



Propiedades reológicas y viscoelásticas de almidones de tubérculos andinos

Rheological and viscoelastic properties of Andean tubers starches

 Frank F. Velásquez-Barreto^{1,2,*}; Carmen Velezmoro¹
¹ Universidad Nacional Agraria La Molina, Av. La Molina s/n, Lima, Perú.

² Universidad Nacional de Huancavelica, Facultad de Ciencias Agrarias, Comun Era. Acobamba, Perú.

Received September 24, 2017. Accepted April 5, 2018.

Resumen

El objetivo de este estudio fue determinar las características fisicoquímicas, propiedades reológicas y viscoelásticas de almidones de tubérculos andinos. Se utilizaron tubérculos de mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón), oca (*Oxalis tuberosa* M.) y olluco (*Ullucus tuberosum* C.) del distrito de Paucará (Huancavelica, Perú). Los almidones fueron extraídos por sedimentación, tamizado, lavado y posterior secado a 40 °C durante 48 h en estufa. Luego se procedió a determinar el contenido químico proximal de los tubérculos, rendimiento de almidón, contenido de amilosa aparente (AA), las propiedades reológicas y viscoelásticas. El contenido de AA estuvo entre 21,13% a 26,13%, las pastas de mashua, oca y olluco presentaron un comportamiento tixotrópico y pseudoplástico ($n < 1$), también se observó un comportamiento más elástico que viscoso ($G' > G''$) en las pastas de los tres almidones y la viscosidad compleja (η^*) fue mayor en las pastas de almidones de mashua y olluco. Las pastas de almidones de mashua, oca y olluco mostraron una desviación de la regla de Cox-Merz. Los resultados muestran que pastas de almidones de mashua, oca y olluco mostraron un comportamiento tixotrópico y pseudoplástico y tuvieron un comportamiento más elástico que viscoso, asimismo los almidones de mashua mostraron una mayor viscosidad compleja y aparente.

Palabras clave: Propiedades reológicas; propiedades viscoelásticas; almidones de tubérculos andinos; fluido tixotrópico; regla de Cox-Merz.

Abstract

The aim of this work was to determine the physicochemical characteristics, rheological and viscoelastic properties of Andean tubers starches. Tubers of mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón), oca (*Oxalis tuberosa* M.) and olluco (*Ullucus tuberosum* C.) from the district of Paucará (Huancavelica, Peru) were used. The starches were extracted by sedimentation, sieving, washing, and drying at 40 °C for 48 h in an oven. The physicochemical properties of the tubers, starch yield, apparent amylose content (AA), and the rheological, and viscoelastic properties of the starches pastes were determined. The AA was between 21.13% and 26.13%. The mashua, oca and olluco pastes presented a thixotropic and pseudoplastic behavior ($n < 1$). Pastes of the three starches showed more elastic behavior than viscous behavior ($G' > G''$) and the complex viscosity (η^*) was greater than mashua and olluco starch pastes. The mashua, oca and olluco starch pastes showed a deviation from the Cox-Merz rule. The results showed that mashua, oca and olluco starch pastes were a thixotropic and pseudoplastic behavior and had a more elastic behavior and the mashua starch pastes showed a higher complex and apparent viscosity.

Keywords: Rheological properties; viscoelastic properties; Andean tubers starches; thixotropic fluid; Cox-Merz rule.

1. Introducción

El almidón, es una fuente barata y muy utilizada en la preparación de alimentos. Son utilizados porque mejoran las características organolépticas y propiedades de textura en muchos alimentos, y es

ampliamente utilizado en alimentos y aplicaciones industriales como el espesamiento, estabilizante coloidal, agente gelificante, agente de relleno y agente de retención de agua. Estas características funcionales dependen principalmente del

* Corresponding author
E-mail: frankervba@hotmail.com (F. Velásquez-Barreto).

contenido y proporción de amilosa y amilopectina, distribución del tamaño del gránulo, concentración de almidón y otras (Cruz *et al.*, 2016; Shevkani *et al.*, 2017).

Se ha incrementado el aislamiento de almidones de fuentes vegetales no convencionales, para caracterizarlos y utilizarlos como fuentes de almidón, estos deben de cumplir ciertas características como resistencia a la exposición a altos esfuerzos de corte, resistencia a altas temperaturas, resistencia a la descomposición térmica, resistencia a pH extremos y baja tendencia a la retrogradación (Agama-Acevedo y Bello-Perez, 2016; Hong *et al.*, 2017), se pueden utilizar directamente en la preparación de alimentos, de no cumplir estas características se debería realizar algún tipo de modificación física o química para producir almidones con mejores propiedades funcionales y fisicoquímicas que los almidones en su forma nativa (Ai y Jane, 2015; Beninca *et al.*, 2013). Sin embargo, antes de realizar estas modificaciones es preciso caracterizar algunas propiedades de los almidones como: propiedades térmicas, distribución de tamaño, morfología y propiedades reológicas (Sweedman *et al.*, 2013).

