



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Industrias

**MOLIENDA HÚMEDA DE GRANOS DE AMARANTO (*A. cruentus*)
ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE PROCESO SOBRE LA
OBTENCIÓN Y CALIDAD DE SUBPRODUCTOS Y PROPIEDADES DE LA
FRACCIÓN AMILÁCEA**

Tesis presentada para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires
en el área de Industrias

Andrea Nilda Calzetta Resio

Director de tesis: Dr. Constantino Suárez
Director Asistente: Dra. Marcela Patricia Tolaba

Buenos Aires 5 de diciembre de 2007

**Molienda húmeda de granos de amaranto (*A. cruentus*)
Estudio del efecto de las condiciones de proceso sobre la obtención
y calidad de subproductos y propiedades de la fracción amilácea**

La selección de materias primas para la industria de la obtención de almidón de uso alimentario están actualmente limitadas a unas pocas especies. En este contexto, el amaranto es potencialmente un recurso adicional a los insumos de empleo clásico. Sin embargo, no se dispone a la fecha de un método de molienda húmeda a escala industrial, como tampoco se conoce el impacto que los métodos de separación infligen a las propiedades fisicoquímicas de las fracciones y su rendimiento.

El presente trabajo analiza los fenómenos físicos y químicos que se desarrollan en el grano durante la etapa de maceración o remojado dado que esta etapa resulta clave para la eficiencia del proceso. La determinación de las condiciones óptimas de maceración, grado de recuperación de los constituyentes del grano, así como el grado de pureza de los distintos subproductos, en particular el almidón, son fundamentales para establecer el potencial del método propuesto. Por otra parte, la caracterización del almidón desde el punto de vista de la reología dinámica y calorimetría aporta datos acerca de las propiedades del almidón y el impacto que las condiciones de proceso tiene sobre dicha fracción.

Wet- milling of amaranth grain (*A. cruentus*)
Study of the effects of processing conditions on yield and quality
of its products and properties of the starchy fraction

The choice of grains and tubers for edible starch obtention at industrial scale is currently limited to a few species. In this context, amaranth grain is a potencial resource, in addition to classically selected inputs. However, up to date there is no available wet- milling procedure implemented at industrial scale. Furthermore, current knowledge on the impact that this isolation method has on yield and physicochemical properties of its byproducts, is scarce.

This work analyses the physical and chemical phenomena developed in the grain during the steeping procedure, given that this is a key step for assessing the efficiency of the process. To establish the potential efficiency of the proposed method a series of parameters are considered: establishment of optimal conditions for steeping the grain, recovery and purity of the grain constituents, particularly starch. The characterization of the starchy fraction through dynamic oscillatory rheometry and calorimetric methods provides data regarding starch properties and the impact that processing conditions have on this product.

Agradecimientos

Al Dr. Constantino Suárez, por su apoyo y dedicación incondicional, así como por su crítica incisiva y su capacidad para seguir indagando sobre diferentes aspectos de este trabajo.

Mi agradecimiento nunca sería suficiente para quien me incorporó a su grupo de trabajo, en el que aprendí a trabajar, a dudar, a redactar y a reorientar experiencias, dirigiendo con creciente entusiasmo mis trabajos de Maestría y Doctorado.

A la Dra. Marcela Tolaba, siempre dispuesta a dar otro giro al tratamiento de datos experimentales, en la búsqueda de un análisis más significativo y relevante en su conjunto.

En ella reconozco el haber enriquecido mi conocimiento en el tratamiento estadístico de datos, pero más aún la sensibilidad profesional, la confianza y el estímulo a lo largo de esta tesis, especialmente en los últimos dos años.

Al Departamento de Industrias de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, en cuyo ámbito y con cuyos recursos se posibilitó este trabajo

A la Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional de La Pampa, quien facilitó el grano para este estudio

A mi familia

Capítulo I Introducción.

El actual resurgimiento del amaranto es el resultado de la versatilidad para su producción, de sus cualidades nutricionales y de las propiedades saludables atribuidas a sus subproductos. El amaranto es un pseudocereal sumamente adaptable a condiciones climáticas naturalmente adversas para la mayor parte de los cereales de cultivo tradicional. Desde un punto de vista nutricional contiene cantidades importantes de almidón, además de proteínas con excelente balance de aminoácidos, como así también una fracción lipídica rica en escualeno (Pszczola, 2003). Por otra parte sus proteínas han demostrado carecer de la alergenicidad propia de las proteínas de los cereales clásicos, lo que reviste prospectivamente suma importancia como ingrediente en la dieta de individuos celíacos. (Hernández- Bermejo y León, 1994; Pszczola, 1998).

3

A pesar de que se conoce bien la tolerancia del cultivo a las inclemencias climáticas y a suelos pobres, así como sus ventajas nutricionales, el desarrollo de métodos de procesamiento del grano para la obtención de subproductos es aún insuficiente desde el punto de vista de la comercialización.

Para la obtención de almidón se han ensayado técnicas de molienda seca y húmeda partiendo del grano entero o de sus harinas (Sanchez-Marroquín y col., 1985a; Sanchez-Marroquín y col., 1985b; Perez y col., 1993; Uriyapongson y Rayas Duarte, 1994; Zhao y Whistler, 1994) Estos trabajos han sido principalmente orientados al conocimiento de la composición de las distintas variedades del grano de amaranto, como también a las propiedades funcionales de las diferentes estructuras del grano. Cabe destacar que hasta el presente no se dispone de un método de molienda húmeda a escala industrial, como tampoco se conoce el impacto que los métodos de separación infligen a las propiedades fisicoquímicas de las fracciones y su rendimiento. Más aún, la variabilidad que el factor edáfico y climático imprimen a la composición del grano, genera la necesidad de la caracterización y la introducción de variables operativas a granos adaptados a ecosistemas locales. En este contexto se hace necesario el desarrollo de un método de molienda húmeda particularmente orientado a la obtención de subproductos a partir del grano de amaranto, que permita su industrialización posterior.

Con vistas a proponer un protocolo de molienda húmeda para aislar almidón de calidad alimentaria y funcionalidad definida para su uso como ingrediente de formulación, se han propuesto los siguientes objetivos para este trabajo:

- (1) establecer las condiciones de maceración o remojado del grano que permitan la máxima absorción de agua,
- (2) definir las condiciones operativas que faciliten la separación de los principales subproductos: almidón y proteína
- (3) determinar el efecto de las condiciones de molienda en el rendimiento y calidad de las principales fracciones de la molienda
- (4) analizar propiedades funcionales del almidón obtenido en condiciones óptimas de molienda, como así también la incidencia de las condiciones de molienda en las características funcionales de dicha fracción.

A través de estos objetivos, el trabajo permitirá analizar los fenómenos físicos y químicos que se desarrollan en el grano durante la etapa de maceración o remojo. Este conocimiento es fundamental para asegurar una adecuada separación de los gránulos de almidón de la matriz proteica, lo cual redundará en el rendimiento y calidad de la fracción amilácea y proteica. La separación del almidón de la proteína es tradicionalmente el objetivo que reviste mayor complejidad para su consecución y constituye, sin duda alguna, el cuello de botella del proceso. En este sentido, el trabajo arrojará información sobre la cinética de absorción de agua en el grano y cómo ésta se ve afectada por la presencia de agentes químicos necesarios para la desagregación del gránulo de almidón. También será importante establecer el rol de la temperatura y de los ácidos agregados en la velocidad de absorción durante la etapa de hidratación a fines de establecer el nivel de saturación óptimo del grano y del tiempo requerido para lograr dicha saturación.

La optimización de la etapa de humectación o remojo permitirá instrumentar el método para obtener el mejor rendimiento y grado de pureza de los distintos subproductos. Por otra parte, la caracterización del almidón aportará nuevos datos acerca de sus propiedades, las que permitirán definir el perfil funcional de dicha fracción.

A partir de lo expuesto, es de esperar que la presente investigación sirva para ratificar las cualidades que han motivado el resurgimiento del grano. Unido a esto se halla la creciente demanda de alimentos e ingredientes naturales con mínimo procesamiento y la percepción del consumidor de adoptar dietas de bajo contenido en grasas saturadas y aditivos sintéticos. Es en este nicho de mercado que el amaranto debiese conjugar sus aptitudes naturales con un procesamiento que conserve su meritorio perfil productivo y nutricional.

Bibliografía

Hernández- Bermejo, J.E. y León, J. (1994) Neglected crops- 1492 from a different perspective. Roma: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación en colaboración con el Jardín Botánico de Córdoba (España).

Perez, E., Bahnassey, Y.A. y Breene, W.M. (1993) A simple laboratory scale method for isolation of amaranth starch. *Starch* 45(6), 211- 214.

Pszczola, D.E. (1998) Specialty grains: what's beyond the horizon? *Food Technology* 52(9), 94-98, 100-102.

Pszczola, D.E. (2003) New ingredient developments are going with the grain. *Food Technology* 57(2), 46, 48, 50-61.

Sanchez-Marroquín, A., Maya, S. y Domingo, M.V. (1985a) Effect of heat treatment and milling on the seed, flour, rheology and baking quality of some amaranth ecotypes. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición* 35(4), 603-19.

Sanchez-Marroquín, A., Maya, S. y Domingo, M.V. (1985b) Milling procedures and air classification of amaranth flours. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición* 35(4), 620-30.

Uriyapongson, J. y Rayas Duarte, P. (1994) Comparison of yield and properties of amaranth starches using wet and dry-wet milling processes. *Cereal Chemistry* 71(6), 571-577.

Zhao, J. y Whistler, R.L. (1994) Isolation and characterization of starch from amaranth flour. *Cereal Chemistry* 71(4), 392- 393.

Capítulo II

Revisión bibliográfica.

La selección de materias primas para la industria de la obtención de almidón de uso alimentario están actualmente limitadas a unas pocas especies conformadas esencialmente por cereales, tubérculos y raíces. El amaranto es potencialmente un recurso adicional a los insumos de empleo clásico, cuya subexplotación no ha permitido la proyección económica y comercial que reconoció la Academia Nacional de Ciencias de los Estados Unidos de Norteamérica.

7

Desde el punto de vista nutricional, la Organización Mundial de la Salud ha señalado que la proteína del amaranto es ideal para la dieta humana por su balance de aminoácidos (Saunders y Becker, 1984). En cuanto a sus lípidos, tienen alto grado de insaturación con un contenido elevado de escualeno, el cual es habitualmente extraído de fuentes no renovables (Lyon y Becker, 1987; Auguet y col., 1988). Su almidón, microgranular ha concitado el interés dado sus propiedades funcionales, las que presentan interés por su similitud con el almidón de arroz, costoso y de difícil obtención (Lehmann, 1992). Cabe



Figura II. 1. Imagen del Código Mendoza donde se detalla el tributo de seis ciudades (a la izquierda de la figura) al emperador azteca, entre los que se encuentra el amaranto en los dos cajones de la izquierda, junto con granos de maíz, chíá y porotos (National Research Council (U.S.). Panel on Amaranth., 1984).

mencionar que en virtud del alto valor nutritivo de este pseudocereal y de su aprovechamiento integral, la NASA ha decidido su incorporación a las dietas para astronautas (Pantanelli, 2001). Productivamente, el amaranto es un cultivo altamente eficiente (Teutonico y Knorr, 1985) que puede aprovecharse de múltiples formas: grano, verdura, forraje e insumo para industria alimenticia, cosmética y de plásticos biodegradables (Pszczola, 2003).

Antecedentes históricos del grano.

El cultivo de los amarantos en América data de la era precolombina, se cultivan al igual que el maíz desde hace 5000 a 7000 años. Probablemente la primera cultura en utilizarlo como cultivo productivo hayan sido los mayas, de quienes otros pueblos como aztecas e incas aprendieron los hábitos de producción y consumo. El amaranto constituyó uno de los cinco cultivos esenciales que conformaban la base de la dieta de los indígenas mesoamericanos en la era prehispánica (Hernández- Bermejo y León, 1994). Las crónicas de la época citan que la producción azteca de grano era de aproximadamente 20.000 toneladas a la llegada de los españoles a América, registrándose su máxima producción en el valle de Anáhuac, Méjico.

En ese contexto el grano formaba además, parte de los tributos que se cobraban a los pueblos sometidos, cuyos montos se fijaban en el Codex Mendoza (National Research Council (U.S.). Panel on Amaranth., 1984). Por lo que, además del valor económico el grano tenía valor político (Figura II. 1). Por otra parte, a nivel popular el grano tenía un fuerte significado ritual, empleándose en las ceremonias religiosas como ingrediente en la elaboración de tamales, pinoles y tortillas (Becerra, 2000). También servía como materia prima en la preparación de pastas para moldear deidades religiosas cuyo motivo iba variando según la festividad que se celebrara mensualmente.

Dado que el consumo del grano en ceremonias rituales politeístas fue considerado por los españoles como ofensiva por su analogía con la eucaristía católica, se persiguió sistemáticamente su cultivo y se prohibió su consumo, según citan las crónicas de Fray Bernadino de Sahagun en 1570 y por Ruiz de Alarcón en 1626 (Tapia, 2000). Su reemplazo posterior fue catalizado por el intercambio con otras especies autóctonas tales como el maíz, además de otras traídas del Viejo Mundo.

A diferencia de la importancia que cobró el cultivo en Méjico, en el resto de América, particularmente en la zona andina, el amaranto se cultivó en forma aislada distribuido en pequeñas parcelas. Las referencias más antiguas datan

del siglo XVII donde se describe su diferencia con la quinoa y la preparación de golosinas que aglutinaban los granos con miel. Recién a principios del siglo XX, hay referencias al amaranto, llamado por entonces “grano inka”, del cual el geógrafo John Cook describe la forma en que los campesinos lo estallaban para su consumo (Tapia, 2000).

En el proceso de domesticación de los amarantos de semilla, fue fundamental la selección que los antiguos agricultores llevaron a cabo mediante la separación de la semilla negra de tipo silvestre de la semilla blanca. Como resultado de ello no sólo se mejoró el color, sabor y calidad de los granos, sino que además se favoreció la evolución divergente de las formas domesticadas. La selección artificial permitió que las plantas aumentaran de tamaño, produjeran más cantidad de semillas, con flores de color rojo brillante, lo que sugiere que los agricultores prehistóricos también las valoraban por su cuali-



Figura II.2. Frutos y brácteas de *A. cruentus* (a) y de *A. hypochondriacus* (c) (Hernández-Bermejo y León, 1994) e inflorescencia de *A. caudatus* (b) (Tapia, 2000).

dad ornamental (Mujica Sánchez y col., 1997).

Recién en la década del setenta se registró un hito importante en el resurgimiento del amaranto, basado principalmente en sus cualidades nutricionales. El fenómeno de la globalización configuró, sin duda, un móvil importante en dicho sentido debido a la necesidad de obtener proteínas de origen vegetal de menor costo productivo que las proteínas animales y con alto valor energético. Más recientemente, la ronda Uruguay del GATT ha ratificado la necesidad de promover el cultivo en zonas tropicales y subtropicales, por lo que es vital el desarrollo de tecnologías aplicables a este grano. En este sentido los proyectos regionales organizados por la FAO (Organización de la Alimenta-

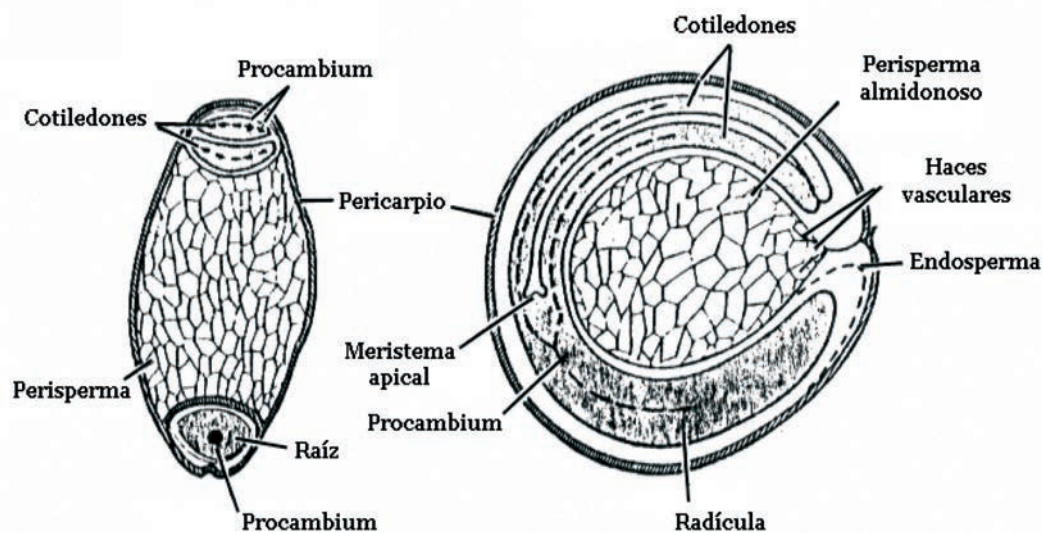


Figura II.3. Esquema de las secciones transversal y longitudinal de una semilla de amaranto (Irving y col., 1981).

ción y de la Agricultura de las Naciones Unidas), junto con organizaciones no gubernamentales y el sector académico, promueven la producción a través de asistencia técnica e investigación sobre este cultivo, el cual posee gran adaptabilidad en regiones marginales, donde otros cultivos difícilmente puedan desarrollarse (Tapia y col., 2000; Mujica y Ezquierdo, 1992).

Descripción botánica.

Los amarantos son plantas dicotiledóneas anuales de hasta 3 metros de altura provistas de hojas alargadas con ápice agudo. Pertenecen a la familia Amaranthaceae que cuenta con más de ochocientas especies entre variedades forrajeras y graníferas. Las variedades forrajeras comprenden principalmente los amarantos usados con propósitos de alimentación animal y ornamentación. En cambio, las especies graníferas están constituidas por aquellos ejemplares cuyo fruto se emplea para la alimentación humana. Aunque estas producen hojas comestibles antes de la madurez, no es frecuente el hallazgo de especies de doble propósito (Saunders y Becker, 1984).

Al género *Amaranthus* pertenecen hasta cuatro especies que fueron cultivadas en América antes de la llegada de los españoles: el *A. hypochondriacus*, el *A. cruentus*, el *A. caudatus* y *A. edulis*, aunque algunos autores consideran al *A. edulis* como sinónimo de *A. caudatus* (Tapia, 2000). Mundialmente, existen cerca de cincuenta especies distribuidas en regiones templadas y tropicales. De las mismas, siete son las consideradas como las más conocidas, entre las cuales las más frecuentemente usadas para semillas son las *A. caudatus*, *A. cruentus* y *A. hypochondriacus*.

Tabla II.1. Composición proximal del grano de amaranto^{1, *}

	Contenido de nitrógeno (%)	Proteína ² (%)	Grasa (%)	Fibra Cruda (%)	Cenizas (%)
<i>A. cruentus</i> ^{3,4}	3.05	17.8	7.9	4.4	3.3
<i>A. cruentus</i> x <i>hypochondriacus</i> ⁴	2.97	17.4	8.0	4.3	3.0
<i>A. caudatus</i>	2.70	15.8	8.1	3.2	3.2
<i>A. hypochondriacus</i> ^{5,6}	2.67	15.6	6.1	5.0	3.3

¹ Expresado en base seca (Contenido de humedad inicial 0 6-11%), ² N x 5.85, ³ Promedio de dos muestras de *A. cruentus*, ⁴ (Becker y col., 1981), ⁵ (Cheeke y Bronson, 1980), ⁶ Promedio de cuatro muestras de *A. hypochondriacus*

* (Saunders y Becker, 1984)

Se trata de una especie herbácea o arbustiva de variada coloración que va del verde al morado o púrpura. Cuenta con una raíz pivotante con abundante ramificación y múltiples raicillas delgadas, que facilitan la absorción de agua y nutrientes en regiones más secas. El tallo es cilíndrico, estriado longitudinalmente, de 0.4 a 3 m de altura y presenta distintas coloraciones, coincidentes por lo general con el color de las hojas, de ramificación variable. Las hojas son pecioladas, de forma oval, elíptica, opuestas o alternas con nervaduras prominentes, lisas o poco pubescentes de color verde o púrpura cuyo tamaño disminuye de la base al ápice, presentando borde entero de tamaño variable de 6.5-15 cm. La inflorescencia del amaranto corresponde a panojas glomeruladas muy vistosas, terminales o axilares, totalmente erectas hasta decumbentes, con colores que van del amarillo, anaranjado, café, rojo, rosado, hasta

Tabla II.2. Composición química de granos de consumo habitual*

	Valor Energético (kcal)	Proteína (g) ¹	Grasa Total (g)	Carbohidratos totales (g)	Fibra cruda (g)	Cenizas (g)	Agua (g)
Amaranto	374	14.45	6.51	66.17	3.77	3.04	9.84
Cebada	354	12.48	2.30	73.48	2.85	2.29	9.44
Trigo sarraceno	343	13.25	3.40	71.50	1.76	2.10	9.75
Maíz	365	9.42	4.74	74.26	2.90	1.20	10.37
Mijo	378	11.02	4.22	72.85	1.03	3.25	8.67
Avena	389	16.89	6.90	66.27	1.1	1.72	8.22
Quinoa	374	13.10	5.80	68.90	1.8	2.90	9.30
Arroz integral	370	7.94	2.92	77.24	1.32	1.53	10.37
Arroz blanco	365	7.13	0.66	79.95	0.30	0.64	11.62
Centeno	335	14.76	2.50	69.76	1.50	2.02	10.95
Sorgo	339	11.30	3.30	74.63	2.40	1.57	9.20
Trigo duro	327	12.61	1.54	71.18	2.29	1.57	12.76

1 (N x 5.85)

*(Drake y Gebhardt, 1989)

el púrpura. El *A. hypochondriacus* posee inflorescencias grandes y ramificadas, verdes o rojizas, con varias flores con brácteas agudas, ásperas al tacto. En cambio en el *A. cruentus*, las flores son más pequeñas, rojizas o verdosas, a menudo manchadas y suaves al tacto. El *A. caudatus* posee una inflorescencia decumbente de forma característica de “cola de zorro” (Figura II. 2), de colores que van desde el amarillo al púrpura, con hojas tiernas de color verde claro (Irving y col., 1981; Sanchez- Marroquín, 1983).

En cuanto a las semillas, estas son pequeñas, lisas y brillantes, amarillentas o doradas, aunque hay de color púrpura o negro. Su número puede variar entre 1000 y 3000 semillas por gramo (Abdel-Aal y Wood, 2005). Las mismas no sufren problemas de dormancia y son viables a temperatura ambiente por más de cinco años a condiciones de humedad no inferior al 5% (Hauptli, 1977). Estructuralmente, hay cuatro partes de importancia en el grano, tal como puede observarse en la Figura II.3: el epispermo o pericarpio que es la cubierta seminal, el endosperma, por debajo de ésta, el embrión formado por los cotiledones y el perisperma, rico en almidón (Becker y col., 1981). El pericarpio está estructurado en una capa simple de células pigmentadas y cumple función de protección de la semilla. El mismo está íntimamente unido al perisperma, excepto en la zona del embrión donde se une al endosperma (Irving y col., 1981). Esta unión se debería a la presencia de interdigitaciones, puesto que no se han observado paredes celulares entre ambas estructuras (Coimbra y Salema, 1994).

La mayor parte de las semillas de cultivo producen un endosperma que permanece como tejido de reserva hasta la germinación, como ocurre por ejemplo en el maíz y trigo. Alternativamente éste se consume durante el desarrollo del embrión, hasta desaparecer como tal en la semilla madura, como en el caso de los porotos. En el amaranto, la nucela acumula nutrientes y se convierte en el perisperma (Márquez Guzmán, 2004). El perisperma corresponde a la parte central de la semilla y almacena carbohidratos como almidón en los plástidos de sus células (Coimbra y Salema, 1994). El embrión de forma anular se localiza periféricamente al perisperma, que es el tejido de reserva de los hidratos de carbono del grano (Bertoni y col., 1984).

Tabla II.3. *Tamaño de los gránulos de almidón de uso corriente y en algunas especies de amarantos*

Espece	Tamaño del gránulo(μ)	Referencia
<i>Maíz</i>	17.8	(Li y Yeh, 2001)
<i>Papa</i>	15- 50	(Kaur y col., 2002)
<i>Arroz</i>	6.4	(Li y Yeh, 2001)
<i>Mandioca</i>	19.5	(Li y Yeh, 2001)
<i>Amaranthus cruentus</i>	1	(Irving y col., 1981)
<i>Amaranthus hypochondriacus</i>	1	(Sugimoto y col., 1981)
<i>Amaranthus spinosus</i>	1.2- 1.5	(Singhal y Kulkarni, 1988)
<i>Amaranthus teunifolious</i>	0.8- 2.3	(Singhal y Kulkarni, 1988)
<i>Amaranthus paniculatus</i>	1.5-2.0	(Singhal y Kulkarni, 1988)

Durante su desarrollo, el embrión usa la mayor parte del endosperma del que permanece una porción alrededor del extremo de la radícula. El embrión consiste del eje radícula-hipocotilo y de dos cotiledones, siendo bien diferenciados los meristemas apicales de la raíz y del tallo.

El procambium es la estructura que se transformará en la vasculatura de la planta, morfológicamente se manifiesta como racimos celulares agrupados en forma cilíndrica a lo largo del eje longitudinal del embrión (Irving y col., 1981).

Las reservas de nutrientes están en general, pero no de forma exclusiva, organizadas en estructuras celulares discretas e incluyen lípidos, proteínas, carbohidratos, fosfatos orgánicos y una diversidad de componentes inorgáni-

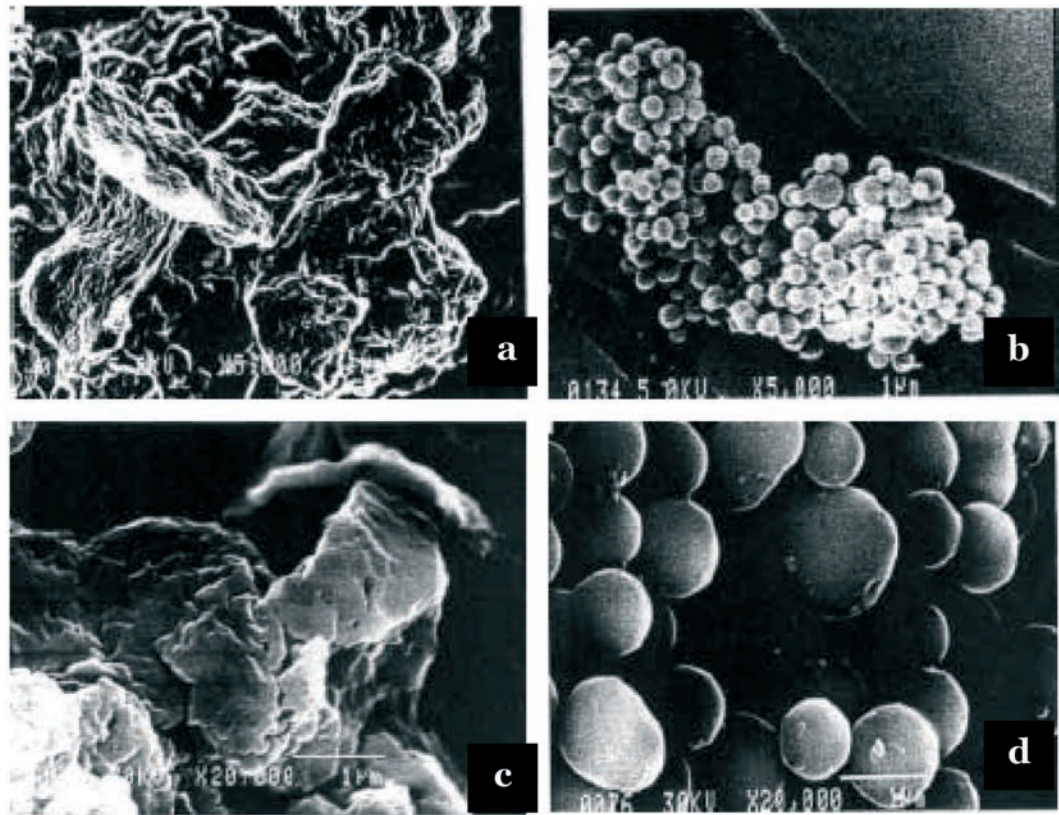


Fig. II.4. Microestructura de las proteínas de amaranto (a,c) y de maíz (b, d). Microscopía de barrido, x5000 (a, b) y x20000 (c,d). Fuente: (Gorinstein y col., 2004).

cos (Coimbra y Salema, 1994).

Composición del grano y localización de los nutrientes en su estructura.

La composición aproximada del grano es la que se indica en la Tabla 1. Dicha composición varía significativamente de acuerdo con las condiciones climáticas y edáficas del cultivo, por lo que se brindan con carácter informativo general. Cuando se lo compara con los cereales clásicos, en líneas generales, el amaranto posee menor porcentaje de carbohidratos totales y humedad, pero un mayor porcentaje de proteínas, ceniza, fibra y grasa que aquellos según puede verse en la Tabla II.2.

TABLA II.4. Contenido de proteína de granos de amaranto.

Especie	N° de genotipos	Rango	Promedio
<i>A. caudatus</i>	36	11,1 - 19,4	13,5
<i>A. hypochondriacus</i>	26	12,7 - 17,9	15,5
<i>A. cruentus</i>	21	13,0 - 20,6	15,7
<i>A. hybridus</i>	2	13,1 - 14,3	13,7

Puede verse de dicha Tabla que el almidón es el principal constituyente del grano de amaranto. Su contenido relativamente elevado hace que se lo designe con el término de “pseudocereal”, dado que configura una excelente fuente de este hidrato de carbono al igual que los cereales verdaderos como el trigo, el arroz y el maíz. El mismo se halla localizado en los plástidos de las células del perisperma (Becker y col., 1981). Dichas células tienen paredes muy delgadas y se hallan repletas de gránulos de almidón de tamaño pequeño.

El almidón es el polisacárido de reserva que se sintetiza en los vegetales mediante la fotosíntesis (Martin y Smith, 1995). Este proceso ocurre en los amiloplastos, organelas que contienen las enzimas necesarias para sintetizar el polímeros (Becker y col., 1981). La síntesis de almidón se halla influida no sólo por la especie botánica y su genética, sino también por factores climáticos. Por ejemplo, se ha observado que a elevada temperatura ambiente, se reduce la conversión de azúcares a almidón (Martin y Smith, 1995).

Desde un punto de vista general, la forma de los gránulos de almidón varía según su origen botánico, pudiendo ser redondeados, elípticos, lenticulares, poliédricos o irregulares (Jane y col., 1994). En cuanto a su tamaño, el gránulo de almidón de amaranto es mucho más pequeño que el de otros cereales como el maíz y el trigo, asemejándose sólo al del gránulo de almidón de arroz (Bello Perez y col., 1998).

A diferencia de los cereales clásicos, la separación de gránulos de pequeño

TABLA II.5. Composición en aminoácidos de la proteína (mg/g de N) de especies de *Amaranthus**

	A. caudatus	A. hypochondriacus	A. cruentus
Lisina	364	374	337
Treonina	230	268	238
Metionina	148	106	118
Cistina	116	131	127
Azufrados totales	264	237	245
Valina	264	237	269
Isoleucina	218	250	222
Leucina	349	382	344
Fenilalanina	238	-	3 28
Tirosina	205	-	269
Aromáticos totales	443	597	463
Triptofano	86	84	75
Histidina	158	169	159
Arginina	556	506	434
Ac. aspártico	495	506	485
Serina	400	500	387
Ac. glutámico	1,003	1,037	956
Prolina	254	287	244
Glicina	453	525	461
Alanina	229	244	216
Puntaje químico ^a	75	81	73

^a *El puntaje químico es de 73 para la proteína de trigo y de 74 para la de soja (FAO, 1970).*

**(Bressani, 1998)*

tamaño concitó el interés de los investigadores a partir de los años cincuenta (Wolf y col., 1950; Mc Masters y col., 1955). Los primeros estudios permitieron caracterizar el almidón aislado del *Amaranthus hypochondriacus*, el cual resultó compuesto esencialmente de amilopectina, con un tamaño de gránulo entre 1 y 3 μm . Estudios posteriores permitieron establecer la presencia de “chunks”, pequeñas aglomeraciones de gránulos cementados entre sí por almidón amorfo (Goering y col., 1970). Una vez que se logró aislar el gránulo de almidón de estas estructuras más o menos aglomeradas, pudo establecerse que el tamaño del mismo variaba entre 0.75 y 1.25 μm , con un contenido de amilopectina cercano al 95% (Subba Rao y Goering, 1970).

Los estudios de la década del ochenta demostraron que esos gránulos eran de forma poligonal, a veces redondeados y que su contenido de amilosa oscilaba entre 0 y 14% según la especie de origen (Becker y col., 1981; Lorenz, 1981; Sugimoto y col., 1981). La bibliografía reseña variaciones inclusive entre las diferentes especies de amarantos, las que se muestran en la Tabla II.3 en forma comparativa con otras especies de las que se obtiene almidón en forma comercial.

Si bien se ha demostrado que el tamaño de los gránulos no se halla asociado con su contenido en amilasa (Li y Yeh, 2001), se ha concluido que los gránulos de almidón de menor tamaño poseen menor solubilidad en agua, mayor capacidad de absorción de agua y menor susceptibilidad a la alfa amilasa (Tian y col., 1991), lo que permite establecer características diferenciales respecto de los almidones aislados de los cereales clásicos y tubérculos.

El segundo componente en mayor proporción es la proteína, en virtud de su contenido y de la importancia que las proteínas de reserva de los granos tienen en la alimentación humana (Mandal y Mandal, 2000). Se localiza esen-

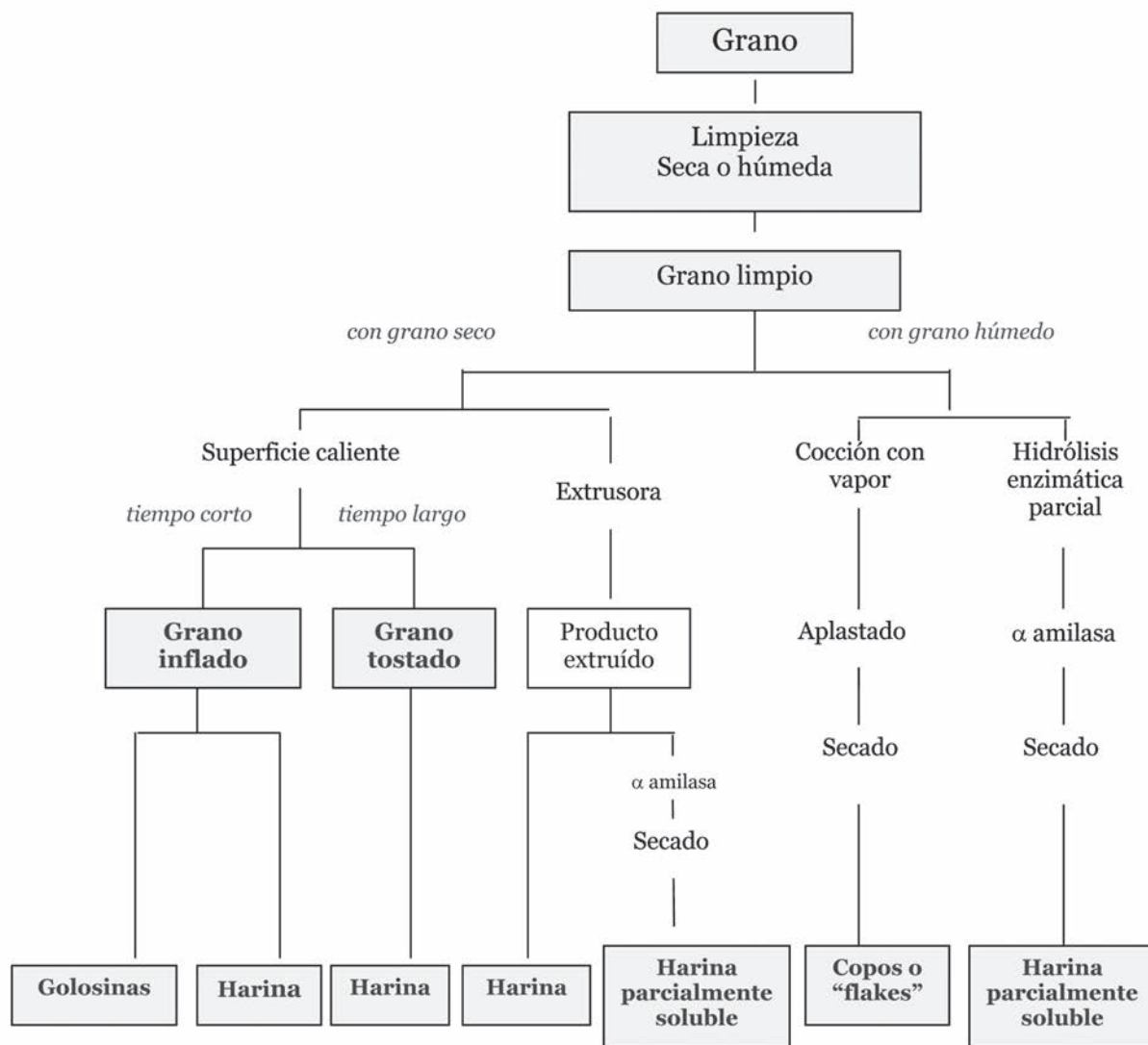


Figura II. 5. Obtención de productos alimenticios a partir del grano de amaranto. Adaptado de Bressani (1988).

cialmente en el embrión y secundariamente en el endosperma, a diferencia de los cereales clásicos donde es el endosperma el que acumula más del 80% de la proteína del grano (Bressani y col., 1989; Bucaro Segura y Bressani, 2002). La proteína del embrión y del endosperma puede observarse como una matriz proteínica homogénea que contiene inclusiones de ácido fítico, las cuales pueden observarse al microscopio como cristales redondeados. También se encuentra la proteína estructural bajo la forma de pequeños depósitos alrededor de los gránulos de almidón del perisperma (Coimbra y Salema, 1994). A pesar de que pueden hallarse cuerpos proteicos, estos no guardan similitud microestructural con los cristaloides proteicos hallados en cereales, aunque sí con las globulinas de las legumbres y de la quinoa (Konishi y col., 1995). En estos últimos, los cuerpos proteicos toman el aspecto de partículas irregulares, grandes, de superficie áspera, a diferencia del maíz donde la estructura es regular, esférica y de tamaño pequeño, tal como puede observarse en la Figura II.4. También se ha demostrado que la soja, el trigo sarraceno y la quinoa comparten el polimorfismo de sus proteínas, aunque son filogenéticamente diferentes, pudiendo reemplazar a las proteínas de los cereales tradicionales (Drzewiecki y col., 2003).

En cuanto al contenido proteico, este puede variar entre las diferentes especies de amaranto (Tabla II. 4), así también como la composición en aminoácidos (Tabla II.5). Esta se ve modificada por factores edáficos como la región de cultivo y contenido de nitrógeno del suelo, por factores climáticos y por factores de manejo como la fertilización (Irving y col., 1981; Gorinstein y col., 1998).

Nutricionalmente, la proteína es de alta calidad, característicamente rica en lisina y en aminoácidos azufrados (Gorinstein y col., 2002). Un aspecto notable de la misma, en especial de su fracción prolamina, la cual constituye el 11% de las proteínas totales, (Correa y col., 1986) es que carece de alergenicidad para individuos celíacos, a diferencia de lo que ocurre con los cereales tradicionales como el trigo, la avena, la cebada y el centeno (Matuz y col., 2000; Petr y col., 2003)

Por último el embrión es la estructura del grano que acumula un alto porcentaje de lípidos, con el mayor contenido en escualeno dentro de los aceites vegetales (Lyon y Becker, 1987). Además del embrión, se han podido observar cuerpos lipídicos, en tanto que el perisperma está libre de dichas estructuras.

Producción.

Actualmente, el cultivo de amarantos se ha extendido desde América a regiones de Africa y Asia. En Sudamérica, dicho cultivo se extiende desde el sur de Colombia hasta el norte de la patagonia argentina. Es importante como recurso en las sierras de Colombia y Ecuador y en los valles interandinos de Perú, Bolivia y el norte de Argentina (Mujica Sánchez y col., 1997)

A pesar de atesorar un vastísimo historial político, religioso y cultural, el amaranto no es aún un cultivo extensivo en nuestro país. En Argentina se ha calculado que existen no menos de cinco millones de hectáreas al norte de la Patagonia aptas para su cultivo, sin necesidad de desplazar otras actividades agropecuarias (Covas, 1994). La producción actual está focalizada en nichos aislados, ubicados esencialmente en las provincias de Salta, Jujuy, Santiago del Estero, Santa Fe y este de La Pampa y oeste de Buenos Aires, con superficies cultivadas de escasa extensión. Esta diversidad de regiones se debe a que el grano es capaz de adaptarse a suelos diversos, con diferentes grados de salinidad y acidez, con la condición de poseer buen drenaje lográndose así altos rendimientos de cultivo. Con fertilización moderada, se logran rendimientos de hasta 1.5 Tn/ha y si se lo cultiva en asociación con maíz, se obtiene un 50% más de rendimiento de este último, realizándose un uso más eficiente de la tierra (Mujica Sánchez y col., 1997). En nuestro país los rendimientos obtenidos en La Pampa oscilan entre 1 y 3 tn/ha, en condiciones ambientales y sanitarias controladas. En condiciones normales, los rendimientos son del orden de 2 tn/ha, aunque hay ensayos que han demostrado rindes de hasta 4.5 tn/ha (Pantanelli, 2001).

En cuanto al grano que se siembra con propósito comercial, el cultivo ocupa

menos de 50 ha anuales con una producción que rondaría las 50 tn/año. En general se trata de siembras con pactos de compra previos con destino a la exportación, en cuyo caso se trata de semilla orgánica. Aún es incipiente su ubicación en el mercado local, dado la falta de consumo masivo. Los registros del año 2004 marcan una producción orgánica certificada de 345 kg (SENASA, 2005), los cuales cayeron en 2005 a 216 kg (SENASA, 2006), exportándose dicha producción principalmente a Alemania.

A pesar de los escasos volúmenes comercializados a la fecha, desde el punto de vista productivo el amaranto configura una buena alternativa de cultivo estival en nuestro país, en particular en suelos pobres que no pueden ingresar al complejo sojero (Pantanelli, 2001). Esta perspectiva es la que probablemente haya motivado su incorporación al capítulo IX del Código Alimentario Argentino que regula las exigencias para alimentos farináceos. En su artículo 660, se definen las características composicionales de la semilla destinada a consumo, de las que sólo considera a las especies *cruentus*, *hypocondriacus*, *caudatus* y *mantegazzianus* (C.A.A., 2007).

Aprovechamiento del amaranto en la alimentación.

El desarrollo de alimentos a partir del grano de amaranto ha tenido un mayor desarrollo que el aspecto agronómico. Esto es debido a la gran diversidad de productos y subproductos elaborados a partir de dicho material, lo cual ha fortalecido su cadena de valor. Existen varios antecedentes relacionados con el empleo del grano entero y las fracciones de él obtenidas (Akingbala y col., 1994; Bressani y Estrada Ligorria, 1994; Brito de la Fuente y Tovar, 1995; Ayo, 2001; Lara y Ruales, 2002; Sindhuja y col., 2005; Tosi y col., 2005).

En la Figura II.5 se resumen algunos de los diferentes productos más importantes, posibles de ser obtenidos a partir del grano entero (Bressani, 1988). En Asia por ejemplo, el uso del grano está fundamentalmente orientado a la elaboración de harina para hacer fideos, panqueques y dulces. Además se industrializa el colorante rojo de amaranto con propósitos alimenticios, como

aditivo de la salsa de soja, aprovechando simultáneamente la planta como forraje para animales (Pantanelli, 2001). En otros países de Oriente, como India, el grano habitualmente se consume entero en numerosos platos de su cocina tradicional (Lehmann, 1992). En México, cuna del cultivo, los granos se consumen molidos, en forma de copos, tostados, germinados y extrudados. Esta última forma es con la que se logra un mayor valor nutritivo (Bressani y col., 1993).

En Europa y Estados Unidos los granos se consumen enteros, en harina, copos, harinas integrales de semilla tostada, amaranto inflado o “poppeado”, polvo pregelatinizado de amaranto, aceite de amaranto, barras de cereal, pan o tortillas de amaranto y maíz (Michalova y Lehka, 2001; Konishi, 2002).

La harina generalmente se utiliza para enriquecer pastas, panes, galletas y alimentos para bebés, a niveles que no superan en general el 10 a 20% de la fórmula (Seralathan y col., 1991; Imeri y col., 1987; Myers, 2002). En mezclas con harina de trigo al 25-30% se obtiene pan francés de alto valor nutritivo (Ayo, 2001; Samiyi y Lee Ashraf, 1993).

El desarrollo de harinas parcialmente solubles a partir del grano extruído se logra mediante la molienda del producto extrudado y su posterior tratamiento enzimático en medio acuoso. Esto permite hidrolizar el almidón y obtener un producto soluble, el que también puede ser preparado a partir de la hidrólisis del grano sometido a una cocción corta. Estas harinas son óptimas para la preparación de fórmulas para niños y lactantes, dado que permite una reconstitución al 15-20% de concentración, proveyendo el ajuste adecuado de proteínas y de grasas (Sanchez Marroquín y col., 1986; Rathod y Udipi, 1991; Gupta y Sehgal, 1992).

El amaranto expandido, conocido comercialmente como “palomitas”, tiene un grado de expansión limitado, alrededor de 4:1. A pesar de mejorar su digestibilidad, se ha observado pérdida en los valores de lisina e insolubilización de la fibra, por lo que su empleo se limita a barras de cereal aglutinadas con caramelo (“alegrías”) y otros granos, o como parte de surtido de granos del tipo

“granola” (Sanchez-Marroquín y col., 1985; Bressani y col., 1987).

Las hojas se consumen como vegetal, hervidas o escaldadas, con alto contenido de proteína, vitaminas, calcio y hierro (Saroj y Kapoor, 1994). Estas formas de cocción, especialmente el hervor, liberan los nitratos y oxalatos contenidos en las mismas (Saroj y Amin Chand, 1994).

Referencias

Abdel-Aal, E. y Wood, P.J. (2005) Specialty grains for food and feed. St. Paul, Minn.: American Association of Cereal Chemists, Inc.

Akingbala, J.O., Adeyemi, I.A., Songodoyin, S.O. y Oke, O.L. (1994) Evaluation of amaranth grains for ogi manufacture. *Plant Foods for Human Nutrition* 46(1), 19- 26.

Auguet, C.A., Casanovas, A.M. y Celades, R. (1988) A new source of squalene. *Drug & Cosmetic Industry* 82, 51- 54.

Ayo, J.A. (2001) The effect of amaranth grain flour on the quality of bread. *International Journal of Food Properties* 4(2), 341- 351.

Becerra, R. (2000) El amaranto: nuevas tecnologías para un antiguo cultivo. *Biodiversitas* 5(30), 1-6.

Becker, R., Wheeler, E.L., Lorenz, K., Stafford, A.E., Gilosejean, O.K., Betschart, A. y Saunders, R.M. (1981) A compositional study of Amaranth grain. *Journal of Food Science* (46), 1181- 1187.

Bello Perez, L.A., de León, Y.P., Agama- Acevedo, E. y Paredes Lopez, O. (1998) Isolation and partial characterization of amaranth and banana starches. *Starch* (50), 409-413.

Bertoni, M.H., Gomez, R.G., Cattaneo, P. y Covas, G. (1984) Estudios sobre semilla de especies americanas de *Amaranthus*: II- Harinas de extracción de *A. caudatus*, *A. cruentus* y *A. mantegazzianus*. *Anales de la Asociación Química Argentina* 72(6), 597- 605.

Bressani, R. (1988) Amaranth: The nutritive value and potential uses of the grain and by-products. *Food and Nutrition Bulletin* 10(2).

Bressani, R. (1998) Amaranth: The nutritive value and potential uses of the grain and by-products. In *Food and Nutrition Bulletin*, Vol. 10: The United Nations University Press.

Bressani, R., de Martell, E.C. y de Godinez, C.M. (1993) Protein quality evaluation of amaranth in adult humans. *Plant Foods for Human Nutrition* 43(2), 123-43.

Bressani, R., Elias, L.G. y Garcia-Soto, A. (1989) Limiting amino acids in raw and processed amaranth grain protein from biological tests. *Plant Foods for Human Nutrition* 39(3),

223-34.

Bressani, R. y Estrada Ligorria, L. (1994) Effect of lime cooking of grain amaranth on selected chemical components and on its protein quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 42(9), 1998-2001

Bressani, R., Kalinowski, L.S., Ortiz, M.A. y Elias, L.G. (1987) Nutritional evaluation of roasted, flaked and popped *A. caudatus*. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición* 37(3), 525-31.

Brito de la Fuente, E. y Tovar, L.R. (1995) Popping and cleaning of amaranth seeds in a fluidized bed. *Food and Bioproducts Processing* 73(C4), 183- 188.

Bucaro Segura, M.E. y Bressani, R. (2002) Protein fraction distribution in milling and screened physical fractions of grain amaranth. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición* 52(2), 167-71.

