

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

**Estabilidad Congelación/Descongelación y Análisis de Textura de
Mezclas de Almidones Andinos**

Carolina Andino

Tesis de grado presentada como requisito para la obtención del título de Ingeniería de
Alimentos

Diciembre, 2008

Universidad San Francisco de Quito
Colegio de Agricultura, Alimentos y Nutrición
HOJA DE APROBACION DE TESIS
Estabilidad Congelación/Descongelación y Análisis de Textura de Mezclas
de Geles de Almidones Andinos
Carolina Andino

Miguel Vasconez, MSc.
Director de Tesis y
Miembro del Comité de Tesis

Lucía Ramirez, PhD.
Miembro del Comité de Tesis

Javier Garrido, MSc.
Miembro del Comité de Tesis

Stalin Santacruz, PhD.
Miembro del Comité de Tesis

Mike Koziol, PhD.
Decano del Colegio de Agricultura, Alimentos y Nutrición

Quito, Diciembre del 2008

©Derechos de Autor
Carolina Andino Ortiz
2008

A mis padres:

Gracias por el apoyo y ejemplo que cada segundo de mi vida me han brindado.

Por sus cuidados, amor y comprensión.

Por sus sabios consejos que me orientaron por el camino de la vida.

Pero gracias principalmente por tener en ustedes a mis mejores amigos.

Por ello mi eterno y sincero agradecimiento.

Carolina

Agradecimientos

Esta investigación no hubiera sido posible sin la ayuda de muchas personas. Muchas gracias a todos los profesores que forman parte del Colegio de Agricultura, Alimentos y Nutrición de la Universidad San Francisco de Quito, en especial a Miguel Vásquez, mi director de tesis y a Lucía Ramírez, quienes me guiaron durante todo este proceso y dedicaron parte de su tiempo a responder el largo y complicado cuestionario compartiendo sus experiencias personales y sus pensamientos sobre el tema relacionado a esta investigación.

Agradezco a mis padres y a mi hermano por el soporte incondicional y por estar siempre ahí para mí. Estoy segura que sin la ayuda de estas personas durante todo el proceso, esta investigación no hubiera sido posible realizarse.

Resumen

Los almidones extraídos de raíces y tubérculos Andinos se han convertido en productos de suma importancia para la industria de alimentos. El objetivo de la presente investigación fue el de estudiar la estabilidad congelación/descongelación para cuatro muestras de geles de almidón nativo: Quinoa (*Chenopodium quinoa*), Achira (*Canna edulis*), Zanahoria Blanca (*Arracacha zanthoriza*) y Papa (*Solanum tuberosum*) (cada mezcla de 3 almidones: Quinoa/Achira/Papa (Q/A/P); Zanahoria/Achira Papa (Z/A/P); Zanahoria/Quinoa/Achira (Z/Q/A) y Zanahoria/Quinoa/Papa (Z/Q/P)). Las muestras preparadas y sometidas a calentamiento para luego proceder a su congelación. Se realizaron 5 ciclos de estudio a día seguido y cada tres días en donde se midió el porcentaje de sinéresis. Se determinaron propiedades de textura como adhesividad y dureza de las mismas muestras, observándose diferentes comportamientos entre estas.

La muestra Q/A/P fue la que tuvo mejor estabilidad a procesos de congelación/descongelación cuando fue sometida a ciclos de día seguido. La muestra Z/Q/P en los 5 ciclos de 3 días cada uno, fue la que obtuvo mejor estabilidad congelación/descongelación. Con respecto al análisis de textura la muestra, Q/A/P fue la que obtuvo mayor dureza y adhesividad. El comportamiento de cada una de las muestras dependió del tipo de almidón nativo, existiendo relación entre el porcentaje de sinéresis y el comportamiento reológico del gel.

Abstract

Starches extracted from Andean roots and tubers had become products of utmost importance in food industry. The objective of this research was to study freeze/thaw stability of four samples of native starch gels: Quinoa (*Chenopodium quinoa*), Achira (*Canna edulis*), zanahoria (*Arracacha xanthorrhiza*) and Potato (*Solanum tuberosum*) (each one of 3 starch mixture: Quinoa / Achira / Potato (Q / A / P), zanahoria / Achira/Papa (Z/A/P), Zanahoria / Quinoa / Achira (Z / Q / A) and Zanahoria / Quinoa / Papa (Z / Q / P)). Each sample were submitted to heating to subsequent freezing. 5 cycles were performed (1 day equivalent to 1 cycle and 3 days equivalent to 1 cycle) where the rate of syneresis was measured. Texture properties were indentified as adhesiveness and hardness of the same samples. Sample Q/A/P was the one that showed better freeze/thaw stability when submitted to 1 day cycles, sample Z/Q/P has lower rate of syneresis to 3 days cycles. Regarding on the texture analysis, sample Q/A/P had the highest hardness and adhesiveness rates. The behavior of each sample depended on the type of native starch, a relationship between the percentage of syneresis and rheological behavior of the gel.

Tabla de Contenido

| | Página |
|--------------------------------|---------------|
| Lista de Figuras----- | ix |
| Lista de Tablas----- | x |
| 1. Introducción----- | 1 |
| 2. Objetivo e Hipótesis----- | 9 |
| 3. Materiales y Métodos----- | 10 |
| 4. Resultados y Discusión----- | 14 |
| 5. Conclusiones----- | 31 |
| 6. Referencias----- | 33 |
| 7. Anexos----- | 37 |

Lista de Figuras

| | Página |
|---|---------------|
| Figura 1: Comportamiento de Muestras en los 5 Ciclos de Estudio----- | 16 |
| Figura 2: Comportamiento de Muestras Actuales con Muestras de un Estudio Anterior- | 18 |
| Figura 3: Gráfico de Interacción de Sinéresis con Ciclo y Muestra (Cada 1 día) ----- | 19 |
| Figura 4: Comportamiento de Muestras en los 5 Ciclos (Cada 3 días) ----- | 22 |
| Figura 5: Gráfico de Interacción de Ciclo y Muestra para 5 Ciclos (3 Días) ----- | 25 |
| Figura 6: Comportamiento de Muestras para Dureza----- | 28 |
| Figura 7: Comportamiento de Muestras para Adhesividad----- | 30 |

Lista de Tablas

| | Página |
|---|---------------|
| Tabla 1: Siglas de las Mezclas de Almidón Utilizados----- | 11 |
| Tabla 2: Resumen de los Ciclos Congelación/Descongelación----- | 13 |
| Tabla 3: Análisis de Varianza (ANOVA) para el Porcentaje de Sinéresis----- | 15 |
| Tabla 4: Porcentaje de Sinéresis de las Muestras en los 5 Ciclos (día seguido) ----- | 17 |
| Tabla 5: Resumen de Análisis de Varianza (ANOVA) de la Sinéresis para las Muestras Analizadas cada 3 Días ----- | 20 |
| Tabla 6: Porcentaje de Sinéresis de las Muestras en los 5 Ciclos (cada 3 días) ----- | 22 |
| Tabla 7: Resumen del Análisis de Varianza de Dureza en Análisis de Textura----- | 27 |
| Tabla 8: Dureza para Muestras en Análisis de Textura----- | 27 |
| Tabla 9: Resumen de Análisis de Varianza (ANOVA) de Adhesividad en Análisis de Textura----- | 29 |
| Tabla 10: Adhesividad de las Muestras en Análisis de Textura----- | 29 |

1. Introducción

El almidón es uno de los componentes más abundantes y de más amplia distribución en los productos alimenticios. Los cultivos de almidón nativo, son considerados verdaderos tesoros de la naturaleza. Debido a las lluvias y al clima característico de la región, su crecimiento es abundante en casi toda la región Andina; por lo que forma parte de la alimentación de cientos de personas (1). En términos taxonómicos y de adaptación ecológica, la diversidad de los tubérculos y raíces que existe en los Andes no existe en ningún otro lugar del mundo (2).

Los almidones andinos, en su mayoría, son utilizados como ingredientes principales en la producción de alimentos, mas no como aditivos, ya que sirven de base para la elaboración de los mismos (2). Entre toda esta diversidad, el almidón de quinua, achira, zanahoria blanca y papa, es considerado un producto de suma importancia para distintas industrias, entre ellas la industria alimentaria.

1.2 Química del Almidón

El almidón es un polisacárido compuesto básicamente por glucosa y al mismo tiempo, es considerado como un conjunto de características funcionales, apropiadas para una determinada aplicación (3).

El almidón es un polímero de glucosa que está compuesto por dos moléculas, mejor conocidas como amilosa y amilopectina y cada una de ellas cumple una función única en el almidón original y en sus derivados (3). Las dos son largas cadenas de glucosa unidas por enlaces glucosídicos α - 1,4 (4). A diferencia de la amilopectina que tiene estructura ramificada, la amilosa es de estructura lineal y comprende alrededor del 20 al 30 % del gránulo. En cambio, la estructura ramificada de la amilopectina la hace menos soluble en agua. La amilopectina

cuenta con 15 a 30 unidades de glucosa en donde hay una ramificación unida a la cadena principal por una unión glucosídica α - 1,6 (5).

El proceso de cristalización de los almidones es denominado como de tipo A (cereales), de tipo B (tubérculos) y de tipo C (legumbres y una mezcla de los tipos A y B). Finalmente, los complejos de amilasa junto con los lípidos forman una estructura que se conoce como tipo V (4). Durante el procesado, el almidón se transforma a niveles molecular, cristalino y granular. Generalmente, en la mayoría de almidones, los primeros gránulos de almidón se gelatinizan a temperaturas de aproximadamente 60 °C pero también en algunos casos la temperatura inicial de gelatinización puede ser de 70 °C (4).

1.3 Materia Prima

La quinua (*Chenopodium quinoa*), un pseudocereal originario de Sur América y que ha sido cultivado desde hace siglos. El almidón comprende alrededor del 60 % de la semilla de quinua y los gránulos de este tienen un diámetro de 1.5 a 2 μ m. Su temperatura de gelatinización está entre los 65 °C y 67 °C (6-7). El porcentaje de amilosa es de aproximadamente 20 % y se ha comprobado que existe una diferencia en el contenido de la misma, dependiendo del tipo de cultivo de donde proviene la semilla. Por otro lado, el contenido de amilosa afecta también a las propiedades funcionales y fisicoquímicas del almidón, incluyendo, la gelatinización, retrogradación e hinchazón del mismo (3).