El Perú es uno de los mayores productores de papa (*Solanum tuberosum*) en Sudamérica y su producción es mayor en zonas alto andinas del país (MINAGRI, 2017). Sin embargo, encontramos otros tubérculos como la mashua (*Tropaeolum tuberosum*), oca (*Oxalis tuberosa*) y el olluco (*Ullucus tuberosum*), que no tienen este mismo destino, ya que son utilizados en la cocina ocasionalmente por las comunidades nativas. Uno de los principales componentes de estos tubérculos es el almidón. Uno de los primeros trabajos del estudio de las propiedades reológicas de almidones de tubérculos andinos no convencionales fue el de Hernandez-Lauzardo *et al.* (2004), quienes encontraron que pastas de almidones de oca de 5 a 10% de almidón se comportaron como sistemas viscoelásticos débiles predominado el carácter elástico (G') sobre el viscoso (G''). También, Cruz *et al.* (2016) trabajaron con pastas de almidones de oca y olluco y encontraron que ambas pastas tuvieron un comportamiento más elástico que viscoso y los módulos de almacenamiento fueron mayores en pastas de almidón de olluco que en pastas de almidón de oca; Además, estas pastas de almidones mostraron un típico comportamiento tixotrópico y pseudoplástico ($n < 1$). A fin de poder encontrar alguna posible aplicación industrial a los tubérculos andinos y dar el

valor agregado a estos tubérculos para el beneficio de las comunidades campesinas que se dedican a su cultivo, este estudio tuvo como objetivo determinar las propiedades reológicas y viscoelásticas de pastas de almidones de mashua, oca y olluco.

2. Materiales y métodos

2.1 Reactivos. Amilosa y amilopectina de papa (Sigma Aldrich), Dimetilsulfóxido 99,9%, yodo, yoduro de potasio, hexano, ácido sulfúrico (Merck).

2.2 Obtención de muestras

Los tubérculos andinos: mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón) ecotipo amarillo, oca (*Oxalis tuberosa* M.) ecotipo amarillo y olluco (*Ullucus tuberosum* C.) ecotipo amarillo, fueron procedentes del distrito de Paucará (Huancavelica, Perú). Los tubérculos se lavaron, pelaron, y se cortaron en trozos de 2-3 cm y se remojaron durante 2 h en una solución de agua destilada con bisulfito de sodio. Las piezas se procesaron utilizando un extractor de zumo centrífugo (modelo FPSTJE318C-053, Oster, Perú). La suspensión de almidón recogida, se filtró a través de un tamiz de 250 μm . La suspensión de almidón filtrada se dejó sedimentar durante 40 minutos, después se retiró el sedimento y se volvió a suspender en agua destilada, se filtró a través de un tamiz de 100 μm . A continuación, la suspensión de almidón filtrada se dejó sedimentar nuevamente durante 40 minutos y se separó la capa superior. El almidón se secó a 40 °C durante 48 h en una estufa (modelo 800, Memmert, Alemania).



Figura 1. Tubérculos andinos de mashua (a), oca (b) y olluco (c).

2.3 Caracterización de la materia prima

Se determinó el contenido de humedad, proteínas, grasa, cenizas (AOAC, 1995) y el contenido de carbohidratos por diferencia. El rendimiento se determinó mediante la relación de peso seco de almidón obtenido y peso del tubérculo. La transparencia de los geles fue determinada utilizando el método descrito por Ramírez *et al.* (2014) con ciertas modificaciones, para ello se preparó una dispersión de almidón en agua

al 1% y se calentó a 95°C agitando a 500 rpm cada 5 minutos en un vortex (Wizard, Velt Científica, USA). Después de enfriar las muestras se realizó la lectura de transmitancia (%T) a 650 nm y como blanco se usó agua destilada. El contenido de amilosa y amilopectina se determinó utilizando el procedimiento descrito por Xu *et al.* (2013) con ciertas modificaciones, donde 20 mg de las muestras de almidones (previamente desengrasadas) fueron colocadas en tubo con tapa con 8 mL de dimetilsulfóxido y fueron sometidas a calentamiento en un baño de agua (modelo 1083, GFL, Alemania) a 85 °C por 20 min; posteriormente, se utilizaron 50 µL de esta disolución y se adicionó 750 µL de una solución de iodo/ioduro de potasio y 7 mL de agua destilada y se mezcló y posteriormente se leyó a 600 nm en un espectrofotómetro (UV 2100, Unico, USA). Los estándares de amilosa y amilopectina se prepararon en relación de 0 a 100 % en proporciones al peso de 20 mg.

2.4 Propiedades reológicas: Dependencia del tiempo

Las mediciones reológicas fueron llevadas a cabo con un esfuerzo cortante controlado (σ) en el reómetro híbrido (modelo DHR 3, TA Instruments, USA), utilizando una geometría estriada plato-plato (40 mm de diámetro). El GAP (separación entre el peltier del reómetro y la parte final de la geometría) fue 1,0 mm. Suspensiones de almidón a 4% w/w fueron colocadas en un baño de agua a 90 °C y fueron agitadas por 30 min. Después, se colocaron en el reómetro híbrido y fueron mantenidas a 25 °C por 5 min, posteriormente las pastas se sometieron a cizallamiento constante a 300 s⁻¹ durante 5 min. Se registraron los datos de esfuerzo cortante (σ), esfuerzo cortante de equilibrio (σ_e), esfuerzo cortante máximo (σ_{max}) y tiempo (t) y se aplicaron los modelos dependientes del tiempo (Tabla 1).

Tabla 1

Modelos reológicos dependientes e independientes del tiempo

Ecuación	Modelo
Weltman	$\sigma = A - B \ln t$
Hahn	$\log(\sigma - \sigma_e) = P - at$
Figoni-Shoemaker	$\sigma = \sigma_e + (\sigma_{max} - \sigma_e) \exp(-kt)$
Herschel-Bulkley	$\sigma = \sigma_0 + K\dot{\gamma}^n$

2.5 Propiedades reológicas

Comportamiento al flujo

Para la evaluación de las propiedades reológicas se realizó el mismo procedimiento de la preparación de la muestra descrita en 2.4, se utilizó la misma

geometría y GAP; luego fueron colocadas dentro el reómetro y los experimentos de cizallamiento en estado estacionario se llevaron a cabo siguiendo la metodología propuesta por Alvarez *et al.* (2017), con ciertas modificaciones, para ello se utilizó un intervalo de razón de corte ($\dot{\gamma}$) de 0,01-100 s⁻¹. A continuación, se utilizó un protocolo escalonado decreciente logarítmico (100 - 0,01 s⁻¹) y se determinó el comportamiento del fluido utilizando la ecuación de Herschel-Bulkley (Tabla 1), para ello se utilizó la curva de bajada de acuerdo a Cruz *et al.* (2016).

