{k_2} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \exp(k_3 MC) \quad [2.5]$$

donde, N_1 , es el primer coeficiente de esfuerzo normal ($\sigma_{11} - \sigma_{22}$), $\dot{\gamma}$, es la velocidad de corte, T es la temperatura y MC , contenido de humedad.

Existe una relación matemática entre la viscosidad de extensión y de fricción, llamada el número de Trouton (N_{Tr}), el cual también se conoce como el coeficiente de tracción viscosa, esta relación se presenta en la ecuación (2.6). Como la viscosidad extensional y de fricción son función de diferentes esfuerzos, para comparar estos valores se requiere

³ Citado por Moraru y Kokini.(2003).

que la viscosidad de fricción se calcule a una velocidad de corte igual a $\sqrt{3} \dot{\varepsilon}$, donde $\dot{\varepsilon}$ corresponde a la velocidad de deformación.

$$N_{tr} = \frac{\eta_E \left(\dot{\varepsilon} \right)}{\eta \left(\sqrt{3} \dot{\varepsilon} \right)} \quad [2.6]$$

3. Materiales y métodos

3.1 Materia prima y caracterización

3.1.1 Harinas y almidones de yuca

Las raíces de yuca utilizadas en este estudio fueron cultivadas en dos zonas geográficas diferentes en Colombia (Figura 3.1). La zona geográfica A se encuentra localizada en el Valle del Cauca a 1000 m sobre el nivel del mar y presenta una temperatura promedio entre 23 – 25 °C. La zona B esta situada en la costa norte del país a 50 m sobre el nivel del mar y con una temperatura diaria promedio mayor a 30°C. Todas las raíces de yuca fueron cosechadas entre 8 y 10 meses de edad.

De las raíces cultivadas en la zona A se procesaron el almidón y la harina A. El almidón A fue procesado en una industria a pequeña escala. El proceso para obtener el almidón fue el siguiente: las raíces se lavaron mecánicamente y posteriormente se rasparon contra la superficie filosa de un cilindro rotatorio, la masa obtenida se filtró en exceso de agua utilizando un filtro de tela de algodón de abertura muy fina, la suspensión de almidón libre de fibra se colocó a decantar en tanques. El almidón sedimentado se seco al ambiente (bajo sombra) colocado en bandejas.

La harina de yuca A se procesó en CLAYUCA-CIAT utilizando un proceso donde las raíces se lavan mecánicamente y posteriormente se cortan en pequeños pedazos, los cuales se secaron al ambiente sobre bandejas. Los trozos secos se convirtieron en harina en un molino cilíndrico con aspas giratorias y continuó el refinado con separaciones sucesivas con tamices cilíndricos hasta obtener un producto con tamaño de partícula menor a 170 μm .

De las raíces cultivadas en la zona B se obtuvo el almidón y la harina B. El almidón B fue suministrado por Industrias del Maiz, S.A. (Cali, Colombia). Para obtener este almidón, se utiliza el proceso industrial convencional para la extracción de almidón de yuca, en el cual las raíces de yuca se lavan mecánicamente y posteriormente se maceran completamente; la fibra y otros subproductos se retiran utilizando separaciones sucesivas con filtros centrífugos. El almidón se separa de la lechada refinada mediante hidrociclones, finalmente el almidón se seca en secadores flash. La harina de yuca B también fue suministrada por esta industria, para la fabricación de este producto se utilizan las corrientes de sub-productos de la línea de extracción de almidón, trabajando con la corriente en la cual se retira la fibra, este material se seca, muele y se comercializa como harina.

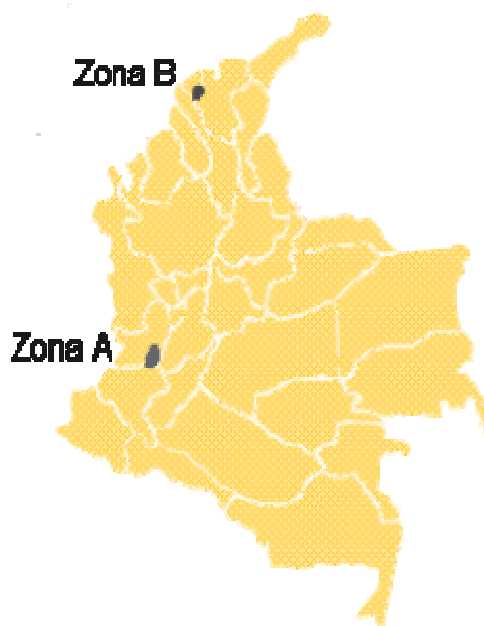


Figura 3.1 Ubicación geográfica zonas de cultivo de yuca utilizadas en este estudio

3.1.2 Reactivos analíticos

Todos los reactivos químicos utilizados eran grado analítico y se listan en Tabla 3.1 a continuación.

Tabla 3.1 Reactivos analíticos utilizados durante la experimentación

Reactivo	Fuente
Amilosa de papa	IBC
Cloruro de sodio	Sigma
Hidróxido de potasio (en perlas)	Sigma
Yoduro de potasio	Sigma
Cloruro de potasio	Sigma
Sulfato de potasio	Sigma

3.1.3 Análisis de composición proximal de harinas y almidones

Los sólidos totales se determinaron por el método gravimétrico 990.20 AOAC. Cenizas por método gravimétrico mediante incineración según método 942.05 AOAC. Proteína por el método Kjeldahl (factor de conversión 6.25) según método 960.52 AOAC. La fibra cruda se determinó de acuerdo al método 962.09 AOAC. La grasa fue determinada de acuerdo al método 942.05 AOAC. (AOAC, 1998)

El contenido de almidón de las muestras se cuantificó utilizando un estuche comercial de análisis MEGAZYME (Irlanda). La muestra se disolvió en DMSO 95% (v/v) y se adicionó enzima amyloglucosidasa para hidrólisis total del almidón a glucosa. La glucosa presente se determinó utilizando el análisis de glucosa oxidasa / peroxidasa (GOP/POD) (Gérard *et al.*, 2001).

3.1.4 Contenido de amilosa en los almidones

El contenido de amilosa de los almidones se determinó utilizando el método calorimétrico propuesto por Gérard *et al.* (2001) y Mestres *et al.*, (1996) con modificaciones. Se trabajó en un calorímetro Perkin-Elmer DSC-7 (Perkin-Elmer, UK). Una muestra de 8 mg de almidón (b.s) se pesó en una cápsula de acero inoxidable de 50 μ l, posteriormente se adicionó 40 μ l de una solución de LPC (solución de lisofosfatidilcolina al 2% p/p en agua) antes de sellar herméticamente la cápsula. Las muestras se calentaron desde 35°C hasta 150°C, a una velocidad de calentamiento de 15 °Cmin⁻¹. Las muestras se mantuvieron a esta temperatura durante 2 minutos y

posteriormente se enfriaron a una velocidad de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ hasta una temperatura de 45°C . Como referencia se utilizó una cápsula de $40\ \mu\text{l}$ llena con agua destilada. La entalpía del proceso exotérmico de formación del complejo durante el enfriamiento se midió y se comparó con la entalpía del reactivo estándar amilosa de papa ($28\ \text{Jg}^{-1}$). El contenido de amilosa se calculó como la relación entre la entalpía de la muestra y la del reactivo.

3.2 Proceso de extrusión

3.2.1 Diseño del extrusor

Para todos los experimentos de extrusión se utilizó un extrusor de doble tornillo Clextral BC-21 D25 (Clextral LTD, Firmney Cedex, Francia) acoplado con un dado o boquilla circular de $3\ \text{mm}$, con el fin de producir extruidos expandidos (Figura 3.2). El extrusor tiene dos tornillos idénticos entrelazados que giran en la misma dirección dentro del barril, cada tornillo presenta un diámetro de $25\ \text{mm}$ y el barril tiene una longitud de $400\ \text{mm}$, la relación longitud del barril a diámetro es 16:1. En la Figura 3.3, se presenta un diagrama de los tornillos al igual en la Tabla 3.2 se describe su configuración. El extrusor esta equipado con un alimentador volumétrico tipo K-Tron T 20 el cual era precalibrado antes de cada experimento y un bomba para el agua tipo DKM-Clextral TD/2, los cuales se utilizaron para controlar la alimentación de los materiales y el agua destilada, respectivamente. El barril esta dividido en cuatro secciones cada una con un sistema eléctrico de calentamiento y un sistema de enfriamiento con agua. Las secciones se numeraron, siendo la primera sección donde se encuentra la alimentación y la cuarta sección la más cercana a la boquilla final.

Tabla 3.2 Configuración de los tornillos en las diferentes secciones¹

Sección tornillo	1	2	3	4	5	6	7	8
Longitud (mm)	100	50	50	50	50	50	25	25
Paso (mm)	33	25	25	16.66	16.66	16.66	16.66	16.66

¹ desde la tolva hasta la boquilla

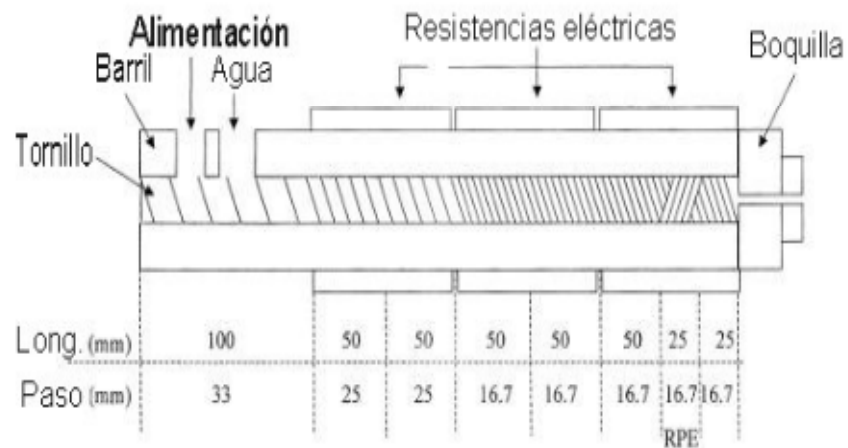


Figura 3.2 Diagrama del extrusor Clextral BC-21

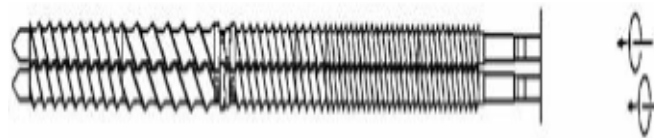


Figura 3.3. Configuración de los tornillos extrusor Clextral BC 21

3.2.2 Condiciones de proceso

La velocidad de alimentación se mantuvo constante a 5 kg h^{-1} (b.s). Durante el proceso de extrusión, el perfil de temperatura del barril, la velocidad del tornillo, la velocidad del tornillo y el torque del tornillo se registraron cuando eran estables. Los parámetros de proceso: velocidad del tornillo, contenido de agua y temperatura en la tercera y cuarta sección del barril se variaron de acuerdo con el diseño de experimentos (Tabla 3.3).

Tabla 3.3 Diseño experimental para los experimentos de extrusión

Factor	Unidades	Niveles	
Tipo de material		A	B
Contenido de agua	% (b.h)	15	25
Velocidad del tornillo	(min^{-1})	200	250
Temperatura en la tercera sección del barril	$^{\circ}\text{C}$	90	130
Temperatura en la cuarta sección del barril	$^{\circ}\text{C}$	75	150

La energía suministrada por el extrusor a los materiales en extrusión se determinó como energía mecánica específica (SME, siglas en ingles) calculada como se muestra en la ecuación (3.1) (Carvalho, 2001).

$$SME(Whkg^{-1}) = \frac{\text{torque torn } (N.m) \times \text{vel. torn } (s^{-1}) \times \text{No. de torn} \times 2\pi}{\text{flujo másico } (kg / h)} \quad [3.1]$$

3.2.3 Tratamiento material extruido

Los extruidos expandidos se recolectaron directamente de la boquilla y se dejaron enfriar a temperatura ambiente, posteriormente se secaron a 40°C durante toda la noche. Parte de los extruidos se empacaron y sellaron en bolsas de polietileno para posterior análisis, el material restante se molió durante 10 s en un equipo Knifetec 1095 (Foss Tecator, Suiza) el cual presenta un sistema de enfriamiento para evitar el calentamiento de la muestra. El material molido se tamizó por 10 min utilizando un agitador de tamices (Analysette SRL5300, Fritsch, Idar-Oberstein, Alemania). Se trabajó con tamices de abertura de 150 y 250 µm y los análisis posteriores se realizaron sobre el material molido con tamaño de partícula entre estas dos mallas.

3.2.4 Tratamientos de extrusión

Los experimentos de extrusión se diseñaron y analizaron utilizando el programa Design Expert 6.0 (Stat-Ease, Inc., Minneapolis, EUA). En la Tabla 3.4 se presentan los tratamientos de extrusión aplicados al almidón de yuca. De la misma forma en la Tabla 3.5 se listan los tratamientos de extrusión realizados con harina de yuca

Las diferencias significativas entre tratamientos se determinaron mediante un análisis de varianza ANOVA. Para cada variable dependiente se estableció un modelo polinomial de interacción de dos factores el cual se ajustaba a los datos obtenidos experimentalmente

$$y_{starch} = B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + B_3x_3 + B_4x_4 + B_5x_1x_2 + B_6x_1x_3 + B_7x_1x_4 + B_8x_2x_3 + B_9x_2x_4 + B_{10}x_3x_4 \quad [3.2]$$

Tabla 3.4. Lista de tratamiento de extrusión aplicados al almidón de yuca

Trat	Tipo de almidón	Velocidad tornillo (rpm)	Temp. tercera sección(°C)	Temp. cuarta sección (°C)	Contenido agua inicial (%b.h)
1	almidón A	200	90	75	25
2	almidón B	200	130	75	25
3	almidón B	200	130	150	15
4	almidón A	200	130	75	15
5	almidón B	200	90	75	15
6	almidón A	250	130	75	25
7	almidón A	200	90	150	15
8	almidón B	250	90	150	25
9	almidón A	250	90	150	25
10	almidón B	250	90	150	15
11	almidón A	200	130	150	25
12	almidón B	250	130	75	15
13	almidón A	250	90	75	15
14	almidón B	200	90	150	25
15	almidón B	200	90	75	25
16	almidón A	250	130	150	15
17	almidón A	200	130	150	25
18	almidón A	250	130	75	25

El modelo se estableció a una significancia del 95% y su adecuación se determinó de acuerdo con el coeficiente R^2 . Algunas superficies de respuesta en tres dimensiones se generaron para las características fisicoquímicas de los materiales extruidos, para mostrar el efecto de dos factores independientes mientras los otros se mantenían constantes.

Por otra parte se plantearon correlaciones entre propiedades funcionales y con la energía mecánica específica, las tendencias en el comportamiento entre estas variables se determinaron mediante la correlación de Pearson, utilizando el programa SPSS 9.0 para Windows (SPSS Inc., Chicago, Illinois, EUA).

Tabla 3.5. Lista de tratamientos de extrusión aplicados a las harinas de yuca

Trat.	Tipo de harina	Velocidad tornillo (rpm)	Temp. tercera sección (°C)	Temp. cuarta sección (°C)	Contenido agua inicial (%b.h)
1	harina A	200	130	150	15
2	harina B	200	90	150	25
3	harina A	200	90	75	15
4	harina A	250	90	75	25
5	harina B	250	90	75	25
6	harina A	250	130	150	15
7	harina B	250	130	75	18
8	harina B	200	90	75	15
9	harina A	200	130	75	25
10	harina A	250	130	150	25
11	harina B	250	90	150	15
12	harina A	250	130	75	15
13	harina A	250	90	150	25
14	harina B	200	130	150	15
15	harina B	200	90	75	18
16	harina B	250	130	150	25

3.3 Técnicas analíticas

3.3.1 Microscopia de luz polarizada

Una muestra de almidón se suspendió en agua destilada y se observó a temperatura ambiente bajo luz polarizada utilizando el microscopio óptico Leits Diaplan D-6330 (Wild Leitz GMBH, Wetzlar, Alemania). Las microfotos se tomaron bajo luz normal y polarizada. La forma y tamaño de los gránulos de almidón se analizaron a partir de las microfotos utilizando el programa Pro Plus 5.0 (Media Cybernetics, Inc) (Farhat *et al.*, 1999).

3.3.2 Difracción por rayos X

La difracción de rayos X de ángulo ancho (WAXS, siglas en ingles) es una técnica que se utiliza para detectar el orden molecular en materiales cristalinos y semi-cristalinos. En este estudio se determinó la cristalinidad de almidones nativos y extruidos. Muestras

de almidón se almacenaron en un contenedor sobre una solución saturada de cloruro de sodio (humedad relativa del 75%) durante dos semanas, con el fin de garantizar similares contenidos de humedad. Se trabajó con un difractómetro Bruker D5005 (Bruker AXS, UK) equipado con un tubo de cobre operando a 40 kV y 50 mA, produciendo $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda de $1.54\text{\AA}$. El espectro de rayos X se determinó para un valor de 2θ entre 4° y 34° a intervalos de 0.05° (1 s de exposición). Un espectro del contenedor vacío se obtuvo y se sustrajo del espectro obtenido de la muestra. El porcentaje de cristalinidad en los gránulos de almidón se calculó por la separación e integración de las áreas relativas a los picos cristalinos (Farhat *et al.*, 1999).

3.3.3 Calorimetría de barrido diferencial

Para el análisis por calorimetría diferencial de barrido se trabajó con un calorímetro Perkin-Elmer DSC-7 (Perkin-Elmer INC, Beaconsfield, UK), calibrado con indio (156.8°C) y ciclohexano (6.7°C). Dos tipos de análisis se realizaron, en el primero se determinó el cambio de entalpía asociado con la gelatinización del almidón nativo en exceso de agua, el segundo análisis incluía la medición de la temperatura de fusión y transición vítrea en función del contenido de humedad.

Para la gelatinización de almidón y harina de yuca se utilizó 10 mg (b.s) de muestra, la cual se pesó directamente en la cápsula de aluminio y se adicionó agua destilada hasta crear un ambiente en exceso de humedad (relación aproximada 1:3). Las cápsulas se sellaron herméticamente y se colocaron en rodillos para agitación durante toda la noche de esta forma se permitía la completa hidratación de la muestra antes de llevar a cabo el análisis. Para el análisis de gelatinización se determinó el termograma entre 10 y 120°C a una velocidad de calentamiento de 10°Cmin^{-1} , utilizando como referencia una cápsula vacía. Los termogramas se analizaron utilizando el programa Perkin Elmer Pyris (Farhat *et al.*, 1999).

Para el segundo tipo de análisis se trabajaron almidones nativos y extruidos, los cuales se acondicionaron a un rango de contenido de agua determinado, almacenando a 5°C durante dos semanas a condiciones de humedad relativa, utilizando un recipiente con solución sobresaturada de las sales que se muestran en la Tabla 3.6. Muestras de 30 mg (b.s) se pesaron directamente en cápsulas de acero inoxidable las cuales soportan alta presión. Los termogramas se adquirieron entre 10 y 200°C a una velocidad de calentamiento de 10° Cmin⁻¹, posteriormente la muestra se enfrió hasta 10°C a 40°Cmin⁻¹ y se volvió a calentar en el mismo intervalo a una velocidad de 10 °Cmin⁻¹, trabajando como referencia una cápsula vacía. La temperatura de transición vítrea (T_g) se determinó como el punto medio del evento de transición en el segundo calentamiento de la muestra. La temperatura de fusión (T_m) se definió como la temperatura del inicio del pico de fusión medido en el primer calentamiento de la muestra (Farhat *et al.*, 2000).

Tabla 3.6. Lista de sales utilizadas para el acondicionamiento de los almidones nativos y extruidos

Sal	Humedad relativa (%)
Yoduro de potasio	68.9
Cloruro de sodio	75.3
Cloruro de potasio	84.3
Sulfato de potasio	97.3

3.3.4 Viscosidad intrínseca

Para medir la viscosidad intrínseca de una muestra se requiere determinar la viscosidad relativa del polímero a varias concentraciones, esto es medir el tiempo de flujo para un volumen constante de muestra (2 ml) a diferentes concentraciones a través de un capilar vertical. La viscosidad intrínseca [η] se determinó a 20° C en un viscosímetro Ostwald (Schott Geräte; Hofhiem, Alemania). Soluciones al 3% (p/v) de la muestra en agua destilada se sometieron a calentamiento a 95°C, en un baño de agua durante 30 min posteriormente se dejó a 60°C durante 1 h, con el fin de asegurar la completa gelatinización. Después de enfriar, las soluciones se mezclaron con KOH 4M a una relación 1:1 y se dejaron agitando durante toda la noche. Posteriormente se determinó la

viscosidad (tiempo de flujo) de cinco soluciones progresivas (utilizando como solvente KOH 0,2 M). La viscosidad intrínseca se obtiene de la extrapolación a concentración cero de la línea recta cuando se grafica viscosidad reducida en función de la concentración (Colonna y Mercier, 1983; Vergnes *et al.*, 1993).

3.3.5 Medición de la viscosidad de empastamiento por RVA

El analizador rápido de viscosidad (RVA, siglas en ingles) RVA-4(Newport Scientific NSW, Australia) se utilizó para obtener una medida empírica de viscosidad de los materiales nativos y extruidos. En principio, una muestra (2,5 g (b.s) de material nativo y 3,44 g (b.s) de material extruido) se coloca en un contenedor de aluminio, donde se adiciona agua destilada hasta completar un porcentaje sólido líquido de 10% y 12% para material nativo y extruido, respectivamente. Esta suspensión se agitó inicialmente con un agitador de paletas a 160 rpm durante 10 s para garantizar la completa homogenización de la muestra en el agua destilada luego la medición de viscosidad se realizó a una velocidad constante de 90 rpm mientras se calentó la suspensión de acuerdo a un perfil de temperatura previamente establecido. La caracterización de la viscosidad del material nativo se realizó con el siguiente perfil tiempo-temperatura: la muestra se encontraba a 50°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 min, posteriormente se calentó de 50 a 95°C en 3 min 45 s y se mantuvo a 95°C por 2 min 3 s; posteriormente se enfrió a 50°C en un periodo de 3 min 45 s y se mantuvo a 50°C durante 2 min (Farhat *et al.*, 1999).

La medición de viscosidad del material extruido se realizó con el siguiente perfil tiempo-temperatura: el sistema se mantuvo a 25°C durante 5 min, posteriormente se calentó hasta 95°C a una velocidad de calentamiento de 14°Cmin⁻¹, se mantuvo 4 min a 95°C e inmediatamente se enfrió a 25°C en un intervalo de 5 min, finalmente se mantuvo a 25°C durante 2 min (Becker *et al.*, 2001; Whalen *et al.*, 1997)

3.3.5 Índices de absorción y solubilidad en agua

Índice de solubilidad en agua (WSI, siglas en ingles) y absorción de agua (WAI, siglas en ingles) son medidas relativas al grado de conversión del almidón nativo. Una muestra de material se dispersó en agua fría y se agitó vigorosamente permitiendo que la muestra se sedimente durante toda la noche. Una medida de la cantidad de agua absorbida por los gránulos remanentes se calcula como WAI mientras que la cantidad de componentes solubles que salen del granulo es WSI. Generalmente, los almidones nativos no son solubles en agua fría hasta que su estructura nativa ha sido modificada.

Muestras de 300 mg (b.s) de material extruido se diluyeron en 10 ml de agua destilada y se agitaron vigorosamente en un vortex posteriormente la muestra se dejo decantar durante 18 h. Posteriormente las muestras se centrifugaron (1250g) por 10 min, el material decantando se pesó y se utilizó para calcular el índice de absorción de agua (WAI). El sobrenadante se colocó en un recipiente de aluminio previamente pesado y se secó a 105°C hasta peso constante. La diferencia en el peso de los recipientes se calculó como el porcentaje de índice de solubilidad (Sriburi *et al.*, 1999a).

3.4 Medidas físicas de los extruidos

3.4.1 Densidad, expansión y relación de encogimiento

Para la medición de la densidad de los productos extruidos se utilizó el método de desplazamiento de volumen, trabajando con semillas de girasol como “fluido desplazado”. Las medidas de densidad se realizaron por triplicado para todos los tratamientos de extrusión (Halek y Chang, 1992).

La expansión final de los extruidos se determinó en 10 muestras de extruidos tomadas aleatoriamente utilizando un calibrador. Se determinaron tres índices de expansión de acuerdo con Alvarez-Martinez *et al.* (1988). El índice de expansión seccional (SEI, siglas en ingles) se define como:

$$SEI = \left(\frac{D_e}{D_d} \right)^2 \quad [3.3]$$

donde D_e es el diámetro promedio del extruido posterior al enfriamiento y D_d es el diámetro de la boquilla circular. El índice de expansión longitudinal es la relación de la velocidad del extruido posterior a la expansión con la velocidad del extruido dentro de la boquilla y se calcula así:

$$LEI = \left(\frac{\rho_d}{\rho_e} \right) \times \left(\frac{1}{SEI} \right) \times \left(\frac{1 - MC_d}{1 - MC_e} \right) \quad [3.4]$$

donde, ρ_d = densidad de la masa fundida en la boquilla, la cual es constante y se consideró un valor⁴ de 1400 kgm⁻³, ρ_e = densidad del extruido, MC_d = contenido de humedad de la masa en el extrusor, en fracción base húmeda, MC_e = contenido de humedad del extruido posterior a la expansión en fracción base húmeda.

Finalmente, el índice de expansión volumétrica se define como:

$$VEI = SEI \times LEI \quad [3.5]$$

La relación del diámetro del extruido en la boquilla al diámetro del extruido posterior al enfriamiento se interpreta como relación de encogimiento RSh (siglas en ingles) (Fan *et al.*, 1996), donde el diámetro máximo del extruido en la boquilla D_m se obtuvo utilizando fotografías digitales de la masa saliendo del extrusor.

$$RSh = \left(\frac{D_m - D_e}{D_m} \right) \quad [3.6]$$

3.4.2 Tamaño promedio de celda

Los extruidos expandidos presentan una estructura porosa y en forma de celdas. Extruidos de cada tratamiento de extrusión se cortaron transversalmente y se presionaron en tinta negra con el fin de resaltar las paredes celulares internas y externas. Después de

⁴ Valor aproximado referenciado por Alvarez-Martinez et al. (1998)

este tratamiento, las muestras se colocaron sobre un escáner y se tomaron imágenes digitales de acuerdo a la metodología propuesta por Barret y Ross (1990), estas imágenes recibieron un tratamiento para enfatizar las diferencias de oscuridad y luz entre la pared y la celda respectivamente y se analizaron utilizando el programa Image-Pro Plus 5.0 (Media Cybernetics, Inc.). El parámetro estructural determinado fue el tamaño promedio de celda (mm^2).

Los extruidos de almidón de mayor y menor expansión se analizaron utilizando una técnica de adquisición de imágenes en tres dimensiones (3D) sin destruir la muestra. La tomografía micro-computarizada (μ -CT) se realizó en Micro CT (μ -CT40, Scanco Medical, Suiza) con una resolución de $20 \times 20 \times 20 \mu\text{m}^3$ operando a 55 kV. Las muestras se colocaron en un recipiente cónico y se analizaron sin ninguna otra preparación. Se analizó una sección de 2 cm y una medida directa sobre la grafica en 3D permitió obtener la medida de espesor de la pared de la celda y el tamaño de la celda; también fue posible determinar el porcentaje de porosidad de la muestra y la densidad conectiva la cual esta determinada por el numero de interconexiones entre celdas (Thomsen *et al.*, 2005; Odgaard, 1997).

Para los extruidos de harina de yuca la caracterización microscópica se realizó con microscopia electrónica de barrido (SEM, siglas en ingles). Las microfotografías se obtuvieron en un microscopio modelo JSM-6100 SEM (JEOL, Mountan View, CA). Las muestras se secaron en un horno a vacío a 40°C durante 12 h. La sección radial de los extruidos se observó posterior al tratamiento con una pasta coloidal de plata y el recubrimiento con oro. Las diferencias en la estructura de las celdas se estudiaron a ampliaciones 20X.

3.4.3 Textura de los extruidos

El perfil de textura se determinó utilizando un analizador de textura TA.XT2L (Stable Microsystems, Godalming, UK) acoplado con un aguja cilíndrica de cara plana con 2

mm de diámetro. Los extruidos de almidón se comprimieron transversalmente hasta una distancia de 3.5 mm, utilizando durante la medición una velocidad de cabeza de 1mm s^{-1} . Se realizaron 10 replicas para cada tratamiento en muestras de aproximadamente 3 cm de longitud. El análisis de la curva fuerza-deformación se realizó de acuerdo con Valles-Pamies *et al.* (2000) y Bouvier *et al.* (1997). La crujencia de los extruidos se caracterizó de acuerdo a los siguientes parámetros: número rupturas en la estructura N_{sr} (mm^{-1}) y el promedio de fuerza específica de la ruptura en la estructura F_{sr} (N). Donde N_{sr} es la relación entre el número total de picos y la distancia de compresión y F_{sr} es el promedio de la diferencia en la fuerza aplicada en cada pico. Los extruidos de harina de yuca se analizaron en el mismo equipo pero utilizando como accesorio un cilindro de 3 cm de diámetro.

3.5 Reología durante extrusión

Los datos reológicos se obtuvieron en un reómetro capilar de alta presión, de donde se determina la caída de presión en el capilar y la velocidad de flujo volumétrico. Para determinar la viscosidad de un material que fluye en un capilar se debe calcular el esfuerzo de corte y la velocidad de corte en la pared (Rao, 1999; Bhattacharya y Padmanabhan, 1992; Davidson, 1992). El esfuerzo de corte en la pared se obtiene de los datos de perfil de presión, aplicando la ecuación (3.7). Para calcular la velocidad de corte a la pared, se debe conocer el flujo volumétrico del material y se utilizó la ecuación (3.9). Las ecuaciones relevantes para un reómetro capilar son:

$$\tau_w = \left(\frac{\Delta P}{L} \right) \left(\frac{r}{2} \right) \quad [3.7]$$

donde: τ_w es el esfuerzo de corte a la pared (Pa), ΔP es la caída de presión (Pa), L es la longitud del capilar (mm) y r es el radio del capilar (mm).

La velocidad de corte aparente $\left(\dot{\gamma}_{ap} \right)$ se calcula con la Ecuación (3.8), la cual depende del flujo volumétrico y el radio del capilar empleado.

$$\dot{\gamma}_{ap} = \frac{4Q}{\pi r^3} \quad [3.8]$$

donde, $\dot{\gamma}_{ap}$ es la velocidad de corte aparente (s^{-1}) y Q es el flujo volumétrico ($mm^3 s^{-1}$)

La velocidad de corte a la pared $\left(\dot{\gamma}_w\right)$ se determina con la ecuación 3.9, la cual incluyó la corrección por el índice de comportamiento de flujo necesario para fluidos no-newtonianos, este ajuste se conoce como la corrección de Rabinowitsh.

$$\dot{\gamma}_w = \frac{(3n+1)}{4n} \dot{\gamma}_{ap} \quad [3.9]$$

donde: $\dot{\gamma}_w$ es la velocidad de corte a la pared (s^{-1}) y n es el índice de comportamiento de flujo que se obtuvo de la pendiente de la gráfica de caída de presión en función de la velocidad de corte aparente

La viscosidad friccional aparente (η) del material estudiado se calculó con la ecuación (3.10).

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad [3.10]$$

Cogswell (1972)⁵ asume que la caída de presión en una boquilla capilar esta compuesta por dos componentes, uno relacionado con el flujo friccional y otro con el flujo extensional, las expresiones formuladas para el esfuerzo total o primer coeficiente normal de esfuerzo y la velocidad de deformación extensional, se presentan en las ecuaciones (3.11) y (3.12), respectivamente (Steffe, 1996).

$$N_1 = \frac{3}{8} (n+1) P_{orificio} \quad [3.11]$$

$$\dot{\epsilon}_E = \frac{4\eta \dot{\gamma}_{ap}^2}{3(n+1)P_{orificio}} \quad [3.12]$$

⁵ Citado por Steffe 1992, Pág. 264-268

La viscosidad extensional promedio se calculó fácilmente utilizando las ecuaciones anteriores:

$$\eta_E = \frac{N_1}{\dot{\epsilon}_E} = \frac{9(n+1)^2 (P_{orificio})^2}{32\eta\gamma_{ap}^2} \quad [3.13]$$

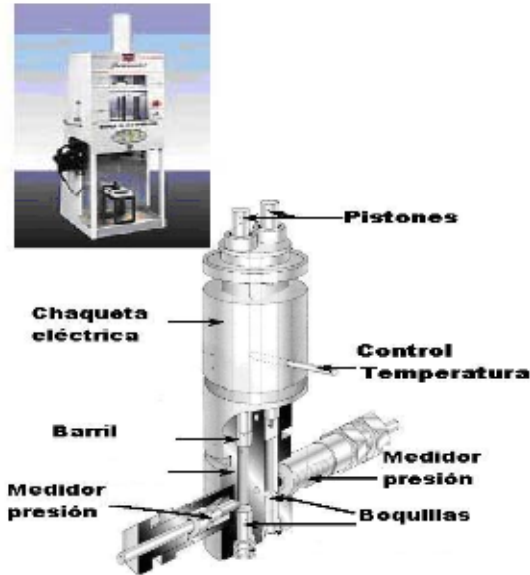


Figura 3.4. Diagrama reómetro capilar Rosand RH-10

3.5.1 Condiciones de proceso

Las mediciones experimentales para la determinación del modelo reológico se obtuvieron en un reómetro capilar de doble abertura Rosand RH 7 (Malvern Instruments, Worcestershire, UK) (Figura 3.4). La muestra previamente acondicionada a humedades de 30%, 35% y 40 % (b.h) se hizo fluir simultáneamente a través de una boquilla capilar ($l = 32 \text{ mm}$, $\phi = 2 \text{ mm}$, $\theta = 90^\circ$) y una boquilla de orificio ($l = 0 \text{ mm}$, $\phi = 2 \text{ mm}$, $\theta = 90^\circ$). Durante el experimento se registró la presión ejercida por el material en ambas boquillas, en función de la velocidad del pistón. Se determinaron las propiedades de corte a la pared y se aplicó la corrección de Rabinowitsh asumiendo un modelo de ley de potencia (Ecuación 3.9). Las temperaturas utilizadas durante el ensayo fueron 75°C , 90°C y 110°C . Las velocidades de corte estudiadas estaban entre el rango de $10 - 800 \text{ s}^{-1}$. Cada ensayo consiste en la alimentación del material a un determinado contenido de

humedad, dentro de la cámara de preacondicionamiento (tiempo de residencia aprox. 10 min) donde se permitió que el material alcanzará la temperatura a estudiar. Posterior a esto, los pistones se activaron empujando el material hacia las boquillas, la velocidad de los pistones se incrementó en siete etapas de acuerdo al proceso programado con el fin de obtener la caída de presión a diferentes velocidades de corte. Se realizaron cuatro réplicas por proceso.