La achira (*Canna edulis*) es de origen sudamericano y es cultivada en su mayoría en el Perú siendo éste el país de mayor producción de achira desde hace muchos años atrás, siguiendo su alta producción en Ecuador y Bolivia. El almidón de achira es extraído de los tubérculos de las plantaciones de achira, generalmente en las zonas de economía campesina. Contiene gran variedad de minerales como fósforo, sodio, potasio, hierro y calcio (8), siendo los tres

primeros los que predominan en su composición. Los gránulos del almidón de achira son los más grandes con respecto a su diámetro (30 a 100 μm), por lo que es mucho más tolerable a altas temperaturas como la temperatura de esterilización (1,9). Tiene mejores propiedades fisicoquímicas y es mucho más resistente a procesos fuertes como los procesos industriales (9). La absorción del agua, el poder de hinchamiento y la solubilidad, indican que las fuerzas de unión son relativamente débiles en los gránulos de su almidón (8). En consecuencia, el almidón de achira tiene temperaturas de gelatinización que están entre los 64 °C y 72 °C y al mismo tiempo, desarrolla una buena viscosidad durante el calentamiento (8). Su contenido de amilosa está entre 31 y 38 %.

La zanahoria blanca (*Arracacia xanthorrhiza*) es considerada un cultivo prometedor de entre las nueve especies de tubérculos y raíces andinas. Estas especies son las siguientes: achira (*Canna edullis*), la ahípa (*Pachyrhizus ahípa*), la zanahoria blanca (*Arracacia xanthorrhiza*), la maca (*Lepidium meyenii*), la mashua o el isaño (*Tropaelum tuberosum*), la mauka (*Mirabilis expansa*), la oca (*Oxalis tuberosa*), el ulluco (*Ullucus tuberosus*), y el yacón (*Smallanthus sonchifolius*) (2).

No solamente cuenta con varios usos culinarios, sino que también es libre de cualquier sustancia indeseable que limita la aceptabilidad de otros tubérculos como son: Oca (oxalatos), Ulluco (mucílagos), Mashua (isotiocianatos) y Mauka (astringentes) (2). Es un alimento rico en almidón, por lo que su utilización está íntimamente relacionada con el alto contenido del mismo. El almidón de zanahoria blanca, tienen un color blanco, claro y sus gránulos son muy pequeños (5 a 27 μm) en comparación a los de otros tubérculos y raíces (2, 10). Su contenido de amilosa se encuentra entre el 18.5 % y el 82 % corresponde a amilopectina. La temperatura de gelatinización empieza a los 49 °C y termina a los 65 °C aproximadamente (11). Esta

temperatura es menor que la que se da en otros almidones, reflejando una baja estabilidad y baja energía de red de su estructura cristalina (11). Cuenta con una característica bastante peculiar, ya que su porcentaje de sinéresis^{*1} es relativamente alto.

La papa (*Solanum tuberosum*) es originaria de los Andes y se ha convertido en un tubérculo de consumo masivo hoy en día. Al almidón de papa se le ha atribuido múltiples usos, varios de ellos en la industria de alimentos (12). El tamaño de gránulo va desde los 5 a 100 µm. Mediante diferentes estudios, se ha comprobado que el almidón de papa tiene estructuras cristalinas de tipo B (redes hexagonales), las mismas que se encuentran empaquetadas en hélices dobles y también combinadas con moléculas de agua (12). Su contenido de amilosa varía entre el 18 % y 23 % y tiene temperaturas de gelatinización entre los 58 y 67 °C.

Las propiedades físicas y químicas del almidón de papa van a depender de los factores moleculares y estructurales del gránulo de almidón (13). Por otro lado, tanto la composición morfológica como molecular del gránulo, varía según el genotipo. A diferencia del almidón de maíz y de trigo que contiene cierta cantidad de lípidos (13), el almidón de papa no presenta esta característica por lo que sus fosfatos se encuentran unidos covalentemente a los residuos de glucosa en las moléculas de amilopectina del gránulo (13).

1.4 Almidón Modificado

Generalmente, un almidón modificado es considerado aquel que ha sufrido alguna alteración en una de sus características originales por diferentes tratamientos, bajo ciertas prácticas de manufactura (14). La modificación de un almidón involucra su estructura granular y molecular. El orden cristalino de la estructura puede ser interrumpido por tratamientos físicos

*Exudación de líquido de un gel de almidón. Muchas veces se relaciona con ciclos de congelación/descongelación.

como cocción o secado (pre gelatinización). Por otra parte, las uniones de las unidades de α -D- anhidroglucosa, pueden romperse con facilidad mediante una hidrólisis ácida, oxidación o un tratamiento excesivo de calor (degradación) (14). Se puede decir que la susceptibilidad de la amilosa y amilopectina a ciertas enzimas, da como resultado diferentes productos como la glucosa, maltosa o maltodextrina, dependiendo de las condiciones (14).

De acuerdo a muchos de los métodos, el almidón modificado, cuenta con gránulos enteros, conservando la apariencia del almidón original (14). Un almidón modificado no ha sido alterado genéticamente (cambios en el ADN), pero si ha recibido cambios físicos y químicos para cualquiera que sea su uso. La alteración en las diferentes propiedades fisicoquímicas de los almidones va a depender del tipo de modificación y del grado de sustitución (15) y muchas de las veces, un almidón es mucho más sensible a la modificación dependiendo del tamaño del gránulo, estructura y origen botánico (15). El modificar cualquier almidón, trae como consecuencia cambios en los diferentes niveles organizacionales del gránulo (granular, molecular y cristalino), aunque el diseño del gránulo del almidón no es comprendido en su totalidad. Por tal razón, la modificación a nivel industrial es la más empleada actualmente, ya que permite tener una certeza acerca del gránulo con el que se trabaja (15).

Por las diversas propiedades de los tubérculos y raíces andinas, el uso de almidón modificado está siendo reducido, con el propósito de utilizar a mayor escala el almidón nativo como su sustituto en diversos alimentos. Generalmente, la sinéresis se ve reducida con el uso de almidones modificados, sin embargo se ha detectado que no son cien por ciento naturales por lo que han sido reemplazados con almidones nativos (2). Esto, ha dado un valor más natural a la mayoría de los alimentos procesados (2). Por esta y otras razones, hay un gran interés en desarrollar nuevos productos y poco convencionales que tengan como una de sus materias

primas, almidones nativos. La mayor razón para empezar y fomentar aún más el uso de los almidones nativos viene más desde el punto de vista de consumir productos que sean más naturales y que contengan ingredientes menos procesados.

1.5 Estabilidad Congelación/Descongelación

La gelatinización, trata acerca de todos los arreglos que ocurren internamente cuando los gránulos de almidón son tratados por calor en el agua (16). Aparentemente, en los granos de almidón nativo no hay cambio alguno a temperatura ambiente, pero al incrementar la temperatura a 60 °C, existen ciertos cambios en la parte amorfa de la red molecular. Si la temperatura sigue subiendo, los enlaces de hidrógeno correspondientes a la región cristalina se rompen (16). En el momento en que la estructura granular completa ya se encuentra “perdida”, el agua entra más fácilmente si el calentamiento continúa, esto es lo que provoca el hinchamiento de los gránulos de almidón (16). Existe un rango de temperatura en el cual se produce el hinchamiento del gránulo y este va a variar de acuerdo al almidón con el que se esté trabajando. Por otra parte, con este proceso, se observa también una lixiviación de la amilosa a partir de los gránulos de almidón hinchado. Durante este proceso, la amilosa queda en dispersión coloidal y si la temperatura va aumentando, los gránulos implosionan en vez de estallar y así se va rompiendo en fragmentos de forma gradual (16).

La gelatinización del almidón depende en gran parte de la cantidad de agua disponible y para producir una buena gelatinización con almidones que contienen baja cantidad de agua, se requiere altos niveles de entalpia, mucho más altos que con los almidones con humedades altas (5).

Luego del proceso de gelatinización dentro del gránulo de almidón, las moléculas se organizan nuevamente, mientras van enfriándose en estructuras similares a las del gel. Todo esto,

cuando el almidón ha sido sometido a procesos de calentamiento en agua. La congelación de un gel de almidón, ocasiona la formación de cristales de hielo lo que ocasiona mayor concentración de almidón en la fase de descongelación (17, 18). Durante el almacenamiento en frío, la organización de las moléculas de almidón dan como resultado la exudación de agua o mejor conocido como sinéresis y esto produce cambios en las propiedades funcionales del mismo (17). Ocurre entonces una asociación de tipo cristalino de la amilosa, lo que se manifiesta con la pérdida de agua del gel. Aquí la amilosa sufre una retrogradación cuando el gel es sometido a procesos de congelación/descongelación (4). Conforme el agua se congela y se descongela, el agua que se forma por la fusión de los cristales no se reasocia con el almidón (4).

El proceso de retrogradación se refiere principalmente a los cambios que ocurren durante el proceso de enfriamiento y almacenamiento del almidón gelatinizado. Se dice que es la insolubilización espontánea de las moléculas, en especial de las de amilosa (5). Esto pasa ya que sus cadenas lineales son orientadas entre sí por puentes de hidrógeno por medio de sus varios hidroxilos. La retrogradación está relacionada directamente con el envejecimiento del pan. Las fracciones de amilosa o amilopectina que retrogradan, forman zonas con una organización cristalina muy rígida que requiere de una alta energía para que haya una ruptura (5). Después del enfriamiento, las porciones lineales de varias moléculas se colocan paralelamente debido a la formación de enlaces hidrógeno (5). Por esta razón las moléculas de agua se separan obligando a las moléculas de almidón a formar el gel, las moléculas se reordenan y se colocan paralelamente, el agua es expulsada fuera de la red (mejor conocido como sinéresis). Aquí se separa la fase sólida (cristales de amilosa y amilopectina) y la fase acuosa (agua líquida) (5). Generalmente, la estabilidad de un gel de almidón que ha sido

sometido a un proceso de congelación/descongelación, se ha evaluado de acuerdo a la cantidad de agua que es liberada del mismo luego de un proceso de centrifugación (18). Las condiciones de centrifugación que son aplicadas al gel de almidón, deben ser controladas cuidadosamente ya que la cantidad de agua liberada o el porcentaje de sinéresis depende de la fuerza aplicada durante este proceso (18).

1.6 Reología de Geles de Almidón

La mayoría de las veces, durante el proceso de gelatinización, los gránulos de almidón sufren un proceso de hinchazón con respecto a su tamaño inicial (19). Simultáneamente, cierta cantidad de amilosa, se desprende desde el interior del gránulo, dando a lugar una red tridimensional dentro del mismo. La hinchazón del gránulo de almidón depende, en la mayoría de las veces, del contenido de amilopectina. Por otra parte, la amilosa cumple dos papeles importantes: dilución e inhibición de la hinchazón del gránulo en el almidón (19).