2.6 Propiedades reológicas: Propiedades viscoelásticas

El reómetro, la geometría, GAP y preparación de muestra fueron las mismas que la sección 2.5. Para la determinación de propiedades viscoelásticas, se utilizó el barrido de tensión oscilatoria y el barrido de frecuencia oscilatoria, utilizando la metodología propuesta por Pycia *et al.* (2015), con ciertas modificaciones. Se realizaron barridos de tensión oscilatoria de 0,01 a 100 Pa a una frecuencia de 1 Hz para determinar el rango viscoelástico lineal de las pastas. A continuación, se realizaron mediciones de barrido de frecuencia a 1 Pa de tensión oscilatoria (intervalo viscoelástico lineal). La frecuencia oscilatoria (ω) varió de 0,01 a 10 Hz. Luego, fueron registrados los módulos de almacenamiento (G'), módulos de pérdida (G'') y las viscosidades compleja (η^*) de las pastas de almidones de tubérculos andinos en función de la frecuencia de oscilación (ω).

2.7 Relación entre viscosidad compleja y aparente

La regla de Cox-Merz fue aplicada para observar las relaciones entre las propiedades reológicas en estado estacionario (viscosidad aparente, η_a y razón de corte, $\dot{\gamma}$) y estado dinámico (viscosidad compleja, η^* y frecuencia oscilatoria, ω). Para ello, se utilizaron pastas al 4% de almidón de mashua, oca y olluco preparadas de la misma manera que la sección 2.4 y se realizaron barridos de frecuencia de 0,01 a 10 Hz en estado dinámico a 1 Pa de tensión (25 °C); posteriormente, fueron colocadas nuevas muestras de pasta en el reómetro y se aplicó una razón de corte de 0,01 a 10 s⁻¹ (25 °C). Para cada caso, se registró la viscosidad aparente y viscosidad dinámica de cada pasta de almidón evaluando si su comportamiento observado se ajusta al modelo descrito en la ecuación 1 (Cox y Merz, 1958) o al modelo de la ecuación 2 (Rao y Tattiyakul, 1999).

$$\eta^*(\omega) = \eta_a(\dot{\gamma})_{\omega=\dot{\gamma}} \dots\dots\dots (1)$$

$$\eta^*(\omega) = a [\eta_a(\dot{\gamma})]^b |_{\omega=\dot{\gamma}} \dots\dots\dots (2)$$

2.8 Análisis estadístico

Los datos se obtuvieron por triplicado, se determinó el promedio, desviación estándar y comparación de medias para ello se utilizó el software Microsoft Excel 2014 y Statistica 6.0. Para la determinación de los parámetros del modelo se utilizó la herramienta solver de Microsoft Excel 2014.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de la materia prima

La composición química de tubérculos de mashua, oca y olluco se muestran en la **Tabla 2**. Tubérculos mashua mostraron mayor contenido en humedad y proteínas y menor rendimiento de almidón en comparación con los tubérculos de oca y olluco. Oca mostró un mayor contenido en grasas, carbohidratos y cenizas y el mayor rendimiento de almidón que los otros tubérculos. Resultados similares fueron reportados por **Valcarcel-Yamani et al. (2013)** y **Cruz et al. (2016)**.

La humedad de los almidones aislados de tubérculos fue baja (**Tabla 2**). La transparencia de los geles fue mayor en la oca y olluco. Estos resultados difieren con los obtenidos por **Valcarcel-Yamani et al. (2013)**, donde encontraron que los almidones de oca y mashua fueron más transparentes que los almidones de olluco. Estas diferencias fueron atribuidas a las zonas funcionales producidas por las moléculas de amilopectina que reflejan o dispersan una cantidad significativa de luz, factores de hinchamiento de almidón y la presencia de fragmentos de granulos de

almidón (**Perera y Hoover, 1999; Valcarcel-Yamani et al., 2013**). Diferentes porcentajes de amilosa aparente fueron determinados para las tres muestras, siendo mayores los contenidos de amilosa aparente en almidones de mashua (**Tabla 2**). Estos valores son diferentes a los obtenidos por **Valcarcel-Yamani et al. (2013)**, quienes obtuvieron 27,44%; 27,60% y 26,49% de contenido de amilosa aparente para almidones de mashua, oca y olluco. Asimismo, **Cruz et al. (2016)** reportaron valores de contenido de amilosa de 22,4% y 20,4 para oca y olluco respectivamente. Estas diferencias en contenido de amilosa aparente pueden ser atribuidas a la variación genética de los tubérculos andinos, origen geográfico, condiciones de cultivo (**Gao et al., 2014; Zhu, 2014**).

3.2 Influencia del tiempo sobre el comportamiento reológico

Una disminución del esfuerzo cortante en función al tiempo para las pastas de almidones de mashua, oca y olluco se puede apreciar en la **Figura 2**, donde se muestra un comportamiento característico de los fluidos tixotrópicos (**Cruz et al., 2016**); y este comportamiento tiene la tendencia a hacerse constante con el tiempo hasta llegar a un esfuerzo cortante de equilibrio (σ_e), ya que va perdiendo la resistencia a fluir a la velocidad de corte aplicada; debido al rompimiento de la estructura de la red formada por la amilosa, amilopectina y las moléculas de agua, que son las fuerzas intermoleculares que controlan el movimiento de esta red y se pierden durante la cizalladura, lo que ocasiona la disminución del esfuerzo de corte y por consiguiente la disminución de la viscosidad (**Javanmard et al., 2012**).

