

## Tesis Doctoral

# Procesamiento hidrotérmico de arroz cáscara. Efecto de las condiciones de hidratación y cocción en el rendimiento, textura y propiedades térmicas del grano elaborado

Bello, Marcelo Oscar

2009

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

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

**Cita tipo APA:**

Bello, Marcelo Oscar. (2009). Procesamiento hidrotérmico de arroz cáscara. Efecto de las condiciones de hidratación y cocción en el rendimiento, textura y propiedades térmicas del grano elaborado. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

**Cita tipo Chicago:**

Bello, Marcelo Oscar. "Procesamiento hidrotérmico de arroz cáscara. Efecto de las condiciones de hidratación y cocción en el rendimiento, textura y propiedades térmicas del grano elaborado". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2009.

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires



***UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES***  
***FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES***  
***DEPARTAMENTO DE INDUSTRIAS***

**PROCESAMIENTO HIDROTÉRMICO DE ARROZ CÁSCARA.  
EFECTO DE LAS CONDICIONES DE HIDRATACIÓN Y COCCIÓN EN  
EL RENDIMIENTO, TEXTURA Y PROPIEDADES TÉRMICAS DEL  
GRANO ELABORADO**

**Marcelo Oscar Bello**

**Director de tesis: Dr. Constantino Suárez**

**Directora asistente: Dra. Marcela Patricia Tolaba**

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

**2009**

**Procesamiento hidrotérmico de arroz cáscara.**  
**Efecto de las condiciones de hidratación y cocción en el rendimiento,**  
**textura y propiedades térmicas del grano elaborado**

El procesamiento hidrotérmico de arroz cáscara tiene como objetivo la gelatinización parcial o total del almidón contenido en el endosperma, buscando provocar cambios físicos, químicos y organolépticos en el grano que otorguen al producto final características distintivas a las del grano de arroz pulido convencional.

El presente trabajo analiza las distintas etapas del tratamiento hidrotérmico poniendo especial relieve en el estudio de la cinética de hidratación utilizando un modelo de difusión con y sin reacción química.

Distintos agentes como la temperatura, presión, aditivos químicos y grado de molienda del grano mostraron influencias sobre la hidratación del grano abriendo la posibilidad de desarrollar nuevas tecnologías tendientes a mejorar dichos procesos mediante una aceleración en los tiempos de hidratación sin afectar la calidad del grano.

A partir del desarrollo de un método de hidrotatamiento a presión atmosférica se estudió la influencia de variables operativas tales como temperatura, tiempo y atemperado, sobre las propiedades del grano de arroz procesado. Se establecieron las condiciones óptimas del proceso hidrotérmico propuesto que permiten asegurar, en el rango de trabajo estudiado, el mejor rendimiento de molienda y el mayor grado de gelatinización. Se caracterizó el producto final por medición de distintos parámetros de calidad que mostraron un producto de características diferenciadas de las actualmente existentes en el mercado.

**Hydrothermal processing of rough rice.**  
**Influence of hydration and steaming conditions on yield, texture and**  
**thermal properties of processed grain**

The purpose of the hydrothermal process of rough rice is total of partial gelatinization of rice endosperm, in order to produce physical, chemical and organoleptic changes of the rice grain that gives a product of different characteristics of milled rice.

The present work studies the different steps of hydrothermal process with special emphasis on hydration kinetics and the mathematical models used to describe water absorption with and without starch gelatinization.

It was also studied the effects of temperature, pressure, chemical reagents and degree of milling on rice water absorption kinetics. Such analysis would allow to develop and to improve hydrothermal treatment of rough rice to reduce the soaking time and to avoid grain deterioration.

It was developed a hydrothermal process of rough rice at atmospheric pressure analyzing the effect of variables such as temperature, time and tempering, on two quality indexes: degree of gelatinization and head rice yield. It was determining the optimal process conditions that produce the highest head rice yield and gelatinization level. The final product was described by means of several quality indexes (thermal and textural properties among others) which presented different characteristics from commercial milled and parboiled rice grain.

*A Mariana, con todo mi amor.*

*Sin su apoyo, aguante y comprensión no hubiese sido posible.*

*A Franco y Victoria. Here comes the sun.*

*A mis padres Marta y Oscar, quienes siempre dieron todo para que yo fuera algo.*

## **AGRADECIMIENTOS**

*Al Doctor Constantino Suárez, por haberme dado la posibilidad de realizar esta tarea en condiciones atípicas, por su permanente estímulo y vocación de docencia. Por enseñarme a pensar, a escribir y a buscar siempre un camino alternativo ante un resultado negativo. Nuestras charlas sobre relaciones humanas me han servido de mucho en mi vida profesional. Y nuestras charlas sobre cine han sido una distensión al final de cada jornada.*

*A la Doctora Marcela Tolaba por su permanente predisposición y, en particular, por haberse adaptado a mis horarios. Por haberme transmitido sus conocimientos y experiencias previas, especialmente en el área de la estadística. Por hacerme sentir siempre parte del grupo a pesar de no tener una dedicación exclusiva. Su apoyo y estímulo han sido muy importantes para la realización de esta tarea.*

*A Guillermo, mi "hermano".*

*A mis amigos de la vida Alejandro, Flavio y Marcelo, por estricto orden alfabético.*

*A mis compañeros de la Facultad y amigos Gustavo y Pablo. Juntos empezamos y, por distintos caminos, alcanzamos el mismo objetivo.*

*A todo el personal del Departamento de Industrias por el trato recibido y la buena predisposición ante alguna necesidad. Un agradecimiento particular para Carlitos y Juan, hoy ya jubilados.*

*A las Doctoras Pilar Buera, Carolina Schebor y todo su grupo por su excelente predisposición y colaboración en las mediciones calorimétricas.*

*A las Doctoras Ana Pilosof y Rosa Baeza y al Doctor Oscar Pérez por su colaboración en las mediciones de textura.*

*A mis compañeros de SENASA, muy especialmente a Enrique Flores.*

*A la Doctora Andrea Calzetta Resio.*

*A las Licenciadas Ana Hernández, Sandra Amore, Mercedes Cirio y Estela Kneeteman del INTI y al Licenciado Sergio Fomicz de la Universidad de Lanús.*

*Si yo te doy una moneda y vos me das una moneda, ambos tenemos una moneda.*

*Si yo te doy una idea y vos me das una idea, ambos tenemos dos ideas.*

## ÍNDICE GENERAL

### Capítulo I: INTRODUCCIÓN GENERAL

I.1. Cultivo de arroz.....	2
I.2. El grano de arroz.....	4
I.3. Estructura del grano.....	6
I.4. Producción de arroz.....	10
I.5. Industrialización del arroz.....	12
I.6. Objetivos Generales.....	16

### Capítulo II: CINÉTICA DE HIDRATACIÓN

II.1. INTRODUCCIÓN.....	1
II.1.1. Modelo difusivo.....	4
II.1.2. Modelo reactivo.....	9
II.1.3. Modelo del “núcleo no-reactivo”.....	10
II.1.4. Modelo de difusión y reacción simultáneo.....	13
II.1.5. Objetivos.....	16
II.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	19
II.2.1. Descripción del material.....	19
II.2.2. Hidratación de arroz cáscara.....	20
II.2.3. Determinación de humedad.....	21
II.2.4. Determinación de sólidos totales.....	21
II.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	23

II.3.1. Estimación de los parámetros cinéticos.....	25
II.3.2. Efecto de la temperatura en las constantes cinéticas.....	28
II.3.3. Cinética de pérdida de sólidos durante la hidratación.....	33
II.4. CONCLUSIONES.....	37
<b>Capítulo III: INFLUENCIA DE AGENTES FÍSICOS Y QUÍMICOS EN LA CINÉTICA DE HIDRATACIÓN</b>	
III.1. INTRODUCCIÓN.....	1
III.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	6
III.2.1. Descripción del material.....	6
III.2.2. Hidratación de arroz cáscara, descascarado y pulido.....	7
III.2.3. Hidratación de arroz cáscara con el agregado de aditivos químicos.....	8
III.2.4. Hidratación con pretratamiento al vacío.....	8
III.2.5. Hidratación bajo presión.....	9
III.2.6. Determinación del contenido de sílice en el medio de hidratación.....	10
III.2.7. Determinación de pH.....	10
III.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	12
III.3.1. Influencia de la cáscara y del salvado en la hidratación.....	12
III.3.2. Agregado de aditivos químicos durante la hidratación.....	23
III.3.3. Pretratamiento con vacío.....	29
III.3.4. Hidratación bajo presión.....	32
III.4. CONCLUSIONES.....	34

**Capítulo IV: EFECTO DEL TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO EN EL ARROZ**

**PROCESADO**

IV.1. INTRODUCCIÓN.....	1
IV.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	8
IV.2.1. Descripción del material.....	8
IV.2.2. Método de procesamiento hidrotérmico.....	8
IV.2.3. Descripción del diseño experimental utilizado.....	12
IV.2.4. Análisis estadístico por superficies de respuesta.....	13
IV.2.5. Molienda de arroz.....	14
IV.2.6. Obtención de harina de arroz.....	16
IV.2.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	16
IV.2.8. Grado de gelatinización.....	17
IV.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	19
IV.3.1. Rendimiento de molienda de arroz.....	19
IV.3.2. Gelatinización de almidón.....	22
IV.3.3. Correlación entre las distintas respuestas analizadas.....	23
IV.3.4. Análisis por el método de superficies de respuesta.....	26
IV.3.5. Optimización de la respuesta estudiada.....	32
IV.4. CONCLUSIONES.....	34

**Capítulo V: ESTUDIO DE LA TEXTURA DEL ARROZ PROCESADO COCIDO**

V.1. INTRODUCCIÓN.....	1
V.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	5
V.2.1. Descripción del material.....	5
V.2.2. Método de procesamiento hidrotérmico.....	5

V.2.3. Molienda de arroz.....	6
V.2.4. Gelatinización.....	7
V.2.5. Método de cocción.....	7
V.2.6. Ensayos de textura.....	8
V.2.7. Análisis estadístico.....	10
V.2.8. Diseño experimental y análisis de superficies de respuesta....	10
V.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	12
V.3.1. Estudio del comportamiento de las distintas propiedades de textura de arroz cocido.....	12
V.3.2. Análisis por el método de superficies de respuesta.....	18
V.4. CONCLUSIONES.....	24

## **Capítulo VI: CARACTERIZACIÓN DEL ARROZ PROCESADO**

VI.1. INTRODUCCIÓN.....	1
VI.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	5
VI.2.1. Descripción del material.....	5
VI.2.2. Tratamiento hidrotérmico.....	5
VI.2.3. Rendimiento de grano de arroz pulido.....	7
VI.2.4. Índice de translucidez.....	7
VI.2.5. Calorimetría diferencial de barrido.....	9
VI.2.6. Difracción por rayos X.....	10
VI.2.7. Determinación de fósforo.....	11
VI.2.8. Determinación de calcio.....	12
VI.2.9. Determinación de vitaminas del grupo B.....	12
VI.2.10. Análisis de perfil de textura de arroz cocido.....	13

VI.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	15
VI.3.1. Rendimiento de molienda.....	15
VI.3.2. Índice de translucidez.....	16
VI.3.3. Propiedades térmicas.....	17
VI.3.4. Difracción por rayos X.....	19
VI.3.5. Análisis de minerales y vitaminas.....	22
VI.3.6. Propiedades de textura de arroz cocido.....	23
VI.4. CONCLUSIONES.....	26

**Capítulo VII: CONCLUSIONES GENERALES**

**Capítulo VIII: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

# I

## INTRODUCCIÓN GENERAL

El arroz es uno de los más importantes cultivos en el mundo, consumido por alrededor de dos billones de personas para la mayoría de las cuales es su principal alimento.

El origen del arroz ha sido muy debatido, aunque esta planta es tan antigua que el tiempo y el lugar preciso en que fuera utilizada por primera vez no ha sido fácil de determinar. Si bien su domesticación es uno de los más importantes desarrollos en la historia de la humanidad, la utilización de semillas como alimento fue implementada por el hombre con posterioridad al consumo tanto de alimentos de origen animal (productos derivados de la caza y la pesca), como vegetal (hojas, tallos, frutos).

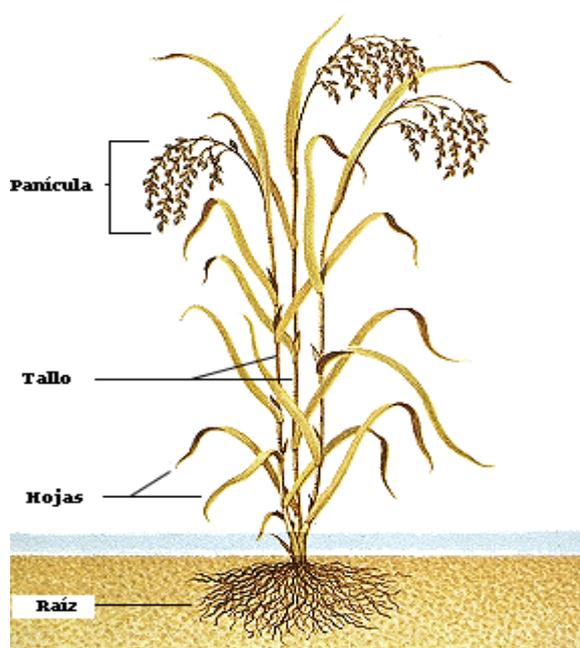
Su origen como cultivo se lo reconoce asiático, región que hasta la actualidad lo tiene como su principal alimento, aportando más de la mitad de las calorías ingeridas por sus habitantes. Su importancia en Asia es tal que repercute en distintos aspectos culturales de la región. En chino clásico, el mismo término sirve para definir

“agricultura” y “arroz”. Por otra parte, en varias lenguas y dialectos regionales, la palabra “comer” significa “comer arroz”.

Introducido por los árabes en Europa, el cultivo se expandió a partir del Siglo XV en dicha región, para finalmente llegar al continente americano y en particular a América del Sur a principios del Siglo XVIII.