El almidón muestra una viscosidad cuando se incrementa la temperatura en el momento de gelatinización. Cuando éste llega a su calentamiento, los gránulos crudos se gelatinizan, la viscosidad y adhesividad de la pasta se incrementa dramáticamente (19,20).

2. Objetivo e Hipótesis

El objetivo de la presente investigación, es el de estudiar la estabilidad congelación/descongelación y medir valores de dureza y adhesividad de diferentes mezclas de geles de almidón provenientes de raíces y tubérculos andinos.

2.1. Hipótesis

Los almidones de quinua, achira, zanahoria blanca y papa tienen menor porcentaje de sinéresis cuando se realizan mezclas entre ellos que cuando se encuentran solos y sus atributos de dureza y adhesividad se ven incrementados.

3. Materiales

Para las dos partes de la investigación se utilizó como materia prima variedades de almidón nativo de quinua (*Chenopodium quinoa*), achira (*Canna edulis*), zanahoria blanca (*Arracacha xanthorrhiza*) y papa (*Solanum tuberosum*) extraídos de raíces y tubérculos andinos.

3.1. Prueba Congelación/Descongelación

Para la preparación de los geles, se utilizó el baño de un Rotavapor Büchi Heating Bath B-490 (Büchi Labortechnik AG, Suiza), una centrífuga Centra GP8 (Thermo Fisher Scientific, USA) con un rotor 218A y 60 tubos con tapa Nalgene Centrifuge Ware (Oak Ridge Centrifuge Tubes, USA) de policarbonato con una capacidad de 16 mL y resistentes a temperaturas de hasta 135 °C (Nalgene Guidelines for Use).

3.2. Prueba de Análisis de Textura

Las muestras de geles fueron preparadas en frascos cilíndricos de vidrio con tapa metálica de un volumen de 250 mL y utilizando el baño del Rotavapor Büchi Heating Bath B-490 (Büchi Labortechnik AG, Suiza). El equipo que se utilizó para el análisis de textura fue el texturómetro TA-TX2 (SMS Stable Micro Systems, Godalming, Inglaterra). Este equipo funciona conjuntamente con el software para el análisis de datos Texture Expert.

4. Métodos

4.1. Preparación de las Mezclas

Se realizaron un total de 4 mezclas de 3 almidones al 33%. Ya que cada almidón tiene diferentes sustancias en su composición, el 33% se refiere a que fue en base al contenido solamente de almidón de cada uno de los almidones puros (Anexo 1). Las mezclas fueron hechas por triplicado.

La Tabla 1 presenta los diferentes tipos de muestras y su respectiva nomenclatura (SIGLAS).

Tabla 1: Siglas de las Mezclas de Almidón Utilizados

| Siglas | Mezcla de Almidón |
|---------------|--------------------------|
| Q/A/P | Quinoa/Achira/Papa |
| Z/A/P | Zanahoria/Achira/Papa |
| Z/Q/A | Zanahoria/Quinoa/Achira |
| Z/Q/P | Zanahoria/Quinoa/Papa |

4.2. Prueba Congelación/Descongelación

La preparación de muestras fue hecha en los tubos de centrífuga de policarbonato, los mismos que fueron pesados vacíos con la tapa (P1). Se prepararon suspensiones al 10% en base al contenido de almidón de cada una de las mezclas preparadas anteriormente, empleando la misma metodología que se utilizó para la obtención de las mezclas a partir de los almidones puros (Anexo 1). Una vez pesadas las mezclas, se colocó un volumen de agua destilada, el mismo que fue ajustado a los 10g, dependiendo del contenido de muestra que se pesó. Se mezcló muy bien de forma manual cada uno de los tubos para que haya una completa distribución del almidón en la suspensión y de ésta forma, evitar aglomeraciones en el fondo del tubo. Las muestras fueron calentadas en el baño del Rotavapor Büchi Heating Bath B-490 (Büchi Labortechnik AG, Suiza) a 89 °C agitándose manualmente 5 veces cada minuto hasta llegar a su gelatinización. Una vez gelatinizadas las muestras, fueron dejadas en reposo por 40 minutos a una temperatura de 89 °C con el fin de que las partículas de almidón se disuelvan en mejor forma. Después de este tiempo, se retiraron los tubos del baño y fueron enfriados por 25 minutos a temperatura ambiente, sin tapa con el propósito de que el agua, producto de la

condensación no se confunda con el agua obtenida de la sinéresis de la muestra. Pasado los 25 minutos, los tubos fueron tapados, cada uno con sus respectivas tapas y a continuación pesados (P2) para posteriormente congelarlos a una temperatura de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 18 horas.

Después de este tiempo, los tubos fueron retirados del congelador y descongelados a temperatura ambiente (aproximadamente $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) por 6 horas. Al finalizar este tiempo, los tubos que pertenecían al ciclo correspondiente a ese día (ciclo 1), fueron centrifugados ($2510 \times g$) por 15 minutos. Los tubos de los ciclos posteriores (2, 3, 4 y 5) fueron colocados nuevamente en el congelador para repetir el proceso de congelación/descongelación descrito anteriormente. Después de centrifugar los tubos del ciclo 1, se invirtieron destapados durante 15 minutos sobre un papel toalla para eliminar toda el agua, producto de la sinéresis de las muestras, evitando perder el gel. A continuación, se pesaron los tubos de ese ciclo con sus respectivas tapas (P3). El proceso de congelación/descongelación fue realizado durante 5 ciclos correspondientes a cada día de estudio y a cada tres días de estudio. Primero se realizó el proceso de congelación/descongelación retirando los tubos de congelación y sometiéndoles a centrifugación cada día y luego se repitió el mismo proceso pero los tubos fueron descongelados y centrifugados cada 3 días, siendo en este último caso el tiempo de congelación de 66 horas. El porcentaje de sinéresis fue calculado utilizando la Ecuación # 1

Ecuación # 1

$$\% \text{ Sinéresis} = \frac{\left(\text{Peso del tubo con agua} \right) - \left(\text{Peso del tubo sin agua} \right)}{\left(\text{Peso del tubo con agua} \right) - \left(\text{Peso del tubo vacío} \right)} \times 100 = \frac{P2 - P3}{P2 - P1} \times 100$$

En la Tabla 2 se detalla los ciclos de congelación/descongelación utilizados en la presente investigación.

Tabla 2: Resumen de los Ciclos Congelación/Descongelación

| Ciclos | Congelación | Descongelación | Centrifugación |
|--------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| Cada Día | *0 horas | 18 horas | 24 horas |
| Cada 3 Días | *0 horas | 60 horas | 66 horas |

*Corresponde al tiempo inicial de congelación, del cual se parte para todo el proceso.

4.3. Prueba de Análisis de Textura

Las muestras fueron analizadas por triplicado. La preparación fue hecha en frascos de vidrio de 250 mL colocando 67 mL de una suspensión de almidón en agua al 10 %. Los pesos añadidos de cada muestra fueron corregidos según la humedad y el contenido de almidón de la muestra (Anexo 2) y calentados en el baño del Rotavapor a 89 °C (usado también para la prueba de congelación/descongelación). Durante este tiempo, los frascos fueron agitados manualmente 5 veces cada minuto para asegurar una buena formación del gel y evitar aglomeraciones del mismo hasta su gelatinización. Una vez gelatinizadas las muestras, permanecieron en el baño de Rotavapor durante 40 minutos igualmente a 89 °C, para homogenizar completamente las partículas de almidón. Después de este tiempo, se retiró las muestras del baño y fueron enfriadas a temperatura ambiente por 18 horas sin tapa, para evitar condensación de agua.

A continuación, se analizaron las muestras en el texturómetro TA-XT2i mediante el método de Análisis de Perfil de Textura. Para éstas pruebas, se usaron accesorios, propios del texturómetro; una sonda cilíndrica metálica P/6 de 6 mm de diámetro, para obtener una penetración del 66 % en la muestra. Al mismo tiempo, se usó una celda de 5kg. Las velocidades de penetración con las que se trabajó fueron las siguientes: pre ensayo 1 mm/s, la de ensayo 1 mm/s y la de post ensayo 1 mm/s.

3.3 Análisis Estadístico

Las muestras fueron dispuestas en el delineamiento enteramente al azar con un arreglo factorial 4 x 5 correspondiente a 4 muestras y 5 ciclos con 3 repeticiones. Para la comprobación de la Normalidad de los Datos se hizo un Test de Normalidad. Los datos fueron interpretados mediante un análisis de Varianza (ANOVA) en cada uno de los dos experimentos (muestras de los 5 ciclos a día seguido, muestras de los 5 ciclos cada 3 días y determinación de adhesividad y dureza). Finalmente, se hizo una comparación de medias mediante un Test de Tukey. Tanto para estabilidad congelación/descongelación como para análisis de textura fue utilizado el programa Minitab Versión 13.1.

5. Resultados y Discusión

5.1 Estabilidad Congelación/Descongelación

Se estudiaron dos factores, el tipo de muestra y el ciclo de estudio de congelación/descongelación. Por otra parte, se analizó la interacción de los dos factores (muestra*ciclo). Adicionalmente, se obtuvo un valor de error lo que indicó que la parte experimental de esta investigación fue realizada de manera satisfactoria y que los pequeños errores experimentales que pudieron haber, no afectaron de gran manera al resultado final.

La tabla 3 muestra el resumen del análisis de varianza (ANOVA) para el porcentaje de sinéresis de las muestras en los 5 ciclos.

Tabla 3: Análisis de Varianza (ANOVA) para el Porcentaje de Sinéresis

| Factor Estudiado | Seq SS | Valor F | Valor P |
|-------------------------|---------------|----------------|----------------|
| Muestra | 556.86 | *42.94 | <0.05 |
| Ciclo | 1646.66 | *95.23 | <0.05 |
| Muestra*Ciclo | 1057.68 | *20.39 | <0.05 |
| Error | 172.91 | | |

* Significativo al 5 % de probabilidad para la prueba F

En el estudio de las muestras de almidón analizadas en los cinco ciclos (cada día) se observaron valores de P menores a 0.05, por lo tanto los factores muestra, ciclo y muestra*ciclo tuvieron un efecto significativo sobre el porcentaje de sinéresis. Como resultado se tiene que el ciclo fue el factor de mayor influencia sobre el porcentaje de sinéresis dentro de este estudio, como se puede observar en el Anexo 3. Esto difiere de los resultados obtenidos en un estudio previo realizado con la Escuela Politécnica Nacional (21) (estudio de mezclas de 2 almidones y de almidones puros), en donde la muestra fue el factor independiente de mayor influencia en el estudio.

