

Tesis de Posgrado

Estudio de la cinética de gelatinización y de las variables operativas en el parbolizado de arroz

Ojeda, Carlos Alberto

1998

Tesis presentada para obtener el grado de Magister de la Universidad de Buenos Aires en el área de Bromatología y Tecnología de la Industrialización de Alimentos de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Ojeda, Carlos Alberto. (1998). Estudio de la cinética de gelatinización y de las variables operativas en el parbolizado de arroz. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3243_Ojeda.pdf

Cita tipo Chicago:

Ojeda, Carlos Alberto. "Estudio de la cinética de gelatinización y de las variables operativas en el parbolizado de arroz". Tesis de Magister. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1998. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3243_Ojeda.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Universidad de Buenos Aires

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Industrias.

**ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE GELATINIZACIÓN Y DE
LAS VARIABLES OPERATIVAS EN EL PARBOLIZADO
DE ARROZ.**

CARLOS ALBERTO OJEDA

DIRECTORA : Dra. Marcela Tolaba

TRABAJO PRESENTADO PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE
MAGISTER DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES EN EL ÁREA
DE BROMATOLOGÍA Y TECNOLOGÍA DE LA
INDUSTRIALIZACIÓN DE ALIMENTOS.

-1998-

3 3 3

Agradecimientos

Deseo agradecer a mi directora, Dra. Marcela Tolaba, por su dirección y constante aporte de conocimientos, como así también por su cálido trato.

Al Dr. Constantino Suárez, por su colaboración incondicional en la discusión de los resultados encontrados durante el desarrollo de este trabajo.

A la Dra. María C. Teglia por haberme alentado desde un comienzo y siempre.

A la Dra. Ana María Rojas por sus valiosos consejos para manejo del calorímetro diferencial.

A todas aquellas personas que de una u otra manera han contribuido a la realización de este trabajo y particularmente al Ing. Pablo Bonelli y al Sr. Cabrera.

Finalmente, quiero agradecer a mi familia por su apoyo y confianza.

Este trabajo se realizó en las dependencias del Departamento de Industrias de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

Septiembre de 1998


Carlos Alberto Ojeda

INDICE

	Página
RESUMEN Y OBJETIVOS	1
1) INTRODUCCIÓN	
1.1) Generalidades	3
1.2) El grano de arroz	6
1.2.1) Composición del grano	6
1.2.2) Almidón	7
1.3) Arroz Parbolizado	10
1.3.1 Introducción	10
1.3.2 Historia	10
1.3.3 Métodos de parbolizado	12
1.3.4 Gelatinización	15
1.4) Calorimetría	18
2) PARTE EXPERIMENTAL	
2.1) Caracterización del grano de arroz	20
2.2) Preparación de harina de arroz	22
2.3) Parbolizado de arroz	25
2.3.1) Proceso de humectación	25
2.3.2) Tratamiento con vapor	26
2.3.3) Descripción del equipo de secado	28

2.4)	Descripción del calorímetro diferencial de barrido	31
	2.4.1) Calibración del calorímetro	34
	2.4.2) Llenado de las cápsulas	34
	2.4.3) Mediciones calorimétricas	35
3)	CINÉTICA DE GELATIZACIÓN	
3.1)	Análisis de las curvas calorimétricas	39
3.2)	Análisis de las curvas calorimétricas mediante superficies de respuesta	46
3.3)	Modelado de la cinética de la gelatinización	56
	3.3.1) Método de Ozawa	56
	3.3.1.1) Desarrollo del modelo	58
	3.3.1.2) Aplicación del modelo	60
	3.3.2) Método de Borchardt y Daniels	67
	3.3.2.1) Desarrollo del modelo	67
	3.3.2.2) Aplicación del modelo	69
3.4)	Cinética de gelatinización : Conclusiones	73
4)	COCCIÓN CON VAPOR	
4.1)	Diseño experimental de los ensayos de cocción con vapor	74
4.2)	Resultados de los ensayos de cocción con vapor : análisis mediante superficies de respuesta	78
	4.2.1) Superficies de respuesta	86
	4.2.2) Condiciones óptimas	86
4.3)	Cocción con vapor : Conclusiones	88

NOMENCLATURA

BIBLIOGRAFIA

Resumen

El proceso de parbolizado de arroz requiere de una etapa que gelatinice el almidón presente en el grano. Para lograrlo, muchos de los sistemas de uso industrial recurren al vapor de agua. La gelatinización del almidón tiene por objeto darle al arroz parbolizado sus peculiares características, tales como su alto rendimiento durante la molienda y sus propiedades culinarias: flavour, mayor dureza, menor pegajosidad, y mayor resistencia a la sobrecocción. La generación de vapor de agua acarrea un costo de producción, por lo tanto cuanto mayor sea el conocimiento y la optimización de esta etapa mayor será el ahorro para la industria arrocera.

Los objetivos de este trabajo son:

- a) Estudiar la cinética de gelatinización del arroz a partir de ensayos dinámicos de calorimetría diferencial de barrido (D.S.C.). Obtener los parámetros cinéticos del proceso de gelatinización: constantes de velocidad de reacción, energía de activación y orden de reacción usando dos modelos cinéticos propuestos en la bibliografía (Ozawa, 1970 ; Borchardt y Daniels, 1957). En base a estos resultados proponer una explicación teórica que los respalde.
- b) Estudiar la influencia de las variables operativas del proceso de cocción con vapor tiempo y presión, sobre el porcentaje de gelatinización del grano de arroz.

El desarrollo del ítem (a) requirió la puesta a punto del método calorimétrico. Este paso involucró la selección del grado de pulido del grano y la granulometría de la harina de arroz. También fue necesario determinar la relación de agua / harina más conveniente y la velocidad óptima de calentamiento, para lo cual se realizaron ensayos previos que fueron analizados mediante la metodología de superficies de respuestas.

Por otro lado la realización de los ensayos de cocción con vapor mencionados en el ítem (b) comprendió el diseño y construcción de un equipo experimental provisto de un control preciso de la presión de vapor. Al igual que en el ítem (a) se recurrió a la metodología de superficies de respuesta para analizar la acción de los parámetros operativos del proceso de cocción sobre el porcentaje de gelatinización. Esta metodología permite determinar la óptima combinación de parámetros para lograr la máxima gelatinización con el menor gasto (tiempo y energía) posible.

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se hace una descripción del grano de arroz y su composición, detallando en particular el componente almidón. Se comenta brevemente la historia del proceso de parbolizado y se describen en forma sucinta los distintos métodos empleados para tal fin. Luego se entra de lleno en el fenómeno de la gelatinización y su evaluación objetiva por medio de la calorimetría.

1.1 Generalidades

El arroz (*Oryza sativa* L.) es una de las plantas alimenticias cuyo cultivo se practica desde la antigüedad. Restos de este cereal, originario del sudeste asiático, que se remontan a 3.000 ó 4.000 años, han sido descubiertos en el valle del Yang Tsé Kiang. Hacia finales del siglo XVII se introdujo el arroz en América del Norte y América del Sur, así como en Australia y en las islas del Pacífico. La explotación con fines comerciales, industriales y de exportación recién comenzó en la República Argentina en el año 1935, pues hasta entonces el arroz era importado principalmente desde Brasil.

El arroz constituye la base de la alimentación de los pueblos del Asia monzónica, de la India y del Japón y su consumo se extiende constantemente. Si bien se encuentra en competencia en muchos casos con el trigo, tiende a menudo a sustituir en diversos países de África tropical a otros cereales tales como el mijo y el sorgo. Esta sustitución se debe al cambio de nivel de vida y medio ambiente de la población. Es decir, la concentración de la población en centros urbanos genera modificaciones en los hábitos alimentarios (Angladette, 1969).

La ubicación de la región de este cereal comprende desde los 48°8' de latitud Norte hasta los 37°2' de latitud Sur (Yúfera y Baber, 1976). A la siembra del cereal le precede una preparación conveniente de la tierra en que se cultiva. La siembra se realiza al voleo, manualmente, por máquinas sembradoras o desde el aire por avión. El ciclo vegetativo de la planta varía según las distintas variedades, si bien la cota inferior se coloca en 80 días y la superior en 200 días. Las variedades locales exigen alrededor de 150 días. Las condiciones genéticas de la planta y el clima en que desarrolla determinan la frecuencia de recolección. Un punto que merece destacarse es que el clima, además de influir en sus características culturales, también tiene influencia en la temperatura de gelatinización. El principal factor climático es la temperatura ambiente durante el desarrollo del grano (Suzuki y Murayama, 1967). Baja temperatura ambiente provoca la disminución de la temperatura de gelatinización, observándose el efecto opuesto cuando la temperatura ambiente es mayor.

La planta de arroz es considerada madura y lista para la cosecha cuando sus granos tienen un grado de humedad del 28%. Se pudo establecer sin embargo, que si el arroz se cosecha con un contenido de humedad comprendido entre el 26% y el 16%, su calidad molinera es superior. Asimismo, debe tenerse en cuenta que si el contenido de humedad es menor al 20%, pueden producirse ciertas pérdidas durante la siega, pues el choque de las cuchillas sacude las plantas y puede provocar el desgrane (Topolanski, 1975). Se concluye que las mejores condiciones para la cosecha corresponden a un grano cuyo contenido de humedad está comprendido entre el 20% y el 26%. Una vez que el grano ha sido cosechado se somete a la trilla; esta operación permite separar los granos del resto de la planta.

El grano soporta una flora microbiana típica que procede del propio suelo. Algunos de los microorganismos pueden generar micotoxinas, muchas veces de efectos letales, que pueden desarrollarse en el grano húmedo. Un ejemplo de esto es la enfermedad del arroz amarillo, que se descubrió en Japón en la década del 40 y que tiene síntomas similares a los del beriberi cardíaco. Esta enfermedad es causada por varios hongos entre ellos, el *Penicillium citreoviridae* que produce la micotoxina llamada citreoviridina, el *Penicillium islandicum* que produce luteoskirina e islanditoxina y el *Penicillium citrinum* que produce la citrinina (Silvestre, 1995 ; Krogh, 1987).

Los insectos tienen asimismo requerimientos de humedad y temperatura para su desarrollo. En general las necesidades de unos y otros caen dentro de los intervalos normales de humedad relativa y de temperatura de las zonas arroceras. Para evitar su desarrollo y la consiguiente alteración del arroz, el grano debe almacenarse después de reducir su contenido de humedad al 13 % (base seca).

1.2 El grano de arroz

El grano de arroz es un cariósido aplanado lateralmente que se halla recubierto por una cáscara. El pericarpio es la epidermis del cariósido, por debajo del mismo hay una serie de capas superpuestas: la testa o cubierta de la semilla, la capa hialina y la aleurona que presenta, según la variedad, desde 2 ó 3 capas hasta 5 ó 6. Estas cubiertas del cariósido son impermeables al agua y evitan que el grano pierda humedad durante su crecimiento. El endosperma es la parte feculenta del grano, las células que lo constituyen contienen almidón y proteína. El gérmen, constituido por el embrión y el escutelo, es muy pequeño y se localiza en la zona ventral de la base del grano. Es rico en proteína y grasa. La proporción aproximada de los principales componentes estructurales del grano de arroz es la siguiente: la cáscara representa el 20 % del grano, el conjunto: pericarpio, testa, capa hialina y aleurona representa el 4,8 %, el endosperma feculento el 73% y el gérmen el 2,2%.

1.2.1 Composición del grano

Los principales constituyentes del grano descascarado: polisacáridos, proteínas, lípidos y agua se muestran en forma comparativa para arroz integral (sin pulir), arroz elaborado (pulido) y arroz parbolizado (procesado térmicamente con vapor); todos los contenidos se expresan en g/100g de arroz (Juliano, 1985).

Arroz	Agua	Proteína	Grasa	Fibra	HC(1)	Cenizas
Integral	12	7,5	1,9	0,9	76,5	1,2
Elaborado	12	6,7	0,4	0,3	80,1	0,5
Parbolizado	10	7,4	0,3	0,2	81,1	0,7

(1) Hidratos de carbono

En cuanto al deterioro del arroz durante el almacenamiento, los lípidos inciden en mayor medida que las proteínas y el almidón. El contenido de tiamina (vitamina B₁) varía apreciablemente entre el arroz integral, el arroz elaborado y el arroz parbolizado. El integral tiene 0,34 mg/100g, el arroz elaborado 0,07 mg/100g y el arroz parbolizado tiene un contenido de 0,44 mg/100g (Kent, 1987).

1.2.2 Almidón

El almidón está casi exclusivamente en las células del endosperma del arroz descascarado maduro, donde existe en forma de gránulos poliédricos de 3 a 9 µm de tamaño. Este es el mayor componente del arroz elaborado, constituyendo aproximadamente el 90% del peso seco. Los gránulos de almidón se agrupan en racimos que conforman el amiloplasto, el cual puede ser esférico o elipsoidal, variando entre 7 y 39 µm de diámetro (Hayakawa y col. 1980). Cada amiloplasto contiene 20-60 pequeños gránulos poliédricos, cubiertos por una delgada matriz que está en contacto con cuerpos proteicos.

Cuando se separan los gránulos químicamente, la superficie de los mismos exhibe depresiones que presumiblemente se hayan formado al remover los cuerpos proteicos (Evers y Juliano, 1976).

Los gránulos de almidón son microcristalinos y muestran la característica cruz de Malta bajo luz polarizada. Los almidones “waxy” exhiben 20-40% de cristalinidad, al ser examinados por difracción de rayos X, lo que sugiere que la cristalinidad del almidón se debe principalmente a la amilopectina, mientras que la amilosa es básicamente amorfa.

El almidón, un polímero semicristalino formado por cadenas de D-glucosa unidas a través de enlaces α 1-4, se presenta en forma de cadena lineal (amilosa) o ramificada (amilopectina). En esta última forma se observan ramificaciones cada 25 unidades de glucosa originadas a partir de enlaces α 1-6. El contenido de amilosa del arroz elaborado se usa para clasificarlo como: waxy 1-2%; bajo 7-20%; intermedio 20-25% y alto, >25% (Juliano, 1985). Las variedades de arroz que tienen bajo contenido de amilosa (1-2%), se llaman cerosas o “waxy”, mientras que las de mayor contenido de amilosa (7-33%) se denominan “non-waxy”. El contenido de amilosa está directamente relacionado con la temperatura de gelatinización y es uno de los factores que más afectan el comportamiento durante la cocción y la comestibilidad del arroz elaborado. La temperatura final de gelatinización puede ser clasificada como baja 69,5 °C ; intermedia 70-74 °C y alta > 74 °C (Juliano, 1985).

El porcentaje de almidón puede determinarse polarimétricamente a partir de una muestra de arroz elaborado molido usando el método de Ewers modificado (Pearson, 1987).

El contenido de amilosa se determina en base a la medición espectrofotométrica de la absorbancia a 620 nm del complejo coloreado amilosa-yodo en medio ácido (Juliano, 1981).

1.3 Arroz Parbolizado

1.3.1 Introducción

Al tratamiento hidrotérmico del arroz entero (con cáscara) se lo conoce como parbolizado. El parbolizado del arroz se originó en India y esta forma de consumirlo es muy popular en el sur asiático: Sri Lanka, Bangladesh, Nepal y en gran parte de Pakistán. La costumbre de parbolizar el arroz se ha extendido en diversas partes de Africa, especialmente Africa occidental y actualmente también en América. Se estima que la quinta parte del arroz producido en el mundo es parbolizado (Gariboldi, 1974).

El término parbolizado, deriva de “partially boiled” que significa literalmente arroz parcialmente hervido. El proceso de parbolizado clásico consiste en remojar en agua el arroz entero hasta la saturación del grano, escurrir el exceso de agua y realizar una cocción con vapor u otra forma de calentamiento para provocar la gelatinización del almidón. Finalmente, los granos parbolizados se secan al sol o usando una corriente de aire. Existe gran número de variaciones de esta técnica básica.

1.3.2 Historia

El parbolizado, conocido hasta finales del siglo XIX solamente en el sudeste asiático, fue impulsado por dos hechos. Por un lado el descubrimiento de la capacidad de la tiamina para prevenir y curar el “beri-beri”, enfermedad provocada por la carencia de vitamina B₁ que afecta al sistema nervioso, cardiovascular y gastrointestinal. Por otro

lado Braddon (1907) demostró, en un concienzudo examen epidemiológico, que a lo largo del sudeste de Asia el consumo de arroz parbolizado estaba asociado a la inmunidad a esta enfermedad.

La propiedad anti-beriberi del arroz parbolizado fue confirmada al demostrarse experimentalmente que el arroz parbolizado contenía mucho más tiamina que el arroz procesado (Acton y col., 1933). Varios organismos internacionales recomendaron el consumo del arroz parbolizado como una medida preventiva contra el beriberi. Investigaciones posteriores mostraron una segunda y sorprendente virtud del arroz parbolizado: la notable disminución de granos quebrados durante el proceso de elaboración o molienda. En las décadas del treinta y del cuarenta se llevaron a cabo numerosas investigaciones sobre las propiedades del arroz parbolizado (Subrahmanyam y col., 1938 ; Simpson, 1951).

La producción de arroz parbolizado en grandes cantidades se hizo, al comienzo en Burma, adaptando el método casero original. La humectación a temperatura ambiente en gran escala provocaba frecuentemente una pronunciada fermentación microbiológica causando un característico mal olor. La fermentación podía evitarse aireando, disminuyendo el pH o realizando la humectación a una temperatura por encima de los 55 °C (Desikachar y col. 1957 ; Mazunder y col. 1960).