Tabla 2
Datos de la caracterización de tubérculos andinos y almidones

Características del tubérculo	Mashua entero	Oca	Olluco
Humedad (g/100 g, bh)	88,54±0,45 ^a	76,92±0,67 ^b	87,46±0,56 ^c
Proteínas (g/100 g, bh)	0,98±0,031 ^a	0,86±0,027 ^b	0,89±0,037 ^c
Grasas (g/100 g, bh)	0,13±0,03 ^a	0,16±0,02 ^b	0,14±0,03 ^c
Carbohidratos (g/100 g, bh)*	9,97	21,34	11,40
Cenizas (g/100 g, bh)	0,51±0,06 ^a	0,72±0,03 ^b	0,57±0,04 ^c
Características del almidón			
Rendimiento (g/100 g, bs)	21,41 ^a	32,20 ^b	51,53 ^c
Humedad almidón (g/100 g, bh)	6,29±0,26 ^a	7,32±0,24 ^b	7,04±0,43 ^b
Transparencia (%) ^a	23,44±0,11 ^a	74,91±0,15 ^b	84,23±0,12 ^c
Amilosa aparente (g/100 g, bh)	26,13±0,18 ^b	23,01±0,18 ^a	22,87±0,18 ^a
Amilopectina (g/100 g, bh) *	73,87	76,99	77,13

*Se determinó por diferencia.
Valores promedio de tres réplicas ± desviación estándar
^{a,b,c} Valores con la misma letra entre filas muestran que no existe diferencia significativa

Los comportamientos para las pastas de los almidones fueron similares para los almidones de mashua, oca y olluco; sin embargo, se pudo apreciar mayores esfuerzos cortantes para las dispersiones de almidones de mashua y oca que los de olluco debido a que ellas producen pastas más viscosas. Asimismo, el comportamiento de las pastas fue influenciado por el contenido de amilosa, a mayor contenido de amilosa mayor esfuerzo de corte y por lo tanto mayor viscosidad de la pasta y esto concuerda con los resultados obtenidos; no obstante, pudieron haber influenciado otros factores como el contenido de fósforo, tamaño de las cadenas de amilosa y amilopectina y la ramificación de la amilopectina (Nadia, 2014).

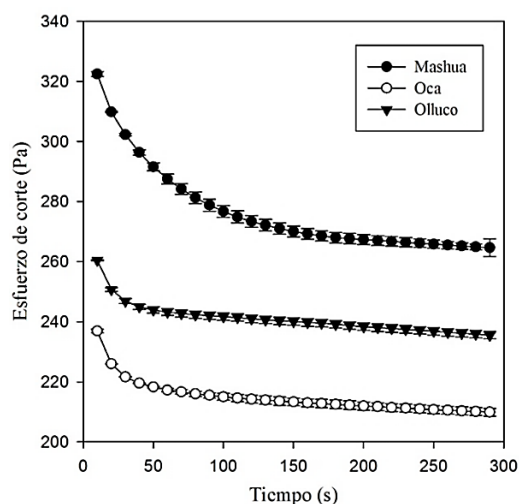


Figura 2. Influencia del tiempo en el comportamiento reológico de pastas de almidones de tubérculos andinos a 300 s⁻¹ y 4% de almidón.

En la **Figura 2** se aprecia que el esfuerzo de corte tiene una tendencia al estado de equilibrio a través del tiempo a la razón de cizalladura constante aplicada, esto debido

a que la estructura formada por la amilosa, amilopectina y agua durante la cizalladura se rompe (Nguyen *et al.*, 1998; Bhandari *et al.*, 2002) y hay un reordenamiento de la estructura que ocasiona que la viscosidad puede llegar a ser constante en el tiempo. Las pastas de almidones que alcanzaron más rápido el estado de equilibrio fueron las dispersiones de almidón de oca y olluco, esto no ocurrió con las pastas de almidones de mashua debido a la alta viscosidad inicial de pasta y que se vio favorecida con el contenido de amilosa; sin embargo, podría haber alcanzado el estado de equilibrio si se aumentaba el tiempo de cizalla (Nguyen *et al.*, 1998).

En la **Tabla 3** se muestran los parámetros de los modelos aplicados; donde el coeficiente B, indica la cantidad de estructura degradada durante la cizalladura (Choi y Yoo, 2004) y este es mayor para las pastas de almidones de mashua, esto indica que ha perdido mayor estructura inicial que las pastas de almidones de oca y olluco. El parámetro A que indica la velocidad de degradación de la estructura y este es mayor en pastas de almidones de oca y olluco e indica que estas pastas perdieron su estructura más rápidamente que las pastas de almidón de mashua. El parámetro k muestra la destrucción estructural al igual que el parámetro A y este fue mayor en pastas de almidones de oca y olluco e indica que estas pastas perdieron su estructura más rápidamente. Al comparar la diferencia entre σ_{max} y σ_e muestra que la mayor diferencia fue para las pastas de almidones de mashua seguida de oca y olluco; este parámetro indica el rompimiento de estructura y la cantidad de estructura que ha sido destruida durante la cizalladura mostrándose que fue mayor para pastas de almidones mashua (**Tabla 3**).