Una investigación anterior (22), comprobó que el porcentaje de sinéresis fue mucho menor conforme fueron avanzando los ciclos de estudio. Cuando un gel de almidón se congela, se da una separación de fases, dando como resultado la formación de cristales de hielo (18). En la descongelación, el gel de almidón seguirá compuesto de una fase acuosa, tanto rica como deficiente de almidón (18). La separación de fases se incrementará con el aumento de ciclos de congelación/descongelación debido a la retrogradación de la amilopectina en la fase rica de almidón (18). Esto se debe a que las cadenas de amilopectina se van cerrando conforme va pasando el tiempo, lo que impide que haya salida de agua, algo que no sucede al inicio del estudio. La disminución de sinéresis se puede relacionar con el incremento en la rigidez y elasticidad de los geles debido al aumento de la formación de redes esponjosas (18). Así en

otro estudio (23) se midió el carácter sólido de almidones nativos (*Arracacha xanthorrhiza* y *Canna edulis*) a temperaturas de congelación (-20°C). Observándose, durante los primeros días un aumento en G' (en donde se establece que G' es el carácter sólido), bastante significativo, mientras que en los días seguidos no existe incremento, siendo éste casi constante (23).

Esta comparación se la puede realizar con lo mencionado anteriormente sobre el estudio de las mezclas de almidones (23); que en los primeros ciclos existe mayor sinéresis debido a la retrogradación de la amilosa y a su reintegración durante el enfriamiento por lo que se concluye que mientras mayor sea G' , se obtendrá un gel más rígido y sólido, o sea un gel con menor cantidad de agua (23).

El comportamiento de las muestras en los 5 ciclos de estudio es presentado en la Figura 1.

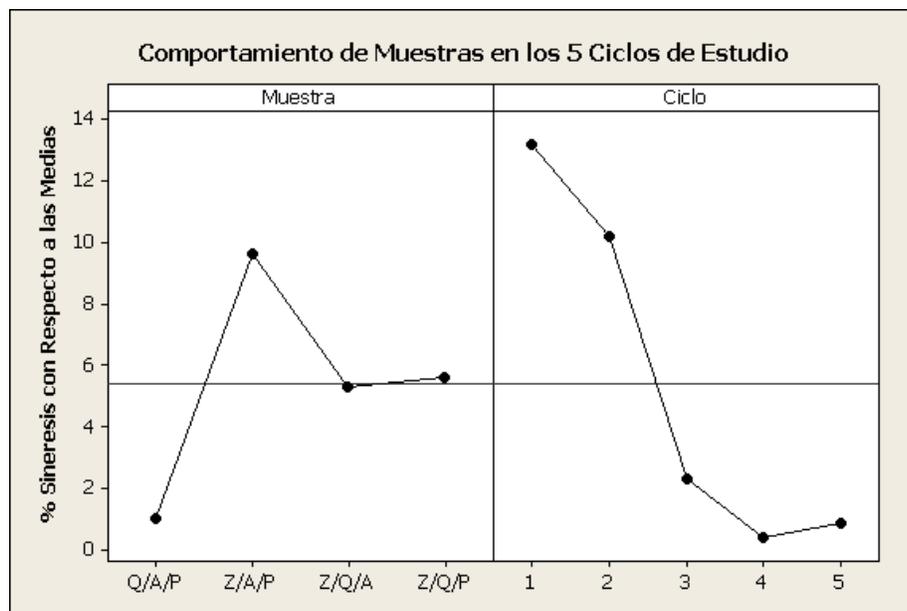


Figura 1: Comportamiento de Muestras en los 5 Ciclos de Estudio

Se observa que las muestras que contenían almidón de zanahoria dentro de sus mezclas fueron las que mostraron porcentajes de sinéresis mucho más altos. Esto indica que la única muestra

que dio menor exudación de agua es la de Q/A/P en los ciclos 4 y 5. Por otro lado, las otras muestras Z/A/P, Z/Q/A y Z/Q/P, tuvieron porcentaje de exudación de agua mucho mayor que la muestra anterior (Q/A/P) en todos los ciclos de estudio. La segunda muestra (Z/A/P) se encontró por encima de la media con un porcentaje de sinéresis 9.63 % y las últimas dos (Z/Q/A y Z/Q/P), cercanas a la media (5.32 % y 5.59 % respectivamente).

Las muestra Z/A/P mostró ser diferente estadísticamente ($P < 0.05$) (Tabla 4).

Tabla 4: Porcentaje de Sinéresis de las Muestras en los 5 Ciclos (día seguido)

| Muestra | Porcentaje de Sinéresis |
|----------------|--------------------------------|
| Q/A/P | 1.027 a |
| Z/Q/A | 5.324 a |
| Z/Q/P | 5.593 a |
| Q/A/P | 9.638 b |

Medias seguidas de la misma letra no difieren entre si por el Test de Tukey al 5 % de probabilidad

Las muestras Q/A/P, Z/Q/A y Z/Q/P no fueron estadísticamente diferentes entre sí ($P > 0.05$), pero si presentaron una diferencia estadística con relación a la muestra Z/A/P ($P < 0.05$).

El comportamiento de cada uno de los almidones puros, de mezclas entre dos de ellos y de mezclas de tres almidones, se presenta en la Figura 2. De acuerdo al estudio realizado con la Escuela Politécnica Nacional (mezclas de dos almidones y de almidones puros) (21). Se midió la estabilidad congelación/descongelación de almidones nativos (quinua, achira, zanahoria blanca y papa), tanto puros como en mezclas de dos almidones. En la Figura 2 se comparan las muestras de dicho estudio (21) y las de la presente investigación.

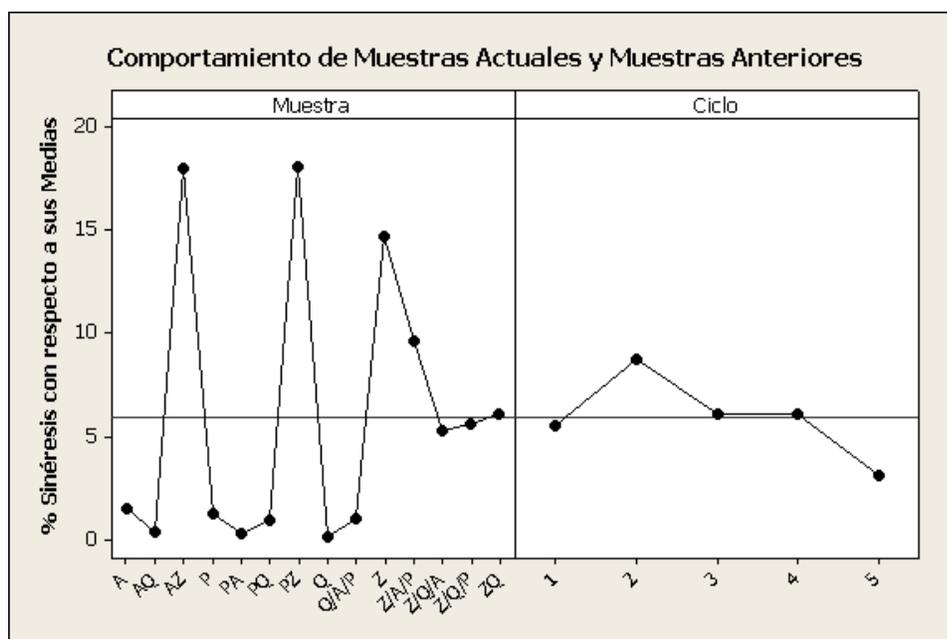


Figura 2: Comportamiento de Muestras Actuales Comparadas con Muestras de un Estudio Anterior (21)
 *A, AQ, AZ, P, PA, PQ, PZ, Q y Z: Muestras de Estudio con Escuela Politécnica Nacional (21)
 *Q/A/P, Z/A/P, Z/Q/P y Z/Q/A: Muestras de Estudio Actual

Se observó que el almidón de zanahoria fue el que mostró mayor porcentaje de sinéresis, tanto puro como en mezclas de dos almidones, pero al realizar mezclas de 3 almidones, en especial con el de quinua, achira y papa la sinéresis disminuyó notablemente; en este caso la hipótesis planteada al inicio de la investigación es cierta: para el caso del almidón de zanahoria la sinéresis disminuyó el momento de encontrarse en mezclas de 3 almidones.

Mediante un gráfico de interacción de factores que sirve para ver el comportamiento simultáneo de dos o más factores frente a una variable de respuesta, se presenta conjuntamente la interacción de los dos factores muestra y ciclo en función del porcentaje de sinéresis. Se comprueba lo analizado anteriormente, de que las muestras que contenían almidón de zanahoria y las que no tenían almidón de quinua en las mezclas, mostraron un alto porcentaje de sinéresis (Figura 3).

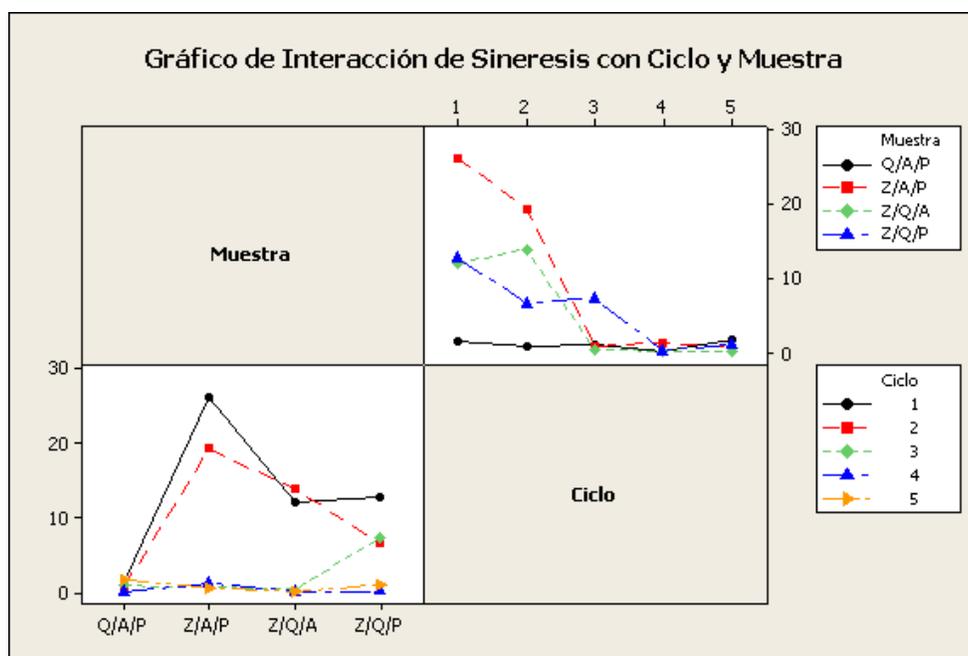


Figura 3: Gráfico de Interacción de Sinéresis con Ciclo y Muestra (Cada 1 día)

En este gráfico de interacción (Figura 3), se analizó el comportamiento de cada una de las muestras en cada uno de los ciclos con respecto al porcentaje de sinéresis. La muestra que tuvo mayor porcentaje de sinéresis en los ciclos 1 y 2 fue la muestra zanahoria/achira/papa (Z/A/P), seguida de zanahoria/quinua/achira (Z/Q/A). Todas las muestras que contenían almidón de zanahoria y en especial la que no contenía quinua en sus mezclas mostraron mayor sinéresis el momento de ser sometidas al proceso de centrifugación.. A partir del tercer ciclo, la exudación de agua baja notablemente, siendo ésta casi constante. Esto hace referencia a un artículo citado previamente (22). Aquí se comprobó que el porcentaje de sinéresis fue mucho menor conforme fueron avanzando los ciclos de estudio.

