



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”
Multidisciplinario
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México
ISBN: 978-607-95635

“CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS DE LA INULINA”

Dra. María Zenaida Saavedra Leos ^a (zenaida.saavedra@uaslp.mx)
Ing. Miguel Ángel Esneider Alcalá ^b (miguel.esneider@cimav.edu.mx)
José Jovany Soto Guerrero (Jovany.soto@alumnos.uaslp.edu.mx)
M.C. César Leyva Porras ^{b, c*} (cesar.leyva@cimav.edu.mx)

^aCoordinación Académica Región Altiplano, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Carretera Cedral Km. 5+600, Ejido San José de las Trojes, Matehuala, S.L.P., México, C.P. 78700.

^bCentro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV), Alianza Norte No. 202, Autopista Monterrey-Aeropuerto Km 10, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica (PIIT), Apodaca, N.L., México, C.P. 66600.

^cCentro de Investigación en Materiales DIP-CUCEI, Universidad de Guadalajara, Av. Revolución # 1500, Col. Olímpica, Guadalajara, Jal. México. C.P. 44430.

**Autor Correspondiente:*

Correo electrónico: cesar.leyva@cimav.edu.mx

Teléfono: +52 (81) 1156 0818

Fax: +52 (81) 1156 0820

Dirección postal: Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV). Alianza Norte # 202, Autopista Mty-Aeropuerto Km. 10, PIIT. Apodaca, N.L. México. C.P. 66600.



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”
Multidisciplinario
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México
ISBN: 978-607-95635

Resumen

En este trabajo se estudió un polímero de hidratos de carbono inulina, el cual está parcialmente en estado amorfo. En este estado puede experimentar una relajación estructural y pasar a un estado intermedio como es el estado caucho (rubber), a una velocidad que dependerá de la temperatura y de la humedad del entorno. La temperatura a la cual el sistema amorfo cambia hacia un estado caucho se denomina temperatura de transición vítrea (T_g), en donde predominan un incremento de la movilidad molecular y una disminución de la viscosidad. En consecuencia la T_g es considerada como una propiedad de los materiales para comprender muchos aspectos de estabilidad y procesamiento de los alimentos. El objetivo de este trabajo es determinar la temperatura de transición vítrea de la inulina conteniendo diferentes niveles de humedad y relacionarlo con su aspecto físico. Para esto se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC). Reportándose la T_g como un parámetro crítico para la predicción estabilidad de los polvos de inulina durante su almacenamiento y conservación. La evolución de la cristalización con el aumento del contenido de agua fue observada con un microscopio óptico, encontrando que la cristalización aparece a altas actividades de agua en el sistema, donde el cambio en la apariencia es evidente.

Abstract

In this work, inulin a partially amorphous carbohydrate polymer was studied. In this state, the polymer may experience a structural relaxation passing to an intermediate state such is the rubbery. Transformation rate depends on environmental factors such are temperature and humidity. The temperature at which the system shifts from amorphous to rubbery is called glass transition temperature (T_g), where is observed an increase in the molecular mobility and a



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

decrease in the viscosity. Therefore, T_g is considered a property of the materials for understanding many aspects related to food stability and processing. The aim of this work was to determine T_g for inulin containing different moisture levels and relate with the physical structure and appearance. This was done employing modulated differential scanning calorimetry (MDSC) technique. T_g was found to be a critical parameter for predicting the stability of inulin powder during storage. Crystallization evolution of inulin was observed with an optical microscope, finding that crystallization occurs at high water activities in the system, where the change in the physical appearance is evident.