### I.1. Cultivo de arroz

La planta de arroz (*Oryza sativa* L.) es una gramínea que crece en un amplio rango de condiciones climáticas. Posee tallos grandes muy ramificados que pueden medir hasta dos metros. Los tallos terminan en una panícula compuesta de entre 50 y 300 flores o “espiguillas” a partir de las cuales se forman los granos (**Figura 1.1**). Como presenta una gran capacidad para ramificarse, el rendimiento obtenido por planta es por lo general bastante alto.



**Figura 1.1.** Planta de arroz

Si bien la planta de arroz era cultivada originalmente en seco, con el tiempo su siembra fue expandiéndose a zonas de alta irrigación, transformándose en una planta semi-acuática con un alto rendimiento producto del uso de fertilizantes y de variedades genéticamente modificadas. Dependiendo del clima y variedad pueden obtenerse hasta cuatro cosechas al año. Para obtener cosechas óptimas, la planta de arroz requiere temperaturas suaves y suficiente disponibilidad de agua.

Los distintos tipos de cultivo que se practican pueden agruparse de la siguiente manera:

- **Arroz inundado.** Se cultiva en campos rodeados de pequeños diques que mantienen niveles de agua de hasta 50 cm. Estos arrozales no son irrigados y se mantienen con agua de lluvia o por gravitación entre arrozales vecinos. Se los localiza en regiones rurales con mayor densidad de población y mayor pobreza.
- **Arroz de secano.** La tierra se prepara y se siembra en seco en montaña o meseta. El cultivo necesita riego por lámina de agua de 10 cm contenida por diques a partir de los 30 días después de la siembra y hasta la cosecha. Tiene bajos rendimientos.
- **Arroz de riego.** La tierra se prepara cuando está húmeda, reteniéndola con ayuda de diques. Se realiza tanto por sistema de transplante (**Figura 1.2**) como por siembra directa. En sistema de transplante, los granos son pre-germinados y se cultivan en capas húmedas durante un breve período de tiempo, para luego ser replantadas las pequeñas plantas. Necesita mucha mano de obra. En siembra directa, luego del pre-germinado los plantines se siembran al

voleo de forma manual o mecánicamente. Este tipo de cultivo representa el 55% de la superficie cosechada del mundo.

- **Arroz inundado en aguas profundas.** La profundidad del agua se sitúa a más de un metro. El agua proviene de ríos y lagos. El arroz se siembra al voleo y las variedades utilizadas son generalmente de tallos altos. Los rendimientos obtenidos pueden ser bajos debido a riesgos climatológicos.



**Figura 1.2.** Sistema de transplante para la siembra de arroz de riego (IRRI, 2009)

## I.2. El grano de arroz

Existen más de 2000 variedades de arroz cultivadas en el mundo. El banco de genes del IRRI (International Rice Research Institute) en las Filipinas conserva alrededor de 83.000 variedades (**Figura 1.3**). Las diferencias se refieren a la

morfología de la planta y el grano, la calidad del grano, la resistencia y tolerancia a los factores bióticos (malezas, insectos) y abióticos (sequía, frío, acidez del suelo).



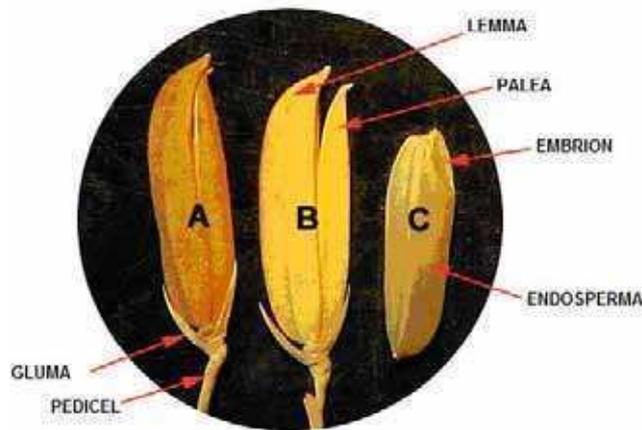
**Figura 1.3.** Banco genético del IRRI en Filipinas (IRRI, 2009)

Según la Norma del Codex Alimentarius para el arroz 198-1995 (CODEX STAN, 1995) cualquiera sea el origen de los granos de arroz, los mismos se agrupan en tres categorías:

- Arroz de grano largo: tiene una longitud mayor o igual a 6.0 mm y una relación longitud/ anchura de 3 o más;
- Arroz de grano medio: tiene una longitud de más de 5.2 mm y menos de 6.0 mm y una relación longitud/ anchura de menos de 3;
- Arroz de grano corto: tiene una longitud menor o igual a 5.2 mm y una relación longitud/ anchura de 3 o más;

### I.3. Estructura del grano

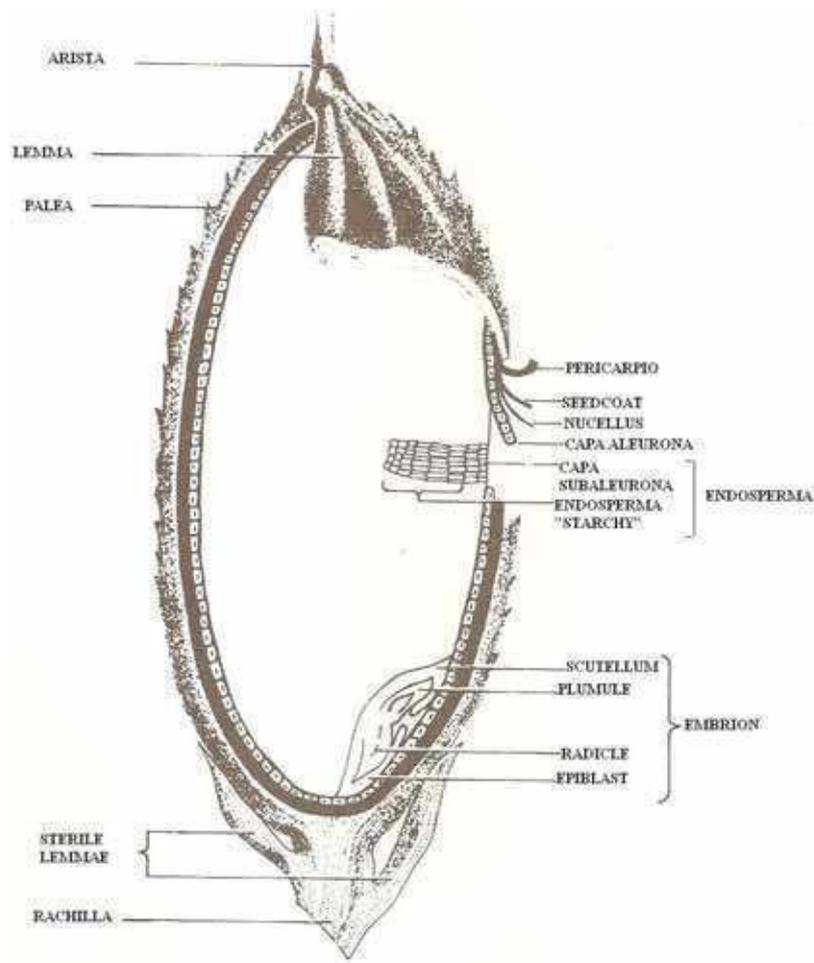
El grano de arroz maduro es cosechado como un grano recubierto denominado grano de arroz cáscara, en el cual la cariopsis se encuentra envuelta por una corteza o cáscara. En las **Figuras 1.4** y **1.5** se observan dos esquemas del grano de arroz cáscara con sus componentes morfológicos principales.



**Figura 1.4.** Granos de arroz cáscara unidos a la planta, **A** y **B**. Grano (cariopsis) de arroz descascarado, **C**.

Según puede verse, la cáscara conformada por la lemma y la palea, es la que protege la cariopsis. Su “impermeabilidad” tanto como la capacidad de la lemma y la palea de permanecer unidas, le confieren al grano una adecuada resistencia al ataque de insectos como también a la contaminación fúngica. Ambas estructuras externas, lemma y palea, contienen un alto contenido en sílice y son de paredes celulares lignificadas. La cáscara representa aproximadamente el 20% del peso total del grano de arroz. En el interior de la misma y envolviendo al endosperma pueden distinguirse

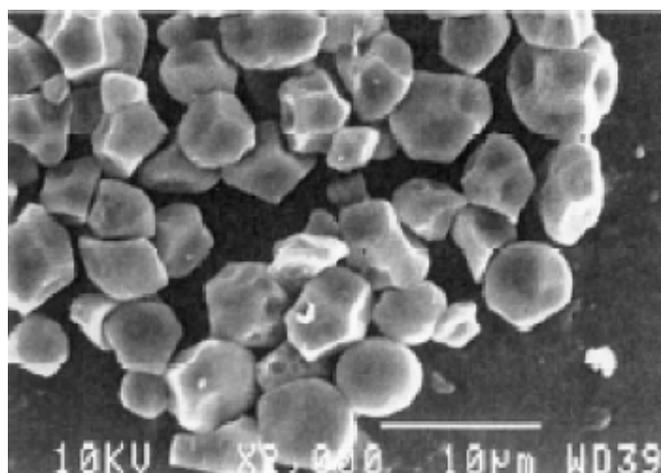
tres capas que conforman la cobertura de la cariopsis: pericarpio, “seed coat” y nucellus (**Figura 1.5**). El espesor total de las tres capas es de aproximadamente 13-14  $\mu\text{m}$ .



**Figura 1.5:** Esquema de la estructura del grano de arroz

En la base del grano se encuentra localizado el embrión o germen, rodeado por células del endosperma. La capa de aleurona que envuelve externamente al endosperma y germen, está conformada por células cuya composición varía según estén en contacto con uno u otro componente (Bechtel y Pomeranz, 1977).

El centro del grano se denomina endosperma y se encuentra conformado por dos regiones: una capa unicelular denominada subaleurona y el endosperma propiamente dicho compuesto por gránulos de almidón poligonales de 3 a 9  $\mu\text{m}$  de diámetro, rodeados de cuerpos proteicos. En la **Figura 1.6** se muestra una micrografía electrónica de barrido de gránulos de almidón de arroz. El endosperma representa aproximadamente el 90% del peso seco del grano de arroz descascarado (Champagne y col, 2004).



**Figura 1.6.** Gránulos de almidón de arroz (barra = 10  $\mu\text{m}$ )

Para poder conocer la composición de cada una de estos componentes del grano es importante analizar las fracciones obtenidas durante la molienda del mismo. En la primera etapa o descascarillado se separa la cáscara, obteniéndose el arroz integral. Un pulido posterior permite obtener dos fracciones: el arroz blanco o pulido por un lado y el salvado por el otro, compuesto este último por el pericarpio, “seed coat”, nucellus, aleurona y germen. En cuanto al arroz blanco o pulido, este está conformado mayoritariamente por el endosperma rico en almidón.

En la **Tabla 1.1** puede observarse la composición de las distintas fracciones obtenidas durante la molienda. Los datos mostrados permiten conocer estimativamente el análisis composicional del grano de arroz cáscara y su distribución en cada una de las regiones que lo conforman.

**Tabla 1.1. Análisis composicional de arroz cáscara y de las distintas fracciones de molienda**

<b>Componente (%)<sup>a</sup></b>	<b>Arroz cáscara</b>	<b>Arroz integral</b>	<b>Arroz blanco</b>	<b>Cáscara</b>	<b>Salvado</b>	<b>Germen</b>
<b>Proteína (N x 5,95)</b>	<b>5.8-7.7</b>	<b>7.1-8.3</b>	<b>6.3-7.1</b>	<b>2.0-2.8</b>	<b>11.3-14.9</b>	<b>14.1-20.6</b>
<b>Materia grasa</b>	<b>1.5-2.3</b>	<b>1.6-2.8</b>	<b>0.3-0.5</b>	<b>0.3-0.8</b>	<b>15.0-19.7</b>	<b>16.6-20.5</b>
<b>Fibra cruda</b>	<b>7.2-10.4</b>	<b>0.6-1.0</b>	<b>0.2-0.5</b>	<b>34.5-45.9</b>	<b>7.0-11.4</b>	<b>2.4-3.5</b>
<b>Cenizas</b>	<b>2.9-5.2</b>	<b>1.0-1.5</b>	<b>0.3-0.8</b>	<b>13.2-21.0</b>	<b>6.6-9.9</b>	<b>4.8-8.7</b>
<b>Almidón</b>	<b>53.4</b>	<b>66.4</b>	<b>77.6</b>	<b>1.5</b>	<b>13.8</b>	<b>2.1</b>
<b>Pentosanos</b>	<b>3.7-5.3</b>	<b>1.2-2.1</b>	<b>0.5-1.4</b>	<b>17.7</b>	<b>7.0</b>	<b>4.9</b>
<b>Hemicelulosas</b>	<b>---</b>	<b>---</b>	<b>0.1</b>	<b>2.9</b>	<b>9.5</b>	<b>9.7</b>
<b>Celulosa</b>	<b>---</b>	<b>---</b>	<b>---</b>	<b>31.4-36.3</b>	<b>5.9-9.0</b>	<b>2.7</b>
<b>Azúcares libres</b>	<b>0.5-1.2</b>	<b>0.7-1.3</b>	<b>0.22-0.45</b>	<b>0.6</b>	<b>5.5-6.9</b>	<b>8.0-12</b>

<sup>a</sup>Valores informados para un contenido de humedad de 14 % base seca.

Fuente: Champagne y col, 2004.