C.A.A. (2007) Capítulo IX: Alimentos farináceos- Cereales, harinas y derivados. Ley 18284- Código Alimentario Argentino. (Art. 660).

Cheeke, P.R. y Bronson, J. (1980) Feeding trials with *Amaranthus* grain, forage and leaf protein concentrates. *Proceedings of the Second Amaranth Conference*, Rodale Press, Emmaus, PA.

Coimbra, S. y Salema, R. (1994) *Amaranthus hypochondriacus*: seed structure and localization of seed reserves. *Annals of Botany* (74), 373- 379.

Correa, A.D., Jokl, L. y Carlsson, R. (1986) Amino acid composition of some *Amaranthus* sp. grain proteins and of its fractions. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición* 36(3), 466-76.

Covas, G. (1994) *Perspectivas del cultivo de los amarantos en la República Argentina*. Publicación miscelánea n°13 INTA-EEA Anguil.

Drake, D.L. y Gebhardt, R.H. (1989) *Composition of Foods- Cereal Grains and Pasta*. United States Department of Agriculture, Human Nutrition Information Service. *Agriculture Handbook* number 8.

Drzewiecki, J., Delgado Licon, E., Haruenkit, R., Pawelzik, E., Martin Belloso, O., Yong Seo, P., Soon Teck, J., Trakhtenberg, S. y Gorinstein, S. (2003) Identification and differences of total proteins and their soluble fractions in some pseudocereals based on electrophoretic patterns.

FAO (1970) *AminoAcid content of Foods and Biological Data on Proteins*. *Nutritional Studies* n° 24, Food and Agriculture Organization of the United Nations.

Goering, K.J., Subba Rao, P.V., Fritts, D.H. y Carroll, T. (1970) New starches VI: The structure of the starch chunks from *A. retroflexus*. *Starch* (22), 217- 221.

Gorinstein, S., Pawelzik, E., Delgado Licon, E., Ratiporn, H., Weisz, M. y Trakhtenberg,

S. (2002) Characterisation of pseudocereal and cereal proteins by protein and amino acid analyses. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 82(8), 886-891.

Gorinstein, S., Pawelzik, E., Delgado Licon, E., Yamamoto, K., Kobayashi, S., Taniguchi, H., Ratiporn, H., Yong Seo, P., Soon Teck, J., Drzewiecki, J. y Trakhtenberg, S. (2004) Use of scanning electron microscopy to indicate the similarities and differences in pseudocereal and cereal proteins. *International Journal of Food Science & Technology* 39(2), 183- 189.

Gorinstein, S., Zemser, M., Fliess, A., Shnitman, I., Paredes Lopez, O., Yamamoto, K., Kobayashi, S. y Taniguchi, H. (1998) Computational analysis of the amino acid residue sequences of amaranth and some other proteins. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*. 62(10), 1845-1851.

Gupta, C. y Sehgal, S. (1992) Protein quality of developed home made weaning foods. *Plant Foods for Human Nutrition* 42(3), 239-246

Hauptli, H. (1977) Agronomic potential and breeding amaranth. In *Proceedings of the First Amaranth Seminar*, pp. 71- 78. Emmaus, Pa.: Rodale Press.

Hernández- Bermejo, J.E. y León, J. (1994) Neglected crops- 1492 from a different perspective. Roma: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación en colaboración con el Jardín Botánico de Córdoba (España).

Imeri, A.G., Elias, L.G. y Bressani, R. (1987) Amaranth: a technological alternative in child nutrition. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición* 37(1), 147-59.

Irving, D.W., Betschart, A.A. y Saunders, R.M. (1981) Morphologic studies on *A. cruentus*. *Journal of Food Science* (46), 1170- 1173.

Jane, J., Kasemsuwan, T., Leas, L., Zobel, H. y Robyt, J.F. (1994) Anthology of starch granule morphology by scanning electron microscopy. *Starch* 46, 121- 129.

Kaur, L., Singh, N. y Sodhi, N. (2002) Some properties of potatoes and their starches: II. Morphological, thermal and rheological properties of starches. *Food Chemistry* (79), 183- 192.

Konishi, Y. (2002) Nutritional characteristics of pseudocereal amaranth and quinoa: alternative foodstuff for patients with food allergy. *Journal of Japanese Society of Nutrition and Food Science* 55(5), 299-302.

Konishi, Y., Nakamura, R., Sugimoto, Y. y Fujimori, K. (1995) Transmission electron microscopy of protein bodies in the *Amaranthus cruentus* seed embryo. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*. 59(11), 2140-2142.

Lara, N. y Ruales, J. (2002) Popping of amaranth grain (*Amaranthus caudatus*) and its effect on the functional, nutritional and sensory properties. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 82(8), 797-805.

Lehmann, J.W. (1992) Grain amaranth. Developing 21st century products from the legendary sister crop of maize. *International Food Ingredients* (3), 26-30, 33-34, 37.

Li, J.-Y. y Yeh, A.-I. (2001) Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. *Journal of Food Engineering* (50), 141- 148.

Lorenz, K. (1981) *Amaranthus hypochondriacus*: characteristics of the starch and baking potential of the flour. *Starch* (33), 149- 153.

Lyon, C.K. y Becker, H.A. (1987) Extraction and refining of oil from amaranth seed. *Journal of the American Oil Chemists Society* (64), 233- 236.

Mandal, S. y Mandal, R.K. (2000) Seed storage proteins and approaches for the improvement of their nutritional quality by genetic engineering. *Current Science* (79), 576- 589.

Márquez Guzmán, J. (2004) La semilla: cuándo, cómo y por qué. *Memorias del XXVIII Congreso Nacional de Histología. Sociedad Mexicana de Histología- Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa* 1, 82- 83.

Martin, C. y Smith, A.M. (1995) Starch biosynthesis. *The plant cell*.

Matuz, J., Poka, R., Boldizsar, I., Szerdahelyi, E. y Hajos, G. (2000) Structure and potential allergenic character of cereal proteins: II. Potential allergens in cereal samples. *Cereal Research Communication* (28), 433- 442.

Mc Masters, M.M., Baird, P.D., Holzappel, M.M. y Roist, C.E. (1955) Preparation of starch from *Amaranthus cruentus* seeds. *Economical Botany* (9), 300- 302.

Michalova, A. y Lehka, E. (2001) Conference proceedings. Cultivation and use of some omitted and nonconventional crops in the Czech Republic. (*Sbornik prednasek. Pestovani a vyuziti nekterych opomijenych a netradicnich plodin v CR.*).

Mujica, A. y Ezquierdo, J. (1992) *Prueba Regional de Cultivares de Amarantho- Libro de Campo*. Santiago de Chile: Oficina Regional de la FAO para América LATuna y el Caribe.

Mujica Sánchez, A., Berti Díaz, M. y Ezquierdo, J. (1997) *El cultivo del amaranto (Amaranthus spp) Producción, mejoramiento genético y utilización*. Chillán, Chile: Oficina Regional de la FAO para América Latina y el Caribe.

Myers, R. (2002) *Grain Amaranth: A lost crop of the Americas*. *Alternative Crop Guide*. Jefferson Institute of the Americas (Octubre), 1-4.

National Research Council (U.S.). Panel on Amaranth. (1984) *Amaranth : modern prospects for an ancient crop*. Washington, D.C.: National Academy Press.

Pantanelli, A. (2001) *Prometedora resurrección del amaranto- Los mayas ya lo sabían*. *Revista Alimentos Argentinos- Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos de la República Argentina* (18).

Petr, J., Michalik, I., Tlaskalova, H., Capouchova, I., Famera, O., Urminska, D., Tuckova, L. y Knoblochova, H. (2003) Extension of the spectra of plant products for the diet in coeliac disease. *Czech Journal of Food Sciences* 21(2), 59- 70.

Pszczola, D.E. (2003) New ingredient developments are going with the grain. *Food Technology* 57(2), 46, 48, 50-61.

Rathod, P. y Udipi, S.A. (1991) The nutritional quality and acceptability of weaning foods incorporating amaranth. *Food and Nutrition Bulletin* 13(1), 58-64.

Samiyi, M. y Lee Ashraf, H.R. (1993) Iranian breads supplemented with amaranth flour. *International Journal of Food Science & Technology*. 28(6), 625-628.

Sanchez Marroquín, A., Del Valle, F.R., Avitia, R., Maya, S. y Vega, M. (1986) Evaluation of whole amaranth (*Amaranthus cruentus*) flour, its air classified fractions, and blends of these with wheat and oats as possible components for infant formulas. *Journal of Food Science* 51(5), 1231- 1234, 1238.

Sanchez- Marroquín, A. (1983) 2 forgotten crops of agroindustrial importance: amaranth and quinoa. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición* 33(1), 11-32.

Sanchez-Marroquín, A., Maya, S. y Domingo, M.V. (1985) Effect of heat treatment and milling on the seed, flour, rheology and baking quality of some amaranth ecotypes. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición* 35(4), 603-19.

Saroj, D. y Amin Chand, K. (1994) Some antinutritional factors and protein (in vitro) digestibility of home processed supplementary foods: effect of domestic processing methods. *International Journal of Tropical Agriculture* 12(1,2), 148-157.

Saroj, D. y Kapoor, A.C. (1994) In vitro and in vivo availability of iron from home processed supplementary foods. *Journal of Food Science and Technology* 31(2), 122-125.

Saunders, R.M. y Becker, H.A. (1984) *Amaranthus*: a potential food and feed resource. In *Advances in Science and technology*, Vol. VI, pp. 357- 396. Edited by Y. Pomeranz. American Association of Cereal Chemists.

SENASA (2005) Situación de la producción orgánica en la Argentina durante el año 2004. p. 33. Buenos Aires: Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria.

SENASA (2006) Situación de la producción orgánica en la Argentina durante el año 2005. p. 33. Buenos Aires: Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria.

Seralathan, M.A., Ravindran, D.M. y Thirumaran, A.S. (1991) Development of value added products from grain amaranthus. *South Indian Horticulture* 39(4), 200-203.

Sindhuja, A., Sudha, M.L. y Rahim, A. (2005) Effect of incorporation of amaranth flour on the quality of cookies. *European Food Research and Technology*. 221(5), 597-601.

Singhal, R.S. y Kulkarni, P.R. (1988) Composition of the seeds of some amaranthus species. *Journal of Science Food Agriculture* (42), 325- 331.

Subba Rao, P.V. y Goering, K.J. (1970) New starches V: properties of the small starch granules from *Amaranthus retroflexus*. *Cereal Chemistry* (47), 655- 661.

Sugimoto, Y., Yamada, K., Sakamoto, S. y Fuwa, H. (1981) Some properties of normal and waxy- type starches of *Amaranthus hypochondriacus* L. *Starch* (33), 112- 116.

Tapia, A.M., Pérez- Aramayo, M. y Rosero de Medina, E. (2000) Manual sobre utilización de cultivos andinos en la Alimentación. Santiago de Chile: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación

Tapia, M. (2000) Cultivos andinos subexplotados y su aporte a la alimentación. Santiago de Chile: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación.

Teutonico, R. y Knorr, D. (1985) Amaranth: composition, properties and applications of a rediscovered food crop. *Food Technology* (4), 49- 60.

Tian, S.T., Rickard, T.E. y Blanshard, J.M.V. (1991) Physicochemical properties of sweet potato starch. *Journal of Food Science Agriculture* (57), 459- 491.

Tosi, E., Ciappini, M.C., Lucero, H. y Masciarelli, R. (2005) Development of a confectionery product with a high protein value based on amaranth, other cereals and oilseeds. *Alimentaria* (366), 75-81.

Wolf, M.J., Mc Masters, M.M. y Rist, C.E. (1950) Some characteristics of the starches from three South American seeds used for food. *Cereal Chemistry* (27), 219- 222.

Capítulo III

Absorción de agua.

Introducción.

La humectación es una importante etapa en el procesamiento de granos, ya sea que estos se destinen a molienda húmeda u otro tratamiento hidrotérmico. En cualquier caso la eficacia del proceso dependerá del nivel de humedad alcanzado y de la distribución uniforme de la misma en el grano. Tal es el caso de la molienda húmeda, en la cual el tiempo y temperatura a la cual se lleve a cabo la humectación influirá de manera definitiva en la separación de los componentes del cereal en cuestión.

Si bien la industrialización de granos para la obtención de almidón y proteína requiere de un proceso de remojado, no existe una técnica de molienda húmeda que sea común a los distintos cereales. La molienda húmeda de maíz, quizás la más desarrollada y estudiada hasta el presente, se lleva a cabo en solución acuosa de bisulfito de sodio a una concentración entre 0.1- 0.2% de la sal y temperaturas relativamente altas, 48- 55°C, siendo los tiempos de maceración bastante prolon-

gados, entre 30 y 55 hr dependiendo de la variedad de grano (Watson, 1984). La función del ácido sulfuroso es doble, por un lado evita el crecimiento de microorganismos capaces de producir la putrefacción del grano durante la etapa de remojado. A su vez, la reacción del ácido sulfuroso con las proteínas del endospermo favorece la solubilización de las mismas, haciéndolas más solubles (Rausch y col., 1993; Watson y col., 1951). Como resultado de todo ello el almidón se desprende de la matriz proteica lográndose así el objetivo principal de la molienda húmeda. Otra característica importante del ácido sulfuroso es que si bien reduce el crecimiento de microorganismos, favorece la formación de ácido láctico de las bacterias responsables del mismo (Du y col., 1996). En el caso particular de la molienda húmeda de maíz, la función del ácido láctico parecería ser no solo la de ablandar al grano, favoreciendo así la absorción de agua, sino también evitar el crecimiento de microorganismos como consecuencia de la reducción del pH en las agua de remojado (Eckhoff y Tso, 1991; Roushdi y col., 1981).

En cuanto a la molienda húmeda de sorgo, trabajos de investigación relativamente recientes indican que la máxima obtención de almidón se logra operando en solución acuosa de 0,21% de bisulfito de sodio y 0,14% de ácido láctico, a una temperatura de 51°C y tiempo de maceración de 24 h (Buffo y col., 1998; Xie y Seib, 2000).

La obtención de almidón a partir del grano de arroz, a diferencia de los cereales indicados, no puede realizarse en presencia de bisulfito de sodio, ya que éste no es capaz de debilitar la fuerte interacción proteína – almidón existente en los diminutos gránulos del endospermo (Ju y col., 2000). Esto se debe a que la mayor parte de las proteínas del arroz son solubles en medio alcalino, por lo que al aplicar la maceración en presencia de soluciones al 0.1- 0.2% de hidróxido de sodio esta asociación se ve debilitada, pudiéndose de esta manera lograr la separación de almidón (Resurreccion y col., 1993; Yang y col., 1984; Wang y Wang, 2000).

Como último ejemplo podemos citar la molienda húmeda de trigo, la cual se lleva a cabo en agua pura, ya que el agua por sí sola es capaz de ablandar el

grano y lograr la separación de la proteína del almidón (Kempf y Röhrmann, 1989). En este caso el agregado de bisulfito de sodio solo provocaría la destrucción del gluten, haciendo el producto menos valioso (Hoseney, 1994).

De lo expuesto podemos concluir que si bien las condiciones de maceración varían de un grano a otro, a los efectos prácticos es importante el conocimiento y optimización de las variables involucradas en este proceso. Es por ello que la absorción de agua durante el remojado necesita transformarse en un fenómeno predecible en función de la temperatura y del tiempo.

Cinética de absorción de agua en granos.

Los granos como otros productos de origen biológico poseen una estructura porosa capaz de absorber agua. Esta estructura contiene un número importante de poros de características irregulares que se extienden a través de las distintas estructuras del grano (pericarpio y endosperma). A su vez, el hinchamiento causado por la absorción de agua puede generar poros adicionales o aumentar el tamaño de los ya existentes. Cuando un sólido de estas características absorbe agua, pueden producirse algunos los siguientes mecanismos de absorción (Singh y Kulshrestha, 1987): 1) Migración de agua a través de los capilares, la cual se verá interrumpida por el bloqueo del capilar como consecuencia de la matriz sólida; 2) Difusión de agua de hidratación a través de la matriz sólida. Dado que el movimiento de agua a través de la estructura capilar puede considerarse suficientemente rápida, suele considerarse al proceso difusivo como la etapa controlante del proceso de absorción (Engels y col., 1986). De hecho, diversos modelos difusivos han sido empleados en la bibliografía para simular la cinética de absorción de agua en granos. Por otra parte, la relativa complejidad de los mismos ha sido motivo para el desarrollo de modelos alternativos de naturaleza empírica y de más fácil uso. A continuación se realizará una descripción sucinta de algunos de los modelos más difundidos, su aplicación y alcance en el área de absorción de agua en granos.

Modelos Empíricos.

Tanto para el área de cinética de absorción de agua como de secado de productos naturales, Peleg (1988) propuso el siguiente modelo empírico:

$$u(t) = u_0 + \frac{t}{k_1 + k_2 t} \quad (III.1)$$

donde u_0 es el contenido inicial de humedad y k_1, k_2 , constantes. Esta ecuación se expresa también de una manera sencilla a los fines de ajustar los datos experimentales al modelo:

$$\frac{t}{u(t) - u_0} = k_1 + k_2 t \quad (III.2)$$

Según Peleg (1988) una de las principales ventajas de la ecuación propuesta es la de poder evaluar las constante k_1 y k_2 por simple regresión lineal, a partir de datos cinéticos para tiempos de proceso relativamente cortos. A tiempo infinito ($t \rightarrow \infty$) la ecuación III. 2 puede expresarse de la siguiente manera:

$$u_s = u_0 + \frac{I}{k_2} \quad (III.3)$$

Como podemos ver la inversa de la constante k_2 está vinculada entonces con la humedad de equilibrio. Por otra parte, a tiempos muy cortos ($t \rightarrow 0$) la ecuación (III. 2) permite calcular la velocidad de absorción, W_0 , la cual resulta inversamente proporcional a k_1 :

$$W_0 = \left. \frac{du(t)}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} = \frac{I}{k_1} \quad (III.4)$$

La ecuación (III. 2) ha sido ampliamente usada en la bibliografía para describir la absorción de agua en legumbres y cereales (Bandopadhyay y Roy, 1978; Peleg, 1988; Nussinovitch y Peleg, 1990), entre otros investigadores.

Modelos difusivos

Tal como hemos comentado previamente, la absorción de agua en granos suele considerarse como un proceso difusivo causado por la diferencia en el contenido de agua entre la superficie y el centro del grano. Dado que la difusión en el grano puede producirse por distintos mecanismos (difusión molecular, capilaridad, flujo hidrodinámico, difusión superficial), suele hacerse una combinación de todos ellos a través de la definición de un coeficiente de difusión efectivo para el cual es posible expresar la segunda ley de Fick de la siguiente manera:

$$\frac{\partial u^l}{\partial t} = DV^2 u^l \quad (III.5)$$

En esta ecuación D el coeficiente de difusión efectivo y u^l el contenido local de humedad en base seca. Cuando el transporte de agua tiene lugar en un material heterogéneo como un grano, se utiliza la ecuación de Fick para materiales homogéneos con lo cual la heterogeneidad del material influirá de alguna manera en el valor del coeficiente de difusión efectivo.

Hasta el presente no hay un método estándar para determinar experimentalmente el coeficiente de difusión de agua en granos. Un método frecuente se basa en la solución de la segunda ley de Fick para geometrías convencionales (esfera, cilindro, placa) suponiendo que toda la resistencia al transporte de materia está en el sólido. En estas condiciones se supone que el coeficiente de transferencia de materia es suficientemente grande de modo que el contenido de humedad en la superficie corresponde al de saturación. El método consiste en comparar la solución analítica de la segunda ley de Fick para las geometrías convencionales (paralelepípedo, cilindro y esfera) con las curvas de absorción obtenidas experimentalmente, por lo cual se conoce como método sorcional ya que suele aplicarse tanto al proceso de hidratación como de secado de granos (Cussler, 1984). Uno de los trabajos pioneros en esta línea corresponde a Becker (1960) quien propuso la siguiente solución de la ecuación (III.

5), válida para tiempos cortos y geometría esférica, para describir la cinética de absorción de agua en granos:

$$1 - \frac{u - u_s}{u_0 - u_s} = \frac{2}{a} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (\text{III.6})$$

donde u es el contenido de humedad del grano al tiempo t , u_0 la humedad inicial, u_s la humedad de saturación y a el radio de la esfera de volumen equivalente al volumen del grano. Puede verse de esta ecuación que la representación de la humedad adimensional versus la raíz cuadrada del tiempo conduce a una función lineal de cuya pendiente puede estimarse por simple regresión lineal el valor del coeficiente de difusión. Becker (1960) corroboró su modelo mediante la aplicación del mismo a la hidratación de granos de trigo, concluyendo finalmente que la absorción de agua en el grano se producía por un mecanismo heterogéneo, caracterizado por una rápida absorción de agua por efecto capilar seguida de una más lenta de características difusivas. El modelo de Becker (1960) fue utilizado por varios investigadores tanto en el área de secado como de hidratación de granos (Bandopadhyay y Chose, 1965; Bandopadhyay y Roy, 1978; Muthukumarappan y Gunasekaran, 1994).

36

Una solución alternativa a la ecuación (III. 5) para geometría esférica fue obtenida por Crank (1975), la cual es válida para sólidos con humedad inicial uniforme, sin cambio de volumen y resistencia externa despreciable. Para estas condiciones dicha solución en términos de humedad en base seca resulta:

$$\frac{u(t) - u_s}{u_0 - u_s} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{a^2}\right) \quad (\text{III.7})$$

donde u_s representa la humedad de saturación y $u(t)$ la humedad media del sólido a tiempo; a y D representan el radio de la esfera y el coeficiente de difusión, respectivamente. A diferencia con la solución de tiempos cortos propuesta por Becker (1960), la estimación del coeficiente de difusión efectivo

debe hacerse por un método de regresión no lineal, comparando la curva de absorción experimental con los valores predichos por la ecuación (III.7). Tanto en la ecuación (III. 6) como en la ecuación (III.7) el parámetro geométrico o radio de la esfera equivalente y la humedad de saturación deberán determinarse experimentalmente. La solución de la ecuación de Fick para esferas ha sido ampliamente usada para estimar el coeficiente de difusión efectivo en granos, ya sea para describir el proceso de absorción como el de desorción de agua (Hsu, 1983; Engels y col., 1986; Haros y col., 1995; Elbert y col., 2001), entre otros investigadores.

En cuanto al amaranto, no se registran hasta el presente referencias bibliográficas sobre la cinética de absorción de agua en el grano. Este proceso, es sin embargo de suma importancia para el desarrollo de un método de molienda húmeda que asegure una eficiente separación de los componentes del grano. Por lo tanto, el objetivo de esta sección del trabajo es el estudio de la cinética de absorción de agua en amaranto, tanto en agua pura como en presencia de ciertos aditivos químicos. Se analizará además el efecto que la variable temperatura tiene en la cinética de absorción de agua. Para ello el rango de variación de temperatura será lo suficientemente amplio para poder determinar aquellas condiciones de humectación en las que puede tener lugar el proceso de gelatinización. Para un mejor descripción del proceso de hidratación, el análisis de los resultados se realizará de la siguiente manera. Por una parte, se describirá la metodología empleada y se analizarán en primera instancia los datos cinéticos correspondientes a condiciones de humectación que daremos en llamar de temperatura de subgelatinización. Finalizado dicho análisis, en la sección siguiente se describirán los resultados obtenidos para aquellas condiciones de remojo en las cuales la temperatura es suficientemente elevada como para generar cambios irreversibles en la estructura del endospermo, que conducen a la gelatinización parcial o total del grano. En esa sección se evaluará la influencia que la gelatinización del gránulo de almidón tienen en la velocidad de absorción de agua, como así también se desarrollará una metodología para estimar a partir de los datos cinéticos la temperatura de gelatinización del grano de amaranto.

Materiales y métodos

Materiales

Se emplearon para este estudio granos maduros de *Amaranthus cruentus*, cosechados en lotes experimentales de la Facultad de Agronomía, Universidad Nacional de La Pampa. A los fines de eliminar materias extrañas, los granos se tamizaron y luego se almacenaron a temperatura ambiente en envases herméticamente cerrados hasta su empleo. El bajo contenido de humedad de los granos al momento de la cosecha, aproximadamente 11% base seca, aseguraron una buena conservación de los mismos por el período empleado para el desarrollo de los ensayos experimentales.

Composición química y características geométricas del grano.

Los granos se analizaron con el propósito de conocer su composición, para lo que se realizaron determinaciones de humedad, cenizas, grasas totales y proteína siguiendo métodos estandarizados de la Asociación Americana de Químicos Oficiales (AOAC, 1995). De esta forma, la humedad se determinó por secado en estufa de aire a 130°C durante una hora (AOAC 943.01), las grasas totales mediante el método extractivo de Soxhlet (AOAC 920.39), las cenizas se analizaron mediante calcinación del grano en mufla a 550°C hasta peso constante (AOAC 923.03) y la proteína mediante el método Kjeldahl, con el equipo Kjeltex auto 1030 Tecator Analyzer (AOAC 976.05). El contenido de almidón se evaluó mediante el método 76-11 de la Asociación Americana de Químicos de Cereales (AACC, 1995).

En cuanto a la caracterización geométrica, se determinó el diámetro promedio de los granos a partir del análisis de la distribución de tamaño de los mismos. Para ello, se tamizaron las semillas a través de tres marcos provistos de mallas metálicas de 870, 920 y 1000 μm de abertura de poro. El diámetro promedio ponderado, d , se calculó a partir de la expresión:

$$d = \sum_i (d_i q_i) / q \quad (\text{III.8})$$

donde d_i es la abertura de malla, q_i , el peso entre el tamiz $(i - 1)^\circ$ y el i° o contando a partir del más grande y $q = \sum q_i$ es el peso total de la muestra. El resultado de diez determinaciones arrojó un valor de $d = 0.90 \pm 0.01$ mm.

Procedimiento experimental.

Para obtener los datos de absorción de agua a diferentes temperaturas se pesaron muestras de 10g de grano en balanza analítica. Las muestras se colocaron en matraces aforados con tapón esmerilado de 150 ml de capacidad y se completaron con agua en exceso. Los matraces tapados se colocaron en un baño termostático a temperaturas prefijadas con un control de $\pm 0.5^\circ\text{C}$ del valor fijado para el ensayo, sometiéndose los mismos a agitación rítmica continua. Las muestras se retiraron del baño a intervalos regulares y se determinó el contenido de humedad de los granos. Para ello, los granos escurridos se colocaron sobre un papel absorbente para eliminar manualmente y en forma rápida el agua superficial. Este proceso de eliminación se realizó hasta que los granos perdieron el brillo superficial, indicativo del exceso de agua. Las muestras se colocaron luego en un envase previamente tarado, con cierre hermético y se pesaron en balanza analítica (± 0.1 mg) para determinar el agua absorbida. Los ensayos de absorción en agua pura se realizaron a 30, 40, 50, 60, 70, 75, 80 y 90°C con intervalos de remojado comprendidos entre 1 min y 3 h, aproximadamente.

El mismo procedimiento se siguió para estudiar el efecto de ácidos en la absorción de agua. Para ello se realizaron ensayos de absorción de agua con soluciones acuosas de SO_2 al 0.01%, 0.02% y 0.03% p/v, mediante la disolución de metabisulfito de sodio en agua destilada. Las muestras se colocaron en matraces con tapa a rosca, herméticamente cerrados para prevenir la fuga de gas SO_2 . Los matraces fueron colocados en un baño termostático para los ensayos de absorción, los cuales se efectuaron a 30, 40, 50 y 60°C .

Para analizar el efecto combinado del ácido sulfuroso y del ácido láctico en la velocidad de absorción de agua, se preparó una solución acuosa de SO_2 al

0.02% p/v y una concentración de ácido láctico de 0.0025%, v/v. Para esta combinación de reactivos los ensayos de hidratación se efectuaron a 30, 40, 50 y 60°C.

Determinación de sólidos.

Con el propósito de estimar la pérdida de sólidos por parte del grano de amaranto durante la etapa de hidratación, se llevaron a cabo los siguientes ensayos. La temperatura de humectación fue única e igual a 40°C para las distintas condiciones de remojado. La evolución en el contenido de sólidos en las aguas de maceración se siguió tanto para la absorción en agua pura como en presencia de ácido. Para esta última condición, la concentración de ácido sulfuroso utilizada fue 0.02%, p/v, en tanto que el ácido láctico correspondió a 0.0025%, v/v.

La determinación de sólidos siguió la técnica de Steinke y Johnson(1991), para lo que se extrajeron muestras de la solución de remojado a diferentes tiempos de absorción. Se colocaron 10 ml de las mismas en una cápsula metálica tarada y se secaron en estufa convectiva a 65°C durante 24 h, luego de lo cual se llevó a peso constante en estufa de vacío a esa misma temperatura en presencia de P_2O_5 como desecante. El porcentaje de sólidos totales se refirió al peso de los granos secos.

40

Resultados y discusión.

Los valores de humedad y composición del grano se presentan en la Tabla III.1.

El contenido proteico del amaranto es relativamente alto si se lo compara con el de la mayoría de los cereales, cuyo valor está comprendido entre 8 y 13%. En cuanto al contenido de almidón su valor resulta ser ligeramente menor que el de otros cereales como maíz o trigo, en los cuales el contenido varía entre 75 y 80%.

TABLA III.1. *Composición química del grano de amaranto (base seca).*

Humedad (%)	10.5
Proteína (N x 6.25, %)	16.8
Cenizas (%)	3.1
Grasa total (%)	7.7
Almidón (%)	73.0

1. Cinética de absorción en agua pura.

La Figura III.1 muestra los datos experimentales de absorción de agua en granos de amaranto en el rango de temperaturas comprendido entre 30° y 60°C. En todas ellas se observa un rápido incremento en el contenido de agua al comienzo de la hidratación, seguido por una disminución en la velocidad de absorción a medida que el grano se aproxima lentamente a la humedad de saturación. Este tipo de curvas, en las cuales la humedad del grano va tendiendo de manera asintótica a dicha humedad de saturación, son características de aquellos procesos cinéticos en los cuales la absorción no va acompañada por la gelatinización del material o al menos está aún más incipiente (Becker, 1960).

Puede verse en la Figura III.1 el efecto que la temperatura ejerce en la velocidad de absorción, provocando un aumento de la misma a medida que se eleva la temperatura de hidratación. Asimismo, podemos observar que las curvas correspondientes a la temperatura de 40 y 50°C presentan un cierto “plateau” característico de aquellos procesos en los cuales el grano ha alcanzado niveles de humedad cercana a la de saturación. Para la temperatura más baja de hidratación, puede verse que el grano no alcanzó aún la humedad de saturación, ya que niveles de humedad correspondientes al último tramo de la curva muestran una cierta tendencia a aumentar con el tiempo.

En cuanto a la curva de absorción correspondiente a la temperatura de

60°C, ésta muestra una ligera caída en los valores de humedad en los últimos tramos de la etapa de hidratación. Cabría esperar que dicha caída se deba al incremento en la pérdida de materia sólida por parte del grano conforme se

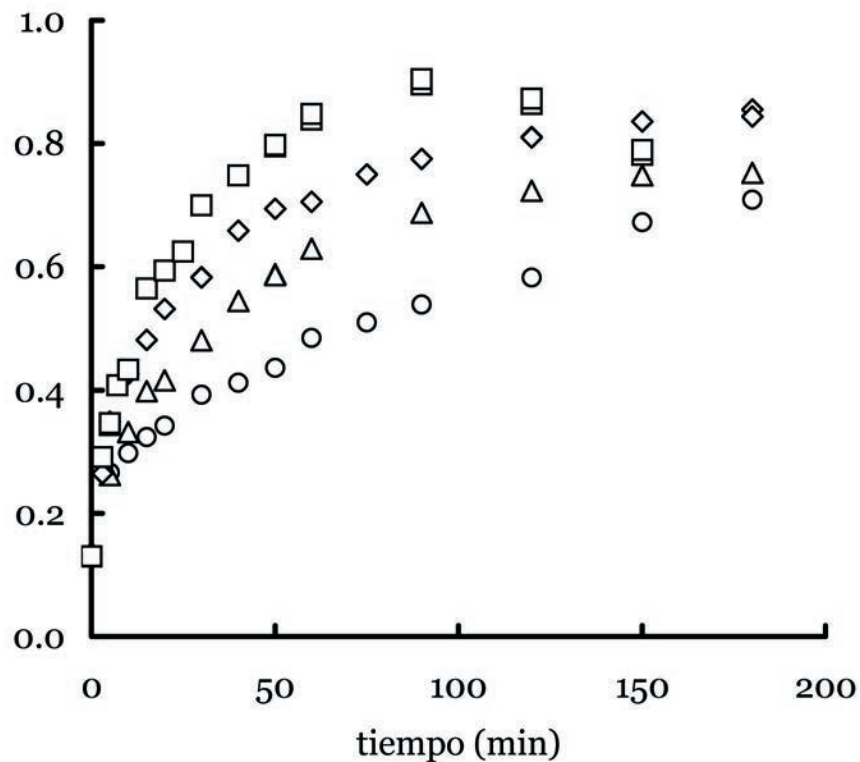


FIGURA III. 1. Absorción de agua en granos de amaranto

(○), 30°C; (△), 40°C; (◇), 50°C; (□), 60°C.

va relajando su estructura a medida que avanza la hidratación. De hecho, se pudo observar que para tales condiciones de remojado, el grano sufre un marcado hinchamiento, con cambio de color y un aumento en la turbidez del agua de proceso.

Análisis de las curvas de absorción de agua pura mediante el modelo de Peleg.

Tal lo indicado anteriormente, se procederá al análisis de las curvas de ciné-

TABLA III.2. Valores de k_1 , k_2 , humedad de saturación, u_s , velocidad inicial de absorción, W_0 y el coeficiente de correlación, r^2 , resultantes de la ecuación de Peleg para absorción en agua pura.

T (°C)	k_1 (min)	k_2	u_s (kg agua/ kg materia seca)	W_0 (min⁻¹)	r^2
30	50.8 ± 2.0	1.87 ± .03	0.639 ± 0.008	1.96 × 10 ⁻²	0.976
40	35.8 ± 1.5	1.40 ± .05	0.819 ± 0.009	2.79 × 10 ⁻²	0.998
50	26.3 ± 1.3	1.33 ± .06	0.857 ± 0.007	3.80 × 10 ⁻²	0.999
60	21.3 ± 0.9	1.17 ± .05	0.959 ± 0.009	4.69 × 10 ⁻²	0.997

tica de absorción de agua, con el fin de cuantificar el efecto de la temperatura en dicha cinética y estimar la humedad de saturación del grano de amaranto. Para ello, se hará uso de la ecuación de Peleg incluyendo en el análisis sólo los contenidos de humedad comprendidos dentro del segmento curvilíneo de las curvas de absorción, alejados de las condiciones de equilibrio o saturación del grano. El ajuste de los datos experimentales mediante la ecuación (III. 2) se realizó por regresión lineal; los valores de los parámetros k_1 y k_2 se muestran en la Tabla III.2 junto al coeficiente de regresión. En dicha Tabla se informan también los valores de humedad de saturación y velocidad de absorción calculados mediante las respectivas ecuaciones (III.3) y (III. 4).

El coeficiente de correlación varía entre 0.976 y 0.999 con P* (hipótesis nula de que la pendiente = 0) menor de 0.01, lo que indica que hay un buen ajuste a los datos experimentales. Este resultado corrobora la habilidad de la ecuación de Peleg para describir la cinética de absorción de agua en productos naturales, tal como fue observado por otros investigadores (Sopade y col., 1992; Nussinovitch y Peleg, 1990).

De acuerdo con los valores de k_1 y k_2 de la Tabla III.2 puede verse que ambas constantes tienden a disminuir con la temperatura. En cuanto a la constante

k_2 , cuya inversa está vinculada con la humedad de equilibrio, la información disponible en la bibliografía sobre el efecto de la temperatura en la misma es algo contradictoria. Abu- Ghannan y McKenna (1997) encontraron que k_2 era independiente de la temperatura de hidratación de porotos rojos en agua pura. De igual manera, Sopade et al (1992) no encontraron variación apreciable en los valores de k_2 con la temperatura durante la hidratación de diversos cereales. Por otra parte, los resultados encontrados por Maskan (2002) muestran un marcado efecto de la temperatura en la humedad de saturación de granos de trigo obtenida a partir de la constante k_2 de Peleg. En cuanto a los valores de humedad de equilibrio obtenidos mediante la ecuación (III. 3), los mismos se muestran también en la Tabla III.2 para el rango de temperaturas comprendido entre 30 y 60°C. Puede verse que la humedad de saturación así calculada aumenta con el aumento de la temperatura de hidratación.

Tal lo expresado por la ecuación (III. 4), la velocidad de absorción, W_0 , está vinculada con la inversa de k_1 , lo cual es por cierto una interesante característica del modelo de Peleg. Sin embargo, si bien el valor de W_0 corresponde a tiempos de absorción cortos, una limitación de dicho modelo es que éste no establece con precisión un criterio para seleccionar el último valor de la curva. En este trabajo los valores de humedad utilizados correspondieron al tramo de mayor curvatura, antes de alcanzar el “plateau”. De esta manera fueron calculados los valores de k_1 y W_0 indicados en la Tabla III.2, como así también los correspondientes a k_2 previamente informados. Podemos ver de dicha Tabla que los valores de k tienden a decrecer con el aumento de la temperatura de hidratación y por ende, el consiguiente aumento de W_0 con dicha temperatura.

Según lo comentado con anterioridad, el modelo de Peleg fue usado por este autor y con posterioridad por otros investigadores para simular la cinética de absorción y desorción de agua en granos y legumbres. Algunos de los valores recogidos de la bibliografía correspondientes a k_1 y W_0 de distintos materiales se resumen en la Tabla III.3, junto con los del grano de amaranto obtenidos en este trabajo.

TABLA III.3. Valores de la constante k_1 y de su inversa, W_0 , obtenidos durante la absorción de agua en cereales y legumbres

Material	T (°C)	k_1 (min)	W_0 (min⁻¹)	Referencia
Maíz	30	303.0	3.30×10^{-3}	<i>Sopade et al (1992)</i>
	50	351.6	2.84×10^{-3}	<i>Sopade et al (1992)</i>
Sorgo	30	41.64	2.40×10^{-2}	<i>Sopade et al (1992)</i>
	50	22.08	4.50×10^{-2}	<i>Sopade et al (1992)</i>
Mijo	30	76.8	1.30×10^{-2}	<i>Sopade et al (1992)</i>
	50	41.2	2.40×10^{-2}	<i>Sopade et al (1992)</i>
Trigo	30	51.5	1.94×10^{-2}	<i>Maskan (2002)</i>
	50	66.2	1.51×10^{-2}	<i>Maskan (2002)</i>
Garbanzo	30	70.8	1.41×10^{-2}	<i>Turhan et al.(2002)</i>
	55	11.2	8.90×10^{-2}	<i>Turhan et al.(2002)</i>
Amaranto	30	50.8	1.96×10^{-2}	<i>Este trabajo</i>
	50	26.3	3.80×10^{-2}	<i>Este trabajo</i>

En primer lugar se observa una gran diversidad en los valores de k_1 o de W_0 , en primera instancia razonable si se tiene en cuenta la diferencia de estructura y composición de los materiales presentados. Podemos ver que la capacidad de absorción del grano de amaranto es similar a la de otros granos como sorgo y mijo, en tanto que difiere en un orden de magnitud con la correspondiente a maíz, la cual resultó ser considerablemente menor.

Otro aspecto a analizar es la dependencia de la constante k_1 con la temperatura. Tal como se observa en la Tabla III.2 hay una neta tendencia a disminuir con la temperatura de la mencionada constante. Por lo tanto, la estimación de dicha dependencia dará una información del efecto de la temperatura en

TABLA III.4. Energías de activación obtenidas a partir de la variación de k , con la temperatura

Material	E_a (kJ/mol)	Referencia
Maíz	16.23	<i>Sopade et al.(1992)</i>
Mijo	15.88	<i>Sopade et al.(1992)</i>
Sorgo	13.99	<i>Sopade et al.(1992)</i>
Soja	19.02	<i>Abu- Ghannan y McKenna(1997)</i>
Trigo	11.98	<i>Maskan(2002)</i>
Amaranto	24.50	<i>Este trabajo</i>

la velocidad de absorción de agua, y en consecuencia la importancia del control de aquella variable durante la etapa de absorción. A los fines de estimar entonces la variación de k_1 con la temperatura, se utilizó una expresión tipo Arrhenius:

$$\frac{1}{k_1} = 1 - \exp(- E_a / R T) \quad (III.9)$$

donde k es una constante y E_a la energía de activación del proceso de absorción. Los valores de k_1 correspondientes al rango de temperatura 30-60°C se procesaron mediante la expresión lineal de la ecuación (III. 9) y se calculó el valor de E_a por regresión lineal. El valor obtenido se informa en la Tabla III.4, junto con algunos valores de E_a encontrados en bibliografía para otros materiales y obtenidos mediante la misma metodología empleada aquí.

Según los datos informados en esta Tabla, la energía de activación correspondiente al amaranto, si bien ligeramente superior, resulta ser comparable a la obtenida para otros cereales mediante la misma metodología aquí utilizada.

2. Cinética de absorción en solución acuosa de SO₂.

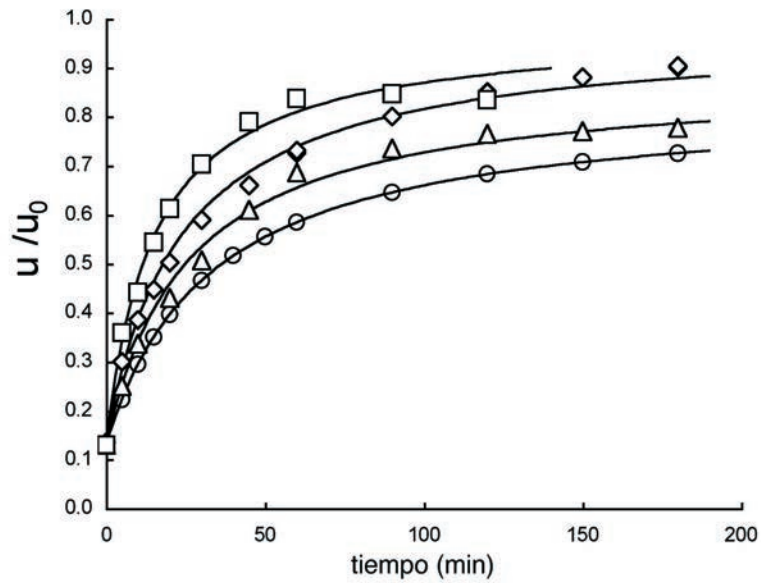


FIGURA III.2. Curvas de absorción de agua de granos de amaranto en soluciones de metabisulfito de sodio 0.01% p/v de SO_2 . Temperaturas: (○), 30°C; (△), 40°C; (◇), 50°C; (□), 60°C, línea llena: valores predichos por la ecuación (III. 1).

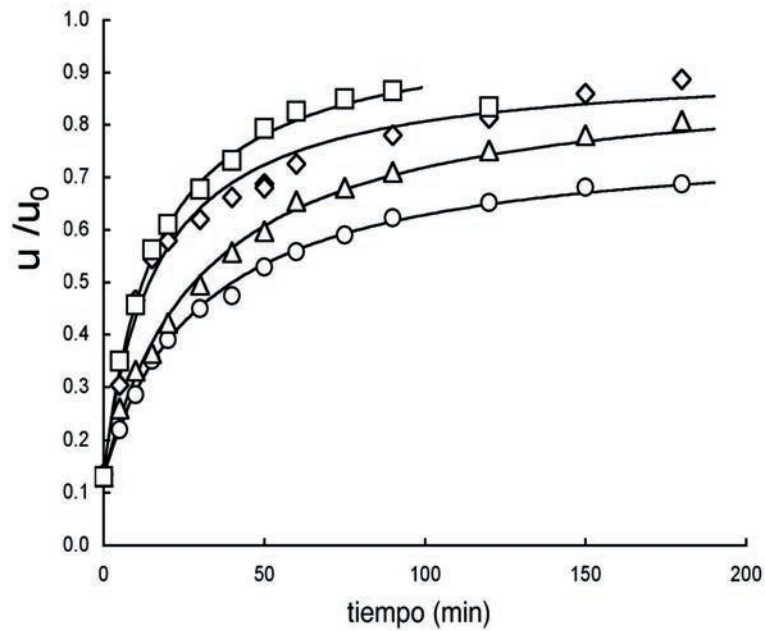


FIGURA III.3. Curvas de absorción de agua de granos de amaranto en soluciones de metabisulfito de sodio 0.02% p/v SO_2 . Temperaturas: (○), 30°C; (△), 40°C; (◇), 50°C; (□), 60°C, línea llena: valores predichos por la ecuación (III. 1).

En las Figuras III.2 y III.3 se muestran las curvas de absorción de agua en granos de amaranto durante la humectación de los mismos en soluciones acuosas de metabisulfito de sodio al 0.01 y 0.02% (p/v), respectivamente, a las temperaturas de 30, 40, 50 y 60°C. Las curvas muestran un comportamiento similar al de absorción de agua pura: una alta velocidad de absorción al inicio del proceso, la cual tiende a disminuir a medida que avanza la humectación. Se observa además que la temperatura tiene un marcado efecto en la velocidad de absorción, de manera similar a la encontrada para la absorción en agua pura. En particular, para la temperatura de hidratación de 60°C el contenido de humedad de los granos alcanza un valor máximo a tiempos prolongados, seguido por un brusca caída en la capacidad de absorción. Este comportamiento se detectó para las dos concentraciones de ácido sulfuroso analizadas y tal como se observó durante el proceso de absorción en agua pura, se debería a un incremento en la pérdida de materia sólida por parte del grano como consecuencia del debilitamiento de su estructura.

La ecuación (III. 2) se empleó para ajustar los datos experimentales dentro del segmento curvilíneo de las Figuras III.2 y III.3, lo cual se corresponde con un tiempo de proceso comprendido entre 50 y 75 minutos. Las constantes k_1 y k_2 así como la humedad de saturación, se informan en la Tabla III.5 junto a los coeficientes de correlación resultantes del análisis de regresión. Los coeficientes de correlación variaron entre 0.991 y 0.998, lo cual muestra el un buen ajuste del modelo a los datos experimentales. La variación de k_1 y de k_2 con la temperatura siguió una tendencia similar a la observada durante la absorción en agua pura. Los valores de la constante k_1 resultaron ser menores que los correspondientes a los de hidratación en agua pura, particularmente para las temperaturas más altas, lo que señala un incremento en la velocidad de absorción por efecto del SO_2 en solución. Según los valores de W_0 dados en la Tabla III.5 puede decirse que el aumento en la velocidad de absorción se produce desde el inicio mismo del proceso. Por otra parte, el incremento en la concentración de SO_2 produce un ligero aumento en la velocidad de absorción, tal como lo señalan los valores de k_1 dados en dicha Tabla para una concentración de SO_2 de 0.02%.

TABLA III.5. Valores de k_1 , k_2 , humedad de saturación, u_s , velocidad inicial de absorción, W_0 y el coeficiente de correlación, r^2 , para maceración en soluciones acuosas de ácido sulfuroso

Concentración de SO ₂ (% p/v)	Temperatura (°C)	k_1 (min)	k_2	u_s (kg agua/kg materia seca)	W_0 (min ⁻¹)	r^2
0.01	30°C	47.6 ± 1.7	1.56 ± 0.05	0.746 ± 0.009	2.10 × 10 ⁻²	0.998
	40°C	35.2 ± 0.9	1.40 ± .03	0.819 ± 0.010	2.84 × 10 ⁻²	0.993
	50°C	22.6 ± 1.0	1.21 ± .03	0.931 ± 0.010	4.44 × 10 ⁻²	0.995
	60°C	18.0 ± 0.8	1.22 ± .02	0.925 ± 0.008	5.56 × 10 ⁻²	0.997
0.02	30°C	46.7 ± 2.0	1.54 ± 0.03	0.754 ± 0.007	2.14 × 10 ⁻²	0.991
	40°C	33.3 ± 1.5	1.31 ± .02	0.868 ± 0.005	3.00 × 10 ⁻²	0.993
	50°C	21.3 ± 1.0	1.21 ± .03	0.931 ± 0.006	4.69 × 10 ⁻²	0.998
	60°C	16.2 ± 0.8	1.24 ± .02	0.911 ± 0.006	6.17 × 10 ⁻²	0.995

La constante k_2 , asociada a la humedad de saturación, resultó en general más baja para los granos remojados en soluciones de dióxido de azufre y en consecuencia los valores de humedad de equilibrio más altos. Sin embargo, la variación en la concentración de SO_2 no parece tener efecto en dicho parámetro para la mayor parte de las temperaturas ensayadas (a 30°C puede observarse un incremento en el valor de k_2 del orden del 20%).