Tabla 3

Parámetros de los modelos aplicados a pastas de almidones de tubérculos andinos

Modelo		Mashua	Oca	Olluco
Weltman	A	359,25±3,98 ^a	245,23±1,90 ^b	308,58±0,13 ^c
	B	17,34±1,69 ^a	6,38±0,61 ^b	5,46±0,98 ^c
	R ²	99,00	92,93	93,77
Hahn	σ_e	265,07±3,96 ^a	211,88±1,45 ^b	279,47±4,51 ^c
	P	1,81±0,07 ^a	1,47±0,02 ^b	1,32±0,14 ^b
	a	0,0076±0,0012 ^a	0,0127±0,0010 ^b	0,0092±0,0028 ^c
	R ²	99,44	94,66	87,63
Figoni-Shoemaker	σ_e	265,07±3,96 ^a	211,88±1,45 ^b	279,42±4,44 ^c
	σ_{max}	330,78±6,58 ^a	241,25±0,18 ^b	300,97±2,13 ^c
	k	0,0018±0,0029 ^a	0,0292±0,0024 ^b	0,0211±0,0065 ^c
	R ²	99,43	94,66	87,63
Herschel-Bulkley	σ_0	11,52±0,22 ^a	6,70±0,44 ^b	9,29±0,50 ^c
	K	11,01±0,60 ^a	7,18±0,24 ^b	8,66±0,24 ^b
	n	0,58±0,008 ^a	0,60±0,002 ^a	0,60±0,005 ^a
	R ²	99,51	99,83	99,75

Valores promedio de tres réplicas ± desviación estándar

^{a,b,c} Valores con la misma letra entre filas muestran que no existe diferencia significativa

Los modelos de Weltman, Hahn y Figoni-Shoemaker ajustaron muy bien ($R^2 = 92,93$ y $99,00$) para las pastas de almidones de mashua y oca; y solo el modelo de Weltman ajustó bien ($R^2 = 93,77$) para las pastas de almidones de olluco. Normalmente el modelo de dependencia del tiempo de Weltman es recomendado porque ajusta muy bien al comportamiento tixotrópico de las suspensiones alimentarias (Choi y Yoo, 2004).

3.3 Propiedades de corte en estado estacionario

En la **Tabla 3** se muestran los valores de σ_0 , K y n (modelo de Herschel-Bulkley) corresponden a pastas de almidones de mashua, oca y olluco a una concentración de 4% w/w. Los valores de n fueron menores a 1, lo que indica que los almidones estudiados mostraron un comportamiento pseudo-plástico (**Tabla 3** y **Figura 3**). Este comportamiento pseudoplástico de la pasta de almidón puede ser atribuido al mecanismo de rompimiento de la estructura de la pasta de almidón durante la cizalladura, ya que la velocidad de rompimiento de la pasta de almidón es mayor que la reordenamiento de las moléculas de almidón a altas velocidades de cizalla (Bhandari *et al.*, 2002); lo que conlleva a la disminución del esfuerzo cortante y la viscosidad y esto concuerda con lo mencionado por Nguyen *et al.* (1998), donde menciona que la viscosidad disminuye por el rompimiento de los puentes de hidrógeno formados en la estructura amilosa-amilopectina-agua que se da durante la cizalladura.

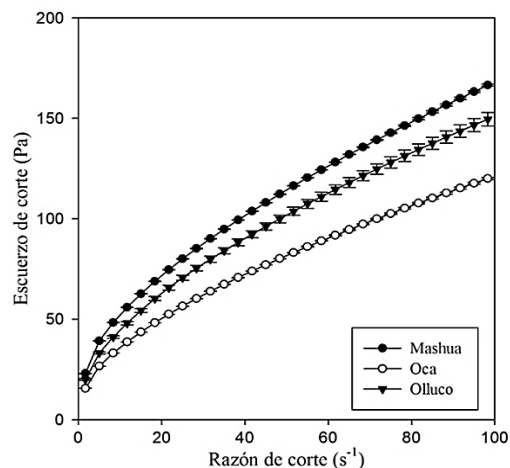


Figura 3. Propiedades de corte en estado estacionario para almidones de tubérculos andinos.

Las pastas de almidones de mashua, oca y olluco necesitaron un esfuerzo inicial (σ_0) para poder fluir y fue mayor para pastas de

almidones de mashua, seguido por olluco y oca; esto muestra que las pastas de almidones de mashua necesitan mayor esfuerzo inicial para poder fluir porque la red de almidón formada es más fuerte y esto tiene relación al contenido de amilosa obtenido que fue mayor para los almidones de mashua. El mayor índice de consistencia (K) fue para las pastas de almidones de mashua, seguido por el olluco y oca.

3.4 Propiedades viscoelásticas

En la **Figura 4 (a)** se aprecian los valores G' y G'' en función a la frecuencia para las pastas de los almidones mashua, oca y olluco donde se muestra un comportamiento de un semisólido en todo el rango de frecuencia estudiada y donde predomina el carácter elástico sobre el viscoso ($G' > G''$) y en la **Figura 4 (b)** se muestra, el comportamiento de la viscosidad compleja (η^*) en función a la frecuencia oscilatoria para los almidones de mashua, oca y olluco; observándose que η^* es mayor en pastas de almidones de mashua y olluco y menor en las pastas de almidones de oca; este mismo comportamiento de las pastas fue observado en las propiedades de corte en estado estacionario.

Tabla 4

Propiedades viscoelásticas de las pastas de almidones de tubérculos andinos medidos a 1 Hz y 4% de almidón

Parámetro	Mashua	Oca	Olluco
G' (Pa)	64,64±1,28 ^a	17,41±0,06 ^b	17,54±0,36 ^b
G'' (Pa)	14,76±0,35 ^a	5,45±0,11 ^b	8,33±0,17 ^c
Tan (δ)	0,22±0,01 ^a	0,32±0,04 ^b	0,46±0,06 ^c
η^* (Pa.s)	10,55±0,18 ^a	2,90±0,21 ^b	3,06±0,12 ^b

Valores promedio de tres réplicas \pm desviación estándar.