4. Propiedades fisicoquímicas de almidón y harina de yuca

4.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica y funcional de almidones y harinas de yuca producidos a partir de raíces sembradas en dos condiciones climáticas específicas. A estos materiales se les realizó análisis proximal y se les determinó propiedades fisicoquímicas como morfología y tamaño de gránulo, contenido de amilosa, tipo de cristalinidad, propiedades térmicas medidas por calorimetría diferencial de barrido (DSC, siglas en inglés) y el comportamiento al empastamiento.

4.2 Composición proximal

La composición proximal de los materiales se muestra en la Tabla 4.1. Los valores encontrados se encuentran entre los rangos esperados para almidones de yuca (Asaoka *et al.*, 1992; Rickard *et al.*, 1991). Para las harinas de yuca, se presentó una gran diferencia en el contenido de fibra cruda y almidón presente, por lo que se observó que el método de producción de la harina afectó ampliamente la composición química resultante. La harina B que se produjo con los subproductos de la extracción industrial de almidón de yuca presentó un menor contenido de almidón y alta presencia de fibra cruda, valores similares de contenido de fibra fueron reportados para fibra de yuca brasilera por Leonel y Cereda (2000). El nivel de grasa presente en las harinas fue más alto que el encontrado en los almidones de yuca, este comportamiento ha sido reportado antes por Moorthy *et al.* (1996b).

4.3 Morfología del gránulo y tamaño

El gránulo en ambos almidones presentó la característica forma redondeada como se muestra en la Figura 4.1, con tamaño de gránulo en un rango de 2.5-28 μm , el cual se

encuentra entre los rangos reportados con anterioridad para almidón de yuca (Asaoka *et al.*, 1992; Defloor *et al.*, 1998; Fernández-Quintero, 1996; Niba *et al.*, 2001; Sriroth *et al.*, 1999). La distribución y el tamaño de gránulo de los almidones presentó diferencias significativas ($P<0.001$), como se muestra en la Figura 4.2, el almidón A presentó una distribución con pico en 13 μm y mayor presencia de gránulos con tamaño mayor a 10 μm , por otra parte el almidón B presentó una mayor presencia de gránulos con tamaño entre 7.5-15.5 μm y su distribución tiene el pico en 9.5 μm .

Tabla 4.1. Composición proximal de almidones y harinas de yuca¹

	almidón A	almidón B	harina A	harina B
Proteína (%)	0.08±0.01	0.08±0.02	1.2±0.04	1.42±0.18
Cenizas (%)	0.06±0.02	0.13±0.05	1.73±0.26	1.25±0.24
Grasa (%)	0.05±0.001	<0.01	0.35±0.03	0.5±0.01
Almidón (%)	98.7±0.17	99.5±0.15	81.2±0.28	65.5±0.17
Fibra cruda (%)	n.d	n.d	2.98±0.4	12.43±0.10
Otros carbohidratos ²			12.54	18.9

¹ valores en b.s

² por diferencia

n.d no determinada

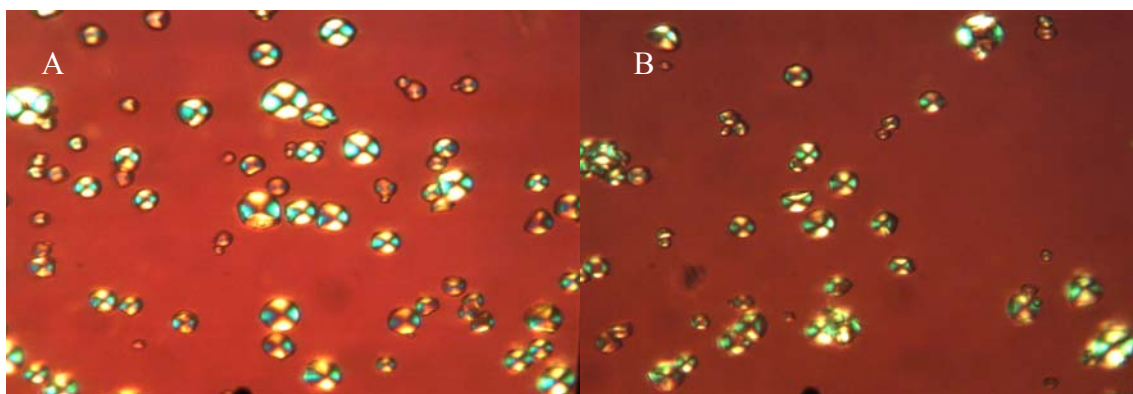


Figura 4.1. Microscopia de luz polarizada para almidones de yuca nativos A y B

Esta diferencia en la distribución del tamaño de los gránulos de almidón también fue reportada por Fernández-Quintero (1996), quien observó que los almidones de yuca extraídos de raíces sembrados en la Zona A presentaron una distribución del tamaño de granulo con pico entre 14.2-17.88 μm , mientras que los almidones extraídos de raíces

cultivadas en la zona B, presentaron el pico de distribución en 9 μm . Las diferencias en el tamaño de granulo pueden ser explicadas por la influencia de las condiciones ambientales, a mayor temperatura se reduce la síntesis de ramificaciones en la amilopectina. Este comportamiento fue observado por Jenner (1996) estudiando la dependencia de la sintetasa de almidón soluble (SSS, siglas en ingles) con la temperatura, la SSS esta relacionada con la síntesis de la amilopectina, a mayor temperatura la actividad de esta enzima se disminuye. El estudio de Fernández (1996) profundizó con diferentes técnicas analíticas en la estructura molecular del gránulo de almidón de yuca, encontrando una correlación del tamaño de gránulo con la ramificación de la amilopectina y el largo de la amilosa; en las poblaciones de menor tamaño de granulo se presentó amilosa de bajo peso molecular y amilopectina de poca ramificación, lo que influyó directamente en las propiedades funcionales.

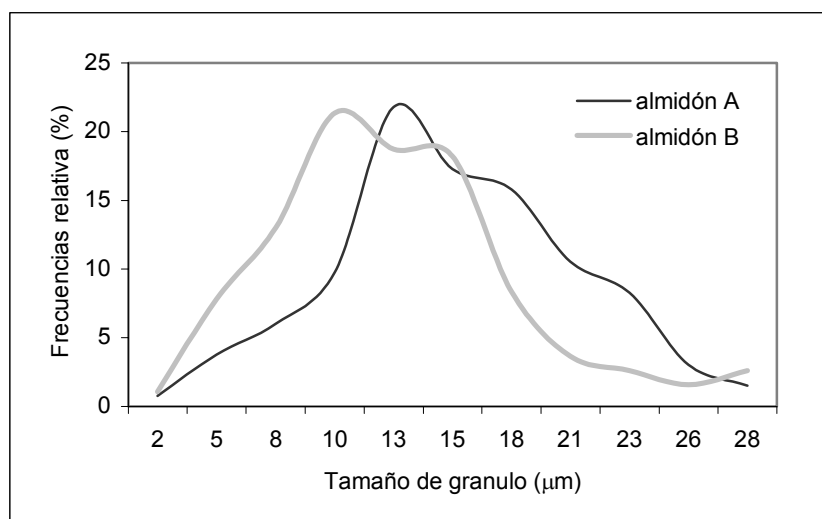


Figura 4.2. Distribución de tamaño de gránulo de almidones de yuca.

4.4 Contenido de amilosa

Los valores de contenido de amilosa de los almidones fueron estadísticamente diferentes ($P < 0.01$). El almidón B presentó un mayor contenido de amilosa ($20.09 \pm 0.14 \text{ kg kg}^{-1}$), mientras que el almidón A presentó ($18.17 \pm 0.02 \text{ kg kg}^{-1}$). Un comportamiento similar se ha reportado para almidón de arroz donde el almidón cultivado en condiciones

ambientales de alta temperatura presentó mayor contenido de amilosa (Asaoka *et al.*, 1984). Lo anterior, está relacionado con la disminución de la actividad de la enzima encargada de la síntesis de amilopectina (SSS), la cual disminuye a temperaturas ambientales superiores a 25°C (Jenner, 1996). Los valores de contenido de amilosa reportados en este estudio se encuentran en el rango 16 – 20 kg kg⁻¹ reportado para variedades de yuca colombianas por Asaoka *et al.* (1991). Charles *et al.* (2004) y Sriroth *et al.* (1999) reportaron contenidos de amilosa entre 18 – 25 kg kg⁻¹ para almidones de yuca de Tailandia. El almidón de yuca de la India presenta un contenido de amilosa entre 22 – 26 kg kg⁻¹ (Moorthy *et al.*, 1996a).

4.5 Cristalinidad por rayos X

Los espectros obtenidos en rayos X para ambos almidones se muestran en la Figura 4.3. Los almidones nativos de yuca presentaron similares espectros correspondientes a cristalinidad tipo A, con picos fuertes en 2θ igual a 15.3°, 17.3°, 18° y 23.3°. Cristalinidad tipo A para almidón de yuca fue reportada por Asaoka *et al.* (1991) y Fernández-Quintero (1996). Los valores de cristalinidad obtenidos para ambos almidones están en un rango de 20-23%, los cuales son altos si se comparan con los valores de 15-17% de cristalinidad reportados por Asaoka *et al.* (1991), pero menores a la cristalinidad reportada para almidón de yuca por Fernández-Quintero (1996) y Zobel (1988), 35-38%. Diferencias en cristalinidad pueden estar relacionadas con diferencias en la metodología de análisis.

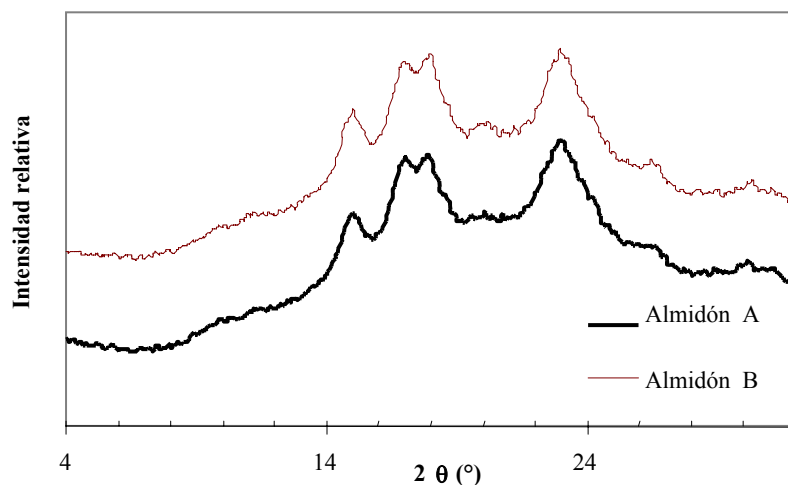


Figura 4.3 Espectros de rayos X para almidón A y B

4.6 Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas de los almidones y harinas de yuca se presentan en la Tabla 4.2. Los almidones presentaron diferencias significativas ($P < 0.001$) en los valores de temperatura y entalpía de gelatinización. El almidón B obtenido de raíces sembradas en una zona de mayor temperatura ambiental presentó valores más altos de temperatura y entalpía de gelatinización que el almidón A. En cereales se ha observado que la temperatura de gelatinización esta afectada por la temperatura ambiental durante la cual el granulo de almidón es sintetizado, una alta temperatura ambiental generó mayor fuerza intermolecular en los gránulos de almidón lo que resiste el hinchamiento y resultó en una mayor temperatura de gelatinización y mayor entalpía (Tester, 1997; Asaoka *et al.*, 1984). Por otra parte Noda *et al.* (1996) reportaron en estudios de almidón de batata y trigo, que bajas temperaturas de gelatinización inicial, pico y final medidas por DSC, reflejan la presencia de abundantes cadenas de amilopectina de tamaño corto. El almidón B, extraído de raíces sembradas a condiciones ambientales de mayor temperatura se caracterizó por la presencia de gránulos de menor tamaño, en los cuales existe una mayor fuerza intermolecular incrementando así la temperatura de gelatinización y la entalpía.

Los valores de temperatura y entalpía de gelatinización determinados, para los almidones de yuca, en este estudio son mayores que los valores reportados para variedades de yuca colombianas por Asaoka *et al.* (1992), temperatura de gelatinización 50.7 – 57 °C y entalpía 7 – 9 Jg⁻¹. La entalpía de gelatinización determinada para el almidón A se encuentra en valores similares a los reportados por Charles *et al.* (2004) para almidón de yuca tailandés y de la India por Moorthy *et al.* (1996a). Altos valores de entalpía de gelatinización para almidón de yuca en un rango entre 14-16 J/g⁻¹ ha sido reportado antes por Abera y Rakshit (2003).

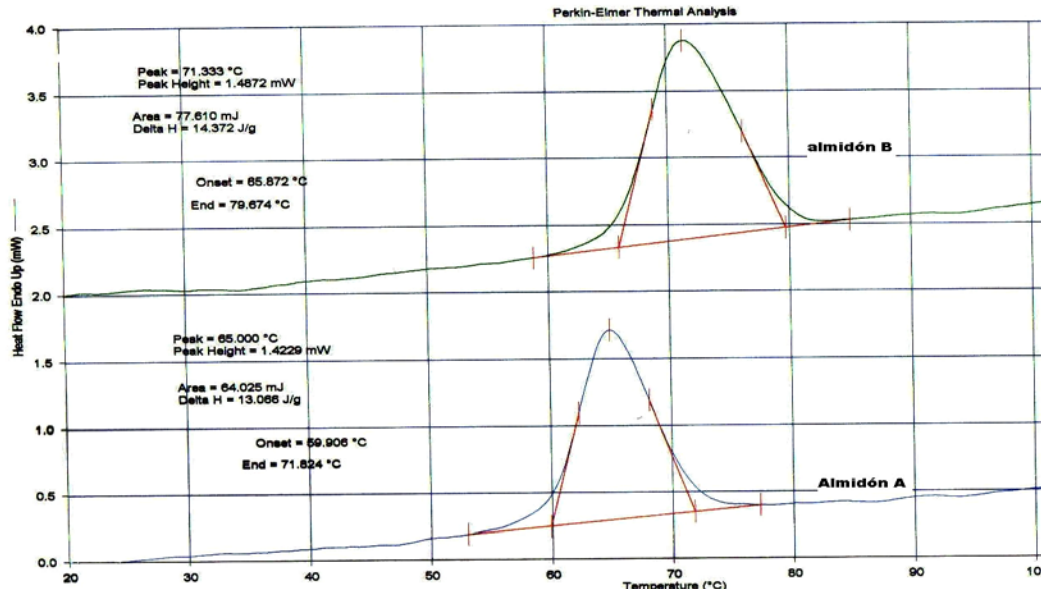


Figura 4.4. Termogramas de almidones de yuca A y B

Tabla 4.2 Propiedades térmicas por calorimetría diferencial de barrido para almidón y harina de yuca¹

Material	Temperatura inicial (°C)	Temperatura pico (°C)	Temperatura final (°C)	Entalpía ΔH (Jg ⁻¹)
Almidón A	60.69 (0.53)	65.44 (0.51)	71.36 (0.98)	13.96 (0.06)
Almidón B	66.51 (0.24)	72.00 (0.44)	79.26 (0.33)	15.50 (0.74)
Harina A	60.99 (0.71)	66.14 (0.33)	69.91 (0.14)	9.54 (0.07) ²
Harina B	66.01 (0.41)	71.00 (0.22)	77.22 (0.59)	12.38 (0.64) ²

¹ Los resultados son el promedio de tres replicas. La desviación estándar se reporta dentro de los paréntesis

² Entalpía corregida por g de almidón presente en la harina

Los valores de temperatura de gelatinización para las harinas fueron muy similares a los determinados para sus correspondientes almidones, lo anterior esta en desacuerdo con los resultados de Moorthy *et al.* (1996b) y Defloor *et al.* (1998). Según estos autores, los compuestos diferentes al almidón (proteína y fibra) pueden competir por el agua disponible o presentar algún efecto de interacción con el almidón y de esta forma retrasar la gelatinización. Sin embargo, en este estudio a pesar de los altos contenidos de fibra presentes en la harina B, la temperatura de gelatinización fue muy similar a la del almidón, estas diferencias pueden estar relacionadas con el contenido de proteína cruda. La proteína presente en la raíz puede estar relacionada con la edad de las raíces, las condiciones ambientales durante el crecimiento y/o el proceso de manufactura. Pereira y Beleia (2004), reportaron que las harinas de yuca procesadas a partir de raíces peladas presentaron un mayor contenido de proteína cruda; este contenido de proteína decrecía con la edad de las raíces en el momento del procesamiento. Por otra parte, Defloor *et al.* (1998), concluyeron que la temperatura de gelatinización de la harina de yuca, se incrementaba cuando durante el cultivo de la raíz se presentaban condiciones ambientales de baja humedad. Lamentablemente en el trabajo de Moorthy *et al.* (1996b) no se reporta el contenido de proteína, la edad de las raíces en el momento de la cosecha, ni las condiciones ambientales, lo que permitiría vislumbrar las diferencias en la temperatura de gelatinización. Por otro lado, la entalpía de gelatinización de las harinas presentó diferencias significativas ($P < 0.001$) con la entalpía de los almidones. Este comportamiento fue reportado por Moorthy *et al.* (1996b) y puede explicarse parcialmente por el menor contenido de almidón y por la interacción de los diferentes compuestos presentes (proteína, fibra, grasa) con el almidón presente, retrasando la gelatinización. Los valores de entalpía de gelatinización encontrados en este estudio son menores que los reportados para variedades de yuca de la india $9-10 \text{ Jg}^{-1}$.

4.7 Comportamiento al empastamiento

Los resultados de empastamiento se presentan en Tabla 4.3. Los valores de viscosidad pico y final de los almidones presentaron diferencias significativas ($P < 0.001$). El

almidón A mostró una temperatura de empastamiento menor y desarrollo mayor viscosidad pico que el almidón B. En este comportamiento contribuyó el tamaño y la distribución de tamaño de los gránulos de almidón, lo que también afectó la respuesta reológica de los almidones y el hinchamiento de los gránulos (Li y Yeh, 2001; Eliasson, 1986). Los almidones de la zona B presentaron una mayor proporción de gránulos pequeños, característicamente con menos ramificaciones lo que disminuyó la capacidad de hinchamiento y por ende disminuyó la viscosidad pico desarrollada; de igual forma esto almidones presentaron una mayor temperatura de empastamiento por efecto de la mayor fuerza interacción al interior de los gránulos. El almidón B, también presentó un mayor valor de viscosidad final lo que esta relacionado con el mayor contenido de amilosa de este almidón. De acuerdo a estudios de Charles *et al.* (2004) y Sriroth *et al.* (1999), los almidones con alto contenido de amilosa desarrollan mayor viscosidad final y retrogradación durante el empastamiento

Tabla 4.3. Resultados de empastamiento para almidones y harinas de yuca ¹

Material	Viscosidad pico (mPas)	Viscosidad (mPas)	Viscosidad final (mPas)	Temperatura de empastamiento (°C)
almidón A	5716 (2.56)	2367 (3.41)	2697 (2.31)	67.85 (0.78)
almidón B	4862 (1.58)	2670 (2.98)	3085 (2.09)	74.35 (0.93)
harina A	4325 (0.98)	2640 (1.47)	3080 (3.54)	71.25 (0.65)
harina B	3100 (1.12)	2580 (1.38)	3210 (3.28)	75.95 (0.52)

¹ media de tres mediciones. La desviación estándar se reporta entre paréntesis

Los perfiles de empastamiento para los almidones y harinas de yuca se muestran en las figuras 4.4 y 4.5. Existieron diferencias significativas ($P < 0.001$) en el comportamiento al empastamiento entre los almidones y sus correspondientes harinas. Las harinas mostraron mayor temperatura de empastamiento y desarrollaron menor viscosidad pico. El menor desarrollo de viscosidad puede ser atribuido al menor contenido de almidón, también es posible que los componentes menores (proteína, fibra) influyan la viscosidad de empastamiento (Niba *et al.*, 2001; Moorthy *et al.*, 1996a).

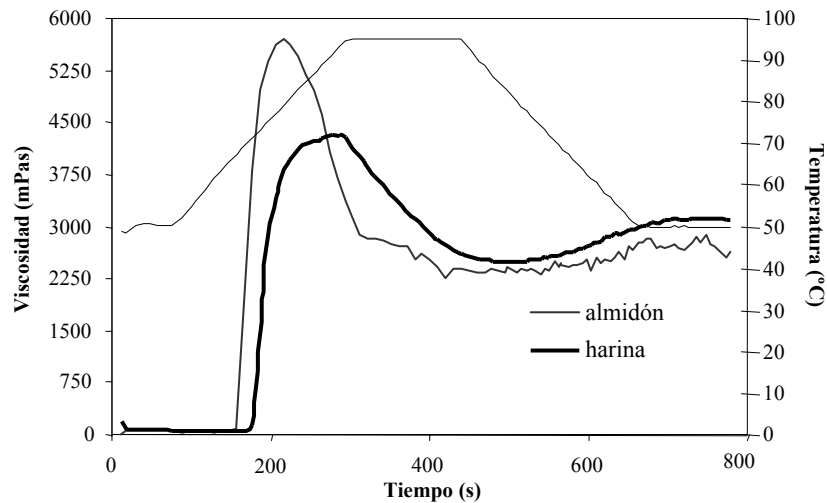


Figura 4.5. Comportamiento al empastamiento del almidón y la harina de yuca A

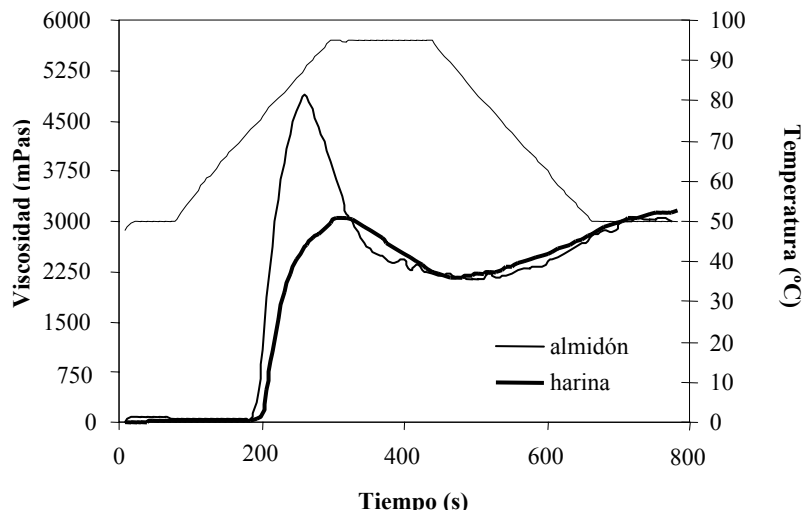


Figura 4.6. Comportamiento al empastamiento de almidón y harina de yuca B

4.8 Diagramas de estado

Los diagrama de estado para ambos almidones nativos se muestran en la Figura 4.7. Los datos de temperatura de transición vítrea se modelaron utilizando la ecuación de Couchman-Karatz (Mousia *et al.*, 2000; Couchman y Karasz, 1978). De la misma forma, la ecuación Flory-Huggins se utilizó para describir la dependencia de la temperatura de fusión (T_m) al contenido de agua (Farhat y Blanshard, 1997). La temperatura de transición T_g y T_m^0 de los almidones nativos secos (contenido de agua

0%) y ΔC_p fueron obtenidos por minimización del error cuadrado (χ^2). La temperatura de transición vítrea de los almidones A y B fue 457 K y 445 K, respectivamente, de igual forma los valores de ΔC_p fueron $0.69 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $0.89 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$. La temperatura de fusión de los almidones nativos secos fue estimada como, almidón A T_m^0 de 502 K y almidón B 527 K. Como se observa en los diagrama de estado el almidón A presentó menores temperaturas de fusión y de transición vítrea que el almidón B; este comportamiento también se puede explicar por la influencia de las condiciones ambientales durante la síntesis del almidón.

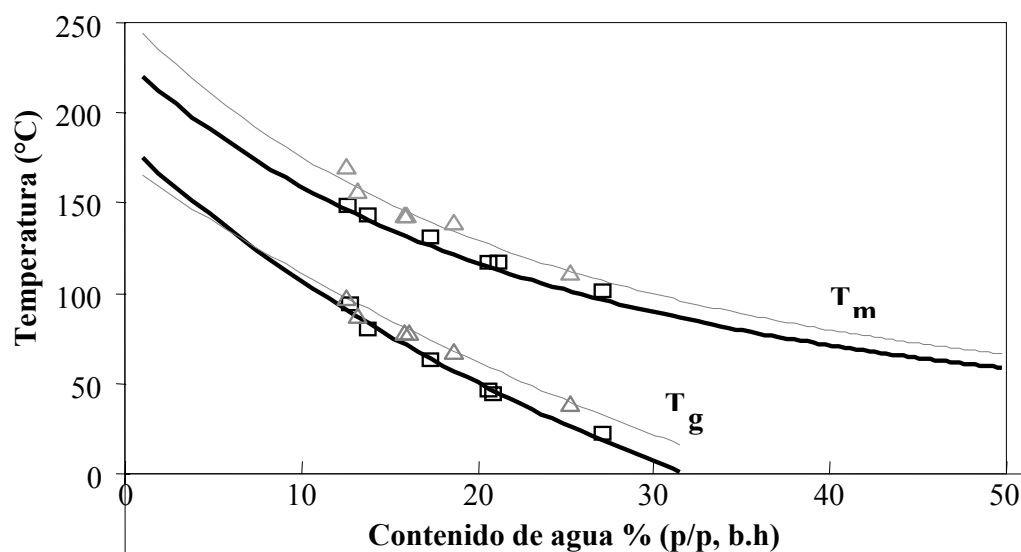


Figura 4.7. Diagrama de estado para los almidones de yuca A (□) y B (Δ). Las líneas continuas representan el mejor ajuste a los datos experimentales de T_g y T_m , utilizando las ecuaciones de Couchman-Karatz y Flory-Huggins respectivamente.

4.9 Conclusiones

Las condiciones ambientales durante la síntesis del almidón determinaron la estructura molecular del gránulo, la cual se relacionó con el tamaño y el comportamiento funcional de los almidones. Las características del almidón extraído de plantas cultivadas en ambientes característicos de temperaturas altas fueron: tamaño de gránulo pequeño, mayor contenido de amilosa, mayor temperatura y entalpía de gelatinización, de igual forma presentó mayores temperaturas de fusión y de transición vítrea. Un gránulo de

almidón de menor tamaño se caracteriza por presentar menos ramificaciones en la amilopectina y una molécula de amilosa de menor tamaño, de igual forma dentro del gránulo existen mayores fuerzas de interacción las cuales determinan las temperaturas de gelatinización y fusión. Estas propiedades fisicoquímicas están a su vez, relacionadas con las propiedades funcionales, el almidón B presentó una mayor temperatura de empastamiento y desarrollo menor viscosidad.

Las propiedades fisicoquímicas de las harinas fueron influenciadas por la composición química la cual fue una consecuencia de la metodología para obtener la harina. La presencia de componentes diferentes al almidón disminuyó los valores de entalpía de gelatinización, aumentó la temperatura de empastamiento pero disminuyó la viscosidad pico.

5. El efecto de las condiciones de extrusión en las propiedades fisicoquímicas y funcionales de extruidos de almidón de yuca

5.1 Introducción

En el capítulo anterior observamos diferencias significativas en las propiedades fisicoquímicas y funcionales de los almidones de yuca. Estos almidones se sometieron a diversos tratamientos de extrusión variando el contenido de agua inicial, la velocidad del tornillo del extrusor y el perfil de temperatura de las dos secciones previas a la boquilla. Para este estudio se trabajó un diseño factorial incompleto de cinco factores y dos niveles como se explicó en el capítulo de materiales y métodos. Los extruidos obtenidos se caracterizaron de acuerdo a sus características físicas y a partir de este material molido y tamizado, se analizó la degradación molecular por diferentes técnicas como viscosidad intrínseca, difracción por rayos X y temperatura de transición vítrea; de igual forma se obtuvieron las propiedades funcionales como comportamiento al empastamiento e índices de absorción y solubilidad de agua. Para cada propiedad se estableció un modelo predictivo con los factores de mayor influencia.

5.2 Efecto de las condiciones de proceso en la estructura y las propiedades funcionales de almidones de yuca extruidos

Los coeficientes de los modelos predictivos para la energía mecánica específica, la viscosidad intrínseca y las propiedades funcionales con las cuales se caracterizaron los almidones se encuentran resumidos en la Tabla 5.1. Un alto coeficiente de correlación indica un buen acuerdo entre los datos experimentales y el modelo.

Tabla 5.1 Modelos predictivos para la energía mecánica específica, viscosidad intrínseca y propiedades funcionales de los almidones extruidos

Propiedades Factores	SME (Wh/kg)			Viscosidad intrínseca (mlg ⁻¹)			Viscosidad en frío (mPas)			Viscosidad final (mPas)			WAI (g gel/g muestra)		
	almidón A	almidón B		almidón A	almidón B	**	almidón A	almidón B	***	almidón A	almidón B		almidón A	almidón B	
Constante	767.124		***	116.36	-32.09	***	5078.9	9058.4	***	621.10	607.45	***	5.778	7.171	**
χ_1 . Velocidad tornillo	-1.933		**	-0.092	0.445		-43.31			-2.669			-0.02	-0.03	
χ_2 . Temperatura tercera sección	-3.790									0.483					
χ_3 . Temperatura cuarta sección	-2.699			-0.134									-0.003		*
χ_4 . Contenido de agua	-3.772		***	2.698		**	-255.9	-548.7	***	-25.87		***	-0.25	-0.27	***
$\chi_1 \times \chi_2$	0.012		**												
$\chi_1 \times \chi_3$	0.008		**												
$\chi_1 \times \chi_4$							2.70		*	0.15		**	0.001		**
$\chi_2 \times \chi_3$	0.010		*												
$\chi_2 \times \chi_4$															
$\chi_3 \times \chi_4$															
R ²	0.93			0.87			0.92			0.87			0.83		

* Significante al 5%

** Significante al 1%

*** Significante al 0.1%

5.2.1 Energía mecánica específica

La energía suministrada durante el proceso de extrusión se midió como energía mecánica específica aplicada (SME, siglas en ingles) y su determinación es importante puesto que se conoce que afecta directamente la conversión del almidón (Smith, 1992). Los valores de energía mecánica SME fueron afectados significativamente por el contenido de agua inicial ($P < 0.001$) y por la velocidad del tornillo del extrusor ($P < 0.05$). A medida que el contenido del agua aumentó, los valores de SME disminuyeron indicando menor tratamiento termomecánico sobre la masa. La influencia del contenido de agua en los valores de SME se ha reportado con anterioridad (Brummer *et al.*, 2002b; Della Valle *et al.*, 1995). En los valores de SME, también se presentaron efectos de interacción entre la velocidad de tornillo y las temperaturas del barril, al igual que entre las temperaturas estudiadas. Este efecto de interacción se explica que a mayor temperatura la viscosidad de la masa disminuyó por lo que el esfuerzo para transportarla es menor reduciendo así los valores de SME. La energía mecánica aplicada para los dos almidones estuvieron en un intervalo muy cercano, por esta razón el tipo de almidón no es un factor significativo, sin embargo los valores de SME para el almidón A fueron ligeramente mayores.

5.2.2 Difracción de rayos X

En la Figura 5.1 se muestran los espectros obtenidos en rayos X para los dos almidones extruidos al máximo y mínimo valor de energía mecánica específica. Los almidones extruidos presentaron un espectro amorfo a pesar de las diferencias en la energía aplicada o del tipo de almidón. Con lo anterior se concluyó que ambos almidones nativos de yuca perdieron completamente la estructura ordenada del granulo, durante el proceso de extrusión lo cual ya había sido observado antes por Sriburi y Hill (2000). Como el almidón de yuca contiene muy poca sustancia grasa, en el difractograma de rayos X no se observó el característico pico de formación del complejo amilosa-lípido el cual se produce durante la extrusión (Mercier *et al.*, 1980; Mercier y Feillet, 1975).

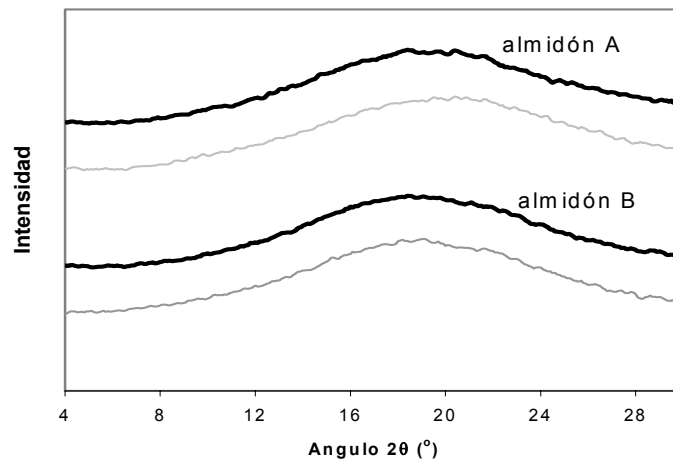


Figura 5.1. Espectro de rayos-X de los almidones extruidos A y B a diferentes valores de SME. Almidón A — 130 Whkg⁻¹, — 219 Whkg⁻¹; almidón B — 123 Whkg⁻¹, — 175 Whkg⁻¹

5.2.3 Viscosidad intrínseca

Los datos de tiempo de flujo tomados para cada disolución se dividieron en el tiempo de flujo del solvente, el cociente anterior se dividió por la concentración de las disoluciones, con lo que se obtiene la viscosidad reducida. La extrapolación al punto cero de la grafica viscosidad reducida en función de la concentración (Figura 5.2) es el valor de viscosidad intrínseca del material analizado.