Palabras clave: *Inulina, Temperatura de transición vítrea (T_g), calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC), almacenamiento de alimentos.*



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

I. Introducción

La inulina es un carbohidrato de almacenamiento presente en muchas plantas, vegetales, frutas y cereales. Está constituida por cadenas de fructosa unidas por enlaces β -2,1 expresando una unidad de glucosa terminal. Debido a las variaciones en la longitud de cadena o grado de polimerización (DP) la molécula de inulina puede estar constituida de 3 a 60 unidades de fructosa teniendo un peso molecular entre 3500 a 5500 Da (Derycke & Vandamme, 1984). A nivel industrial, la inulina se obtiene de la raíz de la achicoria (*Cichorium intybus*) y se usa como ingrediente en los alimentos, ofreciendo ventajas tecnológicas e importantes beneficios a la salud (Kawai, Fukami, Thanatuksorn, Viriyarattanasak & Kajiwara, 2011). Cuando la inulina se encuentra presente en un producto alimenticio es considerado como un alimento funcional (Glibowski & Pikus, 2011). La inulina existe al menos parcialmente, en estado amorfo el cual puede obtenerse por un cambio rápido del material de un estado de equilibrio a uno de no equilibrio, ya sea por la remoción del medio de dispersión (agua) y por el enfriamiento rápido a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión. El estado amorfo puede presentarse en procesos como la congelación, extrusión y deshidratación. Autores como Chiou and Langrish (2007) han encontrado que al obtener un sistema amorfo (polvo) la vida de anaquel de los alimentos es mayor. El estado amorfo se caracteriza por presentar una viscosidad alta en donde las reacciones químicas y bioquímicas generalmente se encuentran restringidas y desde este punto de vista se consigue una mayor estabilidad de los alimentos. Sin embargo los sistemas amorfos se consideran que se encuentran en un estado meta-estable, es decir, son susceptibles de experimentar una cristalización o una relajación estructural para alcanzar una condición de equilibrio. La velocidad de cambio del estado amorfo al cristalino depende de la temperatura, tiempo y el contenido de humedad (Roos, 1995; Slade & Levine, 1988;). Por otro lado, la inulina además de ser



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

considerada un alimento funcional por los beneficios que aporta al ser humano, también es considerada como de funcionalidad tecnológica. Con el fin de evaluar la estabilidad de la inulina durante su almacenamiento, se han realizado amplios estudios con fines de aplicación en las áreas de la farmacéutica (excipiente, aditivo, agente tecnológico) y alimentaria (espesante, emulsificante, geleificante, sustituto de azúcares y grasas) (André, et al., 1999; Zimeri & Kokini, 2003; Glibowski & Pikus, 2011; Pitarresi, Giacomazza, Triolo, Giammona & San Biagio, 2012; Ronkart, et al., 2006; Ronkart, Paquot, Fougny, Deroanne, & Blecker, C. 2009; Dan, Ghosh, & Moulik. 2009; Kawai, Fukami, Thanatuksorn, Viriyarattanasak, Kajiwara, 2011). Estos autores han reportado que el parámetro más importante de un material amorfo que se relaciona con la estabilidad del alimento es la temperatura de transición vítrea (T_g). La T_g es considerada una transición de segundo orden, dependiente del tiempo y la temperatura. Físicamente se entiende como la transición entre el estado caucho y el estado vítreo (o inversamente) exhibida por una sustancia debido a un cambio de temperatura o un cambio de humedad (Rhaman, 2010; Sablani, Syamaladevi, & Swanson, 2010).

Desde el punto de vista de su estabilidad física, los problemas más comunes que se presentan en el manejo de polvos en estado amorfo son: la cohesividad, pegajosidad, aglomeración, cristalización de azúcares, pérdida de compuestos volátiles y pérdida de crujibilidad (Labuza & Hyman, 1998; Khalloufi, El-Maslouhi, & Ratti 2000; Adhikari, Howes, Lecomte, & Bhandari, 2001). Recientemente se ha evaluado la estabilidad de almacenamiento de la inulina, utilizando de manera conjunta los conceptos de actividad de agua (a_w) y T_g . Se ha encontrado que un alimento es más estable a temperaturas por debajo de su T_g y a_w con nivel de monocapa. Los autores antes mencionados han caracterizado las propiedades térmicas de la inulina mediante una o varias metodologías. Debido a lo anterior, el objetivo del presente trabajo es determinar las propiedades físicas de la inulina en



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

estado amorfo inducido a partir del secado por aspersión, conservando la estabilidad del sistema. Por lo tanto, es de gran importancia la determinación precisa de la T_g como un parámetro crítico para la predicción de la estabilidad de los polvos de inulina durante su almacenamiento.

II. Metodología

Preparación de las muestras por secado por aspersión.