Ocurre algo similar con el comportamiento de los ciclos. El ciclo 1 fue el que presentó mayor porcentaje de sinéresis con casi todas las muestras a excepción de la muestra Q/A/P que es casi constante. En el ciclo 2 hubo una sinéresis alta en casi todas las muestras estudiadas (Z/A/P, Z/Q/A y Z/Q/P). De acuerdo a un estudio realizado sobre las propiedades fisicoquímicas y funcionales de la quinua, se ha demostrado que el almidón de quinua tiene un

comportamiento inusual al momento de ser sometido a ciclos de congelación/descongelación (24), es muy resistente a procesos de retrogradación y a muchas aplicaciones en comidas congeladas.

5.2 Estabilidad Congelación/Descongelación de las Muestras cada 3 Días

Se realizó un análisis con las mismas mezclas de almidón (Q/A/P, Z/Q/A, Z/A/P y Z/Q/P) pero en este caso éstas fueron retiradas cada 3 días de congelación. El propósito de hacer este análisis fue el de evaluar el comportamiento de los geles al ser sometidos a mayor tiempo de almacenamiento y poder comparar los resultados con los obtenidos en la primera parte de esta investigación, siguiendo el mismo tiempo de estudio.

En la Tabla 4 es presentado el resumen del análisis de varianza (ANOVA) de la sinéresis para las muestras sometidas a congelación/descongelación cada 3 días en los 5 ciclos.

Tabla 5: Resumen de Análisis de Varianza (ANOVA) de la Sinéresis para las Muestras Analizadas cada 3 Días

| Factor Estudiado | Seq SS | Valor F | Valor P |
|-------------------------|---------------|----------------|----------------|
| Muestra | 57.26 | *7.36 | < 0.05 |
| Ciclo | 3236.35 | *311.94 | < 0.05 |
| Muestra*Ciclo | 501.52 | *16.11 | < 0.05 |
| Error | 103.75 | | |

*Significativo al 5% de probabilidad para la prueba F

En la tabla 5, se observa que las muestras de almidón estudiadas en los ciclos de congelación/descongelación (cada 3 días), presentaron valores de P menores a 0.05. Al igual que en la primera parte de esta investigación, los factores muestra, ciclo y muestra*ciclo fueron significativos y causaron un impacto en el porcentaje de sinéresis. A diferencia de las muestras que fueron retiradas de congelación a las 18 horas (primera parte de la investigación), éstas muestras fueron retiradas cada tres días de congelación. El ciclo es la

variable independiente que más afectó al porcentaje de sinéresis, seguido de la interacción muestra*ciclo (Anexo 4), siendo el tiempo de congelación mucho mayor (66 horas), por lo que existió mayor retrogradación, lo que significa que se produjo menor expulsión de agua. El comportamiento químico dentro del gel es el siguiente: se cierran las moléculas de amilopectina y esto ocasiona que se expulsen las moléculas de agua (23). Conforme va pasando el tiempo estas moléculas se encontrarán cerradas por completo, lo que ocasionará que no haya más expulsión de agua. El tiempo de almacenamiento fue más largo que en los ciclos de 1 día, las moléculas no se cierran todas al mismo tiempo, por lo que siempre habrá una cantidad de agua liberada del gel. Un estudio reológico (23) en donde se midió el carácter sólido de geles de *Arracacha* y *Canna edulis* concluyó que con un gel más duro, se obtiene un gel de una textura mucho más sólida y más fuerte.

En el estudio realizado conjuntamente con la Escuela Politécnica Nacional, en donde se estudiaron almidones puros y mezclas de dos almidones (21) no se realizaron 5 ciclos de 3 días cada uno de los ciclos, por lo que no se pudo establecer una comparación.

En la Figura 4 se presenta el comportamiento de las mezclas en los cinco ciclos (cada 3 días), observándose que el porcentaje de sinéresis fue mucho mayor de lo que fue en el estudio que se hizo a día seguido, tanto en el factor ciclo como en el factor muestra, siendo este porcentaje mayor solamente en los primeros ciclos de estudio.

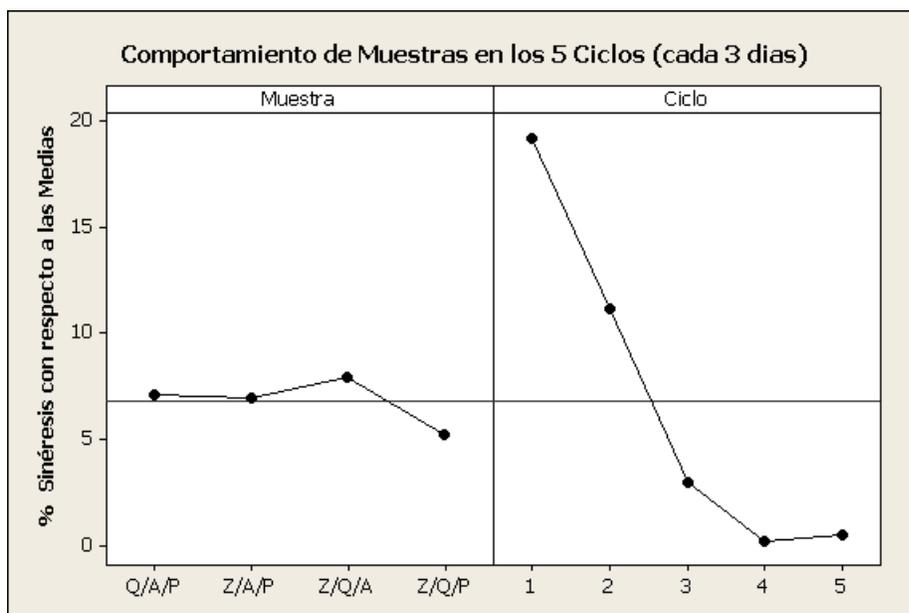


Figura 4: Comportamiento de Muestras en los 5 Ciclos (cada 3 días)

Al mantenerse las muestras de almidones (Q/A/P, Z/A/P, Z/Q/A y Z/Q/P) (Figura 4) por más tiempo en congelación, la retrogradación fue menor, lo que influyó a que haya menos cantidad de agua liberada del gel.

Todas las muestras de gels fueron estadísticamente iguales ($P > 0.05$) (Tabla 6).

Tabla 6: Porcentaje de Sinéresis de las Muestras en los 5 Ciclos (cada 3 días)

| Muestras | Porcentaje de Sinéresis en 5 Ciclos |
|--------------|-------------------------------------|
| Q/A/P | 7.075 a |
| Z/A/P | 6.931 a |
| Z/Q/A | 7.952 a |
| Z/Q/P | 5.252 a |

Medias seguidas por la misma letra no difieren entre si por el Test de Tukey al 5% de probabilidad

El único gel que tuvo un valor por encima de la media, fue el de Z/Q/A por ser un gel que retuvo menos agua que las otras muestras y al mismo tiempo, por contener en su mezcla dos almidones resistentes a procesos, como es el almidón de quinua y el almidón de achira. Se encontró por encima de la media con un valor de 7.95 %. A diferencia de la primera parte de este estudio (donde se midió estabilidad congelación/descongelación a día seguido), la muestra

Z/Q/P fue la que tuvo un menor porcentaje de sinéresis, encontrándose por debajo de la media (5.252 %).

Con respecto a los ciclos, el porcentaje de sinéresis fue más predominante en esta segunda parte de la investigación. Esto se puede dar por cambios dentro del gel. Como se menciona en un estudio realizado (18), el gel de almidón se vuelve más elástico y más rígido. Un aumento en la rigidez ocasiona que el gel sea más resistente a deformaciones ocasionadas por el proceso de centrifugación y le da una mayor habilidad de volver a su forma original después de ser centrifugado (18). En un proceso de congelación/descongelación la retrogradación de la amilosa y la retrogradación de la amilopectina es diferente. La amilosa se retrograda mucho más rápido que la amilopectina, ocasionando que en los primeros ciclos (1 y 2) haya mayor liberación de agua. La cantidad de agua va disminuyendo en los últimos ciclos, en este caso en los ciclos 4 y 5 por lo que la retrogradación de la amilosa fue menor al final del estudio de estabilidad congelación/descongelación.

La retrogradación de la amilopectina empezó a partir del tercer ciclo. Otro factor pudo ser la formación de cristales. De acuerdo a un estudio reológico del almidón de papa (24) durante el proceso de congelación, se forman cristales de hielo en toda la estructura del gel, los mismos que desaparecerán el momento de la descongelación. En el caso de esta investigación, los tubos que fueron correspondientes a los ciclos posteriores (2, 3, 4 y 5) y que fueron regresados a congelación, formaron cristales de hielo no necesariamente en los mismos sitios que se formaron los cristales anteriores. Esto provocó nuevos cristales y consecuentemente éstos dañaron y rompieron la estructura del gel, haciendo que éste vaya perdiendo menor cantidad de agua. Esto explica que en los últimos ciclos la cantidad de sinéresis haya sido muy baja.