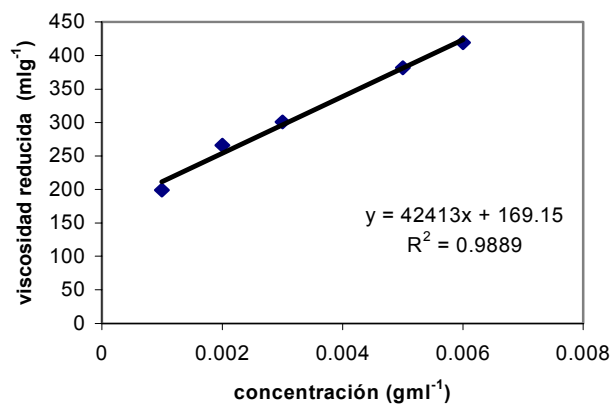


Figura 5.2. Grafica viscosidad reducida en función de la concentración de las disoluciones para el almidón nativo A

La fragmentación molecular del almidón de yuca se determinó midiendo la viscosidad intrínseca, la cual refleja el volumen promedio hidrodinámico de las macromoléculas (Colonna y Mercier, 1983). La viscosidad intrínseca $[\eta_0]$ determinada para los almidones nativos es la siguiente: almidón A 169.2 mlg^{-1} y almidón B 257.5 mlg^{-1} . Como se observa el almidón B presentó mayor viscosidad intrínseca que el almidón A, esto se puede explicar como una diferencia apreciable en el peso macromolecular inicial de los almidones.

Posterior al proceso de extrusión, la viscosidad intrínseca del almidón B se redujo ampliamente a valores entre $60\text{-}130 \text{ mlg}^{-1}$ mientras que el almidón A estuvo entre $108\text{-}160 \text{ mlg}^{-1}$. En la Figura 5.3 se presenta el comportamiento de la viscosidad intrínseca en función del contenido de agua en la alimentación y la temperatura en la cuarta sección del barril. Para esta propiedad, el tipo de almidón y el contenido de agua inicial fueron factores significativos ($P < 0.001$), con el incremento del contenido de agua inicial los valores de viscosidad intrínseca para ambos almidones también se incrementaban, esto se puede explicar como una menor degradación macromolecular debido al efecto plastificante del agua. El agua presente en la alimentación disminuyó la temperatura de transición vítrea al igual que la temperatura de fusión, por lo que la viscosidad de la masa disminuyó, facilitando el transporte y presentándose una menor degradación; esta disminución en la conversión del almidón resultó en macromoléculas de mayor peso molecular. En este estudio, no fue posible deducir los pesos moleculares de las macromoléculas remanentes puesto que los valores de los exponentes n y k de la relación Mark-Houwink solo han sido determinados para la amilosa y ambos dependen de la conformación en solución y la arquitectura de la macromolécula. De todas formas se conoce que para un mismo valor de viscosidad intrínseca, la amilopectina presenta un mayor peso molecular que la amilosa (Colonna *et al.*, 1989).

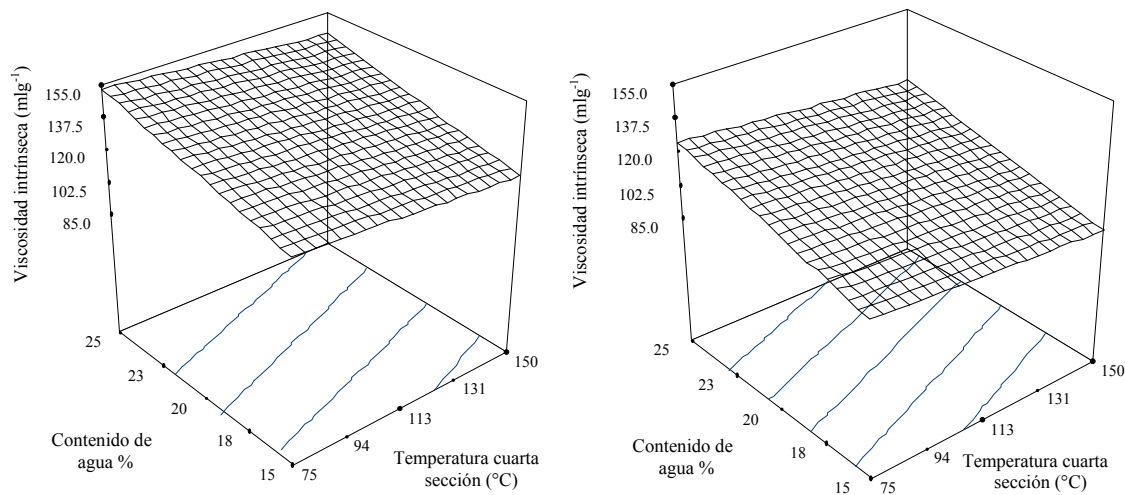


Figura 5.3. Viscosidad intrínseca (mlg⁻¹) de almidones extruidos en función del contenido de agua inicial (% b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Almidón extruido A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.

La comparación de la viscosidad intrínseca de un producto extruido con el valor del almidón nativo puede ser una herramienta útil para determinar cualquier degradación de la estructura molecular de los componentes del granulo de almidón (Colonna y Mercier, 1983; Vergnes *et al.*, 1993). En la Figura 5.4, se grafica la relación $([\eta_0] - [\eta]) [\eta]^{-1}$ en función de SME para ambos almidones, a medida que se incrementaba la energía aplicada claramente se incrementaba la degradación macromolecular para el almidón A, sin embargo esta tendencia para el almidón B no fue igual. En esta figura, también se aprecia que el almidón B presentó una mayor degradación que el almidón A, lo cual puede ser interpretado como una mayor caída en el grado de polimerización de las macromoléculas presentes en el granulo. Colonna y Mercier (1983), utilizaron cromatografía de permeación en gel y viscosidad intrínseca para el análisis de extruidos de almidón de yuca y observaron que tanto la amilosa como la amilopectina se degradaron durante la extrusión de almidón de yuca en materiales de menor peso molecular, lo que se interpretó como una depolimerización aleatoria del almidón. van den Einde *et al.* (2004), trabajando con una celda especialmente diseñada encontraron

que el parámetro clave que determina la degradación macromolecular del almidón es el esfuerzo máximo de fricción y no la energía mecánica específica. En este modelo van den Einde *et al.*, determinaron un modelo que presentó mayor ajuste cuando el peso molecular posterior a la extrusión se relacionaba con el esfuerzo máximo de fricción y no con el valor de SME. Estos resultados fueron posibles de determinar, ya que se trabajaba con un dispositivo especialmente diseñado para separar todos los efectos que influyen en el comportamiento durante la extrusión,

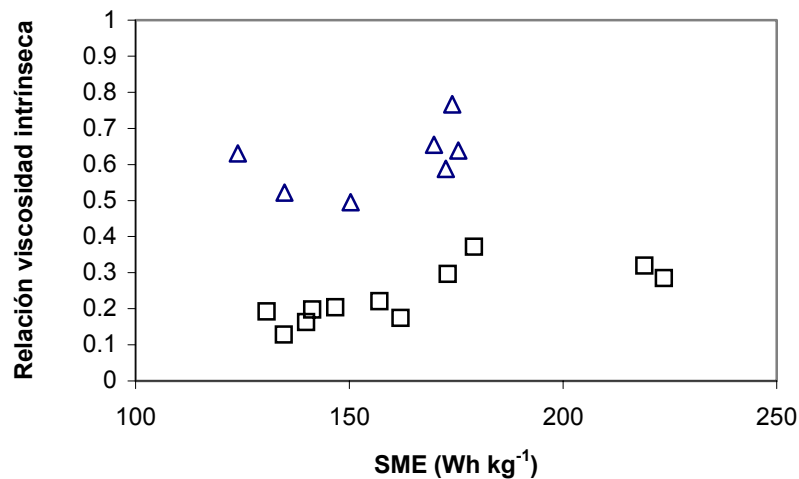


Figura 5.4. Relación de viscosidad intrínseca $([\eta_0]-[\eta])[\eta_0]^{-1}$ en función de la energía mecánica específica para los almidones extruidos: almidón A (□) y B (Δ).

5.2.4 Temperatura de transición vítrea

La degradación macromolecular también puede ser observada por diferencias en los valores de Tg de los almidones extruidos, por esta razón se determinó la temperatura de transición vítrea de los almidones extruidos a mayor y menor SME para los dos almidones estudiados. Un termograma típico de los extruidos de almidón, con el calentamiento inicial y su re-análisis se muestra en la Figura 5.5. En el primer calentamiento se presentan dos transiciones térmicas que consisten en una transición endotérmica y la transición vítrea. La transición endotérmica interfiere con la transición vítrea por lo que no se puede determinar el punto inicial. Con el subsiguiente calentamiento la transición vítrea se marca claramente y la temperatura de transición

vítrea se define como la temperatura en el punto medio del cambio de la capacidad calorífica de la muestra.

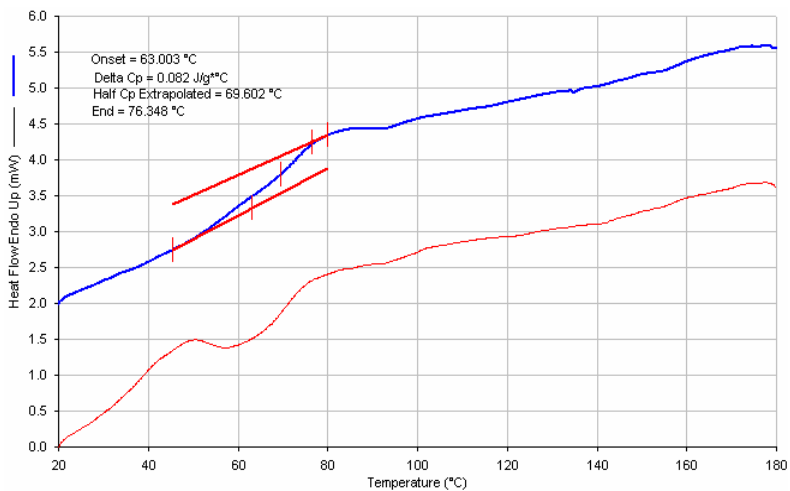


Figura 5.5 Termograma por DSC de un almidón extruido

En la Figura 5.6 se grafica la relación entre el contenido de agua y el valor de T_g para los almidones extruidos al máximo y mínimo valor de SME, en esta gráfica la línea continua representa la ecuación de Couchman-Karasz ajustada a los valores experimentales para cada almidón nativo, de acuerdo al diagrama de estado del capítulo 4. Como se observa en la grafica a medida que el contenido de humedad en los extruidos aumentó la temperatura de transición vítrea disminuyó. El almidón nativo y extruido a un contenido de agua por debajo del 15% presentaron un valor similar de T_g , mientras que a mayores contenidos de agua se observó una mayor diferencia en los valores de T_g , esto puede explicarse por el efecto plastificante de los carbohidratos de bajo peso molecular producidos durante la extrusión. Los resultados presentados en la Figura 5.6 demuestran que la temperatura de transición vítrea de los almidones extruidos no es afectada por la energía mecánica aplicada, a pesar de las diferencias en la viscosidad intrínseca establecidas con anterioridad. Este comportamiento fue reportado por Bindzus *et al.* (2002b) y Gropper *et al.* (2002). Sin embargo, Kalentuc y Breslauer (1993) presentaron

una disminución en la temperatura de transición vítrea a medida que aumentaba la SME generada en el extrusor, debido al incremento en la fragmentación del almidón.

Gropper *et al.* (2002) estudiaron el efecto del peso molecular en T_g utilizando un sistema modelo de dextrinas de diferente peso molecular, en este estudio se encontró que el peso molecular límite que afecta T_g es 6.7×10^4 (g mol⁻¹). Adicionalmente, varios estudios sobre fragmentación molecular por extrusión sugieren que el rompimiento de los enlaces glicosídicos ocurren preferiblemente en los puntos de ramificación de la amilopectina, lo que resulta en moléculas que conservan un alto peso molecular (Colonna *et al.*, 1984; Davidson *et al.*, 1984). Brummer *et al.* (2002b) reportaron un peso molecular mayor a 1×10^6 (g mol⁻¹) para almidón de maíz extruido, el cual fue analizado utilizando una técnica de barrido de luz de múltiples ángulos (MALLS, siglas en inglés). Como el peso molecular limitante que afecta T_g , es menor que el peso de la macromoléculas obtenidas después de extruir, no se esperaría encontrar un efecto directo de SME en la temperatura de transición vítrea de los almidones; aunque si se observó, un cambio en la estructura del polímero inducido durante el procesamiento, como lo demuestra las diferencias en el valor de T_g al incrementarse el contenido de agua, donde el efecto plastificante de las moléculas de carbohidratos de menor peso molecular afectan el valor de T_g del almidón extruido.

5.2.5 Índice de absorción y solubilidad en agua

Diferencias en conversión del almidón pueden ser determinadas por el índice de solubilidad de agua (WSI), el cual mide la cantidad de polisacárido por fuera del gránulo y el índice de absorción de agua (WAI), que es el volumen ocupado por la fase granular hinchada (Mitchell *et al.*, 1997). Los valores de WSI y WAI para ambos almidones estuvieron en un rango similar (WSI 88 – 97%; WAI 1.01- 2.23 g gel/g muestra), por esta razón el tipo de almidón no fue un factor significativo en estas propiedades funcionales.

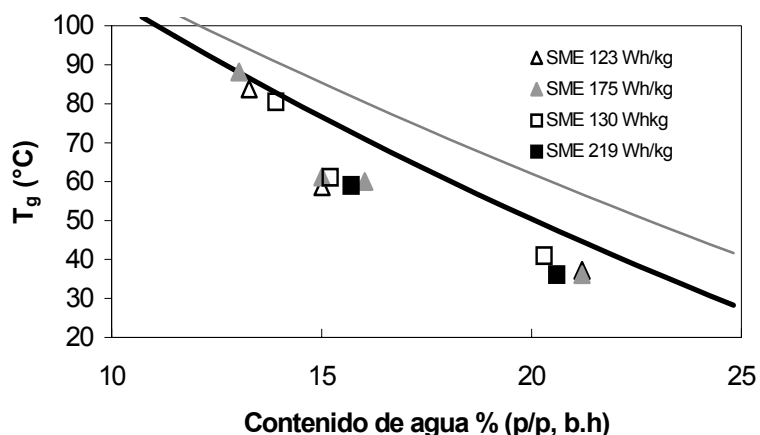


Figura 5.6. Relación inversa del contenido de agua y la temperatura de transición vítrea para los almidones extruidos A (□) y B (△) al mínimo y máximo valor de SME. La línea continua representa la ecuación de Couchman-Karasz ajustada a los valores experimentales de Tg de los almidones nativos A (—) y B (—).

Un alto valor de WSI y un bajo valor de WAI indican que ambos almidones fueron altamente convertidos durante la extrusión (Sriburi *et al.*, 1999a). Los factores significativos en WAI fueron contenido de agua ($P < 0.001$), velocidad del tornillo ($P < 0.01$) y la temperatura en la cuarta sección del barril ($P < 0.05$). Los valores de índice de absorción de agua se incrementaron con el aumento del contenido de agua inicial, este comportamiento ha sido reportado con anterioridad (Ding *et al.*, 2005; Badrie y Mellows, 1992a) y se explica como una disminución en la degradación del gránulo del almidón. El incremento de la velocidad del tornillo y la temperatura en la cuarta sección del extrusor disminuyeron los valores de WAI, lo que puede relacionarse con un aumento en la degradación, debido por una mayor fricción del tornillo y al efecto de la temperatura en la conversión del almidón. De igual forma para WAI existió un efecto de interacción entre la velocidad del tornillo y el contenido de agua, a medida que aumentaba el contenido de agua, el índice de absorción se incrementaba siendo mayor el efecto a la máxima velocidad estudiada (250 rpm), este comportamiento se explica en una menor degradación debido a que al aumentar la velocidad del tornillo el tiempo de residencia dentro del extrusor disminuyó, este efecto es mas notorio si se trabaja con

materiales de muy baja viscosidad. Para el índice de solubilidad en agua no es posible establecer un modelo puesto que los valores encontrados son muy cercanos entre si.

En la Figura 5.7 se grafica los índices de absorción y solubilidad en agua en función del SME. Como se muestra en la Tabla 5.2, existe una correlación baja entre WAI y SME, siendo significativa únicamente para el almidón A; el WSI de los almidones extruidos no presentaron correlación con SME. Una baja correlación entre la energía mecánica y las propiedades funcionales WAI y WSI, ha sido reportado por Sriburi *et al.* (1999a). A pesar de las diferencias en viscosidad intrínseca y en los tratamientos termomecánicos aplicados, los índices de absorción y solubilidad para ambos almidones fueron similares, en la literatura se reporta que los valores determinados de estos índices funcionales, pueden ser afectados por la presencia de dextrinas, polímeros de gran tamaño, almidón hinchado o algunos entrecruzamientos menores (Whalen *et al.*, 1997).

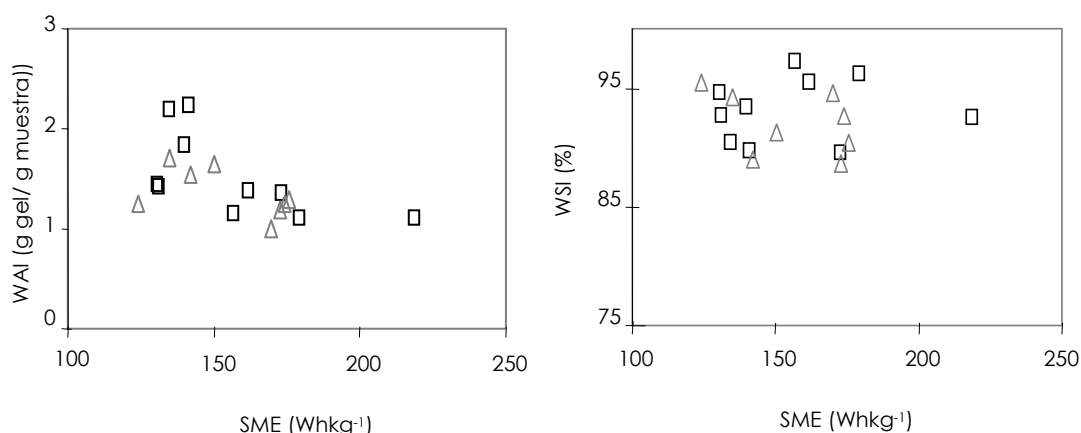


Figura 5.7. WAI (izquierda) y WSI (derecha) de los almidones extruidos A (□) y B (Δ) en función de SME (Whkg⁻¹).

Tabla 5.2 Correlación de Pearson entre WAI, WSI y SME para los almidones extruidos

		r
almidón A	WAI	-0.67
	WSI	0.07
almidón B	WAI	-0.46
	WSI	-0.23

5.2.6 Comportamiento al empastamiento

La viscosidad en frío, en el perfil de viscosidad obtenida en RVA, para un producto extruido es una indicación de la severidad del proceso de extrusión, mientras que el desarrollo de viscosidad en caliente, es una indicación de gránulos de almidón nativos remanentes (Whalen *et al.*, 1997). La viscosidad que se desarrolla al final de todo el ciclo de calentamiento, puede estar relacionada con el peso molecular promedio de los polisacáridos presentes (Becker *et al.*, 2001; Sriburi *et al.*, 1999b). Los extruidos presentaron perfiles de RVA típicos de productos expandidos desarrollando viscosidad en frío, de igual forma no se desarrolló viscosidad a 90°C lo que indica que los gránulos de almidón fueron extensivamente dañados dentro del extrusor. El hinchamiento y posterior rompimiento de los gránulos de almidón presentaron amplias diferencias entre almidones y con cada tratamiento termomecánico como se demuestra en las figuras 5.8 y 5.9, sin embargo los valores de viscosidad final se encontraban en rangos muy cercanos.

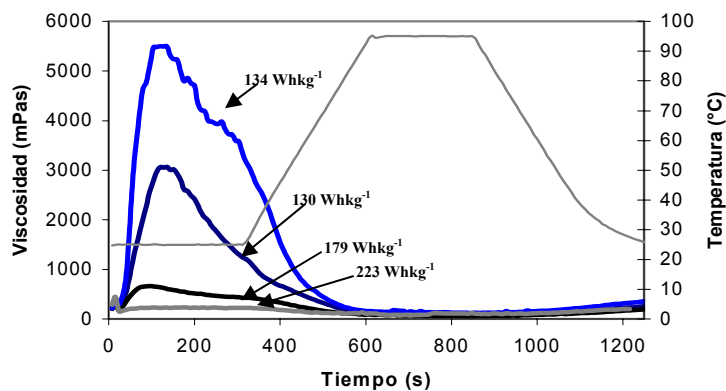


Figura 5.8. Comportamiento al empastamiento de almidón A extruido a diferentes valores de SME (Whkg^{-1})

En la Figura 5.10 se presenta el comportamiento de la viscosidad en frío para los almidones extruidos en función del contenido de agua y la temperatura en la cuarta sección. Los factores con mayor influencia en el comportamiento al empastamiento fueron contenido de agua inicial y tipo de almidón ($P < 0.001$); los valores de viscosidad en frío para los almidones extruidos se redujeron con el incremento del contenido de

agua inicial. En las propiedades de empastamiento también se observó un efecto de interacción entre la velocidad del tornillo y el contenido de agua inicial, cuando se aumentó el contenido de agua, la viscosidad en frío aumentaba indicando una menor degradación, de igual forma la viscosidad final disminuía; estos efectos fueron más marcados a la mayor velocidad del tornillo, lo cual se explica por la disminución en el tiempo de residencia del material en el extrusor lo que disminuyó la degradación.

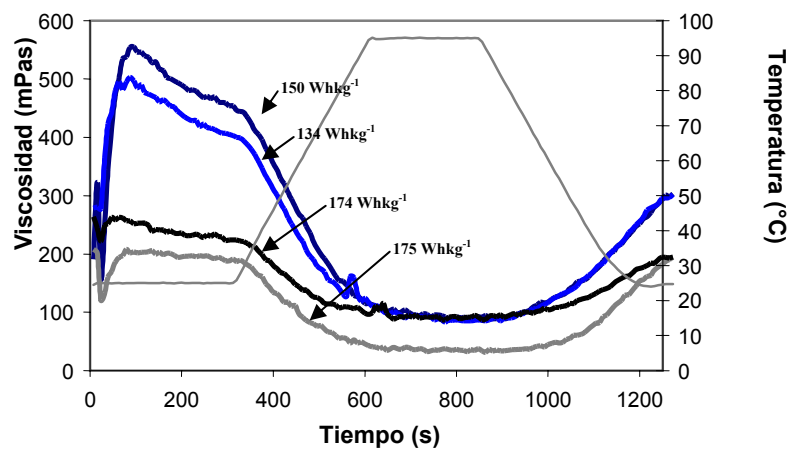


Figura 5.9 Comportamiento al empastamiento de almidón B extruido a diferentes valores de SME (Whkg⁻¹)

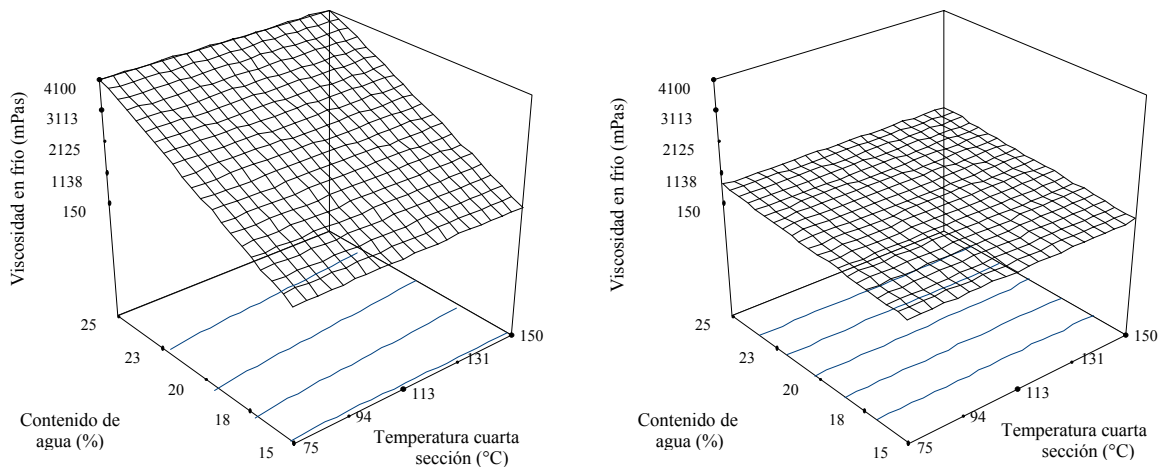


Figura 5.10. Viscosidad en frío (mPas) en función del contenido de agua inicial (%), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de almidón A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.

El perfil normalmente reportado en análisis de RVA para los extruidos presenta un pico de viscosidad de almidón nativo residual que decrece, con el respectivo aumento de la viscosidad en frío y la disminución de la viscosidad final a medida que el agua inicial se reduce (Blanche y Sun, 2004; Becker *et al.*, 2001; Whalen *et al.*, 1997). Sin embargo, la disminución de la viscosidad en frío con el incremento del contenido de agua en la alimentación fue reportado para harina de arroz por Whalen *et al.* (1997), quienes encontraron que aun a altos contenidos de agua (26%), la harina de arroz extruida desarrolla un pico de viscosidad alto y ancho, lo que refleja un producto que es soluble en agua pero no esta altamente dextrinizado porque la viscosidad persiste aun a alta temperatura, a medida que el contenido de agua disminuía la viscosidad en frío disminuye lo que indica un incremento en la degradación. La relación entre viscosidad en frío y energía mecánica específica para ambos almidones extruidos se muestra en la Figura 5.11, con el incremento de SME los valores de viscosidad en frío disminuyeron.

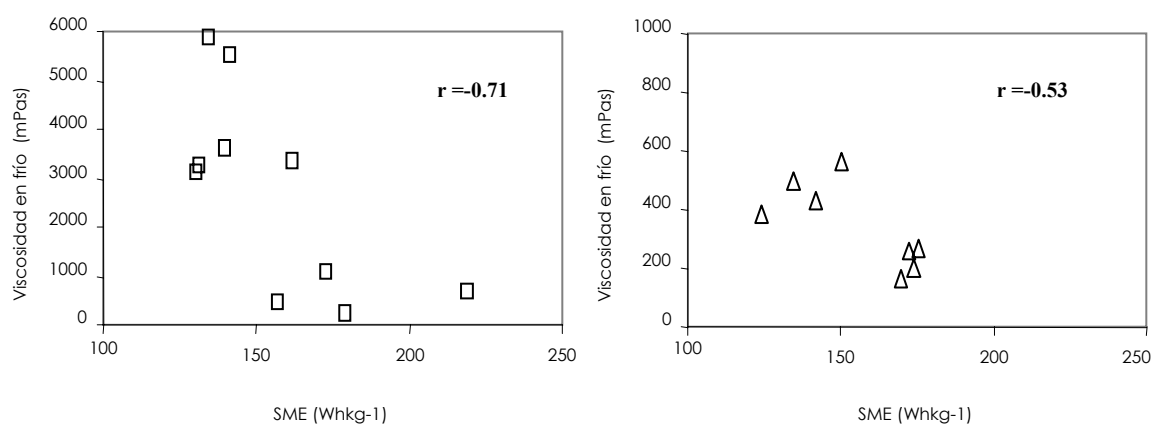


Figura 5.11. Viscosidad en frío (viscosidad pico a 25°C) del almidón A extruido (□-izquierda) y almidón B (Δ-derecha) en función de SME (Whkg⁻¹).

Los valores de viscosidad en frío medidos para el almidón A fueron mayores, lo cual esta de acuerdo con los valores de viscosidad intrínseca determinados. Mitchell *et al.* (1997), postularon una relación entre el tamaño molecular de los polisacáridos del almidón y el comportamiento al empastamiento. Esta relación se muestra claramente en la Figura 5.12, en la cual se compara el comportamiento de la viscosidad en frío en

función de la viscosidad intrínseca para los dos almidones extruidos; a medida que la degradación molecular se incrementaba (menor viscosidad intrínseca), los polímeros degradados presentaban una menor capacidad de desarrollar viscosidad en frío. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado en la literatura (Bindzus *et al.*, 2002a; Doublier *et al.*, 1986).

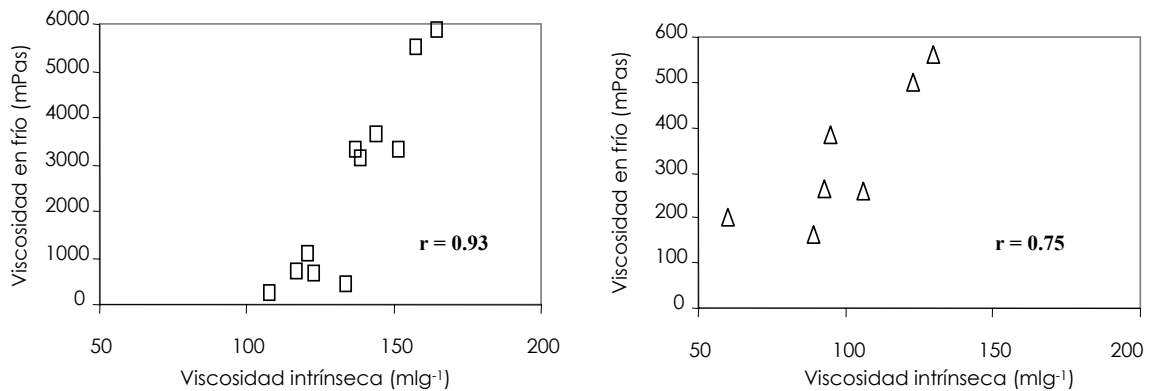


Figura 5.12. Viscosidad en frío (viscosidad pico a 25°C) del almidón extruido A (□-izquierda) y B (Δ-derecha) en función de la viscosidad intrínseca.

5.3 El efecto de las condiciones de proceso en las propiedades físicas de los extruidos

Los coeficientes de los modelos predictivos para cada propiedad física se encuentran resumidos en la Tabla 5.3. Un coeficiente de correlación alto indica un buen acuerdo entre los datos experimentales y el modelo

5.3.1 Expansión

El contenido de agua inicial y la temperatura en la cuarta sección del barril fueron los factores que más afectaron significativamente el índice de expansión seccional (SEI) para los extruidos de almidón de yuca. Sin embargo, el SEI de los extruidos de almidón B no fue tan afectado por el contenido de agua inicial como por la temperatura en la cuarta sección, adicionalmente presentaron una mayor expansión seccional que los extruidos del almidón A, como se observa en la Figura 5.13. Ambos almidones mostraron una correlación negativa entre la expansión seccional, el contenido de agua y

la temperatura de la última sección, lo que está de acuerdo con resultados de previos estudios (Ding *et al.*, 2005; Ilo *et al.*, 1996; Harper y Tribelhorn, 1992; Alvarez-Martinez *et al.*, 1988). El efecto de estos factores puede justificarse por su influencia en la viscosidad de la masa fundida, la cual determina el perfil de presión final en la boquilla. En esta propiedad también la velocidad del tornillo fue un factor significativo, el índice seccional de los extruidos de almidón B disminuyó con el incremento de la velocidad del tornillo.

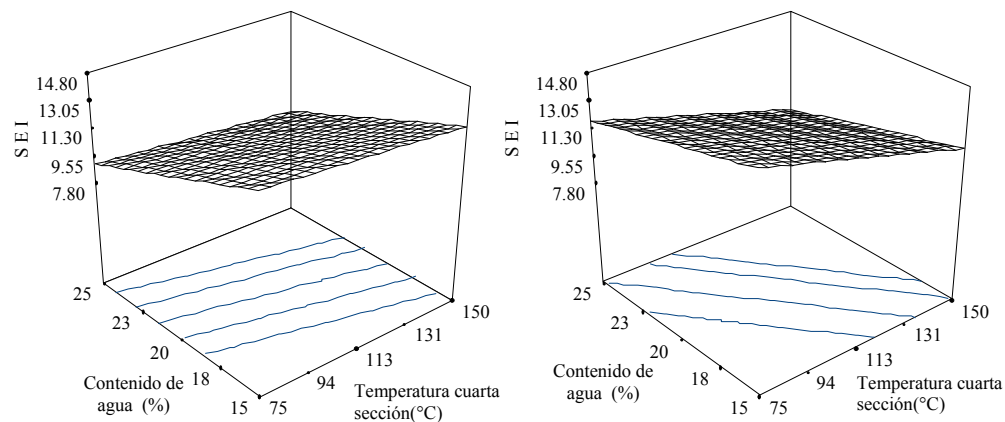


Figura 5.13. Índice de Expansión Seccional (SEI) en función del contenido de agua inicial (%), b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de almidón A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.

El índice de expansión longitudinal (LEI) es la relación entre la velocidad de salida de los extruidos después de la expansión y la velocidad dentro de la boquilla (Harper y Tribelhorn, 1992). Los modelos predictivos indican que tanto el contenido de agua como la temperatura en la última sección están positivamente correlacionados con LEI, los valores mayores de LEI corresponden a los extruidos del almidón B. También se observó que LEI está inversamente relacionado con el índice SEI, lo cual se esperaba puesto que se conoce que la longitud y el diámetro están inversamente correlacionados (Fan *et al.*, 1996; Alvarez-Martinez *et al.*, 1988; Launay y Lisch, 1983).