Las ventajas nutritivas y económicas que brindaba el proceso de parbolizado atrajo la atención de empresarios y tecnólogos europeos, quienes invirtieron produciendo una serie de patentes para la producción de arroz parbolizado entre las décadas del treinta y del cuarenta. Durante y después de la segunda guerra mundial se instalaron plantas para la producción de arroz parbolizado en Europa y Estados Unidos (Gariboldi, 1974).

A partir de la década del cincuenta comenzaron a desarrollarse investigaciones más sistemáticas sobre el proceso de parbolizado dentro del amplio contexto de la ciencia de los alimentos y su tecnología (Roberts y col., 1954 ; Mecham y col., 1961 ; Bhattacharya y Subba Rao, 1966a , 1966b ; Raghavendra Rao y Juliano, 1970). El advenimiento de nuevas y sofisticadas técnicas de investigación en las décadas posteriores por un lado y la aparición de nuevos productos obtenidos a partir del arroz parbolizado hizo que los estudios se multiplicaran. En la actualidad se estudian los cambios en las propiedades físico-químicas, de transporte y térmicas que provoca el proceso y, por otro lado se tratan de dilucidar los mecanismos de la reacción de gelatinización, su cinética y los cambios estructurales asociados a ella que tienen lugar dentro del grano durante el parbolizado.

1.3.3 Métodos de parbolizado

Originalmente el parbolizado del arroz se hacía en forma casera, y dado que no había una fuente de vapor disponible se utilizaba agua caliente. Este proceso casero consistía o bien en hervir en agua el arroz con cáscara y dejarlo enfriar toda la noche, o bien el arroz entero se ponía a remojar en agua moderadamente caliente por varias horas y luego de escurrido era sometido al vapor generado por una pequeña cantidad de agua en el fondo del recipiente. En otra forma alternativa, el arroz se remojava en agua moderadamente caliente por unas cuantas horas y después era ligeramente hervido.

Los resultados obtenidos por Bhattacharya y Subba Rao (1966a, 1966b), indicaron que la etapa de humectación a alta temperatura era responsable de muchas de las

propiedades del arroz parbolizado. Es indudable que estos procesos caseros no producían un producto totalmente uniforme, muchos granos quedaban con el centro opaco (sin gelatinizar) o reventaban. Por otra parte, si bien en pequeña escala el parbolizado no representaba problemas de fermentación microbiológica, los mismos aparecían cuando el proceso se implementaba a escala mayor.

Mediante el uso de calderas la humectación y el calentamiento pudieron hacerse por separado. En la etapa inicial de la producción y comercialización a escala, los empresarios adoptaron el método de humectación a temperatura ambiente, dado que el calentamiento no sólo era costoso sino que producía estratificación del agua (el agua caliente arriba y la fría en el fondo) causando la hidratación diferencial de los granos. La humectación se llevaba a cabo en tanques, con una capacidad de 5 a 30 toneladas cada uno, durante 3 días. A continuación, el grano saturado y escurrido era transferido manualmente en cestos a una caldera cilíndrica recta (con capacidad para 200 a 1000 Kg de arroz entero) con fondo cónico cerrado mediante una compuerta y conductos de vapor pasantes. La cocción con vapor duraba algunos minutos después de la cual el grano se secaba a temperatura ambiente desparramándolo sobre una superficie. Hoy en día sigue haciéndose de esta misma forma en algunos lugares de la India.

Posteriormente, algunos investigadores descubrieron que si el arroz era calentado con vapor antes de comenzar con la humectación, esta etapa resultaba más corta, reduciéndose el tiempo de 3 días a 36 horas. Luego se procede a la cocción con vapor, conociéndose este proceso como “doble cocción”.

El problema de estos métodos como ya se mencionó antes era la fermentación durante la humectación a temperatura ambiente. Para solucionarlo se inyectaba aire a

través de la masa de granos húmedos, pero esto traía como consecuencia indeseada la germinación del grano. Algunos desarrollos más recientes utilizan cromato de potasio al 0,05%, en base al peso del arroz entero (Pillaiyar y col., 1977 ; Pillaiyar y col., 1980) o bien 3-4 ppm de sulfato de cromo que no es absorbido por el ser humano (Narasinga Rao y col., 1977). La adición de estas sales elimina la fermentación y con ello el olor desagradable que adquiere el grano durante la humectación en agua fría.

Los procesos modernos de parbolizado fueron desarrollados en Europa y los Estados Unidos alrededor de la segunda guerra mundial. Varios de estos procesos se utilizan actualmente en Estados Unidos, Surinam, Uruguay, Brasil y Argentina.

Los procesos modernos se basan en las siguientes etapas básicas; humectación, cocción con vapor y secado, siendo estas operaciones altamente sofisticadas y mecanizadas. Algunos de estos procesos hacen la humectación a presión luego de haber extraído el aire del grano (Iengar y col., 1974a, 1974b) lo cual facilita la penetración profunda de las vitaminas dentro del mismo. En este método el arroz no se satura, se lo somete a una breve humectación o exposición a vapor a presión atmosférica y luego se calienta con vapor a alta presión. Este método tiene dos importantes ventajas, por un lado el proceso entero es muy corto, por otro lado se parboliza al grano con bajo contenido de humedad (20-25%), reduciéndose considerablemente el costo y tiempo de secado.

El secado al vacío produce ahorro de energía y reducción de costos de secado. La dificultad para acceder a una descripción pormenorizada de estas técnicas radica en que están protegidas por patentes.

Un método diferente a los enumerados realiza en una misma operación el parbolizado y secado del grano. Este consiste en calentar el grano por conducción a alta temperatura; de esta forma no solamente se seca sino que también gelatiniza el almidón debido a altas temperaturas (dry-heat parboiling).

Ramalingam y col. (1977) exploraron la posibilidad de usar aire caliente y húmedo (95% de humedad relativa) para humectar el arroz, sustituyendo así la humectación tradicional. La ventaja de esta propuesta es la eliminación de la fermentación y la pérdida por lixiviación.

Más recientemente se propusieron las microondas para parbolizar arroz pudiendo comprobarse que por medio de este método pueden controlarse en forma precisa las variables del proceso (Verma y col. 1991). De esta manera se pueden tener granos con distinto grado de gelatinización (Marshall y col., 1993). Cabe señalar que usando microondas las etapas de humectación y cocción se realizan en un único paso.

1.3.4 Gelatinización

Cuando el gránulo de almidón se pone en contacto con agua caliente comienza a hincharse irreversiblemente, estando este proceso acompañado por la pérdida de birrefringencia y cristalinidad (Juliano, 1985). La desnaturalización o fusión del almidón debida a la acción del calor en presencia de agua se conoce como “gelatinización”. La fusión de los segmentos cristalinos del almidón produce un sistema completamente amorfo, el cual al ser sometido a un rápido enfriamiento puede producir material en otros estados que van desde el vítreo al gomoso dependiendo del contenido

de humedad. El reordenamiento parcial del sistema amorfo se conoce como retrogradación o recristalización y es un proceso dependiente de la temperatura y el contenido de humedad.

La aplicación de la ciencia de los polímeros ha servido para estudiar la gelatinización del almidón. Diferentes hipótesis han sido planteadas para explicar el comportamiento térmico asociado con la gelatinización del almidón. La más aceptada considera al almidón nativo como un polímero parcialmente cristalino que al ser calentado en presencia de agua sufre primeramente una transición vítrea o ablandamiento de la fase amorfa seguido por una reacción irreversible de primer orden donde se funden los cristalitos (Maurice y col., 1985; Slade y Levine, 1988; Biliaderis y col., 1986). Este enfoque postula que el agua actúa como plastificante efectivo disminuyendo la temperatura de transición vítrea de la región amorfa, facilitando de este modo la fusión de los cristalitos de amilopectina.

En presencia de exceso de agua, la transición vítrea y la fusión ocurren cooperativa y simultáneamente debido a que en estas condiciones la plastificación del sistema es total. Por lo tanto cuando la gelatinización se sigue calorimétricamente, aparece un único pico endotérmico. A niveles de humedad intermedios aparecen endotermas bifásicas, donde el primer pico representa probablemente la transición desde el estado vítreo al gomoso, mientras que el segundo estaría asociado a la fusión de los cristalitos (Seow and Teo, 1993). Cuando el agua es limitante, cualquier hinchamiento de la región amorfa tiene poco efecto en el “ablandamiento” de los cristalitos que funden a alta temperatura.

Para mejorar la definición de los termogramas se aplica en ocasiones un pretratamiento térmico o “annealing” Si la temperatura usada está comprendida entre la

temperatura de transición vítrea y la temperatura donde comienza la gelatinización, tiene lugar una rápida relajación molecular en las regiones amorfas que induce el crecimiento de cristales y provoca un incremento del grado de cristalinidad. Calorimétricamente, estos cambios se manifiestan como un incremento de la temperatura de fusión y provocan un estrechamiento de los rangos de fusión (amplitud de pico) tal como lo evidencia la forma de las endotermas de fusión observadas por muchos investigadores (Krueger y col., 1987 ; Paredes-López y Hernández-López, 1991).

1.4 Calorimetría

Dado que la gelatinización es endotérmica, esta ha sido analizada mediante diferentes técnicas entre las cuales se destaca la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los primeros en usar esta técnica para medir la gelatinización del almidón fueron Stevens y Elton (1971), quienes estudiaron almidones provenientes de cereales, raíces y tubérculos. Posteriormente Biliaderis y col. (1980) estudiaron también mediante calorimetría diferencial las propiedades térmicas de almidones de distintas procedencias.

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica de análisis térmico diferencial, DTA, donde el flujo de calor se determina a partir de las diferencias de temperatura entre la muestra y un material de referencia. En los últimos sesenta años las aplicaciones de esta técnica se han incrementado considerablemente, tanto como la precisión de las determinaciones (Wunderlich, 1990). La referencia y la muestra, colocadas en posiciones simétricas dentro del horno, se someten a un programa de calentamiento predeterminado. La temperatura del horno se compara constantemente con la temperatura programada y cualquier diferencia se usa para ajustar la potencia del sistema calefactor. Mediante termocuplas se registra, en función del tiempo, la diferencia entre las temperaturas de la muestra y referencia. Esta diferencia se amplifica y se almacena junto con los registros de temperatura y tiempo. A partir de estos registros se calcula el flujo de calor, el cual graficado en función del tiempo o la temperatura de la muestra constituye la curva calorimétrica o termograma. En el caso de la gelatinización el termograma exhibe un pico endotérmico (descendente) caracterizado

por la temperatura y el área del pico. Evaluando el área del pico se obtiene una medición cuantitativa de la entalpía (ΔH) asociada a la transformación que ocurre durante la fusión de cristalitos en el gránulo de almidón. El rango de entalpías de gelatinización para arroz está comprendido entre 2 y 12 J/g.

La forma del pico endotérmico, los valores de temperatura de pico y entalpía de gelatinización dependen de distintos factores, entre los que mencionaremos: la velocidad de calentamiento, el contenido de amilosa, el grado de pulido del arroz elaborado, la relación harina / agua y la granulometría de la harina.

PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el tipo de arroz utilizado, el proceso de parbolizado elegido y la preparación de la harina de arroz. También se especifican las condiciones usadas para la medición calorimétrica. Se describen los equipos utilizados y la metodología de trabajo. En particular se hace referencia al equipo de cocción con vapor construido especialmente para la realización de este trabajo, como así también al calorímetro diferencial de barrido, utilizado para seguir la evolución del proceso de gelatinización.

2.1 Caracterización del grano de arroz

En el presente trabajo se utilizó arroz entero, variedad comercial Irga 409, tipo largo fino procedente de la provincia de Entre Ríos. El contenido de almidón de esta variedad fue determinado por Falabella y col (1995), como así también el porcentaje de amilosa y amilopectina. Los valores correspondientes a la composición amilácea del grano se resumen a continuación:

- contenido de almidón : 61.9%
- contenido de amilosa : 26%
- contenido de amilopectina : 74%

Todos los porcentajes se expresaron en base libre de agua. El contenido de amilosa indica que se trata de una variedad “non-waxy” de acuerdo con la clasificación establecida por Juliano (1985).

El contenido de humedad inicial de los granos se determinó por el método de la A.O.A.C, para grano entero. Se pesaron fracciones de 2-3 gramos que se colocaron en

estufa de convección forzada de aire a 130 °C durante 1 hora. Por diferencia entre el peso inicial y final se determinó la cantidad de agua evaporada y se expresó la humedad por gramo de producto seco. El contenido de humedad inicial resultó 0.13 g de agua / g de sólido seco.

2.2 Preparación de harina de arroz

Las muestras de harina de arroz fueron obtenidas a partir de arroz entero. El proceso de obtención de la harina involucró dos etapas : en la primera etapa el arroz entero fue descascarado y pulido, obteniéndose lo que se conoce como arroz pulido o elaborado; la segunda etapa consistió en someter el arroz pulido a una trituración, para así obtener la harina.

El descascarado y pulido del arroz se llevó a cabo siguiendo el procedimiento que se detalla a continuación. Aproximadamente 100 gramos de arroz entero con un contenido de humedad del 13 %, fueron procesados en un molino experimental marca Suzuki. Un esquema del mismo se muestra en la **Figura 2.1**.

El arroz entero se introduce en la tolva de alimentación donde se separa la cáscara al pasar entre dos ruedas de caucho que giran en sentido contrario. La cáscara es aspirada por el ciclón y el arroz descascarado (el cual retiene todavía el salvado) cae en la cámara de pulido. El tiempo de pulido del grano se fijó en 2,5 min.

Con este tiempo se consiguió un grado de molienda de 10,65 %, definido éste como el cociente entre el peso de arroz pulido y el correspondiente a arroz descascarado, multiplicado por cien.

A continuación la muestra de arroz pulido fue triturada para obtener la harina. Este paso se llevó a cabo en dos etapas. Primero se trituró la muestra en un molinillo de laboratorio, marca Rilo. Cabe señalar que el molinillo se operó a bajas revoluciones para reducir la generación de calor y evitar así una posible gelatinización de la muestra.

En una segunda etapa, el arroz triturado se pasó a un mortero donde fue

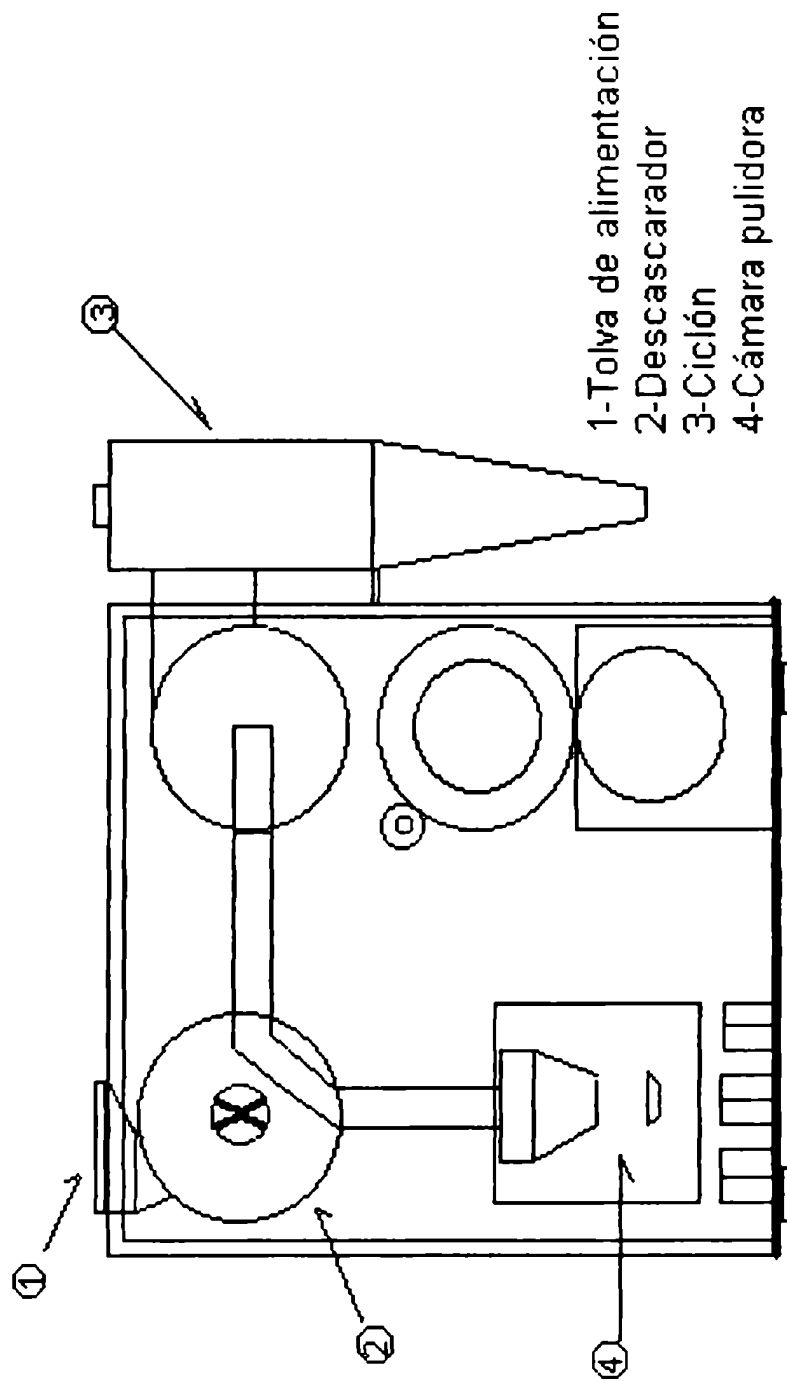


Figura 2.1 Esquema del molino experimental

cuidadosamente pulverizado en forma manual. La harina resultante se tamizó para obtener fracciones de diferente granulometría. El rango de tamaño de partículas seleccionado estuvo comprendido entre 74 -177 μm , el cual correspondió a la fracción más abundante de la harina. La harina de arroz fue envasada en un recipiente cerrado y almacenada a temperatura ambiente en un desecador en presencia de sílica-gel, hasta el momento de realizar los correspondientes ensayos.