^{a,b}. Valores con diferente letra entre columnas muestran que existe diferencia significativa.

En la **Tabla 4** se aprecia que G' fue mayor a G'' , por lo tanto, predomina el comportamiento elástico que viscoso, similares comportamientos reportan Cruz *et al.* (2016) en pastas de almidones de oca y olluco; Glorio *et al.* (2009), en pastas de almidones de oca y Hernández-Lauzardo *et al.* (2004), para pastas de almidones de oca. Como G' y G'' fueron mayores en las pastas de almidones de mashua, entonces estas pastas mostraron un comportamiento más elástico que las pastas de almidones de oca y olluco.

La Tan δ es una medida adimensional que compara la cantidad de energía perdida durante un ensayo oscilatorio con la cantidad de energía almacenada durante este periodo e indica si predomina la propiedad elástica o viscosa (Cruz *et al.*,

2016; Kyung y Yoo, 2014). Al comparar las tangentes obtenidas durante los ensayos oscilatorios para pastas de almidones de mashua, oca y olluco (Tabla 4), la menor tangente del ángulo de fase la tuvieron las pastas de almidones de mashua y oca lo que confirma que predominan las propiedades elásticas sobre las viscosas.

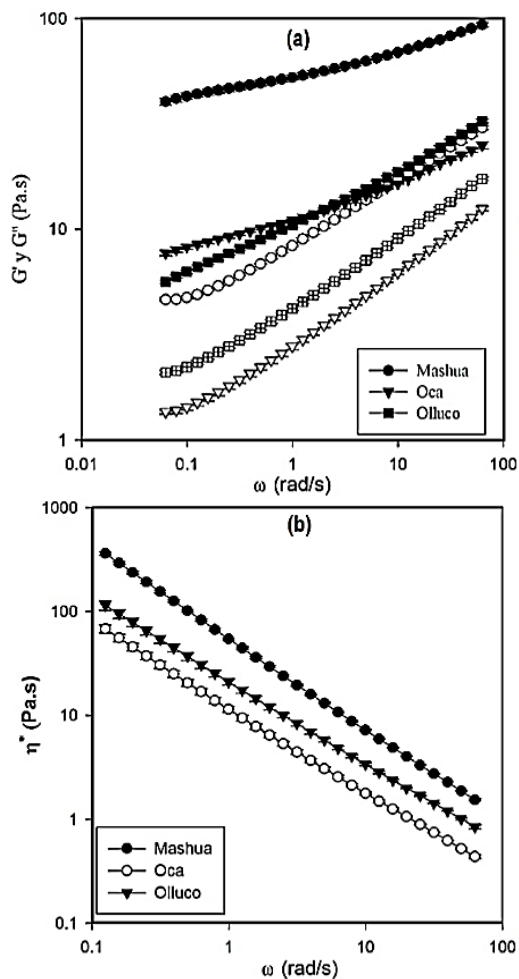


Figura 4. (a) Barrido de frecuencia y (b) viscosidad compleja en pastas de almidones de tubérculos andinos a 1 Pa y 4% de almidón.

Esta característica elástica la proporciona la amilosa y esta varía de acuerdo con el contenido de la misma, a mayores contenidos de amilosa es mayor la propiedad elástica (Bello-Pérez y Paredes-Lopez, 1994; Kyung y Yoo, 2014), lo cual tiene relación con estos resultados, ya que los almidones de mashua y oca tuvieron mayores contenidos en amilosa.

3.4 Relación entre la viscosidad compleja y aparente

La comparación de las propiedades reológicas de pastas de almidones de

mashua, oca y olluco en estado estacionario y estado dinámico a la misma frecuencia (0,01 a 10 Hz) y razón de corte (0,01 a 10 s^{-1}) se presentan en la Figura 5, donde se muestra que las viscosidades complejas y viscosidades aparentes son paralelas y se muestra una relación lineal entre las propiedades reológicas en estado estacionario y estado dinámico. Al comparar estas propiedades mediante la regla de Cox-Merz (Ecuación 1) en las pastas de mashua, oca y olluco obtenidas, estas desvían de la regla Cox-Merz en el rango de frecuencia y razón de corte estudiadas. Asimismo, las viscosidades aparentes tuvieron mayores magnitudes que las viscosidades complejas ($\eta_a > \eta^*$) en las pastas de los tres almidones. Shon y Yoo (2002) y Kim y Yoo (2010) tuvieron similares resultados en pastas de almidones nativos de arroz y camote respectivamente, donde la viscosidad aparente fue mayor a la viscosidad compleja y los autores atribuyeron este comportamiento a la heterogeneidad de las pastas, además esta diferencia puede atribuirse a la presencia de amilopectina con altas ramificaciones (Chamberlain y Rao, 1998). Así mismo, estos resultados indican que la regla de Cox-Merz no es aplicable en las pastas de almidones de mashua, oca y olluco.

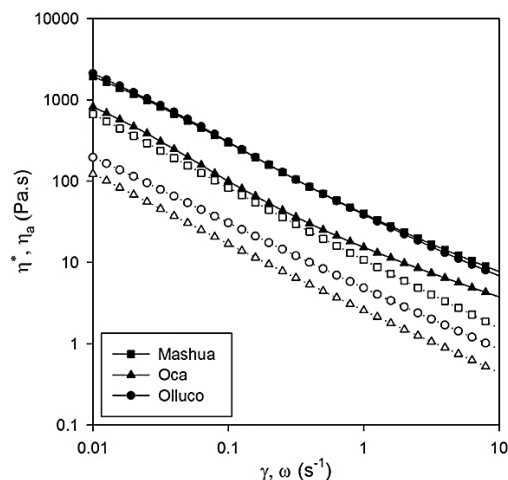


Figura 5. Viscosidad compleja (η^* , con símbolo sin relleno) y viscosidad aparente (η_a , con símbolo con relleno) en función de la razón de corte y frecuencia oscilatoria en pastas de almidones de mashua (a), oca (b) y olluco (c).