En la Figura 5.14 se grafica el comportamiento del índice de expansión longitudinal en función del contenido de agua y la temperatura en la última sección del extrusor. El

Tabla 5.3 Modelos predictivos para las características físicas de los extruidos de almidón de yuca

Propiedades Factores	SEI			LEI			VEI			RSh			Densidad (gcm ⁻³)			F _{sr} (N)			Tamaño de celda radial (mm ²)		
	almidón A	almidón B		almidón A	almidón B	***	almidón A	almidón B	***	almidón A	almidón B	***	almidón A	almidón B	***	almidón A	almidón B	***	almidón A	almidón B	*
Constante	20.51	36.07	***	-2.3	-2.0	***	-20.5	-7.43	***	2.86	2.11	***	0.05	0.046	***	18.6	17.80	***	10.53	19.59	**
χ_1 .Velocidad tornillo	0.003	-0.06	*	0.011		**	0.13	0.001	*	-0.02	-0.01					-0.08	-0.08		-0.03	-0.06	**
χ_2 .Temperatura tercera sección				0.002			0.023		**	-0.011		***									
χ_3 .Temperatura cuarta sección	-0.01	-0.05	**	0.003	0.005	***	0.024		***	-0.05	-0.04	***	-0.01	-0.02		-0.014		**	0.006	-0.01	
χ_4 .Contenido de agua	-0.443	-0.293	***	0.071		***	0.628		***	-0.029		***	0.02	0.007	***	-0.836		***	-0.415		**
$\chi_1 \times \chi_2$										5.66E-05		***									
$\chi_1 \times \chi_3$										2.12E-05		***									
$\chi_1 \times \chi_4$				-0.0004			-0.005		*	0.0002		**				0.005		**	0.0016		
$\chi_2 \times \chi_3$																					
$\chi_2 \times \chi_4$																					
$\chi_3 \times \chi_4$																					
R ²	0.91			0.93			0.98			0.98			0.86			0.89			0.89		

* Significante al 5%

** Significante al 1%

*** Significante al 0.1%

incremento del contenido de agua y de la temperatura en la cuarta sección cambia la expansión de seccional a longitudinal. Un mayor valor de contenido de agua y temperatura resultó en una menor viscosidad de la masa fundida, lo cual permitió un menor entrecruzamiento de las moléculas del almidón durante la extrusión, dichas moléculas alineadas presentaron una menor viscoelasticidad y por consiguiente una reducción en la habilidad para almacenar energía, lo cual decreció el hinchamiento en la boquilla y la expansión seccional (Blanche y Sun, 2004; Harper y Tribelhorn, 1992). En esta propiedad existió un efecto de interacción entre la velocidad del tornillo y el contenido de agua, cuando se aumentó el contenido de agua la expansión longitudinal disminuyó; este efecto fue más marcado a la mayor velocidad de tornillo estudiada, este comportamiento se explica en que a mayor contenido de agua la degradación disminuyó, de igual forma cuando se aumentó la velocidad del tornillo el tiempo de residencia disminuyó lo que a su vez se vio reflejado en la degradación. Brummer *et al.* (2002a), establecieron que un alto grado de degradación molecular resulta en un correspondiente incremento en la expansión longitudinal puesto que se incrementa la movilidad cuando las moléculas de almidón son menos ramificadas y entrecruzadas.

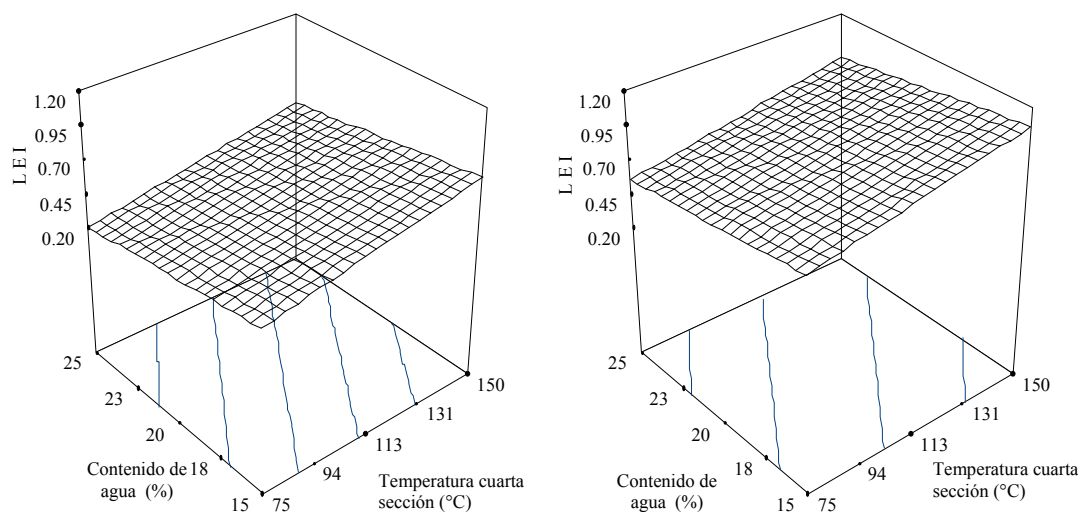


Figura 5.14. Índice de Expansión Longitudinal (LEI) en función del contenido de agua inicial (%), b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de almidón A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.

El índice de expansión volumétrica corresponde al producto de SEI y LEI. La expansión volumétrica presentó una correlación positiva con el contenido de agua inicial y la cuarta temperatura, sin embargo, el efecto de la temperatura fue menos pronunciado, siendo el factor más influyente el contenido de agua, esto esta de acuerdo con resultados de trabajos previos (Brummer *et al.*, 2002a). Los valores de VEI para los extruidos de almidón B fueron mayores (Figura 5.15). También en esta propiedad se encontró significativa la interacción ente velocidad del tornillo y contenido de agua inicial, este comportamiento se explica por el efecto de estas variedades combinadas sobre la degradación, cuando se aumentó el contenido de agua y la velocidad del tornillo disminuyó la degradación y por lo tanto la expansión.

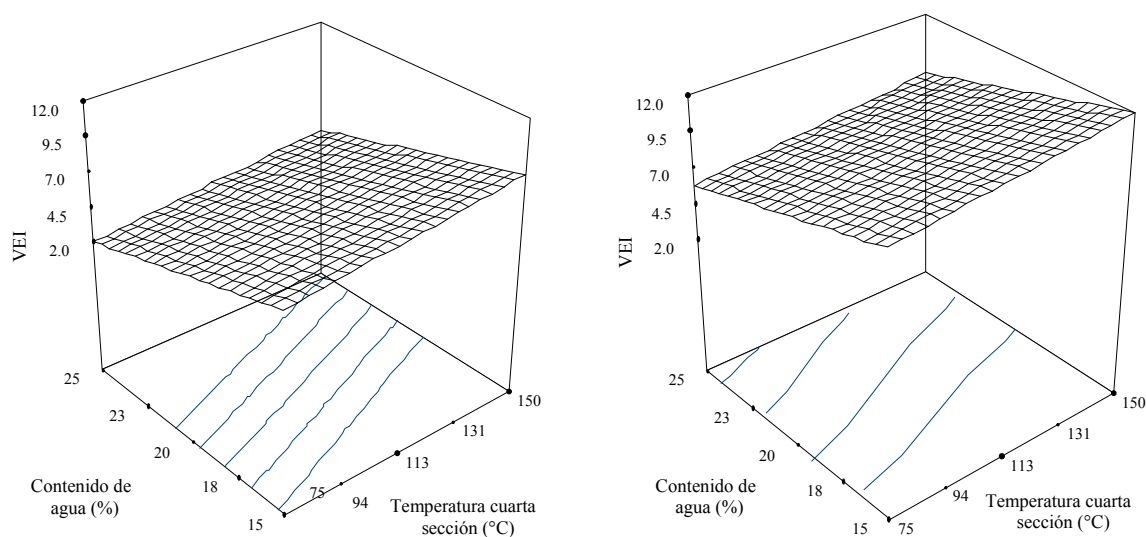


Figura 5.15. Índice de Expansión volumétrica (VEI) en función del contenido de agua inicial (%), b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de almidón A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.

El fenómeno de encogimiento en un extruido se presenta cuando la pared de la burbuja no puede soportar la presión dentro de la burbuja, este fenómeno ocurre especialmente a altos contenidos de agua (Moraru y Kokini, 2003). En la Figura 5.16 se muestra un ejemplo de una fotografía con las cuales se determinó el diámetro máximo de los extruidos en la boquilla.

En la Figura 5.17 se muestra la relación de encogimiento en función del contenido de agua y la temperatura en la cuarta sección. El encogimiento fue dependiente de todos los factores excepto de la velocidad del tornillo, sin embargo la interacción de la velocidad del tornillo con todos los otros factores fue significativo. El incremento del contenido de agua inicial, la velocidad del tornillo y la temperatura del barril incrementaron el encogimiento. Este efecto puede explicarse de acuerdo a las propiedades reológicas de la masa fundida, una baja viscosidad facilita el colapso de la burbuja. Las propiedades reológicas de la matriz polimérica fundida tienen un rol especial durante la expansión, puesto que ellas determinan la resistencia de la pared de la burbuja a la diferencia de presión dentro y por fuera de la burbuja (Fan *et al.*, 1996; Kokini *et al.*, 1992a). El efecto de interacción entre la velocidad de tornillo y los otros factores estudiados se explica en la viscosidad de la masa fundida y la degradación, al aumentar la temperatura y el contenido inicial de agua, la viscosidad disminuyó; este comportamiento favoreció el transporte de la masa, por lo tanto a la mayor velocidad de tornillo estudiada, la degradación del almidón fue menor, presentándose así un mayor colapso de la estructura.

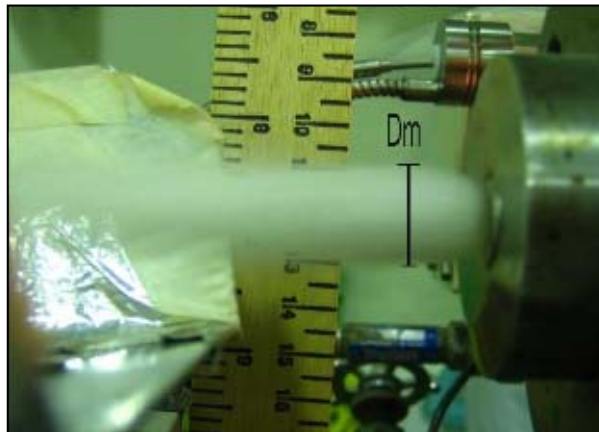


Figura 5.16. Fotografía de un extruido en la boquilla del extrusor

El almidón B se caracterizó por presentar menores valores de relación de encogimiento, este comportamiento puede explicarse en las diferentes propiedades reológicas de cada masa y en el efecto de la presión atmosférica sobre el crecimiento de la burbuja; si

durante el proceso de expansión se crearon canales que interconectan la burbuja con el exterior fácilmente la presión interna de la burbuja iguala a la presión externa y el encogimiento disminuye.

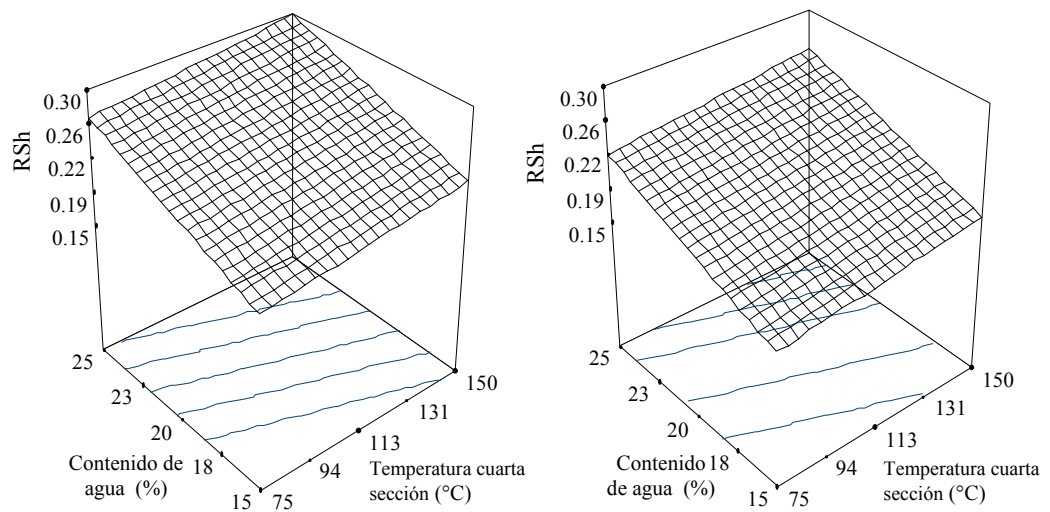


Figura 5.17. Relación de encogimiento (RSh) en función del contenido de agua inicial (%), b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de almidón A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.

5.3.2 Densidad másica de los extruidos

El contenido de agua fue el factor más significativo que afectó la densidad masica de los extruidos para los dos almidones estudiados. A medida que el contenido de agua aumentó los extruidos eran más densos, este comportamiento ha sido reportado anteriormente (Ding *et al.*, 2005; Ilo *et al.*, 1996). El efecto del contenido de agua refleja su influencia en las características de elasticidad, cuando el contenido de agua aumentó se cambió la estructura molecular de la amilopectina, reduciendo la elasticidad de la masa fundida y así disminuyó la expansión pero aumentó la densidad (Ilo *et al.*, 1996). Para esta característica el comportamiento de los extruidos de cada almidón fue muy diferente como se muestra en la Figura 5.18, los extruidos del almidón B presentaron los menores valores de densidad másica lo que indica una estructura más porosa. Este comportamiento puede deberse a diferentes procesos de expansión para cada almidón, el almidón B presentó la mayor degradación y también el mayor índice de

expansión seccional, por lo que podemos intuir una relación entre la degradación y la expansión de cada almidón. En las siguientes secciones se intentará explicar este comportamiento.

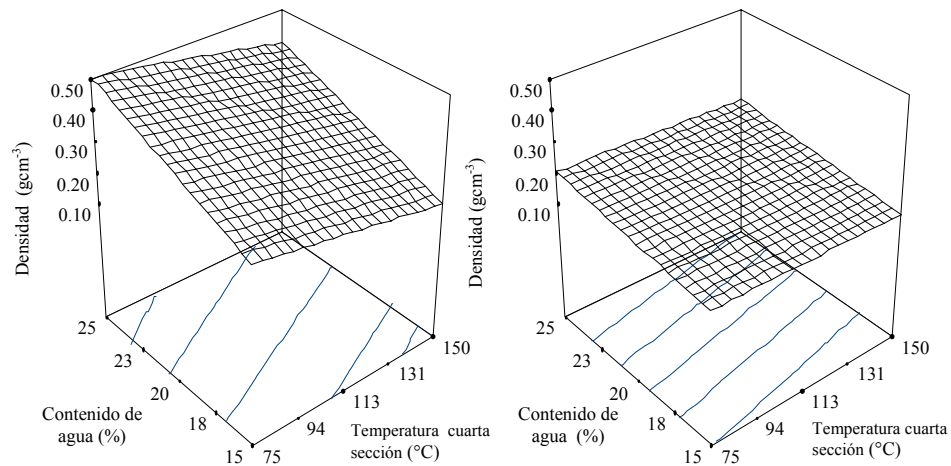


Figura 5.18. Densidad másica (gcm^{-3}) en función del contenido de agua inicial (% b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril ($^{\circ}\text{C}$), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de almidón A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.

5.3.3 Tamaño de celda promedio

La estructura interna de los extruidos se evaluó midiendo el tamaño de la celda del extruido en dirección radial y longitudinal; en la Figura 5.19 se muestra un ejemplo de las imágenes obtenidas por escáner de los extruidos, a estas imágenes se les realizó un tratamiento con el fin de resaltar las diferencias entre la pared y la celda.

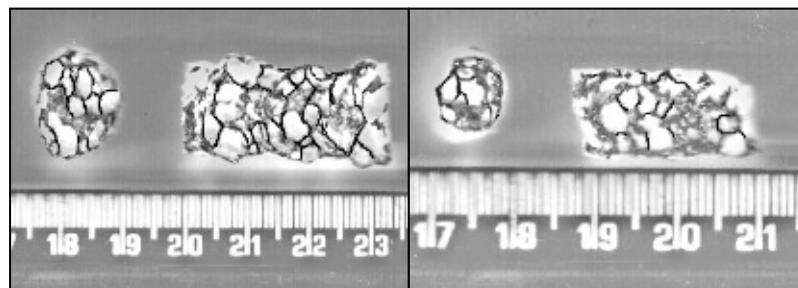


Figura 5.19 Imagen de los extruidos, toma radial (izquierda) y longitudinal (derecha).

En la formación de la estructura radial los factores con mayor influencia fueron la velocidad del tornillo y el contenido de agua inicial, como se muestra en la Figura 5.20. El incremento de la velocidad del tornillo disminuyó el tamaño promedio de la celda, este comportamiento ha sido reportado antes por Barret y Peleg (1992a). De igual forma a medida que se disminuyó el contenido de agua se produjeron celdas más grandes en sentido radial, lo cual está de acuerdo con los resultados de Blanche y Sun (2004); en el mismo sentido Alvarez-Martinez *et al.* (1988), postularon que el contenido de agua juega un papel muy importante en la expansión radial de los extruidos, lo que se explica en que la formación de la estructura en celdas está íntimamente relacionada con la evaporación instantánea del agua presente en la masa, al reducirse la presión al salir por la boquilla; las celdas corresponden a burbujas de vapor de agua que se incrementan hasta un diámetro máximo posteriormente la estructura colapsa (Arhaliass *et al.* 2003). Los extruidos del almidón B presentaron valores de tamaño de celda más grandes tanto en el sentido radial como longitudinal, este comportamiento puede explicarse por posibles interconexiones entre las celdas, formándose así, celdas grandes a partir de celdas pequeñas; un mayor tamaño de celda es característico de un producto poroso como se vio reflejado en las medidas de densidad.

En la Figura 5.21 se grafica el tamaño de celda en sentido longitudinal en función del contenido de agua y la temperatura en la cuarta sección; como se observa los extruidos del almidón A fueron más sensibles al cambio de contenido de agua y la temperatura, a medida que la temperatura aumentaba el tamaño promedio de celda aumentaba, este comportamiento no es igual para los extruidos del almidón B. El fenómeno de expansión sufrido por cada almidón fue distinto ya que las propiedades reológicas de cada masa son diferentes, el almidón B que presentó la mayor degradación, formó celdas grandes posiblemente por la interconexión entre celdas de menor tamaño, lo cual se facilitó puesto que la masa no presentaba una alta elasticidad característica de un almidón extruido con alta degradación; mientras que en almidón A la expansión es directamente

proporcional a la formación de la burbuja debido a la evaporación del agua presente, la cual es mayor a altas temperaturas.

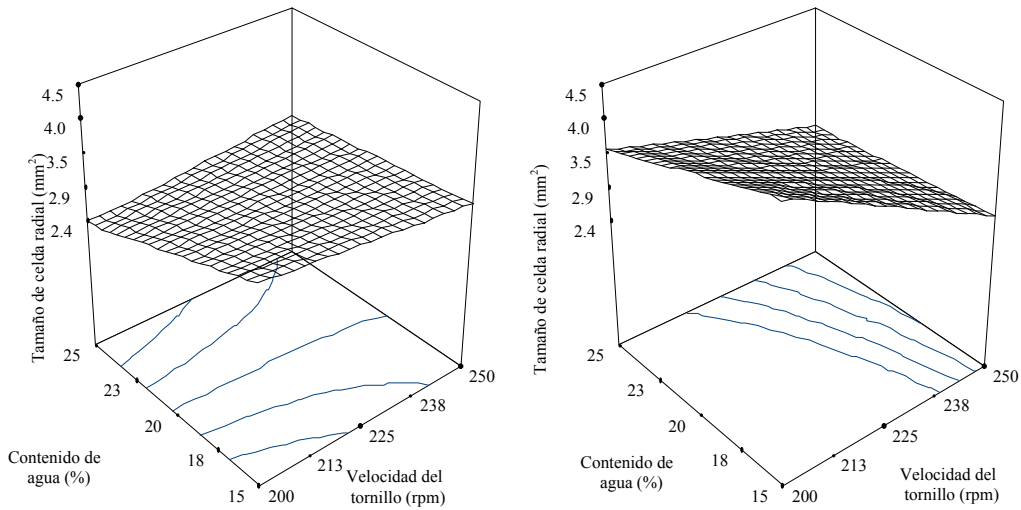


Figura 5.20. Tamaño de celda en sentido radial (mm^2) en función del contenido de agua inicial (%), b.h) y la velocidad del tornillo (rpm), a los valores medio de temperatura cuarta sección (112.5°C) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de almidón A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.

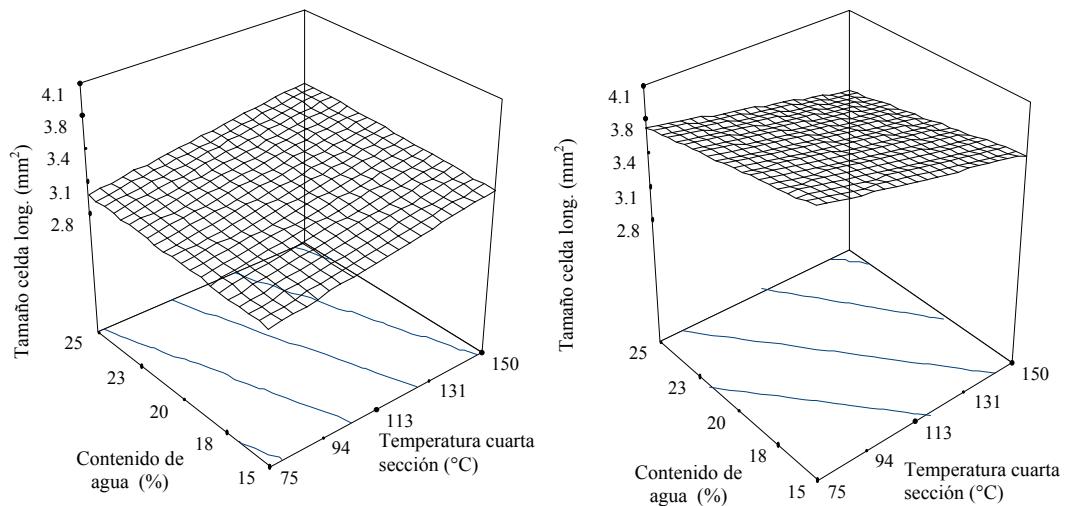


Figura 5.21. Tamaño de celda en sentido longitudinal (mm^2) en función del contenido de agua inicial (%), b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril ($^\circ\text{C}$), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de almidón A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente

5.3.4 Propiedades texturales de los extruidos de almidón

La grafica fuerza de penetración en funcion de la distancia para un extruido de almidón se presenta en la Figura 5.22, en esta gráfica se analiza el numero de picos por distancia (N_{sr}) y el promedio de fuerza específico para cada pico (F_{sr}).

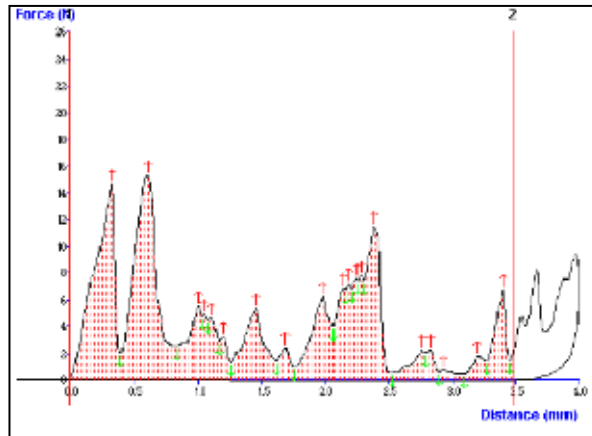


Figura 5.22. Análisis de las características de textura de los extruidos, fuerza de penetración en función de la distancia de penetración.

La representación grafica del número de rupturas estructurales (N_{sr}) y el promedio de fuerza específica de las rupturas estructurales (F_{sr}) puede ser utilizada para caracterizar los atributos texturales de los extruidos, como se muestra en la Figura 5.23. La mayoría de los extruidos cae en la región de un valor alto de N_{sr} y un valor bajo de F_{sr} , esta región corresponde a una textura crujiente, de acuerdo al modelo de Valles-Pamies *et al.* (2000), por otra parte un valor alto de F_{sr} representa la respuesta de un producto “crackly”. El contenido de agua de la alimentación y la temperatura en la cuarta sección del barril fueron los factores más significativos en la textura de los extruidos. La temperatura tiene un efecto positivo en la crujencia de los extruidos, a mayor temperatura se incrementó la degradación molecular lo que debilitó la estructura y de esta forma se redujeron los valores de F_{sr} . El efecto del contenido de agua y la temperatura del barril en la crujencia ha sido reportado antes (Ding *et al.*, 2005; Badrie y Mellows, 1991a)

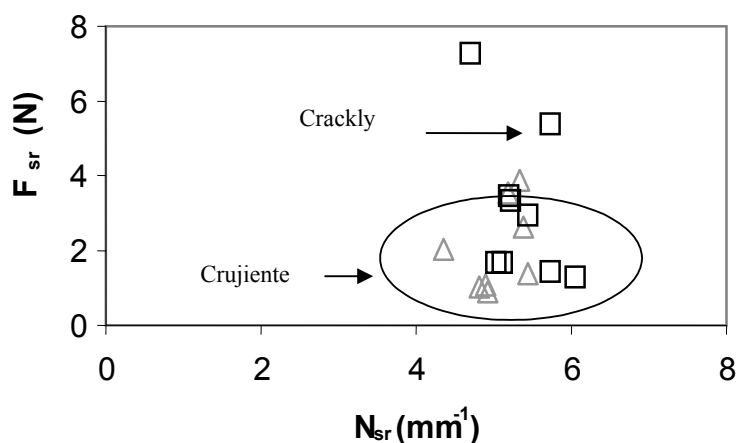


Figura 5.23. Promedio de fuerza específica de las rupturas estructurales F_{sr} (N) en función del número de rupturas estructurales N_{sr} (mm^{-1}). Extruidos de almidón A (□) y B (Δ).

Para encontrar relaciones entre la estructura de los extruidos y las propiedades mecánicas se establecieron algunas correlaciones. El promedio de fuerza específica disminuyó con el aumento del tamaño de celda, indicando que la estructura se debilitó al aumentar la expansión de las celdas. Además, como se muestra en la Figura 5.24, F_{sr} se correlaciona positivamente con la densidad másica, esta tendencia ha sido reportado por Barret *et al.* (1994), indicando que a medida que la densidad aumentó la estructura del extruido es generalmente menos porosa con paredes de celda más gruesas. Una correlación positiva entre la densidad másica y los parámetros de fuerza texturales ha sido publicado con anterioridad (Blanche y Sun, 2004; Barret *et al.*, 1994; Barret y Peleg, 1992b; Smith, 1989; Smith, 1992). Lo anterior es análogo a la descripción de espumas poliméricas de Gibson y Ashby (1997), quienes consideraron las propiedades mecánicas de una espuma idealizada de celdas abiertas o cerradas con la densidad, en el caso del material extruido la densidad se identificó como el valor másico, la correlación entre esfuerzo y densidad es característicamente una función potencial. En este estudio el ajuste de los datos a experimentales a una ecuación potencial presentó un valor mayor de R^2 para el almidón A (0.96) que para el B (0.85).

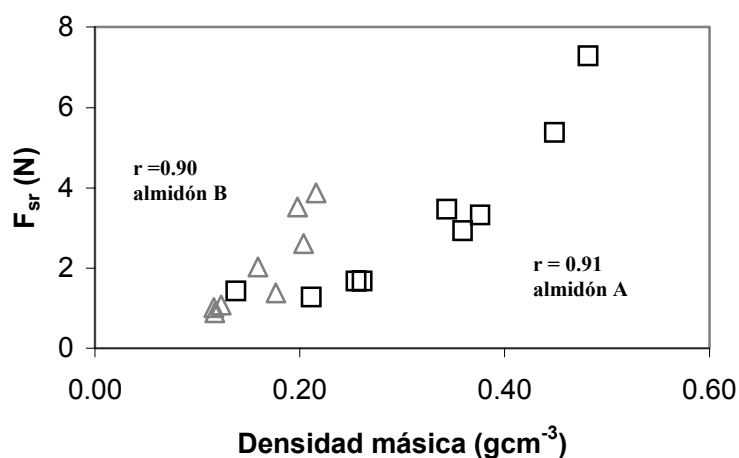


Figura 5.24. Promedio de fuerza específica de las rupturas estructurales F_{sr} (N) en función de la densidad másica (gcm⁻³) para extruidos de almidón A (□) y B (Δ).

Existe una correlación entre la relación de encogimiento y la densidad (Figura 5.25), esta correlación fue reportada por Fan *et al.* (1996), quienes relacionaron una mayor densidad con productos con menor degradación del almidón, la presencia de algunos gránulos sin romper, con poca posibilidad de interactuar generan burbujas de menor extensibilidad; mientras que, en un granulo de almidón más degradado, los polisacáridos presentes interactúan a través de entrecruzamiento creando una burbuja más extensible.

Sin embargo, en este estudio los valores bajos de densidad másica, fueron característicos de extruidos obtenidos a partir de almidón que había experimentado una mayor degradación, el almidón B presentó un menor valor de viscosidad intrínseca y la menor densidad masica; por lo que la extensibilidad puede estar más relacionada con la presencia de polisacáridos de bajo peso molecular, los cuales no son tan extensibles como un almidón menos dextrinizado, lo que afecta la formación de las capas en la pared de la celda (Barret y Ross, 1990). La correlación directa entre la densidad másica y F_{sr} , indica que el espesor de la celda determina la densidad de los extruidos y por ende el esfuerzo de quiebre; el almidón extruido con menor degradación o mayor peso

molecular se caracterizó por presentar valores de densidad altos y mayor espesor en las celdas de los extruidos, por lo que es posible pensar en entrecruzamientos de las moléculas de mayor peso molecular lo que le brinda extensibilidad y resistencia a la pared de la celda.

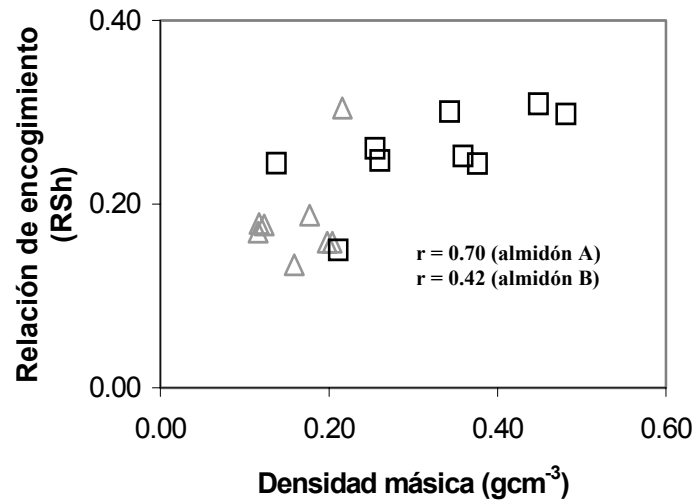


Figura 5.25. Relación de encogimiento (RSh) en función de la densidad másica (gcm⁻³) para extruidos de almidón A (□) y B (Δ).

En la formación de la estructura final de los extruidos influyen numerosos factores, el cambio de una espuma abierta a una cerrada durante la fase de encogimiento ha sido relacionada con las propiedades elásticas de la masa fundida (Arhaliass *et al.*, 2003; Barret y Ross, 1990); otra explicación puede estar relacionada con la fractura de la pared de la celda que resulta de sobreestirar las capas que componen la pared mientras el extruido aun esta plástico, estas aberturas producidas durante la expansión son fallas en la estructura y el numero, tamaño y distribución de estos poros que interconectan las celdas, puede estar afectado por las propiedades de la masa fundida como extensibilidad y elasticidad (Barret y Ross, 1990). Como estos poros facilitan la interconexión de la presión interna de la burbuja con la presión del medio, la fuerza conductora del encogimiento se vuelve cero puesto que la presión dentro de la burbuja será igual a la presión atmosférica, estas interconexiones entre celdas detienen el colapso de la

estructura manteniendo su expansión radial; este fenómeno puede ser comparado con el que ocurre al cocinar una torta donde la formación de canales continuos de aire son necesarios para mantener el volumen de la torta cuando se enfría después de ser retirada del horno (Lillford y Judge, 1989). La posibilidad de formarse canales de interconexión y celdas de mayor tamaño aumenta cuando el almidón se encuentra mas degradado, los polímeros de menor peso molecular presentan una menor posibilidad de entrecruzarse por lo que la estructura que forma la pared de la celda es frágil y fácilmente se rompe, creando extruidos de alta porosidad, alta expansión seccional y baja densidad.

Diferencias en el grosor de la pared celular, la estructura celular y la conectividad fueron evidentes utilizando rayos X micro-computarizados μ -CT. Los resultados para los extruidos de cada almidón con la mayor y menor expansión se muestran en la Tabla 5.3. Los extruidos del almidón B presentaron el menor grosor de pared, el mayor tamaño de celda y la mayor densidad de conexión. Una de las ventajas de utilizar el análisis micro-computarizado es la proyección en tres dimensiones de los extruidos y la habilidad de realizar un corte transversal para observar la estructura interna (Figura 5.26), donde se logra visualizar una amplia distribución de tamaños de celda y de forma. La estructura interna de los extruidos con menor expansión, para ambos almidones, mostró una forma poliédrica; en contraste los extruidos con mayor expansión se caracterizaron por presentar celdas grandes esféricas rodeadas de pequeñas celdas poliédricas, lo cual puede estar relacionado con la coalescencia de algunas burbujas puesto que las burbujas grandes tienden a crecer a expensas de las pequeñas. Con este análisis se confirma que el almidón B que presentó la mayor degradación forma extruidos de mayor expansión debido a que la estructura molecular que forma la pared de la celda es menos elástica, ya que los polímeros presentan un menor peso molecular por lo que no es fácil la formación de entrecruzamiento, una pared de celda débil fácilmente se rompe durante la expansión, creando interconexiones que logran que la presión interna sea igual a la externa y se mantenga la expansión seccional; por otra parte paredes frágiles son característicos de extruidos con alta crujiencia.