Cabe mencionar que el procedimiento recientemente descrito fue utilizado para obtener la harina de granos de arroz total o parcialmente gelatinizados.

2.3 Parbolizado de arroz

El tratamiento hidrotérmico que llamamos parbolizado es un proceso que involucra la cocción parcial del arroz entero, resultando un grano con características particulares y diferentes a las del grano original. El método de parbolizado utilizado comprendió las siguientes etapas: humectación del grano, por inmersión en agua a temperaturas relativamente bajas, cocción del mismo con vapor y finalmente el secado del grano cocido. Durante la etapa de humectación tiene lugar la hidratación del grano hasta alcanzar la humedad de saturación a la temperatura de trabajo. Durante la cocción con vapor ocurre el proceso de gelatinización del almidón contenido en el grano. Finalmente la etapa de secado tiene por objeto producir la remoción del agua hasta que el grano alcance un contenido de humedad que asegure la estabilidad del mismo durante el almacenamiento.

2.3.1 Proceso de humectación

Para cada ensayo se pesaron 75 gramos de arroz entero con 13 % de humedad. La muestra se repartió en tres recipientes cilíndricos de acero inoxidable con fondo y tapa de malla de alambre para permitir el paso del agua o el vapor durante las etapas de humectación y cocción respectivamente. Los portamuestras de 10,6 cm de diámetro y 7,7 cm de alto, se llenaron hasta la mitad para permitir la expansión del grano durante el proceso de humectación y cocción.

La humectación se llevó a cabo en un baño termostático, marca Julabo V, con agitación mecánica, para asegurar una temperatura uniforme en el mismo. La

temperatura de humectación se mantuvo en 50 °C en todos los ensayos. De esta manera se evitó que pudiera haber gelatinización parcial de las muestras durante esta etapa.

Terminada la humectación, las muestras fueron escurridas y llevadas rápidamente al equipo calefactor para el tratamiento con vapor.

2.3.2 Tratamiento con vapor

El esquema del equipo utilizado para esta etapa puede verse en la **Figura 2.2**. Consta de un autoclave usado como calderín, el cual suministra vapor hasta una presión máxima de 220,6 Kpa, con una capacidad de 6 litros. El calderín esta provisto de una entrada de agua fría para la generación de vapor y de un conducto de descarga que lleva este fluido hasta la cámara de cocción. Esta cámara consiste en un cilindro de acero inoxidable de 7,5 cm de diámetro y 20 cm de alto provisto de una tapa a rosca. La tapa tiene una junta de goma grafitada que provee un cierre hermético, es de forma hexagonal y se ajusta por medio de una llave de la misma forma. En el centro de la tapa hay un manómetro graduado de 0 a 196,1 KPa con el que se mide la presión relativa del vapor en la cámara. Una válvula aguja, ubicada entre el calderín y la cámara, se utiliza para regular la presión de la cámara.

Dentro de la cámara de cocción se colocan los portamuestras. La cámara de cocción tiene una capacidad tal que permite procesar en cada etapa unos 75 g de arroz. El vapor ingresa por la base de la cámara atravesando el lecho de granos. Los portamuestras apoyan sobre un tejido de alambre, ubicado en la base del cilindro, para impedir en cada etapa posibles contactos del grano con el condensado que pudiera acumularse en el

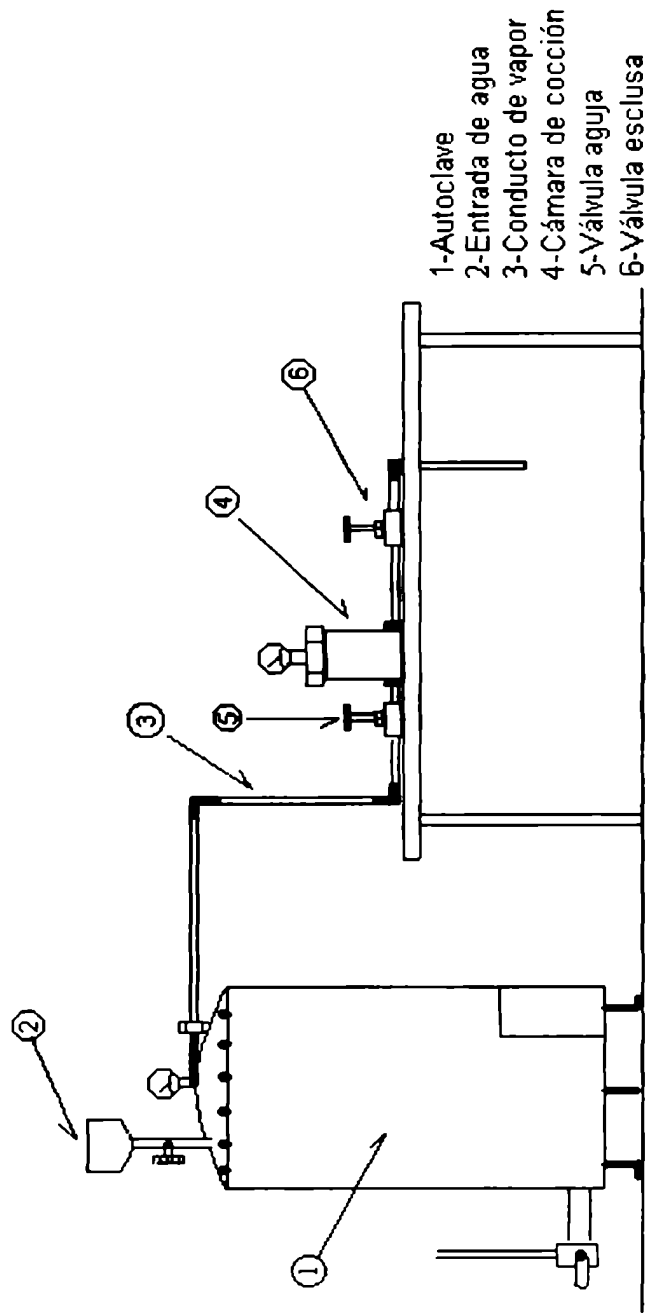


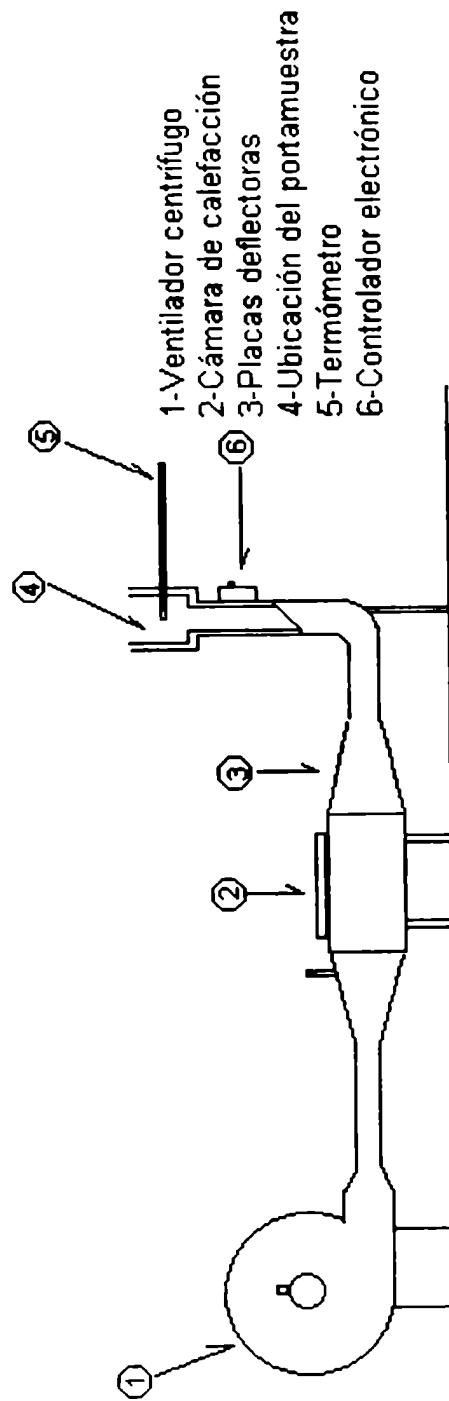
Figura 2.2 Esquema del equipo de cocción al vapor

fondo de dicho recipiente. De todas maneras, la válvula exclusiva ubicada en la base del cilindro permite la eliminación de condensado acumulado, reduciéndose así dicha posibilidad. Cabe señalar que dado que la cámara de cocción es relativamente pequeña y que los flujos de vapor fueron suficientemente altos, los posibles transientes pueden considerarse despreciables.

2.3.3 Descripción del Equipo de Secado

Un esquema del equipo de secado utilizado en este trabajo se muestra en la **Figura 2.3**. El aire es proporcionado por un ventilador centrífugo, que opera hasta un caudal máximo de 5.500 l / min y tiene una presión de descarga de 600 mm de agua.

Una cámara de calefacción, provista de seis resistencias eléctricas blindadas de 2 kW cada una, permite calefaccionar el aire hasta la temperatura deseada. A la salida de esta cámara la corriente de aire atraviesa una serie de placas deflectoras, dónde se homogeneiza la temperatura de dicha corriente. El aire caliente asciende a través de un conducto vertical hasta la zona de secado donde se coloca la muestra. El secadero posee una válvula acoplada a la salida del ventilador centrífugo que permite regular el caudal de aire. El mismo se midió con un velómetro marca ALNOR, cuyo rango de medición está comprendido entre 0,1 y 12 m/s y posee una sensibilidad del 3 %. Un termómetro de mercurio, graduado a la décima de grado Celsius y ubicado por debajo del portamuestra, se usó para medir la temperatura de la corriente de aire. La temperatura del aire se midió con una precisión de $\pm 0,5$ °C El control de la temperatura se hizo mediante un controlador electrónico de acción proporcional, conectado a una



- 1-Ventilador centrífugo
- 2-Cámara de calefacción
- 3-Placas deflectoras
- 4-Ubicación del portamuestra
- 5-Termómetro
- 6-Controlador electrónico

Figura 2.3 Esquema del equipo de secado

resistencia de la cámara calefactora.

Las muestras provenientes del equipo de cocción se transfirieron rápidamente al secadero con el fin de evitar el enfriamiento de las mismas y una posible retrogradación del almidón. Las condiciones de temperatura y velocidad de aire utilizadas en los ensayos de secado fueron 70 °C y 5 m/s, respectivamente. El peso de las muestras se siguió en una balanza analítica a medida que progresaba el secado. El contenido de humedad final de los granos se ajustó a un valor comprendido entre 12-13 %. El tiempo de secado para estas condiciones fue de 40 a 50 minutos, aproximadamente. Una vez deshidratados, los granos parbolizados se almacenaron durante una semana en desecadores a temperatura ambiente, con el fin de alcanzar una distribución uniforme de humedad dentro de los mismos.

2.4 Descripción del Calorímetro diferencial de barrido

Los diferentes ensayos calorimétricos se realizaron en un equipo Polymer Laboratories PL-DSC que fue diseñado para operar conjuntamente con el sistema de adquisición de datos PL Data Acquisition System. La **Figura 2.4** muestra un esquema de los componentes del equipo y las conexiones entre ellos.

Consta de tres módulos principales: el horno o zona de medición propiamente dicha, una computadora Olivetti M 300-02, IBM compatible, que permite el control del mismo y un registrador gráfico Hewlett Packard Color Pro .

El horno está interconectado con la computadora a través de una interfase CCI-3. Esta interfase recolecta los datos analógicos como señales, los procesa y almacena en el disco rígido de la computadora para que puedan ser analizados mediante el programa Rheometric Scientific® Plus V: Versión 5.40. La temperatura de referencia para las termocuplas es una celda Peltier automática de enfriamiento/calentamiento.

El programa permite controlar sólo la fase de calentamiento del horno. El enfriamiento del mismo se efectuó mediante el suministro de aire por un pequeño ventilador colocado sobre la celda de medición. El equipo se mantuvo dentro de una habitación acondicionada con el fin de disminuir el tiempo de carga y descarga de la celda de medición. El equipo puede operar entre la temperatura ambiente y 770°C. La velocidad de calentamiento de la muestra puede seleccionarse dentro del rango 0,1-60 °C / min. El corazón del instrumento es la celda de medición ubicada en el horno. Un esquema detallado de la celda de medición se muestra en la **Figura 2.5**.

Esta consta de una placa de calentamiento de altísima resistencia a la

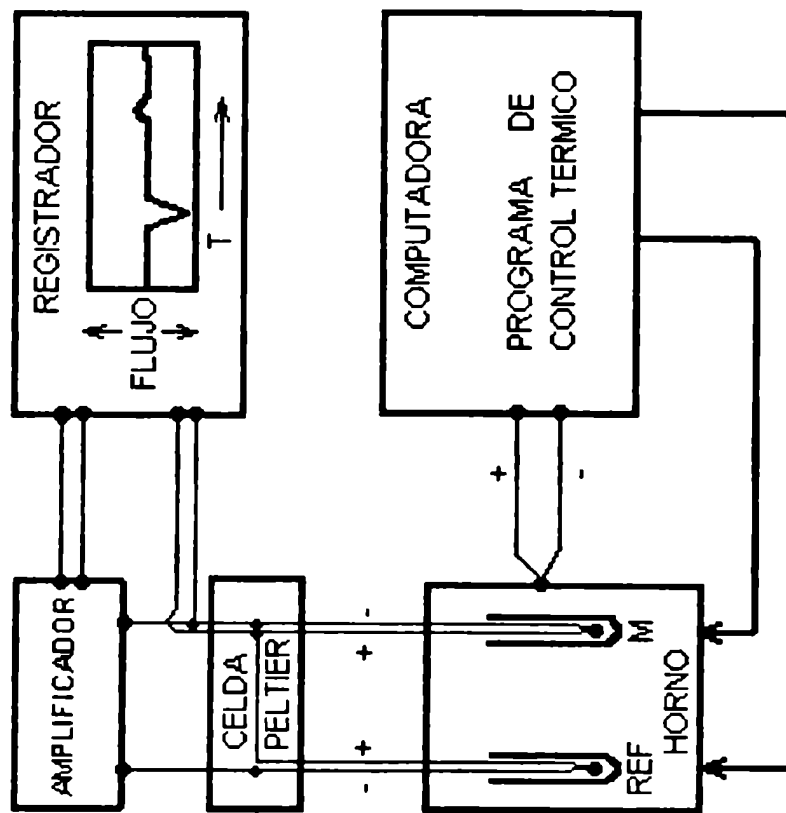


Figura 2.4 Esquema de los componentes del DSC.

corrosión, sobre la cual se colocan las cápsulas herméticas que contienen la muestra y la referencia. La cápsula de referencia puede contener agua o estar vacía. Para lograr un buen registro de la curva calorimétrica y obtener resultados reproducibles, es indispensable lograr un excelente contacto entre la muestra, la capsula y la placa sensora de la celda de medición. La placa de calentamiento, de níquel–cromo, forma una unidad con el cuerpo de la celda. La celda es de plata pura, este metal combina un alto grado de resistencia a la corrosión con la alta conductividad térmica necesaria en este tipo de instrumentos. A través de la celda se hace circular gas nitrógeno con una velocidad de 10 –12 cm³/min .

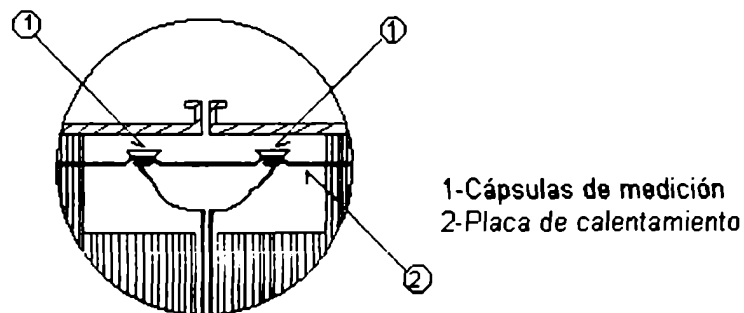


Figura 2.5: Esquema de la celda de medición del DSC

Las cápsulas usadas, T.A. instruments 900790/6-T61218 y T51128, tienen un diámetro de 4,7 mm en la base, una capacidad de 20 µl y están construidas con una aleación especial de aluminio y hierro. Están provistas de una tapa del mismo material que se utiliza para sellar herméticamente la cápsula. El sellado se realiza en dos pasos

mediante un dispositivo especial provisto por el fabricante. Las cápsulas perfectamente selladas soportan una presión interna de 2 a 10 bar.

2.4.1 Calibración del calorímetro

Dado que la calorimetría diferencial de barrido no es una técnica de medición absoluta, es fundamental realizar la calibración del equipo. El objetivo de la misma es convertir la señal eléctrica de salida en unidades que tengan significado físico. Para la calibración se usan materiales de referencia distribuidos por N.I.S.T. (National Institute of Standards and Technology) que son elegidos de acuerdo al rango de temperaturas de trabajo. Las transiciones térmicas de primer orden como la fusión y punto triple de los materiales standard se usan como referencia. La calibración involucra la determinación de la temperatura de pico, amplitud, área de pico, y verificación de la velocidad de calentamiento dentro del rango de temperaturas de trabajo.

La calibración se hizo según la rutina establecida por el programa Rheometric Scientific® Plus V: Versión 5.40, siguiendo las instrucciones del manual, utilizando el elemento Indio. Los valores de temperatura pico, amplitud y área de pico del Indio fueron reproducibles con diferencias menores del 2%.