Como se demuestra gráficamente en la Figura. 4, el primer ciclo fue el que presentó mayor cantidad de exudación de agua. En el segundo ciclo hubo una disminución de agua justo a la mitad del primer ciclo y finalmente en los últimos 3 ciclos ocurrió una disminución grande del porcentaje de sinéresis, teniendo el 4 y 5to ciclo cantidades casi constantes. Un estudio realizado sobre los cambios en las propiedades reológicas del almidón de papa (24), señala que los cristales de hielo dañan la estructura de las muestras que se encuentran en congelación, formándo grietas después de un tiempo de mantenerse en almacenamiento. Generalmente, esto ocasiona un daño en el gel, lo que hace que éste vaya perdiendo agua y en el momento de someterlo a procesos de centrifugación no exista sinéresis.

El comportamiento de las muestras usadas cada 3 días se analizó mediante un gráfico de interacción de factores, donde se evidenció la relevancia de la interacción muestra*ciclo frente al porcentaje de sinéresis para los 5 ciclos (Figura 5)

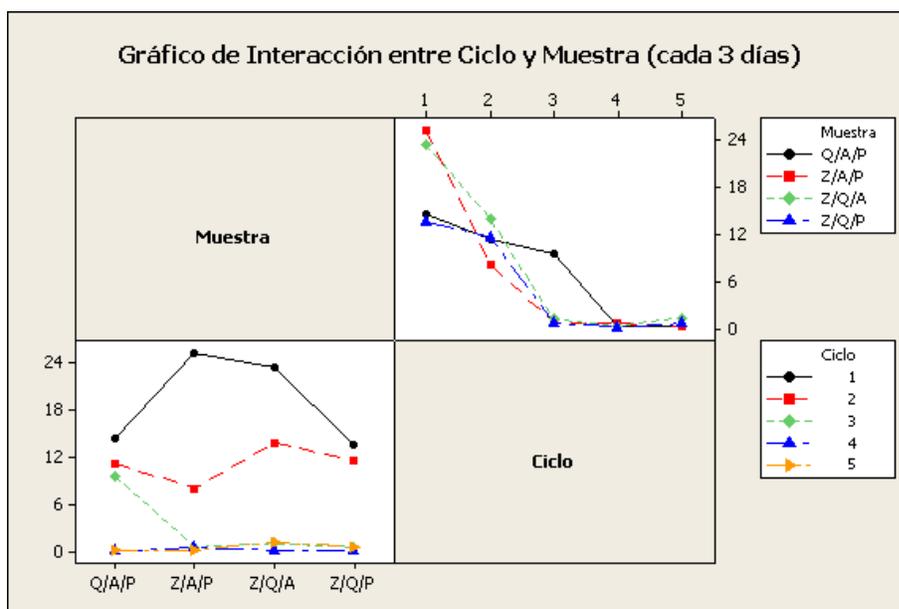


Figura 5: Gráfico de Interacción de Ciclo y Muestra para 5 Ciclos (3 días)

La muestra Z/A/P, tuvo mayor cantidad de agua exudada en el primer ciclo (Figura 5) y la muestra Z/Q/A, es la otra muestra que tuvo un porcentaje de sinéresis muy similar al de la muestra anterior (Z/A/P), siendo éste un poco más bajo en el ciclo 1 pero mayor en el ciclo 2. El porcentaje de sinéresis de la muestra Z/A/P fue considerable en el segundo ciclo comparándolo con los últimos 3 ciclos ya que disminuyó casi a 0 para el caso de las dos muestras analizadas hasta el momento (Z/Q/A y Z/A/P).

Para las otras dos muestras (Q/A/P y Z/Q/P) el comportamiento de exudación de agua es bastante similar. En el primero y segundo ciclo las dos muestras (Q/A/P y Z/Q/P) tuvieron menor porcentaje de sinéresis que las primeras dos muestras (Z/Q/A y Z/A/P) (Figura 5). En el tercer ciclo, la muestra Q/A/P, presentó una menor disminución en el porcentaje de sinéresis en comparación a las otras tres muestras (Z/Q/A, Z/Q/P y Z/A/P), ya que la exudación de agua para éstas fue casi 0.

El comportamiento de cada uno de los ciclos en el estudio de 5 ciclos cada 3 días se presenta en la Figura 5. El ciclo 1 es el que presentó mayor porcentaje de exudación de agua para las 4 muestras (Q/A/P, Z/A/P, Z/Q/A y Z/Q/P) (Figura 5). Se observó una pequeña variación entre

muestra pero casi todas se comportaron de manera similar. La muestra Z/A/P es la que tuvo un porcentaje de sinéresis alto ya que al no tener almidón de quinua y tener almidón de zanahoria blanca en la mezcla, la estabilidad de este gel fue bastante baja a procesos de congelación/descongelación. En el segundo ciclo, hubo una disminución en el porcentaje de sinéresis a aproximadamente la mitad del primer ciclo. En los 3 últimos ciclos el porcentaje fue bastante bajo para todas las muestras (Figura. 5) a excepción de Q/A/P. El porcentaje de sinéresis para la muestra Q/A/P bajo a partir del 4to ciclo, siendo casi constante hasta el 5to ciclo. Esta cantidad de agua liberada en los últimos ciclos de estudio se debe a que a mayor tiempo de almacenamiento, mayor retrogradación del almidón. Un estudio en donde se analizaron las propiedades reológicas del almidón de papa (14) sugiere que la retrogradación depende de la concentración y del tiempo. Cuando un gel de almidón se congela, existe formación de cristales lo que ocasiona una separación de fases. Las moléculas de almidón se verán asociadas más fuertemente para cada ciclo de congelación/descongelación lo que hace que haya un cambio en la estructura del mismo (14).

En resumen, comparando los resultados obtenidos del estudio de estabilidad congelación/descongelación de esta investigación, con los del trabajo de la Escuela Politécnica Nacional (de almidones puros y mezclas de dos) (21). Se observó que las muestras que contenían almidón de quinua tuvieron valores de sinéresis bastante bajos, lo mismo sucedió cuando éste almidón se encontró puro o en mezclas de dos almidones como con papa o achira; son valores bajos de sinéresis. Al encontrarse en mezcla de tres (Q/A/P) el porcentaje de sinéresis fue un poco mayor que cuando estos almidones estaban solos, lo que indica que fueron mezclas aditivas. Por otro lado, el almidón de zanahoria blanca, fue el almidón que mostró mayor cantidad de agua expulsada tanto al encontrarse puro como mezclado con otros

dos almidones, al encontrarse en mezclas de 3 almidones junto con almidones que tenían bajos porcentajes de sinéresis (papa y achira), ésta disminuyó.

5.3 Análisis de Textura

El resumen del análisis de varianza (ANOVA) del análisis de textura para el atributo de dureza es presentado en la Tabla 7. Se observa que la muestra fue un factor estadísticamente significativo frente a la dureza ($p < 0.05$)

Tabla 7: Resumen del Análisis de Varianza (ANOVA) de Dureza en Análisis de Textura

| Factor | SS | MS | F | P |
|----------------|--------------|-----------|----------|----------|
| Muestra | 49439.4 | 16479.8 | *242.38 | 0.000 |
| Error | 475.9 | 68 | | |

*Significativo al 5% de probabilidad

La muestra Q/A/P fue estadísticamente diferente ($P < 0.05$) a las otras tres muestras, además se presenta la mayor dureza. Las otras 3 muestras (Z/Q/A, Z/A/P y Z/Q/P) no presentaron diferencia significativa entre sus durezas, lo que indicó que para aplicación en alimentos se podría utilizar cualquiera de ellas ($P > 0.05$) (Tabla 8) siendo la muestra Z/Q/A la que presentó menor dureza entre las 4 muestras.

Tabla 8: Dureza para Muestras en Análisis de Textura

| Muestras | Dureza en Análisis de Textura |
|-----------------|--------------------------------------|
| Z/Q/A | 51.67 a |
| Z/A/P | 54.03 a |
| Z/Q/P | 65.27 a |
| Q/A/P | 230.25 b |

Medias seguidas por la misma letra no difieren entre si por el Test de Tukey al 5% de probabilidad

En la Figura 6 se muestra el gráfico de cómo se comportan las mezclas de geles de almidón con respecto a la dureza.

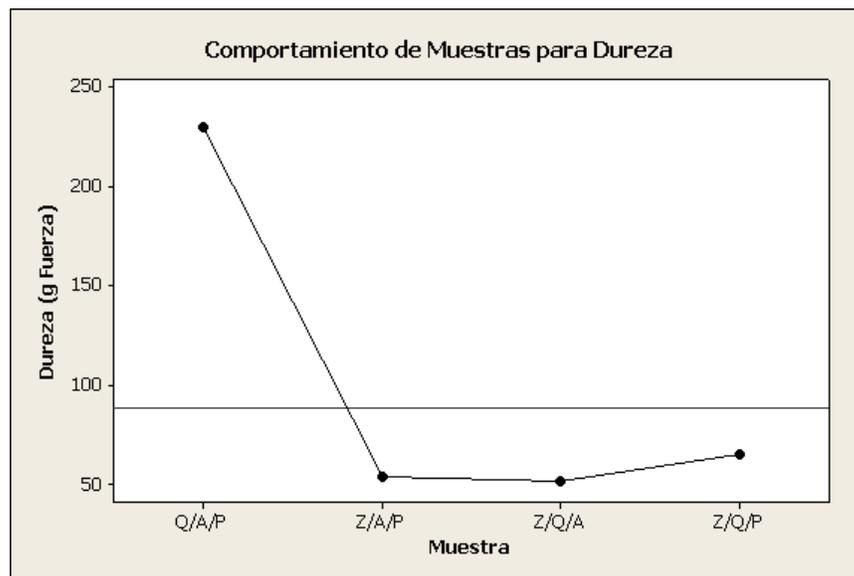


Figura 6: Comportamiento de Muestras para Dureza

En la Figura 6 se puede observar que la muestra que tuvo mayor dureza fue la muestra Q/A/P con un valor de 230.3 g_f. Esto coincide con lo establecido en el estudio de estabilidad congelación/descongelación (primera parte de esta investigación) ya que el almidón de quinua es uno de los que formó geles más firmes y de textura bastante dura. La mezcla (Q/A/P) al no tener zanahoria blanca, el almidón más inestable y al tener dos almidones que forman geles bastante duros (A) y (P), fue la de mayor dureza entre las cuatro estudiadas.

Las muestras con zanahoria blanca (Z/Q/A, Z/A/P y Z/Q/P), mostraron menor dureza que la mencionada anteriormente (51.67g_f, 54.03g_f y 65.27g_f respectivamente). La muestra que no tenía almidón de achira (Z/Q/P), tuvo mayor dureza que las muestras Z/Q/A y Z/A/P. Se comprobó que el almidón que más dureza mostró fue el almidón de quinua, seguido del almidón de achira y papa, a diferencia del estudio realizado con la Escuela Politécnica Nacional (estudio de almidones puros y con mezclas de 2 almidones) (21) en donde los que presentaron mayor dureza fueron los dos últimos (A) y (P).