Al aplicar el modelo de ecuación 2, se obtuvieron valores de ajuste a la regla de Cox-Merz, para pastas de almidones de mashua ($a = 1,14$, $b = 0,12$ y $R^2 = 0,99$), pastas de almidones de oca ($a = 0,97$, $b = 0,18$ y $R^2 = 0,99$) y pastas de almidones de olluco ($a = 0,97$, $b = 0,12$ y $R^2 = 0,99$), donde

demuestra la estrecha relación que existe entre η_a y η^* a las razones de corte y velocidades angulares estudiadas (Figura 6); asimismo, estas relaciones se podrían utilizar para calcular la viscosidad compleja de la viscosidad aparente o viceversa utilizando el modelo de ajuste propuesto.

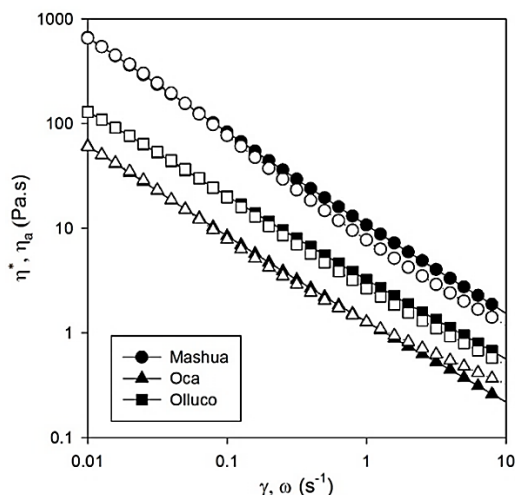


Figura 6. Ajuste de la viscosidad compleja (η^* , con símbolo sin relleno) y viscosidad aparente (η_a , con símbolo con relleno) en función de la razón de corte y frecuencia oscilatoria en pastas de almidones de mashua (a), oca (b) y olluco (c).

4. Conclusión

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que tubérculos de mashua, oca y olluco tienen similares contenidos en cenizas, proteínas y líquidos y difieren en el contenido de humedad y carbohidratos. Los almidones extraídos de los tubérculos andinos tuvieron similares contenidos de humedad y el rendimiento de extracción de almidón fue mayor en tubérculos de olluco y oca. Las pastas obtenidas de almidones olluco y oca tuvieron mayor transparencia que pastas de almidón de mashua. El contenido de amilosa fue de 21,13% a 26,13%, las propiedades de corte en estado estacionario mostraron n menores a 1, lo que indica que los almidones estudiados mostraron un comportamiento pseudoplástico, los almidones también mostraron un comportamiento más elástico que viscoso ($G' > G''$) y la viscosidad compleja (η^*) fue mayor en almidones de mashua y olluco. Se observó una disminución del esfuerzo cortante en función al tiempo para los almidones de mashua, oca y olluco; el cual es un comportamiento característico de los fluidos tixotrópicos. Los modelos de Weltman, Hahn y Figoni-Shoemaker ajusta-

ron bien en las pastas de almidones de mashua y oca; y solo el modelo de Weltman ajustó bien para las pastas de almidones de olluco. Las pastas de almidones de mashua, oca y olluco mostraron una desviación de la regla de Cox-Merz y este comportamiento es atribuido a la heterogeneidad de las pastas. De acuerdo a los resultados obtenidos los almidones de mashua, oca y olluco podrían utilizarse como espesantes en sopas por su alta viscosidad y como agentes gelificantes; sin embargo, es necesario realizar otras pruebas como distribución del tamaño de gránulos de almidón, microfotografías por SEM, pasting, difracción de rayos X y espectro infrarrojo para determinar su aplicación.

Agradecimientos

Agradecemos a Cienciaactiva del CONCYTEC por financiar la presente investigación, mediante el Convenio de Gestión N° 179 – 2015 entre el FONDECYT y la Universidad Nacional Agraria La Molina.

Referencias Bibliográficas

- Agama-Acevedo, E.; Bello-Perez, L.A. 2017. Starch as an emulsions stability: the case of octenyl succinic anhydride (OSA) starch. *Current Opinion in Food Science* 13:78–83.
- Ai, Y.; Jane, J.-L. 2015. Gelatinization and rheological properties of starch. *Starch/Stärke* 67: 213–224.
- Alvarez, M.D; Fuentes, R.; Guerrero, G.; Canet, W. 2017. Characterization of commercial Spanish hummus formulation: Nutritional composition, rheology, and structure. *International Journal of Food Properties* 20(4): 845–863
- Association of Official Analytical Chemistry (AOAC). 1995. *Official methods of analysis of AOAC International*. 16va ed. Arlington: AOAC International. 1025 pp.
- Bello-Perez, L.A.; Paredes-Lopez, O. 1994. Starch and Amylopectin-Rheological Behavior of Gels. *Starch/Stärke* 46(11): 411-413.
- Beninca, C.; Colman, T.A.D.; Lacerda, L.G.; Carvalho, M.A; Bannach, G.; Schnitzler, E. 2013. The thermal, rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures. *Thermochimica Acta* 552: 65-69.
- Bhandari, P.N.; Singhal, R.S.; Kale, D.D. 2002. Effect of succinylation on the rheological profile of starch pastes. *Carbohydrate Polymers* 47: 365–371.
- Chamberlain, E.K.; Rao, M.A. 1999. Rheological properties of acid converted waxy maize starches in water and 90% DMSO/10% water. *Carbohydrate Polymers* 40: 251–260.
- Choi, Y.H.; Yoo, B. 2004. Characterization of time-dependent flow properties of food suspensions. *International Journal of Food Science and Technology* 39: 801–805.
- Cox, W.P.; Merz, E.H. 1958. Correlation of dynamic and steady viscosities. *Journal Polymer Science* 28: 619–622.
- Cruz, G.; Ribotta P.; Ferrero, C., Iturriaga L. 2016. Physicochemical and rheological characterization of Andean tuber starches: Potato (*Solanum tuberosum* ssp. Andigenum), Oca (*Oxalis tuberosa* Molina) and Papalisa (*Ullucus tuberosus* Caldas). *Starch/Stärke* 68(11-12): 1084–1094.