2.4.2 Llenado de las cápsulas

En todos los casos las cápsulas se llenaron con una mezcla de harina de arroz y agua. El rango de tamaño de partículas de la harina utilizada fue 177-74 μm . La relación agua-harina fue aproximadamente igual a dos, para todas las experiencias realizadas. La

mezcla agua-harina se hizo “in situ”, de modo de asegurar así la proporción deseada. Para cargar el agua se utilizó una micropipeta automática HTL V3 - Series VE20, con una capacidad de 2-20 μl . Las masas de agua y harina se midieron en una balanza analítica electrónica Precisa 180 A con una precisión de ± 0.0001 g. El peso de las muestras varió entre 15-21 mg, aproximadamente.

El llenado de las cápsulas involucró los siguientes pasos: a) tarado de la cápsula y su tapa; b) llenado de la cápsula con una alícuota de 6-14 μl de agua destilada; c) incorporación de la harina necesaria para obtener la proporción agua-harina deseada.

Después de esta última etapa se registró el peso de la muestra. A continuación las cápsulas selladas se dejaron estabilizar a temperatura ambiente durante al menos una hora, antes de introducir las en la celda de medición del calorímetro. Cabe señalar aquí que las cápsulas se manipularon con la ayuda de una pinza provista por el fabricante. Se evitó de esta manera todo contacto con las manos, ya que esto puede ser causa de error en el registro calorimétrico.

2.4.3 Mediciones calorimétricas

Todas las mediciones realizadas en este trabajo se llevaron a cabo siguiendo las recomendaciones dadas por la I.C.T.A. (International Confederation for Thermal Analysis 1972). Las condiciones de operación del horno en cada ensayo fueron las siguientes:

- masa de la muestra: 15-21 mg
- gas de purga: 10 cm^3/min de N_2

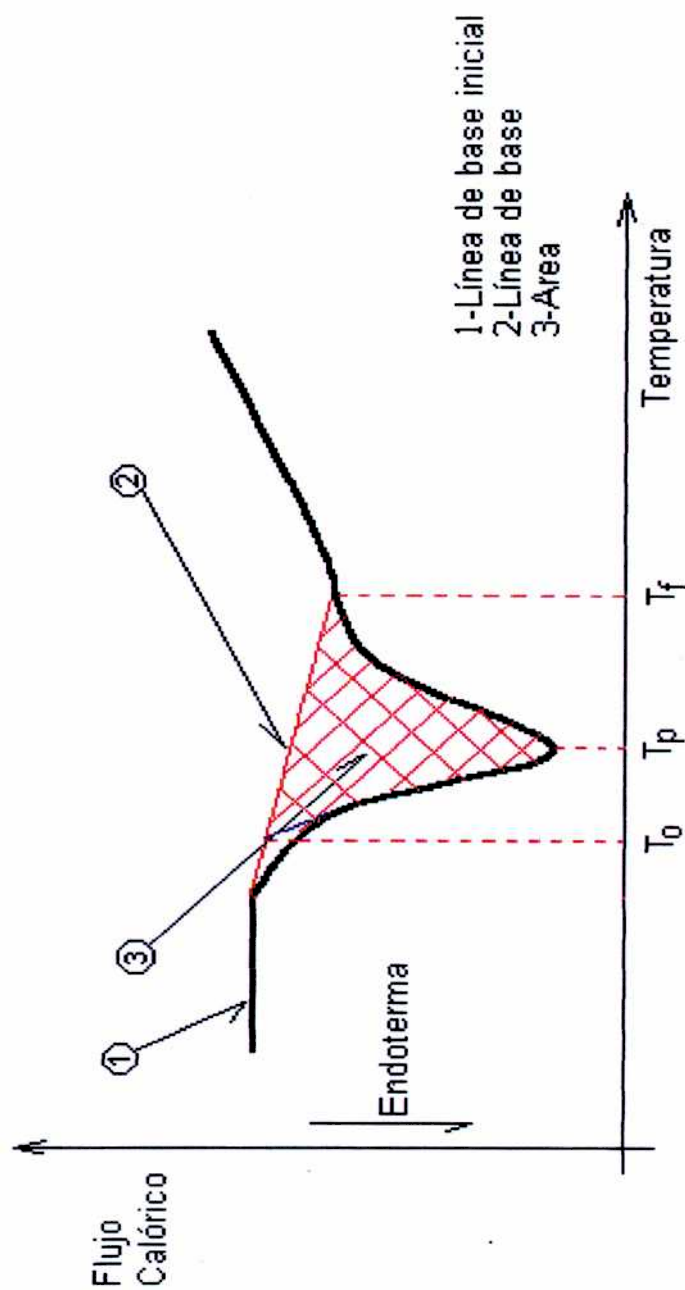


Figura 2.6 Termograma correspondiente a un proceso de gelatinización

- velocidad de adquisición de los registros térmicos: 1 s^{-1}
- isoterma inicial: 35°C durante 1 minuto
- rampas de $35\text{-}90^{\circ}\text{C}$ o de $35\text{-}110^{\circ}\text{C}$ con velocidades de calentamiento comprendidas en el rango $1\text{-}15^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

En la **Figura 2.6** se representa un termograma tipo, correspondiente al proceso de gelatinización de la harina de arroz. En el mismo se indica la temperatura de pico, T_p .

Dado que el área del pico endotérmico representa la entalpía del proceso de gelatinización, el cálculo de la misma requiere de un criterio para determinar la línea de base. Uno de los criterios usados en la bibliografía es someter la muestra a ciclos consecutivos de calentamiento y enfriamiento en el calorímetro. Sin embargo esta metodología no pudo usarse en este trabajo debido a que el equipo utilizado no disponía de un ciclo de enfriamiento programado. Por lo tanto fue necesario adoptar un criterio distinto para fijar la línea de base a los fines de solucionar dicha limitación.

El área del pico endotérmico se calculó en este trabajo tirando una línea recta entre la temperatura inicial, T_0 , y la temperatura final de gelatinización, T_f , tal como se muestra en la **Figura 2.6**. Se estableció como T_0 a la temperatura que resulta de la intersección entre la línea de base inicial y la prolongación de la pendiente descendente del pico.

La línea de base inicial fue fácilmente reconocible en los termogramas obtenidos, dado que el comienzo del pico correspondía a un cambio abrupto en la pendiente. El valor de T_f , más impreciso, se definió en base al punto de mínima pendiente, tal como

se muestra en la Figura . Finalmente, el área del pico se calculó mediante el programa

Rheometric Scientific® Plus V: Versión 5.40.

CINÉTICA DE GELATINIZACIÓN

En este capítulo se muestra el análisis de las curvas calorimétricas mediante superficies de respuesta. Estos datos se introducen en distintos modelos de cinética de gelatinización, de los cuales se hace una breve descripción. De esos análisis surgen los parámetros del proceso: factor pre-exponencial, energía de activación y orden de reacción para los dos modelos de cinética de gelatinización utilizados. En base a los resultados obtenidos es posible evaluar el rol del proceso difusivo en la gelatinización.

CINÉTICA DE GELATINIZACIÓN

3.1 Análisis de las Curvas Calorimétricas

Los parámetros que caracterizan las curvas obtenidas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) son : temperatura de pico, T_p , temperatura de inicio, T_o , temperatura final de gelatinización, T_f , amplitud del pico en la línea de base, $T_f - T_o$ y el área de pico, la cual es proporcional a la entalpía de gelatinización, ΔH . Estos parámetros característicos dependen no sólo del material en cuestión sino también de las condiciones en que se lleva a cabo el ensayo calorimétrico. Entre las principales variables que afectan a los parámetros característicos de un termograma podemos mencionar desde el punto de vista de la muestra de harina de arroz los siguientes la variedad de arroz, caracterizada entre otros factores por la relación amilosa/amilopectina, y el grado de pulido del grano, ambos intrinsecamente relacionados con la composición de la harina. Otros parámetros que afectan el análisis

calorimétrico son la granulometría de la harina y la relación agua / harina en la mezcla. Por otra parte la variable operativa que más influye en la forma de la curva calorimétrica es la velocidad de calentamiento.

El análisis de las curvas calorimétricas se llevó a cabo con el objetivo de estudiar la influencia de la velocidad de calentamiento y de la relación agua / harina de arroz en los parámetros característicos del termograma. Otras variables como el grado de pulido del grano y la granulometría de la harina se mantuvieron fijos, adoptándose valores obtenidos de bibliografía. El grado de pulido del grano fue 10,65%, establecido de acuerdo a Marshall (1992) y se obtuvo después de 2,5 minutos de molienda. La distribución de tamaño de partícula en la harina estuvo comprendida entre 177 y 74 μm .

Si bien el efecto del grado de pulido en la entalpía de gelatinización del arroz no se analizó en este trabajo, cabe destacar que este parámetro afecta el contenido de lípidos y proteínas de la harina (Biliaderis y col., 1985 ; Marshall y col. 1990). La presencia de estas sustancias en la harina puede inhibir la gelatinización de la misma, y favorecer la gelatinización parcial de la misma.

En la **Figura 3.1** se muestran algunos termogramas de harina de arroz obtenidos para distintas velocidades de calentamiento comprendidas dentro del rango 1-15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Puede verse que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, el valor de la temperatura de pico se desplaza a valores cada vez mayores. Los parámetros característicos del proceso de gelatinización para algunas de las velocidades de calentamiento estudiadas se dan en la **Tabla 3.1**.

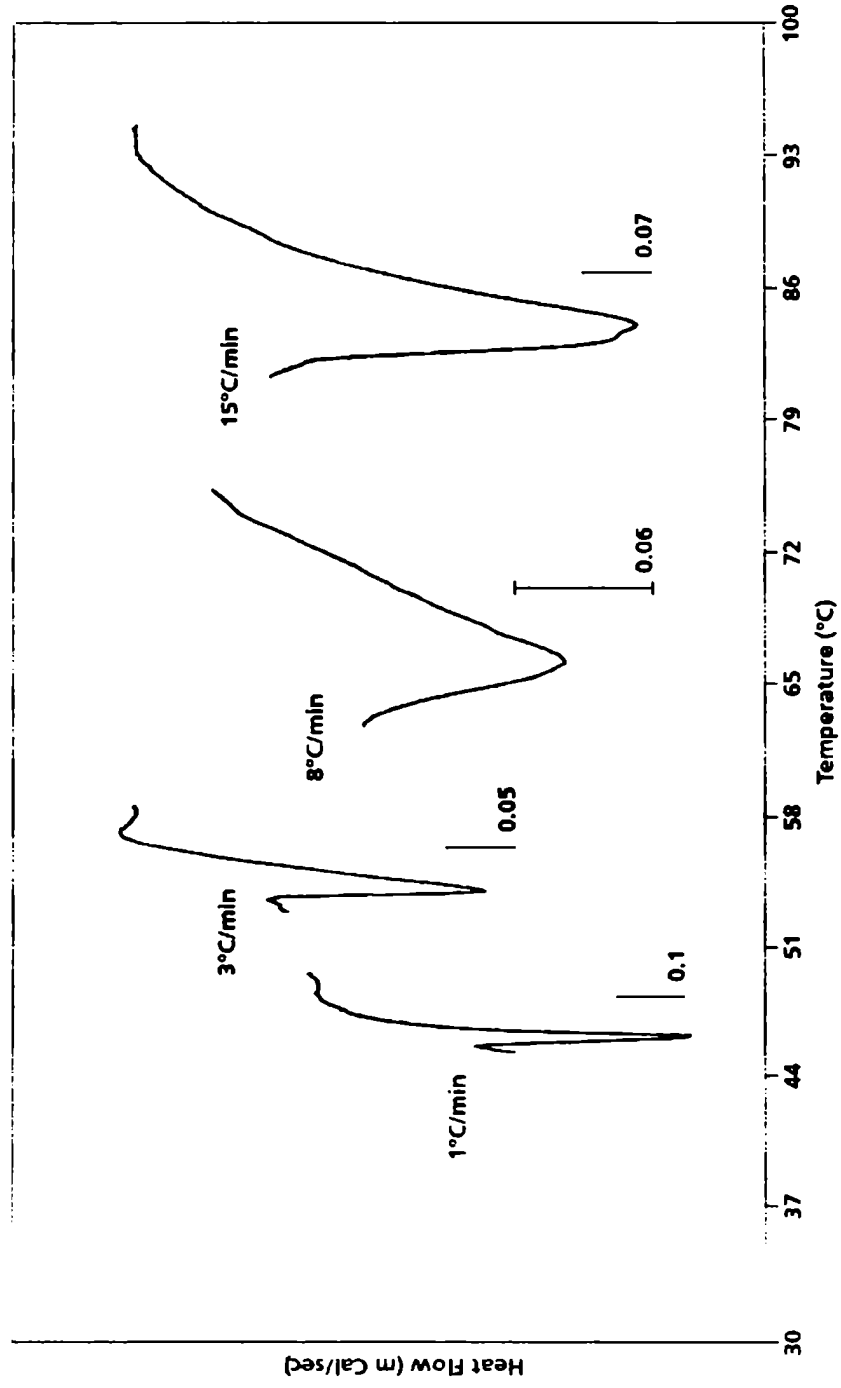


Figura 3.1 Termogramas de harina de arroz obtenidos a distintas velocidades de calentamiento.

Tabla 3.1 Entalpía de gelatinización, temperaturas de pico, inicio y finalización para harina de arroz a distintas velocidades de calentamiento.

Vel. de Calent. (°C/min)	ΔH (J/g)	Temperaturas(°C)			$T_f - T_o$ (°C)
		T_o	T_p	T_f	
1	1,67	45,7	46,1	48,6	2,9
3	2,55	53,4	54,0	57,2	3,8
5	2,90	57,7	60,4	63	5,3
10	6,93	56,4	67,3	75,5	19,1
12	7,24	60,6	69,9	79,4	18,8
15	7,34	81,4	83,9	93,5	12,1

En ella se observa que tanto la entalpía de gelatinización como la temperatura de pico aumentan con la velocidad de calentamiento. Una tendencia similar se observa para los valores de T_o y T_f , particularmente para este último.

La comparación con datos de bibliografía se ve dificultada dado el número de variables que afectan la curva calorimétrica de una harina. En la **Tabla 3.2** se muestran valores de entalpía de gelatinización de harina de arroz obtenidos por otros investigadores, como así también las condiciones en que estos termogramas fueron obtenidos. En todos los casos se usó una misma relación, 2/1, agua/harina.

Tal como puede verse de esta recopilación existen diferencias entre los valores calorimétricos de bibliografía. Así por ejemplo, Normand y Marshall (1989) encontraron que la entalpía de gelatinización disminuye ligeramente con la velocidad de calentamiento, en tanto que los valores de ΔH , obtenidos en este trabajo muestran una tendencia totalmente opuesta. Marshall (1992) analizó el efecto de granulometría de la harina encontrando que la entalpía disminuye con el tamaño medio de las partículas. Cabe señalar que los valores de entalpía encontrados en este trabajo para una velocidad de calentamiento de 15 °C/min, son similares a los encontrados por Marshall (1992), para un rango de granulometría semejante.

El efecto de la relación agua / almidón en la curva calorimétrica ha sido estudiado por Donovan (1979) y Biliaderis y col. (1980). Sin embargo la información existente sobre la influencia de la relación agua / harina en el proceso de gelatinización es escasa.

Tabla 3.2. Valores de entalpía de gelatinización de harina de arroz para distintas velocidades, granulometrías y velocidades de calentamiento, obtenidos de bibliografía.

Variedad Híbrido	Granulometría (μm)	Vel. de Calent. (°C/min)	ΔH (J/g)	Referencia
TNuS19	149	5	2,64	Rei-May Huang y col. (1994)
TNu70			2,77	
TCW70			3,65	
Lemont (grano largo)	No especifica	0,17	11,6	Normand and Marshall 1989
		1	10,3	
Lemont (grano largo)	710-1400	1	11,8	Marshall (1992)
	250-355		10,6	
	180-250		9,5	
	64-180		7,85	

La variación de la entalpía de gelatinización con la relación agua / harina se muestra en la **Tabla 3.3**, para una dada velocidad de calentamiento.

Puede verse que para una relación agua / harina mayor o igual a dos la entalpía de gelatinización alcanza prácticamente un valor constante.

Tabla 3.3 : Efecto de la relación agua / harina en el valor de ΔH ; velocidad de calentamiento 15 °C/min.

Agua / harina (g/g)	ΔH (J/g)
1 : 1	3,76
2 : 1	7,36
3 : 1	7,28

3.2 Análisis de las curvas calorimétricas mediante superficies de respuesta.

Para analizar cuantitativamente el efecto de la velocidad de calentamiento y de la relación agua / harina en las curvas calorimétricas se utilizó la metodología de diseño experimental y superficies de respuestas RSM (Khuri y Cornell, 1987). Esta metodología, la cual usa el término “factores” para denominar a las variables independientes, optimiza para una dada región experimental el número de ensayos a realizar.

Para estudiar el efecto mencionado se realizó un diseño factorial de dos factores y tres niveles por cada factor. A los fines de simplificar los cálculos se utilizan valores codificados para los niveles de cada factor. Los valores codificados son preestablecidos por el tipo de diseño usado y pueden obtenerse de bibliografía (Khuri y Cornell, 1987). Se postula una relación lineal entre los niveles reales y codificados. Por lo tanto, dado el rango experimental para cada factor, el nivel real, X , puede obtenerse a partir del codificado, x utilizando la siguiente expresión:

$$X = \frac{1}{2} [x(X_{max} - X_{min}) + X_{max} + X_{min}] \quad (3.1)$$

Siendo X_{max} y X_{min} los valores reales extremos del rango experimental. En la **Tabla 3.4** se dan los factores y sus correspondientes niveles, reales y codificados.