Inulina de Dahlia tubers (Sigma Chemical Co., U.S.A., 99.9 % pureza) con una concentración al 30% w/w fue utilizada como agente acarreador o co-adyudante, para obtener inulina en estado amorfo. El deshidratado se realizó en un Mini Spray Dryer B290 (Buchi, Switzerland). Se trabajó a una temperatura de alimentación de la muestra de 40°C. La bomba peristáltica fue ajustada a un 20% de su capacidad para estableciendo un flujo de alimentación de 7 mL/min, un flujo de aire caliente de 28 m³/h, 70% de aspiración y una presión constante de 1.5 bar. La Temperatura de entrada fue de 210 °C y la temperatura de salida 70 °C. Los lotes de inulina, se colocaron durante una semana en un desecador conteniendo P₂O₅ para obtener un producto seco. Aproximadamente 2 g de extracto seco de cada lote, fueron colocados en desecadores que contenían soluciones de sales saturadas (NaOH, CaCl₂, K₂CO₃, MgCl₂, SrCl₂ y NaCl) y se almacenaron en incubadora a 35°C por un periodo de 30 días o hasta alcanzar el equilibrio (Kiranoudis, 1993). Al término de este periodo se evaluó la actividad de agua (a_w) de cada muestra, en un equipo Aqualab (Series3 Quick Start, Decagon Devices). El contenido de humedad fue determinado por duplicado, siguiendo el método propuesto por la AOAC, el cual consiste en dejar la muestra a una temperatura de 110 °C durante 2 horas.

Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada (MDSC).

Se utilizó un DSC Q200 (TA Instruments, U.S.A.) equipado con un sistema de enfriamiento RCS90 para el análisis en un rango de temperatura de -90 a 550 °C



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

con precisión y sensibilidad de ± 0.1 °C y ± 0.2 μ W, respectivamente. La línea base fue calibrada con indio (156.60°C, 28.47 J/g), mientras que para la capacidad calorífica (Cp) se utilizó zafiro. Muestras de 5 a 10 mg debidamente pesadas en celdas de aluminio Tzero® (TA Instruments) fueron herméticamente selladas y los experimentos se hicieron por triplicado. La calorimetría diferencial de barrido modulado consistió en una rampa de -90 a 250 °C, una velocidad de 5 °C/min, periodo de modulación de 40 segundos y una amplitud de 1.5 °C.

Micrografías de muestras amorfas y cristalinas por microscopio estereoscópico.

De forma visual se evaluaron los polvos de inulina, utilizando microscopio óptico estereoscopio OLIMPUZ (modelo SZX-16). Las micrografías fueron adquiridas a una magnificación de 115 aumentos con cámara digital usando la técnica decampo claro. El software de análisis de imagen Pro plus 6.0 se utilizó para el procesamiento de las imágenes.

III. Resultados

Isotermas de absorción

La figura 1 muestra el contenido de humedad de equilibrio para las actividades de agua (a_w) desde 0.05 hasta 0.710 para la inulina a 30 °C. El contenido de humedad de equilibrio se expresa como la cantidad de agua adsorbida (en gramos) por 100 g de muestra seca. La línea continua que une los puntos dispersos representa la regresión de acuerdo con el modelo de GAB. La forma de las curvas sigmoideas corresponde a la isoterma tipo III en la clasificación de Brunauer (Brunauer et al., 1940). El comportamiento de adsorción significa que las moléculas de agua son adsorbidas selectivamente sobre zonas de la muestra con una mayor afinidad química. Isotermas de tipo III también se han observado en polvos de frutas (Khalloufi et al., 2000), con un alto contenido de carbohidratos. El sistema de inulina presentó un contenido de agua de 5 g en el rango de actividad



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”
Multidisciplinario
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México
ISBN: 978-607-95635

de agua de 0.1-0.3. La adsorción de agua en los alimentos es un fenómeno complejo, que varía con la composición química, la estructura y las condiciones ambientales (Roos, 2002; Sablani et al, 2007; Goula et al, 2008; Jaya & Davis , 2009). Claramente, este tipo de curvas permite establecer una relación entre el contenido de agua y el almacenamiento del producto.