En la Tabla 9 se resume el análisis de varianza (ANOVA) para la adhesividad en el análisis de textura, observándose que hubo diferencia significativa de la muestra en la adhesividad ($P < 0.05$)

Tabla 9: Resumen de Análisis de Varianza (ANOVA) de Adhesividad en Análisis de Textura.

| Factor | SS | MS | F | P |
|---------|--------|--------|--------|-------|
| Muestra | 878176 | 292725 | *36.72 | 0.000 |
| Error | 55807 | 7972 | | |

* Significativo al 5 % de probabilidad para la prueba F

Los resultados fueron bastante similares a la prueba de dureza. Los almidones de papa, achira y quinua son los que mostraron mayor adhesividad, ya que la mezcla Q/A/P tuvo la más alta adhesividad siendo la única mezcla significativamente diferente a las otras 3 mezclas /Z/A/P, Z/Q/A y Z/Q/P) que no fueron estadísticamente diferentes entre si ($P > 0.05$) (Tabla 10)

Tabla 10: Adhesividad de las Muestras en Análisis de Textura

| Muestras | Adhesividad en Análisis de Textura |
|----------|------------------------------------|
| Z/Q/A | 584.0 a |
| Z/A/P | 596.0 a |
| Z/Q/P | 684.0 a |
| Q/A/P | 1346.5 b |

Medias seguidas por la misma letra no difieren entre si por el Test de Tukey al 5 % de probabilidad

En el estudio realizado con la Escuela Politécnica Nacional (21), se obtuvo que los almidones de achira y papa fueron los que produjeron una alta adhesividad el momento de encontrarse puros, pero en el caso del presente estudio, se observó que estos almidones, al mezclarse con otros almidones (Z/Q/A con 1346g_{fs}, Z/A/P con 596g_{fs} y Z/Q/P con 684.0g_{fs}), su adhesividad bajó. Se pudo observar un cambio mayor en las muestras que no tenían almidón de quinua, ya que éste es un almidón que encontrándose puro tuvo valores de adhesividad altos.

En la Figura 7 es presentado el comportamiento con respecto a la adhesividad.

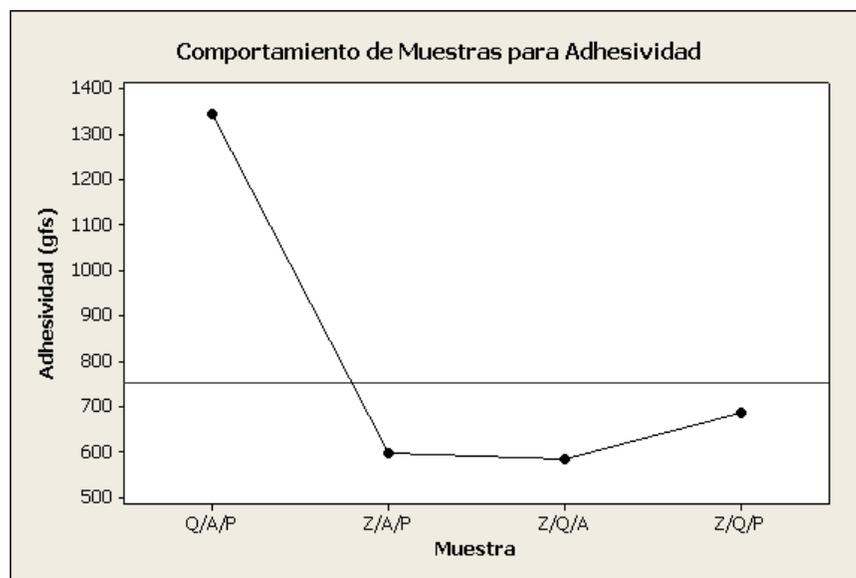


Figura 7: Comportamiento de las Muestras para Adhesividad

La muestra Q/A/P fue la que presentó los mejores resultados tanto en el estudio de estabilidad congelación/descongelación como en el análisis de textura, obteniéndose un gel con muy buenas características de dureza y adhesividad. Por el contrario, las muestras que contenían almidón de zanahoria mostraron valores de adhesividad menores, a pesar de tener almidones de achira, papa y quinua en sus mezclas.

Al realizar una comparación de los almidones puros junto con las mezclas de 2 y de 3 almidones se puede concluir lo siguiente: los geles de quinua, achira y papa son los que muestran mayor dureza y adhesividad, tanto solos como en mezclas de dos. Al realizar una mezcla de 3 almidones (Q/A/P), el valor de dureza y adhesividad fue mucho mayor comparado con las otras 3 muestras (Z/Q/P, Z/Q/A y Z/A/P) que presentaron valores de dureza y adhesividad muy bajos, incluso combinándose con almidones de achira, papa o quinua.

6. Conclusiones

Al medir la estabilidad congelación/descongelación de las 4 mezclas de almidones nativos que fueron sometidos a 5 ciclos de estudios tanto a día seguido como cada 3 días la cantidad de agua liberada dependió del almidón y del tiempo de congelación al que fueron sometidas las muestras. En el caso de las muestras que fueron descongeladas a los 3 días se observó mayor sinéresis en el primer día pero conforme pasó el tiempo, la cantidad de agua expulsada fue cada vez menor. Esto se debe a que hay mayor retrogradación de la amilosa en los primeros ciclos (1 y 2) y ésta va disminuyendo en los últimos ciclos 4 y 5.

El tiempo de asociación de las moléculas de almidón es muy importante antes de su congelación ya que de esto dependerá el tipo de gel que se obtendrá y como consecuencia influirá en las propiedades del mismo. Por otra parte, las moléculas de almidón se vieron fuertemente asociadas para cada ciclo de congelación/descongelación, o sea tanto la estructura del gel como las moléculas de almidón cambiaron continuamente con cada uno de los ciclos por efectos de calentamiento.

Las mezclas que contenían almidón de quinua fueron las más estables a procesos de congelación/descongelación, dando como resultado geles que retenían el agua mucho más que las muestras que no tenían este almidón, tanto para la estabilidad congelación/descongelación a día seguido y cada 3 días.

Por otra parte, el almidón de zanahoria blanca, formó un gel muy inestable y todas las muestras que tenían este almidón presentaron porcentajes de sinéresis altos. Al mezclarse con almidones que formaban geles estables y muestras que presentaron atributos de dureza altos (quinua, achira y papa), el porcentaje de sinéresis disminuyó. Lo mismo fue observado en el

caso de los ciclos que sufrieron descongelación cada 3 días. Se demostró que había una diferencia significativa entre las muestras y que el factor que más afectó a la variable de respuesta fue el ciclo (haciéndose mucho mayor su influencia en esta parte de la investigación que en la primera). Cabe mencionar que para el estudio realizado con la Escuela Politécnica Nacional (21), no se determinó el porcentaje de sinéresis para las muestras con ciclos de congelación/descongelación de cada 3 días por lo que no pudo realizarse una comparación.

En el análisis de textura la muestra con mayor dureza y adhesividad fue Q/A/P, siendo también estadísticamente diferente a las demás. Al ser una mezcla de tres almidones resistentes a procesos y con buena estabilidad, este gel fue el de mayor dureza y adhesividad.

Por lo contrario, los geles que contenían zanahoria blanca fueron los que presentaron menor dureza y adhesividad, siendo las muestras de Z/A/P y Z/Q/A las que presentaron los dos atributos de textura bajos al no tener almidón de quinua en sus mezclas. El comportamiento reológico de cada una de las muestras dependió del tipo de almidón nativo, existiendo relación entre el porcentaje de sinéresis y el comportamiento reológico del gel, ya que los geles que fueron más estables a procesos de congelación/descongelación mostraron también ser los más duros y más adhesivos en el estudio de textura

De acuerdo a lo realizado en esta investigación y a los resultados obtenidos en la misma, se puede concluir que las mezclas con mejor estabilidad a procesos de congelación/descongelación pueden ser aplicados a alimentos que son congelados y deben ser descongelados para su consumo. Al mismo tiempo, los geles con buenos atributos de textura serían aplicables para alimentos que se deseen dar una mejor textura y consistencia.

Referencias

- (1) Satin, Morton: Functional Properties of Starches. Agro-Industries and Post Management Services (FAO), 2008.
- (2) Hermann, M and J. Heller editors. 1997: Andean Roots and Tubers: Ahipa, Arracacha, Maca and Yacon. Promoting the Conservation and Use of Underutilized and Neglected Crops. 21. Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research. Gatersleben/ International Plant Genetic Resources Institute, Rome, Italy.
- (3) FAO Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Los Almidones Tropicales no llegan al Mercado. *Enfoques*, Septiembre 1998.
- (4) Vaclavick, V. Almidones en los Alimentos en *Fundamentos de Ciencia de los Alimentos*. 1era ed.; Editorial Acribia: España, 1998.
- (5) Rosenthal, A. Alimentos Basados en Almidón en *Textura de los Alimentos Medida y Percepción*.; Editorial Acribia: España, 2001.
- (6) Lindeboom, Nienke, Chang, Peter, Falk, Kevin and Tyler Robert: Characteristics of Starch of Eight Quinoa Lines. *Cereal Chemistry* 2005, 82 (2), 216-222.
- (7) Ruales, J and Nair B.M: Properties of Starch and Dietary Fibre in Raw and Processed Quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willd) Seeds. *Plant Food for Human Nutrition* **1994**, 45 (3), 223-246.
- (8) Perez, E and Lares, M: Chemical Composition, Mineral Profile and Functional Properties of Canna (*Canna edulis*) and Arrowroot (*Maranta spp.*) Starches. *Plant Foods for Human Nutrition* 2005, 60 (3), 113-116.
- (9) Seminario, J.(ed.). 2004. Raíces Andinas: Contribuciones al Conocimiento y a la Capacitación. Serie: Conservación y Uso de la Biodiversidad de Raíces y Tubérculos Andinos: Una década de Investigación para el Desarrollo (1993-2003) No. 6. Universidad Nacional de Cajamarca, Centro Internacional de la Papa, Agencia Suiza para el Desarrollo y la Cooperación. Lima, Perú, 376 p