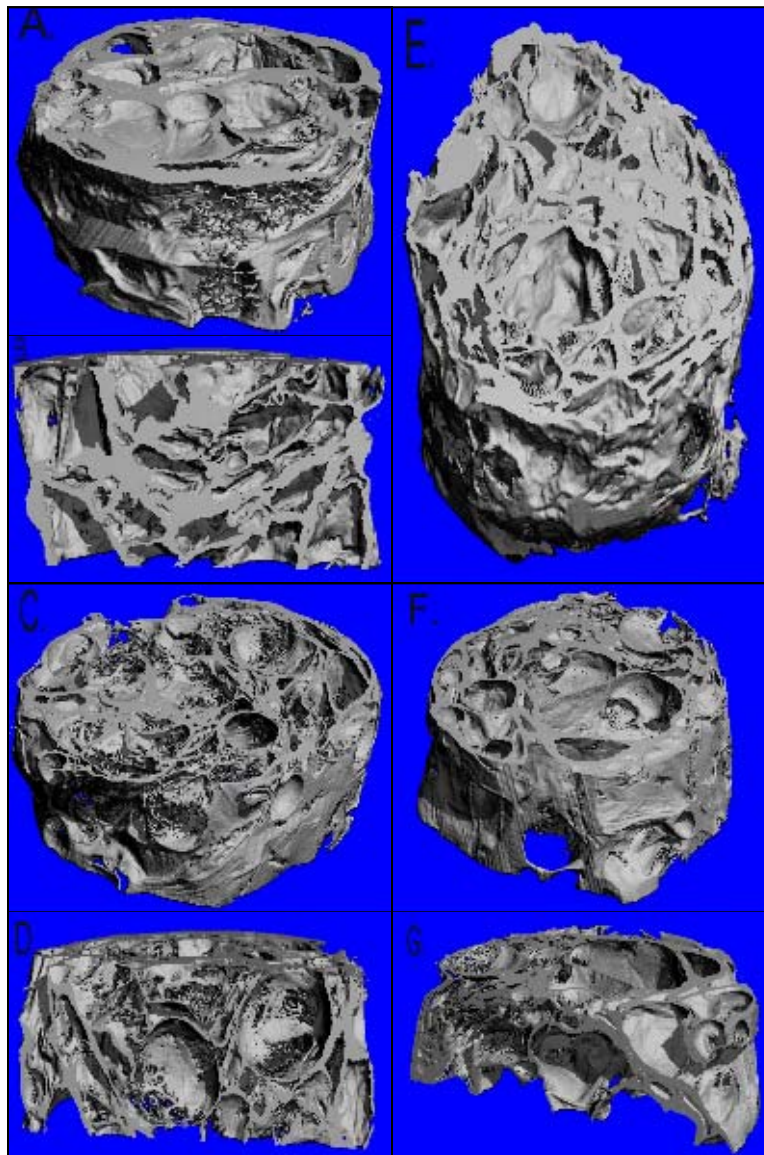


Figura 5.26. Proyecciones en tres dimensiones para extruidos de almidón A y B obtenidos por rayos X μ -CT

- A. Extruido de almidón A con menor expansión
- B. Sección transversal del extruido de almidón A con menor expansión.
- C. Extruido de almidón A con mayor expansión.
- D. Sección transversal del extruido de almidón A con mayor expansión.
- E. Extruido de almidón B con menor expansión
- F. Extruido de almidón B con mayor expansión
- G. Sección transversal del extruido de almidón B con mayor expansión.

Tabla 5.4. Valores promedios de las características estructurales medidos por metodología de proyección en tres dimensiones de los datos obtenidos por rayos X μ -CT

	muestra	Espesor de pared (mm)	Tamaño de celda (mm)	Porosidad (%)	Densidad de conexión (1mm^{-3})
almidón A	menor expansión	0.22 (0.13)	0.57 (0.36)	70.33	8.08
	mayor expansión	0.13 (0.10)	1.10 (0.71)	85.27	16.80
almidón B	menor expansión	0.17 (0.10)	0.69 (0.42)	72.91	12.40
	mayor expansión	0.15 (0.11)	1.15 (0.83)	88.45	20.19

5.4 Conclusiones

El contenido de agua inicial fue el factor que más influyó en las propiedades funcionales de los almidones extruidos afectando principalmente SME. El agua actuó como un plastificante disminuyendo la viscosidad y por ende el valor de SME al facilitar el transporte de la masa; al mismo tiempo la degradación molecular disminuyó, mayores pesos moleculares se confirmaron al determinar los valores de viscosidad intrínseca, viscosidad en frío y WAI, los cuales fueron mayores para el almidón extruido A.

Durante el procesamiento a similares condiciones de extrusión, los almidones sufrieron diversas degradaciones, a pesar de presentar composición química similar existen diferencias en el peso molecular y en las transiciones térmicas (T_g y T_m). De acuerdo con el valor de viscosidad intrínseca del almidón B nativo, este material presentó macromoléculas de mayor tamaño lo cual puede aumentar la sensibilidad termomecánica de este material; el mayor peso molecular y la alta temperatura de fusión del almidón B, que se determinó en el diagrama de estado (capítulo 4), pueden influir en la viscosidad de la masa fundida en el extrusor.

Las diferencias en la degradación de los almidones puede explicarse a partir de la teoría del procesamiento por extrusión, la cual establece que la viscosidad de la masa fundida influye considerablemente en la transferencia de energía mecánica durante la extrusión; a menor viscosidad se reduce la disipación de energía mecánica en calor lo que disminuye la temperatura del producto (PT, siglas en ingles) dentro del extrusor; por otra parte al aumentar la viscosidad existe un incremento de la temperatura del producto, lo que ayuda a la formación de polímeros de almidón de menor tamaño. Si el almidón B presentó una mayor temperatura de fusión, la viscosidad de este material en algunas condiciones fue más alta por lo que fácilmente se aumentó la degradación, al presentarse una mayor temperatura.

Utilizando las propiedades funcionales WSI y WAI no fue posible diferenciar la degradación experimentada por cada almidón. Los valores de WSI indican que ambos almidones fueron después de la extrusión altamente solubles, a pesar de las diferencias en la degradación molecular experimentada. Aunque se necesita una adecuada interpretación, los perfiles de empastamiento obtenidos por RVA mostraron ser una forma más fácil y sensible para determinar los cambios que ocurren en el granulo de almidón durante la extrusión.

Todas las propiedades físicas fueron significativamente afectadas por el contenido de agua inicial y la temperatura del barril, el efecto de estas condiciones de proceso puede ser explicado por la viscosidad de la masa fundida y la degradación del almidón. Con el aumento del contenido de agua y la temperatura, la viscosidad de la masa disminuye lo que resulta en una mayor expansión longitudinal. La degradación del almidón en el proceso de extrusión depende principalmente del contenido de agua inicial, dicha degradación afecta directamente la estructura de celdas de los extruidos y sus propiedades texturales.

El almidón procesado a un mayor contenido de agua presenta una menor degradación y produce extruidos con paredes celulares más gruesas y de mayor fuerza. El almidón B presentó la mayor degradación y sus extruidos se caracterizaron por presentar la más alta expansión, porosidad y crujencia, todas estas propiedades físicas dependen de las características de la pared de las celdas. Extruidos con celdas de paredes más delgadas se pueden fracturarse fácilmente durante la expansión en la boquilla, por otra parte también presentan un valor más bajo de fuerza específica lo que resulta en extruidos de textura crujiente. El rompimiento de la pared de la celda, durante la expansión del extruido, crea interconexiones entre las celdas y la parte exterior frenando el fenómeno de encogimiento. Los extruidos de almidón B de igual forma presentaron la menor relación de encogimiento. Los extruidos del almidón A con la mayor degradación, también exhibieron características semejantes a los extruidos del almidón B, en propiedades como expansión, relación de encogimiento, grosor de las paredes de las celdas, densidad conectiva y propiedades texturales.

|

6. El efecto de las condiciones de extrusión en las propiedades funcionales y físicas de los extruidos de harina de yuca

6.1 Introducción

En el capítulo anterior observamos diferencias significativas en la degradación del almidón y en las características fisicoquímicas y funcionales de los almidones de yuca extruidos. En el presente capítulo se presentan los datos obtenidos al realizar la extrusión de las harinas de yuca sometidas a diversos tratamientos termomecánicos variando el contenido de agua en la alimentación, la velocidad del tornillo del extrusor y el perfil de temperatura de las dos secciones previas a la boquilla. Para este estudio se trabajó un diseño factorial incompleto de cinco factores y dos niveles como se explicó en el capítulo de materiales y métodos, para cada tratamiento termomecánico se determinó la energía mecánica específica aplicada a los materiales. Los extruidos obtenidos se caracterizaron de acuerdo a sus características físicas y a partir de este material molido y tamizado, se determinaron las propiedades funcionales como comportamiento al empastamiento e índices de absorción y solubilidad de agua. Para cada propiedad se estableció un modelo predictivo con los factores de mayor influencia.

Las harinas de yuca de este estudio presentaron diferencias en la composición proximal como se observó en el capítulo 4. La harina de yuca B, obtenida a partir de los subproductos de la extracción del almidón, presenta menor proporción de almidón y mayor contenido de fibra que la harina A. El objetivo de este capítulo es determinar el efecto de las diferencias de composición de las harinas de yuca en las propiedades funcionales y físicas de los extruidos, obtenidos en diferentes tratamientos termomecánicos.

6.2 Efecto de las condiciones de proceso sobre las propiedades funcionales de las harinas de yuca extruidas

Los coeficientes de los modelos predictivos para la energía mecánica específica (SME) y las propiedades funcionales con las cuales se caracterizaron las harinas extruidas se encuentran resumidas en la Tabla 6.1. Un alto coeficiente de correlación indica un buen acuerdo entre los datos experimentales y el modelo.

6.2.1 Energía mecánica específica

Los factores mas significativos SME fueron el contenido de agua inicial ($P < 0.01$) y temperatura en la cuarta sección ($P < 0.01$) como se observa en la regresión en la Tabla 6.1, de igual forma la velocidad de tornillo también influyó en el valor de SME registrado. En la Figura 6.1 se presenta SME en función del contenido de agua y la temperatura en la cuarta sección, cuando se incrementó el contenido de agua inicial y la temperatura en la cuarta sección disminuyeron los valores de SME; este comportamiento puede ser explicado de acuerdo a las propiedades reológicas de la masa fundida, al aumentar estas condiciones de proceso la viscosidad de la masa disminuye, por lo tanto el torque y los requerimientos energéticos también disminuyen (Ryu y Ng, 2001; Colonna *et al.*, 1989). Por otra parte, el incremento de la velocidad del tornillo disminuye el valor de SME, este comportamiento se explica debido a que al aumentar la velocidad del tornillo manteniendo igual la velocidad de alimentación, disminuyó el grado de llenado entre las aletas del tornillo por lo que los valores de SME disminuyeron (Ilo *et al.*, 1999); de igual forma, las harinas al presentar compuestos no amiláceos como proteína y fibra que actúan como plastificantes disminuyen el esfuerzo de corte y facilitan el transporte. Por otra parte existió un efecto de interacción entre el tipo de material y la temperatura del barril; a medida que se incrementaba la temperatura en la tercera sección del barril, los valores de SME de los extruidos de harina B disminuyeron. Sin embargo, como los valores de SME estuvieron en un rango muy cercano el tipo de harina no fue un factor significativo.

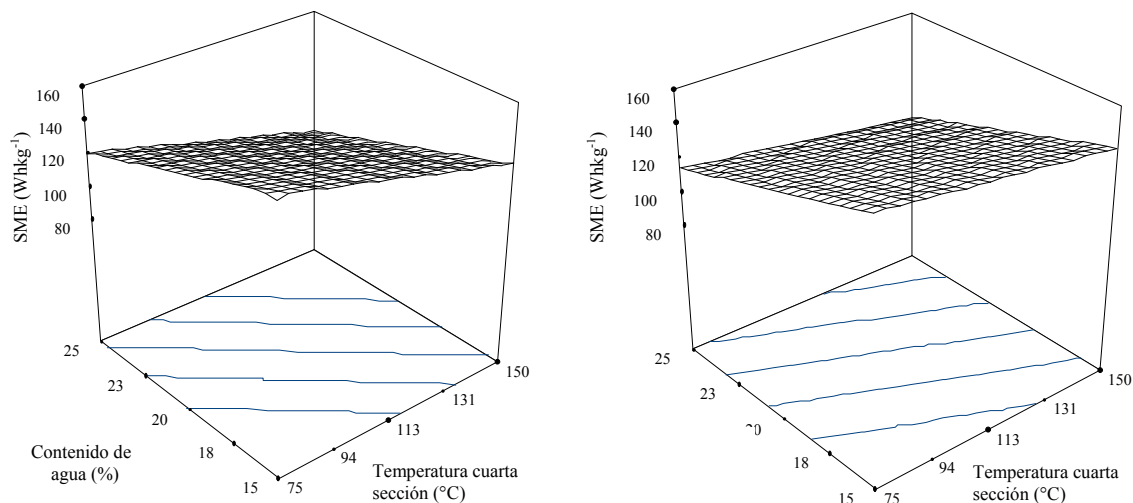


Figura 6.1. Energía mecánica específica (SME) (Whkg⁻¹) en función del contenido de agua inicial (%), b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de harina A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente

Table 6.1. Coeficientes de los modelos predictivos para las propiedades funcionales de las harinas de yuca extruidas

Propiedad Factores	SME (Whkg ⁻¹)			Viscosidad en frío (mPas)		Viscosidad final (mPas)			WAI (g gel/g muestra)			WSI (%)		
	Harina A	Harina B		Harina A	Harina B	Harina A	Harina B	***	Harina A	Harina B	***	Harina A	Harina B	***
Constante	436.2	509.5	*	-1362.26	***	-220	-686	***	-1.36	6.35	***	87.35	61.79	***
x_1 . Velocidad tornillo	-1.01	*												
x_2 . Temperatura tercera sección	0.57	-0.52												
x_3 . Temperatura cuarta sección	-0.50	**		2.59		0.239			0.02	-0.01				
x_4 . Contenido de agua	-23.5	-20.5	**	95.30	***	27.41	84.28	***	0.203	0.034	***	-0.68		***
$x_1 \times x_2$														
$x_1 \times x_3$														
$x_1 \times x_4$	0.08													
$x_2 \times x_3$														
$x_2 \times x_4$														
$x_3 \times x_4$														
R ²	0.89			0.93		0.90			0.95			0.96		

* Significante al 5%

** Significante al 1%

*** Significante al 0.1%

6.2.2 Comportamiento al empastamiento

El comportamiento al empastamiento de los extruidos se caracterizó por desarrollar viscosidad a baja temperatura (25°C) y viscosidad al final del ciclo, esta viscosidad puede reflejar el tamaño macromolecular de los polímeros de almidón (Becker *et al.*, 2001). Las curvas de empastamiento de la harina de yuca extruida no mostraron pico a alta temperatura lo que indicó que los gránulos de almidón fueron altamente transformados dentro del extrusor, sin embargo se presentaron diferencias entre las harinas y entre los diferentes tratamientos termomecánicos como se observa en las figuras 6.2 y 6.3. En esta propiedad, el contenido de agua y la temperatura en la cuarta camisa fueron los factores más significativos ($P < 0.001$). Las harinas presentaron similares valores de viscosidad en frío, por lo que tipo de harina no es un factor significativo.

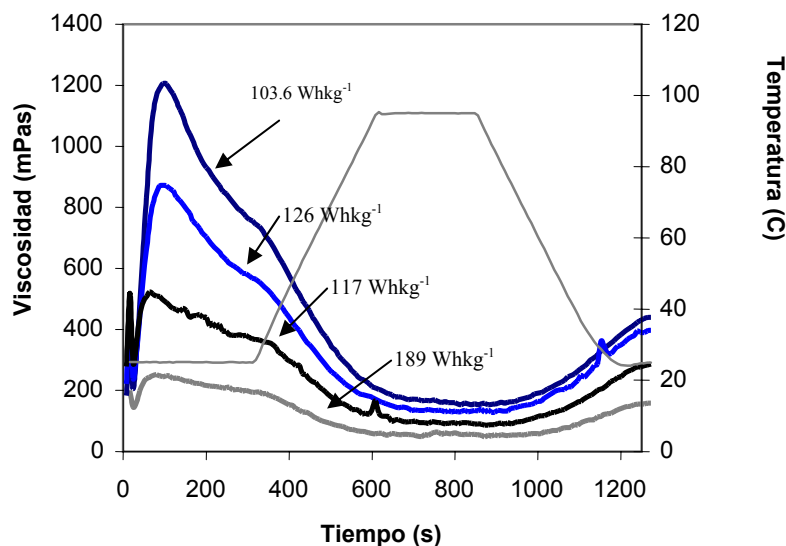


Figura 6.2 Curvas de empastamiento de extruidos de harina de yuca A, a diferentes valores de energía mecánica específica.

Los valores de viscosidad final presentaron diferencias significativas entre harinas, de igual forma el contenido de agua también ejerció una gran influencia en el comportamiento de esta propiedad. Los extruidos de la harina B presentaron un mayor

valor de viscosidad final como se observa en la Figura 6.4. Este comportamiento se explica en la menor degradación sufrida por el almidón presente en la harina B, al presentar polímeros de mayor peso molecular tienen una mayor tendencia a retrogradar en el enfriamiento o a formar entrecruzamientos que aumentan la viscosidad final; por otra parte, los extruidos de la harina A en los cuales el almidón sufrió una mayor degradación por lo que es posible que presente polímeros de menor peso molecular.

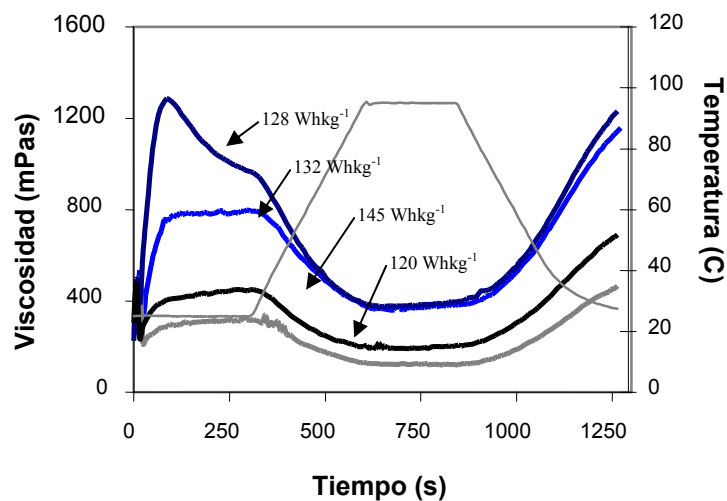


Figura 6.3 Curvas de empastamiento de extruidos de harina de yuca B, a diferentes valores de energía mecánica específica.

La harina B presentó una mayor sensibilidad al cambio de contenido de agua inicial, a bajos contenidos de agua los almidones presentes en cada harina sufren una degradación similar (valores cercanos de viscosidad final) sin embargo, a medida que se incrementa el contenido de agua la degradación de la harina B es mucho menor (mayores valores de viscosidad final), este comportamiento se puede explicar en la influencia de la fibra presente en la harina, la cual presenta una alta capacidad de absorción de agua formando moléculas de relleno que disminuyen la degradación del almidón, de igual forma la fibra interactúa con el almidón retrasando su gelatinización/fusión y por ende la degradación.

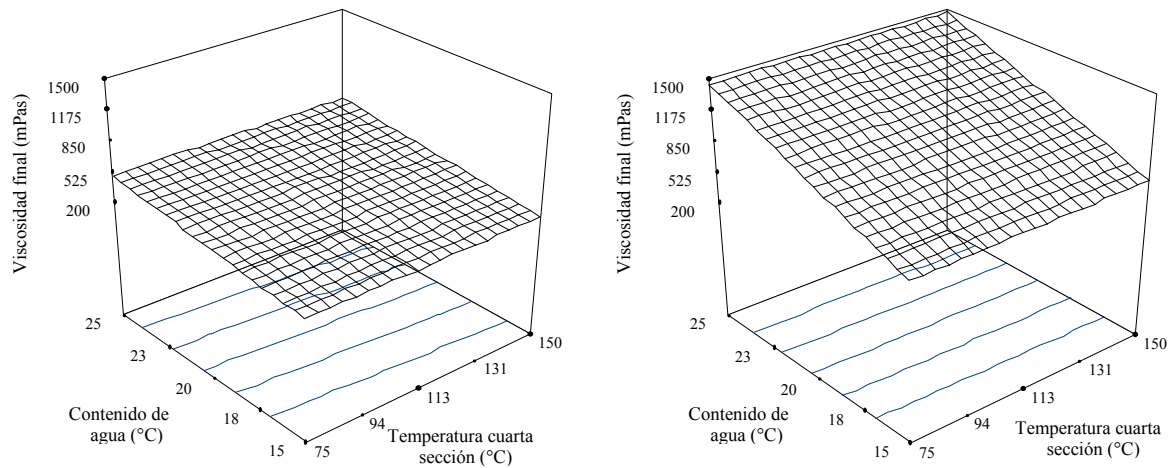


Figura 6.4. Viscosidad final de empastamiento (mPas) en función del contenido de agua inicial (%), b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Harina extruida A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.

La relación entre energía mecánica específica con la viscosidad en frío se muestra en la Figura 6.5. A medida que SME se incrementa la viscosidad en frío de los extruidos disminuye, este comportamiento es común para las dos harinas en estudio. Un efecto similar tuvo la energía específica sobre la viscosidad final, sin embargo como se observa claramente a valores similares de SME, la harina extruida B desarrolló mayor viscosidad final, esta diferencia puede estar relacionada con una menor degradación del almidón presente en la harina durante el proceso de extrusión, por lo que los polímeros presentan un mayor peso molecular lo que facilita la interacción o la formación de entrecruzamientos dentro de la molécula aumentando la viscosidad final; por otra parte la harina A que fue degradada fácilmente puede presentar polímeros de bajo peso molecular, como ya se expuso anteriormente. En la Tabla 6.2 se resumen los valores de correlación de Pearson encontrados para estas variables.

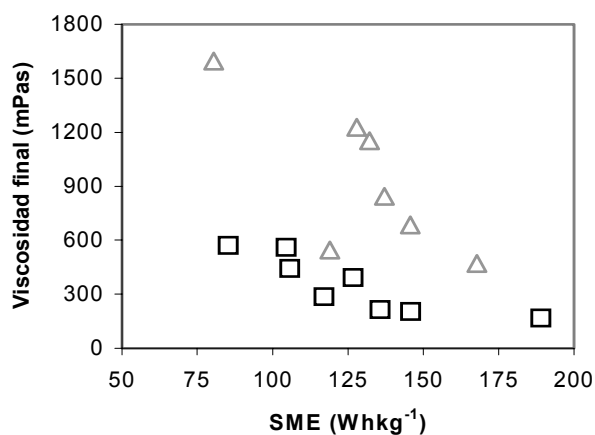


Figura 6.5. Viscosidad final del ciclo de empastamiento de las harinas extruidas A (□) y B (Δ) en función de SME (Whkg⁻¹).

Tabla 6.2. Correlación de Pearson para parámetros de empastamiento y SME

		r
harina A	viscosidad en frío	-0.82
	viscosidad final	-0.85
harina B	viscosidad en frío	-0.74
	viscosidad final	-0.80

6.2.3 Índices de absorción y solubilidad en agua

En los índices de absorción y solubilidad en agua los factores más influyentes fueron el contenido de agua en la alimentación ($P < 0.001$) y el tipo de harina ($P < 0.001$). A medida que el contenido de agua se incrementaba el índice de solubilidad en agua disminuía, un efecto similar se ha reportado en la literatura (Badrie y Mellowes, 1991a; Colonna *et al.*, 1989). En la Figura 6.6 se muestra el comportamiento del índice de absorción en función del contenido de agua y la temperatura en la cuarta camisa, una grafica similar para el índice de solubilidad se presenta en la Figura 6.7.

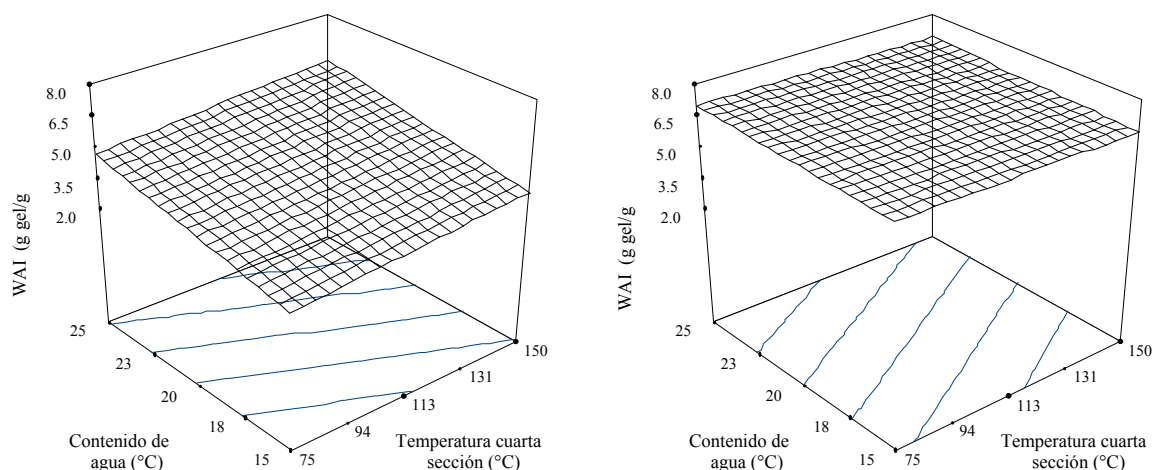


Figura 6.6. Índice de absorción de agua WAI en función del contenido de agua inicial (% b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de harina A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente

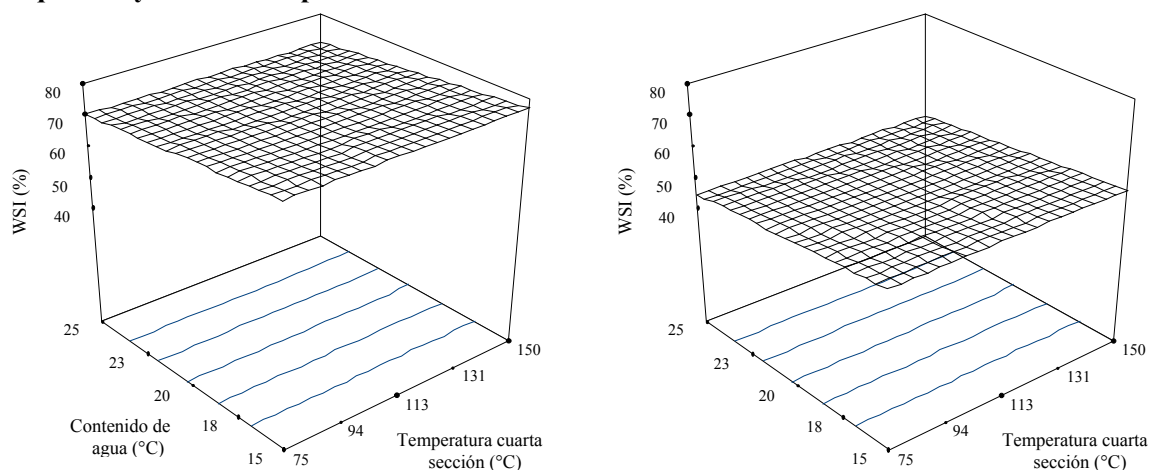


Figura 6.7. Índice de solubilidad en agua WSI en función del contenido de agua inicial (% b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de harina A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente

Los extruidos de la harina B presentaron valores bajos de solubilidad y valores altos de WAI, lo que puede indicar que el almidón presente en la harina sufrió una baja conversión durante el procesamiento por extrusión (Sriburi *et al.*, 1999a). Una menor

degradación del almidón también se había observado al comparar los valores de viscosidad final.

En la Figura 6.8 se observa la influencia de la energía específica en los índices de solubilidad y absorción. En estas propiedades la composición química de las harinas influyó en el comportamiento puesto que el contenido de fibra interfiere en la medición de los índices de WAI y WSI; la fibra se caracteriza por presentar una mayor capacidad de absorción de agua por lo que directamente incrementa WAI, simultáneamente al reducirse el contenido de almidón los solubles disminuyen. La harina B, que presentó un alto contenido de fibra (12.43% b.s) presentó los mayores valores de WAI y los menores valores de solubilidad, indicando que el almidón presente se encuentra menos degradado; Badrie y Mellowes (1992b), determinaron un efecto similar en las propiedades funcionales (WAI y WSI) de los extruidos de harina de yuca, cuando en la formulación se adicionaba salvado de trigo.

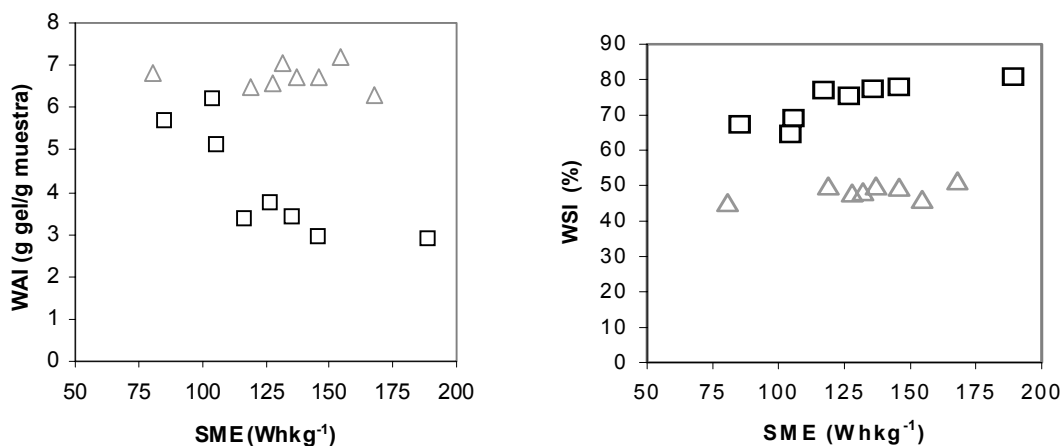


Figura 6.8. WAI (izquierda) y WSI (derecha) de harinas extruidas A (□) y B (Δ) en función con SME.

El índice de absorción de agua para la harina A decae exponencialmente a medida que la energía mecánica aumenta indicando una mayor degradación, este comportamiento se confirma al observar el comportamiento de los solubles, los cuales también presentaron

un incremento exponencial con el aumento de la energía mecánica aplicada. En el caso de la harina B, no se presenta una influencia clara, los valores de WAI y WSI, se mantienen casi constantes para todos los valores de SME estudiados. Este comportamiento se ve claramente reflejado al comparar los parámetros de correlación de Pearson (Tabla 6.3), los cuales son altamente significativos ($P < 0.01$) para las dos propiedades funcionales de la harina extruida A. En el caso de la harina B, los parámetros de correlación son muy bajos, indicando que en el procesamiento de esta harina influye ampliamente la composición (alto contenido de fibra) reduciendo la degradación por la energía mecánica aplicada.

Tabla 6.3. Correlación de Pearson para WAI – WSI con la SME

		r
harina A	WAI	-0.80
	WSI	0.84
harina B	WAI	-0.10
	WSI	-0.59

6.2.6 Difracción de rayos X

En la Figura 6.9 se presentan los espectros obtenidos en rayos para las dos harinas de yuca extruidas al máximo y mínimo valor de energía mecánica específica. La harina extruida A presentó un pico notorio a valores de 2θ cercano a 20° y un pico de menor tamaño alrededor de 12° , indicando que posterior a la extrusión se formaron complejos entre la amilosa y los lípidos nativos, similares resultados han sido reportados en la literatura (Bhatnagar y Hanna, 1994; Chinnaswamy *et al.*, 1989; Mercier *et al.*, 1980); claramente estos picos fueron los únicos que resaltaron en el difractograma indicando que durante el proceso de extrusión el granulo de almidón perdió totalmente su estructura ordenada (Sriburi y Hill, 2000). Por otra parte, la harina extruida B presentó algunos remanentes de zonas cristalinas (pico alrededor de 17.5°) lo que confirmó lo observado en las propiedades funcionales, el alto contenido de fibra de la harina B disminuyó la conversión del almidón durante el procesamiento por extrusión.

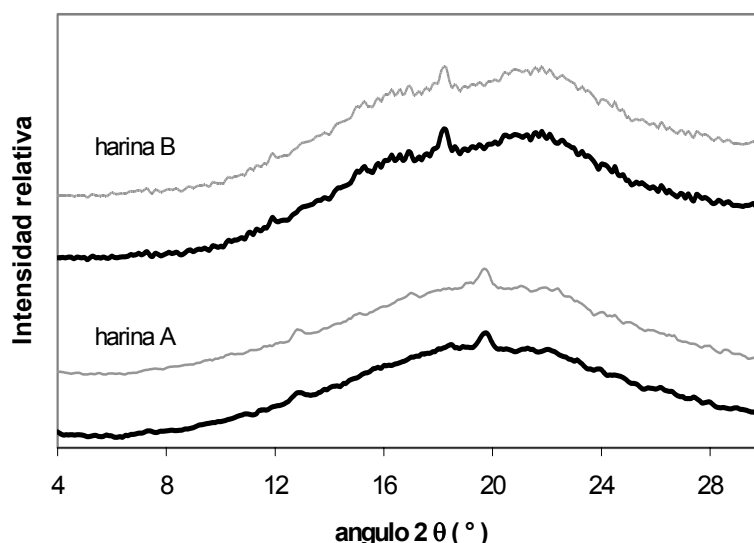


Figura 6.9. Espectro de rayos X para las harinas extruidas A y B a diferentes valores de SME. Harina A — 85.37 Whkg⁻¹, — 189.4 Whkg⁻¹; harina B — 80.53 Whkg⁻¹, — 145.67 Whkg⁻¹.

6.3 Efecto de las condiciones de extrusión en las características físicas de los extruidos

Los modelos predictivos para expansión y densidad masica de los extruidos de harina de yuca se resumen en la Tabla 6.4.