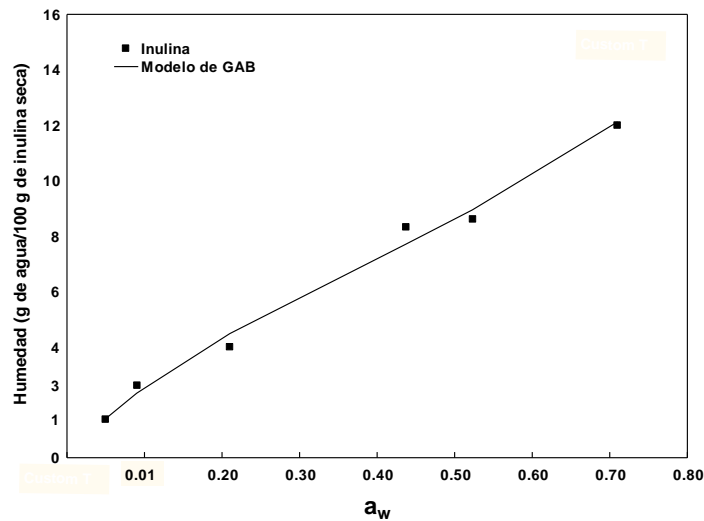


Figura 1. Isotermas de adsorción de humedad a 30 °C de inulina (cuadros cerrados) y modelo de GAB (línea sólida).

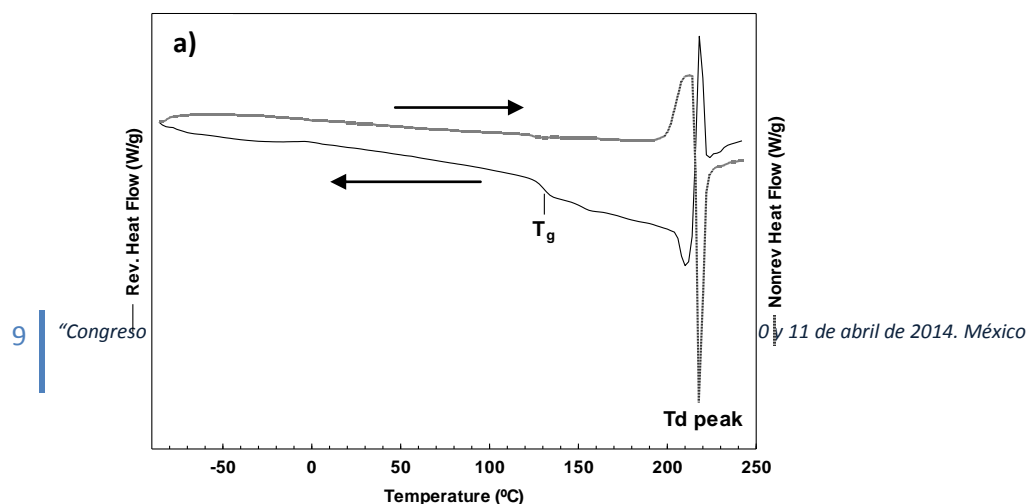
Determinación de la T_g

La técnica de MDSC permite separar las contribuciones de flujo de calor reversible y no reversible. Esto conduce a una identificación más precisa del flujo de calor para el cálculo de la capacidad calorífica y la determinación precisa de la T_g (Verdonck et al., 1989). En la figura 2a se muestra el termograma de DSC modulado para la inulina a una actividad de agua (a_w) de 0.05. En esta figura, el flujo de calor reversible se representa en el lado izquierdo de la gráfica, mientras que el flujo de calor no reversible se representa en el lado derecho. En la curva de flujo de calor reversible, se observa una ligera variación en la pendiente, la cual corresponde a un cambio endotérmico asociado con una transición de fase de