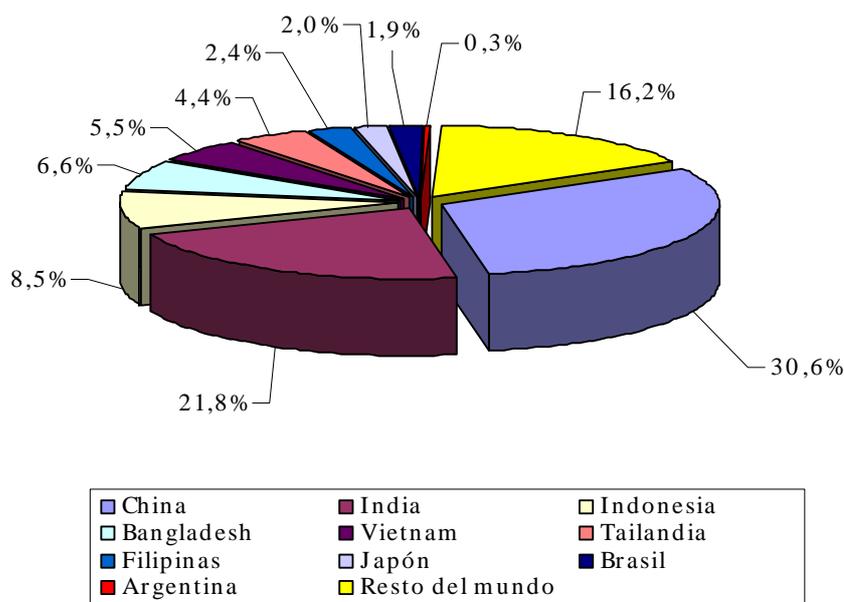
Según puede verse, el arroz cáscara tiene mayor contenido de fibra y cenizas que el arroz integral y este a su vez que el arroz blanco o pulido, ya que ambos son los principales componentes de la cáscara. En cuanto al contenido de proteína, podemos decir que se mantiene prácticamente constante en las tres conformaciones de arroz descritas: cáscara, integral y pulido. Tal como puede verse en la **Tabla 1.1**, el arroz integral conserva más componentes que el grano pulido. En este último es marcadamente menor el contenido de grasas, fibra, cenizas, pentosanos, azúcares libres, aminoácidos libres y compuestos aromáticos. El arroz blanco, conformado mayoritariamente por almidón, es una importante fuente de energía para el consumidor de este producto.

El grano de arroz aporta además distintos componentes no mayoritarios aunque importantes desde el punto de vista nutricional como las vitaminas hidrosolubles del grupo B y minerales. Estos componentes que se encuentran mayoritariamente en el salvado ven disminuida su presencia en el grano de arroz blanco. Distintos procesos hidrotérmicos a los que puede someterse el grano, mejoran el balance nutricional del arroz pulido al permitir la migración de los nutrientes del salvado y la cáscara al interior del mismo (Champagne y col, 2004).

#### **I.4. Producción de arroz**

La producción total de arroz pulido en el mundo fue durante el año 2006 de 420 millones de toneladas, de los cuales China e India son responsables de más de la mitad de la producción (**Figura 1.7**). Es importante destacar que casi el 95% de esa producción se realiza en países en desarrollo, motivo por el cual el arroz

todavía se cultiva y procesa en su gran mayoría por metodologías artesanales que implican bajo costo y mucha mano de obra.

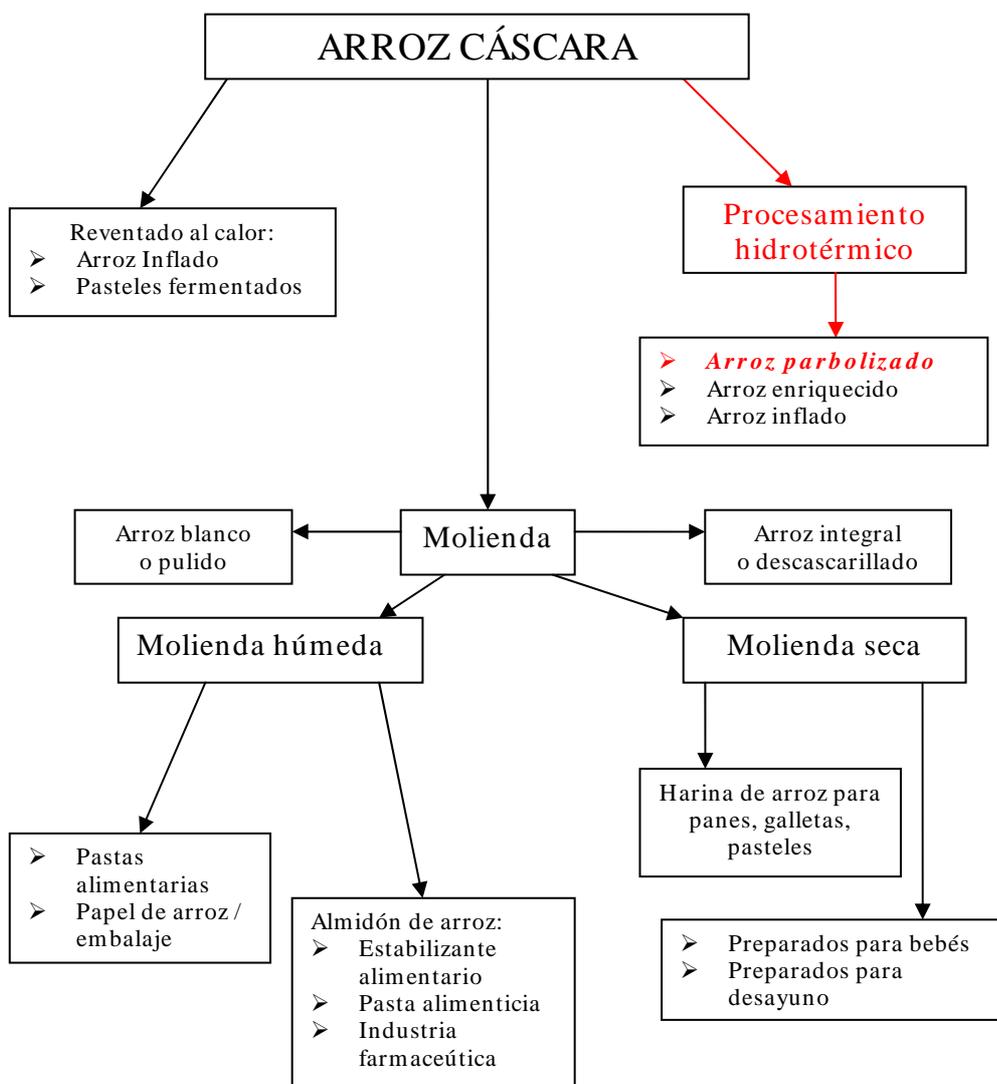


**Figura 1.7.** Principales países productores de arroz elaborado

En la región del Mercosur, la producción representó en el mencionado año, el 2,5% de la producción mundial (SAGPyA, 2009). Nuestro país produce por año aproximadamente un 0,3% de la producción mundial de arroz, lo que representa 1,17 millones de toneladas de arroz pulido. Las provincias con mayor producción son Entre Ríos y Corrientes con aproximadamente 500 mil toneladas cada una. En cuanto al método de cultivo, corresponde casi exclusivamente al sistema de siembra en seco con riego. Del total producido en el país, la mayoría se exporta ya que el consumo interno de arroz es uno de los más bajos a nivel mundial (7,5 kg de arroz elaborado/habitante/año). A modo de ejemplo se puede decir que el consumo en India, Tailandia y Brasil es de 75, 150 y 50 kg de arroz elaborado/habitante/año. El

arroz que se exporta, principalmente a Brasil y Chile, es industrializado en distintos molinos arroceros ubicados casi en su totalidad en la Provincia de Entre Ríos. Los tipos de arroz que se exportan incluyen el tipo pulido, descascarado, partido y arroz cáscara, en tanto que no se tiene evidencia de exportación de arroz parbolizado.

### I.5. Industrialización de arroz



**Figura 1.9.:** Esquema representativo de los distintos procesos de industrialización del arroz.

El arroz cáscara una vez cosechado se seca hasta una humedad óptima de almacenamiento de alrededor de 0.12 g agua/g sólido seco, y posteriormente se almacena en silos para su posterior industrialización. En la **Figura 1.9** se muestra un esquema de los principales procesos a los que es sometido el arroz cáscara, indicándose los posibles usos del mismo.

### **Procesamiento hidrotérmico de arroz**

El proceso hidrotérmico de arroz cáscara tiene como objetivo fundamental modificar las características del grano sobre la base de la gelatinización parcial o total del almidón contenido en el endosperma. De esta manera se busca provocar cambios físicos, químicos y organolépticos en el grano, generando así una gama de productos con ventajas nutricionales, tecnológicas y económicas, que ponen de relieve su importancia dentro de la industrialización del grano de arroz (Luh y Mickus, 1980). La hidratación junto con el empleo de distintas fuentes de energía térmica (agua caliente, vapor, aire caliente, sólidos calientes o microondas) dio origen a varios tipos de proceso que permiten obtener productos de características diferentes. Cabe aclarar que algunos de los mismos en la actualidad solo se realizan a escala experimental.

Dentro de los distintos tipos de proceso hidrotérmico cabe destacar el denominado vaporizado o parbolizado (término este último derivado del inglés “partial boiling”). Entre sus principales propósitos podemos mencionar:

- Obtener un producto con características diferentes a los del grano pulido que sea de aceptación entre los consumidores

- Prevenir o reducir la pérdida de nutrientes que trae aperajado la molienda de arroz cáscara
- Mejorar el rendimiento en la molienda del arroz cáscara, minimizando el número de granos quebrados durante la misma.

Dicho proceso de parbolizado consta esencialmente de las siguientes etapas:

- Hidratación del grano entero por inmersión en agua
- Tratamiento térmico del grano remojado
- Secado del grano tratado hidrotérmicamente o precocido
- Molienda del grano precocido y posterior envasado para su comercialización.

La etapa de hidratación se hace habitualmente en agua y a temperaturas por debajo de la temperatura de gelatinización. El tiempo y temperatura de hidratación deben ser los adecuados para evitar la fermentación del grano durante la misma (Luh y Mickus, 1980).

La etapa de tratamiento térmico se realiza usualmente mediante vapor para generar la completa gelatinización del almidón contenido en el endosperma, debiéndose evitar la sobrecocción ya que puede provocar la deformación del grano. Esta etapa del proceso demanda un alto consumo de energía, más del 50% de la energía total requerida, y de una instalación con cierto grado de complejidad (Luh y Mickus, 1980). Si bien el proceso hidrotérmico con vapor ha alcanzado un alto grado de sofisticación en los países desarrollados, no ha generado mejoras comparables en

la calidad del producto, ni en el costo total del proceso (Chrastil, 1992). Esto abre una puerta acerca de la posibilidad de implementar métodos alternativos más económicos, que permitan obtener productos de buena calidad y propiedades únicas y distintivas, además de reducir las posibles pérdidas postcosecha que trae aparejado la molienda.

En cuanto a la etapa de secado, los métodos habituales son el secado al sol, en corriente de aire con múltiples etapas, y el secado al vacío (Lan y Kunze, 1996). Esta etapa es crítica y se requiere de un adecuado control de las variables de proceso, particularmente cuando el secado se lleva a cabo en secaderos industriales. Durante el secado el grano se ve sometido a tensiones mecánicas causadas por el gradiente de humedad generado por dicho proceso. Así, mientras que la superficie del grano, más seca, se ve sometida a tensión, el centro más húmedo está bajo compresión. La aparición de estas fuerzas pueden provocar la formación de fisuras en su interior, las cuales terminan quebrándolo durante la molienda. En este proceso el nivel de humedad del grano alcanzado después del secado juega también un importante rol.

Una vez parbolizado y secado, el grano se descascara y pule en el molino. La etapa de descascarado se ve favorecida por el hecho que el grano parbolizado tiene un mayor volumen a causa de la gelatinización del almidón, y su cáscara más floja que en el arroz sin procesar. Al ser el grano de arroz procesado más duro, el pulido se ve dificultado y requiere de mayor energía que el pulido correspondiente al grano de arroz sin tratar.

En cuanto a la estructura del grano procesado pulido, esta se vuelve translúcida, compacta, brillante y con cierto color pardo. Por otra parte, su mayor

dureza trae aparejado un mayor tiempo de cocción con el consiguiente aumento en la demanda de energía.

## **I.6. Objetivos generales**

Sobre la base de lo hasta aquí expuesto puede concluirse que las características del arroz procesado se verían afectadas por el método hidrotérmico empleado.

Las distintas etapas que conforman el proceso hidrotérmico del grano de arroz, así como también en particular las condiciones de hidratación, método de calentamiento y secado del grano, abren interesantes posibilidades para el consumo y comercialización del grano entero y pulido. Para tal fin, determinar el efecto de las distintas variables del proceso a seguir, será primordial para el desarrollo de métodos hidrotérmicos alternativos a los existentes en la actualidad.

El propósito del presente trabajo, en su forma más general, es la evaluación de la etapa de hidratación, el desarrollo de un método hidrotérmico alternativo a los actualmente existentes y su efecto sobre las cualidades del grano procesado. Los objetivos del presente trabajo pueden resumirse en los siguientes puntos:

- 1) Evaluar el efecto de diferentes condiciones de hidratación del grano de arroz cáscara en la cinética del proceso.
- 2) Estudiar la influencia de diversos agentes físicos y químicos sobre la velocidad de hidratación.
- 3) Proponer un método hidrotérmico no convencional que opere con agua en estado líquido como fuente de energía.

- 4) Analizar el efecto de distintas variables operativas, en las propiedades térmicas, el rendimiento final del producto y las características texturales.
- 5) Establecer condiciones óptimas de proceso dentro del rango de trabajo propuesto, utilizando el método de análisis por superficies de respuesta.
- 6) Fijadas las condiciones óptimas de proceso, caracterizar el grano de arroz mediante distintos parámetros de calidad.