La información bibliográfica acerca del efecto de los agentes químicos sobre la velocidad de absorción de granos. La mayor parte de las investigaciones se desarrollaron en torno a la función del dióxido de azufre durante la maceración de maíz destinado a la molienda húmeda (Fan y col., 1965; Haros y col., 1995; Watson y Sanders, 1961). Así por ejemplo, Fan et al (1965) halló un aumento en la velocidad de absorción de agua de aproximadamente 50%

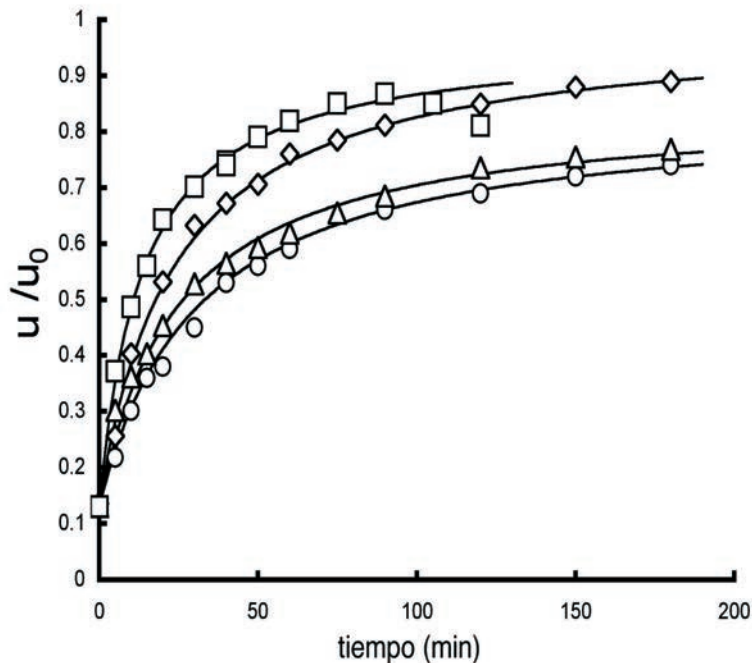


FIGURA III.4. Curvas de absorción de agua durante el remojo de amaranto en solución acuosa 0.02% (p/v) SO_2 con 0.005% (v/v) ácido láctico

Temperaturas: (○), 30°C ; (△), 40°C ; (◇), 50°C ; (□), 60°C ,
línea llena: valores predichos

TABLA III.6. Valores de k_1 , k_2 , humedad de saturación, u_s , velocidad inicial de absorción, W_0 y el coeficiente de correlación, r^2 , resultantes de la ecuación de Peleg para maceración en soluciones acuosas de SO_2 (0.02%, p/v) + ácido láctico (0.0025%, v/v)

Temp (°C)	k_1 (min)	k_2	u_s (kg agua/ kg materia seca)	W_0 (min ⁻¹)	r^2
30°C	42.9 ± 0.8	1.41 ± 0.03	0.814 ± 0.005	2.33 x 10 ⁻²	0.991
40°C	30.1 ± 0.6	1.36 ± .07	0.840 ± 0.008	3.32 x 10 ⁻²	0.997
50°C	19.8 ± 0.5	1.30 ± .03	0.8741 ± 0.007	5.05 x 10 ⁻²	0.993
60°C	13.7 ± 0.7	1.20 ± .02	0.938 ± 0.004	7.29 x 10 ⁻²	0.990

cuando el grano de maíz se macera en solución diluida de SO_2 . Los valores de k_1 obtenidos en este trabajo para absorción de agua pura y en soluciones de SO_2 indican que la magnitud del aumento en la velocidad de absorción por efecto del SO_2 es a lo sumo del orden del 30%. Este aumento podría atribuirse a la degradación de las proteínas estructurales del grano de amaranto, tal como ocurre durante la etapa de maceración en la molienda húmeda de maíz. Es conocido que en este último proceso una vez que el SO_2 penetra en el grano es capaz de romper las uniones disulfuro presentes en las globulinas, favoreciendo así la penetración de agua en el interior de los gránulos de almidón (Biss y Cogan, 1996). En cuanto al amaranto, las globulinas son las proteínas más abundantes en el grano y están almacenadas esencialmente en el embrión periférico y en las células endospermicas que rodean el perispermo almidonoso (Becker y col., 1981). La desintegración de esas proteínas por acción del SO_2 podría reblandecer las células periféricas proveyendo vías para el acceso del agua en el perispermo del grano.

3. Cinética de absorción en solución acuosa de SO_2 y ácido láctico.

Las curvas de absorción de agua en solución de ácido sulfuroso 0.02%, p/v,

y 0.0025%, v/v, de ácido láctico pueden verse en la Figura III.4 para las cuatro temperaturas ensayadas. De manera similar a las curvas de absorción en agua pura y solución acuosa de ácido sulfuroso, puede observarse un rápido incremento en la velocidad de absorción seguido por un proceso más lento hasta alcanzar la humedad de saturación. Sólo a 60°C se observa una pequeña disminución en la capacidad de absorción para tiempos de remojo relativamente largos, como consecuencia probable de un aumento en la pérdida de sólidos por parte del grano.

Los datos cinéticos se simularon mediante la ecuación (III. 2) y se evaluaron los parámetros de la misma, siguiendo la misma metodología que para las condiciones de remojo anteriores. Los valores de k_1 y k_2 , junto con los respectivos valores de W_0 y de humedad de saturación se muestran en la Tabla III.6.

La constante k_1 resultó ligeramente menor que la correspondiente al proceso de absorción en solución acuosa de ácido sulfuroso. Los valores de humedad de saturación dados en la Tabla III.4 muestran una neta tendencia a aumentar con el aumento de la temperatura de remojo. Sin embargo, los valores de humedad de saturación obtenidos para estas condiciones de humectación no difieren significativamente de los obtenidos por absorción de agua en presencia de SO_2 . Cabe notar, por otra parte, un incremento en la velocidad de absorción por efecto del ácido láctico presente en las aguas de remojo, cuando se comparan dichos valores con los correspondientes a la Tabla III.3.

El presente análisis nos permite concluir entonces que cuando el grano de amaranto se remoja en presencia de SO_2 y de ácido láctico la velocidad de absorción de agua aumenta. La mayor parte de la información disponible en la bibliografía en referencia al efecto del ácido láctico sobre la velocidad de absorción está referida al grano de maíz. De acuerdo con Shandera(1995) la función del ácido láctico sería la de aumentar la velocidad de absorción del ácido sulfuroso facilitándose de esta manera la absorción de agua en el grano. Mediante estudios posteriores, Dailey (2002) determinó que tal incremento se debe a la solubilización de la proteína presente en el grano de maíz, favore-

cida por la presencia del ácido láctico en las aguas de maceración.

Análisis de las curvas de absorción mediante la ecuación de Fick.

Tal lo comentado previamente, la solución de la segunda ley de Fick ha sido ampliamente usada para simular tanto el proceso de desorción como el de absorción de agua en granos. En el presente estudio la solución analítica de la segunda ley de Fick para esferas, dada por la ecuación (III. 7), será utilizada para estimar el coeficiente de difusión efectivo en granos de amaranto. Como valor estimativo del diámetro del grano se usó el obtenido a partir de la distribución de tamaño dado por la ecuación (III. 8). Para calcular la humedad de equilibrio, u_s , se utilizó la siguiente expresión:

$$u_s = (u_i u_{i+2j} - u_{i+j}^2) / (u_i + u_{i+2j} - 2u_{i+j}) \quad (III.10)$$

Esta ecuación puede obtenerse a partir de la expresión resultante de la ecuación (III. 7) para $t \rightarrow \infty$ (Aguerre y col., 1984). En la ecuación (III. 10) u_i , u_{i+j} y u_{i+2j} corresponden a tres contenidos de humedad tomados a intervalos de tiempo j equidistantes para tiempos de remojado suficientemente prolongados. Los valores de humedad de equilibrio obtenidos mediante la ecuación (III. 10) se muestran en la Tabla III.7. Puede verse que los valores de u_s obtenidos por

TABLA III.7. Coeficiente de difusión efectivo, D , humedad de equilibrio y error medio porcentual, $E(\%)$, para absorción de agua pura.

T (°C)	u_s (kg agua/kg sólido seco)	$D \times 10^{12}$ (m²/s)	$E(\%)$
30	0.575	2.6±0.1	4.91
40	0.761	3.8±0.1	3.89
50	0.877	5.8±0.2	5.15
60	0.967	8.3±0.1	6.01

este procedimiento resultaron algo menores que los obtenidos a partir de la ecuación de Peleg. La dificultad experimental para determinar la humedad de saturación en granos no permite establecer de manera precisa el método o modelo más adecuado. La inmersión de los granos en agua pura o en presencia de aditivos durante tiempos prolongados trae aparejado el hinchamiento de los mismos, pérdida de estructura y solubilización de sus componentes.

Fijados entonces los respectivos valores del radio equivalente y humedad de equilibrio, a y u_s , se procedió al cálculo de D o coeficiente de difusión efectivo. Para ello se programó la ecuación (III. 7) en una computadora digital y se procedió al cálculo de D mediante un programa de regresión no lineal. Este procedimiento se siguió para cada uno de los ensayos de absorción de agua realizados a las temperaturas de remojado comprendidas entre 30° y 60°C. En la Tabla III.7 se muestran los valores de D para el rango de temperaturas mencionado, junto con los valores de $E(\%)$, error relativo medio porcentual calculado mediante la siguiente expresión (Lomauro y col., 1985):

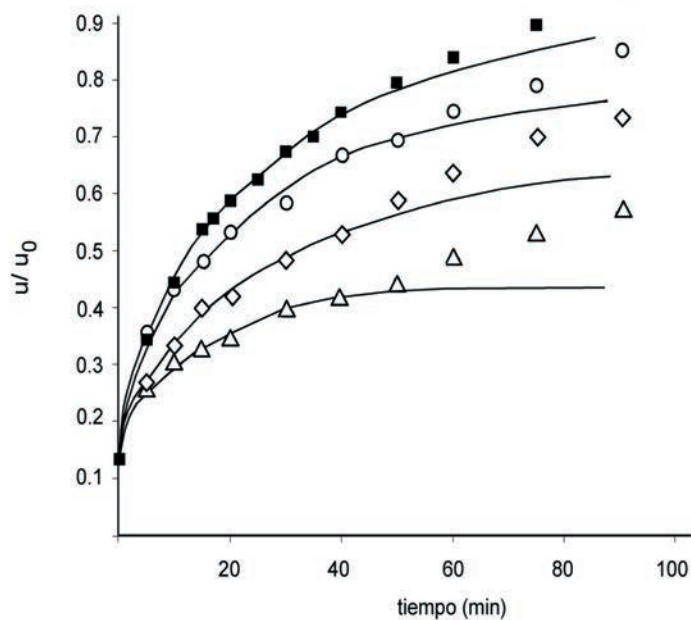


Figura III.5. Comparación entre valores experimentales y predichos mediante la ecuación (III. 7) para absorción en agua pura.

Temperaturas: (O), 30°C; (Δ), 40°C; (\diamond), 50°C; (\square), 60°C

$$E(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{1}{N} \sum_N \left(\frac{u_e - u_p}{u_e} \right)^2} \quad (III.11)$$

donde u_e y u_p son las humedades experimentales y predichas respectivamente y N la cantidad de datos experimentales. La comparación entre los valores de humedad experimentales y predichos mediante la ecuación (III. 7) se muestra en la Figura III.5. Puede verse que la mayor discrepancia entre las curvas experimentales y predichas se da para los niveles de humedad mas altos o sea para las últimas etapas del proceso de absorción.

Según Lomauro y Labuza (1985) valores de E menores de 5% indican un grado de ajuste del modelo a los datos experimentales razonablemente bueno. De la comparación entre los valores predichos y experimentales mostrados en la Figura III.5, puede concluirse que las mayores discrepancias se observan durante los últimos períodos del proceso de absorción. Estas discrepancias, también observadas por otros autores al aplicar el modelo fickiano al proceso

TABLA III.8. Coeficientes de difusión efectiva en granos de amaranto y otros cereales

Material	Humedad (kg agua/ kg m.s.)	T (°C)	D (m ² /s)	Referencia
Maíz	0.04- 0.40	25- 60	5.3×10^{-12} - 1.8×10^{-11}	(Haros y Suarez, 1999)
Trigo	0.12- 0.30	4- 50	5.1×10^{-10} - 2.2×10^{-9}	(Becker, 1960)
Arroz con cáscara	0.11- 0.40	40- 60	6.7×10^{-9} - 9×10^{-9}	(Engels y col., 1986)
Soja	0.09- 0.35	40- 60	1.1×10^{-10} - 2.0×10^{-10}	(Hsu, 1983)
Amaranto	0.10- 0.80	30- 60	2.6×10^{-12} - 8.3×10^{-12}	Este trabajo

de absorción de agua en granos (Hsu, 1983; Sopade y Obepka, 1990; Abdel Kader, 1995), podrían atribuirse a algunas de las suposiciones inherentes al modelo en cuestión. Una de ellas se basa en suponer coeficiente de difusión constante, independiente del contenido de humedad del material. Esta hipótesis parece cuestionable, particularmente cuando la variación en el contenido de humedad es muy amplio. Cabría esperar que a medida que progresa la humectación del grano se produzcan cambios en la matriz sólida que alteren su estructura y por ende la resistencia a la migración de agua. Los cambios de volumen del grano como resultado de su hinchamiento podrían ser otro factor de discrepancia entre el modelo y los datos experimentales.

En la Tabla III.8 se comparan los coeficientes de difusión efectivos en granos de amaranto con los obtenidos por otros investigadores durante la absorción de agua en otros granos. Puede verse de esta comparación que los valores de D para amaranto se encuentran entre los más pequeños, similares a los encontrados en granos de maíz. Razones estructurales del grano, tales como las presentadas por esa especie, podrían justificar los bajos valores del coeficiente de difusión. Cabe mencionar que el amaranto, de forma lenticular, tiene dispuesto en forma de anillo central al embrión el cual podría dificultar la entrada de agua en el grano dado su carácter fuertemente hidrofóbico.

56

Los coeficientes de difusión dados en la Tabla III.7 se correlacionaron con la inversa de la temperatura absoluta, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp(-E_a / R T) \quad (III.12)$$

donde E_a es la energía de activación, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta. El valor de la E_a se calculó mediante regresión lineal de $\ln D$ versus $1/T$ siendo su valor igual a 32.1 kJ mol^{-1} . Este valor es comparable a los citados en la bibliografía para absorción de agua por parte de algunos granos. Así por ejemplo, para absorción de agua en arroz se registran valores de E_a entre 22.5 y $64.5 \text{ kJ. mol}^{-1}$, dependiendo de la humedad del grano (Engels y col., 1986). Para el mismo proceso de absorción en granos de maíz, Haros y Suárez (1995) hallaron para la energía de activación un valor de 39.4 kJ mol^{-1} .

Pérdida de sólidos durante la absorción.

A los fines de ilustrar el efecto del agua como agente disolvente de la estructura del grano de amaranto, se representan en la Figura III.6 la variación en el tiempo del contenido de sólidos en el agua de remojo para algunas de las condiciones de absorción ensayadas. Puede observarse que la cantidad de sólidos liberados para las condiciones de absorción en agua pura fueron significativamente menores que en presencia de aditivos. A su vez, mientras que durante la absorción en agua pura hay un ligero incremento en los sólidos extraídos a medida que transcurre el tiempo, tanto en presencia de SO_2 como de SO_2

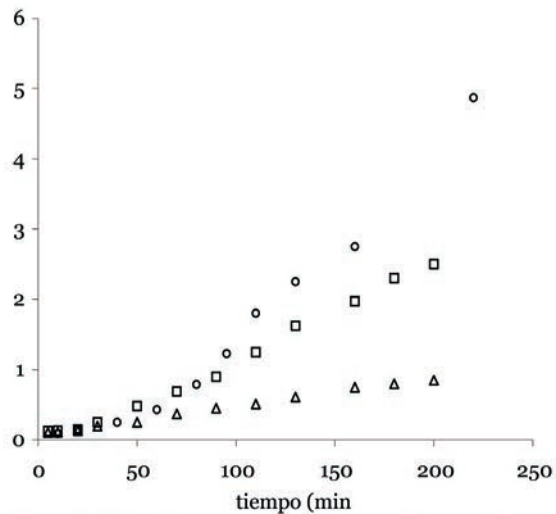


Figura III.6. Contenido de sólidos en el agua de remojo durante la absorción a 40°C: (Δ) agua pura; (□) solución acuosa de SO_2 0.02% p/v; (○) solución acuosa de SO_2 0.02% p/v + ácido láctico 0.0025% v/v

combinado con ácido láctico, la pérdida de sólidos se incrementa considerablemente una vez superados los 100 minutos del proceso.

Este efecto es similar al observado por Neuman, Wall y Walker (1984) durante la maceración de granos de maíz en soluciones acuosas de ácido sulfuroso. En ese caso, la acción reductora del SO_2 sobre los puentes disulfuro de la proteína que rodea al gránulo de almidón es el principal responsable de incremento de sólidos en las aguas de maceración, al provocar la solubilización de las proteínas del endospermo.

Conclusiones

Basándose en la importancia que la etapa de absorción de agua tiene en el proceso de molienda húmeda de amaranto, se llevaron a cabo una serie de ensayos tendientes a evaluar el efecto de la temperatura y del agregado de agentes químicos en la cinética de absorción. Para cuantificar la magnitud de los distintos efectos se hizo uso de dos tipos de modelo de diferente complejidad. Se analizaron los datos según un modelo empírico de dos parámetros, los cuales son fácilmente calculables por simple regresión lineal. Una característica importante de este modelo es su capacidad para estimar parámetros cinéticos de importancia tales como la velocidad de absorción y la humedad de equilibrio o saturación. Los resultados obtenidos de dicha simulación pueden resumirse en los siguientes puntos:

- La ecuación empírica de Peleg permitió modelar la totalidad de la curva cinética, cubriendo un amplio rango de humedad, desde el valor inicial hasta valores cercanos a los de saturación.

- La temperatura de remojo tuvo un marcado efecto en la velocidad de absorción y en la humedad de saturación del grano de amaranto. El aumento de la temperatura incrementa tanto la velocidad de absorción como la humedad de saturación. Para esta última el incremento se debería a una mayor plasticidad de la estructura celular.

- La presencia de agentes químicos en el agua de remojo tiende a acelerar la velocidad de absorción de agua, en comparación con la correspondiente a la obtenida en agua pura.

- El agregado de bisulfito en las aguas de remojo tiene un efecto positivo en la velocidad de absorción. También se observó un ligero incremento en la humedad de saturación. Un aumento en la concentración de ácido sulfuroso en el agua de remojo no parece modificar la velocidad de absorción ni la humedad de saturación.

· La presencia simultánea de ácido sulfuroso y ácido láctico en aguas de remojado aumenta la velocidad de absorción de agua.

El modelo difusivo basado en la solución de la segunda ley de Fick para esferas con coeficiente de difusión independiente del contenido de humedad y volumen constante, fue adecuado para simular las curvas de absorción en agua para un rango relativamente estrecho de contenidos de humedad.

· A medida que el grano se aproxima a la humedad de equilibrio, el modelo tiende a desviarse de los valores experimentales.

· Los valores del coeficiente de difusión efectivos para la absorción en agua pura fueron calculados en el rango de temperatura comprendido entre 30 y 60°C. Sus valores estuvieron comprendidos entre 2.6 y 8.3 x 10⁻¹² m² s⁻¹, valores que se aproximan a los obtenidos para absorción de agua en granos de maíz.

· La energía de activación del proceso difusivo arrojó un valor de 32.1 kJ mol⁻¹, similar al observado en otros granos durante la absorción de agua.

59

Se evaluó la pérdida de sólidos en las aguas de remojado, tanto en agua pura como en presencia de SO₂ y SO₂ + ácido láctico. Si bien la pérdida de materia sólida es relativamente pequeña cuando el proceso de absorción tiene lugar en agua pura, la misma se ve fuertemente incrementada en presencia de los agentes químicos mencionados.

Bibliografía.

AACC, A.A.o.C.C. (1995) Approved Methods of the Association of Cereal Chemists. St Paul, MN: The Association.

Abdel Kader, Z.M. (1995) Study of some factors affecting water absorption by fava beans during soaking. Food Chemistry (53), 235- 238.

Abu - Ghannan, N. y McKenna, B. (1997) The application of Peleg's equation to model water absorption during soaking of red kidney beans. Journal of Food Engineering (32), 391- 401.

Aguerre, R.J., Suarez, C. y Viollaz, P.E. (1984) Analysis of the interface conditions during drying of rice. *Journal of Food Technology* (19), 315- 323.

AOAC, A.A.o.C.C. (1995) *Official Methods of Analysis*. Washington, DC: AOAC.

Bandopadhyay, S. y Chose, T.K. (1965) Studies on the hydration of Indian paddy. Part I: A rate equation for the soaking operation. *Indian Journal of Technology* (3), 360- 365.

Bandopadhyay, S. y Roy, N.C. (1978) A semiempirical correlation for prediction of hydration characteristics of paddy during parboiling. *Journal of Food Technology* (13), 91- 98.

Becker, H.A. (1960) On the absorption of liquid water by the wheat kernel. *Cereal Chemistry* (37), 309- 323.

Becker, R., Wheeler, E.L., Lorenz, K., Stafford, A.E., Gilosejean, O.K., Betschart, A. y Saunders, R.M. (1981) A compositional study of Amaranth grain. *Journal of Food Science* (46), 1181- 1187.

Biss, R. y Cogan, U. (1996) Sulfur dioxide in acid environment facilitates corn steeping. *Cereal Chemistry* (73), 40- 44.

Buffo, R.A., Weller, C.L. y Parkhurst, A.M. (1998) Wet- milling factors of sorghum and relationship to grain quality. *Journal of Cereal Science* 27(3), 327- 334.

Crank, J. (1975) *The mathematics of diffusion*. London: Oxford University Press.

Cussler, E.L. (1984) *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge: Cambridge University Press.

Dailey Jr, O.D. (2002) Effect of lactic acid on protein solubilization and starch yield in corn wet- mill steeping: A study of hybrid effects. *Cereal Chemistry* 79(2), 257- 260.

Du, L., Li, B., Lopez Filho, J.F., Daniels, C.R. y Eckhoff, S.R. (1996) Effect of selected organic and inorganic acids on corn wet milling yields. *Cereal Chemistry* (76), 783- 787.

Eckhoff, S.R. y Tso, C.C. (1991) Wet milling of corn using gaseous SO₂ addition before steeping and the effect of lactic acid on steeping. *Cereal Chemistry* (68), 248- 251.

Elbert, G., Tolaba, M., Aguerre, R. y Suarez, C. (2001) A diffusion model with moisture dependent coefficient for parboiled rice. *Drying Technology* (19), 155- 166.

Engels, C., Hendrickx, M., de Samblanx, S., de Gryze, I. y Tobback, P. (1986) Modeling water diffusion during long- grain rice soaking. *Journal of Food Engineering* (38), 540- 548.

Fan, L.T., Chen, H.C., Schellenberger, J.A. y Chung, D.S. (1965) Comparison of the rates of absorption of water by corn kernels with and without dissolved sulfur dioxide. *Cereal Chemistry* (42), 385- 397.

Haros, C.M. y Suarez, C. (1999) Effect of chemical pretreatments and lactic acid on the rate of water absorption and starch yield in corn wet milling. *Cereal Chemistry* (76), 783- 787.

Haros, M., Viollaz, P.E. y Suarez, C. (1995) Effect of temperature and SO₂ on the rates of water absorption of three maize hybrids. *Journal of Food Engineering* (25), 473-482.

Hoseney, R.C. (1994) *Principles of Cereal Science and Technology*. St Paul, MN: American Association of Cereal Chemists.

Hsu, H.K. (1983) A diffusion model with a concentration- dependent diffusion coefficient for describing water movement in legumes during soaking. *Journal of Food Science* (48), 612- 622.

Ju, Z., Hettiarachchy, N. y Siebenmorgen, T.J. (2000) Rice protein preparation, thermal properties and denaturation. In B.R. Wells *Research Studies 1999*, pp. 387- 391. Edited by R.J.B. Norman, C.A. Fayetteville: Arkansas Agricultural Experimental Station- Division Agriculture, University of Arkansas.

Kempf, W. y Röhrmann, C. (1989) Process for the industrial production of wheat starch from whole wheat. In *Wheat is unique*, pp. 521- 540. Edited by Y. Pomeranz. St Paul, MN: American Association of Cereal Chemists.

Lomauro, C.J., Bakshi, A.S. y Labuza, T.P. (1985) Evaluation of food moisture isotherm equation. Part I: Fruit. *Lebensmittel- Wissenschaft und- Technologie* (18), 111- 114.

Maskan, M. (2002) Effect of processing on hydration kinetics of three wheat products of the same varitey. *Journal of Food Engineering* (52), 337- 341.

Muthukumarappan, K. y Gunasekaran, S. (1994) Moisture diffusivity of corn kernel components during absorption. Part I: Germ. *Transactions of the ASAE* (37), 1263- 1268.

Neuman, P.E., Wall, J.S. y Walker, C.E. (1984) Chemical and physical properties of proteins in wet- milling corn gluten. *Cereal Chemistry* 61(4), 272- 277.

Nussinovitch, A. y Peleg, M. (1990) An empirical model for describing weight changes in swelling and shrinking gels. *Food Hydrocolloids* (4), 69-76.

Peleg, M. (1988) An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of Food Science* (53), 1216- 1219.

Rausch, K.D., Singh, S.K. y Eckhoff, S.R. (1993) Magnesium bisulfite and sodium bisulfite as alternative steeping agents for wet milling. *Cereal Chemistry* (70), 489- 490.

Resurreccion, A.P., Li, X., Okita, T.W. y Juliano, B.O. (1993) Characterization of poorly digested protein of cooked rice protein bodies. *Cereal Chemistry* (70), 101- 104.

Roushdi, M., Fahmy, A.A. y Mostafa, M. (1981) Role of lactic acid in corn steeping and its relation with starch isolation. *Starch* (33), 426- 428.

Shandera, D.L., Parkhurst, A.M. y Jackson, D.S. (1995) Interactions of sulfur dioxide, lactic acid and temperature during simulated corn wet milling. *Cereal Chemistry* (72), 371- 378.

Singh, B.P.N. y Kulshrestha, S.P. (1987) Kinetics of water sorption by soybean and pigeon-pea grains. *Journal of Food Science* (52), 1538- 1541, 1544.

Sopade, P.A., Ajisegiri, E.S. y Badau, M.H. (1992) The use of Peleg's equation to model water absorption in some cereal grains during soaking. *Journal of Food Engineering* (15), 269- 283.

Sopade, P.A. y Obepka, J.A. (1990) Modelling water absorption in soybean, cowpea and peanuts at three temperatures using Peleg's equation. *Journal of Food Science* 55(4), 1084-1087.

Steinke, J.D. y Johnson, L.A. (1991) Steeping maize in presence of multiple enzymes I. Static batchwise steeping. *Cereal Chemistry* 68(1), 7-12.

Turhan, M., Sayar, S. y Gunasekaran, S. (2002) Application of Peleg model to study water absorption in chickpea during soaking. *Journal of Food Engineering* (53), 153- 159.

Wang, Y.J. y Wang, L. (2000) Comparison of protease digestion at neutral pH with alkaline steeping method for rice starch isolation. *Cereal Chemistry* (78), 690- 692.

Watson, S.A. (1984) Corn and sorghum starches: Production. In *Starch: Chemistry and Technology*, pp. 417- 468. Edited by R.L. Whistler, BeMiller, J. N.; Paschall, E. F. Orlando, FL.: Academic Press.

Watson, S.A. y Sanders, E.H. (1961) Steeping studies with corn endosperm sections. *Cereal Chemistry* (38), 22- 23.

Watson, S.A., Williams, C.B. y Wakely, R.D. (1951) Laboratory steeping procedures used in a wet milling research program. *Cereal Chemistry* (28), 105- 118.

Xie, X.J. y Seib, P.A. (2000) Laboratory procedure to wet- mill 100g of grain sorghum into six fractions. *Cereal Chemistry* 77(3), 392- 395.

Yang, C.C., Lai, H.M. y Lii, C.Y. (1984) The modified alkaline steeping method for the isolation of rice starch. *Food Science* (11), 158- 162.

Capítulo IV

Absorción de agua y gelatinización.

Introducción.

En la sección anterior se llevó a cabo el estudio de la cinética de hidratación del grano de amaranto en un rango de temperaturas que podríamos llamar de subgelatinización, para las cuales la absorción de agua no provoca cambios irreversibles aparentes en la estructura del grano. En el análisis que prosigue nos proponemos extender el estudio del proceso de humectación a mayores temperaturas de las anteriormente descritas, donde la absorción de agua puede estar acompañada por cambios irreversibles en la estructura del amaranto como resultado de la gelatinización del almidón contenido en sus gránulos. El presente estudio tiene como objetivo, por una parte, elavuar la cinética de absorción de agua en condiciones de gelatinización. Esta información, junto con la descrita en la sección anterior, permitirá cuantificar y comparar los parámetros cinéticos para bajas y altas temperaturas de humectación. Por otra parte, la variación de las constantes cinéticas con la temperatura será utilizada como criterio para determinar la temperatura de

gelatinización del material. En lo que se refiere al proceso de absorción en relación con la molienda húmeda, es importante establecer condiciones de humectación del grano que eviten cambios irreversibles en su estructura, como la gelatinización parcial o total del mismo. Por tal motivo fijar una metodología, en lo posible simple, que permita detectar tales cambios será importante para asegurar condiciones de humectación que eviten cambios estructurales del almidón nativo.

En cuanto al proceso de humectación y gelatinización simultánea del grano de amaranto, este es también de interés en otros usos tecnológicos de este material. Por sus características nutricionales y organolépticas el amaranto puede ser procesado y preparado en diversas formas. Uno de estos procesos es el tratamiento térmico para consumo como grano inflado sabORIZADO, previa humectación del mismo (Bale y Kauffman, 1992); también es utilizado como ingrediente en la elaboración de pan y galletas (Sanchez-Marroquín y col., 1985) y en la fabricación de pastas o cereales para desayuno (Lehmann, 1992). Vemos entonces que la humectación seguida de una etapa de cocción/gelatinización o la humectación y cocción simultánea, son procesos frecuentemente utilizados en la elaboración de subproductos de amaranto con fines diversos, sean estos para consumo alimentario o como ingredientes de formulación.

64

Revisión bibliográfica

La estructura de los gránulos de almidón es compleja, y los mecanismos asociados con la gelatinización del almidón son complicados. La interacción entre el agua y el almidón ha sido estudiada extensivamente, y hay actualmente una amplia bibliografía sobre el tema (Slade y Levine, 1989; Biliaderis, 1991). Es conocido el hecho que la temperatura a la cual tiene lugar la gelatinización disminuye con el aumento del contenido de humedad. Sin embargo, el mecanismo de gelatinización no es aún totalmente comprendido, si bien se acepta que existen dos mecanismos básicos asociados al proceso: 1) una transición vítrea que afecta las zonas amorfas del gránulo de almidón; 2) la fusión de la regiones cristalinas de dichos gránulos

A su vez, en lo que atañe al grano entero, la gelatinización es aún un proceso más complicado debido a que la misma se produce en simultáneo con el proceso de difusión de agua en el interior del mismo. La bibliografía referente al tema de absorción de agua en granos con gelatinización simultánea, o para decirlo en términos más coloquiales, la cocción de granos es poco abundante. Fan y col. (1961) realizaron ensayos de hidratación de granos de trigo en agua pura en un rango de temperaturas entre 26,7 y 98,3°C. Para modelar el proceso dichos autores utilizaron una ecuación semi-empírica derivada de la ley de Fick, evaluando la velocidad de hidratación de dicho grano en términos de un coeficiente de transferencia de materia. La representación gráfica de dicho coeficiente según la ley de Arrhenius permitió observar un punto de quiebre a 65°C, cuyos autores atribuyeron a un posible cambio en la estructura molecular del grano debido al proceso de gelatinización.

Bandyopadhyay y Roy (1980) estudiaron la absorción de agua en arroz con cáscara a temperaturas entre 30 y 80°C, simulando dicho proceso mediante la ecuación propuesta por Fan y col.(1961). La estimación del coeficiente de transferencia de materia a distintas temperaturas permitió observar un punto de quiebre en el rango comprendido entre 62 y 69°C, el cual es bastante coincidente con la temperatura de gelatinización de dicho grano informada en la bibliografía.

Bakshi y Singh (1980) realizaron estudios de cinética de absorción de agua en arroz cáscara entre 50 y 120°C, asimilándola a un proceso de difusión de agua con gelatinización simultánea. Suponiendo que dicha gelatinización se puede asimilar a una cinética de orden uno e irreversible, dichos autores evaluaron la difusividad efectiva de agua en el grano y la velocidad específica de reacción, encontrando un punto de quiebre en ambos parámetros a la temperatura de 85 °C, la cual se asoció con la temperatura de gelatinización del grano de arroz.

Pravisani y col. (1985) investigaron la gelatinización de almidón de papa entre 64 y 73,2°C mediante DSC, variando la velocidad de calentamiento

desde 1 a 25°C/min. Los resultados obtenidos mostraron una cinética de gelatinización irreversible de orden uno con una temperatura de quiebre a 67,5°C, asociada a la pérdida de la estructura microcristalina del gránulo de almidón.

Lin (1993) investigó la hidratación de arroz entero pulido entre 48 y 85°C. La cinética de hidratación fue descrita como un proceso de migración de agua por difusión en una partícula esférica con gelatinización simultánea. El ajuste del modelo a los datos experimentales permitió evaluar la difusividad efectiva y la velocidad específica de gelatinización en el rango de temperaturas descrito. La representación en forma de ley de Arrhenius de ambos coeficientes permitió observar también un punto de quiebre a 63,5°, asociado a un cambio en la estructura del grano de arroz.

Elbert y col. (2001) analizaron la cinética de hidratación de arroz largo fino, variedad Yeruá (Entre Ríos), a las temperaturas comprendidas entre 35 y 95°C. Mediante un modelo difusivo con reacción química simultánea e irreversible de primer orden, dichos autores evaluaron el coeficiente efectivo de difusión y la constante cinética de reacción, determinando la energía de activación de ambos procesos. En este caso el punto de quiebre en la energía de activación de ambos procesos fue de 75,5°C.

Turhan, Sayar y Gunasekaran (2002) investigaron el uso de la ecuación de Peleg para describir la absorción de agua durante el remojo de garbanzos, encontrándose que la constante de Peleg asociada a la cinética de hidratación del proceso mostraba un punto de quiebre en un gráfico tipo Arrhenius. Este cambio en la energía de activación fue interpretado por dichos autores como resultado del avance del proceso de gelatinización del mencionado material a medida que se incrementaba la temperatura de remojo.

En cuanto a la gelatinización de almidón de amaranto Calzetta Resio y Suárez (2001) llevaron a cabo un estudio sobre dicho proceso mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Mediante esta técnica se pudo establecer que la cinética de gelatinización del almidón de amaranto en exceso de agua sigue un orden cercano a la unidad con una energía de activación en

el rango de 157-185 kJ /mol.

Modelado del proceso.

A continuación daremos una breve descripción de los modelos usados hasta el presente para describir el fenómeno de absorción de agua en granos en condiciones de gelatinización. En todos los casos citados, la verificación de los modelos presentados se realizó a partir de la determinación gravimétrica de contenido de agua en el grano. Seguidamente se describirá de forma sucinta los modelos más usados para describir el proceso en cuestión:

i) Modelo difusivo. El modelo propuesto por Becker (1960) basado en la solución de la segunda ley de Fick para tiempos cortos fue utilizada por dicho autor para modelar la absorción en granos de trigo hasta temperaturas cercanas a los 98 °C. La ecuación, ya descrita en el capítulo precedente, será escrita nuevamente aquí para conveniencia del lector:

$$u - u_0 = \frac{2}{a} (u_s - u_0) \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (IV.1)$$

67

A partir de las curvas cinéticas que representan el contenido de agua absorbida por el grano, u , en función de la $t/2$, Becker (1960) pudo determinar el coeficiente de difusión de la pendiente de la recta. Según dicho autor, el modelo propuesto resultó satisfactorio dentro del rango de humedades para las cuales se verificó la relación lineal propuesta. Cabe mencionar que la ecuación (IV.1.) es válida para tiempos cortos; sin embargo los bajos valores del coeficiente de difusión en granos permite extender el rango de aplicación del modelo en un intervalo de humedad suficientemente amplio. Los valores del coeficiente de difusión a diferentes temperaturas se correlacionaron mediante la ecuación de Arrhenius, lo que dio origen a un punto de quiebre en los valores de la pendiente de la curva para un temperatura de absorción de 65°C. Se observó un incremento en la energía de activación

por encima de la mencionada temperatura, el cual fue atribuido a un cambio en la estructura del grano de trigo como resultado no sólo de la gelatinización del almidón, sino también por la desnaturalización de las proteínas. El modelo formulado por Becker (1960) también fue utilizado por Bandyopadhyay & Roy (1977) para modelar la absorción de agua en arroz. Estos también observaron un punto de quiebre en el parámetro cinético, el cual se atribuyó a la gelatinización del grano

ii) Modelo reactivo. Suzuki y col. (1977) supusieron una cinética de orden uno para modelar la cocción del grano de arroz previamente humectado. Mediante el gráfico de Arrhenius del coeficiente de difusión versus la inversa de la temperatura absoluta, se pudo diferenciar dos zonas lineales con diferentes energías de activación y una temperatura de quiebre de 110°C. Como conclusión, Suzuki y col. (1977) sugieren que el proceso de cocción del grano de arroz está controlado por dos procesos: a) la difusión de agua desde el exterior del grano hasta una cierta “interfase” o región central sin reaccionar; b) “reacción” del agua con el almidón en dicha interfase. Dichos autores también concluyen que por debajo de los 110 °C dicha “reacción” es la etapa limitante, en tanto que por encima de la misma el proceso controlante es la difusión.

iii) Difusión y reacción simultáneas. En su trabajo sobre parbolizado de arroz, Bakshi & Singh (1980) modelaron el fenómeno usando la ecuación de Danckwerts (1951), la cual combina la ecuación de difusión con un término de reacción irreversible de primer orden:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - k C \quad (VI.2)$$

donde C representa la concentración volumétrica de la especie que difunde, k es la velocidad específica de reacción, t el tiempo y r la coordenada espacial. La solución de esta ecuación (Crank, 1975) fue utilizada por Bakshi y Singh (1980) para modelar la absorción y gelatinización simultánea del grano de arroz. El ajuste de dicha solución a las curvas de absor-

ción de agua, permitieron estimar los parámetros de la ecuación (IV.2.), el coeficiente de difusión y la velocidad específica de reacción. La variación de ambos coeficientes con la temperatura, según la ley de Arrhenius, permitió detectar una temperatura de quiebre en ambos parámetros, la cual se tomó como temperatura de gelatinización.

A modo de resumen de los modelos descriptos podemos concluir los siguientes aspectos:

- los modelos basados sólo en el proceso difusivo no tienen en cuenta la conversión o gelatinización del almidón;
- los modelos basados sólo en el proceso de gelatinización suelen no tener en cuenta la resistencia difusional;
- en cuanto al modelo de difusión y reacción química simultánea (Danc-kwerts, 1951), cabría esperar que los cambios asociados a la gelatinización del grano sean mucho más complejos que una reacción de primer orden, siendo difícil de concebir que el agua quede inmovilizada en el gránulo de almidón gelatinizado, tal como supone el modelo mencionado.

Podríamos concluir de lo expuesto, que la diversidad de modelos utilizados para describir el fenómeno de absorción y gelatinización en granos, pone de manifiesto lo complejo del fenómeno en cuestión y la dificultades para una correcta interpretación del mismo.

Materiales y métodos.

El grano de amaranto usado en estos estudios es el mismo del descrito en la sección de Materiales y Métodos del Capítulo III. El procedimiento experimental para llevar a cabo la cinética de absorción en el rango de temperatura comprendido entre 70 y 90°C también fue descrito en dicho capítulo.

De manera sucinta diremos que dicha cinética se llevó a cabo por pesada de los granos remojados durante distintos períodos de tiempo. Cabe mencionar que a diferencia de los ensayos de absorción descritos en el capítulo previo, las altas temperaturas de absorción generaron algunas dificultades experimentales adicionales. Entre ellas hay que destacar el alto grado de hinchamiento que sufre el grano a medida que avanza la absorción, lo cual generó en algunos casos pérdida de estructura y ruptura del mismo, con la consiguiente pérdida de material sólido. Otra dificultad experimental fue separar el agua en exceso del grano hidratado, en particular para las muestras sometidas a mayor tiempo y temperatura de absorción. Esto motivó la necesidad de realizar varias réplicas para lograr una adecuada reproducibilidad de cada uno de los ensayos efectuados.

Resultados y discusión.

Análisis de las curvas de absorción.

Las curvas de absorción de agua en el rango de temperaturas comprendido entre 70 y 90°C se muestran en la Figura IV.1. Las curvas muestran un rápido incremento en la velocidad absorción durante las primeras etapas del proceso, lo cual es característico del fenómeno difusivo que tiene lugar durante la absorción. A medida que procede dicho fenómeno, la diferencia de concentración entre la superficie del grano y su interior va disminuyendo, con la consiguiente reducción de la fuerza impulsora, lo que se traduce en una reducción en la velocidad de absorción como lo indican los primeros tramos de las curvas mostradas en la Figura IV.1 También es de destacar el marcado efecto de la temperatura en la velocidad de absorción, como lo sugieren las pendientes de las curvas durante el inicio del mismo, las cuales se hacen más pronunciadas a medida que aumenta la temperatura.

Sin embargo, tal semejanza con el proceso de absorción puramente difusivo desaparece a medida que transcurre el tiempo de humectación. A diferencia con las curvas obtenidas en el rango de temperaturas entre 30 y 60°C, las cuales muestran una disminución continua en la velocidad de absorción

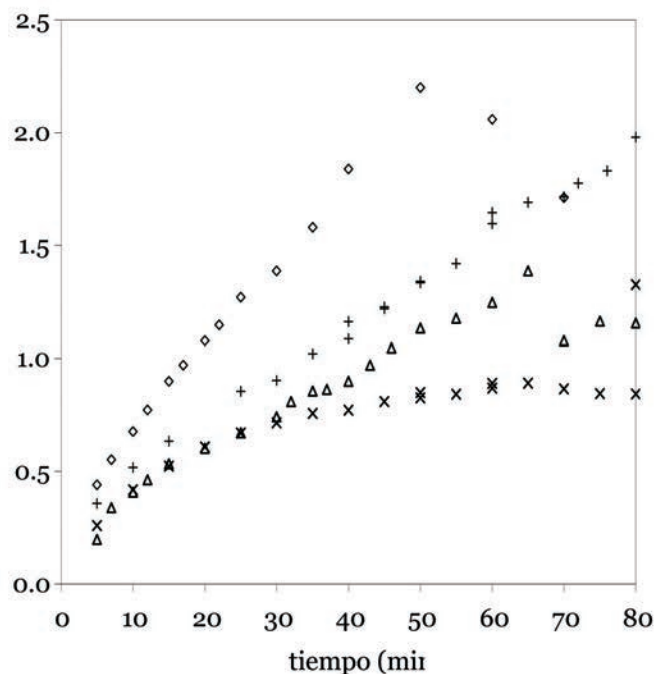


Figura IV.1. Curvas de absorción de agua de granos de amaranto a (□) 70°C, (◇), 75°C; (△), 80°C; (×), 90°C

hasta alcanzar un valor asintótico correspondiente a la humedad de saturación, las curvas de absorción de la Figura IV.1. se apartan de dicho comportamiento. En estas se observa que a medida que progresa la absorción de agua, la velocidad no decae asintóticamente sino que a partir de un dado instante esta tiende a aumentar, siendo este efecto más marcado a medida que se incrementa la temperatura. Tal comportamiento sugiere en una primera instancia que el mecanismo difusivo no es el único responsable del fenómeno de absorción.

Efectos similares a los mostrados en la Figura IV.1 fueron también observados durante el procesamiento hidrotérmico de arroz (Bakshi y Singh, 1980; Elbert y col., 2001). De acuerdo a estos investigadores, una vez superada cierta temperatura de humectación, el grano comienza a sufrir una serie de cambios en su estructura, que se manifiestan en un aumento en el valor de absorción de agua que se asocia con el proceso de gelatinización. De hecho, Sayar, Turhan y Gunasekaran (2001) observaron un comportamiento

similar durante la cinética de hidratación de garbanzos, encontrando que un marcado incremento en la velocidad de absorción se corresponde con aparición de birrefringencia en el gránulo de almidón.

Modelado de las Curvas Cinéticas.

A los fines de cuantificar la cinética de absorción en el rango de temperaturas en cuestión se optó por procesar los datos experimentales mediante la ecuación de Peleg (1988). Si bien, tal como se indicó previamente, existen en la bibliografía modelos que permiten simular el proceso de absorción con gelatinización simultánea, la elección de un modelo empírico simple se consideró adecuado a los fines del presente estudio.

Las curvas cinéticas correspondientes a las temperaturas de 70, 75, 80 y 90 °C fueron ajustados mediante la ecuación (2) y los valores de los parámetros k_1 y k_2 de la ecuación de Peleg (1988) calculados según el procedimiento descrito en el capítulo precedente. Para este fin se utilizaron los valores experimentales correspondientes al inicio del proceso de absorción. A su vez, el número de valores experimentales empleados en cada caso se correspondió con el mejor ajuste posible de los mismos al modelo. Los valores relativamente bajos del coeficiente de correlación (r^2) obtenidos, dados en la Tabla IV.2, reflejan de alguna manera las limitaciones del modelo empleado. Los valores de la constante k_1 (vinculada con la velocidad de absorción) y de la constante k_2 (asociada con la humedad de saturación) obtenidos por regresión lineal se muestran en la mencionada Tabla.

Los valores de la constante k_1 muestran una tendencia decreciente con la temperatura: para una variación de temperatura de 20 °C el valor de dicha constante cayó de 17.1 a 12.9 1/min, lo cual representa un incremento en la velocidad de absorción del orden del 24%. Se recuerda que la constante k_1 está inversamente relacionada con la velocidad de absorción al inicio del proceso, tal lo indicado en el Capítulo anterior. A los fines de comparación, para el rango de temperatura entre 30 y 60°C la variación de dicha cons-

Tabla IV.2. Constantes de la ecuación de Peleg y coeficiente de correlación (r^2) para absorción en agua pura en el rango de temperaturas 70-90°C

T (°C)	k_1 (min ⁻¹)	k_2	Codificada ^a
70	17,1±0,3	0,89± 0,17	0,968
75	15,1 ± 0,3	0,73± 0,19	0,98
80	14,8± 0,2	0,54± 0,15	0,979
90	12,9± 0,3	0,39± 0,17	0,961

tante fue de 50.8 a 17.1 1/min, lo que significó un incremento en la velocidad de absorción bastante mayor, del orden del 57 %.

En cuanto al valor de la constante k_2 , cuya inversa está relacionada con la humedad de equilibrio o de saturación del grano, también muestra una tendencia creciente con la temperatura. Sin embargo, si nos ajustamos al concepto de “humedad de equilibrio”, el mismo no pareciera tener un significado preciso si se tienen en cuenta la forma de las curvas de absorción, particularmente aquellas obtenidas a las más altas temperaturas. Estrictamente hablando, tal humedad de saturación carecería del significado característico de un proceso de absorción convencional y como tal cabría considerarlo para el presente caso como un parámetro de escaso significado. De alguna manera, el error en la determinación de este parámetro podría ser consecuencia de las limitaciones del modelo en cuestión en aquellos sistemas en los cuales la absorción de agua ya no es el mecanismo preponderante. De hecho, los valores del coeficiente de correlación que se muestran en la Tabla IV.2. reflejan cierta dificultad para correlacionar los datos experimentales con la función matemática mencionada.

En cuanto a los antecedentes bibliográficos relacionados con el modelado de procesos de absorción y gelatinización simultáneas mediante la ecuación de Peleg, cabe mencionar el trabajo publicado por Turhan, Sayar & Guna-

sekaran (2002) sobre el remojo de garbanzos en agua en condiciones de temperatura comprendidos entre 20 y 100°C. Para la estimación de los parámetros cinéticos de este material, dichos autores utilizaron sólo los datos de absorción correspondientes al inicio del proceso.

Siguiendo un procedimiento similar al utilizado en el análisis de los datos cinéticos para el rango de temperaturas comprendido entre 30 y 60°C, la constante k_1 se correlacionó mediante una ecuación tipo Arrhenius. El propósito de esta correlación fue no sólo evaluar la incidencia de la temperatura en el valor de la constante cinética, sino determinar también la energía de activación en el rango considerado y eventualmente comparar este valor con el correspondiente al rango de temperaturas inferior. Para ello los valores de k_1 se ajustaron mediante la ecuación (IV.9) y se calculó la energía de activación por regresión lineal de los valores $\ln(1/k_1)$ versus $1/T$. El valor de la energía de activación resultante fue 67.6 kJ/mol, la cual es significativamente mayor al valor de 24.5 kJ/mol obtenido para el rango de hidratación comprendido entre 30 y 60 °C.

Determinación de la temperatura de quiebre.