- (10) Amaya Robles, Julio; Hashimoto Julca, Jose. *Arracacha Arracacia xanthorrhiza Bancroft*. Biodiversidad y Conservación de los Recursos Fitogenéticos Andinos, Gerencia Regional de Recursos Naturales y Conservación del Medio Ambiente, Perú, 2006.
- (11) Rodriguez, D.; Espitia, M.; Caicedo, Y.; Cordoba, Y.; Baerma, Y.; Mora, C. Caracterización de Algunas Propiedades Fisicoquímicas y Farmacotécnicas del Almidón de Arracacha (*Arracacia xanthorrhiza*). *Revista Colombiana de Ciencias Químico Farmacéuticas* 1994, 34 (2), 140-146.
- (12) Ortega-Ojeda, F.; Larsson, H.; Eliasson, Ann-Charlotte. Gel Formation in Mixtures Hydrophobically Modified Potato and High Amylopectin Potato Starch. *Carbohydrate Polymers*, 2005, 59(3), 313-327
- (13) Wischmann, B.; Ahmt, T.; Bandsholm, O.; Blennow, A.; Young, N.; Jeppesen, L.; Thomsen, L. Testing Properties of Potato Starch from Different Scales of Isolation – A ringtest. *Journal of Food Engineering*, 2006, 79(3), 970-978.
- (14) A, C, Eliasson.; H, Ryan Kim. Changes in Rheological Properties of Hydroxylpropyl Potato Starch Pastes during Freeze-Thaw Treatments. A Rheological Approach for Evaluation of Freeze- Thaw Stability. *Journal of Texture Studies*, 1992, 23(3), 279-295.
- (15) Sivoli, L.; Pérez, E.; Rodríguez, P.; De Abrisqueta, A.; Raymunde, MB. Cambios en la Estructura Granular Durante el Proceso de Modificación Química (Fosfatado-Acetilado) del Almidón de Yuca Analizados por Microscopía Óptica y Electrónica. *Acta Microscópica*, 2005 14 (1y 2), 5-9.
- (16) Ott, D. *Manual de Laboratorio de Ciencia de los Alimentos* Editorial Acribia, 1992.
- (17) Zheng, G. H.; Sosulski, F.W. Determination of Water Separation from Cooked Starch and Flour Pastes after Refrigeration and Freeze-Thaw. *Journal of Food Science*, 1998, 63(1), 136-139.
- (18) Yuan, R.C.; Thompson, D.B. Freeze-Thaw Stability of Three Waxy Maize Starch Pastes Measured by Centrifugation and Calorimetry. *Cereal Chemistry*, 1998 75 (4), 571-573.

- (19) Singh, N.; Singh, J.; Kaur, L.; Singh, S, L.; Singh, G, B. Morphological, Thermal and Rheological Properties of Starches from Different Botanical Sources. *Food Chemistry*, 2003, 81 (2), 219-231.
- (20) Inou, M.; Lepoutre, P. Change in the Rheology of Starch Adhesive During Gelatinization. *Starch*, 2006, 41 (8), 287-289.
- (21) Vásconez, Miguel.; Ruales, Jenny.; Alvarez, Yamila.; Ortega-Ojeda, Fernando,; Flores, Nelly. Propiedades de Textura y Estabilidad Congelación/Descongelación de Geles de Mezclas de Almidones de Origen Andino. CIBIA VI. VI Congreso Iberoamericano de Ingeniería en Alimentos. Ambato-Ecuador, 2007.
- (22) Zainal A. Noor Fadzlina, Alias A. Karim, Tjoon T. Teng. Physicochemical Properties of Carboxymethylated Sago (*Metroxylon sagu*) Starch. *Journal of Food Chemistry and Toxicology*, 2005, 70(9), 560-567.
- (23) S, Santacruz.; J, Ruales, A-C, Eliasson. Three Under-utilised Sources of Starch from the Andean Region in Ecuador. Part II Rheological Characterization. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 51(1), 85-92.
- (24) N. Thoufeek Ahamed.; Rekha S. Singhal.; Pushpa R. Kulkami. ; Mohinder Palb. Physicochemical and Functional Properties of *Chenopodium quinoa* Starch. *Carbohydrate Polymers*, 1996, 31, 99-103.

ANEXOS

Anexo 1: Cálculos para la Obtención de Mezclas (al 33 % en base al contenido de almidón) y Porcentaje de Almidón y Humedad

Se empezó a partir de los contenidos de almidón y de agua que contenía el polvo. Estos datos fueron determinados en conjunto con la Escuela Politécnica Nacional.

Tabla de Contenido de Almidón y Humedad de las Materias Primas

| Almidón | Humedad (%) | Almidón (%) |
|------------------|--------------------|--------------------|
| Papa | 12.86 | 80.51 |
| Achira | 10.86 | 88.07 |
| Zanahoria | 14.23 | 81.85 |
| Quinoa | 12.03 | 69.93 |

Con estos datos se calculó el peso de las muestras puras para la preparación de las mezclas. El cálculo fue el siguiente:

Para el almidón de papa: $100 * (33.33) / (80.51) = 41.4023 \text{ g}$

El mismo procedimiento se sigue para la determinación del peso de todas las muestras. Los pesos obtenidos de las muestras se presentan en la siguiente tabla

Tabla de Pesos de cada una de las Muestras

| Almidón | Peso de Muestra para Mezcla (g) |
|------------------|--|
| Papa | 41.4023 |
| Achira | 37.8483 |
| Zanahoria | 40.7245 |
| Quinoa | 47.662 |

Como ejemplo se usa la muestra Zanahoria/Quinoa/Achira

Se determinó el peso de la mezcla, partiendo de los pesos anteriores. El peso de esta mezcla fue de 126.2348 g. Para ésta mezcla fue necesario calcular el porcentaje de almidón y también su humedad.

$$126.2348 (x) = 40.7245 (0.8185) + 47.662 (0.6993) + 37.8483 (0.8807) = 0.7921 * 100$$

⇒ **79.2135% de almidón**

Se siguió el mismo procedimiento para todas las mezclas utilizadas en la investigación, tanto para determinación de almidón como de humedad.

Los valores obtenidos fueron los siguientes:

Tabla de Contenido de Almidón y Humedad de las Mezclas

| Componente A | Componente B | Componente C | Almidón (%) | Humedad (%) |
|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| Zanahoria | Quinoa | Achira | 79.21 | 12.40 |
| Zanahoria | Quinoa | Papa | 77.07 | 12.98 |
| Zanahoria | Achira | Papa | 83.35 | 12.70 |
| Quinoa | Achira | Papa | 78.79 | 11.95 |

Anexo 2: Cálculos para la Preparación de Suspensiones de Almidón

Partiendo de los datos en el Anexo 1.

$$100 - 12.317 \text{ (humedad)} = 87.683 \rightarrow \text{POLVO}$$

$$87.683 (0.792135) = 69.4567 \text{ g almidón.} \Rightarrow 1 \text{ g} \rightarrow 0.694567$$

$$X \rightarrow 10 \text{ g} \quad X = \mathbf{9.661 \text{ g de almidón}}$$

La cantidad de agua se ajusto al volumen de 67.1 mL al 10 % en el caso de textura y a los 10 mL para la prueba de estabilidad congelación/descongelación.

El mismo procedimiento se siguió para determinar los pesos de las mezclas para la preparación de los geles para estabilidad congelación/descongelación. A continuación se muestra la tabla con los pesos

Tabla de Pesos para Muestras de Geles Estabilidad Congelación/Descongelación

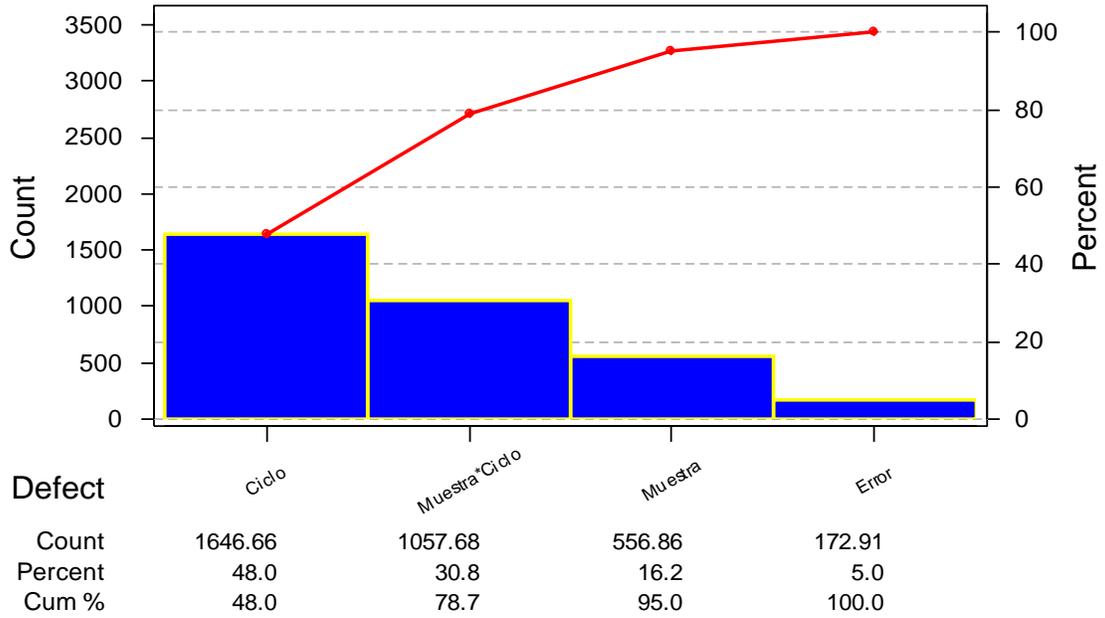
| Componente A | Componente B | Componente C | Peso Polvo (g) | Volumen Agua (mL) |
|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------|
| Zanahoria | Quinoa | Achira | 8.7374 | 1.2626 |
| Zanahoria | Quinoa | Papa | 8.70 | 1.2975 |
| Zanahoria | Achira | Papa | 8.80 | 1.1997 |
| Quinoa | Achira | Papa | 8.7307 | 1.2692 |

Tabla de Pesos para Muestras de Geles para Análisis de Textura

| Componente A | Componente B | Componente C | Peso Polvo (g) | Volumen Agua (mL) |
|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------|
| Zanahoria | Quinoa | Achira | 9.661 | 57.44 |
| Zanahoria | Quinoa | Papa | 10 | 57.1 |
| Zanahoria | Achira | Papa | 9.22 | 57.88 |
| Quinoa | Achira | Papa | 9.669 | 57.431 |

Anexo 3: Pareto para Porcentaje de Sinéresis (a día seguido)

Pareto Chart for Source



Anexo 4: Pareto para Porcentaje de Sinéresis (cada 3 días)