# II

## CINÉTICA DE HIDRATACIÓN

### II.1. INTRODUCCIÓN

El procesamiento hidrotérmico de cereales consiste de una serie de etapas o procesos tendientes a modificar la estructura físico-química de los mismos, ya sea para el consumo de grano entero u obtención de sus principales constituyentes por molienda húmeda. El primero de ambos casos es de particular interés en el grano de arroz, ya que el tratamiento hidrotérmico del mismo tiene como objetivo provocar cambios en la estructura interna, sin alterar esencialmente la forma, y así poder consumirse como tal. Teniendo en cuenta la descripción de estos tratamientos desarrollada en detalle en el **Capítulo I**, podemos decir que los mecanismos involucrados en las diferentes etapas del proceso serían los siguientes:

- Durante la etapa de humectación, la absorción de agua tendría lugar por un mecanismo esencialmente difusivo, el cual comienza en las estructuras más

externas del grano (cáscara, pericarpio), para penetrar luego en el endosperma

- Difusión de agua en el endosperma propiamente dicho, en el cual deben diferenciarse dos zonas: la difusión en las capas externas ya gelatinizadas y la difusión en la región sin gelatinizar
- Reacción del agua con los gránulos de almidón en la frontera que separa la zona gelatinizada de la sin gelatinizar
- La transferencia de calor desde el medio de cocción al grano
- Los cambios de volumen del grano por efecto de la absorción de agua

En base a lo recientemente expuesto podemos concluir que el análisis riguroso del fenómeno no está exento de cierta complejidad, por lo que la simulación matemática del procesamiento hidrotérmico requiere de algunas simplificaciones a los fines de obtener una solución relativamente simple del mismo. Una de ellas consiste en suponer que la velocidad de transferencia de calor al grano durante la hidratación es suficientemente rápida como para asegurar una temperatura constante e uniforme en el mismo, e igual a la del medio. Esta suposición está avalada por los altos valores del coeficiente de difusividad térmica en granos, lo que hace que el número de Lewis de estos materiales durante la etapa de hidratación sea mayor de 60 (Bakshi & Singh, 1980).

Otra suposición importante a los fines de obtener un modelo relativamente simple del proceso en cuestión, consiste en despreciar el cambio de volumen del material durante la etapa de hidratación. Esta hipótesis es particularmente significativa en aquellos modelos basados en la solución analítica de la segunda ley de

Fick para geometrías convencionales (placa, cilindro o esfera), ya que dichas soluciones no contemplan los cambios de volumen del material, manteniendo la dimensión del mismo constante durante toda la etapa de absorción. En la mayoría de los casos en que dichas soluciones son usadas, lo usual es tomar como dimensión característica del material la inicial. Así por ejemplo, en el caso de adoptar la geometría esférica, la dimensión que se suele adoptar es el radio de la esfera de volumen equivalente al volumen inicial del grano (Fan y col, 1965; Bakshi & Singh, 1980; Steffe y Singh, 1982; Haros y Suárez, 1999).

Un último aspecto a considerar en lo concerniente al modelado del proceso en cuestión, tiene que ver con la etapa de gelatinización en relación a la de difusión. Es en este punto donde se suelen encontrar importantes diferencias entre los modelos propuestos en la bibliografía, las que se manifiestan en el grado de complejidad de los mismos. En esta línea podemos encontrar modelos relativamente simples, en el cual la etapa de gelatinización no se tiene en cuenta, y se reduce el proceso a un fenómeno puramente difusional. Este tipo de modelos, conocidos como *difusionales*, se basan en la solución analítica de la segunda ley de Fick (generalmente para coordenadas esféricas) para simular el proceso de hidratación y evaluar así el coeficiente de difusión de agua en el grano (Becker, 1960; Engels y col, 1986; Bandopadhyay y Roy, 1980; entre muchos otros). En los casos mencionados, el modelo “difusivo” no tiene en cuenta la heterogeneidad estructural de los granos, la variación del coeficiente de difusión con la humedad del grano ni el cambio de volumen asociado con la absorción.

Por contraposición al modelo difusional podemos citar lo que se da en llamar el modelo “reactivo”, en el cual la etapa de gelatinización se asimila a una reacción

química, por lo general irreversible y de primer orden. En este caso, la suposición más importante consiste en despreciar el mecanismo difusional frente al fenómeno reactivo, lo cual conduce a un modelo en el que el proceso hidrotérmico está controlado por la reacción agua-almidón. A semejanza con el modelo difusional el fenómeno ocurre también a temperatura constante e igual a la de hidratación. Cabe aclarar que dicho modelo sólo es aplicable cuando la etapa de gelatinización está suficientemente avanzada en el proceso de hidratación.

Por último, debemos mencionar aquellos modelos en los cuales tanto la migración de agua como el proceso de gelatinización se producen de manera simultánea. Estos modelos también están sujetos a ciertas simplificaciones con el fin de disponer de una solución relativamente sencilla, con número limitado de parámetros y de fácil determinación.

### **II.1.1. Modelo Difusivo**

Según lo visto en el capítulo anterior, la hidratación del grano de arroz es una importante operación que afecta de manera directa el proceso de parbolizado. Cabe recordar que el contenido y uniformidad del agua en el grano afectan de manera directa el grado de gelatinización del mismo y en consecuencia la eficiencia del proceso.

En este tipo de modelos, la absorción de agua en granos se asimila a un proceso difusivo causado por la diferencia en el contenido de agua entre la superficie del grano y el interior del mismo. Basándose en esta idea, Becker (1960) postuló como punto de partida para describir la migración de agua en granos de trigo, la

ecuación de difusión en estado no estacionario con geometría esférica. Usando como fuerza impulsora el contenido de humedad en base seca  $m'$ , la expresión de la ecuación de difusión es la siguiente,

$$\frac{\partial m'}{\partial t} = D_f \left( \frac{\partial^2 m'}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial m'}{\partial r} \right) \quad (2.1)$$

donde  $D_f$  es el coeficiente de difusión de agua en el grano,  $t$  es el tiempo y  $r$  la coordenada radial. Una solución de esta ecuación fue desarrollada por dicho autor, a partir de las siguientes condiciones de contorno,

$$\begin{aligned} t = 0, & \quad m' = m_0 & \quad 0 \leq r \leq R \\ t > 0, & \quad m' = m_s & \quad r = R \\ t > 0, & \quad m' = m_0 & \quad r = \infty \end{aligned} \quad (2.2)$$

Suponiendo así, que el sólido se comporta como un medio semi-infinito y que la superficie del material adquiere instantáneamente la humedad de equilibrio o saturación  $m_s$ , la solución de la ecuación 2.1 con las condiciones de contorno 2.2 (conocida también como de “tiempos cortos”) es la siguiente (Becker , 1960):

$$\frac{m' - m_0}{m_s - m_0} = \frac{6}{R} \left( \frac{D_f t}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

donde  $m_0$  es la humedad inicial y  $R$  el radio de la esfera equivalente. Si bien esta solución es estrictamente válida siempre que el sólido se comporte como un medio semi-infinito para la difusión, esta hipótesis no es demasiado restrictiva a la hora de aplicar dicha solución al proceso de absorción de agua en granos. La estructura densa y compacta de los mismos hace que la penetración de agua sea muy lenta, por lo que el grano se comporta como un medio semi-infinito durante un tiempo suficientemente prolongado como para ser viable la aplicación de la ecuación 2.3. Becker (1960) probó la validez de dicha ecuación a partir de datos experimentales de absorción de agua en una variedad de granos de trigo, determinando los coeficientes de difusión en un rango de temperaturas entre 25 y 90 °C.

Según los resultados encontrados por Becker (1960) se concluye que la absorción de agua en el grano de trigo es un proceso heterogéneo, en el cual tienen lugar más de un mecanismo. Así, según dicho autor, al inicio del proceso de hidratación parece predominar el efecto de capilaridad sobre el difusivo, lo cual se manifiesta en un incremento en la velocidad de absorción experimental sobre los valores predichos. Superada esta primera etapa del proceso, la migración de agua en el grano se ajusta a un mecanismo puramente difusivo, lo cual se manifiesta en el buen ajuste de los datos experimentales al modelo difusivo propuesto.

Una interesante característica de la ecuación 2.3 es su simplicidad, ya que el coeficiente de difusión puede calcularse a partir de la pendiente de una curva que vincula  $m'$  con  $t^{1/2}$ . Fan y col (1965) utilizaron dicha solución para determinar el coeficiente de difusión de agua en granos de maíz, tanto para absorción en agua pura como en soluciones diluidas de ácido sulfuroso. Dicha solución fue utilizada además por Biswas y Ghose (1973) y con posterioridad por Bandopadhyay y Roy (1980) para

investigar la absorción de agua en granos de arroz entero. Según estos autores, la ecuación 2.3 puede ser utilizada para predecir la cinética de absorción en granos siempre que se cumplan las siguientes condiciones:

- 1) durante la hidratación el grano se mantiene a la temperatura del medio por lo que se desprecian los efectos térmicos;
- 2) el coeficiente de difusión es constante e independiente del contenido de humedad en el grano;
- 3) no se tiene en cuenta el efecto de hinchamiento durante la absorción por lo que el grano mantiene su tamaño y forma durante todo el proceso;
- 4) la difusión de agua se da principalmente en la dirección radial.

Asimismo, la cinética de absorción de tres híbridos de maíz, tanto en agua pura como en soluciones diluidas de ácido sulfuroso, fue investigada por Fan y col (1965) a partir de la solución de tiempos cortos para evaluar el efecto de dicho ácido en la velocidad de absorción.

Una solución alternativa a la ecuación 2.1 fue obtenida por Crank (1975) partiendo de las siguientes condiciones de contorno,

$$\begin{aligned} t = 0, & \quad m' = m_0 \\ r = 0, & \quad m' = m_s \\ r = R, & \quad \partial m' / \partial r = 0 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Puede verse en este caso que si bien la difusión es radial, el sólido se comporta como un medio finito por lo que el gradiente de concentración en el centro de la esfera debe ser finito e igual a cero. La solución de la ecuación 2.1 en términos del contenido de humedad media, según las condiciones de contorno descritas, está dada por la siguiente expresión,

$$\frac{m' - m_s}{m_0 - m_s} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_f t}{R^2}\right) \quad (2.5)$$

Esta solución, válida siempre que el coeficiente de difusión y el volumen del sólido sean constantes, fue ampliamente usada en la bibliografía para modelar los procesos de absorción y desorción de agua en cereales, como así también otros productos naturales (Steffe y Singh, 1982; Dugmanics y Parti, 1990).

En lo referente a la absorción de agua en granos podemos mencionar el trabajo de Engels y col (1986) sobre hidratación de arroz cáscara a temperaturas inferiores a la de gelatinización. Singh (1989) utilizó también esta misma solución para calcular el coeficiente de difusión de agua en granos de maíz. Con posterioridad, Haros y Suárez (1999) investigaron el efecto del ácido láctico exógeno durante la hidratación de granos de maíz macerados en soluciones acuosas de bisulfito de sodio, con el fin de evaluar el efecto de dicho ácido en la molienda húmeda de este cereal. Dichos autores propusieron la ecuación 2.5 como método para determinar el coeficiente de difusión efectivo en granos de maíz para las condiciones de hidratación mencionadas.

### II.1.2. Modelo reactivo

Una de las razones del proceso de hidratación en granos es que los mismos alcancen un nivel de humedad que permita gelatinizar el almidón en su estado natural, manteniendo la integridad de los mismos, proceso conocido como gelatinización *in situ*. Tratándose del grano de arroz, dicha gelatinización puede lograrse por inmersión del mismo en agua, a temperaturas cercanas a la de gelatinización, o por tratamiento con vapor de agua del grano ya hidratado (Hoseney, 1994). Un método alternativo del proceso de gelatinización *in situ*, es el denominado gelatinización *in vitro*, en el cual la cinética de gelatinización se lleva a cabo a partir del almidón nativo, el cual ha sido aislado del grano en cuestión por algún método de molienda existente. Una característica del estudio del proceso de gelatinización *in vitro* es que no existe una barrera para la migración de agua, tal como ocurre en el caso de la gelatinización *in situ*, y esta es totalmente accesible al gránulo de almidón. En estas condiciones es de esperar que la constante cinética obtenida a partir de mediciones experimentales, sea la verdadera constante cinética de gelatinización. Por el contrario, cuando se estudia la gelatinización *in situ*, los gránulos de almidón están inmovilizados en la matriz del grano, generándose una barrera heterogénea entre estos y las moléculas de agua. Dicho en otros términos, la migración de agua se ve impedida por la estructura interna del grano, dificultando su acceso al gránulo de almidón propiamente dicho. Como resultado de ello la gelatinización del grano sólo tendrá lugar en aquellas regiones donde el contenido de agua sea suficiente para provocar dicho proceso (relación agua : almidón  $\geq 2$ ; Hoseney, 1994).

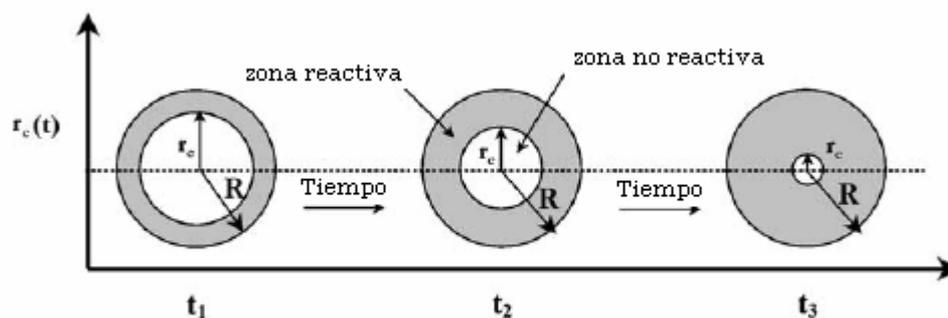
Tanto el método de gelatinización *in vitro* como *in situ* han sido utilizados en la bibliografía para seguir el curso de este proceso en diversos productos amiláceos, sean estos granos o legumbres, como así también del almidón nativo, obtenido a partir de los mencionados productos. En cuanto a la confiabilidad del método empleado para seguir la cinética de gelatinización de un dado producto, la opinión de los investigadores no es totalmente coincidente. Según Turhan y Gunasekaran (2002) la constante cinética determinada a partir de ensayos *in vitro* es el parámetro cinético que realmente caracteriza el proceso de gelatinización, en tanto que Bakshi y Singh (1980) sugieren que los ensayos de gelatinización *in situ* representan la combinación del proceso de gelatinización propiamente dicho con la resistencia que el grano ejerce a la absorción de agua.