Durante el tratamiento hidrotérmico de alimentos amiláceos como cereales y legumbres el efecto combinado del agua y temperatura pueden provocar cambios físicos y químicos tales como humectación acompañada o no por la gelatinización del almidón, pérdida de sólidos y cambios de volumen, entre otros. Un procedimiento frecuente en la bibliografía es evaluar el progreso de dichos cambios mediante una constante cinética. Entre los procesos más estudiados en la bibliografía, la velocidad de absorción y la gelatinización del almidón se encuentran entre los más estudiados. En algunos casos, los parámetros cinéticos determinados son el coeficiente de difusión y la velocidad específica de reacción correspondiente a una cinética de primer orden para evaluar la gelatinización del almidón (Bakshi y Singh, 1980). En otros casos se emplean métodos más simples como el uso de constantes empíricas como manera para seguir la evolución del proceso (Turhan

y col., 2002). En cualquiera de esos casos el efecto de la temperatura sobre el proceso se deduce de gráficos que muestran la relación entre el parámetros cinético y la inversa de la temperatura, siguiendo una relación basada en la ley de Arrhenius. Tales gráficos suelen presentar el siguiente comportamiento: una relación lineal en términos del logaritmo de la constante cinética con la inversa de la temperatura hasta un valor de temperatura donde se produce un cambio brusco en la pendiente de dicha relación adoptando esta un nuevo valor. Esta temperatura, designada generalmente como “temperatura de quiebre”, suele asociarse con la temperatura de gelatinización si bien en muchos de los casos citados en la bibliografía no existe una corroboración experimental de tal aseveración o no se observa coincidencia alguna entre dicho valor y la temperatura de gelatinización determinada mediante alguna técnica experimental.

Para determinar la temperatura de quiebre en el proceso de absorción de agua en amaranto se graficaron, siguiendo una función tipo ley de Arrhenius, los valores del $\ln(1/k_1)$ en función de la inversa de la temperatura absoluta. Para ello se utilizaron los valores de energía de activación correspondientes a cada uno de los rangos de temperatura en que se dividió el proceso de hidratación: 30-60°C y 70-90°C. Las funciones resultantes

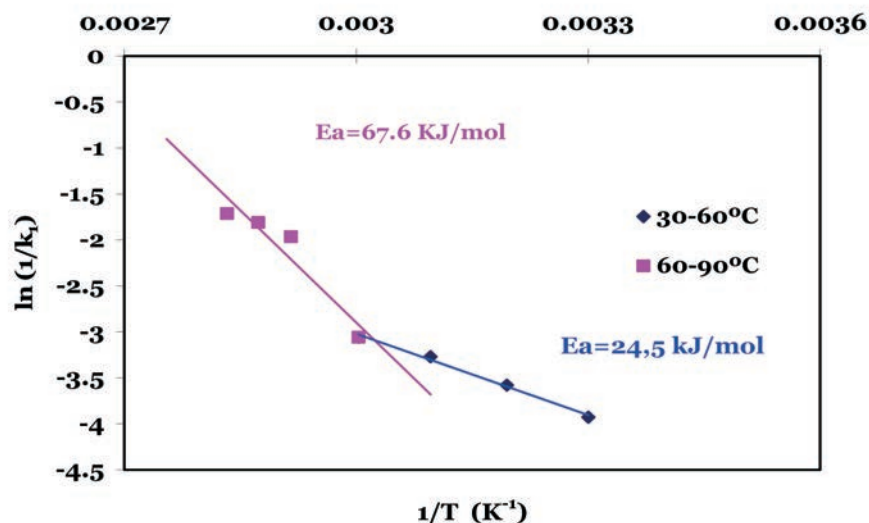


Figura VI.2. Gráfico de Arrhenius de las constantes de velocidad de absorción de agua

están representadas en la Figura IV.2. donde puede apreciarse a simple vista el cambio de pendiente. El valor de temperatura a la cual se produce este cambio se calculó hallando el valor de intersección de ambas funciones, lo que arrojó un valor para la “temperatura de quiebre” de 57.8°C.

Este tipo de gráfico de Arrhenius implica un cambio estructural en el amaranto que tendría su inicio alrededor de los 57.8 °C, el cual alcanza a afectar la velocidad de absorción desde el inicio del proceso. Con respecto al significado preciso del valor de la “temperatura de quiebre” pareciera haber ciertas evidencias para asociarlo con la temperatura de gelatinización, si bien no hay pruebas contundentes que avalen esta afirmación. Resumiremos a continuación algunos de los resultados hallados en la bibliografía en relación a la “temperatura de quiebre” con la de gelatinización.

Bandopadhyay & Roy (1977) estudiaron la hidratación de variedades indias de arroz-cáscara, determinando la cinética del proceso mediante una constante empírica. Estos autores hallaron una “temperatura de quiebre” en el proceso de absorción a los 69°C, la cual se encuentra en el rango de temperatura de gelatinización encontrado en la bibliografía para las variedades indias estudiadas (Juliano, 1985).

Sayar & col (2001) investigaron la absorción de agua en garbanzos entre 20 y 100°C utilizando un modelo de difusivo con gelatinización simultánea (asimilándola a una cinética de primer orden), encontrando una “temperatura de quiebre” a 55 °C. Estos autores asociaron dicho punto de quiebre con la gelatinización del almidón medida experimentalmente mediante la pérdida de birrefringencia, la cual tuvo lugar entre 55 y 60°C.

Elbert, Tolaba y Suárez (2001) midieron la absorción de agua en arroz largo fino en un rango de temperaturas comprendido entre 35 y 90°C. Estos autores modelaron las curvas de absorción mediante un modelo difusivo que contempla la absorción y gelatinización simultánea. La temperatura de quiebre obtenida para los valores del coeficiente de difusión efectivo y la constante cinética de reacción fue de 77°C. Este valor de temperatura coin-

ció con bastante aproximación con la determinación experimental de la temperatura de gelatinización (75.5°C) obtenida mediante un visco-amilógrafo.

Cabe citar también a Turhan y col (2002) quienes utilizaron la ecuación de Peleg para calcular la velocidad de absorción de agua en garbanzos en el rango de 20 a 100 °C. Según estos autores la constante k_1 muestra un punto de quiebre a 55 °C, cuyo valor está en el rango de temperatura de gelatinización (55-60 °C) informada por los mismos.

Por último, cabe comentar los resultados informados por Calzetta Resio y Suárez (2001) quienes determinaron por DSC un rango entre 64.8 y 68.3 °C para la temperatura de gelatinización de almidón de amaranto aislado mediante molienda húmeda alcalina.

Del presente análisis podemos concluir que la determinación de la “temperatura de quiebre”, a partir de la constante k_1 de la ecuación de Peleg, podría usarse como criterio para estimar la temperatura de gelatinización del grano de amaranto a partir de datos de cinética de absorción. Además de no ser invasiva, una importante ventaja de esta metodología sería su simplicidad experimental y técnica, sumada también la económica. Debe, sin embargo, tenerse presente que el método en sí presenta algunas limitaciones, las cuales pueden diferir según el material en cuestión. Un importante aspecto a tener en cuenta es el experimental, tal como se comentó en el análisis de las curvas cinéticas. Las altas temperaturas y tiempos de remojado atentan contra la estructura del grano, el cual tiene de deformarse y eventualmente a fisurarse. Tales condiciones dificultan la determinación de humedad del grano y por ende aumenta el error en la estimación de la cantidad de agua absorbida. Esta situación, sin embargo, depende del tipo de grano en grano y está fuertemente relacionada con la estructura anatómica del mismo. Así por ejemplo, cereales como el arroz o el maíz, con una cáscara o cutícula resistente, facilitan la metodología de absorción utilizada, ya que son capaces de mantener la estructura, aún en condiciones de absorción relativamente drásticas. Este no es el caso del grano de amaranto, ya que al

no poseer una estructura externa equivalente a la de los cereales mencionados, tiene más facilidad para desintegrarse. Desde este punto de vista, los métodos de absorción de tiempos cortos, que sólo emplean datos cinéticos correspondientes al inicio del proceso, podrían ser una ventaja comparativa en relación con los que requieren de toda la curva de absorción. Como contrapartida, se presenta el interrogante sobre en qué medida un método de esta naturaleza puede ser útil para evaluar la gelatinización del material en cuestión. Dicho de otra manera, el interrogante que se plantea tiene que ver con el grado de gelatinización que alcanza el grano durante los primeros ensayos de absorción. Resulta intuitivo que el uso de datos cinéticos durante las primeras etapas del proceso, corresponderían a un grano parcialmente gelatinizado, con características morfológicas diferente de las de material totalmente gelatinizado. De ser así, el parámetro cinético determinado a partir del inicio de la curva de absorción reflejaría parcialmente o por “defecto” el fenómeno en cuestión, por lo que cabría esperar que la temperatura de quiebre determinada según la metodología descrita fuera sólo indicativa de dicho proceso.

Conclusiones

- Se ha podido observar que las curvas de absorción de agua en granos de amaranto en el rango de temperaturas 70- 90°C muestran un comportamiento diferente que el observado a temperaturas inferiores
- Esta diferencia se observa principalmente durante las últimas etapas del proceso de absorción. En tales condiciones las curvas no presentan una zona asintótica, en la cual la humedad del grano evoluciona lentamente a la de saturación. Por el contrario, superado cierto valor de humedad, las curvas muestran un marcado incremento en la velocidad de absorción. Tal comportamiento, también observado en la bibliografía durante la humectación de cereales y de legumbres a temperaturas relativamente altas, se lo atribuye a los cambios que sufre el material como resultado del proceso de gelatinización
- La ecuación de Peleg se usó para determinar la velocidad de absorción correspondiente al inicio de dicho proceso. En comparación con la cinética

determinada en el rango inferior de temperaturas, 30- 60 °C, la velocidad de absorción en el rango alto resultó considerablemente mayor

- La energía de activación correspondiente a la variación de la constante k_1 de Peleg con la inversa de la temperatura absoluta fue 67.6 kJ/mol, considerablemente mayor que la obtenida para el rango inferior, cuyo valor resultó ser 24.5 kJ/mol

- A partir de los valores de energía de activación mencionados fue posible detectar la “temperatura de quiebre”, la cual permite estimar la temperatura a la cual tiene lugar el cambio de energía de activación. Dicha “temperatura de quiebre” se suele interpretar como la temperatura a la cual ocurre el proceso de gelatinización del grano de amaranto. Según los resultados obtenidos a partir de la constante cinética k_1 , la temperatura de gelatinización sería cercana a los 57.8 °C.

Bibliografía.

Bakshi, A.S. y Singh, R.P. (1980) Kinetics of water diffusion and starch gelatinization during rice parboiling. *Journal of Food Science* (45), 1387- 1390.

Bale, J.R. y Kauffman, C.S. (1992) Special issue of grain amaranth: New potential for an old crop. *Food Reviews International* (8), 1- 190.

Bandyopadhyay, S. y Roy, N.C. (1977) Studies on swelling and hydration of paddy by hot soaking. *Indian Journal of Food Science and Technology* (14), 95- 98.

Bandyopadhyay, S. y Roy, N.C. (1980) Desorption characteristics of hot soaked parboiled rice. *Journal of Food Technology* (15), 329- 333.

Becker, H.A. (1960) On the absorption of liquid water by the wheat kernel. *Cereal Chemistry* (37), 309- 323.

Biliaderis, C.G. (1991) Non equilibrium phase transitions of aqueous starch systems. In *Water relationships in foods: Advances in the 1980's and trends for the 1990's*, pp. 251- 274. Edited by H. Levine y L. Slade. Plenum Publishing Corporation.

Calzetta Resio, A. y Suarez, C. (2001) Gelatinization kinetics of amaranth starch.

Crank, J. (1975) *The mathematics of diffusion*. London: Oxford University Press.

Danckwerts, P.V. (1951) Absorption by simultaneous diffusion and chemical reaction into particles of various shapes and into falling bodies. *Transactions of the Faraday Society* (47), 1014- 1018.

Elbert, G., Tolaba, M. y Suarez, C. (2001) Model application: Hydration and gelatinization during rice parboiling. *Drying Technology* (19), 571- 581.

Fan, L.T., Chun, D.S. y Schellenberger, J.A. (1961) Diffusion coefficients of water in wheat kernels. *Cereal Chemistry* (38), 540- 548.

Juliano, B.O. (1985) Polysaccharides, proteins and lipids in rice. In *Rice: Chemistry and technology*, pp. 59- 174. Edited by B.O. Juliano. St. Paul, MN, USA: AACC.

Lehmann, J.W. (1992) Grain amaranth. Developing 21st century products from the legendary sister crop of maize. *International Food Ingredients* (3), 26-30, 33-34, 37.

Lin, S.H. (1993) Water uptake and gelatinization of white rice. *Lebensmittel- Wissenschaft und- Technologie* (26), 276- 278.

Peleg, M. (1988) An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of Food Science* (53), 1216- 1219.

Pravisani, C.I., Califano, A.N. y Calvelo, A. (1985) Kinetics of starch gelatinization in potato. *Journal of Food Science* (50), 656- 659.

Sanchez-Marroquín, A., Maya, S. y Domingo, M.V. (1985) Effect of heat treatment and milling on the seed, flour, rheology and baking quality of some amaranth ecotypes. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición* 35(4), 603-19.

Sayar, S., Turhan, M. y Gunasekaran, S. (2001) Analysis of chickpea soaking by simultaneous water transfer and water- starch reaction. *Journal of Food Engineering* (50), 91- 98.

Slade, L. y Levine, H. (1989) Non equilibrium melting of native granular starch: I. Temperature location of the glass transition associated with gelatinization of A-type starches. *Carbohydrate Polymers* (8), 183- 208.

Suzuki, T., Aki, M., Kubota, K. y Hosaka, H. (1977) Studies on the cooking rate equations of rice. *Journal of Food Science* (42), 1545- 1548.

Turhan, M., Sayar, S. y Gunasekaran, S. (2002) Application of Peleg model to study water absorption in chickpea during soaking. *Journal of Food Engineering* (53), 153- 159.

Capítulo V

Efecto de las condiciones de humectación en la molienda húmeda.

Introducción.

El interés que el grano de amaranto ha concitado en consumidores y nutricionistas, basado en sus ventajas comparativas sobre los cereales clásicos, no ha manifestado un desarrollo similar en la puesta en marcha de procesos de obtención de subproductos. Dichos procesos de transformación no son industrialmente relevantes, probablemente motivado por el pequeño tamaño de las semillas y la recolección manual que complica la obtención de volúmenes significativos aptos para ser procesados. Entre los factores que han dificultado la industrialización del grano mediante el proceso hidrotérmico se señala el carácter microgranular del almidón y los altos porcentajes de proteína del grano que complican el proceso de separación (Williams y Brenner, 1985).

A pesar de las desventajas citadas, la bibliografía refiere diferentes alternativas para la separación de una o más fracciones a partir del grano, a través de procedimientos de molienda seca, húmeda y combinaciones de ellas.

Entre los procedimientos de molienda húmeda se han ensayado diferentes alternativas para obtener almidón a escala laboratorio. Muchos de los métodos emplean el remojo en soluciones alcalinas con el objeto de separar la proteína por disolución (Perez y col., 1993; Myers y Fox, 1994; Uriyapongson y Rayas Duarte, 1994; Zhao y Whistler, 1994). Uno de los inconvenientes del método alcalino de remojo es que éste requiere de una concentración de álcali relativamente elevada para lograr una adecuada disolución de la proteína, lo que por otra parte provoca cierto deterioro del gránulo de almidón y pérdida del rendimiento de esta fracción (Zhao y Whistler, 1994) Por otra parte, esta tecnología consume cantidades excesivas de álcali y sales, lo que además de ser ambientalmente poco sustentable, encarece el tratamiento de los efluentes. Estos son algunos de los motivos por los cuales la industria está considerando alternativas tecnológicas más aptas (Wang y Wang, 2001).

Una alternativa a estos es el empleo de métodos enzimáticos, solos o combinados con remojo en soluciones alcalinas suaves. En granos de maíz diversos autores implementaron esta metodología para aislar almidón con mayor eficiencia que en los procesos alcalinos tradicionales (Spanheimer y col., 1972; Du y Jackson, 1991; Steinke y Johnson, 1991a; Steinke y Johnson, 1991b; Eckhoff y Tso, 1991a). El mismo tipo de tratamiento se aplicó en amaranto (Radosavljevic y col., 1998) con rendimientos cercanos al 80% y con contenidos proteicos aptos para escalar el proceso a nivel industrial.

La molienda en medios ácidos a escala laboratorio comenzó en los años 50 para maíz y sorgo, mediante la utilización de soluciones de remojo conteniendo SO₂ dado su capacidad para provocar la ruptura de la matriz proteica de estos granos (Zipf y col., 1950; Watson y col., 1951). Posteriormente, y en el caso particular del grano de maíz, se combinó el ácido sulfuroso con ácidos orgánicos con el objeto de limitar la fermentación del grano durante el período de remojo, emulando además el proceso industrial (Roushdi y col., 1981; Eckhoff y Tso, 1991b; Haros y Suarez, 1999; Dailey Jr, 2002). A pesar de que se observan mayores rendimientos durante la molienda húmeda de dicho cereal, no está aún bien dilucidado si el efecto

se debe a una mayor hidratación del grano, una mayor solubilización de la proteína o a una combinación de ambas. En el caso particular de amaranto, la molienda con remojo inicial en soluciones acuosas de ácido sulfuroso o sus sales no ha sido estudiada en profundidad, como tampoco las características de la molienda en medios combinados con ácidos orgánicos. Por ello, atento a los resultados obtenidos durante la etapa de hidratación, esta fase de la investigación se orientó a investigar las propiedades de molienda del grano de amaranto en húmedo, caracterizando a la misma en términos de rendimiento y calidad de las fracciones. En último término, la elección de las condiciones óptimas de procesamiento permitirá seleccionar aquellas que permitan la mayor recuperación de almidón ya sea con fines industriales como alimenticio.

Materiales y métodos.

Material.

Se emplearon granos de *Amaranthus cruentus*, cosechados con una humedad de aproximadamente 11%, se extrajeron materias extrañas por zarandeado y posterior observación visual y se almacenaron en bolsas plásticas a 4°C hasta la molienda.

Molienda húmeda.

El aislamiento de los subproductos del grano se realizó siguiendo el procedimiento básico propuesto por Pérez y col (1993), variando la concentración de reactivo y tiempo durante la etapa de remojo del grano. Estas condiciones se fijaron de acuerdo con los resultados que arrojaron los ensayos de absorción de agua. Las experiencias de remojo se realizaron de acuerdo con un diseño factorial 3². Cada experimento se desarrolló por duplicado, a excepción del punto central del diseño que se triplicó.

Se realizaron dos series de experimentos:

(1) En la primera serie se ensayaron dos variables, representadas por tem-

peratura y concentración de la solución de remojo de los granos. A tal efecto se remojaron granos de amaranto a 40°, 50° y 60°C en soluciones acuosas de ácido sulfuroso al 0.01, 0.055 y 0.1% (p/v), obtenidas mediante la disolución de metabisulfito de sodio.

(2) En la segunda serie se ensayaron tres variables, representadas por temperatura, concentración de ácido sulfuroso y concentración de ácido láctico. Para ello se remojaron granos de amaranto a 40°, 50° y 60°C en soluciones acuosas de ácido sulfuroso al 0, 0.055 y 0.1% (p/v) y ácido láctico al 0, 0.0025 y 0.005% (v/v).

El tiempo de remojo dependiente de la temperatura, se fijó para ambas series de acuerdo con resultados previos de manera tal de garantizar la saturación del grano.

En cada ensayo de molienda se colocaron muestras de 100 g de grano con 600 ml de cada una de las soluciones ensayadas en un matraz con tapa esmerilada y luego se ubicaron en un baño termostático, fijando la temperatura y tiempo de acuerdo con el diseño factorial. Cumplido el tiempo, se retiró el matraz, se extrajo una alícuota de la solución clara de remojo y se procedió a triturar el grano y la solución remanente en una procesadora de laboratorio Waring Blender (Dynamic Corporation of America, Hartford, CT) a velocidad máxima por el término de dos minutos. El homogenato se tamizó a través de una batería de tres tamices de marco plástico provistos de malla metálica de 177, 74 y 53 mm de abertura. El residuo no filtrado por el primer tamiz se reprocesó tres veces mediante el agregado de solución fresca de remojo en cantidad suficiente para asegurar que durante la homogenización no se eleve significativamente la temperatura del material. El material retenido en los tres tamices está representado por la fibra, mayoritariamente. El filtrado procedente de los tres tamices se transfirió a frascos con tapa de 500 ml de capacidad y se centrifugaron a 1000g durante 20 minutos (Uriyapongson y Rayas Duarte, 1994; Zhao y Whistler, 1994; Malinski y col., 2003) en una centrífuga Rolco 350T (Industrias Rolco, Buenos Aires) programable. Luego de este tiempo se retiraron los frascos de la centrífuga,

tomándose una alícuota del sobrenadante de cada frasco (en adelante denominado agua de lavado) Una vez retirado el líquido sobrenadante de cada frasco, la fase sólida remanente se sometió al siguiente proceso. Con una espátula se separó la capa superior, de aspecto mucilaginoso y color grisáceo del resto del material sólido de aspecto blanquecino y compacto, que denominaremos en adelante “fracción amilácea”. Dicho raspado se realizó hasta desaparición visible del mucílago. Cabe mencionar que la separación entre ambas capas era clara y definida, lo que facilitó el proceso de separación manual. La fracción amilácea remanente se sometió a un proceso de lavado con agua destilada con el objeto de mejorar su pureza y aislar la proteína ocluida. Este lavado consistió en resuspender dicha fracción amilácea en el agua destilada por dos veces consecutivas y posterior centrifugado de la suspensión, aislando en cada etapa la fracción mucilaginosa remanente. Experimentalmente se observó que luego del segundo lavado no se percibió separación aparente de la capa mucilaginosa, por lo cual se consideró sistematizar este paso, fijando como máximo dos lavados y posterior centrifugación. Las fracciones obtenidas, así como los procesos involucrados en la molienda están esquematizados en la Figura V.1.

85

Tal como se indica en dicha Figura, las fracciones resultantes del proceso de molienda son una fracción rica en fibra y las respectivas fracciones amilácea y proteica. Estas fracciones fueron luego deshidratadas en estufa de convección forzada a 40°C durante 48 horas, según procedimiento indicado por Radosavjlevic y col. (1998). Para ello, las respectivas fracciones se colocaron en placas de aluminio de unos 5 mm de espesor antes de introducirlas en la estufa. Una vez deshidratadas, las muestras se dejaron enfriar en desecadores para luego envasarlas en frascos de vidrio oscuro con cierre hermético hasta su posterior uso.

Rendimiento y recuperación de las fracciones.

El rendimiento de cada una de las fracciones sólidas (fracción amilácea, proteica y fibra) se calculó mediante las siguientes expresiones:

$$RA(\%) = \frac{\textit{masa seca de almidón aislado}}{\textit{masa inicial de grano seco}} \times 100$$

$$RP(\%) = \frac{\textit{masa seca de proteína aislada}}{\textit{masa inicial de grano seco}} \times 100$$

$$RF(\%) = \frac{\textit{masa seca de fibra aislada}}{\textit{masa inicial de grano seco}} \times 100$$

La recuperación de almidón (RECA), expresada en porcentaje, se calculó como el cociente entre la masa seca de almidón aislado y la masa seca de almidón contenido en el grano.

La recuperación de proteína (RECP), expresada en porcentaje, se calculó como el cociente entre la masa seca de proteína aislada y la masa seca de proteína contenida en el grano.

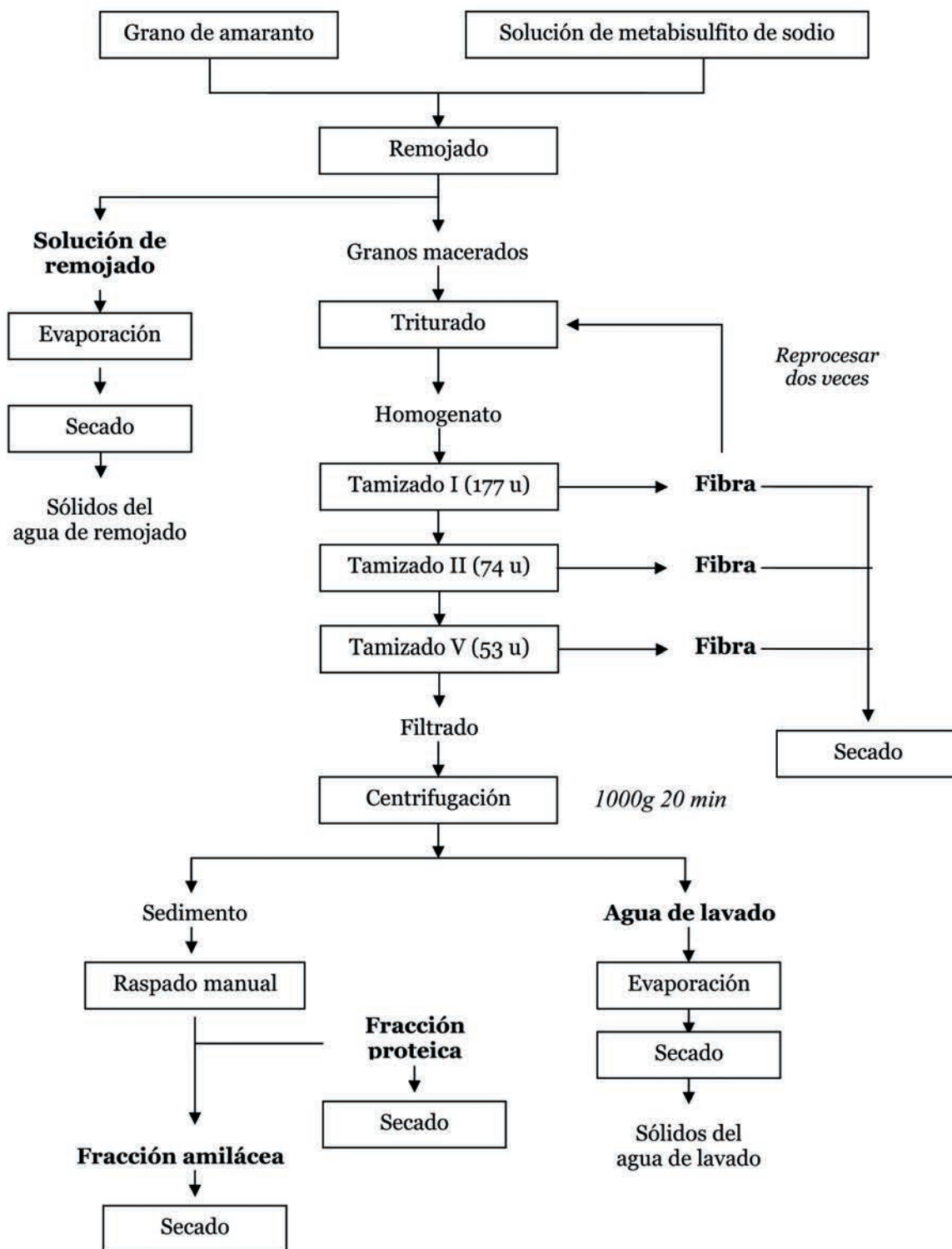
86

Determinación de sólidos.

Se siguió el procedimiento de Wang y Chung (2002) para la determinación de sólidos en el agua de remojado y en la correspondiente a las etapas de resuspensión y lavado. En cada caso se transfirió una alícuota de 50 ml a una cápsula de aluminio procediendo a la evaporación del agua en estufa de convección forzada a 49°C durante 24 horas. La fracción de sólidos remanente se secó en estufa de convección natural a 103°C durante 5 horas, según el procedimiento mencionado.

El agua de lavado, separada luego de la centrifugación, se dejó decantar y se separaron tres alícuotas de 50 ml, procediendo según lo descripto precedente-

Figura V.1 Esquema de la molienda húmeda



mente. Los sólidos se hallan expresados como g sólido/100 g de grano seco.

Determinación del contenido de proteína.

Se determinó el contenido de proteína en las fracciones amilácea, proteica y fibra mediante el método AOAC 954.01. (1995). Para ello, se analizó el contenido de nitrógeno con un equipo de digestión Kjeltec (Tecator, Suecia) y se empleó el factor 6.25g para calcular el contenido proteico de las fracciones estudiadas.

Análisis estadístico.

Superficies de respuesta.

Para analizar el efecto que las variables de proceso tienen sobre la molienda húmeda en términos de rendimiento y calidad de los subproductos obtenidos, se empleó la metodología de superficies de respuesta (MSR). Para ello se seleccionó un modelo cuadrático con interacciones, según lo referido por otros autores en la bibliografía (Perez y col., 2001; Lumbdubwong y Seib, 2000). Según la MSR las respuestas estudiadas (YK, K= 1,... p) se ajustan en función de las variables de proceso transformadas en factores codificados (x_i , $i=1, \dots, n$) mediante el siguiente modelo polinómico asociado al diseño experimental (Khuri y Cornell, 1987):

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{i=1}^n a_{ii} x_i^2 + \sum_{\substack{i=1 \\ i < j}}^{n-1} \sum_{j=2}^n a_{ij} x_i x_j \quad (\text{V.1})$$

Los coeficientes a_0 , a_i and a_{ii} representan los efectos constantes, lineales y cuadráticos, respectivamente, en tanto que los coeficientes a_{ij} representan el efecto de interacción entre los factores codificados x_i y x_j . Se adoptó una relación lineal para realizar la codificación de los factores, cada uno de los factores codificados (x , adimensional) fue calculado mediante la siguiente expresión (Khuri y Cornell, 1987):

$$x = \frac{2X - (X_{m\acute{a}x} + X_{m\acute{i}n})}{X_{m\acute{a}x} - X_{m\acute{i}n}} \quad (\text{V.2})$$

En esta ecuación X (dimensional) representa el valor real del factor de proceso, siendo $X_{m\acute{a}x}$ y $X_{m\acute{i}n}$ los valores reales extremos del rango experimental. Se empleó el paquete estadístico Statgraphics® (Statistical graphics Corporation, U.S.A.) para procesar los resultados obtenidos.

Optimización de múltiples respuestas .

En tecnología de alimentos resulta interesante determinar la combinación óptima de factores (por ej. las condiciones operativas de un dado proceso) que permita maximizar la calidad del producto. La determinación de varios índices de calidad (rendimiento, composición, etc.) en un mismo producto constituye un ensayo multirespuesta y la optimización simultánea de las mismas se conoce como optimización de múltiples respuestas. El objetivo es maximizar una función llamada conveniencia, la cual determina la combinación de factores experimentales que simultáneamente optimizan varias respuestas. Esta técnica resulta particularmente útil cuando las condiciones óptimas para una dada respuesta están lejos del óptimo de las otras respuestas o bien resulta físicamente impracticable.

Harrington (1965) introdujo una técnica analítica para la optimización de una función multirespuesta basada en el concepto de conveniencia de una propiedad asociada con una dada función (superficie) de respuesta. Cada función respuesta se transforma en una función conveniencia mediante transformaciones de tipo exponencial. La función conveniencia, comprendida entre cero y uno, se aproxima al valor uno a medida que la correspondiente propiedad se aproxima al valor deseado (máximo, mínimo o un valor arbitrario establecido). Derringer y Suich (1980) introdujeron transformaciones más generales que ofrecen gran flexibilidad para establecer los valores deseados. Las funciones de conveniencia individual de cada respuesta se combinan usando la media geométrica para dar la función convenien-

cia global del sistema, la cual al igual que las individuales varía dentro del intervalo [0.1]. Finalmente la conveniencia global se maximiza dentro de la región experimental mediante una técnica de optimización univariada. Es posible llevar a cabo la optimización de múltiples respuestas mediante el programa estadístico Statgraphics ®. Una vez obtenidas las superficies de respuesta para cada variable es necesario especificar el criterio de optimización (máximo, mínimo o un valor arbitrario) para cada respuesta estableciendo asimismo el peso/prioridad de cada respuesta. El programa obtiene la función conveniencia global, la grafica en función de los factores experimentales, da el valor máximo de conveniencia, la combinación óptima de factores y los valores óptimos de cada respuesta correspondientes al máximo de conveniencia obtenido.

Resultados y discusión.

(I) Molienda en soluciones acuosas de ácido sulfuroso.

Para analizar los resultados arrojados por el método de molienda ensayado, se consideraron tres aspectos fundamentales:

- (a) el rendimiento de las fracciones obtenidas con interés comercial (fracciones amilácea, proteica y fibra),
- (b) la pureza de las citadas fracciones en términos de su contenido de proteína y
- (c) la pérdida de sólidos en las aguas residuales de maceración y de lavado.

a. Rendimiento de las fracciones de almidón, proteína y fibra.

Se estudió el efecto de las condiciones de maceración sobre el rendimiento de las fracciones de la molienda. Las condiciones de maceración se estable-

cieron de acuerdo a la combinación de dos factores: temperatura de maceración y concentración de ácido sulfuroso en el agua de maceración. En la Tabla V.1. se muestran las condiciones de maceración usadas, los puntos del diseño factorial 3^2 se expresan en términos de los factores experimentales (temperatura y concentración de ácido sulfuroso) y sus correspondientes valores codificados. El diseño establece tres niveles para cada factor, los niveles de temperatura fueron 40°C, 50°C y 60°C y los de concentración de ácido sulfuroso fueron 0.01, 0.055 y 0.1 p/v %. El diseño experimental incluyó un triplicado del punto central, en tanto que el resto de los puntos experimentales se realizó por duplicado.

Número de experimento	Temperatura (C°)		Concentración de ácido sulfuroso (p / v %)	
	Experimental	Codificada ^a	Experimental	Codificada ^a
1	40	-1	0.01	-1
2	40	-1	0.055	0
3	40	-1	0.1	1
4	50	0	0.01	-1
5	50	0	0.1	1
6 ^b	50	0	0.055	0
7 ^b	50	0	0.055	0
8 ^b	50	0	0.055	0
9	60	1	0.01	-1
10	60	1	0.055	0
11	60	1	0.1	1

Tabla V.1. Condiciones experimentales del remojo de granos.

^a Valores de los factores codificados calculados a partir de la ecuación (V.2).

^b Punto central del diseño experimental.

Las respuestas estudiadas fueron los rendimientos de las fracciones amiláceas, proteica y de fibra así como el contenido de sólidos en aguas de maceración y de lavado. A efectos de facilitar la descripción, en adelante se referirá a los rendimientos en términos de almidón, proteína y fibra, dado que estos son los componentes fundamentales de esas fracciones. Los valores de dichas respuestas (promedio de duplicados o triplicados) obtenidos en diferentes condiciones de molienda se muestran en la Tabla V.2.

Número de experimento	Rendimiento del almidón (%)	Rendimiento de fracción proteica (%)	Rendimiento de fibra (%)	Sólidos en agua de maceración (%)	Sólidos en agua de lavado (%)
1	48.8	13.8	21.6	1.46	14.23
2	41.9	17.3	25.4	1.46	14.02
3	34.7	11.3	38.3	1.57	14.11
4	49.4	15.6	28.6	1.99	8.12
5	37.6	13.2	41.0	2.14	9.57
6 ^b	42.5	17.5	29.1	1.96	8.87
7 ^b	44.3	16.5	26.4	1.96	9.43
8 ^b	45.2	15.9	27.8	1.96	9.15
9	44.0	16.6	24.2	1.52	13.62
10	40.6	19.9	23.7	1.47	13.29
11	34.5	18.9	35.5	1.71	14.08

Tabla V.2. Respuestas obtenidas para diferentes condiciones experimentales^a

^a Los valores corresponden al promedio de dos réplicas.

^b Punto central del diseño experimental.

Los errores experimentales estimados a partir de las réplicas del punto central ($x_1=0$, $x_2=0$) fueron en términos del error relativo porcentual, los siguientes: 6.1% para el rendimiento de almidón, 9.7% para el rendimiento de proteína y

10.8% para el rendimiento de fibra. El error relativo porcentual para el porcentaje de sólidos en aguas de maceración y lavado fue 0.3% y 6.2%, respectivamente.

En la figura V.1.a. se puede observar que el rendimiento de almidón tiende a disminuir a medida que se incrementa la concentración de ácido sulfuroso. No obstante, no puede apreciarse una tendencia tan definida para la

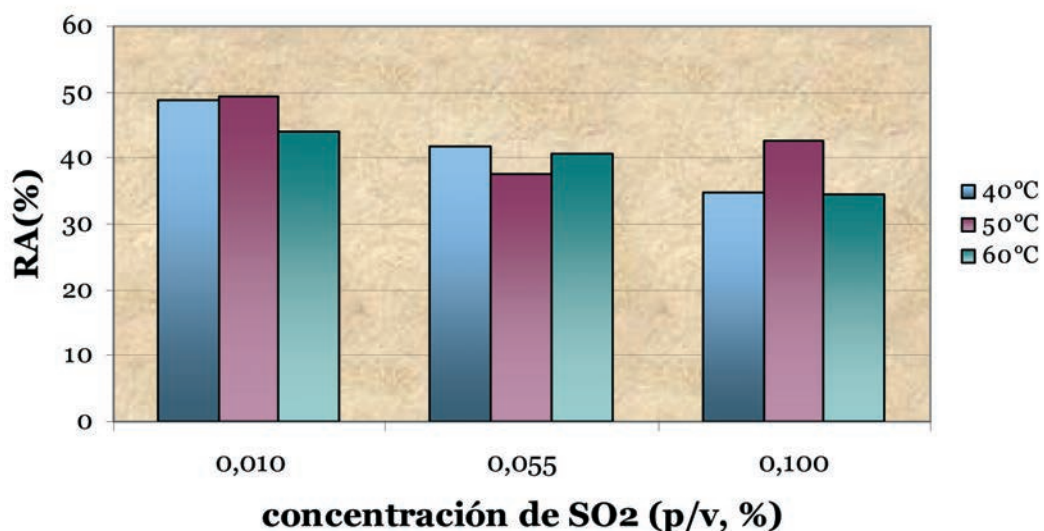


Figura V.1.a. Efecto de la concentración de ácido sulfuroso y de la temperatura en el rendimiento porcentual de almidón (RA%)

variación con la temperatura de remojo. El rendimiento de almidón varió entre el 35 y 50 g de almidón por cada 100 g de grano procesado

En cuanto al rendimiento de proteína, puede observarse en la Figura V.1.b. que la influencia de la concentración de ácido fue diferente según la temperatura de remojo. Por ello no puede analizarse la tendencia tomando como referencia el comportamiento de cada variable en forma aislada. En este caso los rendimientos se hallaron entre el 11 y 20% aproximadamente.

El efecto de la concentración de SO₂ y de la temperatura en el rendimiento

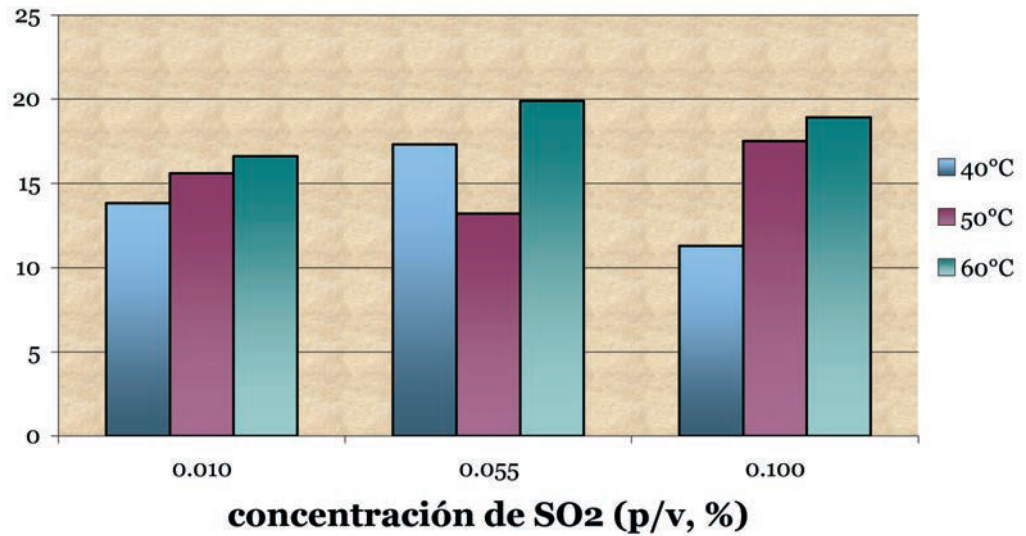


Figura V.1.b. Efecto de la concentración de ácido sulfuroso y de la temperatura en el rendimiento porcentual de proteína (RP%)

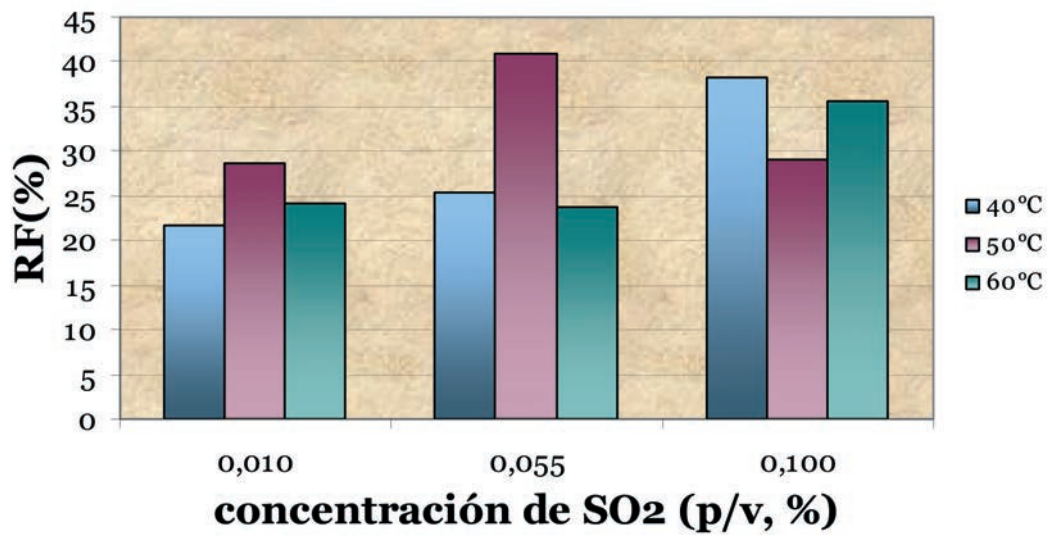


Figura V.1.c Efecto de la concentración de ácido sulfuroso y de la temperatura en el rendimiento porcentual de fibra (RF%)

de fibra que se muestra en la Figura V.1.c tampoco muestra una tendencia definida. Si bien el aumento en la concentración de SO_2 tiende a mejorar la recuperación de fibra, no puede decirse lo mismo del efecto de la temperatura a cada concentración. Los porcentajes de fibra separados variaron entre el 22 y el 41% aproximadamente.

Dado que de la simple observación de los resultados encontrados no puede deducirse un efecto neto de cada una de las variables investigadas sobre el rendimiento de las distintas fracciones, se procedió al uso de la metodología de superficie de respuesta.

Análisis de los rendimientos mediante MSR.

Las diferentes respuestas: rendimientos de almidón, proteína y fibra y contenido de sólidos en aguas de maceración y lavado, se ajustaron en función de los factores codificados x_1 (temperatura) y x_2 (concentración de ácido sulfuroso) de acuerdo con la ecuación (V.2). El efecto de estos factores sobre las respuestas mencionadas se puede observar en la Tabla V.3 donde se dan los coeficientes de la ecuación (V.2) junto con el coeficiente de correlación de la regresión (r^2) para cada respuesta. Para cada uno de dichos coeficientes se indica el nivel de significación de los mismos para los niveles de confianza comprendidos entre 90 y 99%.

El modelo de segundo orden propuesto (ecuación V.2) proporcionó un ajuste satisfactorio de las respuestas estudiadas tal como lo evidencian los buenos coeficientes de correlación obtenidos ($r^2 \geq 0.90$).

En la Tabla V.3. puede apreciarse que la concentración de ácido sulfuroso afectó el rendimiento de todas las fracciones (almidón, proteína y fibra) como así también el contenido de sólidos en el agua de maceración. Sin embargo no incidió significativamente en los sólidos del agua de proceso. El efecto cuadrático se manifestó en todas las respuestas, salvo el caso del rendimiento de la fracción amilácea.

Tabla V.3. Efecto de los factores en el rendimiento de subproductos de la molienda y en la pérdida de sólidos: coeficientes de la ec. (2) y nivel de significación de los coeficientes de la ec. (2) y coeficientes de correlación de la regresión^a.

Coeficiente		Rendimiento de almidón (%)	Rendimiento de proteína (%)	Rendimiento de fibra (%)	Sólidos en agua de remojado (%)	Sólidos en agua de procesado (%)
Constante	a_0	44.03	16.71	28.06	1.96	9.05
Lineal	a_1	-1.03*	2.17***	-0.31 ^{NS}	0.034***	-0.23 ^{NS}
	a_2	-5.90***	-0.42 ^{NS}	6.73***	0.074***	0.30*
Cuadrática	$a_{1,1}$	-3.28***	1.40*	-4.10***	-0.50***	4.84***
	$a_{2,2}$	-----	-2.73***	6.22***	0.10***	-----
Interacción	$a_{1,2}$	-----	1.19*	-----	-----	-----
Correlación	r^2	0.95	0.90	0.96	0.99	0.98

^a ***, **, * : coeficientes significativos para límites de confianza del 99%, 95% y 90%, respectivamente; ^{NS}: coeficiente no significativo; ----- coeficiente excluido

Por otra parte, el efecto de la temperatura (lineal y/o cuadrático) resultó significativo para los rendimientos de todas las fracciones aisladas y también para ambos contenidos de sólidos. En todos los casos, salvo para el rendimiento de proteína, se destacó el efecto cuadrático de la temperatura. La interacción temperatura-concentración resultó sinérgica y significativa sólo para el rendimiento de la fracción proteica.

La Figura V.2. muestra la superficie de respuesta para el rendimiento de almidón predicha por la ecuación (V.2), en función de la temperatura y la concentración de ácido sulfuroso. Se observa que prepondera el efecto lineal (negativo) de la concentración de ácido sulfuroso y el efecto cuadrático de la temperatura. El máximo rendimiento se obtiene a una temperatura inter-

media del rango estudiado, observándose un aumento de dicho rendimiento a medida que la concentración de ácido disminuye. La combinación óptima de niveles en términos de las variables codificadas resultó ser $x_1 = -0.1565$ y $x_2 = -1$ lo cual implica que el máximo rendimiento de almidón (49.79%) se

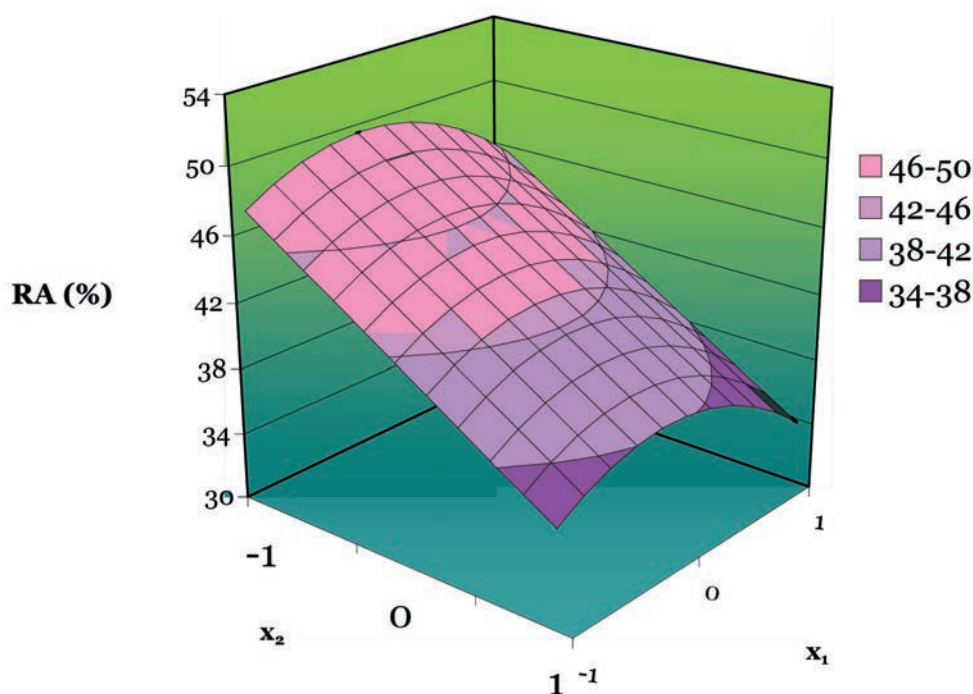


Figura V.2. Superficie de respuesta predicha para el rendimiento de almidón en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso(x_2)

obtiene a una temperatura de 48.4°C y una concentración de ácido sulfuroso de 0.01% (p/v).

En la Figura V.3. la superficie de respuesta correspondiente al rendimiento de proteína muestra un marcado efecto cuadrático de la concentración de ácido sulfuroso ($p > 0,01$) sobre el mismo. El valor máximo de rendimiento de esta fracción se obtiene a una concentración intermedia dentro del rango experimental.