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”
Multidisciplinario
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México
ISBN: 978-607-95635

segundo orden (T_g). Esta temperatura de transición vítrea se interpreta físicamente como la relajación estructural entre los estados rígidos y caucho. Para el caso de la inulina con $a_w=0.05$, la T_g se observó a 126 °C. En las curvas de flujo de calor no reversible se observó una sola transición a una temperatura a 228°C, que corresponde a la temperatura de degradación térmica (T_d). Esta degradación es un proceso cinético dependiendo del tiempo y la temperatura que implica un cambio de fase no reversible. La temperatura de fusión no se observó, lo que indica que el sistema es totalmente amorfo (Dan et al., 2009). Con el fin de observar más claramente la T_g , se calculó la primera derivada del flujo total de calor respecto a la temperatura y se representa en las figuras 2b. En esta figura se presenta solamente el rango de temperatura de la transición. Evidentemente, la T_g se desplaza hacia temperaturas más bajas cuando la actividad de agua aumentó de 0.05 a 0.710. En este rango de actividades de agua, la inulina presentó una disminución de 125 a 1 °C en la T_g . Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Zimeri and Kokini, (2003), Ronkart et al., (2006), Ronkart et al., (2009), quienes observaron un comportamiento similar para la inulina amorfa y reportaron que la intensidad de la señal es más pronunciada en los sistemas amorfos. Este fenómeno se explica en términos de desorden estructural. Cuando se añade agua al sistema polimérico, este pierde su compactación y rigidez. Por lo tanto, las moléculas de agua actúan como plastificante, introduciendo en las cadenas poliméricas, un aumento en la distancia intermolecular o volumen libre y en consecuencia aumentando la movilidad molecular (Collares et al., 2002).





“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”
Multidisciplinario
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México
ISBN: 978-607-95635

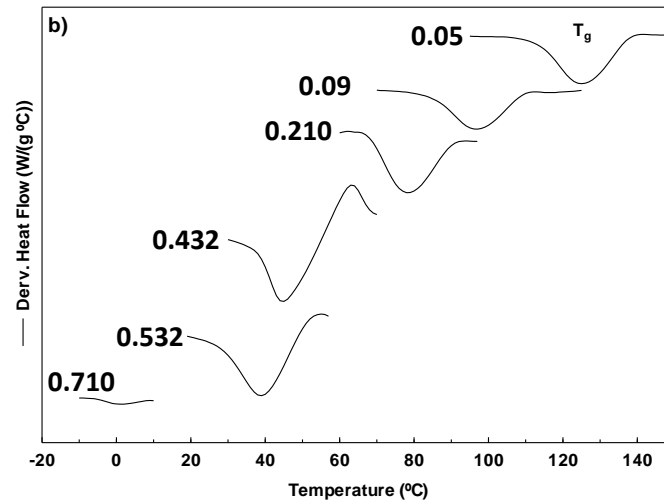


Figura 2. Termogramas de DSC modulado para la inulina. a) Flujo de calor reversible y no reversible con una actividad de agua (a_w) de 0.050. b) Primera derivada del flujo de calor. El valor de a_w se indica en la figura.