Habiéndose presentando hasta aquí un breve análisis de los métodos utilizados hasta el presente para seguir los cambios producidos en los materiales amiláceos durante la etapa de hidratación, pasaremos a analizar en detalle el método de gelatinización *in situ*, particularmente en lo concerniente a cereales y de los modelos desarrollados para el estudio del mencionado proceso.

### **II.1.3. Modelo del “núcleo no-reactivo”**

Suzuki y col (1976) postularon este modelo con el fin de simular la etapa de gelatinización de un grano de arroz hidratado, asimilando dicha etapa a una reacción química irreversible de primer orden. Según dichos autores el proceso de gelatinización *in situ* puede asimilarse al modelo del “núcleo no-reactivo” (Levenspiel, 1972) utilizado para describir la reacción en una partícula esférica de

catalizador. Durante el proceso de absorción, las moléculas de agua que ingresan al grano provocan la gelatinización de las capas más externas del mismo, siempre y cuando la temperatura y humedad de las mismas sean las adecuadas para que dicho proceso ocurra. De esta manera, se genera un frente de gelatinización que separa el almidón gelatinizado del sin gelatinizar, el cual avanza hacia el interior del grano incrementando la zona gelatinizada a expensas de un núcleo sin gelatinizar que va reduciéndose en tamaño, tal como lo indica la **Figura 2.1**.



**Figura 2.1.** Esquema del progreso de la gelatinización *in situ* de acuerdo al modelo del “núcleo no-reactivo”.

Según Lund y Wirakartakusumah (1984), la gelatinización del almidón puede asimilarse al siguiente esquema de proceso:



Así mismo dichos autores suponen que el agua involucrada en la gelatinización del gránulo queda inmovilizada en esa estructura y por lo tanto imposibilitada de migrar. Suponiendo además que la gelatinización es la etapa controlante, la cantidad

de almidón gelatinizado será proporcional al área superficial del núcleo sin gelatinizar. De esta manera, la velocidad de gelatinización podrá expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{-1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_B}{dt} = \frac{-b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = b k C \quad (2.6)$$

donde  $N_B$  y  $N_A$  son los moles de almidón y agua que reaccionan, respectivamente,  $r_c$  es el radio del núcleo no gelatinizado,  $k$  la velocidad específica de gelatinización y  $C$  la concentración de agua. El cambio de volumen del núcleo sin gelatinizar,  $V$ , se relaciona con la desaparición de almidón o de agua mediante la relación,

$$dN_B = -b dN_A = -\rho_B dV = -4/3 \pi \rho_B d(r_c^3) \quad (2.7)$$

siendo  $\rho_B$  la densidad del almidón. Resolviendo las ecuaciones 2.6 y 2.7 e integrando resulta para la variable tiempo “t” la siguiente expresión,

$$t = \frac{\rho_B}{bk C} (R - r_c) \quad (2.8)$$

La ecuación 2.8 calcula el tiempo de gelatinización *in situ* conocida la velocidad de gelatinización  $k$  y la posición del frente de gelatinización,  $r_c$ . El tiempo requerido para una gelatinización completa ( $\tau$ ) se obtiene cuando  $r_c = 0$ . La

disminución del radio del “núcleo no-reactivo” (región del grano sin gelatinizar) viene dada en términos de tiempo por la siguiente expresión:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left( \frac{r_c}{R} \right) \quad (2.9)$$

De esta manera, mediante la ecuación **2.9** es posible estimar el tiempo requerido para lograr la gelatinización *in situ* del grano, sea esta total o parcial.

El modelo del “núcleo no-reactivo” fue utilizado por Cho y col (1980) y con posterioridad por Juliano y Pérez (1986) para simular la gelatinización de diversas variedades tropicales de arroz cáscara y descascarado, respectivamente. En una publicación más reciente, Sayar y col (2003) aplicaron el presente modelo para simular la gelatinización *in situ* de garbanzos en un rango de temperaturas comprendido entre 60 y 100°C, el cual se corresponde con las condiciones de cocción de dicha legumbre.

#### **II.1.4. Modelo de difusión y reacción simultáneo**

El primer modelo tendiente a considerar el mecanismo de migración de agua en un grano en simultáneo con el proceso de gelatinización del mismo, fue propuesto por Bakshi y Singh (1980) para simular la hidratación del grano de arroz cáscara en un rango de temperaturas por encima y por debajo de la de gelatinización.

En cuanto a la cinética de absorción, dichos autores suponen que la misma responde a la ley de Fick de difusión; con respecto a la cinética de gelatinización del

almidón intergranular se supuso una reacción irreversible de primer orden, considerándose como una esfera la forma geométrica del grano.

Basándose en dichas consideraciones, Bakshi y Singh (1980) utilizaron el modelo de Danckwerts (1950), el cual combina la ecuación de difusión con una reacción irreversible de primer orden, para simular las curvas de absorción de agua en granos de arroz:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_f \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - k C \quad (2.10)$$

En esta ecuación,  $C$  representa la concentración volumétrica de agua en el grano,  $D_f$  es el coeficiente de difusión y  $k$  la velocidad específica de reacción (gelatinización en este caso en particular).

La verificación experimental del modelo propuesto requiere de una serie de suposiciones que exceden la correspondiente a la cinética de gelatinización. Bakshi y Singh (1980) suponen, además, despreciables los efectos térmicos, un coeficiente de difusión constante e independiente del contenido de humedad del grano, una constante específica de reacción sólo función de la temperatura y una humedad superficial del grano equivalente a la de saturación del mismo.

La solución analítica de la ecuación **2.10**, desarrollada por Danckwerts (1950) y discutida por Crank (1975), se corresponde con las siguientes condiciones iniciales y de contorno:

$$\begin{aligned}
 t = 0 \quad & y \quad 0 \leq r \leq R, \quad C = C_0 \\
 t > 0 \quad & y \quad r = 0, \quad \partial C / \partial r = 0 \\
 t > 0 \quad & y \quad r = R, \quad C = C_s
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

donde  $R$  es el radio de la esfera equivalente, y  $C_0$  y  $C_s$  representan la concentración volumétrica de agua en el grano, inicial y de saturación, respectivamente. La solución de la ecuación 2.10, en términos de  $Q(t)$ , cantidad de agua absorbida al tiempo,  $t$ :

$$Q(t) = 8\pi R D_f C_0 \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{A_n k R^2 t + B_n R^2 - B_n R^2 \exp\left(\frac{-tA_n}{R^2}\right)}{A_n^2} \right\} \tag{2.12}$$

donde  $A_n$  y  $B_n$  vienen dados por las siguientes ecuaciones:

$$A_n = kR^2 + D_f n^2 \pi^2 \tag{2.13}$$

$$y B_n = D_f n^2 \pi^2 \tag{2.14}$$

La ecuación 2.12 puede expresarse también en términos del contenido de humedad media del grano, en base seca,  $m$ :

$$m - m_0 = 8\pi R^3 D_f m_s \rho_s \frac{80}{3} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{A_n k R^2 t + B_n R^2 - B_n R^2 \exp\left(\frac{-tA_n}{R^2}\right)}{A_n^2} \right\} \tag{2.15}$$

siendo  $\rho_s$  la densidad de sólido seco.

Con posterioridad al trabajo desarrollado por Bakshi y Singh (1980), el modelo de difusión y reacción química simultáneo fue empleado por Cabrera y col (1984) para simular la gelatinización de granos de maíz en medio alcalino. Lin (1993) propuso el mismo modelo para describir la hidratación de granos de arroz pulido durante el parbolizado de los mismos. El mismo modelo fue usado por Sayar y col (2001) durante sus estudios sobre absorción de agua en porotos de garbanzo con el objeto de evaluar el tiempo de cocción de dicho material para distintas condiciones de proceso. En cuanto a la hipótesis de cinética química adoptada por el modelo en cuestión, algunas investigaciones realizadas en esa área parecen confirmar la veracidad de la misma. Así, por ejemplo, Lund y Wirakartakusumuah (1984) estudiaron la gelatinización de almidón de arroz mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), encontrando que este proceso sigue una cinética irreversible de orden uno, sólo cuando se alcanza un cierto grado de gelatinización. Por otra parte, Ojeda, Tolaba y Suárez (2000) pudieron asimilar el grado de avance del proceso de gelatinización de harina de arroz pulido, obtenido mediante DSC, a una cinética irreversible de orden uno usando la ecuación de Ozawa (1970).

### **II.1.5. Objetivos**

De lo expuesto hasta aquí podemos ver que existen diferentes enfoques a la hora de analizar la hidratación de granos. Por un lado se dispone de modelos puramente difusivos, que sólo tienen en cuenta la migración de agua en el grano, haya o no un proceso de gelatinización acoplado al mismo. En tales condiciones, la

hipótesis principal se basa en suponer que la hidratación del grano está controlada por la difusión de agua y que los cambios asociados con la gelatinización se reflejarán en los valores del parámetro cinético resultante del modelo. En el otro extremo del espectro, podemos citar el modelo del “núcleo no-reactivo”, en el cual la gelatinización del grano es la etapa controlante del proceso de hidratación, contando finalmente con aquellos modelos en los que ambos mecanismos, difusivo y reactivo, se producen de manera simultánea.

Dada la importancia que la etapa de hidratación tiene en el proceso de parbolizado, será de gran importancia analizar los distintos aspectos vinculados con la misma, como así también disponer de un modelo que describa adecuadamente el proceso en cuestión. El presente capítulo tiene como objetivo los siguientes puntos:

- 1) Investigar la cinética de absorción en agua de granos de arroz cáscara en un rango de temperaturas comprendido entre 25°C y 90°C.
- 2) Realizar ensayos de absorción del grano de arroz *in situ*, siguiendo la evolución del contenido de humedad del mismo mediante el método gravimétrico.
- 3) Analizar las curvas de cinética de absorción a la luz de los resultados experimentales obtenidos.
- 4) Modelar las curvas cinéticas mediante la ecuación de Danckwerts (1950), teniendo en cuenta el fenómeno de difusión y reacción en forma simultánea.
- 5) Evaluar los parámetros del modelo, el coeficiente de difusión y la constante de reacción empleando un método de regresión adecuado.

- 6) Analizar la evolución de ambos parámetros con la temperatura de hidratación y evaluar las energías de activación de ambos fenómenos.
- 7) Determinar el efecto de la temperatura y tiempo de hidratación en la pérdida de sólidos totales durante la etapa de remojado del grano de arroz.

## II.2. MATERIALES Y MÉTODOS

### II.2.1. Descripción del material

Todos los ensayos fueron realizados con arroz de tipo largo fino, variedad Gallo RP2, suministrado por La Arrocería Argentina S.A. Los granos fueron separados de todo material extraño y tamizados, para obtener un tamaño de granos lo más uniforme posible, a través de un tamiz de chapa perforada a tajos de 30 x 2.5 mm y 20 cm de diámetro.

Los granos fueron colocados luego en recipientes plásticos herméticos y se almacenaron en un freezer a  $-18^{\circ}\text{C}$ . Antes de realizar los ensayos de cinética de absorción, los granos se dejaron acondicionar a temperatura ambiente durante un día.

A una alícuota representativa de la muestra se le realizó un análisis de composición centesimal, cuyos resultados pueden observarse en la **Tabla 2.1**. Para una mejor caracterización del grano, se determinó el contenido de amilosa, el cual resultó igual a 23.7 g/100 g b.s., según el método de Morrison & Laignelet (1983). Este parámetro, de importancia en la etapa de cocción del grano, es característico del grano de arroz largo fino, lo cual lo ubica además en la categoría de arroz de alta amilosa (Moldenhauer y col, 2004).

Para definir una dimensión geométrica del grano de arroz, se determinó el radio equivalente  $R$ , cuyo valor se define como el radio de la esfera cuyo volumen es igual al volumen del grano. El primer paso fue determinar el volumen del grano por desplazamiento volumétrico, utilizando ciclohexano como solvente (densidad = 0.778

g/ml a 20°C). La cantidad de granos utilizados en todas las determinaciones fue el equivalente a 50 g. Se determinó el peso de una muestra y el correspondiente a la masa de granos más el solvente, lo cual por diferencia arrojó el peso de solvente desplazado por los granos. A partir de la densidad del solvente se determinó el volumen de la masa de granos y por consiguiente el correspondiente a un grano. Asimilando este volumen al de una esfera se calculó el radio medio del grano, con un valor de  $1.76 \pm 0.02$  mm, siendo este el valor medio de tres determinaciones.

**Tabla 2.1. Composición centesimal del grano de arroz cáscara**

Análisis	Resultados (g/ 100g base seca)	Referencia Bibliográfica
Humedad	11.5	AOAC, 925.10
Cenizas	5.4	AOAC, 923.03
Proteína (Nx6.25)	9.9	AOAC, 960.52
Grasa	2.8	AOAC, 920.39
Almidón	59.8	AOAC, 996.11
Fibra	18.7	AOAC, 991.43

### II.2.2. Hidratación de arroz cáscara

Se realizaron ensayos de absorción de granos de arroz cáscara en agua operando con muestras de aproximadamente 25 g por ensayo. Los granos se colocaron en un recipiente de vidrio conteniendo 75 ml de agua destilada, cantidad suficiente para asegurar que toda la masa de granos estuviera en contacto con el agua. Estos recipientes fueron luego colocados en un baño termostático con agitación y

temperatura controlada ( $\pm 0.5$  °C). Los ensayos de absorción se realizaron a las temperaturas de 25, 35, 45, 55, 60, 65, 75, 80 y 90 °C. Para seguir la evolución en el tiempo del contenido de humedad de los granos, los recipientes fueron retirados del baño a intervalos regulares. Los granos se separaron del líquido sobrenadante, el cual se conservó para un posterior análisis, y a continuación escurridos sobre papel absorbente para remover el agua superficial. Para asegurar una mayor reproducibilidad en los ensayos, la eliminación del agua superficial se realizó hasta que los granos perdieran el brillo característico de una superficie mojada. Posteriormente, los granos fueron colocados en pesafiltros previamente tarados y el peso de las muestras determinado por gravimetría en balanza analítica ( $\pm 0,1$  mg).