- Gao, H.; Cai, J.; Han, W.; Huai, H.; Chen, Y.; Wei, C. 2014. Comparison of starches isolated from three different *Trapa* species. *Food Hydrocolloids* 37: 174-181.
- Glorio, P.; Bello-Perez, L.A.; Salas, F.; Buleje, E. 2009. Características viscoelásticas y estimaciones de masas moleculares en almidón de oca (*Oxalis tuberosum*). *Revista de la Sociedad Química Peru* 75(2): 266-276.
- Hernández-Lauzardo, A.N.; Méndez-Montealvo, M.G.; Velázquez Del Valle, M.G.; Solorza-Feria, J.; Bello-Pérez, L.A. 2004. Isolation and partial characterization of Mexican *Oxalis tuberosa* starch. *Starch/Stärke* 56: 357-363.
- Hong, Y.; Li, Z.; Gu, Z.; Wang, Y.; Pang, Y. 2017. Structure and emulsification properties of octenyl succinic anhydride starch using acid-hydrolyzed method. *Starch/Stärke* 69: 1-9.
- Javanmard, M.; Chin, N. L.; Yusof, Y. A.; Endan, J. 2012. Application of sago starch as a gelling agent in jam. *CyTA - Journal of Food* 10(4): 275-286.
- Kim, B-Y.; Yoo, B. 2010. Effects of cross-linking on the rheological and thermal properties of sweet potato starch. *Starch/Stärke* 62: 577-583.
- Kyung, J-S.; Yoo, B. 2014. Rheological properties of azuki bean starch pastes in steady and dynamic shear. *Starch/Stärke* 66: 802-808.
- Ministerio de Agricultura y Riego (MINAGRI). 2017. Papa: Características de la Producción Nacional y de la Comercialización en Lima Metropolitana. Boletín del MINAGRI. Lima, Perú. 13 pp.
- Nadia, L.; Wirakartakusumah, A.M.; Andarwulan, N.; Purnomo, E.H.; Koaze, H.; Noda, T. 2014. Characterization of Physicochemical and Functional Properties of Starch from Five Yam (*Dioscorea Alata*) Cultivars in Indonesia. *International Journal of Chemical Engineering and Applications* 5 (6): 489-496.
- Nguyen, Q.D.; Jensen, C.T.B.; Kristensen, P.G. 1998. Experimental and modelling studies of the flow properties of maize and waxy maize starch pastes. *Chemical Engineering Journal* 70: 165-171.
- Perera, C.; Hoover, R. 1999. Influence of hydroxypropylation on retrogradation properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches. *Food Chemistry* 64: 361-375.
- Pycia, K.; Gaikowska, D.; Juszczak, L.; Fortuna, T.; Witczak, T. 2015. Physicochemical, thermal and rheological properties of starches isolated from malting barley varieties. *Journal Food Science and Technology* 52(8):4797-4807.
- Ramirez, D.P.; Morais, C.C.; Ramirez, E.; Carvalho, C.W.; Ramirez, J.L. 2014. Characterization of starch extracted from the roots of *Cissus sirsiana* Roem. & Schult. *Ciências Agrárias* 35(2): 787-800.
- Rao, M.A.; Tattiyakul, J. 1999. Granule size and rheological behavior of heated tapioca starch dispersions. *Carbohydrate Polymers* 38: 123-132.
- Shevkani, K.; Singh, N.; Bajaj, R.; Kaur, A. 2017. Wheat starch production, structure, functionality and applications—a review. *International Journal of Food Science and Technology* 58: 38-58.
- Shon, K-J.; Yoo, B. 2006. Effect of Acetylation on Rheological Properties of Rice Starch. *Starch/Stärke* 58: 177-185.
- Sweedman, M.C.; Tizzotti, M.J.; Schafer, C.; Gilbert, R.G. 2013. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. *Carbohydrate Polymers* 92: 905-920.
- Valcárcel-Yamani, B.; Rondán-Sanabria, G.; Finardi-Filho, F. 2013. The physical, chemical and functional characterization of starches from Andean tubers: Oca (*Oxalis tuberosa* Molina), olluco (*Ullucus tuberosus* Caldas) and mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón). *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences* 49(3): 553-464.
- Xu, Y.; Grizzard, C.; Sismour, E.N.; Bhardwaj, H.L.; Li, Z. 2013. Resistant starch content, molecular structure and physicochemical properties of starches in Virginia grown corn, potato and mungbean. *Journal of Cereals and Oil seeds* 4(1): 10-18.
- Zhu, F. Structure, Physicochemical Properties, Modifications, and Uses of Sorghum Starch. 2014. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 13: 597-610.