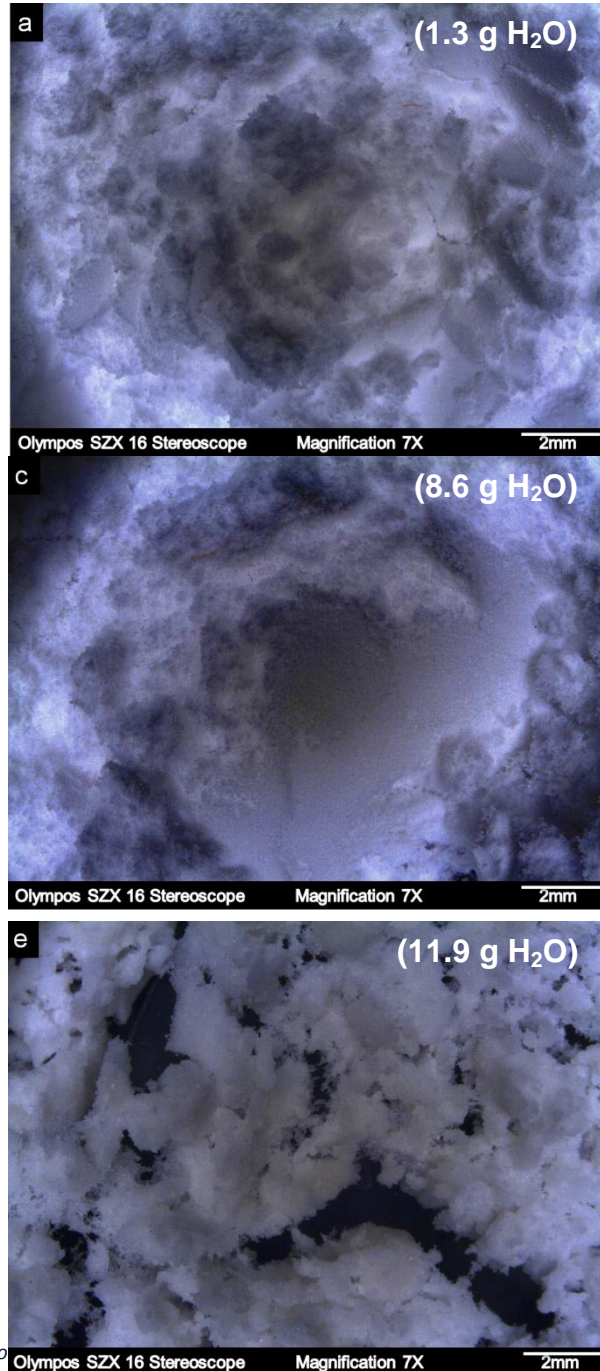
Microscopía óptica

En la Figura 3, se muestran imágenes del microscopio óptico de la inulina a diferentes actividades de agua, donde el contenido de humedad por cada 100 g de muestra está indicado entre paréntesis. A bajos contenidos de humedad (fig. 3a y 3b), la morfología de los polvos es un material en bulto. El color de la inulina es blanco y permanece sin cambio al aumentar el contenido de humedad. Sin embargo con un contenido de humedad 11.9g de agua /100g de muestra se observa una morfología tipo aguja. Este cambio en la morfología está relacionado con el cambio en la estructura de la inulina. Es decir, a bajos contenidos de humedad, la estructura de la inulina es amorfa. Al aumentar el contenido de agua



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”
Multidisciplinario
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México
ISBN: 978-607-95635

la estructura cristaliza, formando partículas con forma de aguja. Este tipo de análisis puede ser utilizado de forma rápida y sencilla para distinguir visualmente el estado de cristalización de la inulina.





“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”
Multidisciplinario
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México
ISBN: 978-607-95635

Figura 3. Micrografías de la inulina a diferentes actividades de agua: (a) $a_w=0.050$,
b) $a_w=0.52$, c) $a_w=0.710$.

IV. Conclusiones

En este trabajo se estudió el comportamiento de la inulina a diferentes actividades de agua. Se encontró que la temperatura de transición vítrea (T_g) puede ser utilizada satisfactoriamente como una herramienta para evaluar y establecer las condiciones de procesamiento y de almacenamiento de alimentos funcionales. La T_g disminuye a medida que aumenta la actividad de agua. Mediante la técnica de microscopía óptica, se observó el cambio de la estructura de la inulina con el contenido de agua. Al bajo contenidos de humedad, la inulina es amorfa, mientras que al aumentar el contenido de humedad la inulina cristalizó, presentando una morfología de partículas con tipo aguja.

VI. Bibliografía

- Adhikari, B., Howes, T., Lecomte, D., & Bhandari, B. R. (2001). A glass transition temperature approach for the prediction of the surface stickiness of a drying droplet during spray drying. *Powder Technology*, 149, 168-179.
- André, I., Mazeau, K., Tvaroska, I., Putaux, J.L., Winter, W.T., Taravel, F.R., & Chanzy, H. (1999). Molecular and crystal structures of inulin from electron diffraction data. *Macromolecules*, 29, 4626-4635.
- Braunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., & Teller E. (1940). On a theory of the van der waals adsorption of gases. [*Journal of the American Chemical Society*](#), 62, 1723-1732.