6.3.1 Expansión

El índice de expansión seccional SEI en función del contenido de agua y la temperatura en la cuarta sección del barril se muestra en la Figura 6.10. Las dos harinas exhibieron una correlación negativa entre la expansión seccional y el contenido de agua, lo que esta de acuerdo con lo reportado en la literatura (Ryu y Ng, 2001; Harper y Tribelhorn, 1992; Badrie y Mellowes, 1991a; Alvarez-Martinez *et al.*, 1988). La influencia del contenido de agua y la temperatura cerca de la boquilla se puede justificar por sus efectos en la viscosidad, ya que esta determina el perfil de presión en la boquilla y el

cambio de presión conduce la expansión del extruido. De igual forma, al incrementar la temperatura en la cuarta sección aumenta SEI, este comportamiento fue reportado para extruidos de harina de yuca por Badrie y Mellowes (1991).

Tabla 6.4. Modelos predictivos para las características físicas de los extruidos de harina de yuca

Propiedad Factores	SEI			LEI			VEI			Relación encogimiento (RSh)			Densidad másica (gcm ³)		
	Harina A	Harina B	***	Harina A	Harina B	***	Harina A	Harina B	***	Harina A	Harina B	**	Harina A	Harina B	***
Constante	42.55	25.03	***	3.53	3.20	***	1.49	5.37	***	0.962	0.579	**	-0.56	0.075	***
χ_1 . Velocidad tornillo	-0.178			-0.013						-5E-3	-0.003				
χ_2 . Temperatura tercera sección	0.240			0.001						-0.002			4.3E-3	-9.2E-6	*
χ_3 . Temperatura cuarta sección	0.199		***	-0.03	-0.01	***	0.004	0.02	***	-0.004			-0.001		**
χ_4 . Contenido de agua	-2.74	-2.14	***	-0.022			-0.03	-0.21	***	-0.008		***	0.032	0.012	***
$\chi_1 \times \chi_2$															
$\chi_1 \times \chi_3$				1.4E-4											
$\chi_1 \times \chi_4$	8.7E-3		**							1.6E-4		*			
$\chi_2 \times \chi_3$	-2.1E-3		**							3.5E-5		*			
$\chi_2 \times \chi_4$															
$\chi_3 \times \chi_4$															
R ²	0.98			0.97			0.98			0.92			0.96		

* Significante al 5%

** Significante al 1%

*** Significante al 0.1%

En esta propiedad también el tipo de harina fue un factor significativo, lo cual puede estar relacionado con la composición química de cada harina. Los extruidos de la harina B exhibieron los valores más bajos de SEI lo que depende directamente del contenido de fibra, ya que se encontró que al aumentar el porcentaje de salvado disminuyó el diámetro del extruido. La influencia del salvado en la expansión radial ha sido reportado con anterioridad (Hashimoto y Grossmann, 2003; Badrie y Mellowes, 1992b). La fibra interfiere con la expansión de las burbujas puesto que reduce la extensibilidad de las paredes de las celdas y causa un rompimiento prematuro de las burbujas de vapor de agua, lo que previene la formación de celdas de gran tamaño y por consiguiente reduce

la expansión (Guy, 2001). Por otra parte, la harina de yuca A presentó un mayor contenido de almidón, de acuerdo a lo reportado por Badrie y Mellowes (1992a), al aumentar el contenido de almidón se producen extruidos con mayor expansión. En el índice de expansión seccional existió un efecto de interacción entre la velocidad el tornillo y el contenido de agua inicial; a medida que aumenta el contenido de agua inicial la expansión disminuye, este efecto es mas marcado a la mayor velocidad de tornillo estudiada, este comportamiento se explica en la menor degradación sufrida por el almidón presente en la harina al disminuir el tiempo de residencia. De igual forma existió un efecto de interacción entre las temperaturas estudiadas, a la mayor temperatura del dado se presentó la máxima expansión de las harinas sin embargo cuando se trabaja con el mínimo valor de temperatura en la tercera camisa, la expansión disminuyó, lo anterior se explica en el efecto de la temperatura sobre la viscosidad, a menor viscosidad la degradación disminuye y por ende la expansión seccional.

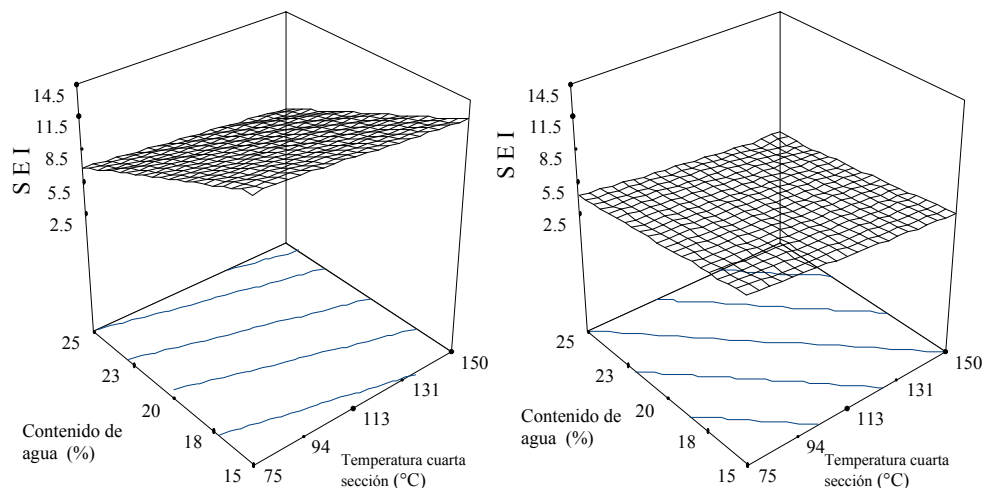


Figura 6.10. Índice de expansión seccional SEI en función del contenido de agua inicial (% , b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de harina A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente

El índice de expansión longitudinal en función del contenido de agua en la alimentación y la temperatura en la cuarta sección se presenta en Figura 6.11. De acuerdo con el modelo predictivo para LEI (Tabla 6.2), la temperatura de la cuarta sección del barril se correlacionó negativamente, a medida que la temperatura se incrementó la expansión longitudinal aumentó. De igual forma se encontró una relación inversa entre LEI y SEI, como ha sido reportado en la literatura (Alvarez-Martinez *et al.*, 1988; Launay y Lisch, 1983). Por otra parte, al incrementarse el contenido de agua en la alimentación la expansión cambia de seccional a longitudinal, un mayor contenido de agua resulta en una menor viscosidad de la masa fundida lo que permite que se presente un mayor desentrecruzamiento de las moléculas durante el proceso de extrusión (Blanche y Sun, 2004).

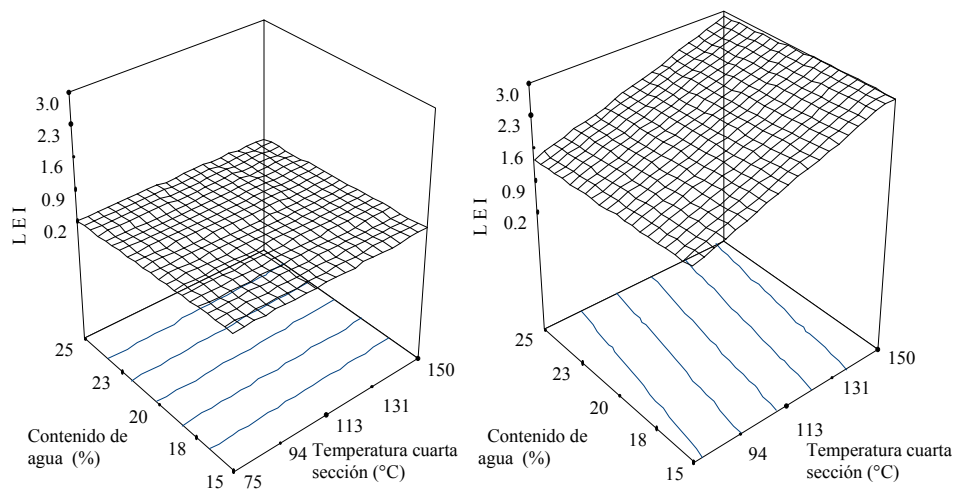


Figura 6.11. Índice de expansión longitudinal LEI en función del contenido de agua inicial (%), b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de harina A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente

Los extruidos de la harina B presentaron los valores mayores de LEI, en este comportamiento el contenido de fibra influye ampliamente, ya que de acuerdo con Hashimoto y Grossmann (2003), la adición de fibra resulta en extruidos más largos pero más delgados. Durante el proceso de extrusión el salvado permanece firme, estable y sin cambiar su tamaño, la presencia de este material puede reducir la interacción entre los polisacáridos del almidón, lo que crea moléculas alineadas con menor viscoelasticidad y

de esta forma reduce la capacidad de almacenar energía, produciendo una disminución del hinchamiento en la boquilla y por lo tanto de la expansión seccional (Harper y Tribelhorn, 1992)

El índice de expansión volumétrica presentó una correlación positiva con la cuarta temperatura del barril y una correlación negativa con el contenido de agua en la alimentación (Figura 6.12). A medida que el contenido de agua aumentaba la expansión volumétrica disminuía, por otra parte el aumento de la temperatura produjo un efecto contrario; sin embargo, la influencia del contenido de agua fue menos pronunciada, por lo que el factor más significativo fue la temperatura. Los extruidos de la harina B presentaron los valores más altos de VEI, lo anterior se explica en que los extruidos de la harina B presentaron una mayor expansión longitudinal.

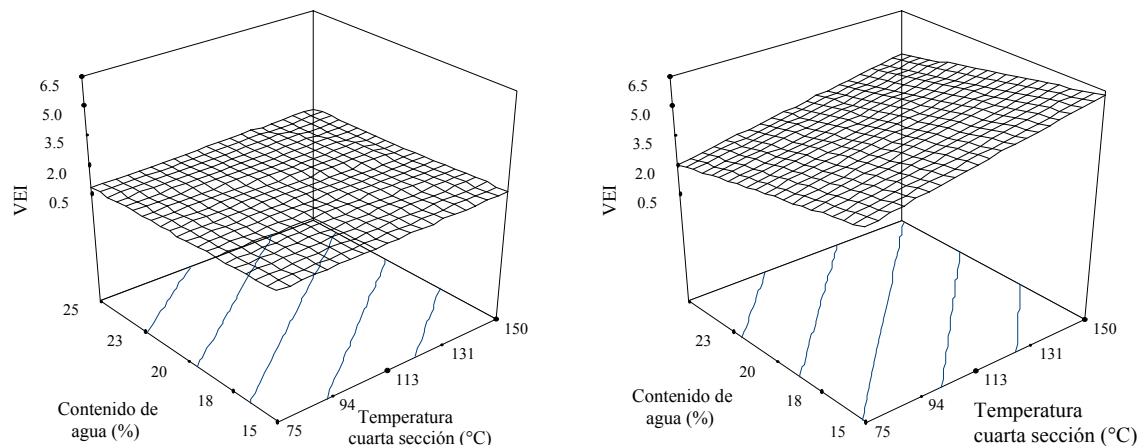


Figura 6.12. Índice de expansión volumétrica VEI en función del contenido de agua inicial (%), b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de harina A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente

El comportamiento de la relación de encogimiento se presenta en la Figura 6.13. El fenómeno de encogimiento exhibió una alta dependencia al contenido de agua ($P < 0.001$), sin embargo también fueron significativos los efectos de interacción entre la velocidad del tornillo y el contenido de agua, al igual la interacción entre las temperaturas de las secciones del barril. A medida que aumenta el contenido de agua,

la velocidad del tornillo y la temperatura, se incrementa el fenómeno de encogimiento; este fenómeno se explica en los efectos que tienen estas condiciones sobre la viscosidad de la masa fundida, pues se conoce que una viscosidad baja facilita el colapso de la burbuja por lo que aumenta el encogimiento. El efecto de las propiedades reológicas en la expansión de los extruidos se ha reportado con anterioridad, la viscosidad de la masa fundida determina la máxima expansión y el colapso de la estructura, puesto que define la resistencia de la pared de la burbuja a la diferencia de presión interna y externa (Fan *et al.*, 1996; Kokini *et al.*, 1992a; Lai y Kokini, 1991).

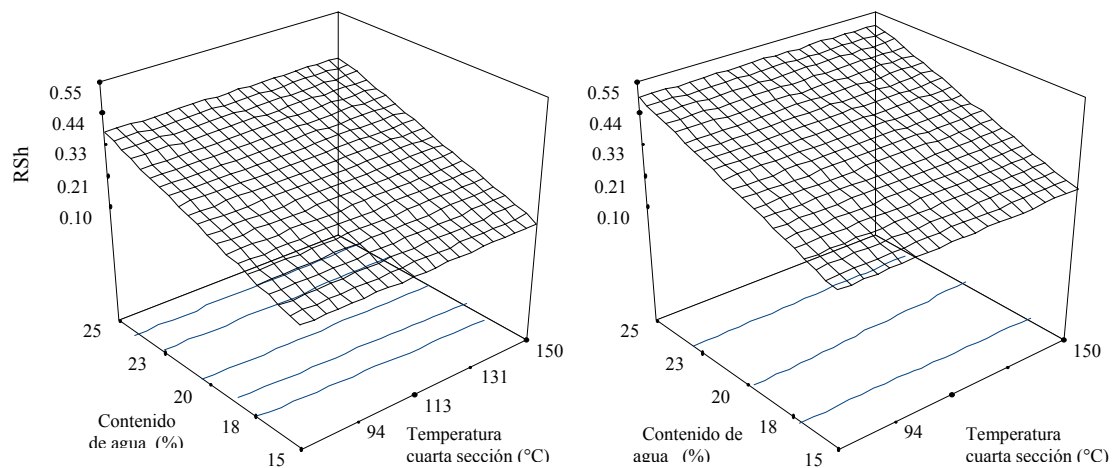


Figura 6.13. Relación de encogimiento (RSh) en función del contenido de agua inicial (%), b.h) y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de harina A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente.

En esta propiedad también se presentaron los efectos de interacción entre factores que se explicaron en el índice de expansión seccional, este comportamiento se esperaba puesto que la expansión esta inversamente relacionada con el fenómeno de encogimiento, a mayor encogimiento menor expansión y viceversa. Los extruidos de la harina B presentaron la mayor relación de encogimiento, en este comportamiento también influye la presencia de fibra, puesto que este compuesto causa la ruptura prematura de las paredes de la burbuja de vapor, por lo que se limita la expansión (Guy, 2001)

6.3.2 Densidad másica

El contenido de agua fue el factor más significativo ($P < 0.001$) en el comportamiento de la densidad másica de los extruidos para ambas harinas, seguido de las temperaturas del barril. El aumento del contenido de agua en la alimentación produjo extruidos de mayor densidad, este comportamiento ha sido reportado con anterioridad (Hashimoto y Grossmann, 2003; Ilo *et al.*, 1999; Badrie y Mellowes, 1991a). El efecto del contenido de agua se puede explicar por su influencia en la característica de elasticidad de la masa fundida; cuando se incrementa el agua la estructura molecular de la amilopectina cambia por lo que se reduce la elasticidad del material y se disminuye la expansión aumentando la densidad de los extruidos (Ilo *et al.*, 1999). Un incremento del contenido de agua debilita la estructura molecular de la amilopectina y reduce sus características elásticas reduciendo la expansión (Alvarez-Martínez *et al.*, 1988)

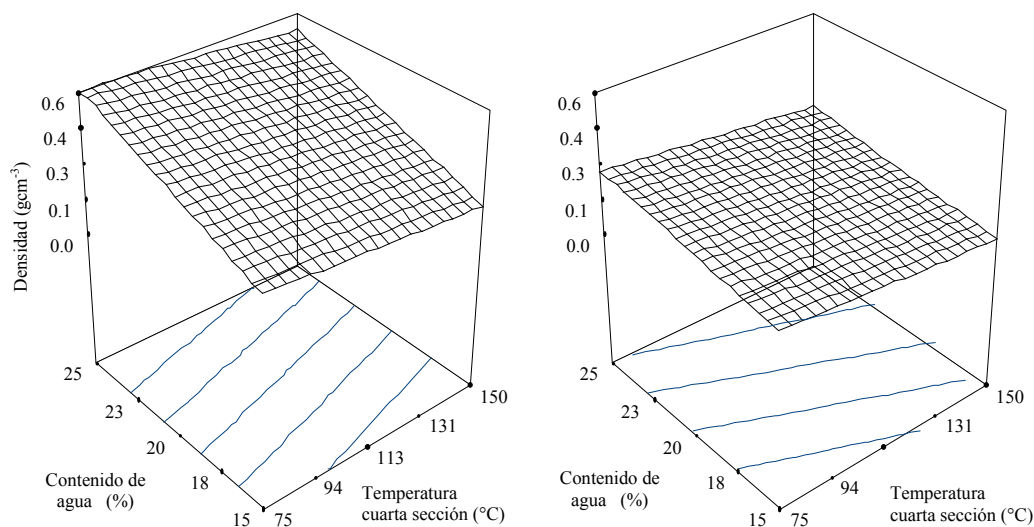


Figura 6.14. Densidad másica (gcm⁻³) en función del contenido de agua inicial (%), y la temperatura de la cuarta sección del barril (°C), a los valores medio de velocidad del tornillo (225 rpm) y tercera sección del barril (110°C). Extruidos de harina A y B, lado izquierdo y derecho respectivamente

Por otra parte la temperatura del barril tiene una influencia negativa en la densidad másica lo que está de acuerdo con resultados previos de la literatura (Badrie y

Mellowes, 1991a; Harper y Tribelhorn, 1992). La densidad másica difiere ampliamente entre las harinas estudiadas como se muestra en la Figura 6.14; los extruidos de la harina B presentaron los valores más bajos de densidad másica a pesar de que exhibieron los valores más bajos de expansión seccional, sin embargo, la densidad de los extruidos esta relacionada inversamente con la expansión volumétrica la cual fue mayor para los extruidos de la harina B. En esta propiedad también se vio la influencia del contenido de fibra; en el trabajo de Badrie y Mellowes (1992b) se reportó una correlación negativa entre la fibra cruda y la densidad de los extruidos, la adición de salvado de trigo reducía la densidad másica y la expansión radial.

6.3.4 Propiedades texturales

A similares condiciones de extrusión las propiedades texturales de los extruidos presentaron diferencias significativas. Como se observa en la Figura 6.15, los extruidos de la harina A presentaron un comportamiento característico de textura crujiente con picos máximos que representan la fuerza requerida para comprimir las celdas de aire formadas durante la expansión; de igual forma en las propiedades texturales se observó la influencia del contenido de humedad, los extruidos producidos con un 25% de contenido de agua en la alimentación se caracterizaron por una alta dureza.

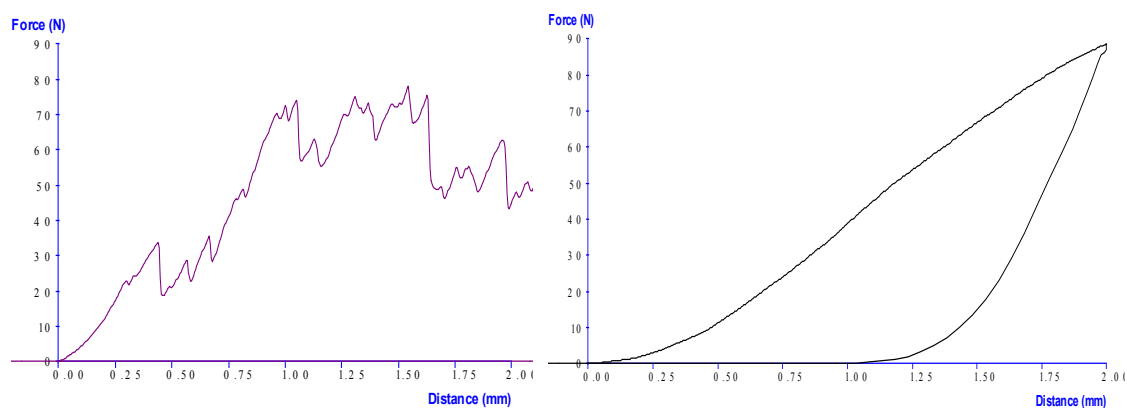


Figura 6.15. Curvas de fuerza de compresión en función de la distancia de compresión para los extruidos de harina de yuca A y B, izquierda y derecha respectivamente.

Por otra parte, los extruidos de la harina B presentaron un comportamiento textural similar a una esponja, exhibiendo una mayor resistencia a la compresión y deformándose sin perder la estructura, lo cual puede estar relacionado con la microestructura de los extruidos (Barret *et al.*, 1994). Badrie y Mellowes (1991b), reportaron para extruidos de harina de yuca, que la presencia de minipicos en las curvas fuerza-deformación esta relacionado con productos de mayor porosidad y con celdas de paredes delgadas.

Las diferencias en la microestructura se observaron claramente en las microfotografías por SEM, los extruidos de la harina B presentaron celdas de menor tamaño, lo que puede explicar las propiedades texturales ya que a mayor cantidad de celdas presentes la estructura se puede soportar mejor aumentando la resistencia a la compresión (Barret y Peleg, 1992b). Estas celdas finamente divididas pueden deberse al contenido de fibra inicial de esta harina, ya que tanto el tamaño como la cantidad de fibra presente son críticos para la formación de la estructura de celdas en los extruidos. La fibra interfiere en el proceso de expansión rompiendo las celdas, sin embargo la fibra también puede actuar como un soporte aumentando la resistencia de los extruidos (Guan *et al.*, 2004).

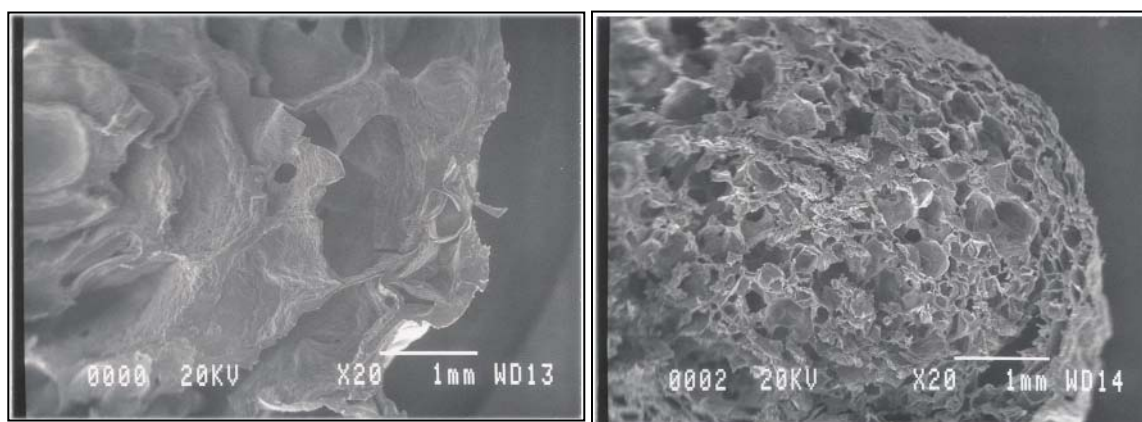


Figura 6.16. Microfotografías de barrido electrónico de extruidos de harina de yuca. Toma radial del extruido harina A y B, izquierda y derecha respectivamente

6.4 Conclusiones

El factor más significativo en las propiedades funcionales fue el contenido de agua en la alimentación, ya que a medida que se incrementaba el contenido de agua se disminuía la

energía mecánica específica por lo tanto se redujo la conversión del almidón, afectando los valores de WAI, WSI y la viscosidad desarrollada durante el empastamiento (en frío y final). Las características físicas de los extruidos fueron afectadas tanto por el contenido de agua como por las temperaturas del barril, el efecto de estas condiciones de proceso puede ser explicado por su influencia en las propiedades reológicas de la masa fundida.

Adicionalmente el papel de la composición química en la estructura final del extruido es muy importante, la presencia de ingredientes diferentes al almidón modifican las interacciones fisicoquímicas y el comportamiento reológico de la masa fundida, lo que influye no solo en la expansión y la densidad, sino en la estructura interna de los extruidos la cual determina las propiedades texturales.

Los extruidos de la harina B presentaron la mayor expansión volumétrica, con la menor expansión seccional y densidad másica; la composición de esta harina difiere ampliamente en el contenido de fibra. Este compuesto permanece firme y estable durante la extrusión por lo que interfiere ampliamente en el proceso de expansión, reduciendo la extensibilidad de las paredes de la celda e incrementando la formación de celdas de menor tamaño. Estas pequeñas celdas al igual que la fibra presente ayudan a soportar la estructura, por lo que confieren a los extruidos características de esponjas que resisten la compresión.

7. Modelos reológicos durante el procesamiento por extrusión

7.1 Introducción

En este capítulo se presenta el modelamiento reológico de las masas fundidas de almidones y harinas de yuca nativos. La experimentación se realizó en un reómetro capilar de alta presión (Rosand RH-7) de doble boquilla, el cual fue diseñado para trabajar especialmente con polímeros sintéticos, por lo que las condiciones de experimentación con los materiales estudiados estuvieron limitadas por la capacidad del equipo y por lo tanto no fue posible imitar totalmente las condiciones estudiadas en el extrusor de doble tornillo. El contenido de humedad mínimo para trabajar en el equipo es 30% (b.h), por otra parte, la máxima temperatura de trabajo fue de 110°C. El modelamiento reológico de las masas fundidas de almidón y harina de yuca durante un proceso de extrusión se realizó con el fin de predecir los efectos de la velocidad de corte, la temperatura y el contenido de humedad en la viscosidad. Los datos de viscosidad friccional obtenidos se ajustaron al modelo reológico de Harper, al igual que al modelo de WLF (William-Landel-Ferry). Adicionalmente, el reómetro capilar de doble boquilla permitió la obtención de datos para caracterizar la viscosidad extensional de los materiales, la cual esta asociada con la expansión de los extruidos, el modelamiento de esta propiedad se realizó utilizando el primer coeficiente normal de esfuerzo.

7.2 Análisis reológico del flujo en el reómetro capilar

Las muestras de cada material se acondicionaron a tres humedades y fueron tratadas a tres temperaturas. El material se empujaba fuera del reómetro utilizando siete velocidades de corte diferentes, las cuales eran incrementadas consecutivamente por el programa. Los datos de caída de presión registrados al igual que la velocidad de corte aparente fueron transformados en viscosidades como se indicó en el capítulo de materiales métodos.

Como se observa en las Figuras 7.1 y 7.2, las masas fundidas de almidón de yuca presentaron un comportamiento característico de disminución de viscosidad extensional y friccional a medida que la velocidad de deformación y de corte aumentaban. En el caso de la viscosidad friccional es notorio el efecto que tiene la temperatura, ya que a medida que aumentaba la temperatura la viscosidad disminuía; este comportamiento no fue tan claro para la viscosidad extensional aunque se observó un efecto levemente mayor de la temperatura para la viscosidad extensional de la masa fundida del almidón A que para el almidón B.

El efecto del contenido de la humedad en la viscosidad se observa en la Figura 7.3, a medida que aumenta el contenido de agua inicial la viscosidad friccional disminuyó, en el caso de la viscosidad extensional el efecto no se observó tan marcado. Para determinar conjuntamente el efecto sobre la viscosidad friccional de la velocidad de corte, la temperatura y el contenido de humedad, se realizó el modelamiento según Harper (sección 7.3).

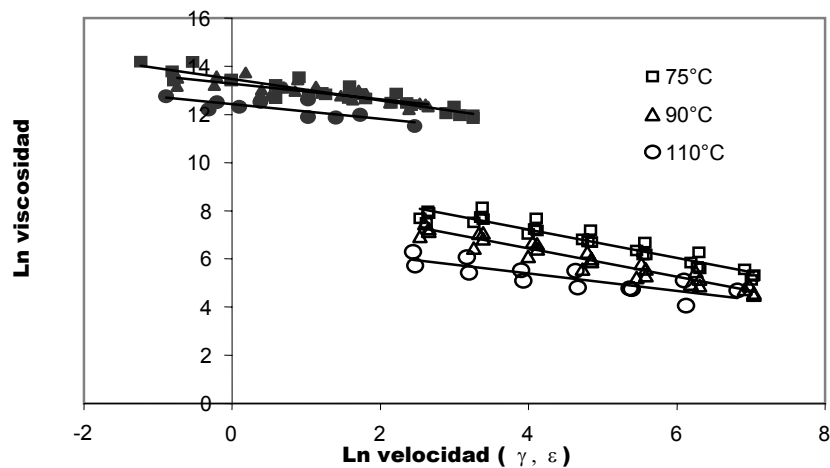


Figura 7.1 Ln viscosidad extensional y friccional en función de velocidad de corte y de deformación de la masa fundida de almidón de yuca A, acondicionado a 35% de contenido de agua (b.h), a 70, 90 y 100°C. Símbolos llenos corresponden a viscosidad extensional, símbolos vacíos corresponden a viscosidad friccional.

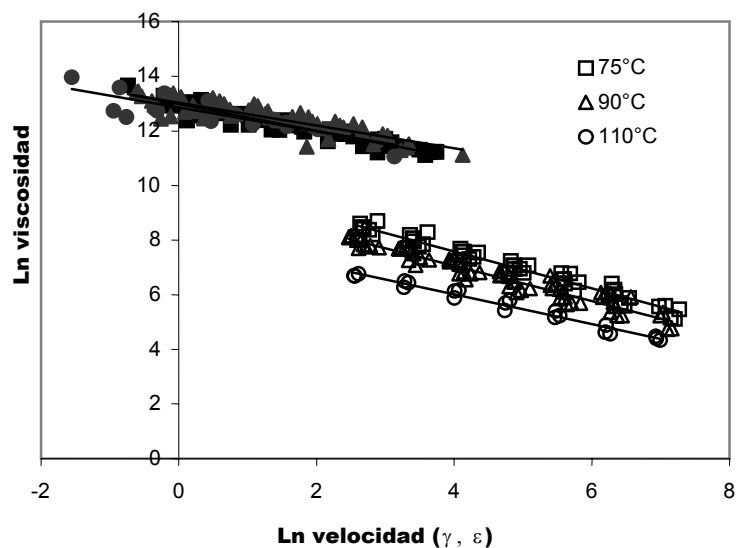


Figura 7.2. Ln viscosidad extensional y friccional en función de velocidad de corte y de deformación de la masa fundida de almidón de yuca B, acondicionado a 35% de contenido de agua (b.h), a 70, 90 y 100°C. Símbolos llenos corresponden a viscosidad extensional, símbolos vacíos corresponden a viscosidad friccional.

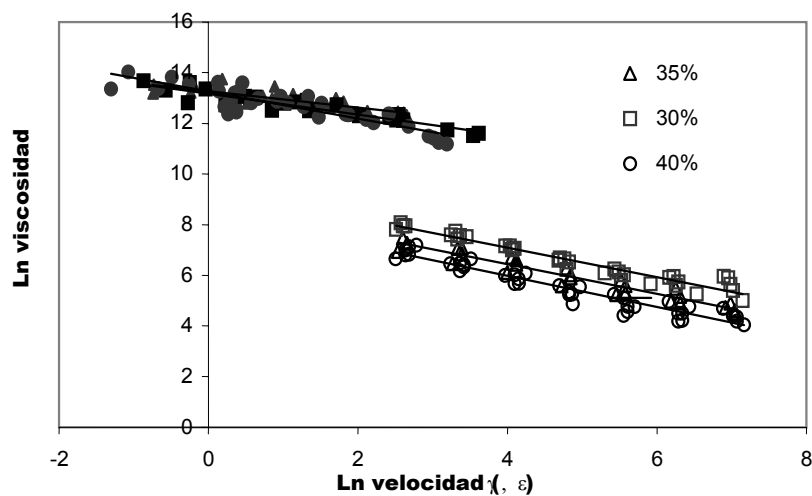


Figura 7.3. Ln viscosidad extensional y friccional en función de velocidad de corte y de deformación de la masa fundida de almidón de yuca A, medido a 90°C y acondicionado a 30%, 35% y 40% de contenido de agua (b.h). Símbolos llenos corresponden a viscosidad extensional, símbolos vacíos corresponden a viscosidad friccional.

En la Figura 7.4, se observa el comportamiento de la viscosidad friccional y extensional para la harina de yuca A. Las masas fundidas de harina A y B, presentaron un comportamiento similar de disminución de la viscosidad a medida que aumentaba la velocidad deformación y de corte. De igual forma, a medida que la temperatura de proceso aumentaba la viscosidad disminuía. En el caso de la viscosidad extensional, se observa que los datos se presentan más dispersos, lo cual puede explicarse en el efecto de la fibra presente en la expansión del material. La interferencia de la fibra en el proceso de expansión y en la formación de la burbuja de vapor de agua ha sido reportado por Guy (2001), Hashimoto y Grossman (2003) y Badrie y Mellowes (1992b).

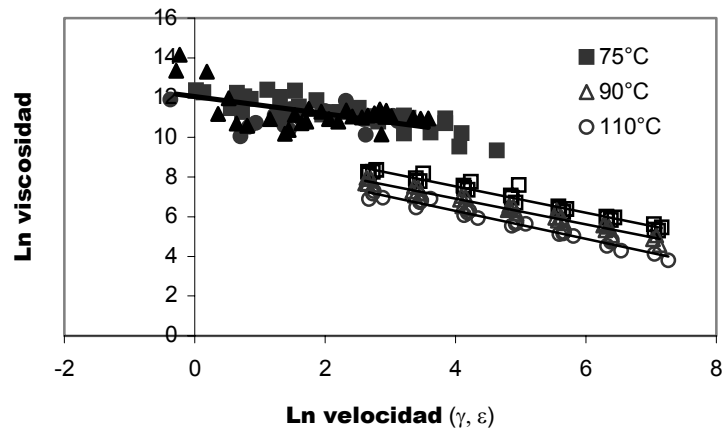


Figura 7.4. Ln viscosidad extensional y friccional en función de velocidad de corte y de deformación de la masa fundida de harina de yuca A, acondicionada a 35% de contenido de agua (b.h) y determinada a 75, 90 y 110°C. Símbolos llenos corresponden a viscosidad extensional, símbolos vacíos corresponden a viscosidad friccional.

El comportamiento de la viscosidad extensional y friccional para la masa fundida de harina B se presenta en la Figura 7.5. Esta harina al igual que la harina A, exhibió el mismo comportamiento de las viscosidades en función de las velocidades de corte y de deformación, sin embargo, no exhibió un efecto muy marcado de la temperatura en la viscosidad, de igual forma tanto los datos de viscosidad extensional y friccional presentaron un comportamiento muy disperso.