Fue estudiada la influencia de dos factores: velocidad de calentamiento (x_1) y relación agua / harina (x_2) en dos variables respuesta: temperatura de pico, Y_1 y entalpía

Tabla 3.4: Factores y niveles utilizados para el diseño factorial

FACTOR	NIVELES	
	Real	Codificado
Velocidad de calentamiento (°C/min)	1	-1
	8	0
	15	1
Relación agua / harina (g/g)	1/1	-1
	2/1	0
	3/1	1

de gelatinización, Y_2 . Las condiciones experimentales correspondientes a las nueve condiciones establecidas por el diseño factorial elegido se muestran en la **Tabla 3.5** junto con los valores observados de las respuestas.

Cada una de las respuestas se aproximó mediante una función polinomial de segundo grado en las variables independientes :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^2 a_i x_i + \sum_{i=1}^2 a_{ii} x_i^2 + a_{12} x_1 x_2 \quad (3.2)$$

dónde a_0 es el término independiente, a_i y a_{ii} representan los efectos lineal y cuadrático de cada factor, respectivamente, y a_{12} representa el efecto de interacción entre ambos factores. Los coeficientes de la ecuación (3.2) se determinaron usando un método de regresión múltiple no lineal y el nivel de significación de los coeficientes se estableció en base al test de Fisher. Para la realización de estos cálculos se usó el paquete estadístico provisto por Statgraphics®.

Los coeficientes de la ecuación (3.2) junto con el nivel de significación de los mismos se dan en la **Tabla 3.6**. Los valores del coeficiente de correlación, r^2 , dados en dicha tabla indican que ambas respuestas pueden describirse satisfactoriamente por medio de la ecuación (3.2). Puede verse que para la temperatura de pico sólo es significativo el coeficiente lineal correspondiente al factor velocidad de calentamiento. Por lo tanto, un polinomio de primer grado servirá para modelar los valores de temperatura de pico en función de la velocidad de calentamiento. El otro factor, la relación agua / harina, no afecta la respuesta y el efecto de la interacción de factores es

Tabla 3.5 : Condiciones experimentales y respuestas de los ensayos correspondientes al diseño factorial.

ENSAYO N°	Factor codificado		Respuesta	
	x_1	x_2	$Y_1(^{\circ}\text{C})$	$Y_2(\text{J/g})$
1	-1	1	58,18	1,13
2	0	1	66,43	5,77
3	-1	-1	59,90	0,58
4	1	0	73,79	7,36
5	1	1	91,83	7,28
6	-1	0	60,27	1,67
7	1	-1	78,34	3,76
8	0	-1	66,44	2,68
9	0	0	66,11	6,94

Tabla 3.6: Valores de los coeficientes de la ecuación (3.2) con sus correspondientes niveles de significación.

Coeficientes de la ecuación (2)	Respuesta	
	Temp. de pico (°C)	Entalpía (cal / g)
a_0	64,02	6,31
a_1	10,94**	2,51***
a_2	1,96 --	1,21***
a_{11}	4,06 --	-1,51***
a_{22}	3,46 --	1,8***
a_{12}	3,8 --	0,75***
r^2	0,92	0,97

***, **, coeficiente significativo para intervalo de confianza del 99% y 95% respectivamente.

--,efecto no significativo.

no significativo.

En cuanto a la entalpía de gelatinización, vemos de la **Tabla 3.6** que todos los términos de la ecuación (3.2) son altamente significativos. Por lo tanto, es necesario usar un polinomio de segundo grado para predecir la entalpía en función de la velocidad de calentamiento y la relación agua / harina. Ambos factores tienen un efecto positivo sobre dicha variable respuesta.

El efecto predicho (ecuación 3.2) de la velocidad de calentamiento y de la relación agua / harina sobre cada una de las respuestas estudiadas se muestra en las **Figuras 3.2(a) y 3.2(b)**.

Puede verse que la entalpía de gelatinización aumenta hasta alcanzar un valor máximo de aproximadamente 8 J / g. Este máximo puede visualizarse más claramente en la **Figura 3.3** donde se han graficado las líneas iso-entálpicas.

En esta Figura se aprecia que el máximo valor de entalpía corresponde a relaciones agua / harina $\geq 2/1$ y velocidades de calentamiento ≥ 10 °C/min. Para relaciones agua / harina $< 2/1$ y velocidades de calentamiento < 10 °C/min, se registraron valores de entalpía menores. Este hecho es probable debido a que el agua y/o la energía térmica suministrada en estas condiciones pueden actuar como factores limitantes para el desarrollo de la reacción de gelatinización. Por lo tanto, si se quiere estudiar el comportamiento térmico del sistema harina de arroz-agua en ausencia de factores limitantes, deberá operarse en la zona donde se ha registrado el máximo valor de entalpía. Esta región define las condiciones óptimas para realizar el ensayo calorimétrico, las cuales son: relación agua/harina $\geq 2/1$ y velocidad de calentamiento ≥ 10 °C/min. Cabe señalar que la relación agua/harina 2/1 equivale a un contenido de

humedad del 70% en base húmeda; el cual corresponde a la máxima capacidad de absorción del arroz parbolizado en condiciones severas (Bhattacharya and Subba Rao, 1966b).

La velocidad óptima de calentamiento depende del tamaño y tipo de muestra y debe determinarse experimentalmente para cada calorímetro (Wunderlich, 1990).

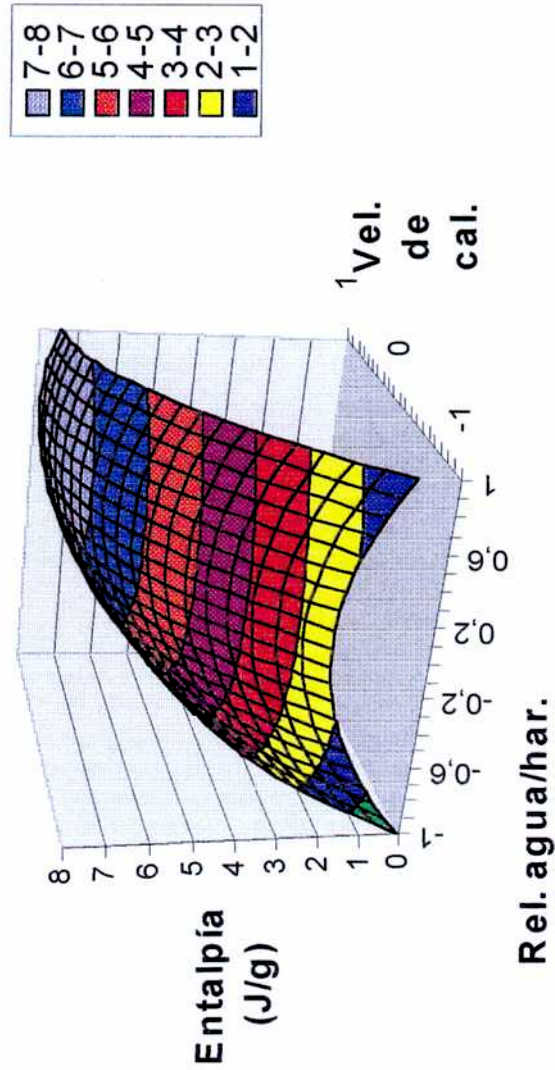


Figura 3.2(a) Superficie de respuesta que muestra el efecto de la relación agua/harina y la velocidad de calentamiento sobre la entalpía de gelatinización.

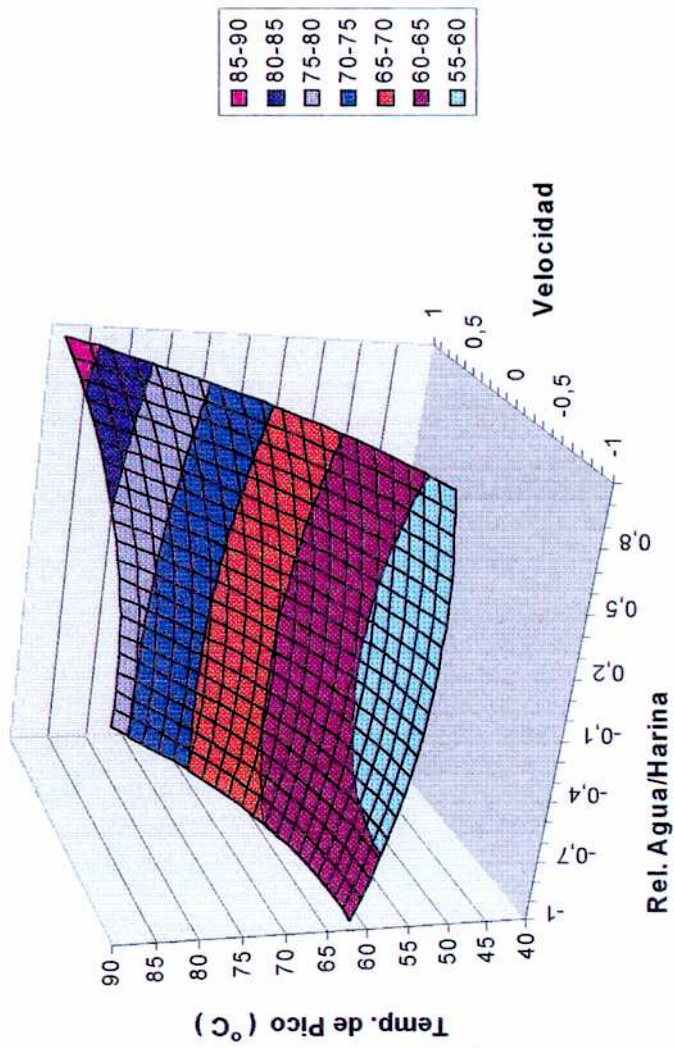


Figura 3.2(b) Superficie de respuesta que muestra el efecto de la relación agua/harina y la velocidad de calentamiento sobre la temperatura de pico.

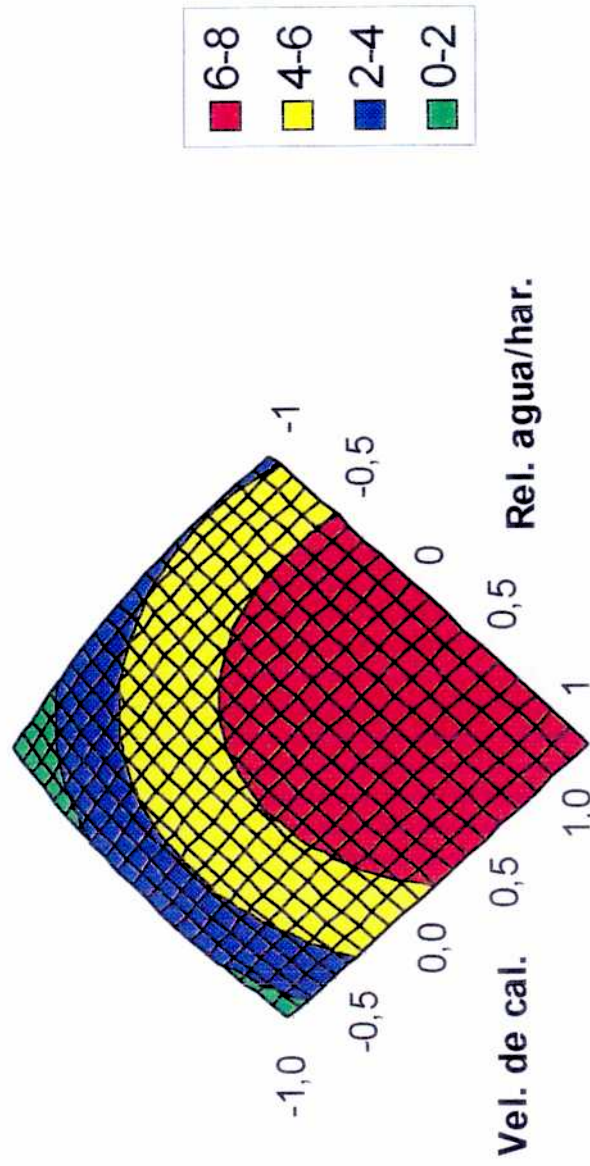


Figura 3.3 Líneas iso-entálpicas durante la gelatinización de harina de arroz.
Cada color indica el rango de entalpía en J/g.

3.3 Modelado de la cinética de la gelatinización

La forma tradicional de estudiar la cinética de gelatinización de un producto amiláceo, es someterlo a distintos tiempos de calentamiento, a una dada temperatura, y evaluar mediante alguna técnica adecuada el grado de gelatinización del almidón. Operando a distintas temperaturas de calentamiento, este método, conocido como método isotérmico, permite evaluar la constante específica de reacción y la energía de activación del proceso.

Un método alternativo conocido como método dinámico, es el basado en la medición de termogramas mediante la calorimetría diferencial de barrido. Este método permite determinar la energía de activación, E_a , y el factor pre-exponencial, Z , parámetros de la ecuación de Arrhenius característicos de la cinética de gelatinización del almidón.

A continuación se describe uno de los métodos dinámicos propuestos en la bibliografía.

3.3.1 Método de Ozawa

Este método (Ozawa, 1970) se basa en la siguiente hipótesis: “Cuando la velocidad de calentamiento es lineal y constante, el pico asociado a la reacción, dado por la máxima diferencia entre las temperaturas de referencia y muestra, aparece a una temperatura donde es máxima la velocidad de reacción”

Esta suposición puede demostrarse a partir del planteo de balances de energía para las celdas de muestra y de referencia del calorímetro. Dicho planteo conduce a la

siguiente expresión que da cuenta de la diferencia de temperaturas entre muestra, T_M , y referencia T_R , ambas evaluadas en el centro de cada celda:

$$\theta = T_R - T_M = f\left(\frac{dq}{dt}\right)\Big|_M - \frac{\beta \rho c \alpha^2}{4k}\Big|_{REF} \quad (3.3)$$

dónde:

dq/dt : velocidad de reacción expresada como velocidad de consumo o generación de calor debido a la reacción por unidad de volumen de muestra,

$f(dq/dt)$: función que incluye cualquier efecto secundario de la reacción como cambios de volumen, densidad o propiedades térmicas.

β : velocidad lineal de calentamiento

ρ : densidad

c : calor específico

k : conductividad térmica

α : radio de la celda (cilíndrica)

Derivando la ecuación (3.3) respecto del tiempo y teniendo en cuenta que β es constante se obtiene:

$$\frac{d\theta}{dt} = f\left(\frac{dq}{dt}, \frac{d^2q}{dt^2}\right) \quad (3.4)$$

Cuando θ es máxima, $d\theta/dt$ es cero y por lo tanto a partir de la ecuación (3.4) puede verse que d^2q/dt^2 es cero. Es decir que efectivamente la velocidad de reacción, dq/dt , es máxima en el pico con lo cual la suposición básica del método queda demostrada.

3.3.1.1 Desarrollo del modelo

Teniendo presente la hipótesis planteada consideraremos una reacción de descomposición del tipo A (sólido) \rightarrow B (sólido). Para dicha reacción, podemos representar la velocidad de reacción, $d\alpha / dt$, como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z e^{-E_a / RT} (1 - \alpha)^n \quad (3.5)$$

El parámetro α es la fracción gelatinizada, n el orden de reacción, E_a y Z los parámetros de la ecuación de Arrhenius, T la temperatura absoluta y R la constante universal de los gases. Si la temperatura de la muestra aumenta a velocidad constante, a partir de un valor inicial T_0 resulta :

$$T = T_0 + \beta t \quad (3.6)$$

Puede verse de la ecuación (3.5) que a medida que transcurre la reacción, la velocidad irá aumentando hasta un valor máximo para luego decrecer cuando la disminución del término $(1-\alpha)^n$ comience a tener mayor peso debido al consumo de

reactivo. De acuerdo a la suposición básica del método, la máxima velocidad de reacción ocurrirá a la temperatura del pico, T_p , es decir que :

$$\left. \frac{d\alpha}{dt} \right)_{max} = Z e^{-E_a / RT_p} (1-\alpha)^n \quad (3.7)$$

Por otro lado, cuando la velocidad de reacción sea máxima la $\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)$ será cero y por lo tanto derivando respecto del tiempo la ecuación (3.5), igualando a cero y despejando términos se obtiene:

$$\left. \frac{d\alpha}{dt} \right)_{max} = \frac{E_a \beta (1-\alpha)}{RT_p^2 n} \quad (3.8)$$

Igualando las ecuaciones (3.7) y (3.8) resulta:

$$\frac{E_a \beta (1-\alpha)}{RT_p^2 n} = Z e^{-E_a / RT_p} (1-\alpha)^n \quad (3.9)$$

de dónde:

$$\frac{\beta}{T_p^2} = Z \frac{R}{E_a} n (1-\alpha)^{n-1} e^{-E_a / RT_p} \quad (3.10)$$

Si la reacción es de primer orden, haciendo $n = 1$ en la ecuación (3.10) y aplicando logaritmo a ambos miembros de la igualdad, se tiene:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \left(Z \frac{R}{E_a} \right) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_p} \quad (3.11)$$

Esta ecuación, estrictamente válida para orden uno, indica que correlacionando $\ln (\beta/T_p^2)$ con la inversa de la temperatura del pico, pueden obtenerse la energía de activación a partir de la pendiente de la recta y el factor pre-exponencial a partir de la ordenada al origen.

3.3.1.2 Aplicación del Modelo

La aplicación del modelo de Ozawa se llevó a cabo a partir de los termogramas de harina de arroz de granulometría comprendida entre 177 y 74 μm , utilizando una relación agua/harina de 2/1.