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

- Chiou, D., & Langrish, T.A.G. (2007). Crystallisation of amorphous components of spray-dried powders. *Drying Technology*, 25 (9), 971–983.
- Collares, F.P., Kieckbusch, T.G., & Finzer, J.R.D. (2002). Review: glass transition in food products. *Brazilian Journal Food Technology*, 5, 117-130.
- Dan, A., Ghosh, S., & Moulik, S.P. (2009). Physicochemical studies on the biopolymer inulin: A critical evaluation of its self-aggregation, aggregate-morphology, interaction with water. *Biopolymers*, 91(9), 687-699.
- Derycke, D.G., & Vandamme, E.J. (1984). Production and Properties of *Aspergillus niger* inulinasa. *Journal of Chemical and Biotechnology*, 35, 45-51.
- Glibowski, P., & Pikus, S. (2011). Amorphous and crystal inulin behavior in a water environment. *Carbohydrate Polymers*, 83, 635-639.
- Goula, A.M., Karapantsios, T.D., Achilias, D.S., & Adamopoulos, K.G. (2008). Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. *Journal of Food Engineering*, 85, 73-83.
- Jaya, S., & Das, H. (2009). Glass transition and sticky point temperatures and stability/mobility diagram of fruit powders. *Food and Bioprocess Technology*, 2, 89-95.
- Kawai, K., Fukami, K., Thanatuksorn, P., Viriyarattanasak, C., & Kajiwara, K. (2011). Effects of moisture content, molecular weight, and crystallinity on the glass transition temperature of inulin. *Carbohydrate Polymers*, 83, 934-939.
- Khalloufi, S., El-Maslouhi, Y., & Ratti, C. (2000). Mathematical model for prediction of glass transition temperature of fruit powders. *Journal of Food Science*, 65(5), 842-848.
- Kiranoudis, C.T., Maroulis, Z.B., Tsami, E., & Marinos-Kouris, D. (1993). Equilibrium moisture content and heat of desorption of some vegetables. *Journal of Food Engineering*, 20, 55-74.
- Labuza, T.P., & Hyman, C.R. (1998). Moisture migration and control in multi-domain foods. *Trends in Food Science and Technology*, 9, 47-55.



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

- Pitarresi, G., Giacomazza, D., Triolo, D., Giammona, G., & Biagio, P. L. S. (2012). Rheological characterization and release properties of inulin-based hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, 88, 1033-1040.
- Rhaman, M.S. (2010). Food stability determination by macro-micro region concept in the state diagram and by defining a critical temperature. *Journal of Food Engineering*, 99 (4), 402-416.
- Ronkart, N.S., Blecker, C., Fougnyes, C., Van Herck, J.C., Wouters, J., & Paquot, M. (2006). Determination of physical changes of inulin related to sorption isotherms: An X-ray diffraction, modulated differential scanning calorimetry and environmental scanning electron microscopy study. *Carbohydrate Polymers*, 63, 210–217.
- Ronkart, N.S., Paquot, M., Fougnyes, C., Deroanne, C., Blecker, C. (2009). Effect of water uptake on amorphous inulin properties. *Food Hydrocolloids*, 23, 922-927.
- Roos, Y.H. (1995). *Phase transition in foods*. San Diego CA, USA: Academic Press, Food Science and Technology.
- Roos, Y.H. (2002). Importance of glass transition and water activity to spray drying and stability of dairy powders. *Lait*, 82, 475-484.
- Sablani, S.S., Kasapis, S., & Rahman, M.S. (2007). Evaluating water activity and glass transition concepts for food stability. *Journal of Food Engineering*, 78, 266-271.
- Sablani, S.S., Syamaladevi, R.M., & Swanson, B.G. (2010). A review of methods, data and applications of state diagrams of food systems. *Food Engineering Reviews*, 2, 168-203
- Slade L., & Levine, H. (1988). Non-equilibrium behavior of small carbohydrate-water systems. *Pure and Applied Chemistry*, 60(12), 1841-1864.



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

- Verdonck, E., Schaap, K., & Thomas, L.C. (1999). A discussion of the principles and applications of modulated temperature DSC (MTDSC). *International Journal of Pharmaceutics*, 192, 3-20.
- Zimeri, J.E., & Kokini, J.L. (2003). Phase transitions of inulin–waxy maize starch systems in limited moisture environments. *Carbohydrate Polymers*, 51, 183-190.