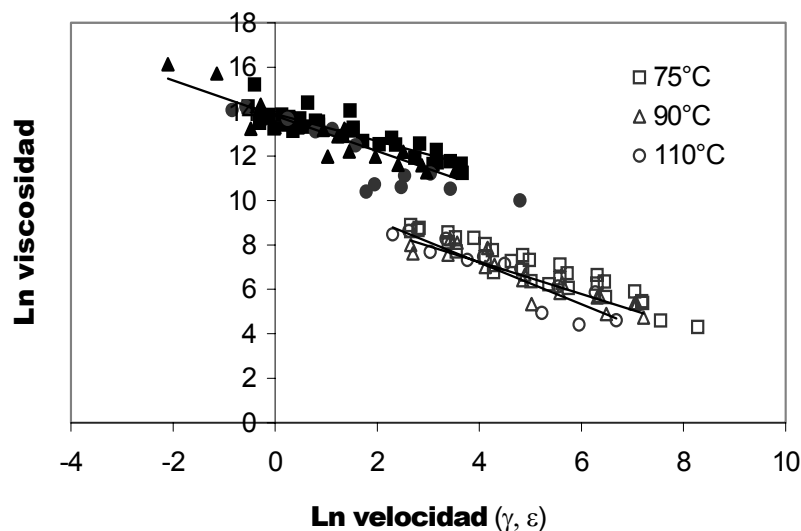


Figura 7.5. Ln viscosidad deformación y friccional en función de velocidad de corte y de deformación de la masa fundida de harina de yuca B, acondicionada a 35% de contenido de agua (b.h) y determinada a 75, 90 y 110°C. Símbolos llenos corresponden a viscosidad extensional, símbolos vacíos corresponden a viscosidad friccional.

De los análisis de regresión se calculan valores de viscosidad friccional aparente y extensional para cada condición estudiada, de acuerdo a las ecuaciones (7.1 y 7.2) (Steffe, 1996), donde n y m se calculan de la pendiente y los valores de K y K_E son el intercepto de la línea de tendencia de las graficas presentadas anteriormente. En la Tabla 7.1 se presenta en resumen los valores calculados para estas constantes.

$$\eta = K \left(\dot{\gamma} \right)^{n-1} \quad [7.1]$$

$$\eta_E = K_E \left(\dot{\varepsilon} \right)^{m-1} \quad [7.2]$$

Los valores de K , disminuyen con el incremento en el contenido de agua y con el aumento de la temperatura lo cual ha sido reportado con anterioridad para almidón de cereales (Vergnes y Villemaire, 1987) y de papa (Halliday y Smith, 1995; Senouci y Smith, 1988); un comportamiento similar presentó el parámetro K_E . Los valores de n , el

índice de comportamiento de flujo, aumentan levemente al incrementarse la temperatura y el contenido de agua, un comportamiento contrario al que presentó K como lo observaron (Mackey y Ofoli, 1990a; Mackey y Ofoli, 1990b). Para el parámetro m no existió una tendencia clara. Con las harinas de yuca acondicionadas a 30% de contenido de agua y tratadas a 110°C no fue posible obtener un flujo uniforme.

Tabla 7.1. Parámetros K, n, K_E y m para viscosidad friccional y extensional

material	Contenido agua (%)	Temperatura (°C)	n	K (Pas ⁿ)	m	K _E (Pas ^m)
almidón A	30	75	0.25	93901	0.45	744151
		90	0.42	12332	0.60	519176
		110	0.45	2565	0.47	331041
	35	75	0.42	14328	0.56	707858
		90	0.42	6502	0.68	579545
		110	0.64	925	0.70	247706
	40	75	0.21	10509	0.63	498820
		90	0.39	4675	0.47	568070
		110	0.57	1394	0.6	181680
almidón B	30	75	0.32	53104	0.5	736747
		90	0.4	23861	0.48	774521
		110	0.44	7785	0.54	660003
	35	75	0.33	29144	0.52	433653
		90	0.36	15367	0.59	455887
		110	0.46	3605	0.57	377000
	40	75	0.37	11849	0.62	282095
		90	0.36	7480	0.69	380789
		110	0.47	2951	0.53	196811
harina A	30	75	0.22	111302	0.43	873270
		90	0.28	48533	0.24	984609
	35	75	0.34	26108	0.47	250196
		90	0.36	13360	0.57	174556
		110	0.3	8866	0.59	59278
	40	75	0.35	18583	0.62	137310
		90	0.33	11614	0.58	62944
		110	0.38	4447	0.59	161135
harina B	30	75	0.29	62944	0.29	2730513
		90	0.16	92967	0.13	1867292
	35	75	0.25	49021	0.4	1066614
		90	0.28	24343	0.21	984609
		110	0.37	56954	0.14	680103
	40	75	0.35	23624	0.35	751630
		90	0.38	12210	0.34	493856
		110	0.5	3328	0.33	282095

El número de Trouton es la relación entre la viscosidad extensional y la viscosidad friccional determinados a valores equivalentes de velocidad deformación ($\dot{\varepsilon}$) y velocidad de corte ($\dot{\gamma} = \sqrt{3} \dot{\varepsilon}$) (Steffe, 1996). La comparación de las viscosidades se realizó a contenido de humedad de 35% (b.h), temperatura de 90°C y velocidad deformación de 5 s⁻¹. Los valores de número de Trouton encontrados para cada material se presentan en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2 Valores de número de Trouton para almidones y harinas de yuca nativos

Material	N _{Tr}
almidón de yuca A	139.90
almidón de yuca B	174.88
harina de yuca A	32.34
harina de yuca B	34.86

La masa fundida de almidón de yuca B presentó el mayor valor de número de Trouton, un mayor valor en esta relación indica una mayor elasticidad (Steffe, 1996); por lo que se observa que los almidones presentaron mayor elasticidad que las harinas, en este comportamiento puede influir la composición de cada material. En la literatura se conoce que el porcentaje de almidón y fibra presente influyen directamente en la capacidad de expansión, aumentándola y reduciéndola, respectivamente. Bagley *et al.* (1998), reportaron diferencias en la relación viscosidad extensional y friccional trabajando con harinas de trigo de variedades de primavera y verano, siendo mayores para las variedades de verano, capacidad de elongación de las harinas puede estar relacionadas con características intrínsecas de los materiales como resultado de las condiciones ambientales durante el crecimiento, lamentablemente el autor no profundiza en la razón de estas diferencias.

7.3 Comportamiento reológico de acuerdo al modelo de Harper

Para realizar el modelamiento reológico de los datos obtenidos se deben asumir las siguientes consideraciones: el flujo esta completamente desarrollado a través del capilar

y se encuentra en régimen laminar, no existe disipación viscosa ni se presenta escurrimiento en la pared, no existe efecto de límites y el fluido se comporta de acuerdo a la ley de potencia (Altomare *et al.*, 1992; Harper, 1978). Algunos autores modelan las masas fundidas de acuerdo a la relación Herschel-Bulkely, considerando que esta relación presenta un mejor ajuste a los datos experimentales (Bastioli *et al.*, 1994; Mackey y Ofoli, 1990a; Pruvost *et al.*, 1998); sin embargo, la determinación del esfuerzo inicial requiere experimentación precisa para disminuir las fuentes de error.

El ajuste de los datos al modelo de Harper se realizó utilizando el programa estadístico Design Expert 6.0 (Stat-Ease, Inc., Minneapolis, USA), Este modelo escrito en forma logarítmica (ecuación 7.3) permite la evaluación de los parámetros por regresiones lineales múltiples.

$$\ln \eta = \ln K_0 + (n-1) \dot{\gamma} + \frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + b(MC) \quad [7.3]$$

A continuación se presentan los resultados del ajuste al modelo de Harper de los datos experimentales obtenidos para las masas fundidas de los almidones de yuca estudiados. Las viscosidades obtenidas por los modelos y las observadas presentaron un R^2 mayor a 0.92, lo que significa un buen ajuste del modelo a los datos y la posibilidad de utilizar la ecuación como una herramienta de diseño y para estimación de datos. En la Figura 7.6 se presenta la relación entre la viscosidad friccional observada y la predicha por el modelo de Harper para las masas fundidas de almidón de yuca.

El modelo reológico obtenido para el Almidón A se presenta en la ecuación 7.4.

$$\eta = 2.73 \dot{\gamma}^{-0.65} \exp \left[4908 \left(\frac{1}{T} \right) - 15.2(MC) \right] \quad [7.4]$$

De igual forma se obtuvo un modelo para las masas fundidas de almidón B, ecuación (7.5). Como se observa en la Figura 7.6, el ajuste del modelo de Harper para este material es mayor.

$$\eta = 3.66 \dot{\gamma}^{-0.65} \exp \left[4645 \left(\frac{1}{T} \right) - 12.8(MC) \right] \quad [7.5]$$

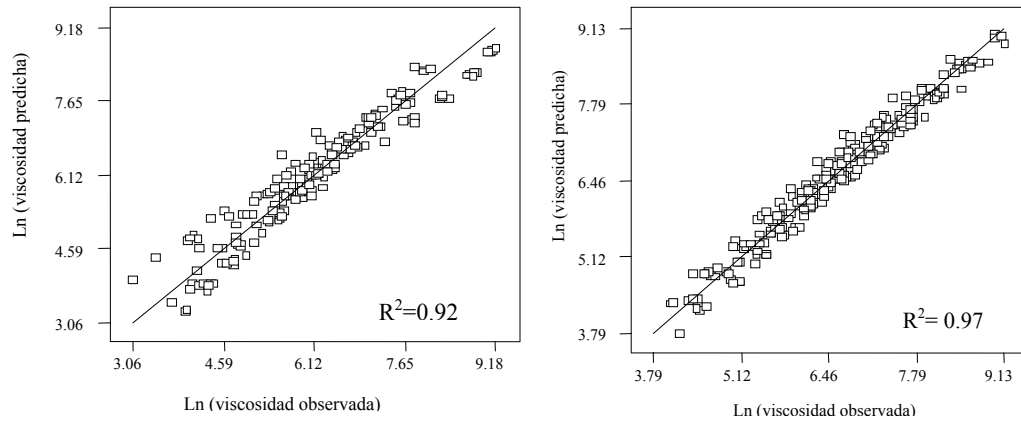


Figura 7.6 Predicción de la viscosidad de las masas fundidas de almidón de yuca A (izquierda) y B (derecha) utilizando el modelo de Harper.

El valor de n encontrado para los dos almidones fue de 0.35 lo que indica que los almidones presentaron una sensibilidad similar al cambio de la velocidad de corte. Los valores de n para masas alimenticias principalmente a partir de cereales varían en un rango entre 0.25 – 0.75 (Colonna *et al.*, 1989). Della Valle *et al.* (1995) reporta valores de n para almidón de papa entre 0.4-0.5. Analizando el coeficiente que acompaña al contenido de agua, se observa que las masas fundidas del almidón A presentaron una mayor sensibilidad al cambio en el contenido inicial de agua. De igual forma, las masas de almidón de yuca A presentaron la mayor sensibilidad al cambio de la temperatura.

A pesar de los numerosos estudios de modelamiento reológico aplicando el modelo de Harper, no es posible realizar una adecuada comparación entre los resultados obtenidos en esta investigación y los obtenidos en otros estudios por la diferencia en los materiales y la diversidad de condiciones de extrusión (Colonna *et al.*, 1989).

Las ecuaciones 7.6 y 7.7 son el modelo reológico para las masas fundidas de la harina A y B, respectivamente. En la Figura 7.7 se presenta la viscosidad friccional observada y predicha por el modelo de Harper para las harinas de yuca.

$$\eta = 0.52 \dot{\gamma}^{-0.69} \exp \left[5119 \left(\frac{1}{T} \right) - 10.2(MC) \right] \quad [7.6]$$

$$\eta = 164 \dot{\gamma}^{-0.68} \exp \left[2962 \left(\frac{1}{T} \right) - 8.89 (MC) \right] \quad [7.7]$$

Las masas fundidas de harinas de yuca presentaron un comportamiento muy diverso, la harina B exhibió un valor de K_0 muy alto, de igual forma los coeficientes que acompañan al inverso de la temperatura y del contenido de humedad fueron los más bajos de todos los materiales, lo que indica que la viscosidad de la masa fundida de la harina B no es sensible al cambio de las condiciones de proceso, una posible explicación es la competencia por el agua de los componentes de la harina, como la proteína, afectaron el proceso de gelatinización del almidón por lo que no existió un cambio apreciable en la viscosidad, como lo observaron Mackey y Ofoli (1990b) trabajando con masas de harina de trigo.

Los valores de n encontrados para las masas fundidas de harina de yuca fueron menores comparados con el de los almidones, lo que indica que estos materiales son menos sensibles al cambio de la velocidad de corte, esto se puede explicar en el componente fibroso de la harina que permanece estable durante la extrusión y de esta forma disminuye el tratamiento mecánico ejercido sobre la masa. El ajuste del modelo de Harper para la harina B fue bajo como se observa en la Figura 7.7.

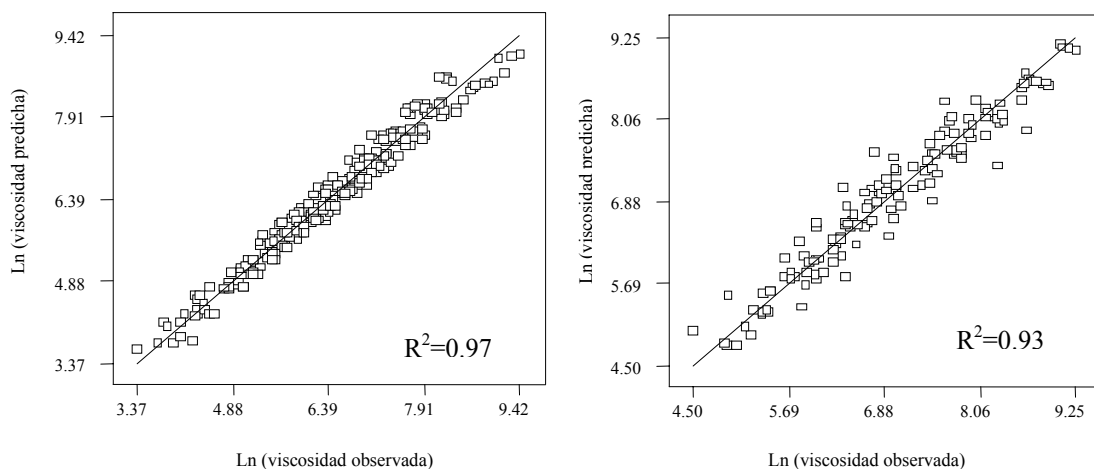


Figura 7.7 Predicción de la viscosidad de las masas fundidas de harina de yuca A (izquierda) y B (derecha) utilizando el modelo de Harper.

Incluir en el modelo de Harper un factor que considere la variación de la energía de activación con el contenido de humedad es un posible ajuste a realizar (Lai y Kokini, 1990); sin embargo, al incluir este factor el ajuste del modelo a los datos experimentales no mejoró, por lo que se decidió trabajar con el modelo generalizado de Harper.

El siguiente ajuste a los modelos de viscosidad es un termino que considere la transformación del almidón durante la experimentación, tomando como referencia la velocidad del tornillo (Akdogan *et al.*, 1997; Senouci y Smith, 1988) o la presión en la boquilla (Padmanabhan y Bhattacharya, 1991a), Lai y Kokini (1990), consideraron un termino al que llamaron grado de conversión en el cual incluían tanto la fusión de los gránulos de almidón como la degradación macromolecular, Della Valle *et al.* (1995), Vergnes *et al.* (1993) y Vergnes y Villemaire (1987) incluyeron en el modelo la energía mecánica específica suministrada al material; los anteriores ajustes se realizaron trabajando con reómetros en línea con el extrusor. El modelo de viscosidad friccional obtenido en este estudio es la base para futuras investigaciones donde se pueda incluir la conversión del almidón como un término evaluado.

Algunos estudios han realizado la comparación de los datos de viscosidad por fuera y en línea con el proceso, los cuales caen sobre una misma línea de tendencia; sin embargo, de manera general se ha encontrado que la viscosidad en los extrusores es mayor puesto que se trabaja comparativamente a menores velocidades de corte (Gogos y Bhakuni, 1992; Mackey y Ofoli, 1990a; Senouci y Smith, 1988).

Para las harinas se adicionó al modelo de Harper un término que considera el contenido de fibra (f , fracción en peso) de cada harina. El modelo ajustado (común para ambas harinas) se presenta en la ecuación 7.8. El ajuste del modelo fue $R^2=0.958$; si en este modelo de igual forma se considera la dependencia de la energía de activación con el contenido de agua, o un efecto de la temperatura con el contenido de fibra el ajuste no mejora considerablemente ($R^2=0.962$), por lo que se decide trabajar con el modelo

presentado en la ecuación 7.8. Los coeficientes determinados para el efecto de la temperatura y el contenido de agua, se encuentran en un valor intermedio entre los valores encontrados para las dos harinas. En forma general, al aumentar el contenido de fibra la viscosidad friccional de la masa fundida se incrementó.

$$\eta = 1.84 \dot{\gamma}^{-0.69} \exp \left[4555.89 \left(\frac{1}{T} \right) - 9.57(MC) + 2.57(f) \right] \quad [7.8]$$

7.3 Modelamiento de la viscosidad friccional utilizando el modelo WLF

El modelo WLF permite observar la dependencia de las propiedades reológicas con la temperatura y el contenido de agua, utilizando como parámetro clave la temperatura de transición vítrea (Champion *et al.*, 2000; Rao, 1999; Yildiz y Kokini, 2001). Para este modelo se asume que la viscosidad a la temperatura de transición vítrea es 10^{12} (Champion *et al.*, 2000).

En la Figura 7.8 se muestra el logaritmo de la viscosidad friccional (valor K, Tabla 7.1) como función de $T - T_g$, para las masas fundidas de almidón, donde la temperatura de transición vítrea se determinó calorimetricamente (capítulo 4); la línea discontinua corresponde al ajuste del modelo WLF con las constantes universales, donde es evidente que no es apropiado utilizar las constantes universales para las masas fundidas de almidón. La línea continua representa el ajuste de las viscosidades de las masas fundidas para ambos almidones al modelo WLF utilizando una regresión lineal con el programa SPSS (SPSS Inc., Chicago, Illinois, EUA), en la ecuación (7.9) se presenta el modelo resultante. En la Tabla 7.3 se presentan los valores de cada constante con error estándar y el R^2 . Diferencias en los valores de las constantes universales para biopolímeros fue reportado con anterioridad. Yildiz y Kokini (2001) trabajaron con harina de soya desengrasada y reportaron que las constantes C_1 y C_2 son propiedades específicas de los materiales para el caso de los biopolímeros, por lo que se deben determinar experimentalmente y de esta forma considerar las propiedades intrínsecas de los materiales.

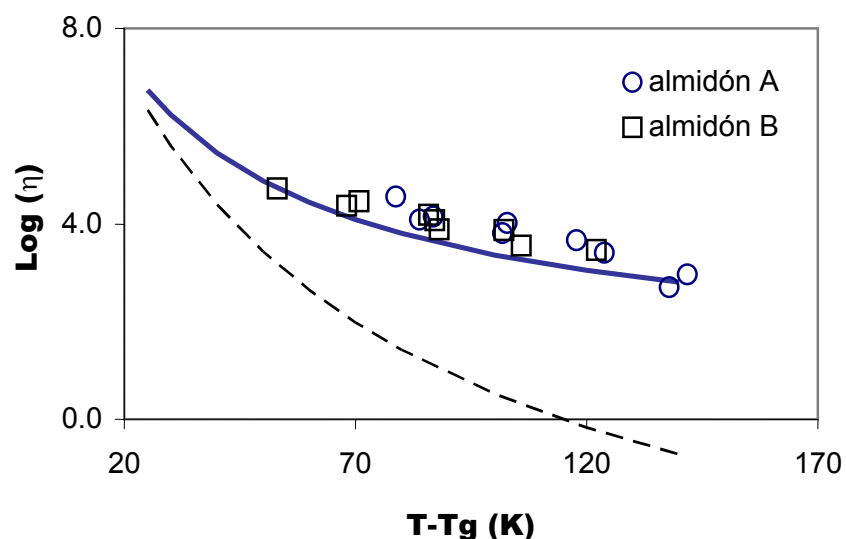


Figura 7.8. Curvas de ajuste al modelo WLF para la viscosidad de masas de almidón de yuca extruidas

$$\log(\eta) = 12 - \frac{10.493(T - T_g)}{27.105 + (T - T_g)} \quad [7.9]$$

Tabla 7.3. Coeficientes C_1^g y C_2^g con el error estándar para el modelo WLF y el R^2

	valor	error estándar
C_1^g	-10.493	0.35
C_2^g	27.105	4.03
R^2	0.837	

El modelo WLF presentó un ajuste muy bajo, lo que se explica en que no se cuenta la velocidad de corte para realizar el modelamiento; sin embargo, el modelo proporciona una observación directa de la relación entre la viscosidad del material y la temperatura de transición vítrea. A medida que aumenta la diferencia de temperatura con T_g la viscosidad disminuye, cuando se trabaja a una mayor temperatura de proceso existe un acercamiento a la temperatura de fusión por lo que la viscosidad del material disminuye. A las temperaturas de 75 y 90°C estudiadas las masas fundidas del almidón B

presentaron una mayor viscosidad, indicando que a estas condiciones se estaba trabajando cerca de la temperatura de transición vítrea por lo que la viscosidad aumentaba, lo anterior indica que la temperatura de fusión para el almidón B es mayor, lo que se observó en el diagrama de estado del capítulo 4. Para confirmar que a 75°C no se presentaba la fusión completa del almidón B, se tomó una muestra acondicionada a 35% de humedad y se forzó a través del capilar a la velocidad máxima de corte estudiada (800 s^{-1}) para determinar si existía pico de gelatinización, de igual forma se tomó una muestra a 110°C. Los termogramas para estas muestras se presentan en la Figura 7.9, donde claramente se observa un pico de gelatinización para el almidón tratado a 70°C, cuya entalpía de gelatinización fue de $5.36 \pm 0.4 \text{ J/g}$.

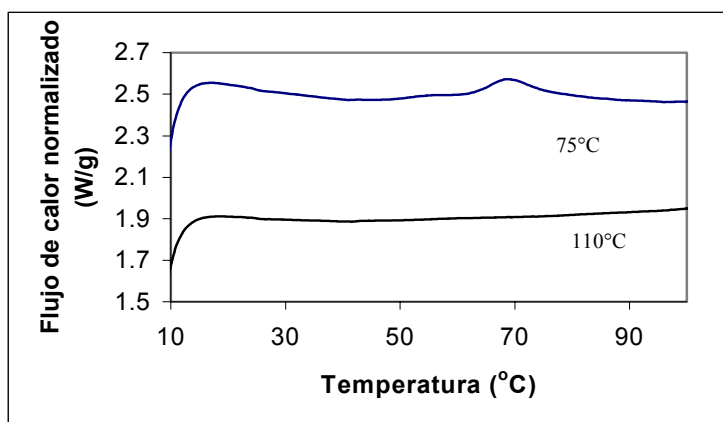


Figura 7.9. Entalpía de gelatinización para almidón de yuca B extruido en reómetro capilar a 75°C y 110°C

En el estudio realizado en un reómetro capilar por Zhang *et al.* (1998), trabajando con almidón de maíz, determinaron que el porcentaje de fusión de cristales de almidón depende en distinto grado por las diferentes condiciones de proceso siendo la más importante contenido de agua seguida de temperatura y los menos relevantes, tiempo de proceso y presión. Sin embargo en un extrusor industrial, la presión ejerce una mayor influencia puesto que se combina con mayores temperaturas y mayor fricción.

7.4 Modelamiento de la viscosidad extensional

El flujo que converge en una boquilla presenta pérdidas de energía debidas a la fricción y debido a la extensión o alargamiento de las corrientes de flujo. El análisis de estos datos se realizó de acuerdo a las ecuaciones de Cogswell como se reportó en el capítulo de materiales y métodos. Para este modelo se considera que el flujo es no lubricado, forzado a converger a la boquilla y que no se presentan deslizamiento a la pared (Steffe, 1996)

La viscosidad de deformación se modeló utilizando como parámetro el primer coeficiente normal de esfuerzo, considerando un efecto de la temperatura del modo Arrhenius y una sensibilidad exponencial a la humedad, como se observa para el modelo de Harper. El ajuste de los datos del primer coeficiente normal de esfuerzo se realizó utilizando el programa estadístico Design Expert 6.0 (Stat-Ease, Inc.), Este modelo escrito en forma logarítmica se presenta en la ecuación (7.10).

$$\ln N_1 = \ln k_1 + k_2 \left(\dot{\gamma}_{app} \right) + \frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + k_3 (MC) \quad [7.10]$$

El modelo reológico para el primer coeficiente normal de esfuerzo de las masas fundidas de almidón A y B se presentan en las ecuaciones (7.11 y 7.12), respectivamente.

$$N_1 = 122.73 \dot{\gamma}_{app}^{0.55} \exp \left[3207.53 \left(\frac{1}{T} \right) - 7.11 (MC) \right] \quad [7.11]$$

$$N_1 = 10830 \dot{\gamma}_{app}^{0.51} \exp \left[2009.5 \left(\frac{1}{T} \right) - 9.74 (MC) \right] \quad [7.12]$$

Las masas de almidón presentaron una buena correlación entre los datos predichos por el modelo y los experimentales como se observa en Figura 7.9. El primer coeficiente de normal de esfuerzo se incrementó con la velocidad de corte y disminuyó al aumentar la temperatura y el contenido de agua del material. Este comportamiento ha sido reportado por Bhattacharya y Padmanabhan (1992). El análisis de N_1 permitió observar diferencias entre los almidones; las masas de almidón B presentaron un mayor valor de

N_1 . Brent *et al.* (1997) reportaron diferencias en las propiedades elásticas de distintos almidones de cereales, siendo menor para el almidón de maíz ceroso pues este material no presentaba recuperación elástica posterior a la extrusión, al cambiar la estructura de la amilopectina pierde las propiedades elásticas por lo que su capacidad de elongación disminuye, afectando la viscosidad extensional.

De igual forma se determinó el modelo para las masas fundidas de harina de yuca A y B, que se presentan en las ecuaciones 7.13 y 7.14, respectivamente. Estos modelos presentaron un ajuste más bajo como se muestra en la Figura 7.10, lo anterior se puede explicar por la influencia de la composición del material en el comportamiento reológico durante la extrusión. La presencia de fibra interfiere con las propiedades elásticas de la masa y disminuye la expansión, un comportamiento similar fue reportado por Brent *et al.* (1997) para harina de avena extruida, donde la presencia de fibra interfiere con los entrecruzamientos de la matriz fundida de almidón.

$$N_1 = 3197 .1 \dot{\gamma}_{app}^{0.55} \exp \left[2537 .5 \left(\frac{1}{T} \right) - 11 .84 (MC) \right] \quad [7.13]$$

$$N_1 = 523 .21 \dot{\gamma}_{app}^{0.38} \exp \left[3694 .8 \left(\frac{1}{T} \right) - 11 .60 (MC) \right] \quad [7.14]$$

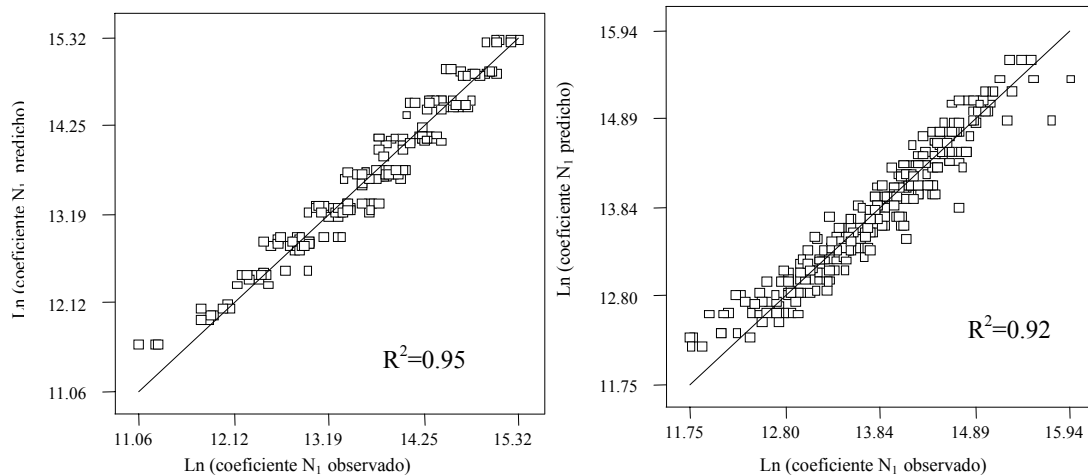


Figura 7.9. Predicción del primer coeficiente normal de esfuerzo de masas fundidas de almidón de yuca A (izquierda) y B (derecha).

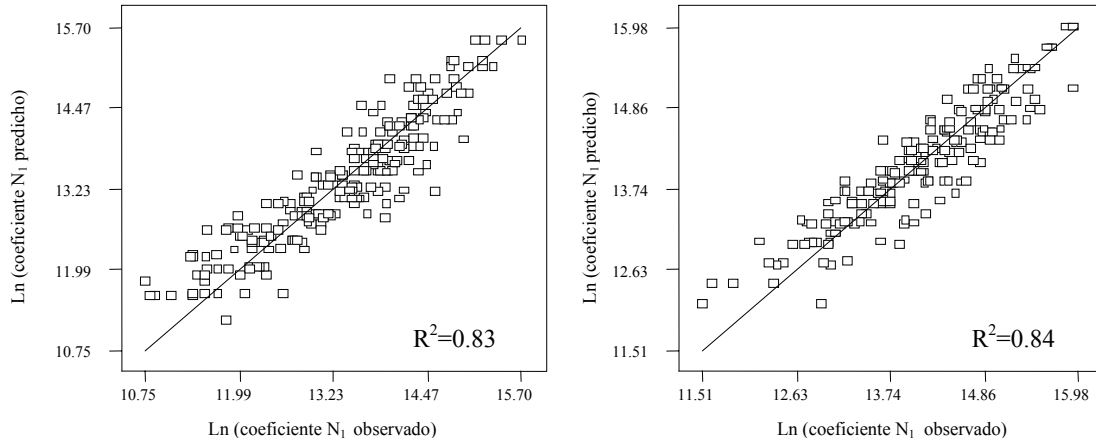


Figura 7.10 Predicción del primer coeficiente normal de esfuerzo de masas fundidas de harina de yuca A (izquierda) y B (derecha).

De igual forma para el coeficiente primario de esfuerzo normal de las harinas, se estableció un modelo general que incluyera el efecto del contenido de fibra. El modelo se presenta en la ecuación 7.15. El ajuste de este modelo fue bajo $R^2=0.842$, de igual forma al adicionar términos que incluyeran la dependencia de la energía de activación por el contenido de agua y el efecto combinado del contenido de fibra con la temperatura, el ajuste se mantuvo bajo ($R^2= 0.849$). El modelo de la ecuación 7.15 utiliza valores promedios de k_1 , k_2 y k_3 , que ajusten para ambas harinas. Si se incluye este parámetro en los modelos individuales para cada harina el ajuste se mantiene similar. Una forma de incluir el efecto del porcentaje de fibra en la viscosidad extensional, es medir la viscosidad de un mismo material al cual se adiciona fibra en diferentes cantidades (mínimo tres) y de esta forma realizar un ajuste que incluya este efecto.

$$N_1 = 943.88 \dot{\gamma}_{app}^{0.47} \exp \left[3018.7 \left(\frac{1}{T} \right) - 11.87 (MC) + 7.92 (f) \right] \quad [7.15]$$

7.5 Conclusiones

Los datos de viscosidad friccional para las masas de almidón y de harina de yuca presentaron un buen ajuste al modelo reológico de Harper, por lo que las masas se comportaron como fluidos pseudoplásticos con sensibilidad exponencial de tipo

Arrhenius a la temperatura y una dependencia exponencial al contenido de humedad. A medida que aumenta la temperatura y el contenido de humedad de la masa, la viscosidad disminuye. El almidón de yuca B presentó un valor ligeramente mayor de viscosidad friccional. El uso del modelo reológico de WLF para determinar la dependencia de la viscosidad con la temperatura de transición vítrea, confirmó que trabajando a las mismas condiciones de extrusión, las masas de almidón B presentaron una mayor viscosidad lo que esta relacionado con las propiedades térmicas de este almidón, el cual presentó una mayor temperatura de fusión.

Las masas de almidón de yuca se lograron ajustar a un solo modelo de WLF, con valores de las constantes diferentes a las constantes universales, lo anterior se explica en la influencia de las características intrínsecas de cada material en el comportamiento reológico.

La viscosidad extensional de las masas fundidas presentaron un comportamiento muy diverso; en forma general, las masas de harina de yuca presentaron valores muy dispersos, sin ninguna tendencia clara con las condiciones de proceso. Lo anterior se hizo más notorio al realizar el modelamiento utilizando como parámetro el primer coeficiente normal de esfuerzo, donde los ajustes para el modelo fueron bajos ($r^2=0.83$), este comportamiento se explica en la presencia de otros compuestos como la fibra que influye en el comportamiento elástico de los materiales.

8. Conclusiones generales y recomendaciones

En esta investigación se presentó un estudio sobre la conversión del almidón de yuca durante el procesamiento por extrusión. El estudio comenzó con la caracterización de las materias primas ya que se conoce que el origen es un factor de alta influencia en las propiedades que exhiben los materiales; de las raíces sembradas en condiciones climáticas específicas se extrajeron almidones con propiedades funcionales y fisicoquímicas muy diversas. Los resultados de esta tesis confirman como las condiciones ambientales durante el crecimiento de la raíces de yuca influyen ampliamente en las propiedades de los almidones que se ven reflejadas en el comportamiento durante la extrusión. Los almidones extraídos de raíces sembradas a condiciones ambientales de alta temperatura, presentaron una configuración granular determinada por la estructura molecular, la cual le confirió propiedades térmicas y funcionales específicas. La temperatura de fusión, gelatinización y transición vítrea de este almidón fue alta lo que influyó directamente en la viscosidad desarrollada por la masa y determinó tanto la degradación del almidón como las características físicas de los extruidos.