El valor promedio de la temperatura de pico, T_p , para las diferentes velocidades de calentamiento se dan en la **Tabla 3.7**. En esta Tabla también se informa la desviación estandar de la inversa de dicha variable, σ , calculada a partir de las réplicas de cada ensayo. El número de replicas estuvo comprendido entre dos y cuatro.

Para graficar los datos experimentales de acuerdo a la ecuación (3.11) es necesario determinar previamente que variable o combinación de variables será elegida como variable independiente. Según Draper and Smith (1981), la variable independiente debe elegirse de manera tal que la dispersión de sus valores sea mayor comparada con el error durante su determinación.

Tabla 3.7. Velocidad de calentamiento y valor medio de temperatura de pico para harina de arroz.

β (K/min)	\bar{T}_p (K)	$1/\bar{T}_p$ ($10^3 \times K^{-1}$)	σ ($10^6 \times K^{-1}$)
1	331.64	3,01	6,78
2	335.78	2,98	31,50
3	337.07	2,97	2,18
5	337.88	2,96	45,16
8	339.47	2,94	3,43
10	343.30	2,91	1,74
12	348.59	2,87	3,03
14	354.41	2,82	2,98
15	361.47	2,77	13,88

Para el caso analizado, la variable combinada $-\ln(\beta / \bar{T}_p^2)$ fue elegida como variable independiente, dada su menor desviación estandar. Como la desviación estandar de la variable dependiente $1 / \bar{T}_p$ no fue constante dentro del rango experimental, se hizo una regresión por cuadrados mínimos ponderada para evaluar los parámetros de la ecuación (3.11). Se usaron como factores de ponderación las inversas de las respectivas desviaciones estándar dadas en la **Tabla 3.7**.

Cuando se usa la ecuación (3.11) para ajustar los datos correspondientes a todo el rango experimental, se obtiene un ajuste muy poco satisfactorio. Por lo tanto se adoptó el criterio de usar dicha ecuación en cada una de las dos regiones en que se dividió el rango experimental. De esta manera, el ajuste de los datos experimentales obtenido es el que muestra la **Figura 3.4**.

La energía de activación y el factor pre-exponencial correspondientes a cada zona se dan en la **Tabla 3.8**. El cambio en la energía de activación obtenido por intersección de las dos rectas tiene lugar a una temperatura de 70,1°C.

A partir de los valores de E_a de la **Tabla 3.8** puede inferirse que a temperaturas por debajo de 70,1°C la reacción de los componentes del grano de arroz con el agua constituye el factor limitante para la gelatinización de la harina. Por encima de 70,1°C la energía de activación resulta considerablemente pequeña indicando que la difusión del agua en la harina de arroz es probablemente el factor que limita el proceso de gelatinización. Según Satterfield (1970) para reacciones catalíticas limitadas por difusión la energía de activación es menor que la observada en el caso de no existir el control difusivo.

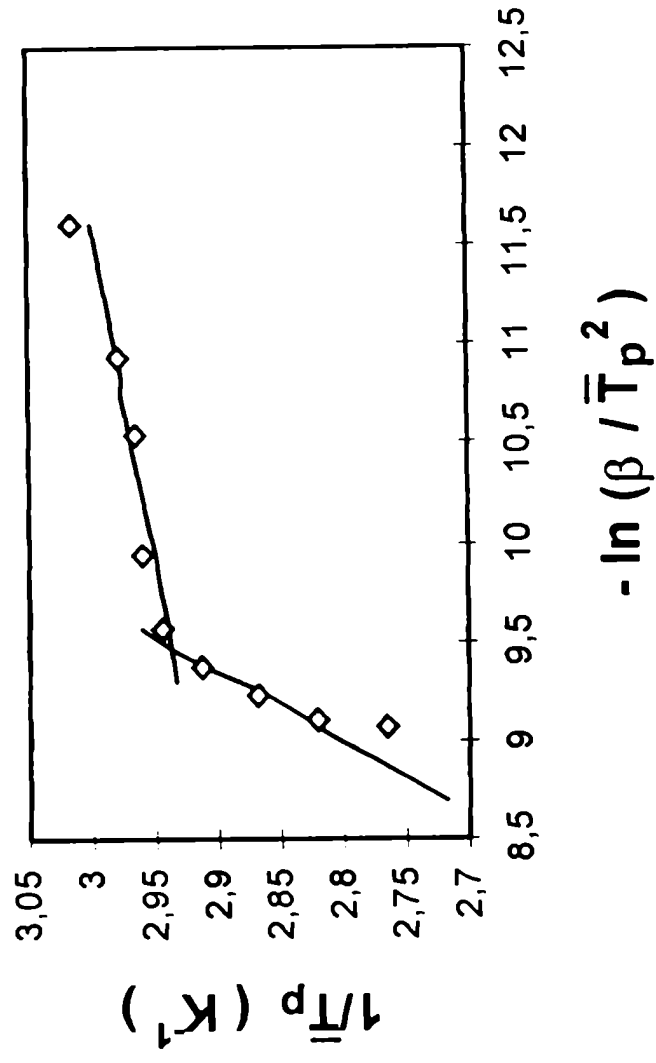


Figura 3.4 Comparación entre valores experimentales y predichos mediante la ecuación (3.11).

Tabla 3.8 : Valores de energía de activación y factor pre-exponencial para la gelatinización de harina de arroz obtenidos por el método de Ozawa.

Rango de temp. (°C)	< 70,1 °C	> 70,1 °C
E_a (KJ / mol)	286,7 ± 42	29,8 ± 14
Z (1 / s)	4,5 x 10 ⁴²	170,1
r^2	0,91	0,94

El cambio en la energía de activación implicaría un cambio en el mecanismo de reacción durante la gelatinización. De acuerdo con Biliaderis y col. (1986) existe una interdependencia energética entre la estabilidad de los cristalitos y la formación de cadenas en la región amorfa del almidón. Las partes amorfas tienden a desestabilizar el sistema durante el calentamiento y provocan la fusión de los cristalitos a baja temperatura. Por lo tanto, a partir de estas consideraciones y de los resultados hallados en este trabajo podría plantearse la siguiente hipótesis acerca del mecanismo de reacción. A temperaturas menores a 70.1 °C la energía adicionada al sistema puede provocar únicamente el desorden de la región amorfa del almidón. Mientras que a temperaturas por arriba de 70.1 °C, la energía adicional dada al sistema permite movilizar las cadenas en la región amorfa desorganizando la alta estabilidad de los cristalitos y provocando la fusión de los mismos. En estas condiciones podemos decir que la gelatinización es completa.

Finalmente, en la **Tabla 3.9** se comparan los valores de energía de activación obtenidos en este trabajo con los encontrados en la bibliografía. Puede verse que los valores difieren considerablemente. Las mayores discrepancias se observan principalmente en la región de baja temperatura, donde la gelatinización está controlada por la reacción de los componentes del arroz con el agua.

Tabla 3.9 : Valores de energía de activación para la gelatinización de harina de arroz.

Material	Condición	E_a(kJ/mol)	Referencias
Harina de arroz	70%agua, < 70,1°C	286,7	Este trabajo
Harina de arroz	70%agua, > 70,1°C	29,8	Este trabajo
Arroz integral, entero	> 45%agua, 50-85°C	103,1	Bakshi y Singh (1980)
Arroz integral, entero	> 45%agua, 85-120°C	43,9	Bakshi y Singh (1980)
Arroz pulido, entero	65%agua, 75-100°C	82,8	Suzuki y col. (1976)
Arroz pulido, entero	65%agua, 100-150°C	36,8	Suzuki y col. (1976)

3.3.2 Método de Borchardt y Daniels

3.3.2.1 Desarrollo del modelo

El método desarrollado por Borchardt y Daniels (1957) permite también obtener los parámetros de la cinética de gelatinización. El mismo difiere del modelo de Ozawa (1970) en el hecho de que no es necesario presuponer el orden de la reacción. Por lo tanto este método permite estimar, la energía de activación, el factor pre-exponencial y el orden de la reacción a partir de un único ensayo calorimétrico.

Suponiendo una dependencia tipo Arrhenius de la constante cinética con la temperatura, Borchardt y Daniels (1957) postularon que la velocidad de reacción puede expresarse como :

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (3.12)$$

Aplicando logaritmo a ambos miembros se obtiene :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln Z - \left(\frac{E_a}{R}\right)\frac{1}{T} + n \ln(1-\alpha) \quad (3.13)$$

Luego correlacionando las variables $\ln(d\alpha/dt)$, $\ln(1-\alpha)$ y T de acuerdo a la ecuación (3.13) mediante una regresión múltiple no lineal, es posible obtener los valores de los parámetros E_a , Z y n .

La información necesaria para resolver la ecuación (3.13) puede obtenerse del termograma. En la **Figura 3.5** se ha esquematizado un termograma con el propósito de facilitar la siguiente explicación.

Para cada instante de tiempo el valor de la fracción gelatinizada, α , puede obtenerse del termograma teniendo en cuenta la siguiente relación:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_T} \quad (3.14)$$

donde ΔH_t es el área barrida a un tiempo t y ΔH_T es el calor total consumido cuando se completa la reacción.

Una vez calculada la variación de α con el tiempo, $\alpha(t)$, es posible obtener la derivada respecto del tiempo, $d\alpha/dt$, la cual constituye la velocidad de reacción.

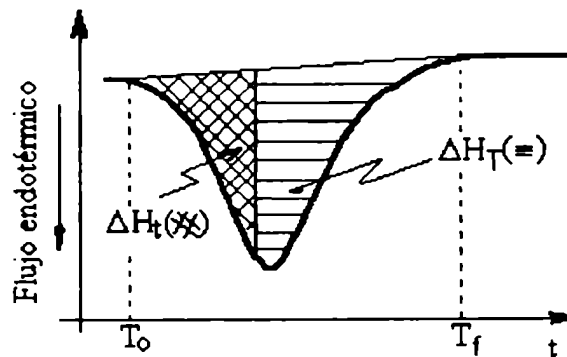


Figura 3.5: Curva calorimétrica y áreas utilizadas en el cálculo de la fracción gelatinizada.

3.3.2.2 Aplicación del modelo

El termograma utilizado para obtener los parámetros cinéticos E_a , Z y n de acuerdo al método de Borchardt y Daniels, fue obtenido para harina de arroz (177-74 μm) usando las siguientes condiciones operativas óptimas :

velocidad de calentamiento : 12 °C/min.

relación agua / harina de arroz : 2/1

número de replicas : 3

Cabe señalar que las condiciones experimentales seleccionadas permiten obtener la gelatinización completa del almidón.

La evolución de la fracción gelatinizada y de la velocidad de reacción durante la gelatinización se calcularon a partir del termograma mediante el programa Rheometric Scientific® Plus V, versión 5.40. En la **Figura 3.6** se muestra la fracción gelatinizada y la velocidad de reacción en función de la temperatura, para una de las curvas calorimétricas obtenidas. Vemos que la gelatinización es prácticamente completa a una temperatura de 84,3 °C y que la máxima velocidad de reacción ocurre cuando la fracción gelatinizada es aproximadamente del 30 %. Vemos que la fracción gelatinizada porcentual ($\alpha\%$) evoluciona desde cero a cien, creciendo en forma sigmoidea.

En la misma Figura puede apreciarse que la velocidad de gelatinización, $d\alpha / dt$, alcanza un máximo a la temperatura de pico (70,4 °C) para luego decrecer en forma gaussiana. Esta brusca variación de la velocidad de gelatinización en el pico endotérmico conduce al igual que el quiebre en el método de Ozawa, a un cambio de las constantes cinéticas (E_a , Z , y n) por encima y debajo de la temperatura de pico.

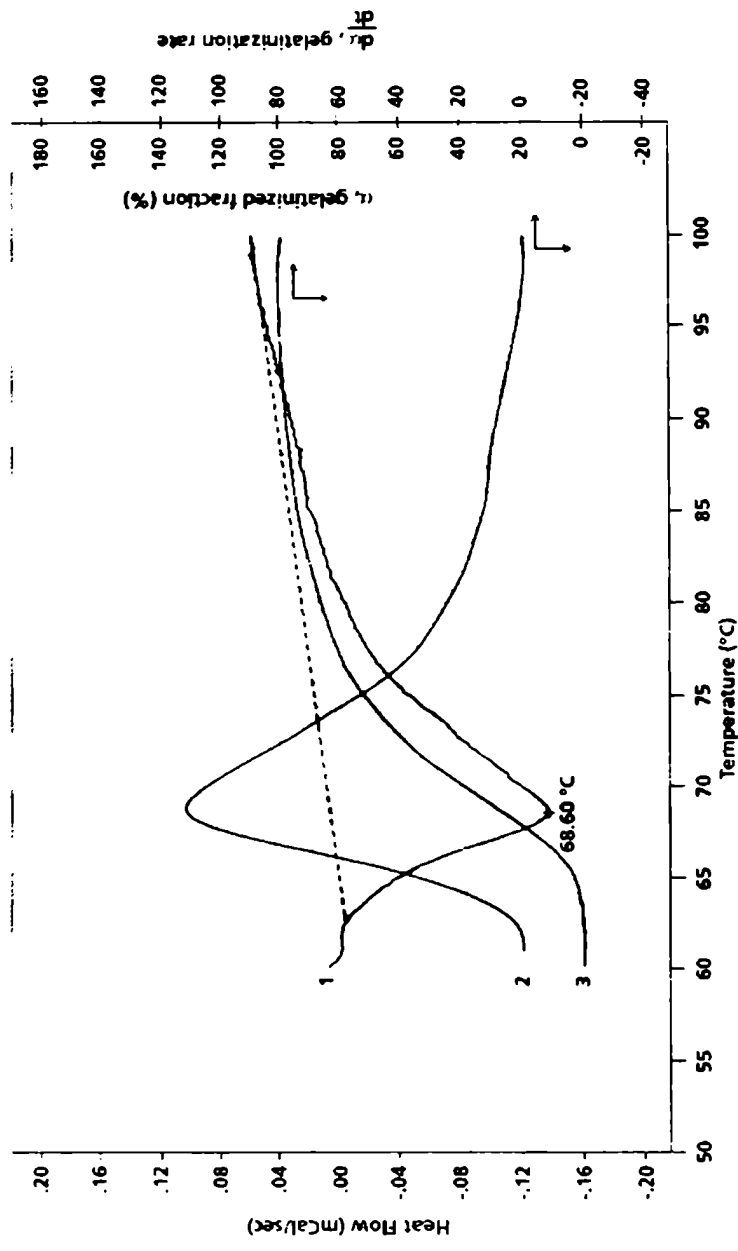


Figura 3.6 Termograma de harina de arroz, (curva 1) ; velocidad de gelatinización (curva 2) y fracción gelatinizada, (curva 3). Se indica en trazo de puntos la línea de base

Pravisani y col. (1985), Kokini y col. (1992) y An-I Yeh y Jeng-Yune (1996) han atribuido este hecho a una alteración en el mecanismo de reacción.

Para evaluar las constantes cinéticas de la ecuación (3.13), los datos experimentales promedio (α , $d\alpha/dt$, T) se dividieron en dos regiones, por debajo y por encima de la temperatura de pico. En la **Tabla 3.10** se dan los valores de los parámetros de la ecuación (3.13), los cuales se determinaron usando un método de regresión múltiple no lineal. El error estandar del ajuste fue 7,02 % para temperaturas menores a 70,4 °C y 3,51 % para temperaturas mayores a 70,4 °C.

Cabe señalar que para el rango de menor temperatura el orden de reacción predicho a partir del método de Borchardt y Daniels resultó un valor cercano a cero. Este hecho indica que la velocidad de reacción en este rango de temperatura es prácticamente constante a una dada temperatura. A pesar de que muchos investigadores han usado una cinética de primer orden para describir el proceso de gelatinización (Suzuki y col., 1976; Bakshi y Singh, 1980) Lund y Wirakartaksumah (1984) han señalado que durante la primera fase del proceso de gelatinización, cercana a los 65 °C, la cinética de reacción no es de primer orden. Similares resultados fueron publicados por Bhattacharya y Hanna (1987) quienes determinaron que la gelatinización de maíz con bajo contenido de humedad seguía una reacción de pseudo-orden cero. Estos resultados están de acuerdo con los encontrados en este trabajo y ponen de manifiesto que la gelatinización no es una reacción elemental, sino que se trata de un proceso constituido por una serie de reacciones.

Tabla 3.10 : Valores de energía de activación, factor pre-exponencial y orden de reacción para la gelatinización de harina de arroz obtenidos por el método de Borchardt y Daniels.

Rango de temp. (°C)	< 70,4 °C	> 70,4 °C
E_a (kJ / mol)	117,64 ± 0,0856	28,63 ± 0,566
Z (l / min.)	1,044 x 10 ¹⁸	4,78 x 10 ⁴
n	0,1282 ± 0,07123	1,21 ± 0,259

3.4 Cinética de gelatinización : Conclusiones

Los resultados cinéticos obtenidos en este trabajo a partir de los modelos de Ozawa y Borchardt y Daniels permiten postular que la reacción de gelatinización, en condiciones de exceso de agua (relación agua ≥ 2), transcurre en dos etapas. La primera etapa se desarrollaría a temperaturas inferiores a la de gelatinización y comprendería el pasaje del almidón no gelatinizado a un estado intermedio, dónde los gránulos de almidón han aumentado su volumen debido a la absorción de agua. La segunda fase de la reacción tendría lugar si la temperatura es mayor que la de gelatinización y consistiría en la desnaturalización de los gránulos que alcanzaron el estado intermedio, obteniéndose almidón soluble o gelatinizado.