Se observa además que prevalece el efecto lineal de la temperatura

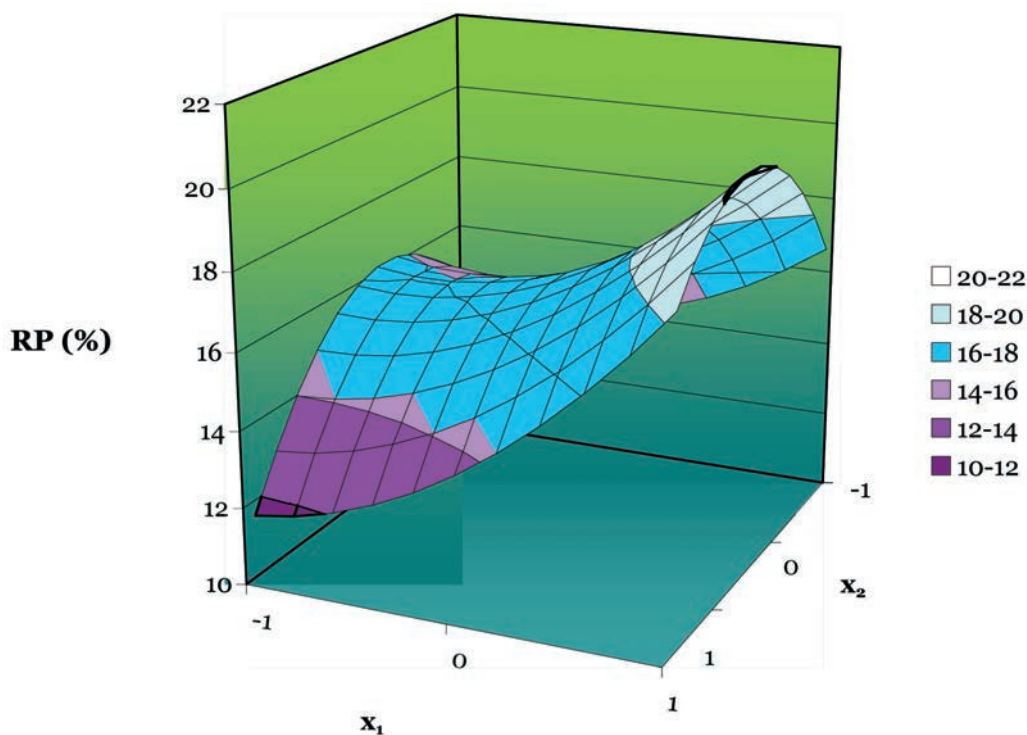


Figura V.3. Superficie de respuesta predicha para el rendimiento de proteína en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido

($p < 0,01$) sobre el rendimiento, el cual se incrementa significativamente a medida que aumenta la temperatura. El máximo de rendimiento de la fracción proteica (20.43%) se obtuvo para una concentración de ácido sulfuroso de 0.061 p/v a 60°C.

En la superficie de respuesta correspondiente al rendimiento de fibra (Figura V.4) pueden apreciarse los efectos cuadráticos de ambos factores sobre el rendimiento. Como consecuencia de ello el máximo valor del rendimiento aumenta con la concentración de ácido y se obtiene a una temperatura intermedia dentro del rango experimental. La combinación de niveles de factores que permite obtener la máxima separación de la fibra en el rango estudiado es $x_1 = -0.038$ y $x_2 = 1$, lo que indica que si se remoja el grano a 49.6°C con una solución de ácido sulfuroso 0.1% (p/v) la recuperación de esta fracción será máxima (41.01%).

En la Figura V.4 la superficie de respuesta correspondiente al rendimiento de proteína muestra un marcado efecto cuadrático de la concentración de ácido sulfuroso ($p > 0,01$) sobre el mismo. El valor máximo de rendimiento de esta fracción se obtiene a una concentración intermedia dentro del rango experimental. Se observa además que prevalece el efecto lineal de la temperatura ($p < 0,01$) sobre el rendimiento, el cual se incrementa significativamente a medida que aumenta la temperatura. El máximo de rendimiento de la fracción proteica (20.43%) se obtuvo para una concentración de ácido sulfuroso de 0.061 % p/v a 60°C.

A manera de resumen de los resultados encontrados en el presente análisis, podemos concluir los siguientes aspectos:

- La maceración a una temperatura cercana a los 49°C tiene un efecto benéfico en el rendimiento de las fracciones almidón y fibra.

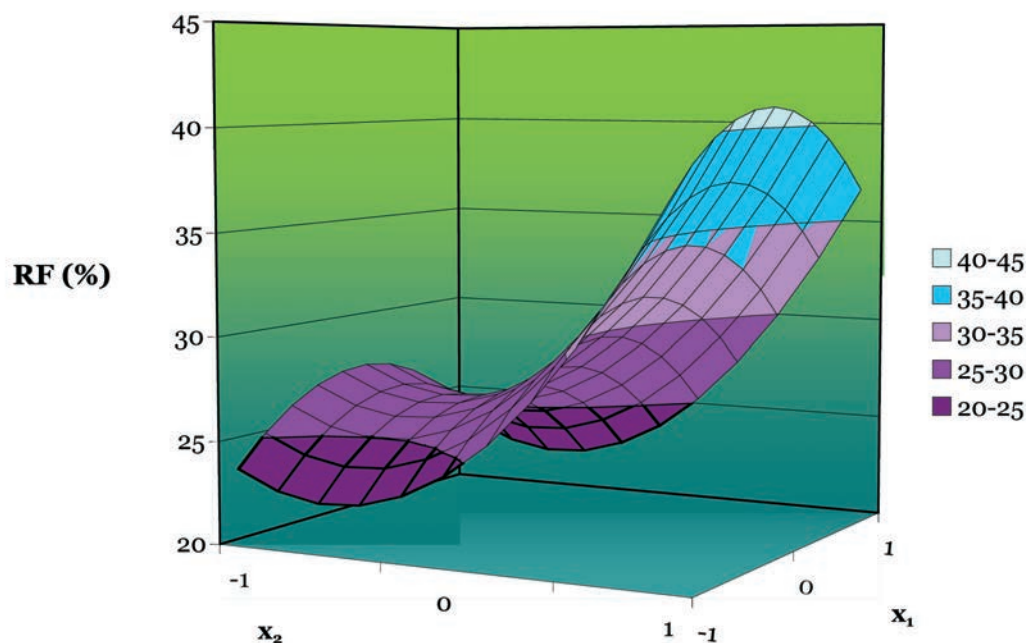


Figura V.4. Superficie de respuesta predicha para el rendimiento de fibra en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso(x_2)

· El uso de ácido sulfuroso favorece el incremento del rendimiento de las fracciones de fibra y proteína en detrimento del rendimiento de la fracción amilácea.

b. Contenido proteico de los subproductos de la molienda húmeda.

Es un hecho que todo proceso de molienda busca separar los constituyentes del grano de la manera más eficiente posible. En lo que atañe al presente estudio, hasta aquí se han podido establecer las condiciones operativas que permiten obtener el mayor rendimiento de los distintos subproductos (fracción amilácea, proteica y fibra). Sin embargo el análisis del proceso de molienda no es completo si no se evalúa la pureza de cada una de las mencionadas fracciones. Así por ejemplo, el contenido proteico en la fracción amilácea es un importante indicador de la eficiencia del proceso, en particular si la molienda está orientada a la obtención de almidón de alta pureza. Al seleccionar las condiciones óptimas de este proceso, el contenido de proteína en dicha fracción deberá ser el menor posible, ya que esto es considerado como una buena medida de la separación entre ambos componentes (Wang y Chung, 2002).

Según lo descrito con anterioridad, se determinaron los contenidos de proteína de las tres fracciones: amilácea, proteica y fibra, los cuales se muestran en la Tabla V.4. Se evaluó además el error relativo porcentual en el punto central ($x_1=0$, $x_2=0$) de dicha determinación para las mencionadas fracciones, siendo los valores resultantes 2,7, 3,4 y 0,3% para las fracciones amilácea, proteica y fibra respectivamente. Cabe mencionar aquí las diferencias encontradas en el error relativo de las mencionadas fracciones, observándose que el correspondiente a almidón y fracción proteica fue bastante mayor que el de fibra. Tal resultado podría deberse a las condiciones inherentes al método empleado para separar la proteína del almidón. Al ser un proceso de centrifugación cabría esperar cierta tendencia de la proteína a ocluirse en el almidón y viceversa. Este efecto dificultaría la separación manual ulterior de las fracciones con el consecuente error en la determinación.

Cabe mencionar sin embargo, que los valores del contenido proteico del almidón mostrados en la Tabla V.4. son comparables con los encontra-

dos en bibliografía. Según algunos investigadores (Perez y col., 1993; Myers y Fox, 1994; Zhao y Whistler, 1994) dichos valores están comprendidos entre 0.13 y 3.66% , influenciadas sin duda por las distintas condiciones de molienda húmeda empleada en los distintos métodos. Entre las diferentes condiciones de molienda enpleadas podemos mencionar la molienda en medio ácido o alcalino, las condiciones de maceración (tiempo y temperatura de humectación), como así también la velocidad y tiempo de centrifugación empleados para separar la fracción amilácea de la proteica.

Experimento número	Fracción amilácea	Fracción proteica	Fracción rica en fibra
1	3.80	18.00	22.21
2	2.70	19.30	20.85
3	4.26	19.46	30.78
4	1.91	29.13	19.64
5	2.10	26.70	15.05
6	0.74	29.88	8.67
7	0.73	29.01	8.68
8	0.76	30.02	8.70
9	2.00	18.10	29.26
10	0.71	20.33	14.47
11	1.93	17.07	12.35

Tabla V.4 Contenido proteico (%) de los subproductos obtenidos de la molienda húmeda para diferentes condicioes de remojado del grano

^a los valores son la media de dos réplicas.

Análisis de contenido proteico mediante MSR.

A los fines de cuantificar el efecto de la temperatura (x_1) y concentración de ácido (x_2) en el contenido proteico de las distintas fracciones antes mencionadas, se utilizó la metodología de superficies de respuesta. Por este procedimiento se determinaron los coeficientes numéricos de la ecuación (V.2). La Tabla V.5 muestra el efecto de los factores mencionados sobre el contenido de proteína de las distintas fracciones: amilácea, proteica y fibra.

Tabla V.5. Efecto de las condiciones de maceración sobre el contenido de proteína (%) de diferentes fracciones de la molienda: coeficientes de la

Coeficiente		Fracción amilácea	Fracción proteica	Fracción rica en fibra
Constante	a_0	0.74	29.68	9.12
Lineal	a_1	-1.02***	-0.21 ^{NS}	-2.96***
	a_2	0.10***	-0.33 ^{NS}	-2.16***
Cuadrática	$a_{1,1}$	0.98***	-9.82***	7.65***
	$a_{2,2}$	1.28***	-1.72**	7.33***
Interacción	$a_{1,2}$	-0.13***	-----	-6.37***
Correlación	r^2	0.99	0.97	0.99

ecuación (V.2), coeficientes de correlación de la regresión y nivel de significación de los coeficientes.

^a ***, **, * : coeficientes significativos para límites de confianza de 99%, 95% y 90%, respectivamente; ^{NS}: coeficiente no significativo; ----- coeficiente excluido.

En todos los casos el ajuste obtenido mediante la ecuación resultó muy satisfactorio ($r^2 > 0,97$). Puede observarse que tanto la temperatura como la concentración de ácido afectan el contenido de proteína. Para la fracción proteica, sólo los efectos cuadráticos fueron significativos. Por otra parte, el efecto de la interacción fue negativo con un 99% de confianza para el contenido proteico en las fracciones amilácea y rica en fibra, indicando que el efecto de la concentración de ácido depende del nivel de temperatura de maceración.

Las superficies de respuesta predichas mediante la ecuación (V.2) para el contenido proteico de las fracciones amilácea, proteica y fibra se muestran en las Figuras V.5, V.6 y V.7 respectivamente.

La Figura V.5. muestra la superficie de respuesta para el contenido de

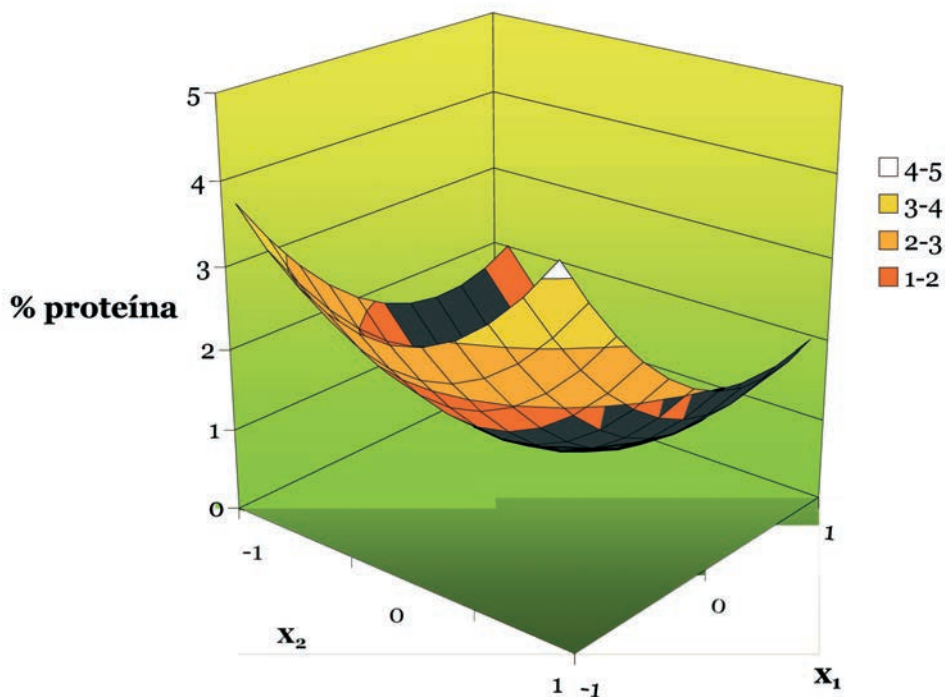


Figura V.5. Superficie de respuesta predicha para el porcentaje de proteína en almidón en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso (x_2)

proteína en la fracción amilácea predicha por la ecuación (V.2), en función de la temperatura y la concentración de ácido. Se observa una influencia cuadrática significativa de ambos factores. El mínimo contenido proteico se obtiene a una temperatura intermedia del rango estudiado, observándose un aumento de dicho contenido para concentraciones de ácido extremas del rango experimental.

La combinación óptima de niveles en términos de las variables codificadas resultó ser $x_1 = -0.52$ y $x_2 = -0.0108$ lo cual implica que la máxima pureza de la fracción amilácea se obtiene a una temperatura de 55.2°C y una concentración

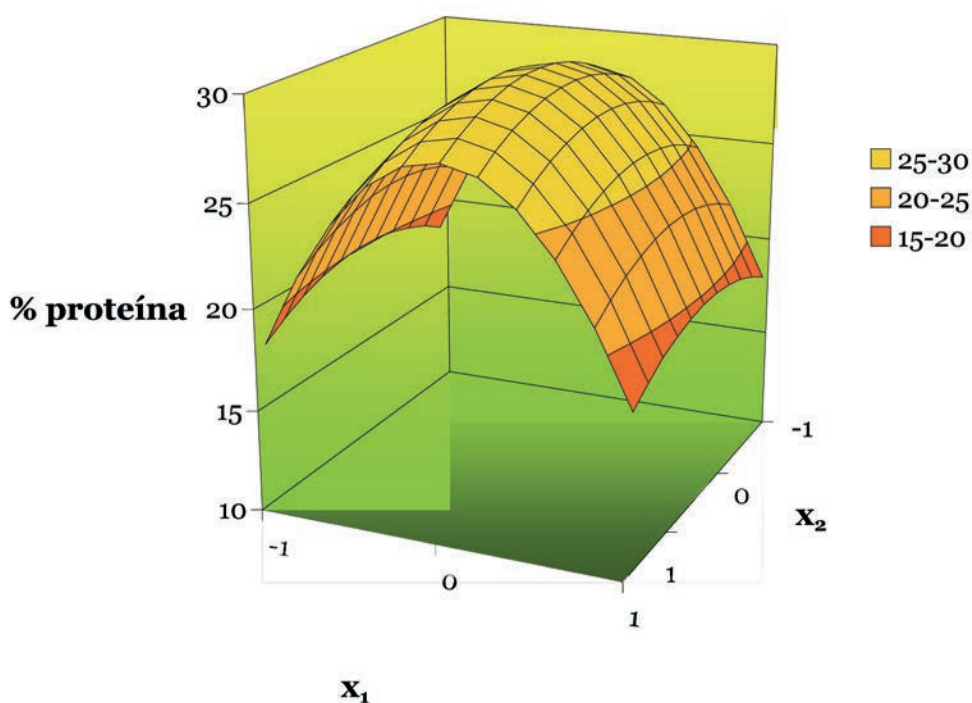


Figura V.6. Superficie de respuesta predicha para el porcentaje de proteína en fracción proteica en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso (x_2)

de ácido sulfuroso de 0.0545% (p/v) siendo el contenido proteico de 0.47% .

La Figura V.6 muestra la superficie de respuesta para el contenido proteico de la fracción proteica predicha por la ecuación (V.2). Puede apreciarse el efecto cuadrático de la temperatura y la concentración de ácido sobre el contenido proteico. La combinación óptima de niveles en términos de las variables codificadas resultó ser $x_1 = -0.0107$ y $x_2 = -0.0984$ lo cual implica que el máximo contenido proteico se obtiene a una temperatura de 49.9°C y una concentración de ácido sulfuroso de 0.0506% (p/v) siendo el contenido máximo de proteína en esta fracción de 29.64% .

La Figura V.7 muestra la superficie de respuesta para el contenido en proteína de la fracción rica en fibra obtenida mediante la ecuación (.2). Puede apreciarse el efecto cuadrático de la temperatura y la concentración, obteniéndose los valores menores de proteína para niveles intermedios de temperatura y concentración dentro del rango estudiado.

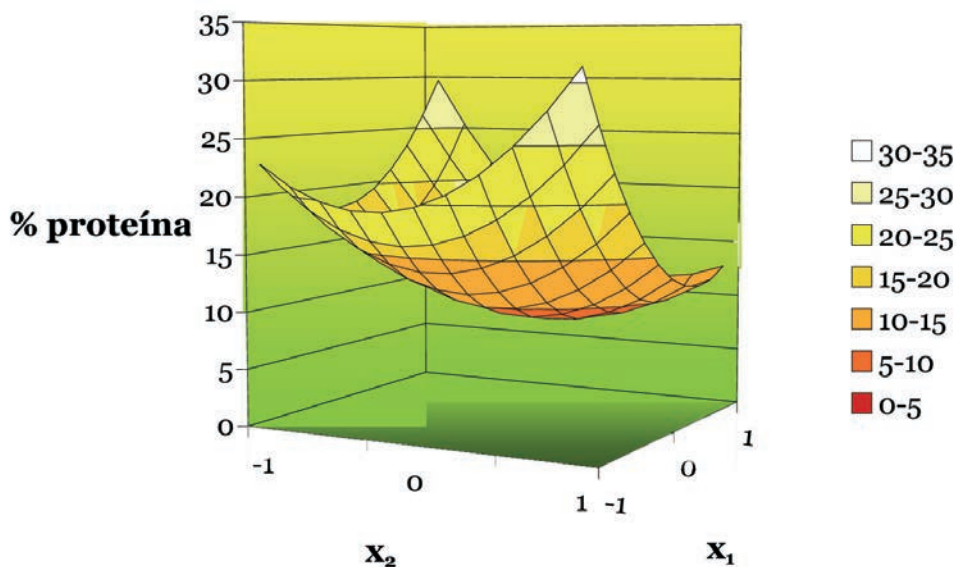


Figura V.7. Superficie de respuesta predicha para el porcentaje de proteína en fibra en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso (x_2)

niéndose los valores menores de proteína para niveles intermedios de temperatura y concentración dentro del rango estudiado.

La combinación óptima de niveles en términos de las variables codificadas resultó ser $x_1 = -0.316$ y $x_2 = 0.287$ lo cual implica que la máxima pureza de la fracción rica en fibra se obtiene a una temperatura de 53.2°C y una concentración de ácido sulfuroso de 0.068% (p/v) siendo el contenido proteico de esa fracción de 8.47% .

Cabe mencionar la falta de información bibliográfica en lo referente al grado de pureza de las distintas fracciones resultantes de la molienda húmeda de amaranto. Las investigaciones más recientes vinculadas a la separación de almidón y proteína del grano de amaranto, apuntan preferentemente al estudio de las características funcionales de dichos componentes, sin hacer hincapié en la eficiencia del método de separación (Malinski y col., 2003; Silva Sanchez y col., 2004; Avanza y col., 2005; Cordero de los Santos y col., 2005)

c. Contenido de sólidos en agua de remojo y de lavado.

La pérdida de sólidos es el resultado de la extracción de material soluble proveniente del grano durante la etapa de remojo y por arrastre de partículas durante el lavado de las fracciones. Dicha pérdida se ve afectada por las condiciones de maceración del grano, tales como concentración de reactivo y temperatura de humectación.

Para las distintas condiciones de maceración empleadas, se calcularon los contenidos de sólidos en las aguas de remojo y de lavado (durante la purificación de las fracciones) los cuales se muestran en la Tabla V.6. en términos de porcentaje de sólido seco respecto de la masa de grano seco procesado.

A los fines de una mejor visualización de los efectos mencionados, los resultados mostrados en la Tabla V.6. se representaron en forma gráfica (Figura V.8). Puede apreciarse que tanto para el contenido de sólidos en agua de remojo como de lavado, la temperatura tuvo un efecto preponderante. Sin embargo, el contenido de sólidos en el agua de remojo muestra un

máximo en el rango de temperatura estudiado. En contrapartida, la pérdida de sólidos en agua de lavado exhibe un mínimo en dicho rango. A los fines de cuantificar el efecto de las variables operativas (temperatura y concentración de ácido) en el contenido de sólidos del agua de remojo y lavado, se procedió a un análisis por metodología de superficies de respuesta.

Experimento número	Contenido de sólidos en agua de remojo (%)	Contenido de sólidos en agua de lavado (%)
1	1.46	14.23
2	1.46	14.02
3	1.57	14.11
4	1.99	8.12
5	2.14	9.57
6 ^b	1.96	8.87
7 ^b	1.96	9.43
8 ^b	1.96	9.15
9	1.52	13.62
10	1.47	13.29
11	1.71	14.08

Tabla V.6 Porcentaje de sólidos en aguas de remojo y de lavado para diferentes condiciones experimentales^a

^a Los valores corresponden al promedio de dos réplicas

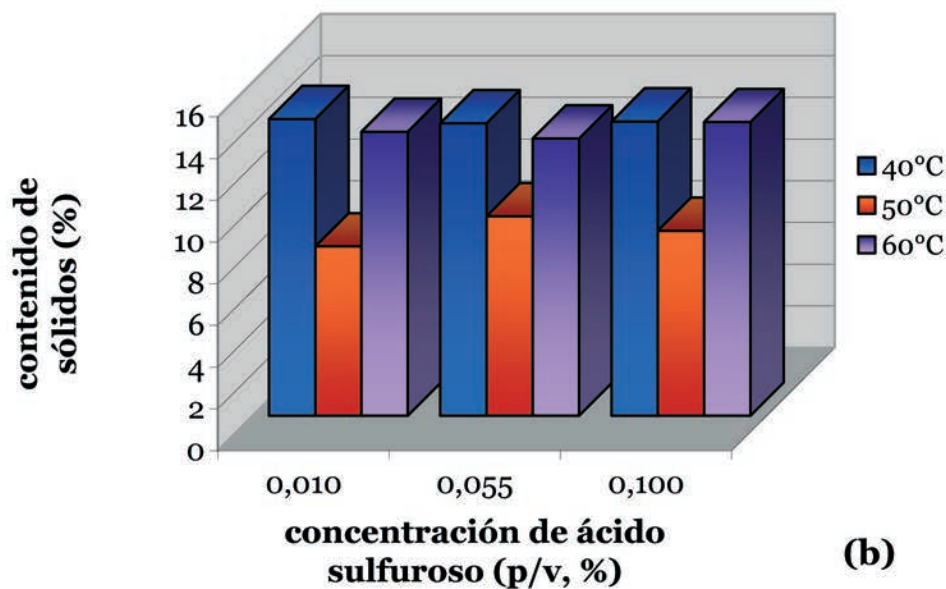
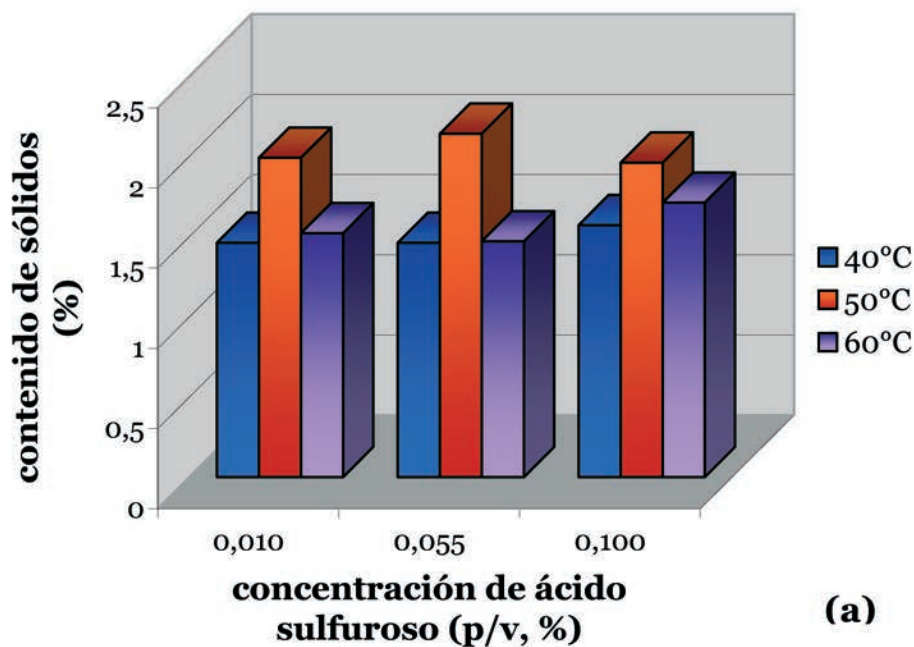


Figura V.8. Efecto de la temperatura y de la concentración de ácido sulfuroso en el contenido de sólidos en agua de remojo (a) y en agua de lavado (b)

^b Punto central del diseño experimental

Análisis de la pérdida de sólidos mediante MSR.

El contenido de sólidos en el agua de maceración y lavado se modeló según la metodología de superficies de respuesta, siendo los factores codificados x_1 (temperatura) y x_2 (concentración). El efecto de estos factores sobre las respuestas mencionadas se puede observar en la Tabla V.3 dónde se dan los coeficientes de la ecuación (V.2) junto con el coeficiente de correlación de la regresión (r^2) para cada respuesta.

En la Figura V.9 la superficie de respuesta correspondiente al contenido de sólidos en agua de maceración muestra el efecto cuadrático significativo ($p < 0,01$) de las condiciones de maceración sobre el contenido de sólidos. La máxima pérdida de sólidos (2.1%) se observa cuando la maceración del grano tiene lugar a 50.3°C en una solución de ácido sulfuroso 0.1% p/v. Por otra parte, la pérdida de sólidos en el agua de remojo se hace mínima

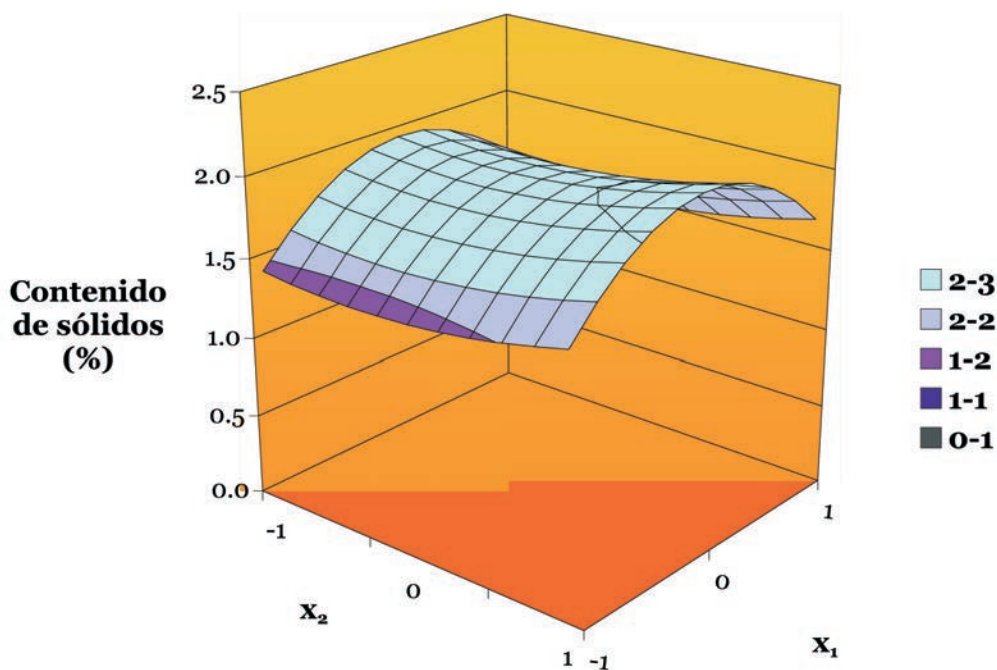


Figura V.9. Superficie de respuesta predicha para el contenido de sólidos en agua de maceración en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso(x_2)

(1.4%) a una temperatura de 40°C y una concentración de ácido sulfuroso de 0.039% (p/v).

La Figura V.10. muestra la superficie de respuesta para el contenido de sólidos en el agua de lavado. En esta se observa un efecto cuadrático ($p < 0,01$) de la temperatura sobre el contenido de sólidos, apreciándose una menor pérdida de sólidos a una temperatura intermedia del rango investigado. Los resultados de la optimización indican que la pérdida de sólidos es mínima (8.7%) cuando se remoja el grano a 50.2°C en soluciones de ácido sulfuroso 0.01% (p/v). En contrapartida, la máxima pérdida de sólidos (14.42%) se observa cuando la maceración se realiza a 40°C en una solución de ácido sulfuroso 0.1% (p/v).

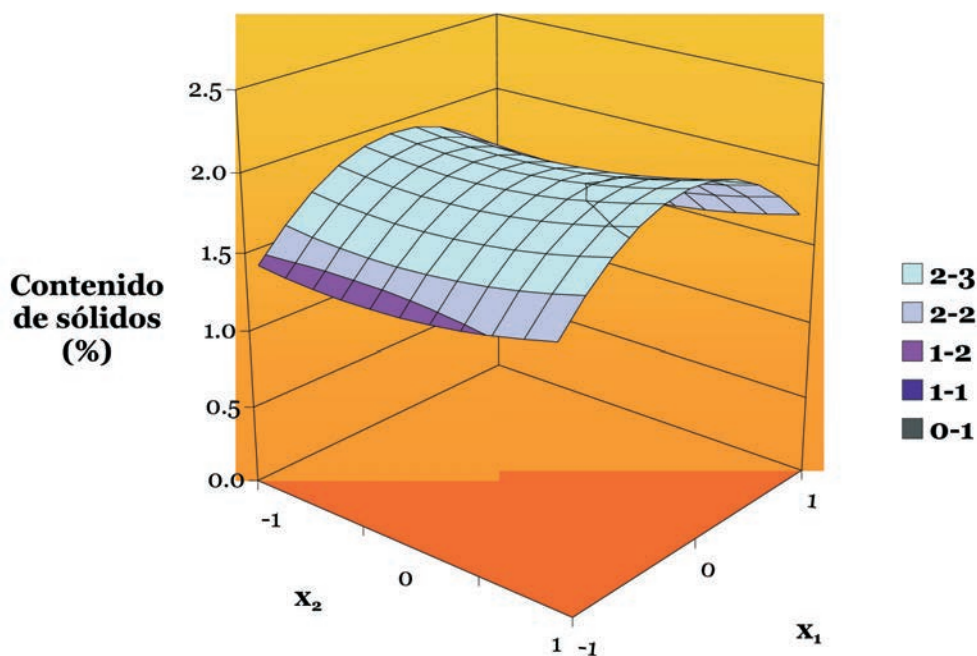


Figura V.10. Superficie de respuesta predicha para el contenido de sólidos en agua de remojo en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso(x_2).

A manera de resumen de los resultados obtenidos en esta etapa del trabajo, en la Tabla V.7 se muestran las condiciones óptimas de proceso (tem-

peratura y concentración de ácido) que permiten el máximo rendimiento de cada una de las fracciones, la pérdida mínima de sólidos en el agua de remojo y de lavado, así también como las máximas condiciones de pureza de las fracciones ricas en almidón, proteína y fibra. Cabe destacar que dichas condiciones óptimas se refieren a cada una de las respuestas consideradas de manera individual.

Tabla V.7. *Condiciones óptimas de proceso para respuestas individuales*

Respuesta	Temperatura (°C)	Concentración de ácido sulfuroso (p/v, %)	Valor óptimo (%)
RA%	48.4	0.01	49.79
RP%	60.0	0.061	20.43
RF%	49.6	0.1	41.01
Proteína en almidón (%)	59.2	0.0545	0.47
Proteína en fracción proteica(%)	49.9	0.0506	29.64
Proteína en fibra(%)	53.2	0.068	8.47
Cqnt. de sólidos en agua de remojo (%)	40.0	0.039	1.4
Cqnt. de sólidos en agua de lavado (%)	50.2	0.01	8.7

Puede verse claramente de la Tabla V.7 que no existe un óptimo en las condiciones de maceración que sea común para cada una de las respuestas investigadas.

Por tanto podemos concluir que el procedimiento de optimización descrito es útil siempre y cuando el interés del proceso de molienda se centralice en una dada fracción o producto- sea esta el almidón o la proteína. Ahora bien, si lo que se pretende es la optimización del proceso de molienda en forma integral, la metodología a emplear debe ser complementada con otro tipo de análisis que es el abordado seguidamente.

Optimización de múltiples repuestas.

En este punto nos proponemos establecer las condiciones de maceración del grano de amaranto (temperatura y concentración de ácido sulfuroso) que permitan optimizar el proceso de molienda. La metodología a emplear se conoce como optimización de respuesta múltiple. El criterio para esta optimización será maximizar el rendimiento y la pureza de la fracción amilácea y proteica, minimizando al mismo tiempo la pérdida de sólidos en el proceso. El cálculo de las condiciones experimentales óptimas de molienda se llevó a cabo mediante el método de optimización de respuestas múltiples (Derringer y Suich, 1980). Para ello se utilizó el programa estadístico Statgraphics® (Statistical Graphics Corporation, USA).

Se utilizaron dos criterios para la búsqueda del óptimo:

Criterio de optimización 1- se tuvieron en cuenta todas las respuestas posibles (el rendimiento de cada una de las fracciones, la pureza de las mismas y el contenido de sólidos tanto en el agua de remojo como de lavado).

Los resultados de esta optimización se dan en la Tabla V.8, donde puede apreciarse que las condiciones óptimas de maceración corresponden a 52.4°C y 0.057% (p/v) de SO₂.

En la Figura V.11 se muestra la función conveniencia, la cual alcanza un valor máximo de 64.46%.

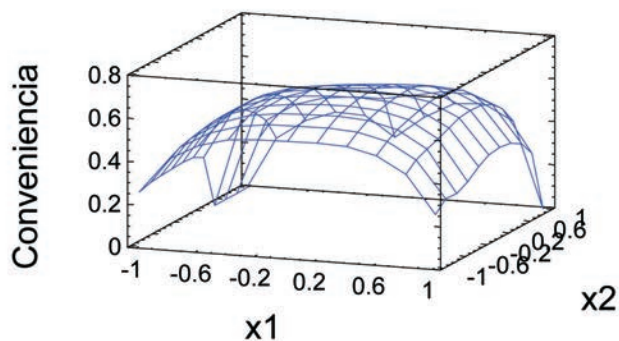
Con el propósito de mejorar este valor de la función conveniencia se realizó una nueva optimización múltiple, considerando solamente las siguientes respuestas: rendimiento y pureza de las fracciones amilácea y proteica. Este procedimiento de búsqueda del óptimo lo designaremos como criterio de optimización 2. En esta instancia se buscó maximizar el rendimiento de la fracción amilácea y proteica y el contenido de proteína de esta última, minimizando simultáneamente el contenido de proteína en el almidón. Mediante este procedimiento fue posible alcanzar un nuevo valor de conve-

Tabla V.8. Valores para cada una de las respuestas luego de la primera optimización

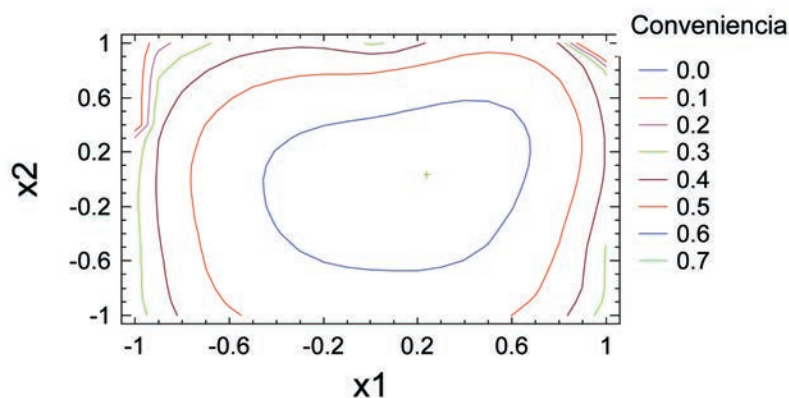
Respuesta	Valores estimados
<i>RA%</i>	43.16
<i>RP%</i>	17.47
<i>RF%</i>	28.06
<i>Proteína en almidón, %</i>	0.55
<i>Proteína en fracción proteica, %</i>	28.99
<i>Proteína en fibra %</i>	8.85
<i>Cont. de sólidos en aguas de remojo, %</i>	1.94
<i>Cont. de sólidos en aguas de lavado, %</i>	9.26
<i>Conveniencia óptima</i>	0.65
<i>Condiciones óptimas de maceración 52.4 °C y 0.057 % (p/v) de SO₂</i>	

niencia considerablemente mayor que el anterior, el que resultó ser 82.5%, tal como se muestra en la Figura V.12.

La Tabla V.9 muestra la combinación de las variables experimentales que permitió definir las condiciones óptimas de humectación durante la molienda húmeda, calculadas según el criterio 2 de búsqueda del óptimo. Estas condiciones corresponden a una temperatura de maceración de 51.8°C, y una



(a)



(b)

Figura V.11. Superficie de respuesta (a) y contornos de la función conveniencia (b) según el criterio de optimización 1.

concentración de ácido sulfuroso equivalente a 0.039%, p/v. Comparando los criterios de optimización 1 y 2, puede concluirse que si bien este último es menos restrictivo, ya que se descartaron algunas de las respuestas establecidas en el criterio 1, el óptimo se localiza en una región experimental que no difiere demasiado del encontrado según el criterio 1. Asimismo los valores de las variables de respuesta estimados según el criterio 2, no difieren demasiado de los obtenidos por el procedimiento indicado como criterio 1. En la Figura V.13. pueden apreciarse el contorno para cada una de las respuestas optimizadas.

Tabla V.9. Rendimiento y pureza de las fracciones de la molienda según el criterio de optimización 2

Respuesta	Valores estimados
RA%	45.54
RP%	17.06
RF%	-----
Proteína en almidón, %	0.71
Proteína en fracción proteica, %	29.17
Proteína en fibra %	-----
Cont. de sólidos en aguas de remojo, %	-----
Cont. de sólidos en aguas de lavado, %	-----
Conveniencia óptima	0.825
Condiciones óptimas 51.8 °C y 0.039 % (p/v) de SO ₂	

Podemos comparar ahora los rendimientos de almidón y proteína estimados según los criterios previamente descriptos. Vemos que el rendimiento de almidón se ve ligeramente incrementado cuando la búsqueda de la función conveniencia se ve acotada a maximizar solamente los rendimientos de las fracciones amilácea y proteica. En cuanto al rendimiento en proteína, no se observan diferencias importantes a partir de los criterios 1 y 2. Sin embargo, el criterio 2 arrojó una caída en la pureza de la fracción amilácea, aumentando el contenido proteico a 0.71%, en comparación con el correspondiente al criterio 2 que fue 0.55%. Cabe destacar que de los métodos de optimiza-

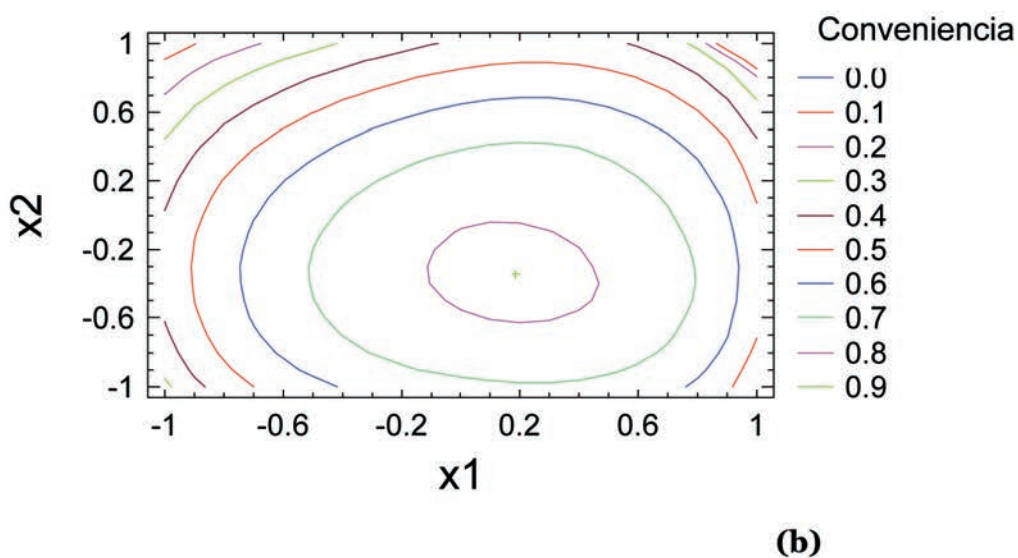
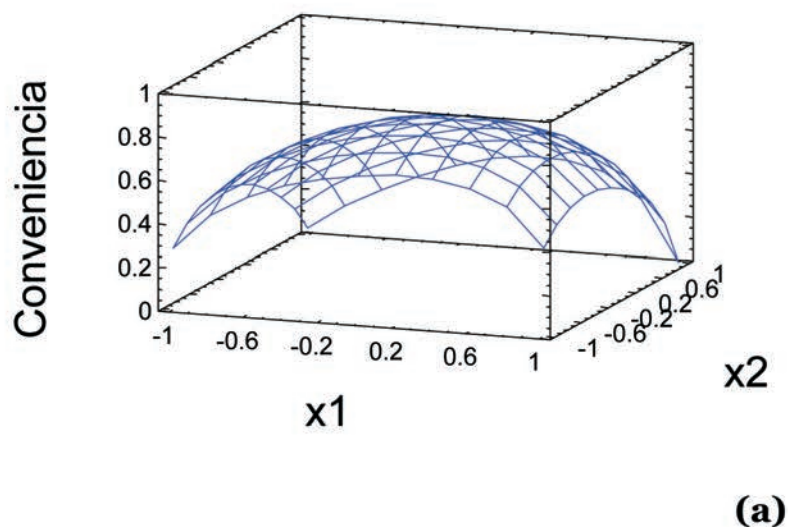


Figura V.12. Superficie de respuesta (a) y contornos de la función conveniencia (b) según criterio de optimización 2

ción hasta aquí ensayados, el máximo rendimiento de almidón correspondió a la técnica de optimización individual de respuesta descrita en la sección anterior, con un valor de 49.8%.

En cuanto al grado de pureza de la fracción amilácea que arroja el criterio

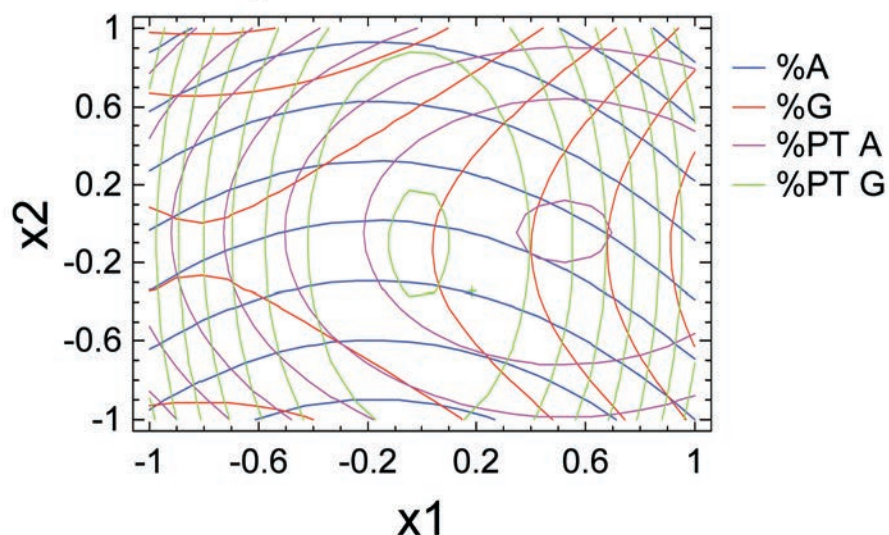


Figura V.13. Contorno de las respuestas múltiples optimizadas

2, podemos decir que el mismo se encuentra dentro de los valores usualmente encontrados por otros investigadores durante la molienda húmeda de cereales. En la Tabla V.10 se resumen algunos de los valores publicados en la bibliografía con respecto al contenido proteico en almidón nativo de maíz, sorgo y trigo. La falta de información bibliográfica en lo referente al contenido proteico en almidón de amaranto, como así también a los valores recomendados, no nos permite concluir de manera definitiva acerca del método de separación aquí empleado.

Con el fin de contar con algún grado de certificación de los resultados obtenidos sobre la búsqueda de condiciones óptimas de molienda húmeda aquí empleado, se procedió según se detalla seguidamente. Para las condiciones de molienda que arrojó el criterio 2 de búsqueda del óptimo, es decir temperatura de maceración de 51.8°C y solución de ácido sulfuroso 0.039% (p/v), se realizó una molienda húmeda de amaranto según el procedimiento experimental ya descrito. Para estas condiciones sólo se determinaron los rendimientos de almidón y de proteína, como así también la pureza de ambas fracciones. Los resultados se muestran en la Tabla V.11., los cuales permiten corroborar aquellos resultantes del criterio estadístico utilizado.

Análisis de las correlaciones entre los atributos de la molienda húmeda.

Tabla V.10. *Contenido proteico (%) de almidones obtenidos por molienda húmeda de diferentes granos*

Grano	Temperatura (°C)	Concentración de SO ₂ (p/v,%)	Contenido de proteína (%)	Referencia
Maíz	52	0.25	0.7	(Haros y col., 2003)
Sorgo	50	0.1	0.60	(Wang y col., 2000)
		0.2	0.58	
		0.3	0.65	
Trigo	38	0.3	0.42	(Wang y Chung, 2002)
Amaranto	51.8	0.01	0.71	este trabajo

Tabla V.11. *Rendimientos y calidad de las fracciones amilácea y proteica bajo condiciones óptimas de remojo del grano*

Respuesta	Valores experimentales
%A	45.2 ± 1.3013
%P	16.5 ± 1.475
%PA	0.73 ± 0.0315
%PG	29.01 ± 1.26

La interrelación entre los distintos atributos de la molienda húmeda se obtuvo a partir de los coeficientes de correlación (r) de la matriz de Pearson Producto- Momento (Snedecor y Cochran, 1980). Estos coeficientes en conjunción con el valor de probabilidad para la correlación (p ó p-value), se obtuvieron mediante el programa Statgraphics ® (Statistical graphics Cor-

poration, U.S.A.); las correlaciones toman valores entre -1 y +1.

Una correlación positiva sugiere que dos efectos varían en una misma

Tabla V.12. Valores de recuperación de almidón (RECA%) y de proteína(RECP%) en condiciones variables de procesamiento

Nº experimento	RECA %	RECP %
1	66.85	82.14
2	57.40	102.98
3	47.53	67.26
4	67.67	92.86
5	51.51	78.57
6	58.22	104.17
7	60.68	98.21
8	61.92	94.64
9	60.27	98.81
10	55.62	118.45
11	47.26	112.5

dirección, en tanto que una correlación negativa indica la variación en sentido opuesto de dos variables. Los valores de p inferiores a 0.05 indican una correlación estadísticamente significativa entre las variables para un intervalo de confianza de 95%. Las variables estadísticamente independientes tienen un coeficiente de correlación igual a cero. A efectos de este análisis se

emplearon además los datos correspondientes a la recuperación del almidón y de la proteína, dado que permite estimar con más precisión la eficiencia del proceso de molienda. En la Tabla V.12. se observan los valores obtenidos para cada condición experimental. El análisis de correlación arrojó los resultados que se muestran en la Tabla V.13.