### **II.2.3. Determinación de humedad**

La humedad del grano se determinó por gravimetría según el método AOAC 925.10 (2000) y fue expresada como g agua/g sólido seco. El método consistió en secar la muestra, previamente pesada, en una estufa de convección forzada a 130 °C durante una hora para determinar su masa seca, determinándose por diferencia el contenido de agua de la misma.

### **II.2.4. Determinación de sólidos totales**

El contenido de sólidos en el agua de remojo se determinó según el método de Steinke y Jonson (1991). El líquido proveniente de los ensayos de absorción se colocó en recipientes de vidrio previamente tarados, procediéndose a la evaporación del

mismo en estufa de convección forzada a 65° C durante 24 horas. El contenido de sólidos en el agua de remojo se expresó en g sólidos por kg de sólido seco.

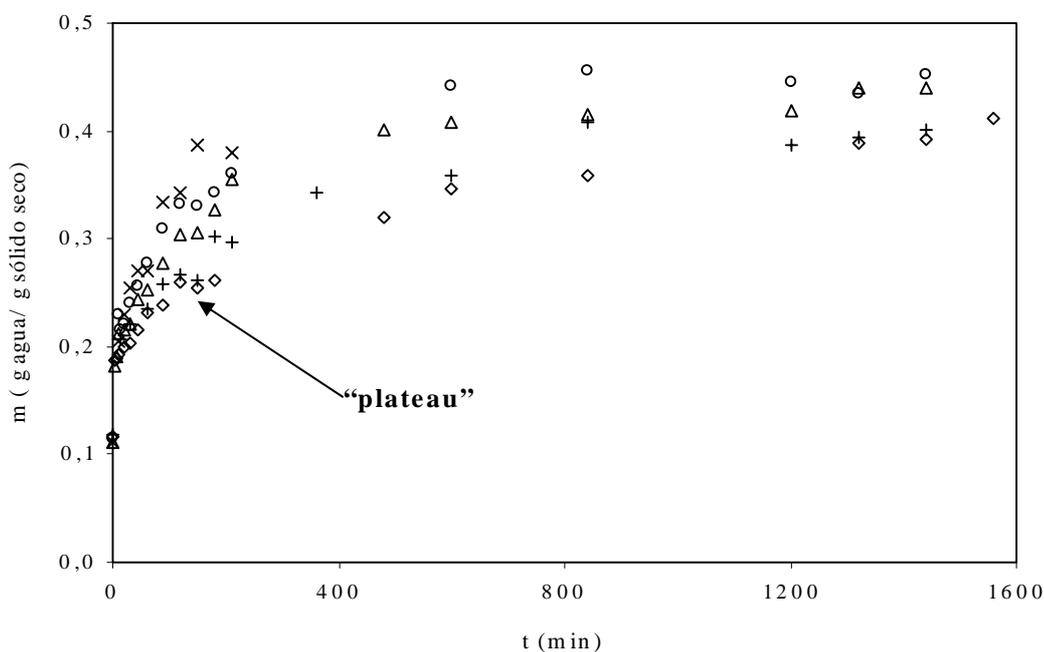
### II.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las curvas de hidratación de agua en granos de arroz cáscara se muestran en las **Figuras 2.2 y 2.3** para las distintas temperaturas estudiadas. Puede observarse, en general, un comportamiento similar caracterizado por un rápido incremento en la velocidad de absorción al inicio del proceso, seguido por una disminución de la misma a medida que el grano evoluciona a la humedad de saturación. Este tipo de comportamiento es característico de los procesos difusivos, en los cuales se produce una continua disminución de la fuerza impulsora generada entre la superficie y el interior del grano. Se puede observar también en la **Figura 2.2** que a temperaturas de hidratación menores de 65°C, la humedad del grano evoluciona de manera asintótica hasta alcanzar valores cercanos a los de saturación.

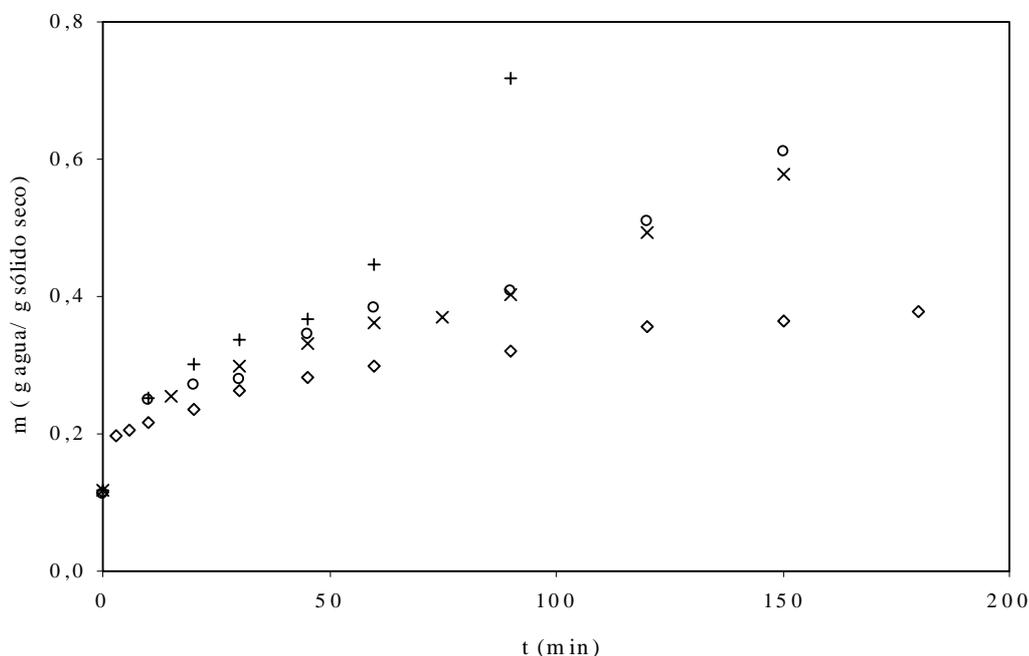
Para las temperaturas de hidratación superiores a 65°C (**Figura 2.3**) podemos apreciar un comportamiento diferente; vemos que si bien en el inicio del proceso de absorción ambas familias de curvas muestran un comportamiento similar, tal similitud desaparece a medida que progresa dicho proceso. Puede observarse claramente de la **Figura 2.3**, que la velocidad de absorción se incrementa considerablemente a medida que avanza el proceso cinético, en contraste con la reducción continua de la misma, característica de la familia de curvas representadas en la **Figura 2.2**. Este tipo de comportamiento suele presentarse en productos amiláceos sometidos a procesos de hidratación a temperaturas relativamente elevadas, y se asocia a los cambios irreversibles en la estructura del grano como resultado de la gelatinización. Así por ejemplo, comportamientos similares los mostrados en la **Figura 2.3** fueron observados por otros investigadores durante la

hidratación de diversos cereales a temperaturas relativamente elevadas (Elbert y col, 2001; Turhan & Gunasekaran, 2002; Calzetta Resio y col, 2005).

Una consecuencia del fuerte incremento en la velocidad de absorción de agua por parte del grano de arroz, es el marcado hinchamiento de los mismos, lo cual pudo observarse a simple vista. Este hinchamiento fue acompañado en algunos casos por la ruptura de la cáscara, lo cual provocó la pérdida de material amiláceo al medio, con el consiguiente aumento de turbidez en las aguas de remojo. Este fenómeno se puso particularmente de manifiesto a las mayores temperaturas de absorción y a tiempos de proceso crecientes.



**Figura 2.2:** Curvas de absorción de agua en granos de arroz cáscara.  
(◇) 25°C; (+) 35°C; (Δ) 45°C; (o) 55°C y (x) 60°C.



**Figura 2.3:** Curvas de absorción de agua en granos de arroz cáscara.  
( $\diamond$ ) 65°C; (o) 75°C; (x) 80°C y (+) 90°C.

### II.3.1. Estimación de los parámetros cinéticos

Los datos cinéticos provenientes de cada una de las curvas de absorción a las distintas temperaturas de trabajo fueron ajustados según la solución analítica descrita por la ecuación 2.15, correspondiente al modelo difusivo con reacción química. Para ello, se procedió al ajuste de las curvas experimentales al modelo propuesto. El ajuste se realizó por computadora mediante un método de regresión no lineal, consistente en comparar los valores experimentales y predichos mediante dicha ecuación. Los parámetros de ajuste, el coeficiente de difusión  $D_f$  y la velocidad específica de reacción  $k$ , se variaron hasta hacer mínima la diferencia relativa entre el valor de humedad experimental y predicho mediante el modelo cinético. Los valores

de  $D_f$  y  $k$  obtenidos según el método descrito se muestran en la **Tabla 2.2**, junto con el error experimental resultante de la regresión. El error experimental fue evaluado a través del cálculo del error relativo porcentual medio,  $E$  (%), definido como:

$$E(\%) = \sum_{i=1}^n \frac{|m_i - m_{pi}|}{m_{pi}} \quad (2.16)$$

donde  $m_i$  y  $m_{pi}$  son la humedad experimental y predicha para cada tiempo  $i$ , respectivamente.

**Tabla 2.2. Parámetros cinéticos para la absorción de agua pura en grano de arroz cáscara a distintas temperaturas**

Temperatura (°C)	Coefficiente de difusión, $D_f \times 10^{11}$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Velocidad específica de reacción, $k \times 10^5$ (s <sup>-1</sup> )	$E$ (%)
25	1.47 ± 0.11	(2.29 ± 0.35) × 10 <sup>-5</sup>	2.22
35	1.59 ± 0.13	(1.36 ± 0.10) × 10 <sup>-3</sup>	1.94
45	2.77 ± 0.21	0.10 ± 0.02	1.71
55	3.34 ± 0.02	1.33 ± 0.10	1.20
60	4.01 ± 0.28	2.70 ± 0.46	1.15
65	4.37 ± 0.31	2.83 ± 0.48	1.95
75	7.17 ± 0.50	3.50 ± 0.60	2.30
80	7.34 ± 0.51	3.72 ± 0.63	0.50
90	9.36 ± 0.66	4.47 ± 0.40	1.15

Puede verse en la **Tabla 2.2** que los valores de  $E$ (%) resultantes del proceso de regresión fueron ≤ 2.3%, lo cual indica un buen ajuste de los valores experimentales

al modelo propuesto; según Lomauro y col (1985) se requieren valores de  $E(\%)$  menores del 5% para asegurar una buena concordancia entre datos experimentales y modelo. Debe mencionarse que las mayores diferencias encontradas entre valores experimentales y predichos se dieron al inicio del proceso de absorción, con contenidos de humedad experimental ligeramente mayores que los calculados por el modelo. Este resultado sería consecuencia de la contribución del efecto capilar a la absorción de agua. El efecto de la capilaridad se vería favorecido por la estructura porosa de la cáscara del grano de arroz. Otro hecho que cabe destacar es la aparición de cierto estancamiento o pequeño “plateau” en las curvas de absorción, particularmente en aquellas obtenidas a las temperaturas más bajas (**Figura 2.2**). Este efecto se debería al espacio intersticial existente entre la cáscara y el endosperma, que actuaría como cámara de almacenamiento para el agua absorbida. Se sabe de mediciones hechas por microscopia electrónica, que la cáscara no está adherida al endosperma sino separada de este por un espacio de aproximadamente 0.1 mm de espesor (Champagne y col, 2004).

En cuanto a los valores del coeficiente de difusión efectivo dados en la **Tabla 2.2** se observa que los mismos desde  $1.47 \times 10^{-11}$  a  $9.36 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  para el rango de temperaturas comprendido entre 25 y 90°C, mientras que la velocidad específica de reacción lo hace entre  $2.29 \times 10^{-10}$  y  $3.72 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Bakshi y Singh (1980) encontraron para la absorción de agua en arroz cáscara entre 50 y 120°C, rangos de  $D_f$  y  $k$  comprendidos entre  $10^{-11}$  -  $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  y  $10^{-5}$  -  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Los ensayos de absorción de agua en granos de amaranto realizados por Calzetta Resio, Aguerre y Suárez (2005) en el rango de temperaturas comprendido entre 30 y 90°C, arrojaron valores de  $D_f$  y  $k$  comprendidos entre  $0.27 \times 10^{-11}$  y  $3.70 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  y  $1.50 \times 10^{-5}$  -

$1.65 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Por otra parte, Sayar y col (2001) informan valores del coeficiente de difusión comprendidos entre  $2 \times 10^{-10}$  y  $4 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  y de  $7 \times 10^{-6}$  y  $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  para la velocidad específica de reacción, obtenidos ambos a partir de datos de cinética de absorción de agua en garbanzos, para un rango de temperaturas entre 20 y 100°C.