COCCIÓN CON VAPOR

En este capítulo se investiga la acción de las variables operativas del proceso de cocción (tiempo y presión) sobre el porcentaje de gelatinización del grano de arroz, usando la metodología de superficies de respuesta. En el mismo se evalúa además el grado de influencia que tiene cada uno de estos parámetros sobre el proceso de gelatinización, determinándose la combinación óptima de presión de vapor y tiempo de cocción.

4.1 Diseño experimental de los ensayos de cocción con vapor

Los ensayos de cocción al vapor se llevaron a cabo sobre muestras de arroz entero (con cáscara) usando el equipo experimental y siguiendo los procedimientos detallados en la sección Parte Experimental.

Las condiciones experimentales utilizadas durante la etapa de cocción, determinadas por la combinación de presión de vapor y tiempo de tratamiento, están comprendidas dentro de un rango experimental que fue definido en base a ensayos previos. La presión relativa se varió entre 0 y 98 kPa y el tiempo de tratamiento entre 1,5 y 15,5 minutos.

El diseño experimental de los ensayos de cocción se determinó en base al método de superficies de respuesta. El mismo está basado en consideraciones estadístico-matemáticas, originadas en la década del cincuenta por iniciativa de la industria inglesa ICI (Khuri and Cornell, 1987). Esta metodología permite establecer, para un dado espacio experimental, un número mínimo de experiencias a realizar. El conjunto de puntos experimentales define una región experimental dentro del espacio de las variables experimentales o factores. Los valores de cada factor que intervienen en el

diseño se denominan niveles. Para los ensayos de cocción se adoptó un diseño experimental de segundo orden conocido como red de Doehlert (Doehlert, 1970). Este diseño involucra puntos uniformemente espaciados sobre envolturas esféricas concéntricas. Para dos factores, en nuestro caso presión y tiempo, el diseño adoptado establece tres y cinco niveles respectivamente.

La **Figura 4.1** muestra la región experimental codificada conformada por los vértices de un hexágono que incluye tres repeticiones del punto central. El eje x_1 representa la presión de vapor del proceso y el eje x_2 el tiempo de cocción. Las coordenadas de cada punto experimental corresponden a los valores codificados de los niveles de cada factor. La codificación se hizo en base a la relación lineal entre los niveles reales y codificados según establece la ecuación (3.1).

La **Tabla 4.1** muestra las combinaciones de tiempo y presión relativa utilizadas en los ensayos de cocción con vapor que resultaron del diseño experimental, y su correspondencia con los niveles codificados.

Cabe señalar que la tabla consigna los valores de presión relativa a la atmósfera, por lo tanto, el valor 0 kPa, significa cocción sin sobre-presión con vapor saturado a 100 °C.

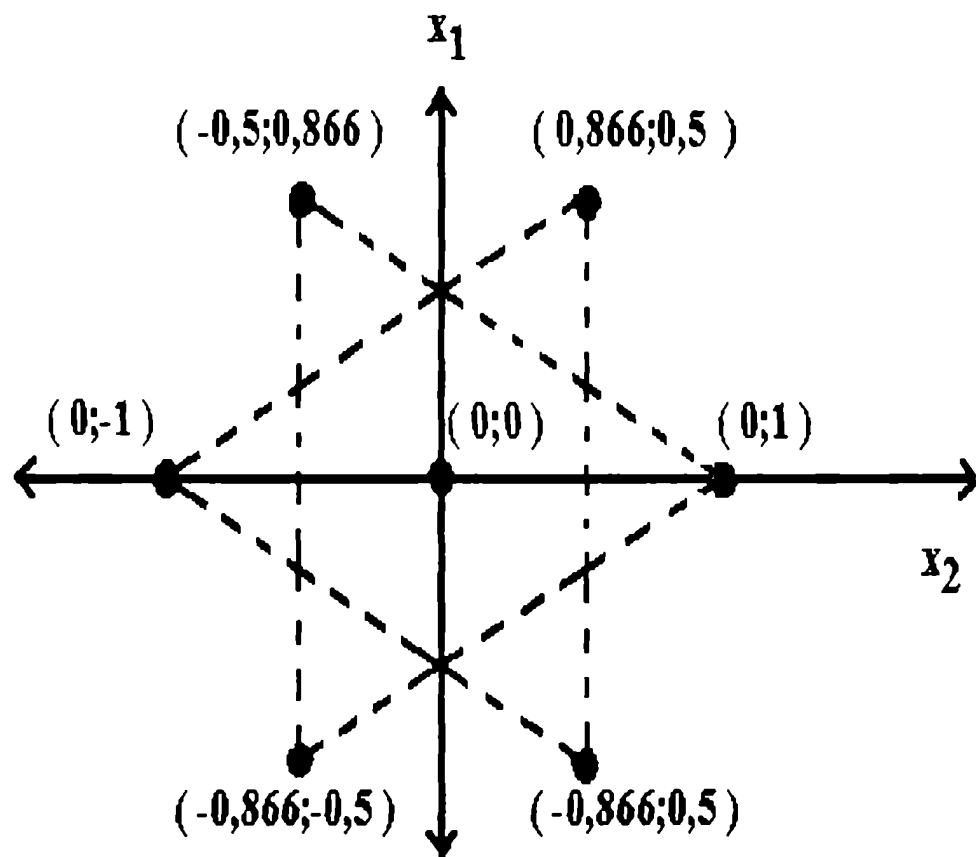


Figura 4.1: Diseño experimental en dos dimensiones (Doehlert, 1970).

Tabla 4.1 : Condiciones experimentales de los ensayos de cocción con vapor.

Factor	Niveles	
	Real	Codificado
Presión relativa (kPa)	0,0	-0,866
	49,0	0,0
	98,1	0,866
Tiempo (min.)	1,5	-1,0
	5,0	-0,5
	8,5	0,0
	12,0	0,5
	15,5	1

4.2 Resultados de los ensayos de cocción con vapor : análisis mediante superficies de respuesta.

Se estudio la influencia de los factores presión de vapor relativa (x_1) y tiempo de cocción (x_2) en el porcentaje de gelatinización (Y_1), dado que éste es un índice de calidad del arroz parbolizado. Los valores de porcentaje de gelatinización se calcularon a partir de la entalpía que se determinó por calorimetría diferencial. Se trata de cuantificar pequeñas diferencias entálpicas aprovechando la alta sensibilidad del método calorimétrico. El porcentaje de gelatinización se determinó comparando el ΔH de una muestra de arroz parbolizado (parcialmente gelatinizado) con el de una muestra control de arroz crudo (no gelatinizado). Los cálculos se realizaron usando la siguiente ecuación :

$$\% \text{gelatinización} = 100 \times \left[1 - \frac{\Delta H}{\Delta H_{\text{control}}} \right] \quad (4.1)$$

Siendo $\Delta H_{\text{control}} = 7,24 \text{ J / g}$.

Cabe señalar que se realizaron los termogramas usando la harina obtenida de las muestras de arroz parbolizado, siguiendo la metodología detallada en la sección Parte Experimental. La velocidad de calentamiento fue $12 \text{ }^\circ\text{C/min}$, la granulometría de la harina $177\text{-}74 \text{ }\mu\text{m}$ y la relación agua / harina : 2/1.

La **Tabla 4.2** muestra las condiciones experimentales correspondientes a los nueve ensayos establecidos de acuerdo al diseño experimental elegido, junto con los valores de porcentaje de gelatinización.

De la **Tabla 4.2** se observa que cuando se hizo la cocción con vapor a 100 °C ($x_1 = -0,866$) los valores del porcentaje de gelatinización resultaron muy bajos, aun cuando el tiempo de cocción fue 12 minutos.

La metodología de superficies de respuesta permite predecir la respuesta porcentaje de gelatinización mediante la siguiente expresión polinomial de segundo grado en las variables operativas del proceso de parbolizado :

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{12}x_1x_2 \quad (4.2)$$

Donde x_1 y x_2 son las variables o factores codificados, mientras que a_0 es el término independiente, a_1 y a_2 los coeficientes lineales, a_{11} y a_{22} los coeficientes cuadráticos y finalmente, a_{12} el coeficiente que da cuenta de la interacción entre presión de vapor relativa y tiempo de cocción.

Los coeficientes de la ecuación (4.2) se determinaron por regresión múltiple no lineal y el grado de significación se estableció usando el test de Fisher. Los cálculos se realizaron por medio del programa Statgraphics ®.

En la **Tabla 4.3** se dan los coeficientes de la ecuación (4.2), el nivel de significación correspondiente y los valores del coeficiente de correlación, r^2

Tabla 4.2: Condiciones experimentales y respuesta de los ensayos de cocción con vapor.

ENSAYO N°	Factor codificado		Respuesta
	x_1 Presión	x_2 Tiempo	Y_1 %Gelatinización
1	-0,866	-0,5	7,54
2	-0,866	0,5	26,03
3	0	-1	36,43
4	0	0	99,38
5	0	0	94,80
6	0	0	94,80
7	0	1	93,24
8	0,866	-0,5	94,80
9	0,866	0,5	94,05

Tabla 4.3 : Valores de los coeficientes de la ecuación (4.2) y niveles de significación correspondientes.

Coeficiente	% Gelatinización
a_0	96,33
a_1	44,83 ***
a_2	21,89 **
a_{11}	-43,80 **
a_{22}	-31,49 **
a_{12}	-11,11 --
r^2	0.9751

***** , ** , * , coeficiente significativo para intervalo de confianza del 99%, 95% y 90% respectivamente**
--, coeficiente no significativo

El valor del coeficiente de correlación indica que la ecuación (4.2) provee un ajuste satisfactorio de la respuesta dentro del rango experimental usado.

Con el objeto de visualizar más claramente el peso relativo de cada uno de los términos de la ecuación (4.2), se muestra en la **Figura 4.2** un diagrama de barras comparativo.

Las barras azules marcan el límite de significación para cada factor. El factor que da cuenta de la interacción tiempo-presión resultó no significativo. Puede observarse que la presión es el factor que más influye en la respuesta porcentaje de gelatinización, seguido por el tiempo de cocción.

Según Pravisani y col. (1985), quienes estudiaron el fenómeno de gelatinización en tubérculos, sólo es posible alcanzar la gelatinización completa, cuando reacciona la zona de alta estabilidad del almidón, representada por los cristalitos. Para ello la barrera energética establecida por la energía de activación debe ser superada. Si la energía suministrada al sistema está por debajo de ese nivel, por más que su acción se prolongue en el tiempo, no será suficiente para lograr la fusión de esos cristalitos. El efecto de la presión de vapor encontrado en este trabajo avala este hecho.

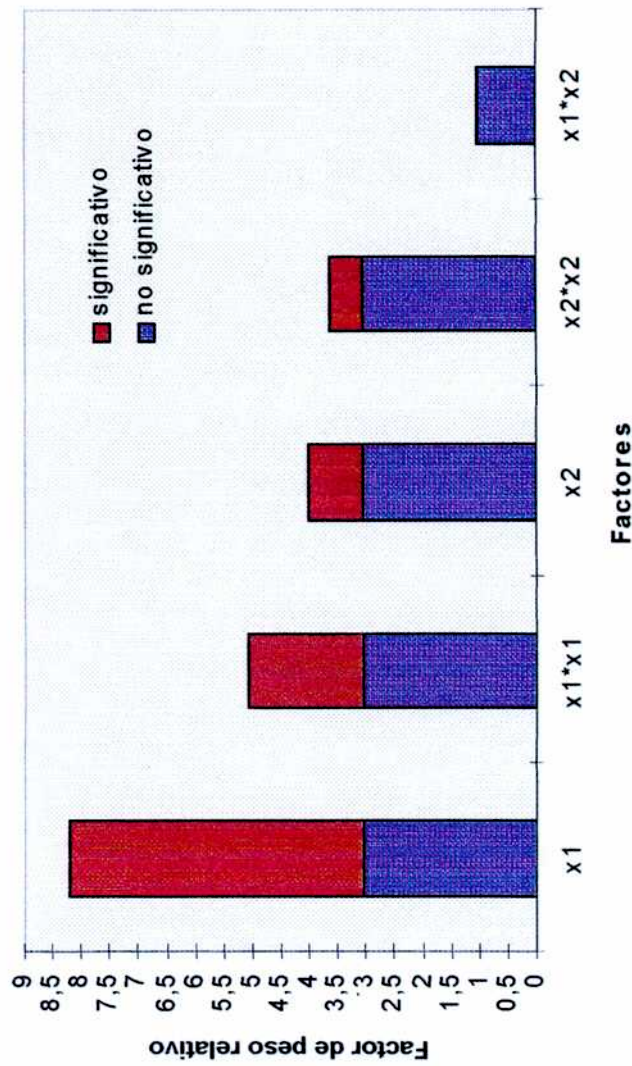


Figura 4.2 Diagrama comparativo del efecto de cada factor.

Utilizando la ecuación (4.2) y el programa Statgraphics ® es posible obtener las curvas de iso-respuesta en función de los factores estudiados. Este cálculo se llevó a cabo usando los valores de los coeficientes dados en la **Tabla 4.3** y se obtuvieron las curvas de iso-%gelatinización que muestra la **Figura 4.3**. En la Figura aparecen arbitrariamente las curvas de respuesta correspondientes a cada uno de los ensayos experimentales realizados, en función de los valores codificados de presión y tiempo de cocción.

En esta Figura pueden visualizarse claramente :

la relevante influencia de la presión a tiempo constante que ocasiona el salto desde 26% a 94% en la respuesta al pasar del primero al tercer nivel.

el efecto notable, aunque acotado, del tiempo en el % de gelatinización, dentro del primer nivel de presión.

la disminución del efecto del tiempo, a presión constante, a medida que crece el nivel de presión.

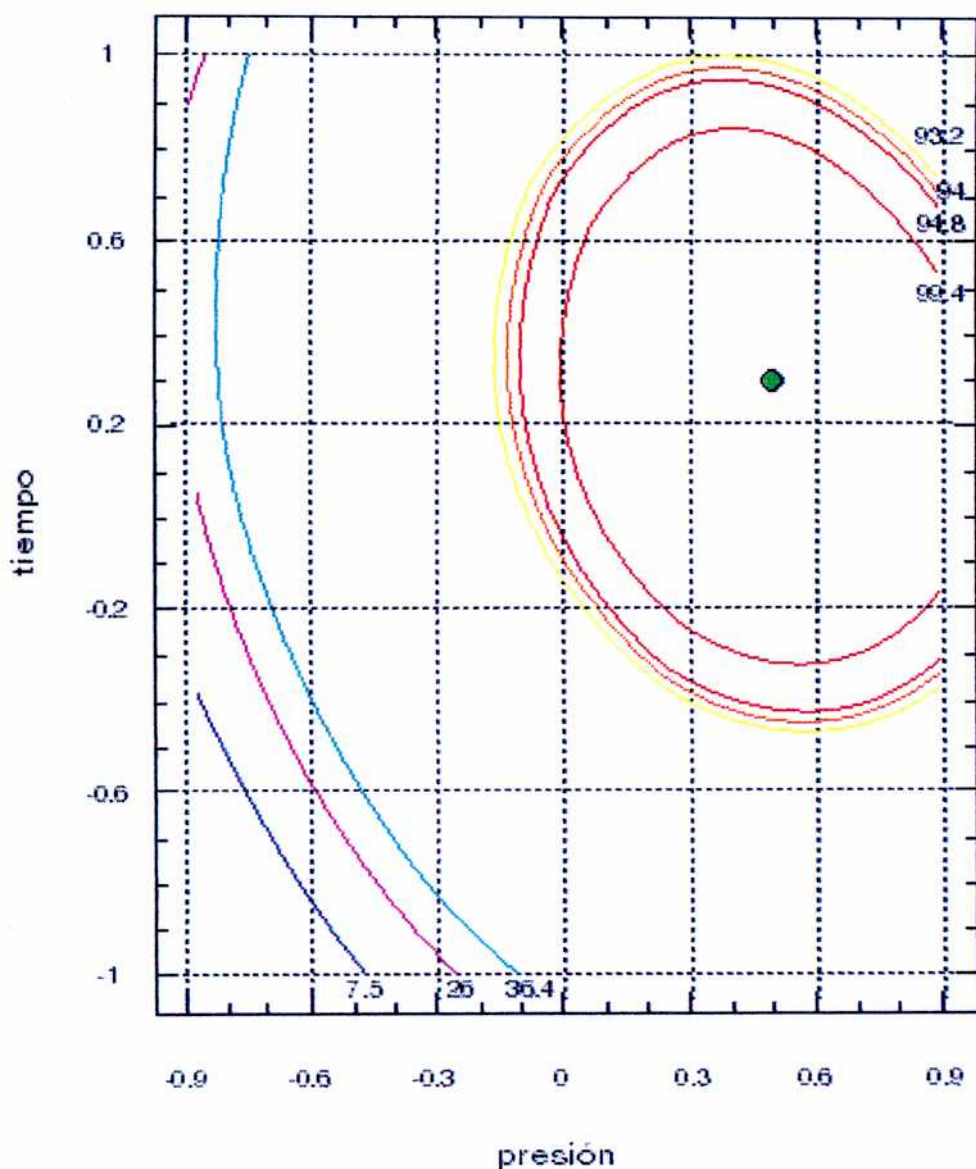


Figura 4.3 Curvas iso-%gelatinización, predichas por la ecuación (4.2), correspondientes a los ensayos experimentales

4.2.1 Superficies de respuesta.

La representación gráfica de la ecuación (4.2) constituye la superficie de respuesta, la misma puede verse en la **Figura 4.4**. Puede apreciarse que el grado de gelatinización aumenta a medida que aumentan la presión y el tiempo de cocción. Existe una zona del gráfico (representada en color amarillo) dónde el grado de gelatinización es máximo. Esta región corresponde a la óptima combinación de factores.