Los almidones de yuca presentaron una alta degradación durante el procesamiento por extrusión como se observó en los difractogramas por rayos X, donde no se observó presencia de parte cristalina en el almidón extruido. De igual forma, ambos almidones presentaron una alta solubilidad, medida como índice de solubilidad en agua, lo cual puede ser una característica intrínseca del almidón de yuca. Sin embargo, la degradación que sufrió cada almidón fue distinta, siendo mayor para el almidón extraído de raíces cultivadas en una zona de temperatura promedio aproximada de 30°C. La degradación de este almidón esta íntimamente relacionada con la viscosidad de la masa fundida; cuando la viscosidad es alta debido a que no se presenta la completa fusión del

material dentro del extrusor, existe un aumento de la temperatura del producto porque existe una mayor disipación de energía mecánica a energía calórica. De esta forma, al aumentar la temperatura de la masa dentro del extrusor se aumentó la conversión del almidón, produciendo polímeros de menor peso molecular.

Una mayor viscosidad de la masa fundida del almidón con mayor temperatura de fusión se confirmó con los datos obtenidos en el reómetro capilar. Al realizar el modelamiento de acuerdo a WLF, se observó que a las mismas condiciones de humedad y temperatura este almidón presentó valores de viscosidad friccional más altas, lo cual dependió de que existiera almidón sin fundir lo que dificultó el transporte y aumentó la viscosidad. Por el contrario el almidón con temperatura de fusión menor, presentó menores valores de viscosidad friccional.

De las condiciones de extrusión evaluadas, fue el contenido de agua en la alimentación el que más influyó en las propiedades funcionales. El contenido de agua inicial determinó en gran medida la energía mecánica específica aplicada al material extruido, con el aumento del contenido de agua la viscosidad de la masa fundida disminuyó, lo que facilitó el transporte y por lo tanto disminuyó la degradación sufrida por los almidones. Esta disminución en la degradación se observó claramente como un aumento de la viscosidad intrínseca y de manera directa influyó en las propiedades funcionales principalmente en la capacidad de desarrollar viscosidad en frío.

En las características físicas de los extruidos también se observaron efectos tanto del contenido de agua como de la temperatura del barril, este fenómeno se puede explicar por el efecto de estas condiciones de proceso en la viscosidad, al aumentar estas condiciones la viscosidad de la masa fundida disminuyó, debido al efecto plastificante del agua y que a mayores temperaturas la totalidad del almidón se funde; todo lo anterior facilita el transporte y define las características de expansión. Una viscosidad baja favorece el fenómeno de encogimiento ya que la estructura no puede soportar la

diferencia de presión entre el interior y el exterior de la burbuja de vapor de agua, por lo que la estructura colapsa. Sin embargo el efecto de estas condiciones está íntimamente relacionado con la degradación del almidón.

Los extruidos obtenidos a partir de almidón altamente degradado, presentaron una mayor expansión y alta porosidad, determinada como un menor valor de densidad, lo que permitió vislumbrar un fenómeno de expansión diferente. Las diferencias se comprobaron al determinar las propiedades texturales de los extruidos, al igual que cuando se estudió la estructura interna de las celdas. Cuando el almidón fue altamente degradado se produjeron extruidos con paredes de celdas más delgadas por lo que su textura fue característicamente crujiente, esta fragilidad de las celdas facilitó el rompimiento de la burbuja de vapor de agua durante la expansión en la boquilla, creando canales de interconexión, por lo que las celdas aumentaron de tamaño y el encogimiento disminuyó, pues al existir contacto entre el interior y el exterior de la burbuja, la fuerza impulsora del colapso se vuelve cero, por lo que el extruido mantuvo su expansión seccional; este comportamiento fue igual en las condiciones de proceso en las cuales ambos almidones presentaron una alta degradación. Por otra parte, los extruidos a partir de almidón con menor degradación presentaron una estructura interna más fuerte incluyendo una mayor densidad, la cual puede ser determinada por la capacidad de formar entrecruzamientos por parte de los polímeros resultantes del proceso de extrusión.

Por otra parte, la expansión también puede estar relacionada con las propiedades de elongación de la masa de la masa fundida, el almidón que presentó la mayor viscosidad extensional produjo extruidos con mayor expansión; las propiedades de elongación pueden estar relacionadas con polímeros de menor tamaño que presentan mayor movilidad debido a una menor capacidad de entrecruzamiento por un menor peso molecular de los polímeros. El almidón que se caracterizó por una mayor degradación

(polímeros de menor peso molecular) en el proceso de extrusión, también presentó los valores más altos de viscosidad extensional

En el caso de las harinas, la composición química inicial determinó las propiedades funcionales y las características físicas de los extruidos, la presencia de otros compuestos, principalmente la fibra, interfirieron en la degradación del almidón y en la formación de la burbuja de vapor de agua durante la expansión, lo que proporcionó características muy diferentes para los extruidos de cada harina. La harina con mayor proporción de fibra presentó una menor degradación del almidón, lo que se observó claramente al determinar las propiedades funcionales de esta harina y el patrón de difracción de rayos X; la fibra presente actuó como una partícula de relleno disminuyendo la fricción sobre el gránulo de almidón. Durante el procesamiento por extrusión la fibra permaneció estable, por lo que este compuesto frenó la expansión de la burbuja de vapor de agua, al romper la burbuja y liberar el vapor sin que la estructura llegara a un máximo de expansión. Sin embargo, esta misma proporción de fibra le confiere propiedades texturales interesantes puesto que los extruidos actúan como espumas deformándose sin quebrarse.

La inferencia de la fibra en la expansión claramente se vio reflejada al observar la viscosidad extensional de estos materiales, donde el ajuste del modelo es muy bajo. Los valores de viscosidad extensional estuvieron demasiado dispersos y no se observó una influencia directa ni de la temperatura o el contenido de agua en esta propiedad, de igual forma la fibra presente interfiere en las propiedades de elongación del almidón.

Como conclusión general, para la producción de pasabocas expandidos de almidón de yuca se deben trabajar condiciones de proceso con las cuales se garantice una alta degradación del almidón, bajo contenido de agua y altas temperaturas, de esta forma los extruidos presentarán una alta expansión y crujencia, que son los parámetros de calidad que exigen los consumidores para este tipo de productos. Para la producción de

extruidos a partir de harina de yuca, se debe considerar un material con contenido de fibra bajo para garantizar una buena expansión y textura crujiente.

En futuros trabajos, es conveniente realizar el modelamiento del comportamiento de la extrusión directamente en el equipo de extrusión, en reómetros especiales que se adaptan a la boquilla del extrusor, de esta forma se consideraría no solamente la conversión por fusión del almidón, sino también la degradación macromolecular por el tratamiento mecánico que se presentan durante el procesamiento en un extrusor. De igual forma, la utilización de este dispositivo permitirá adicionar al modelo parámetros que tomen en consideración la energía mecánica específica y/o la degradación del almidón y así complementar los modelos básicos de viscosidad extensional y friccional originalmente presentados aquí.

De igual forma, se debe estudiar la conversión del almidón de yuca cuando en el proceso de extrusión se adicionan compuesto como sales y azúcares que influyen en las propiedades térmicas de los materiales y que se utilizan ampliamente en la producción de productos expandidos para la industria alimenticia. La presencia de estos materiales cambian las propiedades y por ende el comportamiento del almidón durante el proceso de extrusión, lo que directamente influye en las características físicas del almidón.

Por otra parte, el componente fibroso de la yuca debe ser estudiado con el fin de determinar sus características y determinar porque su alta influencia en la expansión de los extruidos, este componente le proporciona propiedades texturales similares a una espuma que deben ser estudiadas a profundidad pues en el mundo existe la necesidad de polímeros naturales que reemplacen los productos sintéticos en distintas aplicaciones.

9. Bibliografía

- Abera, S. y Rakshit, S.K. 2003. Comparison of physicochemical and functional properties of cassava starch extracted from fresh root and dry chips. *Starch/Stärke*. 55: 287-296.
- Agrocadenas, 2005. La industria procesadora de papa, plátano y yuca, Disponible en internet:http://www.agrocadenas.gov.co/documentos/anuario2005/Capitulo6_Papa_yuca_platano.pdf.
- Akdogan, H., Tomas, R.L. y Oliveira, J.C. 1997. Rheological properties of rice starch at high moisture contents during twin-screw extrusion. *Lebensm.-Wiss. u.-Technology*. 30: 488-196.
- Altomare, R.E., Anelich, M. y Rakos, R. 1992. An experimental investigation of the rheology of rice flour dough with an extruder-coupled slit die rheometer, p. 233-254. En: Kokini, J.L., Ho, C.-T. y Karwe, M.V. (eds.). *Food extrusion science and technology*. Marcel Dekker, Inc, New York.
- Alvarez-Martinez, L., Kondury, K.P. y Harper, J.M. 1988. A general model for the expansion of extruded products. *Journal of food science*. 53: 609-615.
- AOAC, 1998. Official methods of analysis. CD-ROM, Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg, Maryland.
- Arhaliass, A., Bouvier, J.M. y Legrand, J. 2003. Melt growth and shrinkage at the exit of the die in the extrusion-cooking process. *Journal of food engineering*. 60: 185-192.
- Asaoka, M., Blanshard, J.M.V. y Rickard, J.E. 1991. Seasonal effects on the physicochemical properties of starch from four cultivars of cassava. *Starch/Stärke*. 43: 455-459.

- Asaoka, M., Blanshard, J.M.V. y Rickard, J.E. 1992. Effect of cultivar and growth season on the gelatinisation properties of cassava (*Manihot esculenta*) starch. *Journal of the science of food and agriculture*. 59: 53-58.
- Asaoka, M., Okuno, K., Sugimoto, Y., Kawakami, J. y Fuwa, H. 1984. Effects of environmental temperature during development of rice plants on some properties of endosperm starch. *Starch/Stärke*. 36: 189-193.
- Badrie, N. y Mellowes, W.A. 1991a. Effect of extrusion variables on cassava extrudates. *Journal of food science*. 56: 1334-1337.
- , 1991b. Texture and microstructure of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) flour extrudate. *Journal of food science*. 56: 1919-1922.
- , 1992a. Cassava starch or amylose effects on characteristics of cassava extrudate. *Journal of food science*. 57: 103-108.
- , 1992b. Soybean flour/oil and wheat bran effects on characteristics of cassava flour extrudate. *Journal of food science*. 57: 108-111.
- Bagley, E.B., Dintzis, F.R. y Chakrabari, S. 1998. Experimental and conceptual problems in the rheological characterization of wheat flour doughs. *Rheologica Acta*. 37: 556-565.
- Barret, A.H., Cardello, A.V., Leshner, L.L. y Taub, I.A. 1994. Cellularity, mechanical failure and textural perception of corn meal extrudates. *Journal of texture studies*. 25: 77-95.
- Barret, A.H. y Ross, E.W. 1990. Correlation of extrudate infusibility with bulk properties using image analysis. *Journal of food science*. 55: 1378-1382.
- Barret, A.H. y Peleg, M. 1992a. Cell size distributions of puffed corn extrudates. *Journal of food science*. 57: 1146-1150.
- , 1992b. Extrudate cell structure-texture relationships. *Journal of food science*. 57: 1253-1257.
- Bastioli, C., Belloti, V. y Rallis, A. 1994. Microstructure and melt flow behavior of a starch-based polymer. *Rheologica Acta*. 33: 307-316.

- Becker, A., Hill, S.E. y Mitchell, J.R. 2001. Relevance of amylose-lipid complexes to the behaviour of thermally processed starches. *Starch/Stärke*. 53: 121-130.
- Bhatnagar, S. y Hanna, H.A. 1994. Amylose-lipid complex formation during single-screw extrusion of various corn starches. *Cereal chemistry*. 71: 582-587.
- Bhattacharya, S. y Padmanabhan, M. 1992. On-line rheological measurements of food dough during extrusion cooking, p. 213-237. En: Kokini, J.L., Ho, C.-T. y Karwe, M.V. (eds.). *Food extrusion science and technology*. Marcel Dekker, Inc, New York.
- Biliaderis, C.G. 1998. Structures and phase transitions of starch polymers, p. 57-168. En: R.H. Walter (ed.). *Polysaccharide association structures in food*. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Bindzus, W., Fayard, G., van Lengerich, B. y Meuser, F. 2002a. Description of extrudate characteristics in relation to the shear stress of plasticised starches determined in line. *Starch/Stärke*. 54: 252-259.
- Bindzus, W., Livings, S.J., Gloria-Hernandez, H., Fayard, G., van Lengerich, B. y Meuser, F. 2002b. Glass transition of extruded wheat, corn and rice starch. *Starch/Stärke*. 54: 393-400.
- Blanche, S. y Sun, X. 2004. Physical characterization of starch extrudates as a function of melting transitions and extrusion conditions. *Advances in polymer technology*. 23: 277-290.
- Bouvier, J.M., Bonneville, R. y Goullieux, A. 1997. Instrumental methods for the measurement of extrudate crispness. *Agro-food-industry Hi-Tech*. 8: 16-19.
- Brent, J.L., Mulvaney, S.J., Cohen, C. y Bartsh, A. 1997. Viscoelastic properties of extruded cereal melts. *Journal of cereal science*. 26: 313-328.
- Brummer, T., Meuser, F., van Lengerich, B. y Niemann, C. 2002a. Expansion and functional properties of corn starch extrudates related to their molecular degradation, product temperature and water content. *Starch/Stärke*. 54: 9-15.
- , 2002b. Effect of extrusion cooking on molecular parameters of corn starch. *Starch/Stärke*. 54: 1-8.

- Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V. y Ball, S. 1998. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*. 23: 85-112.
- Camire, M.E., Camire, A. y Krumhar, K. 1990. Chemical and nutritional changes in foods during extrusion. *Critical reviews in food science and nutrition*. 29: 35-57.
- Carvalho, C.W.P. 2001. Effect of sugar on the extrusion of maize and wheat. Ph.D. University of Nottingham, Loughborough.
- Champion, D., Le Meste, M. y Simatos, D. 2000. Towards an improved understanding of glass transition and relaxations in foods: molecular mobility in the glass transitions. *Trends in food science and technology*. 11: 41-55.
- Chang, Y.K., Hashimoto, J.M., Moura-Alcioli, R. y Martinez-Bustos, F. 2001. Twin-screw extrusion of cassava starch and isolated soybean protein blends. *Nahrung/food*. 45: 234-240.
- Charles, A.L., Chang, Y.-H., Ko, W.-C., Sriroth, K. y Huang, T.-C. 2004. Some physical and chemical properties of starch isolates of cassava genotypes. *Starch/Stärke*. 56: 413-418.
- Chinnaswamy, R., Hanna, M.A. y Zobel, H.F. 1989. Microstructural, physicochemical and macromolecular changes in extrusion-cooked and retrograded corn starch. *Cereal foods world*: 415-421.
- Chinnaswamy, R. y Hanna, M.A. 1990. Macromolecular and functional properties of native and extrusion cooked corn starch. *Cereal chemistry*. 67: 490-499.
- Colonna, P., Tayeb, J. y Mercier, C. 1989. Extrusion cooking of starch and starchy products, p. 247-316. En: Mercier, C., Linko, P. y Harper, J.M. (eds.). *Extrusion cooking*. AACC Inc., St Paul Minnesota.
- Colonna, P., Doublier, J.L., Melcion, J.P., Monredon, D.F. y Mercier, C. 1984. Extrusion cooking and Drum drying of wheat starch. I. Physical and macromolecular modifications. *Cereal chemistry*. 61: 538-543.
- Colonna, P. y Mercier, C. 1983. Macromolecular modifications of manioc starch components by extrusion-cooking with and without lipids. *Carbohydrate polymers*. 3: 87-108.

- Couchman, P.R. y Karasz, F.E. 1978. A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass transition temperature. *Macromolecules*. 11: 117-119.
- Davidson, V.J. 1992. The rheology of starch-based materials in extrusion processes, p. 263-276. En: Kokini, J.L., Ho, C.-T. y Karwe, M.V. (eds.). *Food extrusion science and technology*. Marcel Dekker Inc., New York.
- Davidson, V.J., Paton, D., Diosady, V. y Larocque, G. 1984. Degradation of wheat starch in a single screw extruder: characteristics of extruded starch polymers. *Journal of food science*. 49: 453-457.
- Defloor, I., Dehing, I., Leuven, I. y Delcour, J.A. 1998. Physico-chemical properties of cassava starch. *Starch/Stärke*. 2-3: 58-64.
- Della Valle, G., Vergnes, B., Colonna, P. y Patria, A. 1997. Relations between rheological properties of molten starches and their expansion behaviour in extrusion. *Journal of food engineering*. 31: 277-296.
- Della Valle, G., Colonna, P., Patria, A. y Vergnes, B. 1996. Influence of amylose content of the viscous behaviour of low hydrated molten starches. *Journal of rheology*. 40: 347-362.
- Della Valle, G., Boche, Y., Colonna, P. y Vergnes, B. 1995. The extrusion behaviour of potato starch. *Carbohydrate polymers*. 28: 255-264.
- Ding, Q.-B., Ainsworth, P., Tucker, G. y Marson, H. 2005. The effect of extrusion conditions on the physicochemical properties and sensory characteristics of rice-bases expanded snack. *Journal of food engineering*. 66: 283-289.
- Doublier, J.L., Colonna, P. y Mercier, C. 1986. Extrusion cooking and drum drying of wheat starch. II. Rheological characterization of starch pastes. *Cereal chemistry*. 63: 240-246.
- Eliasson, A.C. 1986. Viscoelastic behaviour during gelatinization of starch. I. Comparison of wheat, maize, potato and waxy-barley starches. *Journal of texture studies*. 17: 253-265.
- Fan, J. 1994. Bubble growth and starch conversion in extruded and baked cereal systems. Ph. D Thesis, University of Nottingham, Loughborough.

- Fan, J., Mitchell, J.R. y Blanshard, J.M.V. 1996. The effect of sugars on the extrusion of maize grits. I. The role of the glass transition in determining product density and shape. *International journal of food science and technology*. 31: 55-65.
- Farhat, I.A., Blanshard, J.M.V., Descamps, M. y Mitchell, J.R. 2000. Effect of sugars on retrogradation of waxy maize starch-sugar extrudates. *Cereal chemistry*. 72: 202-208.
- Farhat, I.A., Oguntona, T. y Neale, R.J. 1999. Characterisation of starches from west african yams. *Journal of the science of food and agriculture*. 79: 2105-2112.
- Farhat, I.A. y Blanshard, J.M.V. 1997. On the extrapolation of the melting temperature of dry starch from starch-water data using the Flory-Huggins equation. *Carbohydrate polymers*. 34: 263-265.
- Fernández-Quintero, A. 1996. Effect of processing procedures and cultivar on the properties of cassava flour and starch. Ph. D. Thesis, University of Nottingham, Loughborough.
- Gérard, C., Barron, C., Colonna, P. y Planchot, V. 2001. Amylose determination in genetically modified starches. *Carbohydrate polymers*. 44: 19-27.
- Gibson, L.J. y Ashby, M.F. 1997. *Cellular solids: structure and properties*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Gogos, C.G. y Bhakuni, S. 1992. An on-line slit rheometer for measurement of rheological properties of doughs, p. 255-260. En: Kokini, J.L., Ho, C.-T. y Karwe, M.V. (eds.). *Food extrusion science and technology*. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Gropper, M., Moraru, C.I. y Kokini, J.L. 2002. Effect of specific mechanical energy on properties of extruded protein-starch mixtures. *Cereal chemistry*. 79: 429-433.
- Guan, J., Fang, Q. y Hanna, M.A. 2004. Selected functional properties of extruded starch acetate and natural fibers foams. *Cereal chemistry*. 81: 199-206.
- Guy, R. 2001. *Snack foods. Extrusion cooking: Technologies and applications*. Woodhead Publishing Ltd.

- Halek, G.W. y Chang, K.L.B. 1992. Effect of extrusion operation variables on functionality of extrudates, p. 677-691. En: Kokini, J.L., Ho, C.-T. y Karwe, M.V. (eds.). Food extrusion science and technology. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Halliday, P.J. y Smith, A.C. 1995. Estimation of the wall slip velocity in the capillary flow of potato granule pastes. *Journal of rheology*. 23: 215-221.
- Harper, J.M. 1978. Extrusion processing of food. *Food Technology* 4: 67-72.
- Harper, J.M. 1981. Extrusion of foods. vol. I, II. CRC Press, Inc, Boca Raton, Florida.
- Harper, J.M. y Tribelhorn, R.E. 1992. Expansion of native cereal starch extrudates, p. 653-667. En: Kokini, J.L., Ho, C.-T. y Karwe, M.V. (eds.). Food extrusion science and technology. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Hashimoto, J.M. y Grossmann, M.V.E. 2003. Effects of extrusion conditions on quality of cassava bran/cassava starch extrudates. *International journal of food science and technology*. 38: 511-517.
- Hoover, R. 2001. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate Polymers*. 45: 253-567.
- Hoseney, R.C. 1994. Principles of cereal science and technology. Segunda edición. St. Paul Minnesota. AACC. American association of cereal chemistry Inc.
- IICA y Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. 1998. La yuca: un ingrediente estratégico en la fabricación de alimentos balanceados para animales. IICA, Bogotá D.C.
- Ilo, S., Tomschik, U., Berhofer, E. y Mundigler, N. 1996. The effect of extrusion operating conditions on the apparent viscosity and the properties of extrudates in twin-screw extrusion cooking of maize grits. *Lebensm.-Wiss. u.-Technology*. 29: 593-598.
- Ilo, S., Liu, Y. y Berghofer, E. 1999. Extrusion cooking of rice flour and amaranth blends. *Lebensm.-Wiss. u.-Technology*. 32: 79-88.
- Janer, J.C. 2002. Estudios del mercado nacional de yuca (almidones) en Colombia. J.E. Austen Associates, Bogotá D.C.

- Jenner, C.F. (1996). Temperatura dependance of soluble starch synthase in the storage tissues of seeds. Sección de posters. En: Frazier, P.J., Donald, A.M. y Richmond, P. (eds.). Starch structure and functionality. The royal society of chemistry, Cambridge.
- Kalentuc, G. y Breslauer, K.J. 1993. Glass transition of extrudates. Relationship with processing-induced fragmentation and end-product attributes. Cereal chemistry. 70: 548-552.
- Kokini, J.L., Chang, C.N. y Lai, L.S. 1992a. The role of rheological properties on extrudate expansion, p. 631-652. En: Kokini, J.L., Ho, C.-T. y Karwe, M.V. (eds.). Food extrusion science and technology. Marcel Dekker, New York.
- Kokini, J.L., Lai, L.S. y Chedid, L.L. 1992b. Effect of starch structure on starch rheological properties. Food Technology. 124-133.
- Lai, L.S. y Kokini, J.L. 1990. The effect of extrusion operating conditions on the on-line apparent viscosity of 98% amylopectin (Amioca) and 70% amylose (Hylon 7) corn starches during extrusion. Journal of rheology. 34: 1245-1264.
- , Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion. Biotechnology progress. 7: 251-266.
- Launay, B. y Lisch, J.M. 1983. Twin-screw extrusion cooking of starches: flow behaviour of starch pastes, expansion and mechanical properties of extrudates. Journal of food engineering. 2: 259-280.
- Leonel, M. y Cereda, M.P. 2000. Extracao da fecula retida no residuo fibroso do processo de producao de fecula de mandioca. Cienc. Tecnol. Alimentaria. 20: 122-127.
- Li, J.Y. y Yeh, A.-I. 2001. Relationships between thermal, rheological characteristics y swelling power for various starches. Journal of food engineering. 50: 141-148.
- Lillford, P.J. y Judge, F.G. 1989. Edible food foams and sponges, p. 1-13. En: Bee, R.D., Richmond, P. y Mingins, J. (eds.). Food colloids. The royal society of chemistry, Cambridge.

- Mackey, K.L., Ofoli, R.Y., Morgan, R.G. y Steffe, J.F. 1989. Rheological modeling of potato flour during extrusion cooking. *Journal of food process engineering*. 12: 1-11.
- Mackey, K.L. y Ofoli, R.Y. 1990a. Rheological modeling of corn starch doughs at low to intermediate moisture. *Journal of food science*. 55: 417-423.
- , 1990b. Rheology of Low-to intermediate-moisture whole wheat flour doughs. *Cereal chemistry*. 67: 221-226.
- Mercier, C., Charbonniere, R., Grebaut, J. y Gueriviere, D.I.J.F. 1980. Formation of amylose-lipid complexes by twin-screw extrusion cooking of manioc starch. *Cereal chemistry*. 57: 4-9.
- Mercier, C. y Feillet, P.. 1975. Modification of carbohydrate components by extrusion-cooking of cereal products. *Cereal chemistry*. 52: 283-297.
- Mestres, C., Materncio, F., Pons, B., Yajid, M. y Fliedel, G. 1996. A rapid method for the determination of amylose content by using differential-scanning calorimetry. *Starch/Stärke*. 48: 2-6.
- Meuser, F., Gimmler, N. y van Lengerich, B. 1992. A systems analytical approach to extrusion, p. 619-630. En: Kokini, J.L., Ho, C.-T. y Karwe, M.V. (eds.). *Food extrusion science and technology*. Marcel Dekker Inc., New york.
- Millard, M.M., Dintzis, F.R., Willet, J.L. y Klavons, J.A. 1997. Light-scattering molecular weights and intrinsic viscosities of processed waxy maize starches in 90% dimethyl sulfoxide and water. *Cereal chemistry*. 74: 687-691.
- Mitchell, J.R., Hill, S.E., Paterson, L.A., Valles-Pamies, B., Barclay, F. y Blanshard, J.M.V. 1997. The role of molecular weight in the conversion of starch, p. 68-76. En: Frazier, P.J., Donald, A.M. y Richmond, P. (eds.). *Starch structure and functionality*. The royal society of chemistry, Cambridge.
- Moorthy, S.N., Rickard, J. y Blanshard, J.M.V.. 1996a. Influence of gelatinization characteristics of cassava starch and flour on the textural properties of some food products, p. 150-154. En: Dufour, D., O'Brien, G.M. y Best, R. (eds.). *CIAT*, Cali.

- Moorthy, S.N., Wenham, J.E. y Blanshard, J.M.V.. 1996b. Effect of solvent extraction on the gelatinisation properties of flour and starch of five cassava varieties. *Journal of science of food and agriculture*. 72: 329-336.
- Moraru, C.I. y Kokini, J.L. 2003. Nucleation and expansion during extrusion and microwave heating of cereal foods. *Comprehensive reviews in food science and food safety*. 2: 120-139.
- Mousia, Z., Farhat, I.A., Blachot, J.F. y Mitchell, J.R.. 2000. Effect of water partitioning on the glass-transition behaviour of phase separated amylopectin-gelatin mixtures. *Polymer*. 41: 1841-1848.
- Niba, L.L., Bokanga, M.M., Jackson, E.L., Schlimme, D.S. y Li, B.W. 2001. Physicochemical properties and starch granular characteristics of flour from various *Manihot Esculenta* (Cassava) Genotypes. *Journal of food science*. 67: 1707-1705.
- Noda, T., Takahata, Y., Sato, T., Ikoma, H. y Mochida, H. 1996. Physicochemical properties of starches from purple and orange fleshed sweet potato roots at two levels of fertilizer. *Starch/Stärke*. 48: 395-399.
- Odgaard, A. 1997. Three-dimensional methods for quantification of cancellous bone architecture. *Bone*. 20: 315-328.
- Padmanabhan, M. y Bhattacharya, M. 1991a. Flow behavior and exit pressures of corn meal under high-shear-high temperature extrusion conditions using a slit die. *Journal of rheology*. 35: 315-340.
- , 1991b. Rheological measurement of fluid elasticity during extrusion cooking. *Trends in food science and technology*: 149-151.
- , 1993. Effect of extrusion processing history on the rheology of corn meal. *Journal of food engineering*. 18: 335-349.
- Pereira, L.T.P. y Beleia, A.d.P.. 2004. Isolamento, fracionamento e caracterizacao de parees celulares de raizes de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz). *Cienc. Tecnol. Alimentaria*. 24: 59-63.

- Pérez-Sira, E. y González-Parada, Z. 1997. Functional properties of Cassava (*Manihot esculenta Crantz*) starch modified by physical methods. *Starch/Stärke*. 49: 49-53.
- Pruvost, K., Corfield, G.M., Kingman, S. y Lawrence, C.J. 1998. Effect of moisture content on the bulk and wall constitutive behaviour of starch pastes. *Trans I chem E*. 76: 188-193.
- Rao, M.A. 1999. *Rheology of fluid and semisolid foods*. Aspen Publishers, Inc, Gaithersburg.
- , 2003. Phase transitions, food texture and structure, p. 456. En: McKenna, B.M. (ed.). *Texture in food*. Woodhead publishing limited, Cambridge.
- Rickard, J.E., Asaoka, M. y Blanshard, J.M.V.. 1991. The physicochemical properties of cassava starch. *Tropical science*. 31: 189-207.
- Rooney, L.W. y Huang, D.P. 2001. Starches for snack foods, p. 115-130. En: Lusas, E.W. y Rooney, L.W. (eds.). *Snack foods processing*. Technomic Publishing Company Inc., Pennsylvania.
- Ryu, G.H. y Ng, P.K.W.. 2001. Effects of selected process parameter on expansion and mechanical properties of wheat flour and whole cornmeal extrudate. *Starch/Stärke*. 53: 147-154.
- Senouci, A. y Smith, A.C. 1988. An experimental study of food melt rheology.I. Shear viscosity using slit die viscometer and a capillary rheometer. *Rheologica Acta*. 27: 546-554.
- Slade, L. y Levine, H. 1993. Water relationships in starch transitions. *Carbohydrate Polymers*. 21: 105-131.
- Smith, A.C. 1989. Solid foams, p. 56-73. En: Bee, R.D., Richmond, P. y Mingins, J. (eds.). *Food colloids*. The royal society of chemistry. Cambridge.
- , 1992. Physical structure of starch-based materials, p. 573-618. En: Kokini, J.L., Ho, C.-T. y Karwe, M.V. (eds.). *Food extrusion science and technology*. Marcel Deccker. Inc, New York.
- Sriburi, P., Hill, S.E. y Barclay, F. 1999a. Depolymerisation of cassava starch. *Carbohydrate polymers*. 38: 211-218.

- Sriburi, P., Hill, S.E. y Mitchell, J.R. 1999b. Effects of L-ascorbic acid on the conversion of cassava starch. *Food hydrocolloids*. 13: 177-183.
- Sriburi, P. y Hill, S.E. 2000. Extrusion of cassava starch with either variations in ascorbic acid concentration or pH. *International journal of food science and technology*. 35: 141-154.
- Sriroth, K., Santisopasri, V., Petchalanuwat, C., Kiurotjanwong, K., Piyachomkwan, K. y Oates, C.G. 1999. Cassava starch granule structure-function properties: influence of time and conditions at harvest on four cultivar of cassava starch. *Carbohydrate polymers*. 38: 161-170.
- Steffe, J.F. 1992. *Rheological methods in food process engineering*. Freeman Press, East Lansing.
- Tester, R.F. 1997. Starch: the polysaccharide fractions, p. 163-171. En: Frazier, P.J., Richmond, P. y Donald, A.M. (eds.). *Starch: structure and functionality*. Royal society of chemistry, Cambridge.
- Tester, R.F. y Debon, S.J.J.. 2000. Annealing of starch- a review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 27: 1-12.
- Thomsen, J.S., Laib, A., Koller, B., Prohaska, S., Mosekilde, L. y Gowin, W. 2005. Stereological measures of trabecular bone structure: comparison of 3D micro computed tomography with 2D histological sections in human proximal tibial bone biopsies. *Journal of microscopy*. 218: 171-179.
- Valles-Pamies, B., Roudaut, G., Dacremont, C., Le- Meste, M. y Mitchell, J.R. 2000. Understanding the texture of low moisture cereal products: mechanical and sensory measurements of crispness. *Journal of the science of food and agriculture*. 80: 1679-1685.
- van den Eijnde, R.M., Bolsius, A., van Soest, J.J.G., Janssen, L.P.B.M., van der Goot, A.J. y Boom, R.M. 2004. The effect of thermomechanical treatment on starch breakdown and the consequences for process design. *Carbohydrate polymers*. 55: 57-63.

- van den Einde, R.M., van der Goot, A.J. y Boom, R.M. 2003. Understanding molecular weight reduction of starch during heating-shearing processes. *Journal of food science*. 68: 2396-2405.
- Vergnes, B., Della Valle, G. y Tayeb, J.. 1993. A specific slit die rheometer for extruded starchy products. Design, validation and application to maize starch. *Rheologica Acta*. 32: 465-476.
- Vergnes, B. y Villemaire, J.P. 1987. Rheological behaviour of low moisture molten maize starch. *Rheologica Acta*. 26: 570-576.
- Wang, S., Chiang, W.C., Zhao, B., Zheng, X. y Kim, I.H. 1991. Experimental analysis and computer simulation of starch water interactions during phase transition. *Journal of food science*. 56: 121-124.
- Wang, S.M., Bouvier, J.M. y Gelus, M.. 1990. Rheological behaviour of wheat flour dough in twin-screw extrusion cooking. *International journal of food science and technology*. 25: 129-139.
- Whalen, P.J., Bason, M.L., Booth, R.I., Walker, C.E. y Williams, P.J. 1997. Measurement of extrusion effects by viscosity profile using the Rapid ViscoAnalyser. *Cereal foods world*. 42: 469-475.
- Yildiz, M.E. y Kokini, J.L. 2001. Determination of Williams-Landel-Ferry constants for a food polymer system: Effect of water activity and moisture content. *Journal of rheology*. 45: 903-912.
- Zhang, W., Hoskeney, R.C. y Faubion, J.M. 1998. Capillary rheometry of corn endosperm: Glass transition, flow properties and melting of starch. *Cereal chemistry*. 75: 863-867.
- Zobel, H.F. 1988. Molecules to granules, a comprehensive starch review. *Starch/Starke*. 40: 44-50.