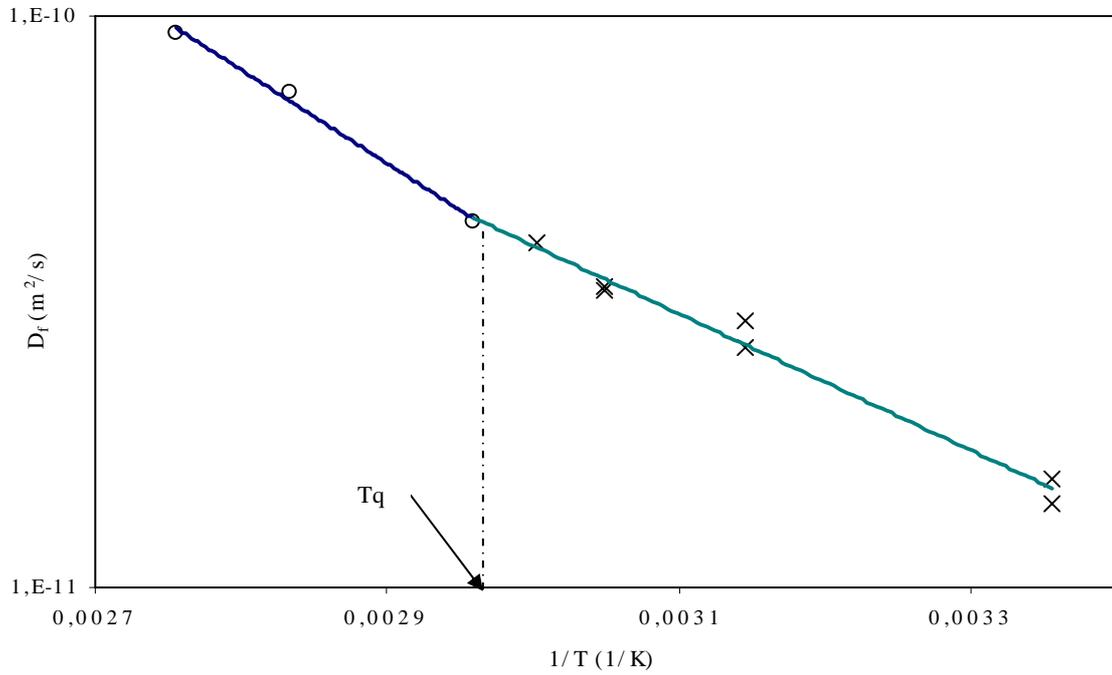
### II.3.2. Efecto de la temperatura en las constantes cinéticas

Para evaluar el efecto de la temperatura en las constantes cinéticas  $D_f$  y  $k$ , se utilizó la ecuación de Arrhenius:

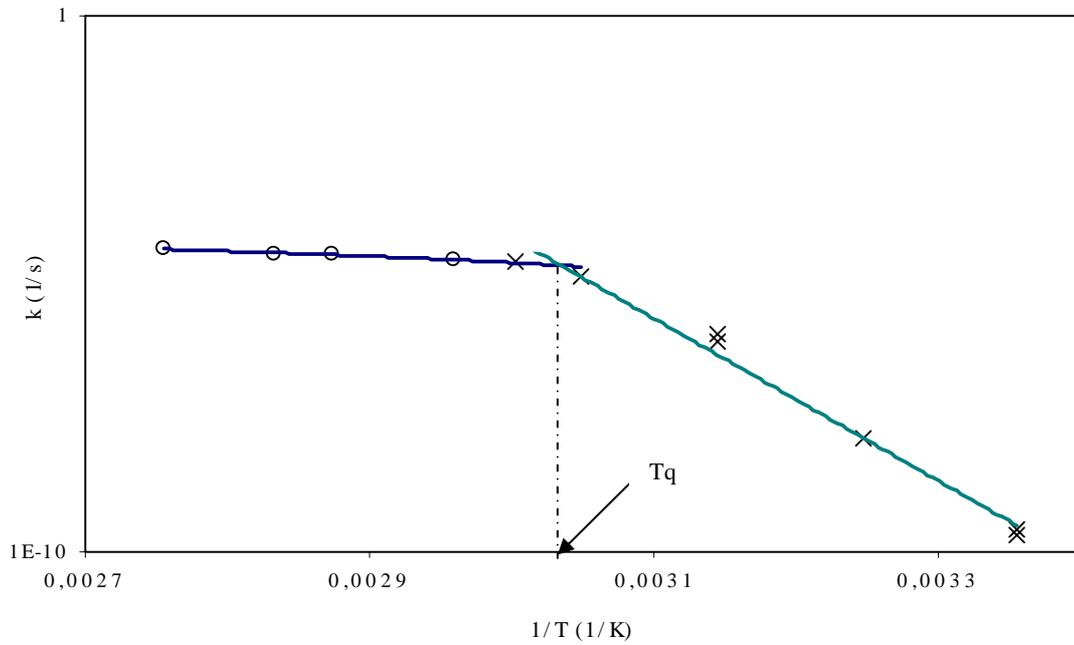
$$D_f = D_0 \exp(-E_D / R_g T) \quad (2.17)$$

$$k = k_0 \exp(-E_k / R_g T) \quad (2.18)$$

siendo  $E_D$  y  $E_k$  las correspondientes energías de activación del proceso difusivo y de reacción química (gelatinización), y  $R_g$  la constante de los gases. Para el cálculo de dichas energías se graficaron los valores de  $\ln D_f$  y  $\ln k$  versus la inversa de la temperatura absoluta,  $1/T$ , determinándose las correspondientes energías de activación mediante regresión lineal; los resultados de la regresión se muestran en las **Figuras 2.4 y 2.5**.



**Figura 2.4.** Variación del coeficiente de difusión con la temperatura ( $T_q$ , temperatura de quiebre).



**Figura 2.5.** Variación de la velocidad específica de reacción con la temperatura ( $T_q$ , temperatura de quiebre).

En ambas figuras puede observarse un cambio de pendiente en la variación de los parámetros cinéticos con la inversa de la temperatura, el cual tiene lugar entre valores de temperatura comprendidos entre 60-65 °C. La temperatura a la cual está asociada un cambio en la energía de activación se la designa como “temperatura de quiebre” ( $T_q$ ). Según información bibliográfica, dicha temperatura de quiebre está asociada a cambios irreversibles en la estructura del material en cuestión causados por el efecto combinado de temperatura y humedad (Turhan y Sagol, 2004).

Diversas investigaciones vinculadas con la cinética de absorción en cereales y legumbres parecen avalar dichos cambios. Bakshi y Singh (1980) observaron durante la hidratación de granos de arroz un cambio en la dependencia del coeficiente de difusión con la inversa de la temperatura, con el consiguiente cambio en la energía de activación del proceso difusivo a una temperatura de quiebre cercana a 72 °C. Según dichos investigadores el cambio en la energía de activación está asociado a los cambios estructurales del grano de arroz como consecuencia de la gelatinización. Un efecto similar fue también informado por Lin (1993) durante la hidratación de granos de arroz pulido, quién además encuentra que las temperaturas de quiebre tanto para el proceso difusivo como para el de gelatinización son coincidentes. La aparición de una temperatura de quiebre fue también observada durante la hidratación del grano de amaranto y ciertas legumbres tales como el garbanzo, según puede observarse en la **Tabla 2.3**. En esta tabla se incluyen los valores de las energías de activación correspondientes al proceso difusivo  $E_D$ , y de reacción de gelatinización  $E_k$ , de diversos productos amiláceos, junto con los valores de la temperatura de quiebre para los cuales se producen los cambios en las respectivas energías de activación.

Si bien el cambio de pendiente en las energías de activación  $E_D$  y  $E_k$ , suele vincularse con cambios en la estructura de la matriz del grano como resultado de la gelatinización, la verificación experimental de esta condición ha sido raramente corroborada. Como excepción, cabe mencionar el estudio realizado por Falabella, Viollaz y Suárez (1995) sobre absorción en agua en arroz cáscara, quienes encontraron una buena correlación entre la temperatura de quiebre correspondiente a la energía de activación del proceso difusivo con la temperatura de gelatinización determinada mediante un viscoamilógrafo. Sayar y col (2001) también encontraron que la temperatura de quiebre obtenida a partir de datos de cinética de absorción de agua en garbanzos, coincidía con la de gelatinización de dicho material obtenida mediante mediciones de birrefringencia obtenidas por microscopía electrónica. Según Turhan y Sagol (2004), el método de gelatinización *in situ* asociado a la determinación experimental de la temperatura de quiebre, es considerado por dichos autores como método no invasivo para estimar la temperatura de gelatinización en productos amiláceos.

Para los valores de las energías de activación por encima y por debajo de la temperatura de quiebre podemos ver de la **Tabla 2.3**, que para el arroz la tendencia observada en este trabajo es coincidente con la informada por otros investigadores. En la mayoría de los casos puede verse un aumento en el valor de  $E_D$  por encima de la temperatura de quiebre, en tanto que para la energía de activación del proceso reactivo no parece observarse una tendencia definida. En lo referente al grano de arroz, los valores obtenidos en este trabajo para  $E_D$  y  $E_k$  estarían indicando que por debajo de los 65°C la reacción de gelatinización sería la etapa limitante del proceso de hidratación en tanto que, por encima de dicha temperatura el proceso estaría

controlado por la migración del agua dentro del grano. Esta dificultad en la migración sería una consecuencia de la misma reacción de gelatinización que provoca el hinchamiento de los gránulos de almidón, disminuyendo la movilidad en el endosperma del grano.

**Tabla 2.3. Energías de activación  $E_D$  y  $E_k$ , y rangos de temperatura definidos a partir de  $T_q$  para diversos materiales amiláceos**

Material	Rangos de Temperatura (°C)	$E_D$ (kJ / mol)	$E_k$ (kJ / mol)	Referencia
Arroz cáscara	25-65	23.0	289.3	Este Trabajo
	65-90	31.4	18.4	
Arroz cáscara	50-85	32.9	77.4	Bakshi y Singh (1980)
	85-120	65.4	43.8	
Granos de amaranto	30-64	31.0	24.5	Calzetta Resio y col (2005)
	64-90	53.6	136.5	
Arroz pulido	48-63.5	14.2	11.1	Lin (1993)
	63.5-85	59.6	62.9	
Porotos de garbanzo	20-55	47.6	23.3	Sayar y col (2001)
	55-100	17.8	41.1	
Arroz pulido	75-110	---	79.4	Suzuki y col (1976)
	110-150	---	36.8	
Almidón de arroz	T<76	---	306	Yeh y Li (1996)
	T>76	---	42.6	
Granos de arroz	T<70.1	---	286.7	Ojeda y col (2000)
	T>70.1	---	29.8	
Granos de trigo	60-75	---	140	Turhan y Gunasekaran (2002)
	75-100	---	82	

En cuanto al modelo reactivo, basado en considerar sólo la reacción de gelatinización, despreciando la etapa difusiva, los resultados obtenidos también muestran cambios en la energía de activación del proceso reactivo tal como lo informan Turhan y Gunasekaran (2002) quienes encuentran una temperatura de quiebre de 75°C durante la gelatinización de granos de trigo.

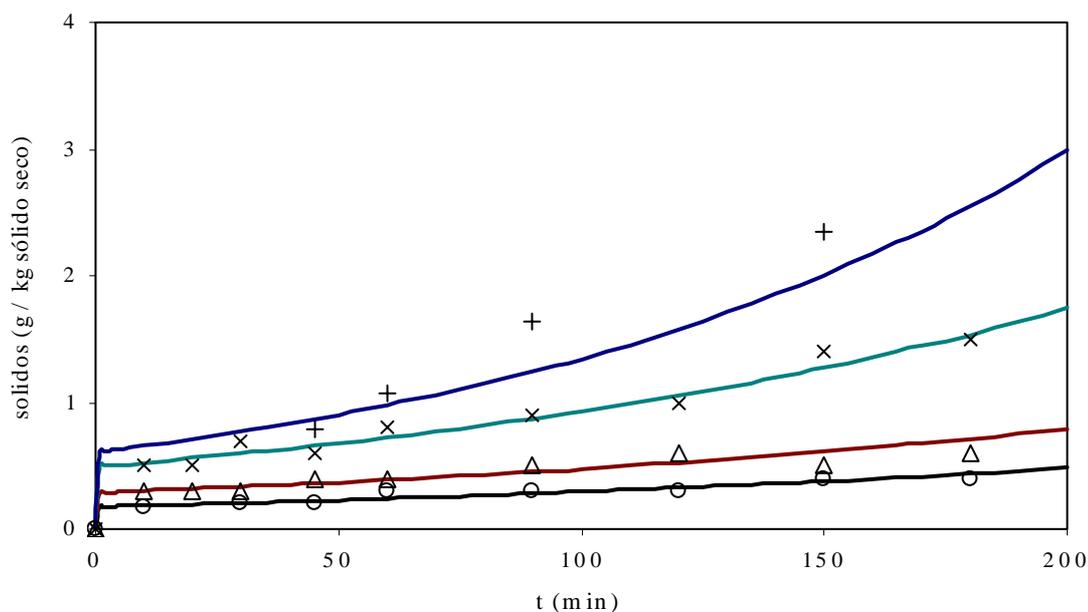
Ojeda y col (2000) estudiaron la cinética de gelatinización de almidón de arroz mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Según los valores de energía de activación informados en la **Tabla 2.3**, dichos autores encontraron que el cambio en la energía de activación del proceso de gelatinización tenía lugar a una temperatura de 70.1°C. Por otra parte, concluyeron que la mayor energía de activación que se observa por debajo de la temperatura indicada se debe a la energía requerida para desordenar la estructura interna de la matriz amorfa del grano.

Cabe aclarar que todos los resultados informados en la **Tabla 2.3**, surgen de suponer que hay reacción de gelatinización a temperaturas menores a la temperatura de quiebre. Si bien fue realizada esta suposición para poder aplicar el modelo utilizado, los resultados obtenidos en la mayoría de los casos estarían mostrando que en la zona de temperaturas por debajo de la crítica son muy altas las energías que se necesitan entregar al sistema como para que la reacción de gelatinización ocurra.

### **II.3.3. Cinética de pérdida de sólidos durante la hidratación**

Dependiendo de las condiciones de temperatura y tiempo, el grano de arroz sufre durante el tratamiento hidrotérmico un ablandamiento de su estructura con la consiguiente pérdida de sustancias orgánicas e inorgánicas las cuales pasan al agua

de remojo. En la **Figura 2.6** se muestran los gráficos de pérdida de sólidos en función del tiempo de hidratación para distintas temperaturas.