Tabla V.13. Matriz de correlación entre los atributos de la molienda

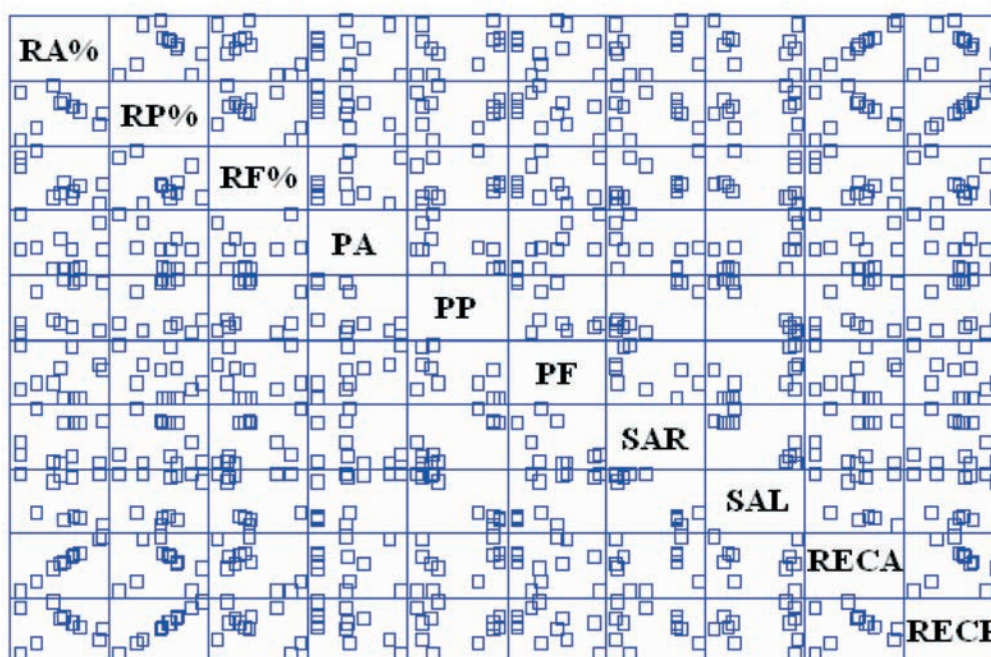
	A	F	G	PA	PF	PP	SAM	SAP	RECA	RECP
A	1	-0.7405	0.0324	-0.1707	-0.0626	0.36	0.0714	-0.377	1	0.0324
F	-0.7405	1	-0.4498	0.2248	0.011	0.0987	0.4666	-0.1364	-0.7405	-0.4498
G	0.0324	-0.4498	1	-0.6943	-0.4967	-0.0588	-0.1572	0.0411	0.0324	1
PA	-0.1707	0.2248	-0.6943	1	0.7959	-0.6029	-0.4810	0.6005	-0.1707	-0.6943
PF	-0.0626	0.0110	-0.4967	0.7959	1	-0.6287	-0.6017	0.5983	-0.0626	-0.4967
PP	0.36	0.0987	-0.0588	-0.6029	-0.6287	1	0.8701	-0.9791	0.36	-0.0588
SAM	0.0714	0.4666	-0.1572	-0.4810	-0.6017	0.8701	1	-0.9133	0.0714	-0.1572
SAP	-0.3770	-0.1364	0.0411	0.6005	0.5983	-0.9791	-0.9133	1	-0.3770	0.0411
RECA	1	-0.7405	0.0324	-0.1707	-0.0626	0.36	0.0714	-0.377	1	0.0324
RECP	0.0324	-0.4498	1	-0.6943	-0.4967	-0.0588	-0.1572	0.0411	0.0324	1

A: almidón, F: fibra, G: proteína, PA: proteína en almidón, PP: proteína en fracción proteica, SAM: sólidos en agua de maceración, SAP: sólidos en agua de lavado, RECA: recuperación de almidón, RECP: recuperación de fracción proteica

Las correlaciones entre los datos se ven graficados para una mejor visua-

lización en la Figura V.14. En la misma se puede observar que cuando la correlación no es significativa los datos experimentales aparecen dispersos en forma de nube en la celda correspondiente a las variables analizadas. Además, se puede visualizar si la correlación es positiva o negativa de acuerdo con la pendiente mostrada.

Figura V.14 Matriz de dispersiones de los atributos de la molienda



RA: almidón, RF: fibra, RP: proteína, PA: proteína en almidón, PP: proteína en fracción proteica, PF: proteína en fibra, SAR: sólidos en agua de maceración, SAL: sólidos en agua de lavado, RECA: recuperación de almidón, RECP: recuperación de fracción proteica

Puede observarse que el rendimiento de almidón se correlacionó significativamente ($P < 0.05$) con el rendimiento de fibra ($r = -0.74$), no obstante lo cual la correlación con el rendimiento de fracción proteica no resultó significativa. La correlación negativa observada significa que la cantidad de almidón recuperado aumenta a medida que la separación de la fracción rica en fibra disminuye.

El rendimiento de la fracción proteica se correlacionó negativamente ($P > 0.05$) con el contenido de proteína en la fracción amilácea y en la fibra, siendo los coeficientes de correlación -0.64 y -0.67 respectivamente. Estos valores son indicadores de la importancia de la separación de la proteína a partir de la fibra.

Cabe señalar que en otros cereales donde la obtención del almidón se realiza por molienda húmeda, se ha estudiado la influencia del tamizado del homogenato, habiéndose determinado que existe una importante retención de las proteínas en la fibra durante el proceso de filtración previo al centrifugado (van der Borght y col., 2005). Consecuentemente, existiría una menor cantidad de proteína a ser separada durante la centrifugación que la sucede en el proceso. Por tanto, estos datos evidenciarían que una separación óptima de la proteína a partir de la fibra permitiría un mayor rendimiento de fracción proteica con mayor contenido proteico.

Los sólidos de remojado se correlacionaron con el contenido de proteína de las fracciones, siendo el coeficiente de correlación de -0.88 para la fracción proteica, -0.67 para el almidón y -0.63 para la fibra. Estos resultados sugieren que a medida que mayor cantidad de proteína se solubiliza en el agua de remojado, consecuentemente mermando de la estructura del grano, menos proteína se recupera en la fracción proteica y menos proteína contiene el almidón aislado. Correlaciones similares se hallaron entre los sólidos del agua de lavado y el contenido proteico de los subproductos de la molienda.

Análisis de componentes principales.

Este tipo de análisis tiene sentido dado que se observaron correlaciones significativas entre algunos de los atributos de la molienda. Sumado a esto, el presente análisis posee la ventaja de permitir la simplificación en la interpretación de respuestas obtenidas sin la pérdida de información relevante, dado que es posible que sólo algunas de ellas sean capaces de explicar gran parte de la variabilidad total observada.

El análisis de componentes principales puede encuadrarse dentro del conjunto de técnicas multivariantes conocidas como métodos factoriales. El propósito es sintetizar un gran conjunto de datos en base a la correlación entre los mismos, lo cual permite establecer estructuras de interdependencia entre variables cuantitativas para crear unas nuevas variables, no correlacionadas entre sí, que son función lineal de las variables del conjunto original. Esta reducción de la dimensión de un conjunto de variables resulta conveniente para mejorar la interpretación de los datos. Las nuevas variables, las componentes principales, determinan lo esencial de las variables originales, son una combinación lineal de ellas y tienen además las siguientes propiedades:

1. son ortogonales (cada componente representa una dirección del espacio de las variables originales)
2. no existe correlación entre los componentes principales
3. la primera componente es la que más varianza contiene y la j -ésima tiene más varianza que la $j-1$ ésima.

123

La selección de las componentes se realiza de tal forma que el primer componente explique la mayor proporción posible de la variabilidad original, el segundo componente debe explicar la máxima variabilidad posible no explicada por el primero y así sucesivamente. Del total de componentes se seleccionan aquellos que expliquen el porcentaje de variabilidad que se considere suficiente, a éstos se los denomina componentes principales (CP). Se seleccionan como CP aquellos cuyos autovalores resulten mayores a uno. Este análisis se realiza mediante el paquete estadístico Statgraphics ® en base a la matriz de covarianza ó correlación. El programa proporciona:

- los autovalores correspondientes a cada componente
- el porcentaje de la varianza que explica cada uno de los CP seleccionados (proporción)

- el porcentaje acumulado (proporción acumulada)

- la matriz factorial cuyos elementos representan los coeficientes factoriales de las variables (las correlaciones entre las variables y los CP), es decir los coeficientes del polinomio lineal que expresa cada CP en función de las variables estandarizadas que se calculan restando el valor medio a la variable y dividiendo esta diferencia por la desviación estándar.

Análisis de los componentes principales (CP) para los atributos de la molienda húmeda.

Los resultados del análisis de CP para los atributos de la molienda húmeda obtenidos mediante la matriz de covarianza se muestran en la Tabla V.14.

En la misma se muestran resaltados los coeficientes que corresponden a los atributos significativos para cada factor con un 95% de confianza. Dado la correlación lineal existente entre el rendimiento y la recuperación de almidón se empleó la variable “recuperación de almidón” (RECA) a efectos del análisis

De igual manera se procedió con la proteína, la que se indica como RECP. Puede observarse que tres factores derivados de la transformación ortogonal de la matriz, explican el 95% de la variabilidad de los datos originales de acuerdo a sus autovalores (factor 1 : 3.97%; factor 2: 2.18%; factor 3: 1.46%). En la Figura V.15 se visualizan más claramente las variables asociadas a cada uno de los componentes principales. El factor 1, relacionado con la pérdida de sólidos, fue afectado por PG y la pérdida de sólidos en agua (SAR y SAL).

Esto podría explicar que la solubilización de proteína que ocurre durante la maceración por acción de los protones causa una merma de la fracción proteica. Consecuentemente se genera un aumento de los sólidos extraíbles en aguas de remojo y lavado. Esto se basa en la correlación negativa obser-

Tabla V.14. Coeficientes de la matriz factorial

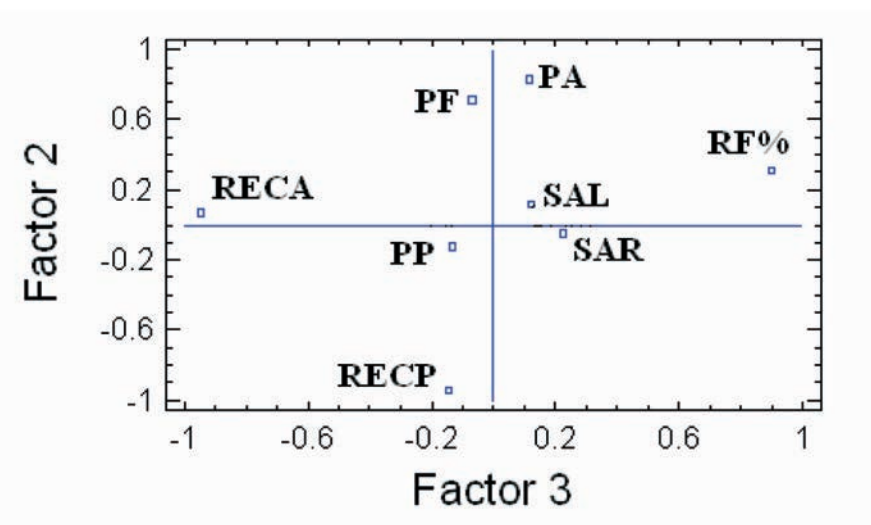
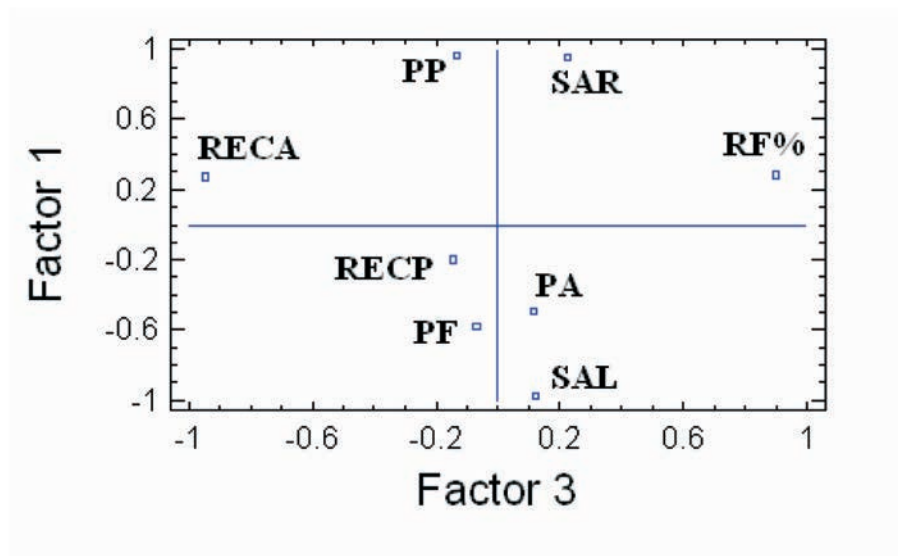
	Factor 1	Factor 2	Factor 3
<i>Autovalor</i>	3.97	2.18	1.46
<i>Porcentaje de varianza</i>	49.67	27.26	18.25
<i>Porcentaje acumulado</i>	49.67	76.93	95.19
<i>RF%</i>	0.28	0.30	0.90
<i>PA</i>	-0.49	0.83	0.12
<i>PG</i>	0.96	-0.13	-0.13
<i>PF</i>	-0.58	0.71	-0.07
<i>SAR</i>	0.96	-0.05	0.22
<i>SAL</i>	-0.98	0.12	0.12
<i>RECA</i>	0.28	0.07	-0.95
<i>RECP</i>	-0.20	-0.94	-0.15

Referencias: RF: rendimiento de fibra, PA: proteína en almidón, PG: proteína en fracción proteica, PF: proteína en fibra, SAR: sólidos en agua de maceración, SAL: sólidos en agua de lavado, RECA: recuperación de almidón, RECP: recuperación de fracción proteína

vada entre ambos factores ($r= 0.8701$ y -0.9791).

Cabe señalar que se han incluido en la consideración de los sólidos de agua de lavado, la fracción referida en la bibliografía como “inseparables” o “almidón inseparable”, también denominado “squeegee starch” compuesto de almidón de baja calidad, pentosanos, proteína y fibra entremezcladas (Peeples y Marshall Jr, 1970; Singh y col., 1999; van der Borgh y col., 2005). Esta decisión se basó en el elevado porcentaje de proteína de la misma y

Figura V.15. Gráfico de factor bidimensional en función de los coeficientes de la matriz de covarianza



Referencias: RF: rendimiento de fibra, PA: proteína en almidón, PG: proteína en fracción proteica, PF: proteína en fibra, SAR: sólidos en agua de maceración, SAL: sólidos en agua de lavado, RECA: recuperación de almidón, RECP: recuperación de fracción proteína

las características físicas que impiden el aislamiento de ambas fracciones.

Dado el objetivo de obtener fracciones de elevada pureza, la inclusión de los mismos en la fracciones amilácea o proteica hubiera restado calidad a las mismas.

Haciendo un análisis crítico del método experimental, se estima que dado el elevado contenido de sólidos en el agua de lavado, los mismos podrían ser recuperados bajo condiciones de reciclado, no contempladas en el procedimiento experimental usado.

El factor 2 está asociado con la eficiencia de la separación de la fracción proteica. La misma se ve afectada por el contenido de proteína en la fracción amilácea y en la fibra, así como la recuperación de proteína. Uno de los aspectos de mayor importancia es que la recuperación de proteína se correlacionó en forma significativa ($r=-0.6943$) con el contenido proteico del almidón, lo que evidencia que el aislamiento de almidones de mayor pureza, contribuye también a la obtención de fracción proteica con mayor contenido proteico.

El factor 3 está vinculado con el proceso de ruptura de la matriz nativa, lo que conduce a una eficiente separación del perisperma almidonoso a partir de la cubierta de la semilla, requerido para mejorar las condiciones de obtención de la fracción amilácea. Este factor está correlacionado por la recuperación de almidón y el rendimiento de fibra. Cabe señalar que la correlación hallada entre ambos factores fue significativa y negativa ($r=-0.74$), lo que permitiría explicar que a medida que aumenta la recuperación de almidón, disminuye el rendimiento de fibra, . Esto sería debido a la disgregación de la matriz para permitir la liberación de los gránulos de almidón. Cabe reseñar que en el procedimiento experimental desarrollado, el objetivo de obtener almidón de bajo porcentaje proteico se priorizó al de obtener alto rendimiento; esto se evidencia en los valores de pureza hallados para el mismo (0.7% para el óptimo) en detrimento de los rendimientos relativamente bajos, con valores para la recuperación comprendidos entre 47 y 67%.

Se estudió la influencia de la maceración sobre el rendimiento de las fracciones de la molienda, para lo cual se realizaron ensayos experimentales de acuerdo con un diseño factorial del tipo Box- Behnken que involucra la combinación de tres factores: temperatura de maceración, concentración de ácido sulfuroso y concentración de ácido láctico en el agua de maceración.

Tabla V.15. *Condiciones experimentales para el remojado de granos en soluciones combinadas de ácidos sulfuroso y láctico*

N° de experimento	Temperatura (°C)		Concentración de ácido sulfuroso (p/v %)		Concentración de ácido láctico (v/v %)	
	Experimental	Codificada ^a	Experimental	Codificada ^a	Experimental	Codificada ^a
1	40	-1	0.01	-1	0.0025	0
2	40	-1	0.055	0	0	-1
3	50	0	0.01	-1	0	-1
4	40	-1	0.055	0	0.005	1
5	50	0	0.1	1	0.005	1
6	40	-1	0.1	1	0.0025	0
7	60	1	0.1	1	0.0025	0
8 ^b	50	0	0.055	0	0.0025	0
9	50	0	0.1	1	0	-1
10 ^b	50	0	0.055	0	0.0025	0
11	60	1	0.01	-1	0.0025	0
12 ^b	50	0	0.055	0	0.0025	0
13	60	1	0.055	0	0	-1
14	60	1	0.055	0	0.005	1
15	50	0	0.01	-1	0.005	1

^a Valores de los factores codificados calculados a partir de la ecuación (V.3)

^b Punto central del diseño experimental

En la Tabla V.15 se dan las condiciones de maceración empleadas, los puntos del diseño se expresan en términos de los factores experimentales (temperatura, concentración de ácido sulfuroso y concentración de ácido láctico) así como sus correspondientes valores codificados. El diseño establece tres niveles para cada factor, los niveles de temperatura fueron 40°C, 50°C y 60°C, los de concentración de ácido sulfuroso fueron 0.01, 0.055 y 0.1 p/v % y los de la concentración de ácido láctico fueron 0, 0.0025 y 0.005%, v/v. En este diseño experimental el punto central se registró por triplicado, en tanto que el resto de los puntos se procesaron por duplicado.

Tabla V.16. Respuestas obtenidas para diferentes condiciones experimentales^a

Número de experimento	Rendimiento de almidón (%)	Rendimiento de proteína (%)	Rendimiento de fibra (%)	Sólidos en agua de remojado (%)	Sólidos en agua de procesado (%)
1	31.44	17.902	30.10	0.98	12.43
2	34.28	14.20	25.82	1.20	12.89
3	33.80	15.45	22.02	1.90	16.69
4	32.43	12.72	24.60	1.37	9.60
5	34.14	15.07	17.88	1.86	12.72
6	31.39	13.89	25.22	0.98	11.37
7	32.71	16.31	24.16	1.40	9.91
8 ^b	37.24	11.20	21.06	1.67	13.09
9	32.84	10.13	19.94	2.41	11.55
10 ^b	37.24	11.24	18.34	1.81	12.67
11	30.24	16.08	26.38	1.00	12.59
12 ^b	37.24	11.99	19.70	1.88	12.23
13	33.69	12.60	22.44	1.50	11.02
14	32.86	16.12	24.02	1.26	10.11
15	30.29	13.98	26.79	2.18	11.38

^a Los valores corresponden al promedio de dos réplicas

^b Punto central del diseño experimental

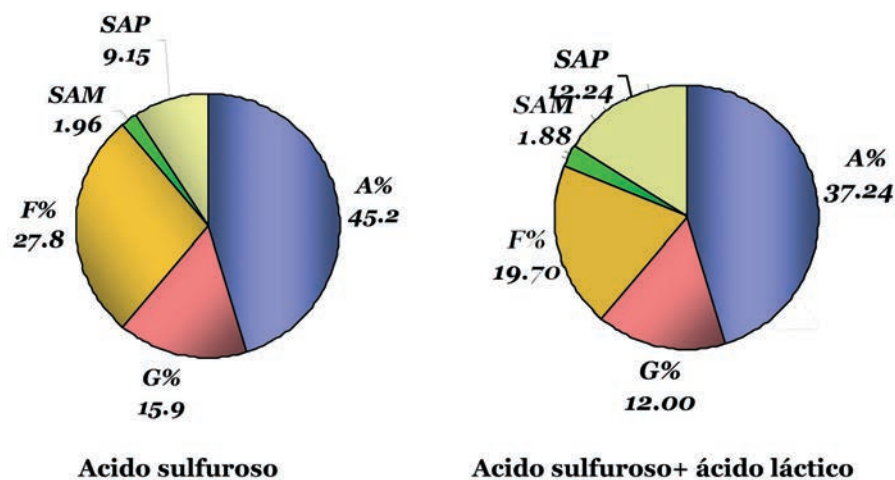
Las respuestas registradas, fueron similares a las empleadas en los experimentos previamente descriptos: rendimiento de almidón, proteína y fibra y además contenido de sólidos en aguas de maceración y de lavado. En la Tabla V.16. se observan los valores para cada una de las respuestas obtenidas.

Si se comparan en conjunto los datos obtenidos en esta serie de experimentos con los obtenidos para la molienda con soluciones de ácido sulfuroso, puede observarse que el rendimiento de almidón, proteína y fibra son inferiores, en tanto que la pérdida de sólidos es algo superior.

Se compararon los rendimientos obtenidos en las dos series de experimentos, así como de la pérdida de sólidos en aguas de maceración y lavado para los puntos óptimos de cada uno de los diseños.

Los resultados se muestran en forma gráfica en la Figura V. 16, donde puede apreciarse, en forma porcentual, que distribución de los rendimien-

FIGURA V.16. Rendimientos y pérdida de sólidos resultantes de la molienda húmeda en ácido sulfuroso solo y combinado con ácido láctico



Referencias: A: rendimiento de almidón, G: rendimiento de fracción proteica, F: rendimiento de fibra, SAM: sólidos en agua de maceración, SAP: sólidos en agua de lavado

tos de almidón, proteína y fibra disminuyeron al agregarse ácido láctico, el que además provocó un aumento significativo en la pérdida de sólidos en el agua de lavado. La diferencia en la pérdida de sólidos durante la maceración no resultó significativamente diferente.

En la Figura V.17 puede observarse que la diferencia en el rendimiento de almidón hallada entre las series de experimentos resultó estadísticamente significativa con un 95% de confianza. Este análisis motivó que no se desarrollaran los estudios de calidad de las fracciones en términos de su porcentaje de proteína en vistas de la merma observada. Esto nos permite concluir que a pesar de que el ácido láctico mejora sensiblemente la hidratación del grano tal como lo observado en los ensayos de hidratación descritos en secciones previas, no contribuyó de manera positiva a la separación del almidón a partir del grano. También incrementó sensiblemente el contenido de sólidos en el agua de lavado.

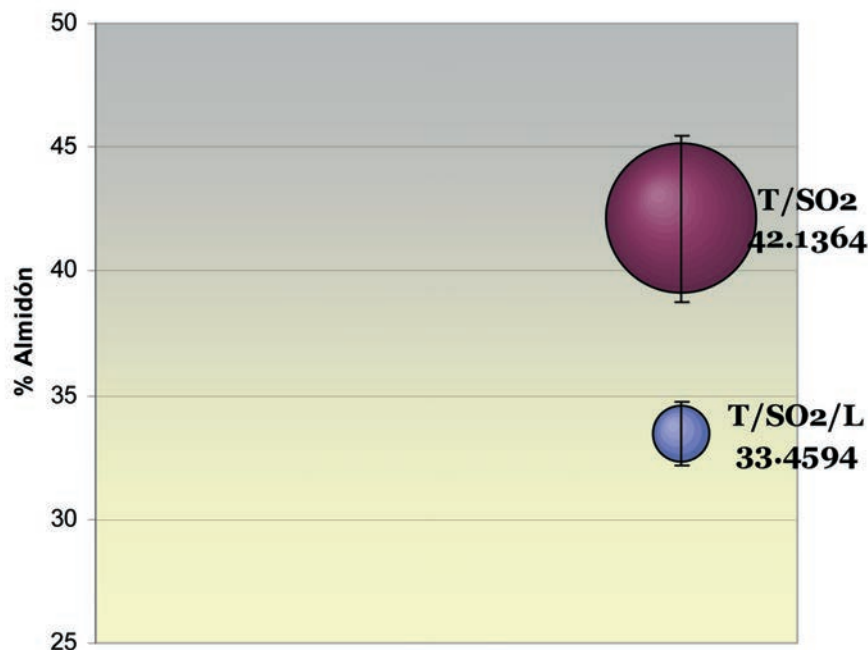


FIGURA V.17. Comparación entre las medias obtenidas para el rendimiento de almidón resultantes de la molienda húmeda en ácido sulfuroso solo (T/SO₂) y combinado con ácido láctico(T/SO₂/L)

Conclusiones.

Los efectos de la temperatura y de la concentración de ácido sulfuroso sobre los rendimientos de los subproductos y la calidad del almidón aislado fueron adecuadamente explicados mediante un modelo de segundo orden asociado a un diseño experimental.

Se halló que:

- La concentración de la solución de ácido sulfuroso (efecto lineal) afectó los rendimientos de todas las fracciones

- El efecto cuadrático de la concentración de ácido sulfuroso resultó significativa para todas las respuestas, con excepción del rendimiento de almidón y los sólidos en agua de lavado.

- El efecto cuadrático de la temperatura fue significativo para todas las respuestas estudiadas.

- La pérdida de sólidos varía con la temperatura, siendo mínima a valores intermedios de temperatura (40-60° C) para todas las concentraciones de SO₂ estudiadas.

A partir de las correlaciones entre los atributos de la molienda húmeda se concluyó que:

- La recuperación de almidón se incrementa a medida que disminuye el rendimiento de fibra

- La separación óptima de la proteína a partir de la fibra implica un mayor rendimiento de fracción proteica y contenido proteico del mismo

- A medida que mayor porcentaje de proteína es solubilizada en el agua de remojo, mermando de la estructura del grano, menor porcentaje de la

misma se recupera en las fracciones proteica y almidonosa

El análisis de componentes principales permitió identificar tres grupos de variables que explican más del 95% de la varianza total:

- Factor 1 -asociado a la pérdida de sólidos
- Factor 2 - relacionado con la separación y distribución de la proteína
- Factor 3- vinculado con la eficiencia del proceso de ruptura de la matriz nativa del grano
- Este análisis permitió identificar causas que contribuyeron a la distribución de las fracciones obtenidas y concluir acerca de las mejoras posibles al método empleado.

Los criterios para optimizar las condiciones de remojado se fijaron de forma que permitiesen un máximo rendimiento de almidón y fracción proteica, minimizando el contenido proteico en fibra y almidón y maximizando el porcentaje proteico de la fracción proteica en forma simultánea.

· Los requisitos para el remojado óptimo se obtuvieron para condiciones operativas de remojado a 53.9° C con soluciones de ácido sulfuroso 0.041%, p/v, durante 97.3 minutos

· El rendimiento de almidón en estas condiciones es del 45.0% con un contenido proteico de 0.60%

· Estos valores permiten una separación satisfactoria de almidón y de fracción proteica a escala laboratorio.

Bibliografía

- AOAC, A.A.o.C.C. (1995) Official Methods of Analysis. Washington, DC: AOAC.
- Avanza, M.V., Puppo, M.C. y Anon, M.C. (2005) Rheological characterization of amaranth protein gels.
- Cordero de los Santos, M.Y., Osuna Castro, J.A., Borodanenko, A. y Paredes Lopez, O. (2005) Physicochemical and functional characterisation of amaranth (*Amaranthus hypochondriacus*) protein isolates obtained by isoelectric precipitation and micellisation.
- Dailey Jr, O.D. (2002) Effect of lactic acid on protein solubilization and starch yield in corn wet- mill steeping: A study of hybrid effects. *Cereal Chemistry* 79(2), 257- 260.
- Derringer, G. y Suich, R. (1980) Simultaneous optimisation of several response variables. *Journal of Quality Technology* (12), 214- 219.
- Du, L. y Jackson, D.S. (1991) Corn wet milling with a commercial enzyme preparation. *Cereal Chemistry* (68), 205- 206.
- Eckhoff, S.R. y Tso, C.C. (1991a) Starch recovery from steeped corn grits as affected by drying temperature and added commercial protease. *Cereal Chemistry* (63), 319- 320.
- Eckhoff, S.R. y Tso, C.C. (1991b) Wet milling of corn using gaseous SO₂ addition before steeping and the effect of lactic acid on steeping. *Cereal Chemistry* (68), 248- 251.
- Haros, C.M. y Suarez, C. (1999) Effect of chemical pretreatments and lactic acid on the rate of water absorption and starch yield in corn wet milling. *Cereal Chemistry* (76), 783- 787.
- Haros, C.M., Tolaba, M. y Suarez, C. (2003) influence of corn drying on its quality for the wet milling process. *Journal of Food Engineering* (60), 177- 184.
- Harrington, E.C. (1965) The desirability function. *Industrial Quality Control* (21), 494- 498.
- Khuri, A.I. y Cornell, J.A. (1987) Response surfaces: designs and analyses. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Lumbdubwong, N. y Seib, P.A. (2000) Rice starch isolation by alkaline protease digestion of wet- milled rice flour. *Journal of Cereal Science* 31, 63- 74.
- Malinski, E., Daniel, J., Zhang, X. y Whistler, R.L. (2003) Isolation of small starch granules and determination of their fat mimic characteristics. *Cereal Chemistry* 80(1), 1- 4.
- Myers, D.J. y Fox, S.R. (1994) Alkali wet-milling characteristics of pearled and unpearled amaranth seed.
- Peeples, M.L. y Marshall Jr, J.T. (1970) Process for obtaining starch from selected grain sorghum fractions. *Journal of Food Science* 35(4), 377-382.
- Perez, E., Bahnassey, Y.A. y Breene, W.M. (1993) A simple laboratory scale method for

isolation of amaranth starch. *Starch* 45(6), 211- 214.

Perez, O.E., Haros, C.M. y Suarez, C. (2001) Corn steeping: influence of time and lactic acid on isolation and thermal properties of starch. *Journal of Food Engineering* 48(3), 251- 256.

Radosavljevic, M., Jane, J. y Johnson, L.A. (1998) Isolation of amaranth starch by diluted alkaline-protease treatment. *Cereal Chemistry* 75, 571- 577.

Roushdi, M., Fahmy, A.A. y Mostafa, M. (1981) Role of lactic acid in corn steeping and its relation with starch isolation. *Starch* (33), 426- 428.

Silva Sanchez, C., Gonzalez Castaneda, J., Leon Rodriguez, A.d. y Barba de la Rosa, A.P. (2004) Functional and rheological properties of amaranth albumins extracted from two Mexican varieties.

Singh, N., Eckhoff, S.R., Du, L., Yang, P., Rausch, K.D., Wang, B., Li, H.B. y Tumbleson, M.E. (1999) Comparison between alkali and conventional corn wet- milling: 100-g procedures. *Cereal Chemistry* 76(1), 96- 99.

Snedecor, G.W. y Cochran, W.G. (1980) *Métodos Estadísticos*. Ed. Cía Editorial Continental.

Spanheimer, J., Freeman, J.E., Heady, R.E. y Headley, V.E. (1972) Air classification of corn grits. I. Softening with enzymes and chemicals. *Cereal Chemistry* (49), 131- 141.

Steinke, J.D. y Johnson, L.A. (1991a) Steeping maize in presence of multiple enzymes I. Static batchwise steeping. *Cereal Chemistry* 68(1), 7-12.

Steinke, J.D. y Johnson, L.A. (1991b) Steeping maize in presence of multiple enzymes II. Continuous countercurrent steeping. *Cereal Chemistry* (68), 12- 17.

Uriyapongson, J. y Rayas Duarte, P. (1994) Comparison of yield and properties of amaranth starches using wet and dry-wet milling processes. *Cereal Chemistry* 71(6), 571-577.

van der Borght, A., Goessert, H., Veraverbeke, W.S. y Delcour, J. (2005) Fractionation of wheat and wheat flour into starch and gluten: overview of the main processes and factors involved *Journal of Cereal Science* (41), 221- 237.

Wang, D. y Chung, D.S. (2002) Study of a small scale laboratory wet milling procedure for wheat. *Cereal Chemistry* 79(1), 115- 119.

Wang, F., Chung, D.S., Seib, P.A. y Kim, M.K. (2000) Optimum steeping process for wet milling of sorghum. *Cereal Chemistry* 77(4), 478- 483.

Wang, L. y Wang, Y.J. (2001) Comparison of protease digestion at neutral pH with alkaline steeping methods for rice starch isolation. *Cereal Chemistry* 78(6), 690- 692.

Watson, S.A., Williams, C.B. y Wakely, R.D. (1951) Laboratory steeping procedures used in a wet milling research program. *Cereal Chemistry* (28), 105- 118.

Williams, J.T. y Brenner, D. (1985) Grain amaranth (*Amaranthus* species). In *Cereals*

and Pseudocereals, pp. 129- 186. Edited by C. Hall. London: Williams, J. T.

Zhao, J. y Whistler, R.L. (1994) Isolation and characterization of starch from amaranth flour. *Cereal Chemistry* 71(4), 392- 393.

Zipf, R.L., Anderson, R.A. y Slotter, R.L. (1950) Wet milling of grain sorghum. *Cereal Chemistry* (27), 467- 473.

Capítulo VI

Caracterización de la fracción amilácea mediante reología dinámica.

Introducción.

Durante la aplicación de tratamientos hidrotérmicos, sea como parte del proceso de molienda o bien cuando un almidón forma parte de una suspensión y es objeto de calentamiento, la dispersión inicial sufre cambios que la transforman en una pasta debido al hinchamiento de los gránulos de almidón y salida de amilosa al espacio intergranular. Este fenómeno responde a la gelatinización del almidón, el cual sufre cambios que se manifiestan en la pérdida de la birrefringencia característica, absorción de agua e hinchamiento de los gránulos con la consiguiente modificación de la forma y tamaño de los mismos (Eliasson y Larsson, 1993).

Algunos métodos han sido desarrollados con el objeto de caracterizar los cambios estructurales a los que se somete el almidón durante la gelatinización, entre los que se hallan la calorimetría diferencial de barrido y la difracción de rayos X (Donovan y col., 1983; Lim y col., 2001). En los últimos años la calorimetría dife-

rencial de barrido se ha transformado en el método de elección para estudiar la pérdida de la cristalinidad durante la gelatinización del almidón, como así también los cambios que pueden producirse en su estructura durante el proceso de envejecimiento de sus geles (Chung y Lim, 2003).

Por otra parte, el calentamiento de suspensiones de almidón provoca además cambios en sus propiedades mecánicas, los cuales pueden ser evaluados mediante ensayos reológicos, sean estacionarios o dinámicos.

En los ensayos estacionarios se suele estudiar ya sea el comportamiento de suspensiones de almidón o de geles, los cuales presentan por lo general características de fluidos pseudoplásticos (Uriyapongson y Rayas Duarte, 1994). Una limitación de este tipo de ensayos es que los mismos sólo permiten caracterizar al sistema en su fase viscosa. A diferencia, la reología dinámica permite obtener información acerca del comportamiento mecánico de suspensiones acuosas de almidón durante el proceso de gelatinización en su conjunto (Barnes y col., 1989). Esta técnica resulta particularmente útil a la hora de evaluar el punto en que se produce la gelatinización, o desde el punto de vista estructural, las condiciones para las cuales el sistema evoluciona desde un fluido viscoso (sol) a sólido elástico (gel) como resultado del proceso de calentamiento.

Es sabido que los geles de almidón obtenidos por gelatinización de las suspensiones revelan una naturaleza viscoelástica cuando se los somete a ensayos de reología dinámica. De acuerdo con la bibliografía los geles de almidón están compuestos por gránulos de almidón hidratados que se encuentran dispuestos en una red continua tridimensional creada por la amilosa disuelta (Carnali y Zhou, 1996). La viscoelasticidad de los mismos depende de la concentración, del tamaño de los gránulos y del grado de entrecruzamiento de la red.

En cuanto a la naturaleza de los ensayos efectuados mediante reología dinámica, existen en la bibliografía diversos criterios para caracterizar el comportamiento reológico del almidón. Algunos investigadores, como Hsu y col (2000), estudiaron la gelatinización de suspensiones de almidón, en tanto que otros analizaron la viscoelasticidad de las pastas de almidón

(Reddy y col., 1994; Evans y Lipps, 1992) o bien la viscoelasticidad de geles (Biliaderis y Zuwistowski, 1990).

En términos generales el objetivo de esta sección es caracterizar el comportamiento reológico de la fracción amilácea resultante de los ensayos de molienda húmeda. De esta manera se busca, no sólo obtener información acerca del comportamiento reológico del almidón de amaranto, cuya característica microgranular lo hace particularmente atractivo, sino también recabar información acerca del posible efecto de las condiciones de la molienda en dicho comportamiento.

Para tal fin la metodología a seguir es la siguiente:

a) determinar mediante un barrido de amplitud a frecuencia constante la región de viscoelasticidad lineal, donde la estructura del sistema estudiado no sufre destrucción alguna y permanece estable

b) analizar el comportamiento viscoelástico del sistema durante ciclos sucesivos de calentamiento/ enfriamiento que provocan la gelatinización/ gelación del almidón de amaranto

c) obtener el espectro mecánico del sistema estudiado previamente gelatinizado mediante un barrido de frecuencia, lo que permite evaluar la naturaleza estructural del sistema en términos de la distribución de tamaños moleculares y del grado de entrecruzamiento entre cadenas

d) comparar las características viscoelásticas del almidón obtenido en condiciones óptimas de maceración con las correspondientes a almidones obtenidos en otras condiciones de molienda.

Materiales y métodos.

Se utilizaron muestras de almidón procedentes de la molienda húmeda a escala laboratorio, correspondientes a granos remojados en soluciones

acuosas de metabisulfito de sodio. Las mismas se suspendieron en agua al 10% (p/v) y se homogenizaron con agitador “vortex” durante 2 minutos. Las suspensiones luego fueron gelatinizadas “in situ” en el reómetro mediante calentamiento controlado entre 25°C y 95°C usando una velocidad de calentamiento lineal de 5 °C/min. Con el objeto de evitar la deshidratación de la muestra, se sellaron los bordes de la misma utilizando aceite siliconado. Este método de sellado ha sido empleado entre otros investigadores, por Rosalina y Bhattacharya (2002), quienes comprobaron la ausencia de desplazamiento al variar la distancia entre platos.

Las propiedades viscoelásticas se determinaron mediante ensayos oscilatorios realizados en un reómetro Paar Physica Rheolab Rheometer, modelo MCR 300 (Anton Paar, Austria) utilizando un sistema de platos planos paralelos, PP 30S de 3 cm de diámetro y 1 mm de distancia entre platos.

Ensayos de barrido de deformación.

Estos ensayos se realizaron con el propósito de determinar la región de viscoelasticidad lineal (RVL). Para ello se emplearon muestras gelatinizadas, sobre las que se realizó un barrido de amplitud entre 0,1% y 20% a frecuencia constante de 1 Hz y a 25°C. Los ensayos se llevaron a cabo por triplicado informándose el promedio obtenido.

Ensayos de barrido de frecuencia.

Estos ensayos se realizaron a 25°C sobre muestras gelatinizadas previamente con una amplitud de deformación fija de 0.05%, variándose la frecuencia angular entre 0.05 y 5 Hz. El espectro mecánico de la muestra que se obtiene mediante este ensayo brinda información acerca de la estructura del sistema la cual resulta útil para determinar si las muestras gelatinizadas gelifican o forman pasta.

Ensayos de barrido de temperatura.

Estos ensayos involucraron ciclos de calentamiento y enfriamiento realizados a frecuencia y amplitud de deformación constantes, siendo la frecuencia de 1 Hz y la deformación de 0.05%. El propósito fue estudiar la gelatinización y la gelificación de las suspensiones acuosas de almidón. El calentamiento se realizó entre 25 y 90°C, seguido de un enfriamiento de 90 a 25°C, ambos a una velocidad constante de 5°C/min.

Métodos estadísticos para comparación entre muestras.

Para evaluar las posibles diferencias en el comportamiento reológico de las muestras, se utilizaron el análisis de varianza (ANOVA) y el test de Duncan a los resultados de los parámetros viscoelásticos obtenidos a partir de los diferentes ensayos de reología dinámica

Modelos para caracterizar geles de almidón.

Al utilizar la reología dinámica para establecer el punto de gelificación de suspensiones de almidón, existen diferentes métodos para identificar dicha transición. Uno de ellos, involucra la identificación del momento en que la señal del sistema que gelifica supera al ruido de base. Sin embargo este método es poco confiable dado que el nivel de ruido depende del valor mínimo de torque del instrumento, el que puede variar entre diferentes reómetros comercialmente disponibles.

Una segunda metodología consta en hallar el punto en que el valor del módulo elástico (G') supera el valor de un umbral. En este caso, el método requiere un conocimiento previo del valor adecuado de la fuerza del gel bajo estudio, requiriendo una multiplicidad de ensayos previos cuando no existan referencias bibliográficas al respecto (Ross- Murphy, 1995).

Un tercer método, conocido como método del entrecruzamiento o “cross-over” permite obtener el punto de gelificación a partir del punto en que la

curva correspondiente al módulo elástico, G' , se entrecruza con la correspondiente a G'' . Como el punto en que $G' = G''$ depende de la frecuencia a la cual sea medido, este valor no es muy preciso. (Tung y Dynes, 1982).

Por último, el punto de gelación puede definirse a través de la $\tan \delta$ la que cuantifica el balance existente entre la pérdida de energía (G'') y la capacidad del material para almacenarla (G'). Cuando la $\tan \delta$ se independiza de la frecuencia se puede detectar el momento en que ocurre la gelación. Este procedimiento, conocido también como método de Winter y Chambon, a pesar de ser altamente confiable, es comparativamente más laborioso dado que para su utilización se necesita contar con mayor número de experimentos debiéndose efectuar el barrido de temperatura a diferentes frecuencias (Gunasekaran y Ak, 2000).

Algunos autores han señalado que no todos los métodos son adecuados para analizar el comportamiento de geles preparados a partir de biopolímeros alimenticios (Egelandsdal y col., 1986; Stading y Hermansson, 1990). Por ejemplo, en el caso de geles débiles, estructuradas como mallas estabilizadas por uniones relativamente laxas, el módulo G' es fuertemente dependiente de la frecuencia. En cambio, en geles fuertes o químicos, donde las uniones covalentes dan lugar a una red entrecruzada, dicho módulo no depende mayormente de la frecuencia, sino que además puede entrecruzarse con G'' . Una forma intermedia entre ambos tipos de geles- débil y fuerte- es el gel físico, en donde existe una dependencia entre G' y G'' , sin entrecruzamiento.

Para evaluar el comportamiento reológico de las suspensiones gelatinizadas de almidón de amaranto en función de la frecuencia, se utilizará en este trabajo una ecuación relativamente simple, a dos parámetros, conocida como ecuación de Ross- Murphy (1995):

$$G' = K f^n \quad (\text{VI.1})$$

la cual suele utilizarse en su forma lineal:

$$\log G' = n \log f + K \quad (\text{VI.2})$$

donde K y n son parámetros a determinar. El parámetro n permite determinar la naturaleza del gel. Según la clasificación dada por algunos autores (Kokini & Plutchok, 1987; Lopes da Silva et al., 1993), cuando $n=0$ y por lo tanto independiente de la frecuencia, el gel se puede caracterizar como fuerte, en tanto que para valores de $n \approx 0.4$, el sistema puede considerarse como una pasta. Este criterio es el que se empleará a continuación para la caracterización del sistema bajo estudio.

Resultados y discusión.

En una primera etapa se describirá y analizará el comportamiento reológico del almidón de amaranto obtenido en las condiciones óptimas de molienda, fijadas en el capítulo precedente.

Los datos que resulten de este análisis permitirán avanzar en el conocimiento de las propiedades mecánicas de dicho material, permitiendo su comparación con almidón proveniente de otras fuentes botánicas.

143

Caracterización reológica del de amaranto.

1-Determinación de la región de viscoelasticidad lineal (RVL).

Se realizó el barrido de amplitud (γ) entre 0,1% y 20% a 25°C manteniendo la frecuencia en un valor constante de 1 Hz. En este ensayo la estabilidad de la estructura de la muestra se evalúa incrementando la deformación. Este tipo de ensayo se utiliza con frecuencia para determinar el límite de la región donde la muestra exhibe un comportamiento viscoelástico lineal.

En la Figura VI.1. s representa el módulo complejo, G^* , en función de γ donde puede apreciarse que el comportamiento lineal se extiende hasta un valor de γ de 5% aproximadamente, lo cual evidencia que el sistema tolera

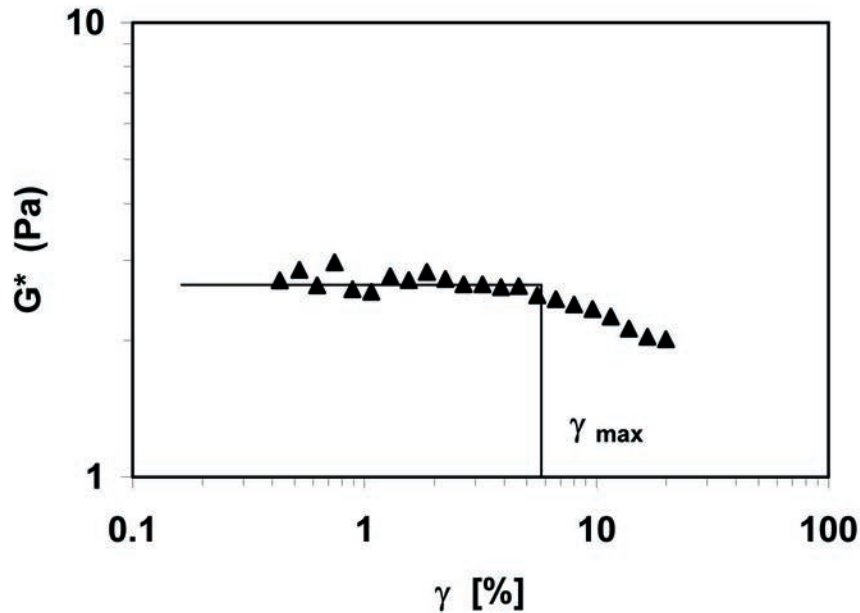


Figura VI.1. Límite de la región de viscoelasticidad lineal para el sistema de almidón de amaranto-agua (10%, p/v) a 25°C

este valor máximo de deformación sin sufrir cambios apreciables en su estructura. Puede observarse además, que para amplitudes mayores el valor del módulo complejo decae, lo cual se debe a la pérdida de estructura. Dicho valor límite de deformación cae en el rango de valores de otros investigadores operando con suspensiones acuosas de almidones de diversos orígenes, con valores comprendidos entre 6 y 10% (Navarro y col., 1997; Rosalina y Bhattacharya, 2002; Sopade y col., 2004).

Para valores de deformación superiores al 5%, las condiciones de deformación impuestas pierden su carácter no destructivo y esto afecta principalmente la componente elástica (G') que decrece más rápidamente que la componente viscosa (G''), tal como puede apreciarse en la Figura VI.2. Es importante señalar que la región de viscoelasticidad lineal permite diferenciar entre una estructura tipo gel y red entrecruzada. En esta última el rango de viscoelasticidad lineal se extiende hasta valores elevados de deformación, por lo general de más de un orden de magnitud que la correspondiente a la estructura de gel (Rosalina y Bhattacharya, 2002), por lo cual puede con-

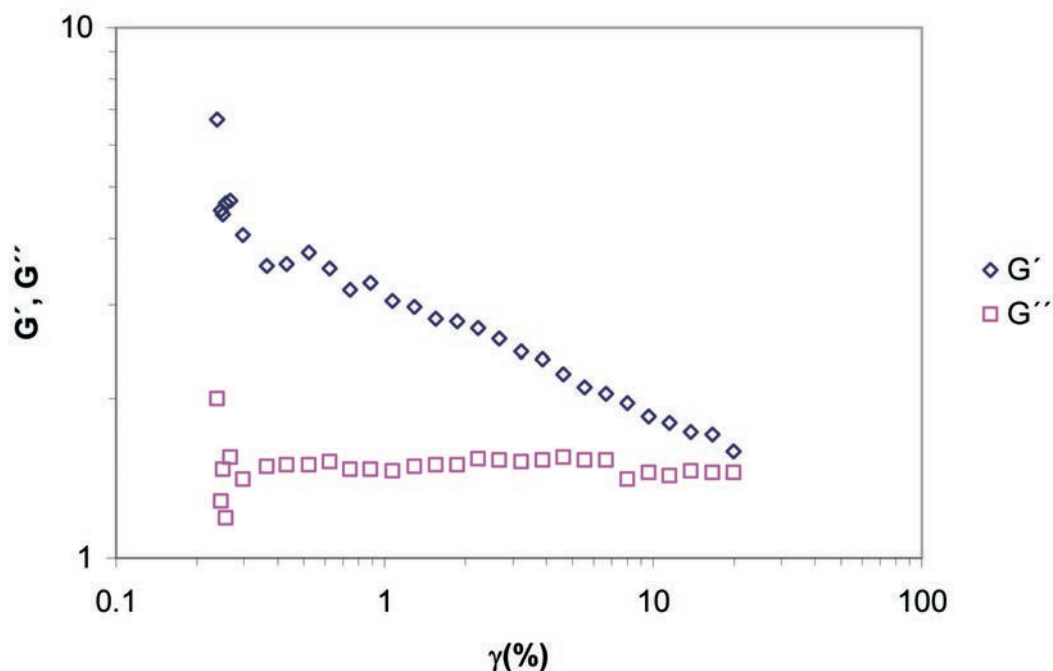


Figura VI.2. Barrido de deformación de geles de almidón de amaranto al 10%

cluirse que el sistema estudiado se comporta como un gel.