4.2.2 Condiciones óptimas

El punto de máximo porcentaje de gelatinización, indicado en color verde en la **Figura 4.3**, representa las condiciones óptimas de parbolizado. Las coordenadas de este punto óptimo fueron calculadas mediante un algoritmo de búsqueda directa usando el programa Statgraphics ®. Los valores de las coordenadas codificadas del punto óptimo resultaron 0,5 y 0,3 para la presión y el tiempo respectivamente. Traduciendo mediante la ecuación (3.1) los valores codificados a reales se obtienen valores de 73,6 kPa y 10,6 minutos para la presión relativa y el tiempo óptimo de cocción. Para este punto óptimo, la ecuación (4.2) predice gelatinización completa. Experimentalmente se corroboraron las condiciones óptimas predichas por medio de un ensayo sobre una muestra de arroz utilizando los valores de presión y tiempo mencionados.

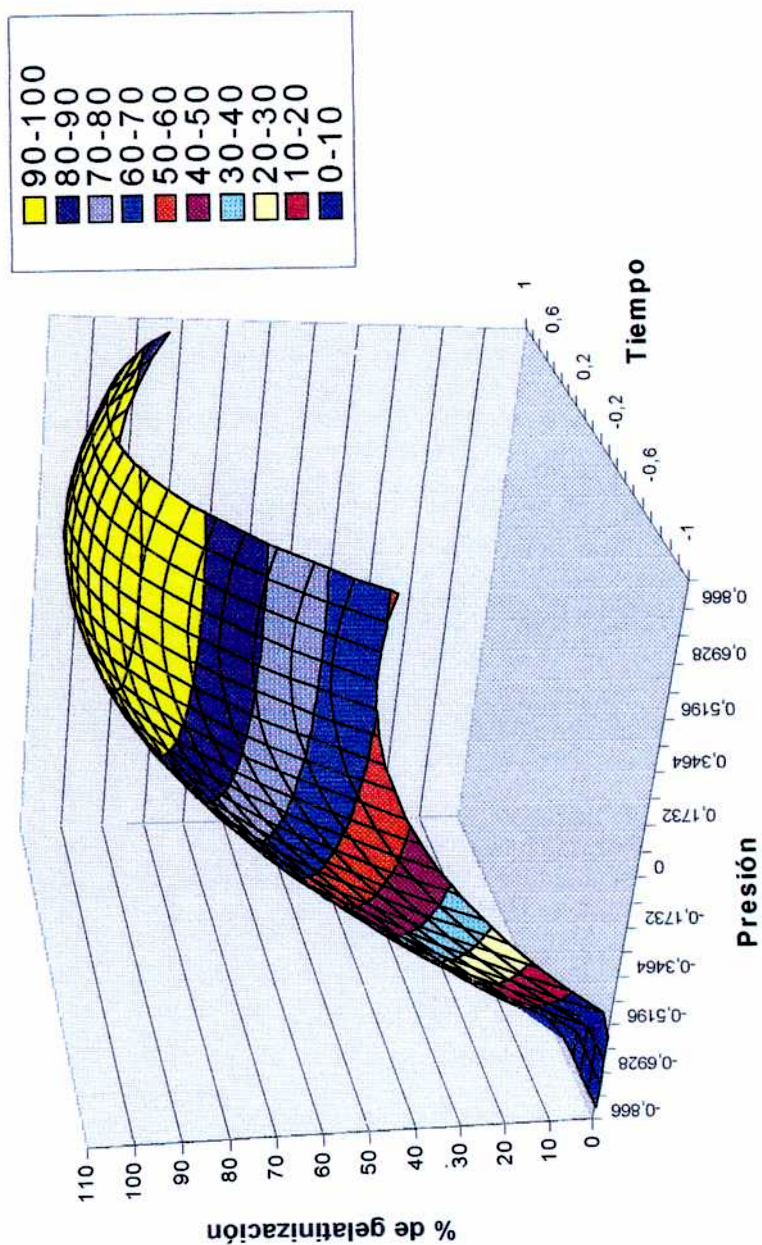


Figura 4.4 Superficie de respuesta de respuesta del proceso de cocción con vapor

4.3 Cocción con vapor : Conclusiones

En base al análisis hecho sobre los resultados obtenidos se puede decir que las condiciones óptimas encontradas resultaron menores que los valores máximos de presión y tiempo ensayados, por lo tanto se concluye que es posible maximizar el porcentaje de gelatinización ahorrando energía y tiempo durante el proceso de cocción con vapor.

Del mismo análisis surge que si bien los dos factores (tiempo de cocción y presión del vapor) son importantes, la presión es el preponderante para lograr la correcta gelatinización del almidón.

Por último quedaría resaltar la importancia de la metodología de superficies de respuesta, que permite con una menor cantidad de ensayos (menor costo), conocer la respuesta del proceso ante la variación de sus parámetros operativos.



M. TOLABA



C. QUEDA

NOMENCLATURA

Letras minúsculas

a : radio de la celda, m

a_0 : término independiente, ecs. (3.2) y (4.2), dimensional

a_i : coeficiente lineal, ecs. (3.2) y (4.2), dimensional

a_{ij} : coeficiente cuadrático, ecs. (3.2) y (4.2), dimensional

a_{12} : coeficiente de interacción entre factores, ecs. (3.2) y (4.2), dimensional

c : calor específico, J / (g °C)

dq / dt : velocidad de reacción, W / m³

k : conductividad térmica, W / (m °C)

n : orden de reacción, adimensional

x : valor del nivel codificado, ec. (3.1), adimensional

t : tiempo, min

r^2 : coeficiente de correlación, adimensional

Letras mayúsculas

E_a : energía de activación, J / mol

M : muestra

R : constante universal de los gases, J / (K mol)

REF : referencia

T : temperatura absoluta, K

T_0 : temperatura de inicio de gelatinización

T_p : temperatura de pico de gelatinización

T_f : temperatura de finalización de gelatinización

T_M : temperatura de la muestra

T_R : temperatura de la referencia

X : valor del nivel real (ecuación 3.1), dimensional

Z : factor pre-exponencial, ec. de Arrhenius, min^{-1}

Letras griegas

α : fracción gelatinizada, adimensional

$d\alpha / dt$: velocidad de reacción, min^{-1}

β : velocidad de calentamiento $^{\circ}\text{C} / \text{min}$

θ : diferencia de temperatura entre muestra y referencia, ($^{\circ}\text{C}$)

ΔH : entalpía de reacción, J / g

ΔH_t : entalpía de reacción a un tiempo t , J/g

ΔH_T : entalpía correspondiente a la reacción completa, J/g

ρ : densidad, Kg / m^3

σ : desviación estandar, dimensional

BIBLIOGRAFIA

- Acton, W. H. , Ghosh, S., and Dutt, A.** 1933. The vitamin B content of different samples of Indian rice by Spruyt's colorimetric method. II. Indian J. Med. Res. 21:103-107.
- Angladette , A.** 1969. " El arroz ". Editorial Blume-Colección Agricultura Tropical.
- An-I Yeh and Jeng-June Li.** 1996. Kinetics of Phase Transition of Native, Cross-linked, and Hydroxypropylated Rice Starches. *Starch/Stärke* 48 , 17-21.
- A.O.A.C.** 1980. "Total solids moisture indirect methods" Ass. of Official Analytical Chemists , Whashington , DC , USA.
- Bakshi, A.S. and Singh, R.P.** 1980. Kinetics of water diffusion and starch gelatinization during rice parboiling. *J. Food Sci.* 45(5): 1387.
- Bhattacharya, M. and Hanna, M. A.** 1987. Kinetics of starch gelatinization during extrusion cooking. *J. Food Sci.* 52 : 764.
- Bhattacharya, K. R., and Subba Rao, P. V.** 1966a. Processing conditions and milling yields in parboiling of rice. *J. Agric. Food Chem.* 14:473-475.
- Bhattacharya, K. R., and Subba Rao, P. V.** 1966b. Effect of processing conditions on quality of parboiled rice. *J. Agric. Food Chem.* 14:476-479.
- Biliaderis, C. G., M. C. Page, J. T. Maurice, and B. O. Juliano.** 1986. Thermal characterization of rice starches: a polymeric approach to phase transition of granular starch. *J. agric. Food Chem.* 34, 6-14.

-
- Biliaderis, C.G., Page, C.M., Slade, L., and Sirett, R.R.** 1985. Thermal behavior of amylose-lipid complexes. *Carbohydr. Polym.* 5:367.
- Biliaderis, C. G., T. J. Maurice and J. R. Vose.** 1980. Starch gelatinization phenomena studied by differential scanning calorimetry. *J. Food Sci.* 45 :1669.
- Borchardt, H. J. and Daniels, F.** 1957. The application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.*, 79 pp. 41-46.
- Braddon, W. L.** 1907. *The Cause and Prevention of Beri-beri.* Rebman, London.
- Desikachar, H. S. R., Lakshminarayana, S. K., and Subrahmanyam, V.** 1957. Improvements in parboiling of paddy. *Res. Ind.* 2:150-153.
- Doehlert, D. H.** 1970. Uniform Shell Designs, *J. Roy. Statist. Soc.*, C19, 231-239.
- Donovan, J. W.** 1979. Phase transitions of the starch-water system. *Biopolymers* 18:263.
- Draper, N. And Smith, H.** 1981. "Applied Regression Analysis." 2nd edition. Chapter 2 , p. 123. Wiley & Sons. Inc. New York.
- Evers, A. D., and Juliano, B.O.** 1976. Varietal differences in surface ultrastructure of endosperm cells and starch granules of rice. *Stärke* 28:160-166.
- Falabella, M. C., Viollaz, P. E. and Suárez, C.** 1995. A study on the hydration rates of three rough rice hybrids. *Anales del I Congreso Ibero-Americano de Ingeniería de Alimentos.* Campinas, SP, Brasil, 5-9 de noviembre.
- Gariboldi, F.** 1974. Rice Parboiling. *FAO Agric. Dev. Paper 97.* Food and Agric. Org. of the U.N., Rome.
- Hayakawa, t., Seo, S. W., and Igaue, I.** 1980. Electron microscopic observation of rice

-
- grain. I. Morphology of rice starch. *J. Jpn. Soc. Starch Sci.* 27:173-179.
- Iengar**, N. G. C. , Gangadharan, N. S., and Rajendran, G. 1974a. Recent developments in pressure parboiling of paddy. *J. Agric. Eng. New Delhi* 11(1):31-33.
- Iengar**, N. G. C. , Gangadharan, N. S., and Rajendran, G. 1974b. Recent developments in the pressure parboiling of paddy-Direct parboiling. *J. Agric. Eng. New Delhi* 11(5,6):28-29.
- Juliano**, B.O. 1985. *Rice Chemistry and Technology* Ed. B.O. Juliano. Am. Soc. of Cereal Chem., Inc, St. Paul, MN, USA.
- Juliano**, B. O. ; Perez , C. M. and col. 1981. International cooperative testing of the amylose content of milled rice . *Stärke* 33 (5) , 157-162.
- Kent**, N. L. 1987. *Tecnología de los Cereales. Introducción para estudiantes de ciencia de los alimentos y agricultura.* Editorial ACRIBIA, S. A. Zaragoza (España). Tercera Edición.
- Khuri**, A. I. and Cornell J. A. 1987. *Response Surfaces: Designs and Analyses.* Marcel Dekker, New York.
- Kokini**, J. L., L.S. Lai, and L. L. Chedid. 1992. Effects of Starch Structure on Starch Rheological Properties. *Food Technol.* 46, 124-139.
- Krogh**, P. 1987. *Mycotoxins in Food.* Food Science and Technology series. Academic Press.
- Krueger**, B. R., C. A. Knutson, G. E. Inglett, and C. E. Walker. 1987. A differential scanning calorimetry study on the effect of annealing on gelatinization behavior of corn starch. *J. Food Sci.* 52. 715-718.
- Lund**, D. B. and Wirakartakusumah, M. 1984. A model for starch gelatinization

- phenomena. In *Engineering and Food Vol I Engineering Science in the Food Industry*, ed. B. M. McKenna. Elsevier Applied Science Publishers, London, pp.425-431.
- Marshall, W. E., Wadsworth, J. I., Verma, L. R., and Velupillai, L.** 1993. Determining the Degree of Gelatinization in Parboiled Rice. *Cereal Chem.* 70(2):226-230.
- Marshall, W. E.** 1992. Effect of Degree of Milling of Brown Rice and Particle Size of Milled Rice on Starch Gelatinization. *Cereal Chem.* 69(6):632-636.
- Marshall, W. E., Normand, F. L., and Goynes, W. R.** 1990. Effects of lipid and protein removal on starch gelatinization in whole grain milled rice. *Cereal Chem.* 67:458.
- Maurice, T. J., Slade, L., Sirett, R. R., and Page, C. M.** 1985. Polysaccharide-water interactions-Thermal behavior of rice starch. Pages 211-227 in: *Properties of Water in Foods*. D. Simatos and J. L. Multon, eds. M. Nijhoff, Dodrecht, Netherlands.
- Mazumder, A. C., Bose, A. N., Ganguli, N. C., and Guha, B. C.** 1960. Pilot plant studies on parboiling of rice. I. soaking and gelatinization. *J. Biochem. Microbiol. Technol. Eng.* 2:431-438.
- Mecham, D. K., Kester, E. D., and Pence, J. W.** 1961. Parboiling characteristics of California medium-grain rice. *Food Technol.* 15:475-479.
- Narasinga Rao, B. S., Vijayasarithi, C., Nageswara Rao, C., and Nagarayan, V.** 1977. Absorption of chromium treated parboiled rice. Composition of the diets. *Indian J. Med. Res.* 65:82-88
- Norman, F.L. and Marshall, W.E.** 1989. Differential scanning calorimetry of whole grain milled rice and milled rice flour. *Cereal Chem.*, 66:317-320.

-
- Ozawa**, T. 1970. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *J. Thermal Anal.* 2: 301.
- Paredes-López**, O., and D. Hernandez-Lopez. 1991. Application of differential scanning calorimetry to amaranth starch gelatinization – influence of water, solutes and annealing. *Starch/Stärke* 43. 57-61.
- Pearson**. 1987. *Análisis químico de Alimentos* , 244.
- Pillaiyar**, P., Vasan, B. S., Rajendran, G.,and Dharmarajan,V. 1980. Prevention of foul odour and minimising soaking loss in conventional parboiling of paddy. *J. Food Sci. Technol.* 17:228-231.
- Pillaiyar**, P., Venkatesan, V., and Narayanasamy, R. V. 1977. Parboiling of soaked paddy by closed heating. *J. Food Sci. Technol.* 14: 226-227.
- Pravisani**, C. I., A. N. Califano, and A. Calvelo. 1985. Kinetics of Starch Gelatinization in Potato. *J. Food Sci.* 50, 657-660.
- Raghavendra Rao**, S. N., and Juliano, B. O. 1970. Effect of parboiling on some physicochemical properties of rice. *J. Agric. Food Chem.* 18:289-294.
- Ramalingam**, M., Andiappan, A. N., and Ramanathan, A. R. 1977. Pilot-plant studies on the soaking and parboiling of paddy. *Indian Chem. Eng.* 19(3):21-25.
- Rei-May Huang** , Wei-Hsien Chang , Yung-Ho Chang and Cheng-Yi Lü. 1994. Phase transition of rice starch and flour gels. *Cereal Chem.* 71(2) : 202-207.
- Roberts**, R. L., Potter, A. L., Kester, E. B., and Keneaster, K. K. 1954. Effect of processing conditions on the expanded volume, color and soluble starch of parboiled rice. *Cereal*

Chem. 31:121-129.

Satterfield, C. N. 1970. Diffusion and reaction in porous catalysis. In "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis". p.208, MIT Press, Cambridge.

Seow, C. C. and Teo, C. H. 1993. Annealing of granular rice starches interpretation of the effect on phase transitions associated with gelatinization. *Starch* 45 Nr. 10 S. 345-351.

Silvestre, Alejandro. 1995. Toxicología de los alimentos. Ed. Hemisferio Sur pp. 179-183.

Simpson, I. A. 1951. The distribution of thiamine and riboflavin in rice grains ; and of thiamine in parboiled rice. *Cereal Chem.* 28:259-270.

Slade, L., and H. Levine. 1988. Non-equilibrium melting of native granular starch : Part 1. Temperature location of the glass transition associated with gelatinization of A-type cereal starches. *Carbohydr. Polymers* 8, 183-208.

Stevens, D. J., and Elton, G. A. H. 1971. Thermal properties of the starch / water system. I. Measurement of heat of gelatinization by differential scanning calorimetry. *Stärke* 23:8-11.

Subrahmanyam, V., Sreenivasan, A., and Dasgupta, H. P. 1938. Studies on quality of rice. I. Effect of milling on the chemical composition and commercial qualities of raw and parboiled rice. *Indian J. Agric. Sci.* 8:459-486.

Suzuki, K., Kubota, K., Omichi, M., and Hosaka, H. 1976. Kinetic studies on cooking of rice. *J. Food Sci.* 41: 1180.

Suzuki, H. and Murayama, N. 1967. Effect of temperature on the rice grains and rice starches. *Int. Rice Comm. Newsl. (spec. issue)* 82-92.

Topolanski, E. 1975. "El arroz : su cultivo y producción". Editorial Hemisferio Sur.

Verma, L. R., Velupillai, L., Wells, J. H., Ransibrahmanakul, V., and Wadsworth, J. I. 1991 . Microwave-vacuum processes in rice parboiling. Paper 91-3531. Am. Soc. Agric. Eng.: St. Joseph, MI.

Wunderlich, B. 1990. Thermal Analysis. Academic Press, Inc. London.

Yúfera, E. P. y Barber, S. 1976. "Química y tecnología del arroz". Investigación y Ciencia, 2, 157.