2-Barrido de frecuencia para la muestra gelatinizada.

Los ensayos de frecuencia dinámica se realizaron dentro de los límites de la región de viscoelasticidad lineal con el objeto de determinar la dependencia del módulo viscoso y elástico con las variaciones de frecuencia.

En la Figura VI.3. puede observarse que los valores del módulo elástico, G' son superiores a los del módulo viscoso, G'' en todo el rango de frecuencias ensayado. Esta información puede corroborarse si se grafica la función desfase, $\tan \delta$, en función de la frecuencia, ω , tal como se muestra en la Figura VI.4.

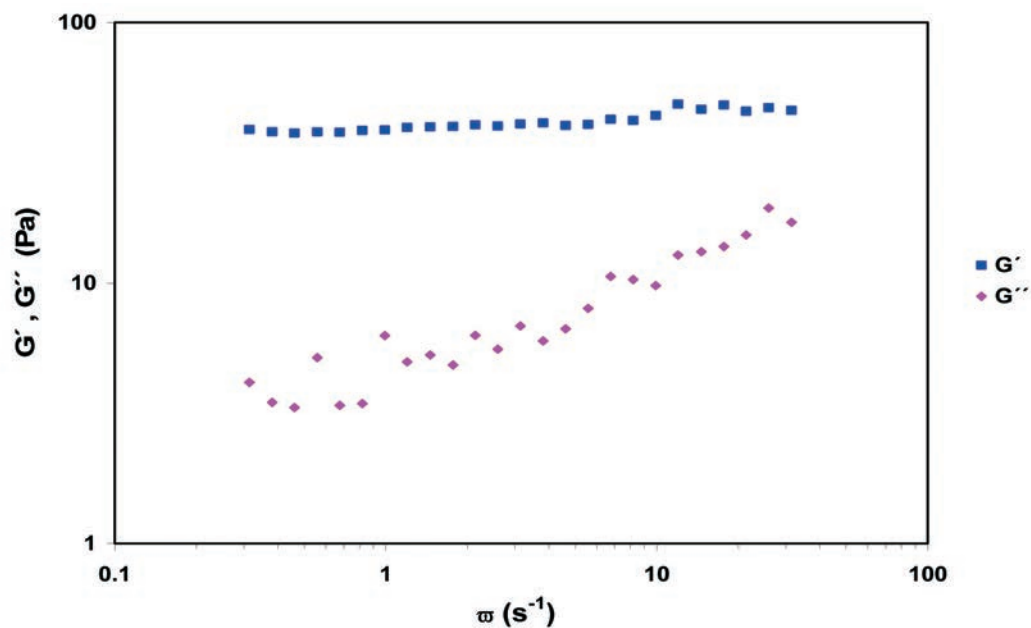


Figura VI.3. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') con la frecuencia angular(ω) para geles de almidón de amaranto preparados al 10%, p/v a 25°C

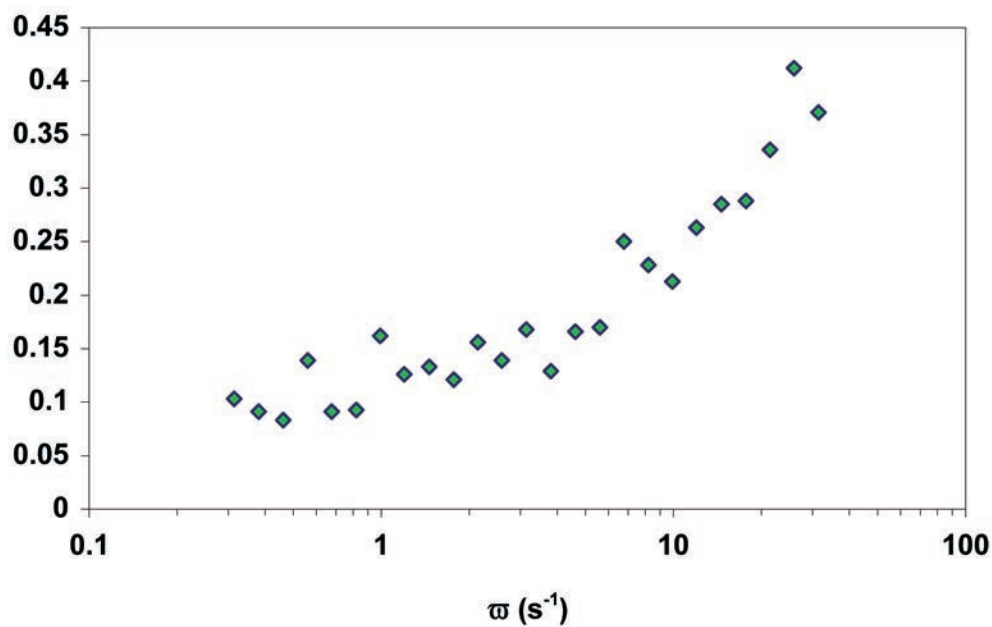


Figura VI.4. Variación de la $\tan \delta$ con la frecuencia, ω , para geles de almidón de amaranto al 10%

Independientemente del método de análisis empleado, a partir de la información recopilada en ambas figuras puede concluirse que en el rango de frecuencias estudiado, el valor del módulo elástico resultó ser prácticamente independientemente de la misma (el valor de la pendiente del orden de 0.05 puede considerarse cercana a cero). Sin embargo, el módulo G'' muestra cierta dependencia con la frecuencia. El valor de la pendiente de la curva de G'' versus ω , obtenida mediante regresión, fue igual a 0.3. A partir de esta información, podemos concluir que el sistema se comporta como un gel débil, ya que el G' resultó prácticamente independiente de la frecuencia, a diferencia de G'' , y con valores menores que G' en todo el rango de frecuencia. Según el criterio establecido por Clark y Ross- Murphy (1987), este comportamiento resulta ser característico de un gel débil.

Determinación de los parámetros de la ecuación de Ross- Murphy.

En este punto nos proponemos aplicar la ecuación de Ross- Murphy, ecuación VI.1 a los valores obtenidos de G' y G'' en función de la frecuencia, con el fin de caracterizar por esta vía la suspensión acuosa de almidón de amaranto tras la gelatinización en las condiciones mencionadas. En primer término se ajustaron los valores experimentales de G' en función de ω a la ecuación VI.2. y se determinaron los valores de los parámetros por regresión lineal. El valor de la constante k fue 39.1, en tanto que el valor de n resultó igual a 0.036, siendo el coeficiente de la correlación 0.85. De acuerdo con la clasificación efectuada por Ross- Murphy (1987), el valor de n encontrado se corresponde con las características de un gel débil. En consecuencia cabría esperar que a pequeñas deformaciones estos geles muestren cierta rigidez, que disminuirá con el incremento de la frecuencia.

En cuanto a la variación de los valores del módulo viscoso, G'' , con la frecuencia, el ajuste de los mismos mediante la ecuación VI.2. arrojó valores de k y de n iguales a 4.15 y 0.36, respectivamente, con un coeficiente de correlación de 0.91. Podemos ver que el valor de n obtenido en este caso se corresponde con la característica de gel con estructura débil según la clasificación

efectuada por Ross- Murphy (Gunasekaran y Ak, 2000).

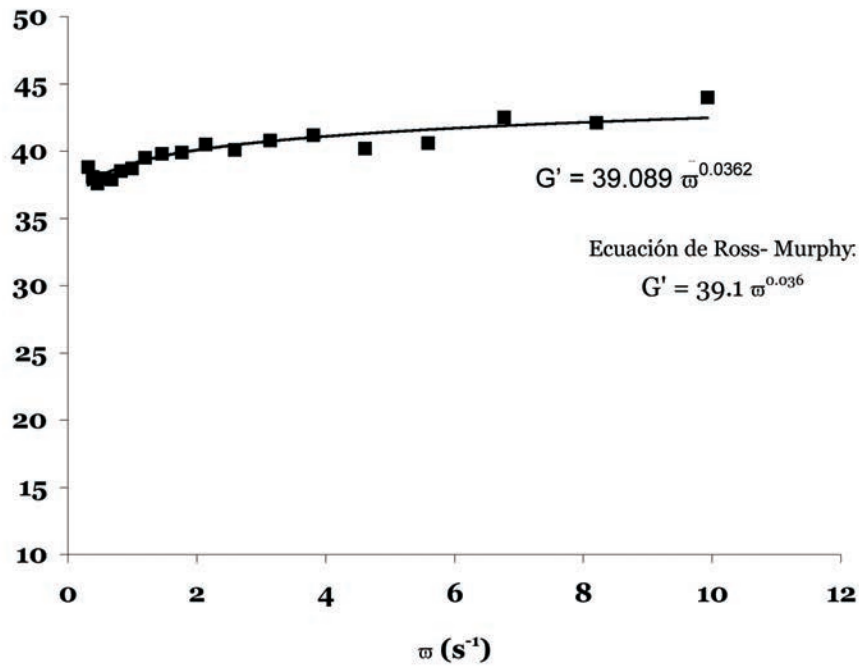


Figura VI.5. Aplicación de la ecuación de Ross- Murphy a la variación del módulo G' con la frecuencia.

En este punto resulta interesante comparar algunos valores del parámetro “n” obtenidos en bibliografía como resultado de aplicar la ecuación de Ross- Murphy a suspensiones acuosas de almidón de diversos orígenes sometidas a gelatinización. En algunos casos, el valor de “n” fue obtenido ya sea a partir del módulo G' como del G'' , tal como se realizó en este trabajo. Los valores mencionados se muestran en la Tabla VI.1, junto con los valores de n correspondientes a almidón de amaranto. Cabe destacar, que en la elección del almidón nativo referenciado en dicha Tabla, se tuvieron en cuenta aquellos de bajo contenidos de amilosa, a los efectos de una más adecuada comparación. Es interesante observar que, tal lo encontrado en este trabajo, el valor de n obtenido a partir del módulo G' para los materiales recopilados, resultó en la mayoría de los casos menor que el correspondiente al calculado a partir del módulo G'' . Se observa también que el valor del parámetro

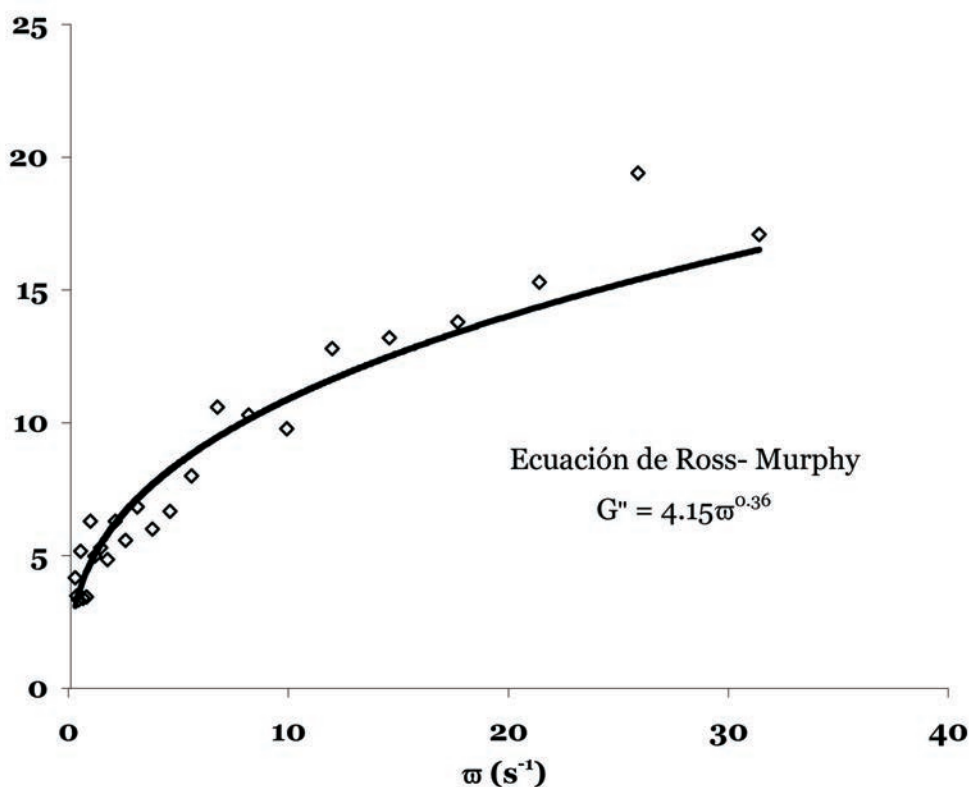


Figura VI.6. Aplicación de la ecuación de Ross- Murphy a la variación del módulo G'' con la frecuencia

149

“n” correspondiente al almidón de amaranto resultó comparable en orden de magnitud al obtenido a partir del módulo G' como del G'' . Como dato curioso, el valor de “n” obtenido a partir de G'' , tanto para el almidón de amaranto como para el de arroz, resultaron ser coincidentes.

Efecto de las condiciones de molienda en las propiedades reológicas de la fracción amilácea

Nos proponemos aquí establecer algún criterio a los fines de poder evaluar la incidencia de las condiciones de molienda en las características reológicas del almidón de amaranto. Para ello se adoptó como criterio la comparación del parámetro “n” obtenido a partir de la ecuación de Ross- Murphy, por la razón de que el cálculo de dicho parámetro es simple y demuestra ser sensible a los cambios de estructura que pueda sufrir el producto bajo estudio.

Tabla VI.1. Valores del parámetro “n” obtenido mediante la ecuación de Ross- Murphy a partir de los módulos G' y G'' y su comparación con almidón nativo procedente de diversos cereales

Producto	n (a partir de G')	n (a partir de G'')	Referencia
Almidón de maíz	0.029	0.18	(Rosalina y Bhattacharya, 2002)
Almidón de maíz waxy	0.4	-----	(Navarro y col., 1997)
Almidón de trigo	0.073	-----	(Yoneya y col., 2003)
Harina de arroz	0.1	0.24	(Kim y Yoo, 2006)
Almidón de arroz	0.37	0.37	(Chun y Choo, 2004)
Almidón de amaranto	0.03	0.36	este trabajo

Tabla VI.2. Valores del parámetro “n” obtenidos a partir de G' y de G'' para diferentes condiciones de molienda

Temperatura (C°)	Concentración de SO $(\frac{\%}{2} p/v)$	n (a partir de G')	n (a partir de G'')
40	0.01	0.30	0.61
40	0.055	0.17	1.03
40	0.1	0.21	1.20
50	0.01	0.1	0.09
50	0.055	0.14	0.36
50	0.1	0.34	0.39
60	0.01	0.19	0.42
60	0.055	0.38	0.57
60	0.1	0.53	0.40

Para ello, se determinaron las curvas reológicas de las suspensiones acuosas de almidón de amaranto y se calcularon los parámetros G' y G'' , los cuales se informan en la Tabla VI.2. Los valores de G' se procesaron según la ecuación de Ross- Murphy y se obtuvieron los valores del parámetro “n” el cual se muestra también en la Tabla VI.2. Para simplicidad del análisis se decidió establecer como criterio de comparación el parámetro “n” obtenido a partir del módulo G' .

Un primer resultado sobre el efecto de las condiciones de molienda (concentración de ácido sulfuroso y temperatura de humectación) se muestra en la Figura VI.7, donde puede verse la influencia de dichas variables sobre el parámetro “n”.

Desde esta gráfica puede observarse que tanto la concentración de ácido sulfuroso como la temperatura tienen un efecto marcado en el valor de “n”.

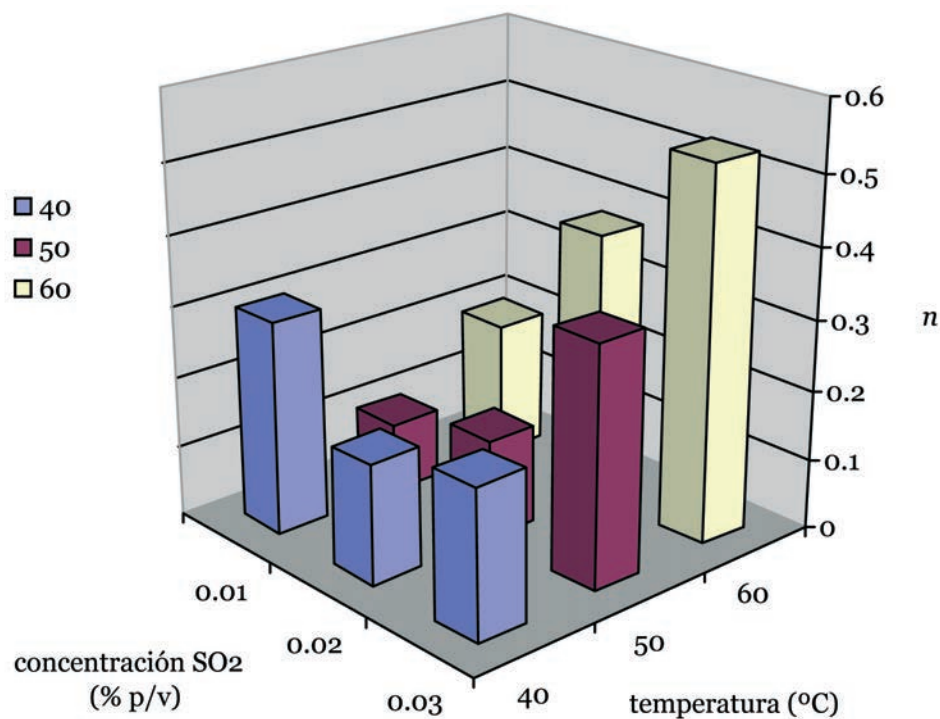


Figura VI.7. Influencia de las condiciones de maceración sobre el parámetro “n” de la ecuación de Ross- Murphy, calculado a partir del módulo G'

En general, el aumento de la temperatura provoca un aumento en el valor de dicho parámetro, algo similar a los que ocurre con el aumento de SO_2 . Para una mejor cuantificación del fenómeno en cuestión se utilizó el método de superficies de respuesta (MSR), según la metodología descrita en el apartado de materiales y métodos. El resultado del mismo se muestra en forma gráfica en la Figura VI.8.

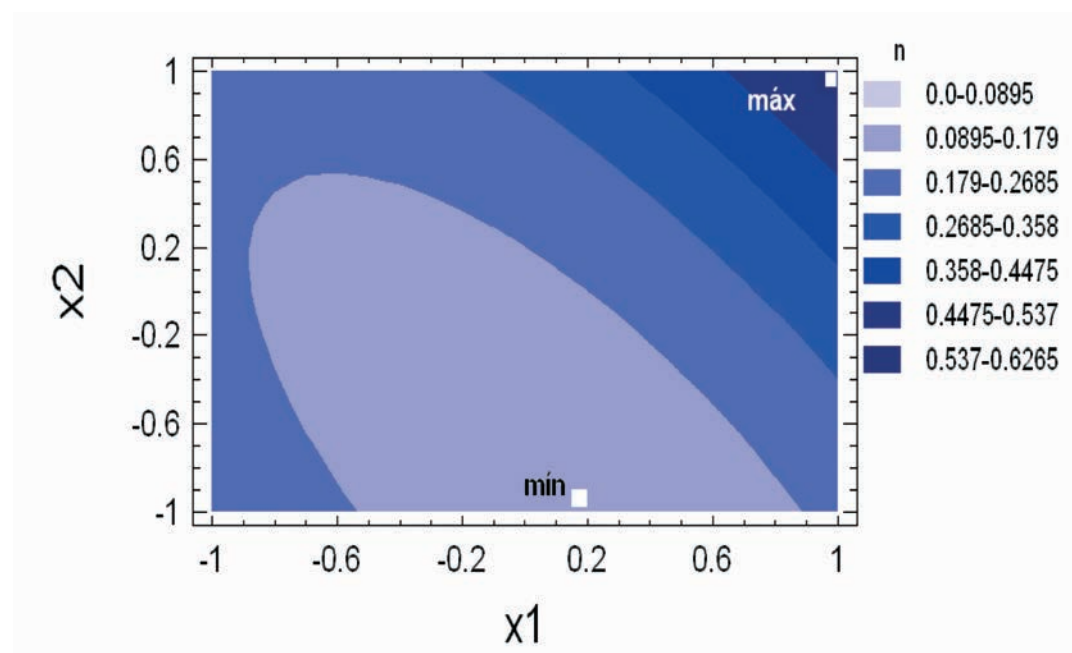


Figura VI.8. Gráfico de contorno del índice “n” correspondiente a G' en función de temperatura (x_1) y concentración de SO_2 (x_2)

Se observa que las condiciones de molienda inciden marcadamente sobre el valor del parámetro “n”, ya que el mismo varía entre 0.09 y 0.53, según las condiciones de maceración utilizadas. En dicha Figura se indica además condiciones de maceración que corresponden al valor máximo (0.57) y mínimo (0.13) del parámetro n. El valor máximo corresponde a una temperatura de maceración de 51.7°C en una solución 0.01% SO_2 , p/v, mientras que el valor mínimo se produciría a 60°C y 0.1% SO_2 , p/v.

Cabe destacar que para las condiciones óptimas de molienda, el almidón obtenido adopta valores de n que permiten clasificarlo como gel débil. Según

lo informado en el capítulo V, el valor óptimo de temperatura fue de 53.9° C para una concentración de SO₂ de 0.04%. En vistas de que las condiciones de molienda arrojaron almidón con diferente grado de pureza en lo que a contenido de proteína concierne, se analizó su correlación con el parámetro n , calculado a partir de los valores de G' de la ecuación de Ross- Murphy. Para ello se empleó una matriz de Pearson Producto- Momento (Snedecor y Cochran, 1980). Los coeficientes y el valor de probabilidad para la correlación (p ó p -value), fueron calculados mediante el programa Statgraphics ® (Statistical graphics Corporation, U.S.A.). Se halló que no existe correlación significativa ($r = -0.2865$, $p = 0.45$) entre el contenido proteico del almidón y el parámetro n .

3- Influencia del ciclo calentamiento- enfriamiento en las características reológicas del almidón de amaranto.

En la Figura VI.9 se grafican los valores de los módulos G' y G'' en función de la temperatura, para los ciclos de calentamiento y enfriamiento. Puede observarse que durante la etapa de calentamiento desde el inicio hasta aproximadamente 60 °C, tanto G' como G'' son prácticamente constantes. Según Eliasson (1986), en esta etapa las moléculas de amilosa se disuelven a partir de los gránulos de almidón hinchados y la suspensión se va transformando en un sol. A mayor temperatura se observa un incremento apreciable de ambos módulos, manteniéndose el valor de G' por encima de G'' a lo largo de todo el ciclo. Los valores máximos de G' y G'' resultaron ser 164 y 37 Pa respectivamente, para una temperatura de 69.7 °C. Durante esta etapa de calentamiento, el fenómeno preponderante es el hinchamiento del gránulo con su consecuente compactación y aumento del volumen del gel.

Por último, en la etapa final del ciclo de calentamiento, los valores de G' y de G'' decrecen a 34 y 16 Pa, respectivamente, lo cual podría deberse a cierta degradación de la estructura del gel. Según Keetels y van Vliett (1994) tal degradación sería el resultado de la relajación intra e intergranular como resultado de la mayor movilidad y energía propiciados por la alta temperatura.

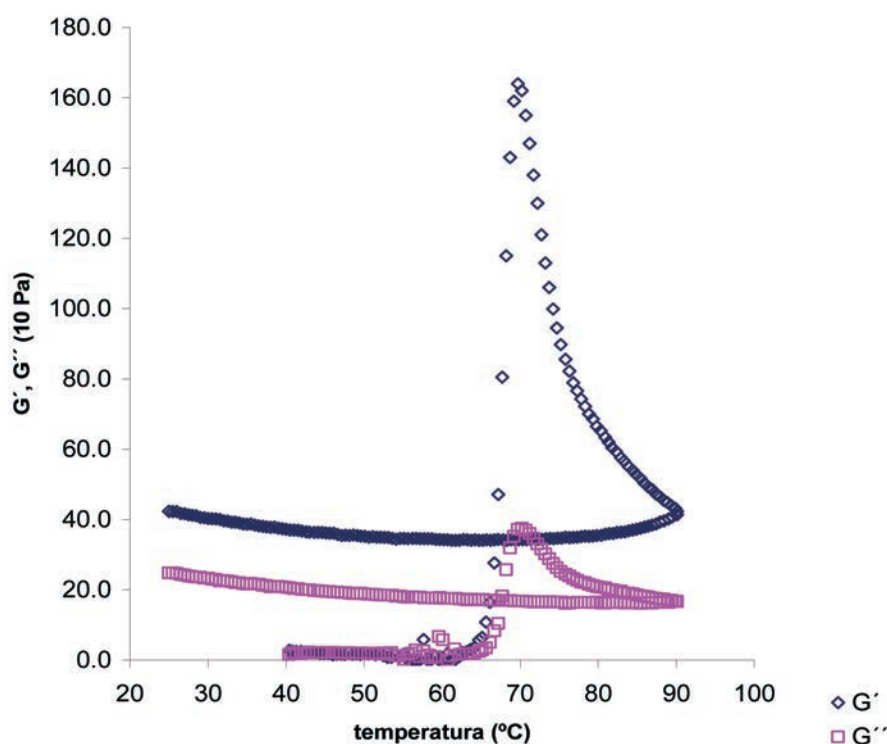


Figura VI.9. Ciclo de calentamiento y enfriamiento para suspensiones acuosas de almidón de amaranto al 10% (p/v) obtenido en condiciones óptimas de maceración

154

Durante la etapa de enfriamiento, se observa que los valores mínimos alcanzados por G' y G'' permanecen prácticamente constantes con valores de 42.3 y 24.8 Pa, respectivamente.

En la Tabla VI.2. pueden observarse los valores de G' hallados al cabo de los ciclos de calentamiento y de enfriamiento para almidones de uso corriente en alimentos. De la misma puede concluirse que el valor alcanzado por el módulo elástico al cabo del calentamiento se mantiene durante el enfriamiento o puede aumentar ligeramente. En ambos casos este comportamiento manifiesta mayor estabilidad del sistema, atribuible a la asociación entre moléculas y agregación de amilosa que ocurren al formarse el gel.

El comportamiento reológico de las suspensiones de almidón sometidas a

Tabla VI.2. Valores de G' al final de las etapas de calentamiento y de enfriamiento en geles de almidón (10%, p/v)

Material	G' (Pa) a 90/95°C	G' (Pa) a 25°C	Referencia
Amaranto	43	42.3	este trabajo
Arroz	49	54	(Tsai y col., 1997)
Arroz (almidón)	5.5	20.2	(Tsai y col., 1997)
Maíz waxy	47	46	(Tsai y col., 1997)
Harina de amaranto	47	58	(Tapia Blacido, 2006) (al 4%)
Almidón de amaranto	3.5	4.8	(Tapia Blacido, 2006)(al 4%)

calentamiento es el resultado de la combinación de las características otorgadas por la fase continua y la fase dispersa conformada por los gránulos. Para la relación almidón- agua empleada en este trabajo, la suspensión puede ser descrita como un empaquetamiento de gránulos de almidón hinchados, los que gobiernan el comportamiento del sistema (Doublier y col., 1987). Esto explica el motivo por el cual la respuesta elástica es la que predomina dentro del comportamiento viscoelástico.

Conclusiones.

A partir de los resultados obtenidos puede concluirse que:

- Sometido a ensayos de deformación, los geles de almidón de amaranto exhibieron un comportamiento viscoelástico lineal para deformaciones inferiores al 5%
- Sobre la base del espectro mecánico obtenido y el análisis mediante el modelo de Ross- Murphy se caracterizó al sistema como un gel de estructura

débil, donde el módulo elástico predomina sobre el módulo viscoso.

· Los resultados obtenidos a partir del barrido de frecuencia demostraron que el valor de los módulos elástico y viscoso, así como el parámetro n son comparables a los obtenidos para otros almidones comestibles, pero exhibe mayor similitud al almidón de arroz. Esto podría deberse a cierta semejanza en la estructura y composición del almidón de amaranto y el aislado del grano de arroz: ambos son de bajo contenido de amilosa y microgranulares.

· Dentro del rango experimental estudiado, la maceración permitió obtener almidón, que al gelatinizar se comportó en forma variable, desde un gel de estructura débil hasta un sistema con características de pasta

· Las condiciones de maceración seleccionadas como óptimas en el capítulo V conducen a la obtención de almidón que se puede caracterizar como gel débil

· Al someter las suspensiones de almidón a programas de calentamiento-enfriamiento controlados, se observó aumento de los módulos elástico y viscoso hasta alcanzar ambos sus valores máximos a 69.7°C, decreciendo hasta un mínimo que se sostiene o aumenta levemente durante el enfriamiento.

156

Bibliografía

Barnes, H.A., Hutton, J.F. y Walters, K. (1989) An introduction to rheology. New York: Elsevier Science Publisher.

Biliaderis, C.G. y Zuwistowski, J. (1990) Viscoelastic behavior of aging starch gel: effects of concentration, temperature and starch hydrolysates on network properties. *Cereal Chemistry* (67), 240- 246.

Carnali, J. y Zhou, Y. (1996) An examination of the composite model for starch gels. *Journal of Rheology* 40(2), 221-234.

Chun, S.Y. y Choo, B. (2004) Rheological behavior of cooked rice flour dispersions in steady and dynamic shear. *Journal of Food Engineering* (65), 363- 370.

Chung, H.J. y Lim, S.T. (2003) Physical aging of glassy normal and waxy rice starches:

effect of aging temperature on glass transition and enthalpy relaxation Carbohydrate Polymers (53), 205- 211.

Clark, A. y Ross- Murphy, S.B. (1987) Structural and mechanical properties of biopolymer gels. *Advances in Polymer Science* 83(57), 57- 192.

Donovan, J.W., Lorenz, K. y Kulp, K. (1983) Differential scanning calorimetry of moisture treated wheat and potato starches. *Cereal Chemistry* 60(5), 381- 387.

Doublier, J.I., Llamas, G. y Le Meur, M. (1987) Rheological investigation of cereal starch pastes and gels/ Effect of pasting procedures. *Carbohydrate Polymers* (7), 251- 275.

Egelandsdal, B., Fretheim, K. y Habritz, O.J. (1986) Dynamic rheological measurements in heat- induced myosin gels: An evaluation of the method's suitability for the filamentous gels *Journal of Science Food Agriculture* 37(9), 944- 954.

Eliasson, A.C. (1986) Viscoelastic behaviour during the gelatinization of starch II- Effects of emulsifiers. *Journal of Textural Studies* (17), 357- 375.

Eliasson, A.C. y Larsson, K. (1993) *Cereals in breadmaking: a molecular colloidal approach*. New York: Marcel Dekker Inc.

Evans, J.D. y Lipps, A. (1992) Viscoelasticity of gelatinized starch dispersions. *Journal of Textural Studies* (23), 69- 86.

Gunasekaran, S. y Ak, M.M. (2000) Dynamic oscillatory shear testing of foods: Selected applications. *Trends in Food Science and Technology* (11), 115- 127.

Hsu, S., Lu, S. y Huang, C. (2000) Viscoelastic changes of rice suspensions during gelatinization. *Journal of Food Science* (65), 215- 220.

Keetels, C.J. y van Vliet, A.M. (1994) Gelation and retrogradation of concentrated starch gels In *Gums and stabilizers for the food industry*, pp. 271- 280. Edited by G.O. Philips, P.A. Williams y D.J. Wedlock. New York.

Kim, C. y Yoo, B. (2006) Rheological properties of rice starch- xanthan gum mixtures. *Journal of Food Engineering* (75), 120- 128.

Lim, S.T., Chang, E.H. y Chung, H.J. (2001) Thermal transition characteristics of heat treated corn and potato starches. *Carbohydrate Polymers* (46), 107- 115.

Navarro, A.S., Martino, M.N. y Zaritsky, N.E. (1997) Viscoelastic properties of frozen starch- triglyceride systems. *Journal of Food Engineering* (34), 411- 427.

Reddy, K.R., Subramarian, R., Ali, S.Z. y Bhattacharya, D. (1994) Viscoelastic properties of rice flour pastes and their relationship to amylose content and rice quality. *Journal of Textural Studies* (23), 69- 86.

Rosalina, I. y Bhattacharya, D. (2002) Dynamic rheological measurements and analysis

of starch gels. *Carbohydrate Polymers* (48), 191- 202.

Ross- Murphy, S.B. (1995) Rheological characterization of gels. *Journal of Texture Studies* (26), 391- 400.

Snedecor, G.W. y Cochran, W.G. (1980) *Métodos Estadísticos*. Ed. Cía Editorial Continental.

Sopade, P.A., Halley, P.J. y Junming, L.L. (2004) Gelatinization of starch in mixtures of sugars. I. Dynamic rheological properties and behavior of starch- honey systems. *Journal of Food Engineering*, 439- 448.

Stading, M. y Hermansson, A.M. (1990) Behavior of β lactoglobulin gel structures. *Food Hydrocolloids* (4), 121- 135.

Tapia Blacido, D. (2006) *Filmes a base de derivados do amaranto para uso en alimentos*. In *Faculdade de Engenharia Química*, Vol. PhD, p. 350. Campinas, Brasil: Universidade de Campinas.

Tsai, M.L., Li, C.F. y Lii, C.Y. (1997) Effect of granular structures on the pasting behaviour of starches. *Cereal Chemistry* (74), 750- 757.

Tung, C. y Dynes, P.J. (1982) Gelation in thermosetting systems. *Journal of Applied Polymer Science* (27), 569- 574.

Uriyapongson, J. y Rayas Duarte, P. (1994) Comparison of yield and properties of amaranth starches using wet and dry-wet milling processes. *Cereal Chemistry* 71(6), 571-577.

Yoneya, T., Ishibashi, K., Hironaka, K. y Yamamoto, K. (2003) Influence of cross- linked potato starch treated with POCl_3 on DSC, rheological properties and granule size. *Carbohydrate Polymers* 53(4), 447- 457.

Capítulo VII

Caracterización de la fracción amilácea mediante calorimetría.

Introducción.

Las aplicaciones de almidón en los alimentos están dadas en buena medida por sus cualidades de espesante, estabilizante de emulsiones, y formación de geles entre otras. Dichas cualidades se hacen manifiestas toda vez que el material sufre un cambio del estado cristalino al someterse a calentamiento en presencia de cantidades adecuadas de agua. Dado que durante este cambio estructural el material absorbe energía, es de suma utilidad el empleo de métodos termoanalíticos, tales como la calorimetría diferencial de barrido (DSC). En este método la muestra se somete a un calentamiento que emula el proceso a nivel industrial y permite la caracterización del mismo, en términos de la energía absorbida durante el proceso y las temperaturas que caracterizan la transición. Los primeros estudios sobre el comportamiento del almidón en medio acuoso sometido al calentamiento fueron desarrollados

por Stevens y Elton (1971). A partir de este estudio, se ha demostrado el valor de esta técnica en el seguimiento de la gelatinización y de otros fenómenos asociados, tales como la retrogradación y la estabilidad de las geles a ciclos de congelación y descongelación (Lim y col., 2001; Kiseleva y col., 2003).

Durante estos últimos años se ha transformado en una de las técnicas más difundidas para caracterizar el comportamiento de suspensiones de almidón durante el proceso de gelatinización, por la capacidad de cuantificar los parámetros de este proceso durante la pérdida de la cristalinidad y su reordenamiento durante el envejecimiento de geles (Takaya y col., 2000).

El propósito de esta parte del trabajo fue la de determinar el comportamiento térmico de suspensiones de almidón obtenidas mediante la molienda en medio ácido, estudiando las entalpías involucradas en procesos de gelatinización, así como la estabilidad de las geles a ciclos sucesivos de congelación y descongelación. Este estudio permitirá conocer cualidades del material, las que comparadas con otros almidones nativos, permitirá predecir posibilidades de empleo de los mismos en alimentos.

160

Materiales y métodos.

Material.

Se empleó almidón de amaranto obtenido en condiciones óptimas de maceración (51.8 °C, 0.039% p/v de SO₂) según lo descrito en el capítulo V. También se utilizaron muestras de almidón obtenidas en las siguientes condiciones de molienda:

· Temperatura de humectación: 40 °C
Concentración de SO₂ (% p/v): 0.01, 0.055, 0.1

· Temperatura de humectación: 50 °C

Concentración de SO₂ (% p/v): 0.01, 0.055, 0.1

· Temperatura de humectación: 60 °C

Concentración de SO₂ (% p/v): 0.01, 0.055, 0.1

Ensayos calorimétricos.

Las muestras se prepararon de acuerdo con el método propuesto por Barba de la Rosa y col (1989). Las determinaciones se llevaron a cabo en un calorímetro Mettler- Toledo modelo DSC 822 (Schwerzenbach, Suiza), calibrado con indio (156.6°C), plomo (327.5°C) y zinc (419.6°C). Muestras de aproximadamente 5 mg de almidón se pesaron directamente en cápsulas de 40 μ l de capacidad, completando con agua para obtener suspensiones cuya relación agua: almidón fuera de 2:1. Una vez selladas las cápsulas se dejaron reposar por 24 horas para asegurar la hidratación completa de la muestra. Posteriormente se sometieron a calentamiento programado de 25 a 100° C a una velocidad de 10° C/ min y los termogramas se analizaron usando el Programa Mettler Star. Se empleó como referencia una cápsula vacía. Las muestras se procesaron por duplicado y se informa el promedio de los valores obtenidos.

161

Estabilidad de geles a la descongelación.

Para estos ensayos se utilizó almidón de amaranto obtenido en condiciones óptimas de molienda húmeda. Los ensayos de estabilidad a ciclos sucesivos de congelación y descongelación se realizaron según la técnica propuesta por Baker y Rayas Duarte (1998). Se realizó un ensayo de calentamiento en el calorímetro desde 30 a 100 °C, a una velocidad de 10 °C/min con el objeto de gelatinizar completamente la muestra, registrándose los parámetros térmicos. Posteriormente, las cápsulas conteniendo el almidón previamente gelatinizado se almacenaron en condiciones de congelación a -20 °C. Para analizar el efecto del ciclo de congelación y descongelación, las

muestras se descongelaron a temperatura ambiente durante 1.5 h para ser sometidas a una nueva evaluación calorimétrica. Luego de cada ciclo, las muestras se volvieron a congelar hasta alcanzar 5 ciclos completos. Esta técnica de análisis permite estimar el grado de retrogradación mediante el valor de entalpía referido a la entalpía inicial.

Resultados y discusión.

Ensayos calorimétricos del almidón obtenido en condiciones óptimas.

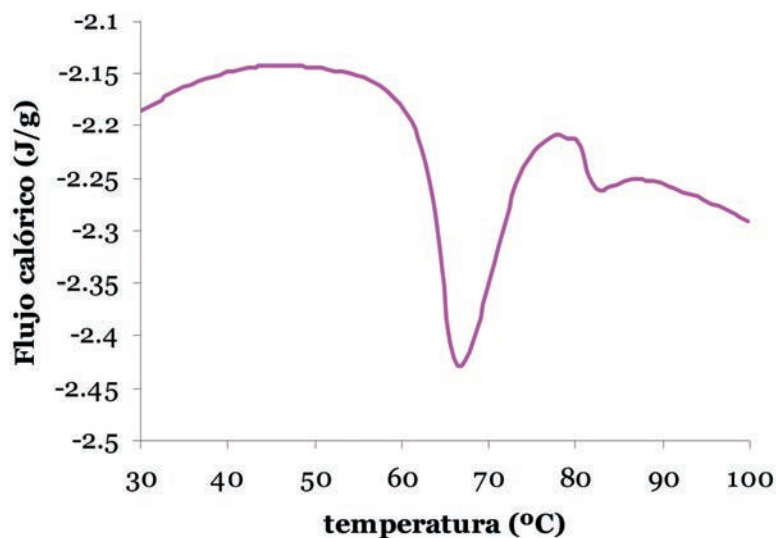


Figura VII.1. Termograma de almidón de amaranto obtenido para las condiciones óptimas de maceración (51.8 °C, 0.039% p/v de SO₂)

En la Figura VII.1 puede observarse el termograma correspondiente al almidón aislado en las condiciones óptimas de remojo precedentemente fijadas. Para el mismo se observa que la gelatinización se inicia a una temperatura (T₀) de 62.5°C, alcanza su valor máximo a la temperatura de pico (T_p) de 66.8°C y concluye a 74.6°C (T_e). La entalpía del proceso surge de la

triangulación del área comprendida entre estas tres temperaturas características, la que resultó de 12.6 J/g. A los fines comparativos, en la Tabla VII.1. se informan valores de temperatura de inicio, pico y final de gelatinización, como también la entalpía de gelatinización de almidón nativo procedente de distintos cereales, inclusive los obtenidos en bibliografía para almidón de

Tabla VII.1. *Parámetros de gelatinización para almidón de diferentes orígenes botánicos obtenidos mediante DSC*

Almidón	To (°C)	Tp (°C)	Te (°C)	δH (J / g)	Referencia
Arroz	62.5	72.3	90.1	6.1	(Huang y col., 1994)
Maíz	68.2	73.6	86.5	12.5	(Perez, 2000)
Cebada	55.4	60.3	N.I.	13.0	(Song y Jane, 2000)
Trigo	55.6	66.0	79.6	11.8	(Abdel- Aal y col., 2002)
Amaranto	69.3	73.1	N.I.	12.2	(Tapia Blácido, 2006)
Amaranto	62.5	66.8	74.6	12.6	este trabajo

N.I.: no informado

amaranto. Puede verse que los valores de los parámetros de gelatinización encontrados aquí para el almidón de amaranto, difieren significativamente de los citados en la bibliografía para el mismo material. Factores tales como variedad de semilla y método de aislamiento del almidón pueden ser algunas de las causas de estas diferencias. Otro factor a tener en cuenta a la hora de comparar datos calorimétricos es la relación amilosa/ amilopectina en el almidón en cuestión. Así por ejemplo, para el almidón aislado en este trabajo, se determinó un contenido de amilosa igual a 6.57%, en tanto que para el almidón de amaranto utilizado por Tapia Blácido (2006) dicho contenido fue 13%, prácticamente el doble. En cuanto al método de molienda húmeda

utilizado, en el trabajo de Calzetta Resio y Suárez (2001), se aisló el almidón de amaranto mediante un método alcalino. Para tales condiciones, las temperaturas de inicio, pico y final de la gelatinización fueron 65.4, 73.3 y 85.0 °C, respectivamente con un valor de $\Delta H = 10.0$ J/g. Por último, podemos comentar que los valores de entalpía de gelatinización resultaron ser coincidentes con los de otros cereales, tal como puede verse en la Tabla VII.1.

De los valores obtenidos por calorimetría, puede observarse que el almidón de amaranto comienza a gelatinizar a temperaturas similares a las del almidón de arroz. La temperatura de pico se alcanza a una temperatura comparable a la hallada para el almidón de trigo. En cuanto a la entalpía es comparable a los valores encontrados para almidón de otras fuentes botánicas.

Efecto de las condiciones de molienda en la propiedades térmicas.

El almidón obtenido bajo diferentes condiciones de molienda húmeda,

Tabla VII.2. *Temperaturas y entalpía de gelatinización de almidón obtenido mediante diferentes condiciones de molienda*

T (°C)	SO ₂ (% p / v)	To (°C)	Tp (°C)	Te (°C)	ΔH (J / g)
40	0.01	62.5	67.4	76.9	12.7
40	0.055	62.7	67.4	75.8	12.5
40	0.1	63.1	69.9	76.6	12.8
50	0.01	62.5	67.1	75.1	12.7
50	0.055	62.3	66.7	74.7	12.7
50	0.1	61.46	65.93	75.92	13.05
60	0.01	63.95	69.11	76.52	11.95
60	0.055	64.18	68.45	75.98	12.68
60	0.1	62.74	66.8	77.77	13.52

Tabla VII.3. Efecto de los factores en los parámetros característicos de la gelatinización de almidón de amaranto

Coeficiente	To	Tp	Te	ΔH
a_0	62.4	66.6	74.5	12.72
a_1	0.33 N.S.	0.18 N.S.	0.17*	0.01 N.S.
a_2	-0.24 N.S.	-0.15 N.S.	0.32**	0.33**
$a_{1.1}$	1.20**	1.75**	1.38***	-0.11
$a_{1.2}$	-0.50**	-1.22**	0.37**	0.39**
$a_{2.2}$	-0.45 N.S.	-0.03 N.S.	0.99***	0.14 N.S.
r^2	0.9322	0.9326	0.9882	0.9518

temperatura y concentraciones de ácido sulfuroso, se procesó mediante calorimetría diferencial de barrido y se determinaron los parámetros endotérmicos, los cuales se resumen en la Tabla VII.2. Para evaluar el efecto de dichas condiciones sobre cada uno de los parámetros endotérmicos de la mencionada Tabla, se procedió con la metodología de superficies de respuesta, cuyos parámetros resultantes se informan en la Tabla VII.3., así como el nivel de significación de los mismos.

El efecto de las condiciones de molienda en To se muestra en forma gráfica en la Figura VII.2. En esta puede verse que para una temperatura cercana a los 50°C, el valor de la temperatura de inicio de la gelatinización muestra un valor mínimo, en tanto que para las temperaturas extremas, el inicio del proceso tiende a retrasarse. La influencia de la concentración del SO₂ manifiesta un máximo para la concentración intermedia, disminuyendo el inicio cuando la solución se va diluyendo o concentrando.

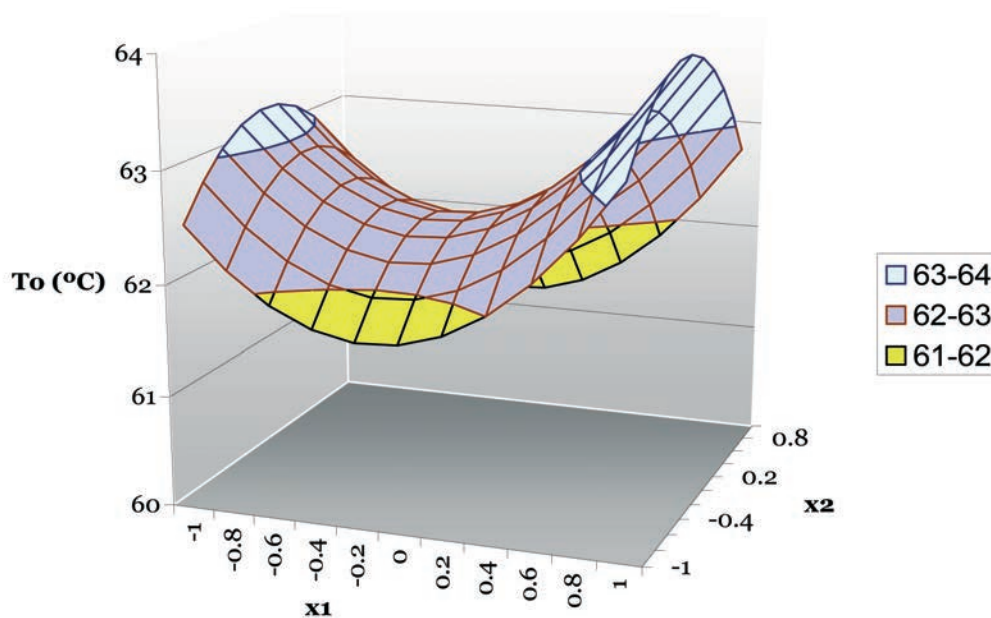


Figura VII.2. Superficie de respuesta predicha para la temperatura de inicio de la gelatinización en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso (x_2)

En cuanto a la influencia de las condiciones de molienda sobre la temperatura de pico, la superficie de respuesta correspondiente puede verse en la Figura VII.3. Aquí la temperatura de pico muestra una tendencia similar a la de T_o , con un mínimo para un valor intermedio de la temperatura de remojo. A la vez, exhibe un efecto lineal con la concentración de SO_2 con interacción significativa entre ambos factores (temperatura de humectación y concentración de SO_2).

La superficie de respuesta para la temperatura de finalización de la gelatinización, tal como muestra la Figura VII.4, exhibe una tendencia similar a la observada para las otras temperaturas, con un mínimo a temperaturas de maceración intermedia y aumenta a medida que dichas temperaturas se apartan de $50^\circ C$. La concentración de SO_2 influyó de forma similar a la temperatura, de modo que la gelatinización concluyó más tempranamente a

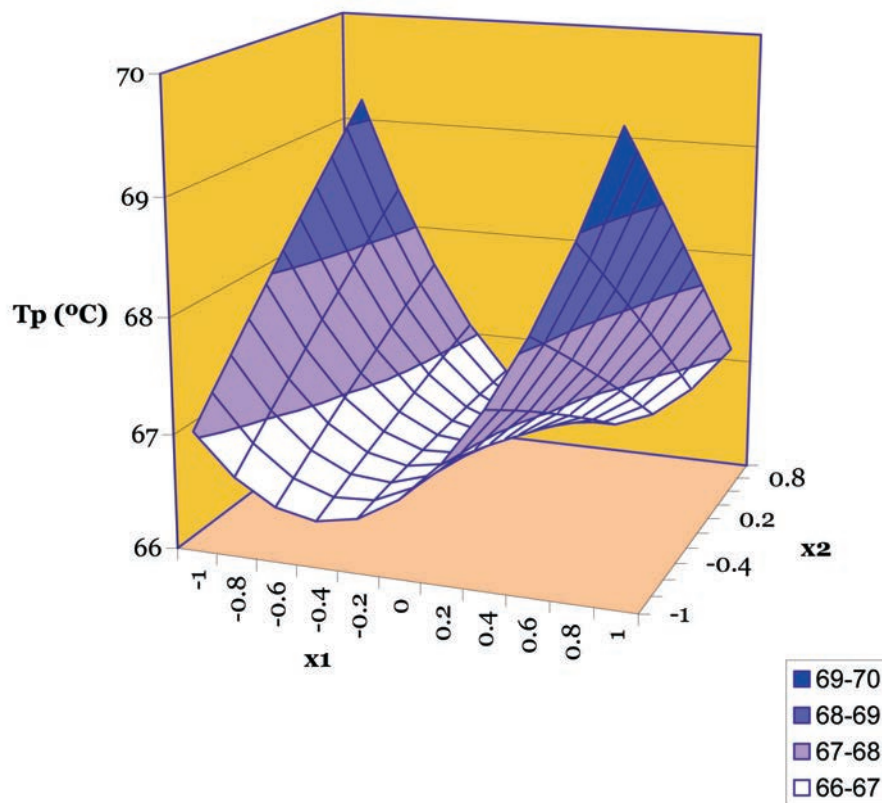


Figura VII.3. Superficie de respuesta predicha para la temperatura de pico de la gelatinización en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso (x_2)

temperaturas intermedias dentro del rango estudiado.

En el caso de la entalpía, se observa en la Figura VII.5 un aumento de la misma a medida que aumenta la concentración de SO_2 . En tanto, el efecto de temperatura depende del nivel de concentración, por lo que la interacción resultó significativa.

En un intento de hallar una explicación al comportamiento recientemente descrito, se trató de establecer algún grado de correlación entre el contenido proteico de las fracciones amiláceas resultantes de la molienda y el comportamiento térmico de las mismas. Dado que tal como se pudo ver en la sección (I. b) del Capítulo V, el contenido proteico de la fracción amilácea

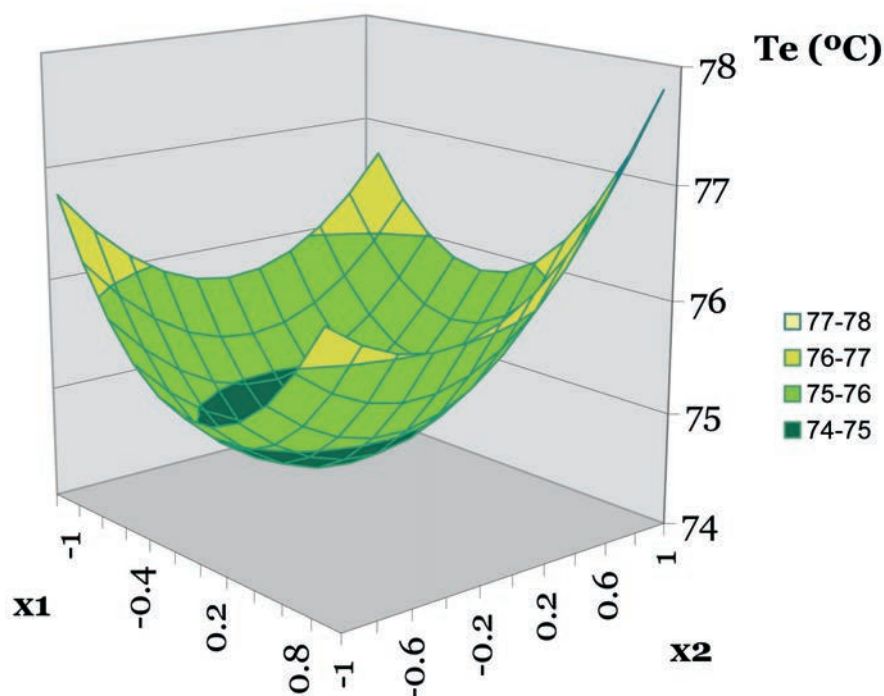


Figura VII.4. Superficie de respuesta predicha para la temperatura de finalización de la gelatinización en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfúrico (x_2)

168

resultó ser variable según la condición de molienda ácida empleada, cabría esperar cierta influencia del mismo en los parámetros térmicos en cuestión. Se analizó la correlación entre el porcentaje de proteína y los parámetros endotérmicos T_0 , T_p y ΔH , a partir de los coeficientes de correlación (r) de la matriz de Pearson Producto- Momento (Snedecor y Cochran, 1980). Estos coeficientes en conjunción con el valor de probabilidad para la correlación (p ó p -value), se obtuvieron mediante el programa Statgraphics ® (Statistical graphics Corporation, U.S.A.). Para la correlación entre el contenido proteico y los distintos parámetros térmicos se hallaron los siguientes resultados:

- Proteína y temperatura de inicio: $r= 0.0431$; $p=0.9124$
- Proteína y temperatura de pico: $r= 0.4598$; $p= 0.2150$

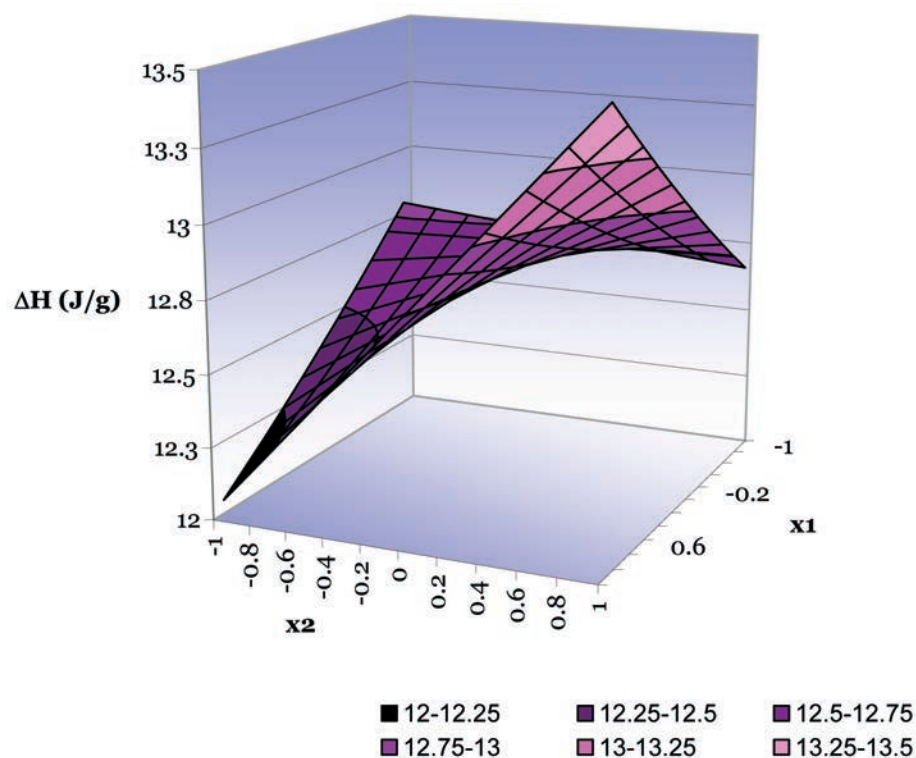


Figura VII.5. Superficie de respuesta predicha para la entalpía de gelatinización en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso(x_2)

· Proteína y entalpía: $r = -0.1042$; $p = 0.7896$

De los resultados obtenidos, se halló que no existe correlación significativa entre el contenido proteico del almidón y los parámetros térmicos.

De lo expuesto hasta aquí, podría concluirse que las condiciones de molienda afectan de forma intrínseca las características térmicas del almidón de amaranto, provocando cambios significativos en el rango de temperaturas de gelatinización. Este resultado podría tener consecuencias prácticas interesantes, ya que operando con diferentes condiciones de molienda podría obtenerse un producto amiláceo con características térmicas definidas o deseadas.

Análisis comparativo de métodos para determinar condiciones de gelatinización

A lo largo del presente estudio se han realizado una serie de evaluaciones de las condiciones de gelatinización del almidón de amaranto. La importancia de las mismas ha quedado de manifiesto, tanto desde el punto de vista de la caracterización térmica y mecánica del producto en sí mismo, sino además como criterio para evaluar la influencia de las condiciones de molienda en las mencionadas características del producto en cuestión.

El primer estudio realizado con este objetivo, se basó en ensayos de absorción de agua en grano entero, caracterización y medición de la cinética de proceso a partir de un modelo empírico simple y posterior análisis del efecto de la temperatura del proceso en la constante cinética. Este método, que podríamos denominar “in situ”, arrojó un valor característico dado por la temperatura de quiebre en la energía de activación del proceso de absorción, con un valor de 57.8°C. Las ventajas y limitaciones del método ya fueron analizadas, por lo que resta comparar este valor con los obtenidos por los métodos calorimétricos y mecánicos, los cuales utilizaron como material de ensayo el almidón aislado. Si nos atenemos a esta comparación, el almidón de amaranto aislado en condiciones óptimas de molienda, los resultados resumidos aquí fueron los siguientes. De los ensayos calorimétricos, el rango de temperaturas de gelatinización fue entre 62.3 y 74.7 °C, con una temperatura de pico igual a 66.6 °C. De la comparación entre ambos métodos, cabría en principio concluir que el método “in situ” dista de ser confiable a la hora de evaluar la “temperatura de gelatinización” del grano. Factores tales como las condiciones intrínsecamente experimentales (naturaleza del grano, resistencia mecánica al hinchamiento, determinación de la humedad) sumadas a las restricciones inherentes al modelo matemático usado, es de esperar que influyan en el resultado del método y en el valor del parámetro estimado.

Los ensayos realizados mediante reología dinámica, a partir de suspensiones de almidón, mostraron que los cambios en las propiedades mecánicas se

manifiestan a partir de los 57° C, con cambios más drásticos en las mismas a partir de los 64° C. La máxima consistencia del material se alcanzó a 69 °C. Si se comparan estos valores con las temperaturas de inicio y de pico de gelatinización, mediante termogramas, vemos que los rangos guardan cierta similitud, con temperaturas de inicio y de pico de gelatinización de 62.3 y 66.6 °C, respectivamente.

De lo expuesto, podría concluirse que los resultados obtenidos mediante las dos técnicas experimentales recientemente descritas parecen complementarse. El método calorimétrico es, sin duda, la técnica más utilizada para evaluar la gelatinización “in vitro” del gránulo de almidón. En cuanto a la reología dinámica, esta aporta información valiosa acerca de las características viscoelásticas de dicho material como también de los cambios que preceden a la gelatinización, amb

os importantes para poder evaluar la función espesante del almidón.

Estabilidad de geles a la descongelación.

En la Figura VII.6. se muestran las curvas calorimétricas de almidón de amaranto obtenido en condiciones óptimas de maceración, inicialmente y luego de tres y cinco ciclos de congelación y descongelación, a modo de ejemplo. Como puede observarse, en las endotermas correspondientes al 3° y 5° ciclo no se observan cambios apreciables en la línea de base que permitan estimar el cambio entálpico asociado al proceso de retrogradación. Tal comportamiento pone de manifiesto la importante estabilidad del material analizado, hecho que también ha sido registrado en almidón nativo obtenido de otras fuentes botánicas.

.Así por ejemplo Yuan y Thompson (1998) observaron retrogradación en muestras de almidón de maíz waxy sólo después de seis ciclos de congelado y descongelado de las muestras. De la misma forma, Abdel- Aal y col. (2002) encontraron que geles preparadas con almidón de maíz o de trigo, ambos de bajo contenido en amilosa (3% aproximadamente), no exhibieron retrogradación después de 7 días de almacenamiento a -15 °C.

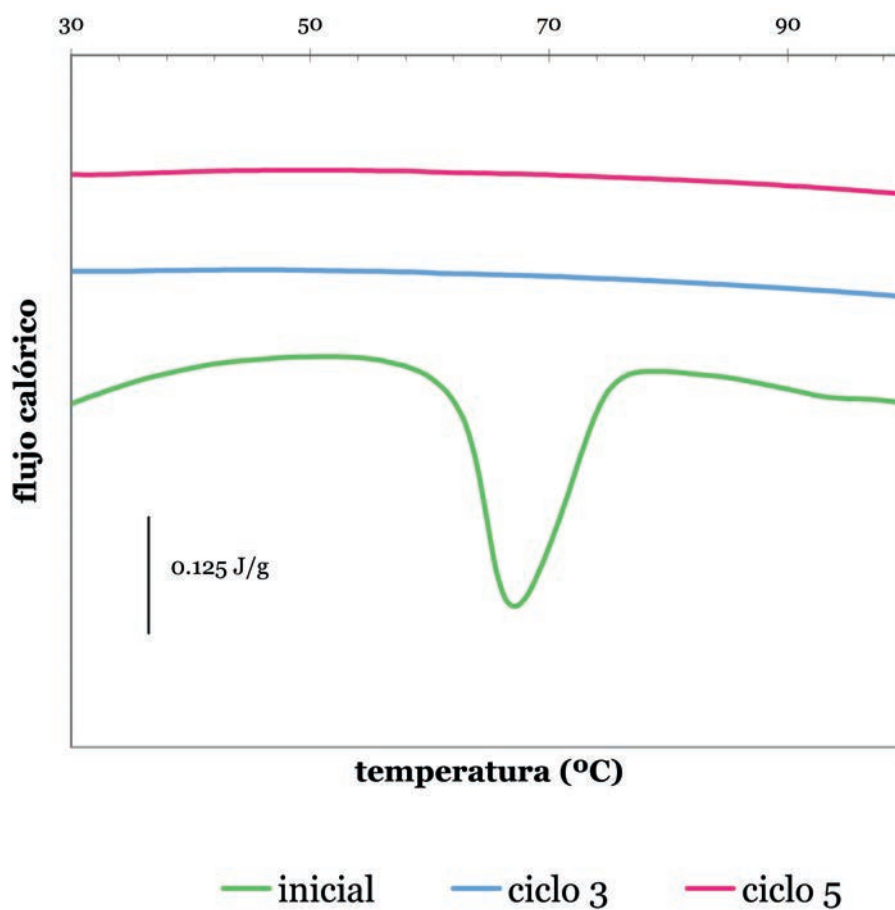


Figura VII.6. Termogramas de almidón de amaranto sometido a ciclos de congelación y descongelación

Conclusiones.

- El almidón obtenido a partir de condiciones óptimas de maceración, gelatiniza entre 62.5 y 74.6 °C, con temperatura de pico de 66.8°C. Se encontró que la temperatura de inicio fue similar a la del almidón de arroz, en tanto que la temperatura de pico resultó comparable a la hallada para el almidón de trigo

- El valor de entalpía de gelatinización resultó de 12.6 J/g, comparable a los valores encontrados para almidón de otras fuentes botánicas.

Analizado el efecto que las condiciones de la molienda húmeda tuvieron

sobre los parámetros térmicos se encontró que:

- La temperatura de inicio es mínima cuando la temperatura de maceración es cercana a los 50°C, mientras que presenta un máximo para valores intermedios de concentración de SO₂

- La temperatura de pico muestra una tendencia similar a la de T₀ en lo que respecta a la temperatura de remojado. Sin embargo, exhibe un efecto lineal con la concentración de SO₂, siendo significativa la interacción entre temperatura de humectación y concentración de SO₂

- La temperatura de finalización registró un mínimo tanto para temperatura como para niveles intermedios de concentración de SO₂ de forma tal que la gelatinización concluyó más tempranamente a valores intermedios de ambos factores

- La entalpía aumentó con la concentración de SO₂. En tanto, el efecto de temperatura dependió del nivel de concentración, por lo que la interacción entre temperatura y concentración de ácido sulfuroso resultó significativa.

- Se comprobó que la correlación entre el contenido proteico del almidón y los parámetros térmicos no fue significativa. Por lo tanto se concluye que las condiciones de molienda afectan de forma intrínseca las características térmicas del almidón de amaranto, provocando cambios significativos en el rango de temperaturas de gelatinización. Este resultado podría tener consecuencias prácticas interesantes, ya que operando con diferentes condiciones de molienda podría obtenerse un producto amiláceo con características térmicas definidas o deseadas.

- En cuanto a la retrogradación de los geles, evaluada mediante la estabilidad a cinco ciclos de congelación y descongelación, no se apreció retrogradación en las muestras estudiadas, dentro del número de ciclos ensayados.

- Las diferentes técnicas experimentales empleadas para analizar las pro-

propiedades del almidón durante la gelatinización del mismo, demostraron tener valor complementario. El método calorimétrico resultó la técnica más conveniente para evaluar la gelatinización “in vitro” del gránulo de almidón. En cuanto a la reología dinámica, esta aporta información valiosa acerca de las características viscoelásticas de dicho material como también de los cambios que preceden a la gelatinización, ambos importantes para poder evaluar la función espesante del almidón.

Referencias

- Abdel- Aal, E.S.M., Hucl, P., Chibbar, R.N., Han, H.L. y Demeke, T. (2002) Physicochemical and structural characteristics of flours and starches from waxy and non waxy starches. *Cereal Chemistry* 79(3), 458- 464.
- Barba de la Rosa, A.P., Paredes Lopez, O., Carabez Trejo, A. y Ordorica- Falomir, C. (1989) Enzymatic hydrolysis of amaranth flour: DSC and scanning electron microscopy studies. *Starch* 41(11), 424- 428.
- Calzetta Resio, A. y Suarez, C. (2001) Gelatinization kinetics of amaranth starch.
- Huang, R.M., Chang, W.H. y Lii, C.Y. (1994) Phase transitions of rice starch and flour gels. *Cereal Chemistry* 71(2), 202- 207.
- Kiseleva, V.I., Tester, R.F., Wasserman, L.A., Krivandin, A.V. y Popov, A.A. (2003) Influence of growth temperature on the structure and thermodynamic parameters of barley starches. *Carbohydrate Polymers* (51), 407- 415.
- Lim, S.T., Chang, E.H. y Chung, H.J. (2001) Thermal transition characteristics of heat treated corn and potato starches. *Carbohydrate Polymers* (46), 107- 115.
- Perez, O.E. (2000) Efecto de agentes biológicos y químicos durante la etapa de maceración del proceso de molienda húmeda de maíz. In Departamento de Industrias, Vol. M.Sc. Buenos Aires, Argentina: Universidad de Buenos Aires.
- Snedecor, G.W. y Cochran, W.G. (1980) *Métodos Estadísticos*. Ed. Cía Editorial Continental.
- Song, Y. y Jane, J. (2000) Characterization of barley starches of waxy, normal and high amylose varieties *Carbohydrate Polymers* (41), 365- 377.
- Stevens, D.J. y Elton, G.A.H. (1971) Thermal properties of the starch water system. *Starch* (23), 8- 11.
- Takaya, T., Sano, C. y Nishinari, K. (2000) Thermal studies on the gelatinization and

retrogradation of heat moisture treated starch. *Carbohydrate Polymers* 41(97- 100).

Tapia Blacido, D. (2006) Filmes a base de derivados do amaranto para uso en alimentos. In *Faculdade de Engenharia Química, Vol. PhD, p. 350. Campinas, Brasil: Universidade de Campinas.*

Yuan, R.C. y Thompson, D.B. (1998) Freeze- thaw stability of three waxy maize starch pastes measured by centrifugation and calorimetry. *Cereal Chemistry* 75(4), 571- 573.

Conclusiones generales.

Absorción.

El presente trabajo fue encarado con el objeto de desarrollar un método de molienda húmeda del grano de amaranto, para lo cual los estudios realizados abarcaron los siguientes aspectos:

1. Estudio de la cinética de absorción de agua en granos de amaranto a diferentes temperaturas, tanto en agua pura como en soluciones acuosas de ácido sulfuroso, sólo o combinado con ácido láctico. El estudio de este proceso permitió establecer condiciones de tiempo y temperatura para lograr la saturación completa del grano, condición indispensable para asegurar una adecuada separación de los constituyentes anatómicos del grano

2. Investigar la influencia de las condiciones de molienda (temperatura, concentración de reactivos) en la separación de los componentes del grano. En esta etapa de la investigación el objetivo estuvo centrado en evaluar el rendimiento del proceso y el grado de pureza de las principales fracciones, con particular énfasis en el componente amiláceo.

3. Una vez aislado el almidón del grano de amaranto, se procedió a evaluar la incidencia de las condiciones de molienda en dicha fracción. Para tal fin se analizaron las propiedades térmicas y mecánicas de la fracción amilácea, evaluándose algunos de los parámetros más representativos de las mismas.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

- La temperatura de hidratación tuvo un efecto positivo en la velocidad de absorción, tanto en agua pura como en presencia de ácido sulfuroso, solo o combinado con ácido láctico, como también en la humedad de saturación

- El proceso de hidratación en presencia de ácido sulfuroso tiende a aumentar la velocidad de absorción, en relación con la de agua pura, con un ligero incremento en la humedad de saturación. Sin embargo, el aumento en la concentración de ácido sulfuroso no parece afectar de manera importante la cinética del proceso de absorción como tampoco la humedad de equilibrio

- La absorción en presencia de ácido sulfuroso combinado con ácido láctico tiende a incrementar la velocidad de absorción, en relación a la absorción en agua pura o en solución acuosa de ácido sulfuroso

- En cuanto a la pérdida de sólidos durante la etapa de absorción, esta mostró un incremento con el tiempo y la temperatura de proceso. Sin embargo el efecto más importante se observó para las condiciones de humectación en presencia de los aditivos químicos ensayados (ácido láctico y ácido sulfuroso)

- Para simular el proceso de absorción se utilizó una ecuación empírica simple, a dos parámetros, cuya determinación permitió evaluar la velocidad de absorción y la humedad de equilibrio del grano. El modelo utilizado resultó satisfactorio, ya que permitió un ajuste razonable de los valores experimentales en todo el rango estudiado.

· Una de las ventajas del modelo empírico propuesto es que permite caracterizar el proceso cinético, contando para ello con valores de contenido de humedad correspondiente a la primera etapa del proceso, donde los cambios en la humedad del grano se producen rápidamente

· Se determinó la constante cinética k_1 , vinculada con la velocidad inicial de absorción, en el rango de temperaturas comprendido entre 30 y 60°C. La inversa de dicha constante expresa la velocidad de absorción la cual aumentó con la temperatura. La influencia de esta última en el valor de k_1 se evaluó mediante una ecuación tipo Arrhenius, con una energía de activación igual a 25.7 kJ/mol

· Se determinaron las curvas de absorción en agua pura en el rango de temperaturas 60-90°C. Para estas condiciones las curvas de absorción mostraron un comportamiento diferente al del clásico proceso de absorción, particularmente a las mayores temperaturas de proceso. Tal diferencia se manifestó por un continuo incremento en la capacidad de absorción de agua con el tiempo de hidratación

· Basándonos en la similitud de dicho comportamiento con el observado en la bibliografía sobre hidratación de granos a altas temperaturas, se concluyó que tal comportamiento se debía, principalmente, a los cambios sufridos por los gránulos de almidón como resultado de la gelatinización de los mismos

· El modelo empírico a dos parámetros se utilizó con el fin de evaluar la cinética del proceso de absorción y gelatinización simultánea. Se calcularon las constantes cinéticas del modelo, velocidad inicial de absorción y humedad de saturación, las cuales mostraron un marcado efecto de la temperatura en el valor de las mismas

· Los valores de velocidad de absorción obtenidos en el rango de temperaturas comprendido entre 30 y 90°C se correlacionaron con la inversa de la temperatura absoluta a los fines de detectar cambios cualitativos en

la cinética del proceso. De esta manera fue posible establecer un cambio de tendencia con energías de activación marcadamente diferentes para una temperatura de absorción igual a 57.8°C. Dicho valor, conocido como “temperatura de quiebre” del proceso de absorción estaría vinculada con el fenómeno de gelatinización

- Siguiendo una metodología frecuentemente utilizada en absorción en granos se utilizó un modelo difusivo basado en la solución de la segunda ley de Fick para esferas. El modelo resultó relativamente satisfactorio, mostrando marcadas diferencias entre los valores experimentales y predichos para aquellos niveles de humedad relativamente altos. Las desviaciones observadas podrían atribuirse a las limitaciones del modelo difusivo propuesto, entre las cuales cabría destacar la condición de difusividad efectiva independiente del nivel de humedad del grano

- Se calcularon los valores del coeficiente de difusión efectivo para el grano de amaranto para el rango de temperaturas de absorción entre 30 y 60°C, con valores comprendidos entre $(2.6 - 8.3) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. La magnitud de dichos coeficientes se encuentran entre los valores más pequeños encontrados para diferentes cereales, lo que pone de manifiesto la gran resistencia que ofrece el grano a la hidratación. En cuanto a la energía de activación correspondiente al proceso difusivo, esta resultó ser igual a 32.1 kJ/mol, del mismo orden de magnitud que la observada para la hidratación de otros cereales.

179

Absorción y gelatinización.

- Se ha podido observar que las curvas de absorción de agua en granos de amaranto en el rango de temperaturas 70- 90°C muestran un comportamiento diferente que el observado a temperaturas inferiores

- Esta diferencia se observa principalmente durante las últimas etapas del proceso de absorción. En tales condiciones las curvas no presentan una zona

asintótica, en la cual la humedad del grano evoluciona lentamente a la de saturación. Por el contrario, superado cierto valor de humedad, las curvas muestran un marcado incremento en la velocidad de absorción. Tal comportamiento, también observado en la bibliografía durante la humectación de cereales y de legumbres a temperaturas relativamente altas, se lo atribuye a los cambios que sufre el material como resultado del proceso de gelatinización

- La ecuación de Peleg se usó para determinar la velocidad de absorción correspondiente al inicio de dicho proceso. En comparación con la cinética determinada en el rango inferior de temperaturas, 30- 60 °C, la velocidad de absorción en el rango alto resultó considerablemente mayor

- La energía de activación correspondiente a la variación de la constante k_1 de Peleg con la inversa de la temperatura absoluta fue 67.6 kJ/mol, considerablemente mayor que la obtenida para el rango inferior, cuyo valor resultó ser 24.5 kJ/mol

- A partir de los valores de energía de activación mencionados fue posible detectar la “temperatura de quiebre”, la cual permite estimar la temperatura a la cual tiene lugar el cambio de energía de activación. Dicha “temperatura de quiebre” se suele interpretar como la temperatura a la cual ocurre el proceso de gelatinización del grano de amaranto. Según los resultados obtenidos a partir de la constante cinética k_1 , la temperatura de gelatinización sería cercana a los 57.8 °C.

180

Efecto de las condiciones de humectación en la molienda húmeda

Los efectos de la temperatura y de la concentración de ácido sulfuroso sobre los rendimientos de los subproductos y la calidad del almidón aislado fueron adecuadamente explicados mediante un modelo de segundo orden asociado a un diseño experimental.

Se halló que:

- La concentración de la solución de ácido sulfuroso (efecto lineal) afectó

los rendimientos de todas las fracciones

- El efecto cuadrático de la concentración de ácido sulfuroso resultó significativa para todas las respuestas, con excepción del rendimiento de almidón y los sólidos en agua de lavado.

- El efecto cuadrático de la temperatura fue significativo para todas las respuestas estudiadas.

- La pérdida de sólidos varía con la temperatura, siendo mínima a valores intermedios de temperatura (40-60° C) para todas las concentraciones de SO₂ estudiadas.

A partir de las correlaciones entre los atributos de la molienda húmeda se concluyó que:

- La recuperación de almidón se incrementa a medida que disminuye el rendimiento de fibra

- La separación óptima de la proteína a partir de la fibra implica un mayor rendimiento de fracción proteica y contenido proteico del mismo

- A medida que mayor porcentaje de proteína es solubilizada en el agua de remojo, mermando de la estructura del grano, menor porcentaje de la misma se recupera en las fracciones proteica y almidonosa

El análisis de componentes principales permitió identificar tres grupos de variables que explican más del 95% de la varianza total:

- Factor 1 -asociado a la pérdida de sólidos
- Factor 2 - relacionado con la separación y distribución de la proteína
- Factor 3- vinculado con la eficiencia del proceso de ruptura de la matriz

nativa del grano

- Este análisis permitió identificar causas que contribuyeron a la distribución de las fracciones obtenidas y concluir acerca de las mejoras posibles al método empleado.

Los criterios para optimizar las condiciones de remojo se fijaron de forma que permitiesen un máximo rendimiento de almidón y fracción proteica, minimizando el contenido proteico en fibra y almidón y maximizando el porcentaje proteico de la fracción proteica en forma simultánea.

- Los requisitos para el remojo óptimo se obtuvieron para condiciones operativas de remojo a 53.9° C con soluciones de ácido sulfuroso 0.041%, p/v, durante 97.3 minutos

- El rendimiento de almidón en estas condiciones es del 45.0% con un contenido proteico de 0.60%

- Estos valores permiten una separación satisfactoria de almidón y de fracción proteica a escala laboratorio.

182

Caracterización de la fracción amilácea mediante reología dinámica

A partir de los resultados obtenidos puede concluirse que:

- Sometido a ensayos de deformación, los geles de almidón de amaranto exhibieron un comportamiento viscoelástico lineal para deformaciones inferiores al 5%

- Sobre la base del espectro mecánico obtenido y el análisis mediante el modelo de Ross- Murphy se caracterizó al sistema como un gel de estructura débil, donde el módulo elástico predomina sobre el módulo viscoso.

- Los resultados obtenidos a partir del barrido de frecuencia demostraron

que el valor de los módulos elástico y viscoso, así como el parámetro n son comparables a los obtenidos para otros almidones comestibles, pero exhibe mayor similitud al almidón de arroz. Esto podría deberse a cierta semejanza en la estructura y composición del almidón de amaranto y el aislado del grano de arroz: ambos son de bajo contenido de amilosa y microgranulares.

- Dentro del rango experimental estudiado, la maceración permitió obtener almidón, que al gelatinizar se comportó en forma variable, desde un gel de estructura débil hasta un sistema con características de pasta

- Las condiciones de maceración seleccionadas como óptimas en el capítulo V conducen a la obtención de almidón que se puede caracterizar como gel débil

- Al someter las suspensiones de almidón a programas de calentamiento-enfriamiento controlados, se observó aumento de los módulos elástico y viscoso hasta alcanzar ambos sus valores máximos a 69.7°C , decreciendo hasta un mínimo que se sostiene o aumenta levemente durante el enfriamiento.

183

Caracterización de la fracción amilácea mediante calorimetría

- El almidón obtenido a partir de condiciones óptimas de maceración, gelatiniza entre 62.5 y 74.6°C , con temperatura de pico de 66.8°C . Se encontró que la temperatura de inicio fue similar a la del almidón de arroz, en tanto que la temperatura de pico resultó comparable a la hallada para el almidón de trigo

- El valor de entalpía de gelatinización resultó de 12.6 J/g, comparable a los valores encontrados para almidón de otras fuentes botánicas.

- Analizado el efecto que las condiciones de la molienda húmeda tuvieron sobre los parámetros térmicos se encontró que:

- La temperatura de inicio es mínima cuando la temperatura de macera-

ción es cercana a los 50°C, mientras que presenta un máximo para valores intermedios de concentración de SO₂

- La temperatura de pico muestra una tendencia similar a la de T_0 en lo que respecta a la temperatura de remojado. Sin embargo, exhibe un efecto lineal con la concentración de SO₂, siendo significativa la interacción entre temperatura de humectación y concentración de SO₂

- La temperatura de finalización registró un mínimo tanto para temperatura como para niveles intermedios de concentración de SO₂ de forma tal que la gelatinización concluyó más tempranamente a valores intermedios de ambos factores

- La entalpía aumentó con la concentración de SO₂. En tanto, el efecto de temperatura dependió del nivel de concentración, por lo que la interacción entre temperatura y concentración de ácido sulfuroso resultó significativa.

Se comprobó que la correlación entre el contenido proteico del almidón y los parámetros térmicos no fue significativa. Por lo tanto se concluye que las condiciones de molienda afectan de forma intrínseca las características térmicas del almidón de amaranto, provocando cambios significativos en el rango de temperaturas de gelatinización. Este resultado podría tener consecuencias prácticas interesantes, ya que operando con diferentes condiciones de molienda podría obtenerse un producto amiláceo con características térmicas definidas o deseadas.

- En cuanto a la retrogradación de los geles, evaluada mediante la estabilidad a cinco ciclos de congelación y descongelación, no se apreció retrogradación en las muestras estudiadas, dentro del número de ciclos ensayados.

- Las diferentes técnicas experimentales empleadas para analizar las propiedades del almidón durante la gelatinización del mismo, demostraron tener valor complementario. El método calorimétrico resultó la técnica más conveniente para evaluar la gelatinización “in vitro” del gránulo de almidón.

En cuanto a la reología dinámica, esta aporta información valiosa acerca de las características viscoelásticas de dicho material como también de los cambios que preceden a la gelatinización, ambos importantes para poder evaluar la función espesante del almidón.

Tabla de contenidos

Capítulo I Introducción

<i>Objetivos</i>	3
<i>Bibliografía</i>	5

Capítulo II Revisión bibliográfica

<i>Antecedentes históricos del grano</i>	9
<i>Descripción botánica</i>	12
<i>Composición del grano y localización de los nutrientes en su estructura</i>	16
<i>Producción</i>	22
<i>Aprovechamiento del amaranto en la alimentación</i>	23
<i>Bibliografía</i>	25

Capítulo III Absorción de agua

<i>Cinética de absorción de agua en granos</i>	33
<i>Modelos empíricos</i>	34
<i>Modelos difusivos</i>	35
<i>Materiales y métodos</i>	38
<i>Materiales</i>	38
<i>Composición química y características geométricas del grano</i>	38

<i>Procedimiento experimental.....</i>	39
<i>Determinación de sólidos.....</i>	40
<i>Resultados y discusión.....</i>	40
1. <i>Cinética de absorción en agua pura.....</i>	41
2. <i>Cinética de absorción en solución acuosa de SO₂.....</i>	46
3. <i>Cinética de absorción en solución acuosa de SO₂ y ácido láctico.....</i>	51
<i>Análisis de las curvas de absorción mediante la ecuación de Fick.....</i>	53
<i>Pérdida de sólidos durante la absorción.....</i>	57
<i>Conclusiones.....</i>	58
<i>Bibliografía.....</i>	59

Capítulo IV Gelatinización

<i>Revisión bibliográfica.....</i>	64
<i>Modelado del proceso.....</i>	67
<i>Materiales y métodos.....</i>	69
<i>Resultados y discusión.....</i>	70
<i>Análisis de las curvas de absorción</i>	70
<i>Modelado de las curvas cinéticas.....</i>	72
<i>Determinación de la temperatura de quiebre.....</i>	74
<i>Conclusiones.....</i>	78
<i>Bibliografía.....</i>	79

Capítulo V

Efecto de las condiciones de humectación en la molienda húmeda

<i>Materiales y métodos.....</i>	83
<i>Material.....</i>	83
<i>Molienda húmeda.....</i>	83
<i>Rendimiento y recuperación de las fracciones.....</i>	85
<i>Determinación de sólidos.....</i>	86
<i>Determinación del contenido de proteína.....</i>	88
<i>Análisis estadístico: Superficies de respuesta.....</i>	88
<i>Resultados y discusión.....</i>	90
(I) <i>Molienda en soluciones acuosas de ácido sulfuroso.....</i>	90
a. <i>Rendimiento de las fracciones de almidón, proteína y fibra.....</i>	90
<i>Análisis de los rendimientos mediante MSR.....</i>	95
b. <i>Contenido proteico de los subproductos de la molienda húmeda.....</i>	100
<i>Análisis de contenido proteico mediante MSR.....</i>	102
c. <i>Contenido de sólidos en agua de remojado y de lavado</i>	106
<i>Análisis de la pérdida de sólidos mediante MSR.....</i>	109
<i>Optimización de múltiples respuestas.....</i>	112
<i>Análisis de las correlaciones entre los atributos de la molienda húmeda</i>	118
<i>Análisis de componentes principales.....</i>	122
<i>Análisis de los componentes principales para los atributos de la molienda húmeda.....</i>	124
(II) <i>Influencia del ácido láctico en la molienda húmeda de amaranto.....</i>	127
<i>Conclusiones.....</i>	132
<i>Bibliografía.....</i>	134

Capítulo VI

Caracterización de la fracción amilácea mediante reología dinámica

<i>Materiales y métodos.....</i>	139
<i>Ensayos de barrido de deformación.....</i>	140
<i>Ensayos de barrido de frecuencia.....</i>	140
<i>Ensayos de barrido de temperatura.....</i>	141
<i>Métodos estadísticos para comparación entre muestras.....</i>	141
<i>Modelos para caracterizar geles de almidón.....</i>	141
<i>Resultados y discusión.....</i>	143
<i>Caracterización reológica del almidón obtenido en condiciones óptimas.....</i>	143
<i>Determinación del rango de viscoelasticidad lineal.....</i>	143
<i>Barrido de frecuencia para la muestra gelatinizada.....</i>	145
<i>Determinación de los parámetros de la ecuación de Ross- Murphy.....</i>	147
<i>Efecto de las condiciones de molienda en las propiedades reológicas de la fracción amilácea.....</i>	149
<i>Influencia del ciclo calentamiento- enfriamiento en las características reológicas del almidón de amaranto.....</i>	153
<i>Conclusiones.....</i>	155
<i>Bibliografía.....</i>	156

Capítulo VII

Caracterización de la fracción amilácea mediante calorimetría.

<i>Materiales y métodos.....</i>	160
<i>Material.....</i>	160
<i>Ensayos calorimétricos.....</i>	161
<i>Estabilidad de geles a la descongelación.....</i>	161
<i>Resultados y discusión.....</i>	162
<i>Ensayos calorimétricos del almidón obtenido en condiciones óptimas.....</i>	162
<i>Efecto de las condiciones de molienda en la propiedades térmicas.....</i>	164
<i>Estabilidad de geles a la descongelación.....</i>	171
<i>Conclusiones.....</i>	172
<i>Bibliografía.....</i>	174

Conclusiones generales.

<i>Absorción.....</i>	176
<i>Absorción y gelatinización.....</i>	179
<i>Efecto de las condiciones de humectación en la molienda húmeda.....</i>	180
<i>Caracterización de la fracción amilácea mediante reología dinámica..</i>	182
<i>Caracterización de la fracción amilácea mediante calorimetría.....</i>	183

Indice de tablas

Tabla II.1. Composición proximal del grano de amaranto

Tabla II.2. Composición química de granos de consumo habitual

Tabla II.3. Tamaño de los gránulos de almidón de uso corriente y en algunas especies de amarantos

Tabla II.4. Contenido de proteína de granos de amaranto

Tabla II.5. Composición en aminoácidos de la proteína (mg/g de N) de especies de *Amaranthus*

Tabla III.1. Composición química del grano de amaranto (base seca)

Tabla III.2. Valores de k_1 , k_2 , humedad de saturación, u_s , velocidad inicial de absorción, W_0 y el coeficiente de correlación, r^2 , resultantes de la ecuación de Peleg para absorción en agua pura

Tabla III.3. Valores de la constante k_1 y de su inversa, W_0 , obtenidos durante la absorción de agua en cereales y legumbres

Tabla III.4. Energías de activación obtenidas a partir de la variación de k_1 con la temperatura

Tabla III.5. Valores de k_1 , k_2 , humedad de saturación, u_s , velocidad inicial de absorción, W_0 y el coeficiente de correlación, r^2 , para maceración en soluciones acuosas de ácido sulfuroso

Tabla III.6. Valores de k_1 , k_2 , humedad de saturación, u_s , velocidad inicial de absorción, W_0 y el coeficiente de correlación, r^2 , resultantes de la ecuación de Peleg para maceración en soluciones acuosas de SO_2 (0.02%, p/v) + ácido láctico (0.0025%, v/v)

Tabla III.7. Coeficiente de difusión efectivo, D , humedad de equilibrio y error medio porcentual, $E(\%)$, para absorción de agua pura

Tabla III.8. Coeficientes de difusión efectiva en granos de amaranto y otros cereales

Tabla V.1. *Condiciones experimentales del remojo de granos*

Tabla V.2. *Respuestas obtenidas para diferentes condiciones experimentales*

Tabla V.3. *Efecto de los factores en el rendimiento de subproductos de la molienda y en la pérdida de sólidos: coeficientes de la ec. (V.2) y nivel de significación de los coeficientes de la ec. (V.2) y coeficientes de correlación de la regresión*

Tabla V.4 *Contenido proteico (%) de los subproductos obtenidos de la molienda húmeda para diferentes condiciones de remojo del grano*

Tabla V.5. *Efecto de las condiciones de maceración sobre el contenido de proteína (%) de diferentes fracciones de la molienda: coeficientes de la ecuación (V.2), coeficientes de correlación de la regresión y nivel de significación de los coeficientes*

Tabla V.6 *Porcentaje de sólidos en aguas de remojo y de lavado para diferentes condiciones experimentales*

Tabla V.7. *Condiciones óptimas de proceso para respuestas individuales*

Tabla V.8 *Valores para cada una de las respuestas luego de la primera optimización*

Tabla V.9 *Rendimiento y pureza de las fracciones de la molienda según el criterio de optimización 2*

Tabla V.10. *Contenido proteico (%) de almidones obtenidos por molienda húmeda de diferentes granos*

Tabla V.11. *Rendimientos y calidad de las fracciones amilácea y proteica bajo condiciones óptimas de remojo del grano*

Tabla V.12. *Valores de recuperación de almidón (RECA%) y de proteína (RECP%) en condiciones variables de procesamiento*

Tabla V.13 *Matriz de correlación entre los atributos de la molienda*

Tabla V.14 *Coefficientes de la matriz factorial*

Tabla V.15. *Condiciones experimentales para el remojo de granos en soluciones combinadas de ácidos sulfuroso y láctico*

Tabla V.16. *Respuestas obtenidas para diferentes condiciones experimentales*

Tabla VI.1. *Valores de la pendiente de G' y G'' en diferentes granos*

Tabla VI.2. *Valores de G' al final de las etapas de calentamiento y de enfriamiento en geles de almidón (10%)*

Tabla VII.1. *Parámetros de gelatinización para almidón de diferentes orígenes botánicos obtenidos mediante DSC*

Tabla VII.2. *Temperaturas y entalpía de gelatinización de almidón obtenido mediante diferentes condiciones de molienda*

Tabla VII.3. *Efecto de los factores en los parámetros característicos de la gelatinización de almidón de amaranto*

Indice de figuras

Figura II.1. Imagen del Código Mendoza

Figura II.2. Frutos y brácteas de *A. cruentus* (a) y de *A. hypochondriacus* (c) (Hernández- Bermejo y León, 1994) e inflorescencia de *A. caudatus* (b) (Tapia, 2000)

Figura II.3 Esquema de una sección transversal (a) y longitudinal (b) de semilla de amaranto (Irving et al., 1981)

Figura II.4 Microestructura de las proteínas de amaranto

Figura II.5 Obtención de productos alimenticios a partir del grano de amaranto (adaptado de Bressani, 1988)

Figura III. 1. Absorción de agua en granos de amaranto: (○), 30°C; (△), 40°C; (◇), 50°C; (□), 60°C.

Figura III.2. Curvas de absorción de agua de granos de amaranto en soluciones de metabisulfito de sodio 0.01% p/v de SO₂.

Temperaturas: (○), 30°C; (△), 40°C; (◇), 50°C; (□), 60°C, línea llena: valores predichos por la ecuación (III.1).

Figura III.3. Curvas de absorción de agua de granos de amaranto en soluciones de metabisulfito de sodio 0.02% p/v SO₂. Temperaturas: (○), 30°C; (△), 40°C; (◇), 50°C; (□), 60°C, línea llena: valores predichos por la ecuación (III.1).

Figura III.4. Curvas de absorción de agua durante el remojo de amaranto en solución acuosa 0.02% (p/v) SO₂ con 0.005% (v/v) ácido láctico

Figura III.5. Comparación entre valores experimentales y predichos mediante la ecuación (III.7) para absorción en agua pura. Temperaturas: (○), 30°C; (△), 40°C; (◇), 50°C; (□), 60°C

Figura III.6. Contenido de sólidos en el agua de remojo durante la absorción a 40°C: (△) agua pura; (□) solución acuosa de SO₂ 0.02% p/v; (○) solución acuosa de SO₂ 0.02% p/v + ácido láctico 0.0025%, v/v

Figura V.1 Esquema de la molienda húmeda

Figura V.1.a. Efecto de la concentración de ácido sulfuroso y de la temperatura en el rendimiento porcentual de almidón (RA%)

Figura V.1.b. Efecto de la concentración de ácido sulfuroso y de la temperatura en el rendimiento porcentual de proteína (RP%)

Figura V.1.c Efecto de la concentración de ácido sulfuroso y de la temperatura en el rendimiento porcentual de fibra (RF%)

Figura V.2 Superficie de respuesta predicha para el rendimiento de almidón en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso(x_2)

Figura V.3.Superficie de respuesta predicha para el rendimiento de proteína en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso(x_2)

Figura V.4.Superficie de respuesta predicha para el rendimiento de fibra en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso(x_2)

Figura V.5.Superficie de respuesta predicha para el porcentaje de proteína en almidón en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso(x_2)

Figura V.6.Superficie de respuesta predicha para el porcentaje de proteína en fracción proteica en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso(x_2)

Figura V.7. Superficie de respuesta predicha para el porcentaje de proteína en fibra en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso(x_2)

Figura V.8. Efecto de la temperatura y de la concentración de ácido sulfuroso en el contenido de sólidos en agua de remojo (a) y en agua de lavado (b)

Figura V.9. Superficie de respuesta predicha para el contenido de sólidos en agua de maceración en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso(x_2)

Figura V.10. Superficie de respuesta predicha para el contenido de

sólidos en agua de remojo en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso (x_2)

Figura V.11. Superficie de respuesta (a) y contornos de la función conveniencia (b) según el criterio de optimización 1.

Figura V.12. Superficie de respuesta (a) y contornos de la función conveniencia (b) según criterio de optimización 2

Figura V.13. Contorno de las respuestas múltiples optimizadas

Figura V.14 Matriz de dispersiones de los atributos de la molienda

Figura V.15 Gráfico de factor bidimensional en función de los coeficientes de la matriz de covarianza

Figura V.16. Rendimientos y pérdida de sólidos resultantes de la molienda húmeda en ácido sulfuroso solo y combinado con ácido láctico

Figura V.17. Comparación entre las medias obtenidas para el rendimiento de almidón resultantes de la molienda húmeda en ácido sulfuroso solo (T/SO_2) y combinado con ácido láctico ($T/SO_2/L$)

Figura VI.1. Límite de la región de viscoelasticidad lineal

Figura VI.2. Barrido de deformación de geles de almidón al 10%

Figura VI.3. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') con la frecuencia angular

Figura VI.4. Gráfico de $\tan \delta$ versus frecuencia (Diagrama de Pipkin o de desfasaje)

Figura VI.5 Ajuste del módulo G' según la ecuación de Ross- Murphy (ecuación 1)

Figura VI.6 Ajuste del módulo G'' según la ecuación de Ross- Murphy (ecuación 1)

Figura VI.7. Influencia de las condiciones de maceración sobre el parámetro n de la ecuación de Ross- Murphy

Figura VI.8 Gráfico de contorno del índice "n" correspondiente a G' en función de temperatura (x_1) y concentración de SO_2 (x_2)

Figura VI.9. Ciclo de calentamiento y enfriamiento para

suspensiones de almidón de amaranto al 10%

Figura VII.1. *Termograma de almidón de amaranto obtenido para las condiciones óptimas de maceración (51.8 °C, 0.039% p/v de SO₂)*

Figura VII.2. *Superficie de respuesta predicha para la temperatura de inicio de la gelatinización en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso(x_2)*

Figura VII.3. *Superficie de respuesta predicha para la temperatura de pico de la gelatinización en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso(x_2)*

Figura VII.4. *Superficie de respuesta predicha para la temperatura de finalización de la gelatinización en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso(x_2)*

Figura VII.5. *Superficie de respuesta predicha para la entalpía de gelatinización en función de la temperatura (x_1) y de la concentración de ácido sulfuroso(x_2)*

Figura VII.6. *Termogramas de almidón de amaranto sometido a ciclos de congelación y descongelación*