**Figura 2.6.** Contenido de sólidos en el agua de hidratación: (o) 25°C; (Δ) 45°C; (x) 65°C; (+) 80°C. Línea llena: Ajuste de los datos a partir de la ecuación 2.19

Puede observarse que el contenido de sólidos en el agua de remojo aumenta con el tiempo de humectación y que ese efecto se hace más marcado a medida que se incrementa la temperatura de hidratación. En particular, los mayores incrementos en tiempo se producen a las temperaturas más altas, para las cuales se pudo observar un marcado hinchamiento del grano y en algunos casos la rotura de la cáscara, con la consiguiente pérdida de almidón, lo cual se reflejó además en un aumento en la opalescencia del agua de remojo. A los fines de evaluar la cinética de pérdida de sólidos se propuso la siguiente ecuación empírica:

$$\ln (C_s) = \ln (C_{so}) + k_s t \quad (2.19)$$

donde  $C_s$  y  $C_{s0}$  son las concentraciones en g de sólidos por kg de sólido seco al tiempo  $t$  y al inicio del proceso de hidratación, respectivamente, y  $k_s$ , la constante cinética. El ajuste de los valores experimentales a la ecuación **2.19** se hizo por regresión lineal, y los valores de  $k_s$  resultantes se muestran en la **Tabla 2.4**.

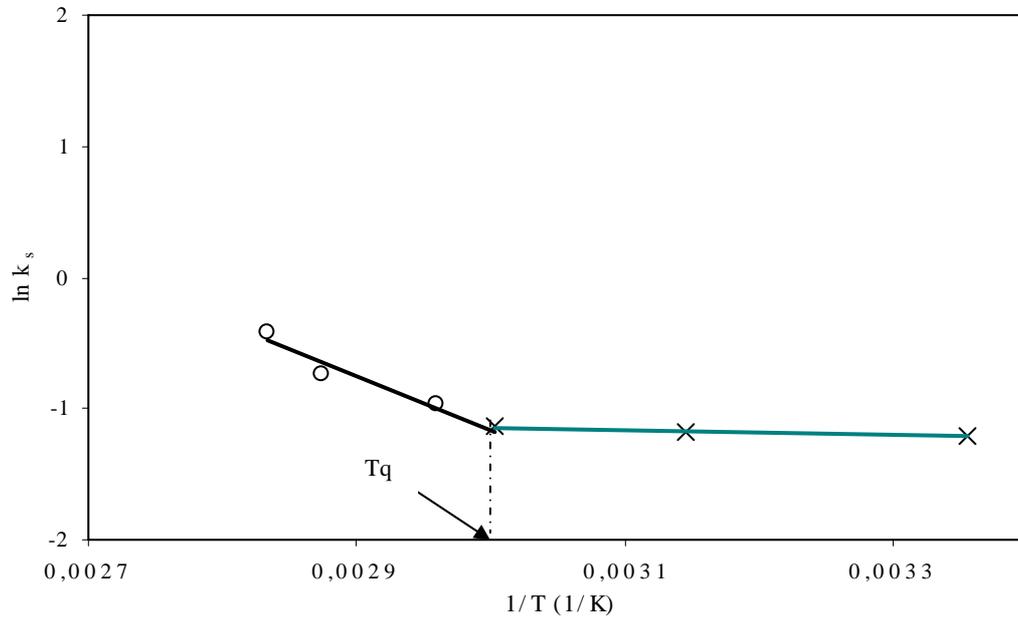
**Tabla 2.4. Constante cinética de pérdida de sólidos**

Temperatura (°C)	$k_s$ (1/s)	Coefficiente de correlación
25	0.30	0.873
45	0.31	0.882
60	0.32	0.814
65	0.38	0.961
75	0.48	0.942
80	0.66	0.963

El efecto de la temperatura en el valor de  $k_s$ , se determinó mediante una ecuación tipo Arrhenius:

$$k_s = k_{s0} \exp(-E_{ks}/ R_g T) \quad (2.20)$$

siendo  $E_{ks}$  la energía de activación del proceso de pérdida de sólidos y  $R_g$  la constante de los gases. La variación de  $k_s$  con la inversa de la temperatura absoluta se muestra en la **Figura 2.7**; en la misma puede verse un cambio en la pendiente a una temperatura cercana a los 65°C, siendo los valores de  $E_{ks}$  iguales a 1.58 y 34.3 kJ/mol para temperaturas por debajo y por encima de 65°C, respectivamente.



**Figura 2.7.** Efecto de la temperatura en la constante cinética de pérdida de sólidos ( $T_q$ , temperatura de quiebre)

El marcado cambio en el valor de  $E_{ks}$  a partir de los  $65^\circ\text{C}$  (temperatura de quiebre), se relaciona con los resultados obtenidos durante el estudio de la cinética de hidratación. De esta manera, los cambios estructurales que se producen en el grano afectarían no solo la capacidad de absorción de agua, sino también la estructura del mismo, lo que se refleja en un aumento de la pérdida de sólidos en solución.

## II.4. CONCLUSIONES

Las curvas de absorción de agua en granos de arroz cáscara presentaron un comportamiento característico de un proceso difusivo a temperaturas menores a 65°C.

A temperaturas superiores a 65°C fue observado un marcado aumento del contenido de humedad en función del tiempo, asociado a cambios irreversibles en la estructura del grano, como resultado del proceso de gelatinización del almidón.

La solución analítica propuesta para el modelo de difusión con reacción química irreversible de primer orden, describe satisfactoriamente el proceso de hidratación de granos de arroz a temperatura por debajo y por encima de la temperatura de gelatinización.

Utilizando una ecuación de tipo Arrhenius para ajustar tanto los valores de coeficiente de difusión como de la constante cinética de reacción en función de la temperatura se observaron, en ambos casos, una temperatura de quiebre en valores cercanos a la temperatura de gelatinización determinada experimentalmente. De esta manera, los cambios observados en las energías de activación tanto para difusión como reacción química permiten mostrar dos comportamientos distintos del sistema en estudio, uno por debajo y otro por encima de los 65°C.

Estos resultados muestran que a temperaturas menores a 65°C, la reacción agua-almidón es el factor limitante del proceso. Por otra parte, a temperaturas mayores a 65°C, se observa que el factor limitante para la hidratación es la difusión del agua en el interior del grano, comprometida a raíz de una menor movilidad como consecuencia del hinchamiento de los gránulos de almidón.

Cuando se estudió el contenido de sólidos en las aguas de proceso, se observó que estos aumentan su concentración con el incremento del tiempo y la temperatura de proceso. En cuanto a su dependencia con la temperatura, se encontró un comportamiento similar que durante el estudio de la cinética de hidratación, observándose una temperatura de quiebre en valores cercanos a los 65°C a partir de la cual se produce un cambio brusco en la energía de activación del sistema.

# III

## INFLUENCIA DE AGENTES FÍSICOS Y QUÍMICOS EN LA CINÉTICA DE HIDRATACIÓN

### III.1. INTRODUCCIÓN

La absorción de agua es la primera etapa en el procesamiento hidrotérmico del arroz y su importancia radica en lograr condiciones de hidratación del grano que favorezcan la gelatinización del almidón durante la etapa de cocción. La óptima hidratación implica alcanzar la saturación del grano conservando su integridad, evitando la deformación, el pardeamiento o cualquier otro cambio que vaya en detrimento de su calidad.

La hidratación está controlada por la difusión de agua en el grano y depende significativamente de la temperatura, tal como pudo apreciarse en el **Capítulo II**. Si se realiza a temperatura ambiente el proceso es muy lento y existe el riesgo de contaminación por microorganismos, con el consiguiente deterioro de la calidad final del producto. Temperaturas mayores permiten reducir el tiempo de hidratación

siempre que las mismas no sean lo suficientemente elevadas como para provocar la ruptura indeseada de la cáscara (“splitting”) y la deformación del grano de arroz.

Es sabido que debido a su composición química, detallada previamente en el **Capítulo I**, cáscara y salvado son altamente hidrofóbicos y constituyen por ello una barrera para la absorción de agua en el grano. El estudio de la cinética de hidratación de arroz cáscara debería considerar además, la remoción del aire intersticial entre cáscara y salvado requerida para facilitar el ingreso de agua en el grano.

Con el objeto de reducir el tiempo de hidratación sin afectar la integridad del grano han sido propuestas diferentes alternativas con las que se pretende eliminar o reducir las resistencias que cáscara y salvado ofrecen al transporte de agua hacia el interior del grano. Kar y col (1999) propusieron descascarar el grano de arroz, eliminando así la resistencia que la misma ofrece tanto a la absorción de agua como a la transferencia de calor. Dichos autores lograron por este medio reducir considerablemente el tiempo de hidratación y la energía requerida durante la etapa de parbolizado. Los estudios realizados con anterioridad por Bakshi y Singh (1980) corroboraron los resultados previamente mencionados, al determinar que el tiempo necesario para completar el proceso de absorción de agua en arroz descascarado se reduce en casi un 60% si se lo compara con el correspondiente al arroz entero. Entre otros trabajos que consideran también esta alternativa podemos señalar el estudio sobre la hidratación de trigo descascarado realizado por Maskan (2001). Más recientemente Thakur y Gupta (2006) y Muramatsu y col (2006) analizaron las ventajas comparativas del proceso de hidratación tanto en arroz entero como descascarado.

En cuanto al efecto del salvado en la cinética de hidratación de arroz, los estudios realizados hasta el presente son escasos (Roy y col, 2008; Desikachar y col, 1965). La hidratación del arroz integral y su comparación con el arroz pulido presenta algunas dificultades experimentales, a saber: i) hinchamiento y disgregación del grano; ii) aglomeración y pegajosidad de los granos cuando la hidratación se realiza a temperaturas cercanas o superiores a la de gelatinización. En cuanto a la hidratación de arroz pulido, su estudio está principalmente vinculado con la cocción del grano para su posterior consumo, que con el tratamiento hidrotérmico en sí mismo. Por consiguiente, los rangos de temperatura con los que se trabaja en esos casos son los correspondientes a condiciones de gelatinización. En cuanto a los ensayos realizados en el presente trabajo sobre la hidratación del arroz pulido, los mismos se llevaron a cabo a fines comparativos para así poder evaluar la resistencia que las capas más externas del grano (cáscara, salvado) ofrecen al flujo de agua.

Como alternativa a la eliminación mecánica de cáscara y/o salvado de ciertos cereales, se propuso el agregado de agentes químicos, tales como ácidos o álcalis, al agua de hidratación. La función de los mismos es provocar algún tipo de alteración en las estructuras de dichas membranas que aumenten su permeabilidad al agua. Tal es el caso del grano de maíz, donde el uso de soluciones diluidas de hidróxidos de sodio o potasio permiten reducir el tiempo de maceración del grano durante el proceso de molienda húmeda (Singh y col, 1997; Haros y Suárez, 1999). Hsu y col (1983) encontraron un ligero incremento en la velocidad de absorción de agua en porotos de soja al realizar la hidratación en solución de bicarbonato de sodio. Luh y Mikus (1980) mejoraron la hidratación de arroz cáscara por agregado de bisulfito y metabisulfito de sodio. Kondo y col (1951) lograron incrementar la absorción de

vitaminas durante el proceso de enriquecimiento de arroz agregando ácidos acético y clorhídrico al medio de hidratación.

A diferencia de los métodos basados en la alteración estructural del grano (eliminación de cáscara o salvado) o el uso de agentes químicos previamente mencionados, se han propuesto también métodos basados en el uso de presión o vacío para la etapa de hidratación. A diferencia de los dos métodos anteriores, el grano se mantiene como tal sin sufrir cambios físicos o químicos que modifiquen su estructura o composición. Uno de los trabajos pioneros fue el realizado por Velupillai y Verma (1982) en arroz cáscara. Dichos autores realizaron ensayos de hidratación bajo presión como paso previo a la gelatinización del grano en vapor de agua, como método para obtener arroz parbolizado. Esta metodología fue posteriormente adoptada por otros investigadores, ya sea presurizando el grano o sometiéndolo a la acción del vacío, como método para reducir el tiempo hidratación del grano de arroz cáscara (Sridhar y Manohar, 2003; Ahromrit y col, 2006). El efecto de la presión o del vacío ha sido interpretado en términos de algunas de las siguientes causas: a) eliminación del aire intersticial presente en la masa granaria; b) eliminación del aire presente en el intersticio existente entre la cáscara y el salvado del grano de arroz; c) expulsión del aire ocluido en la estructura porosa del endosperma. El uso de hidratación bajo presión o vacío ha sido empleado en otros cereales como también en algunas legumbres. Weinecke y col (1963) fueron los primeros en observar un incremento en la velocidad de hidratación de granos de maíz cuando esta se realiza al vacío. Muthukumarappan y Gunasekaran (1992) y Gunasekaran (1992) estudiaron el efecto de la aplicación de presiones por encima de la presión atmosférica durante la maceración de granos de maíz. Ramaswamy y col (2005) observaron un marcado

incremento en la velocidad de absorción de agua de porotos, cuando la misma se realiza a presión mayor de la atmosférica.

Teniendo en cuenta la importancia de reducir el tiempo de hidratación y las diferentes propuestas encontradas en la bibliografía para lograrla, el presente capítulo se abocó al estudio de los diferentes factores mencionados en la velocidad de hidratación del grano de arroz. Los objetivos específicos planteados fueron los siguientes:

- 1) Obtener las curvas de hidratación de arroz cáscara, arroz descascarado y arroz pulido a distintas temperaturas (25, 45, 55 y 65°C) y determinar en base a las mismas el efecto de la cáscara y el salvado sobre la velocidad de hidratación así como también la influencia de la temperatura sobre las mismas.
- 2) Investigar la acción de ciertos aditivos químicos (HCl,  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , NaOH) sobre la cinética de hidratación de arroz cáscara a la temperatura de 55°C.
- 3) Analizar la influencia del tratamiento con vacío, previo a la etapa de hidratación (que indicaremos como ensayos de pretratamiento al vacío) sobre la absorción de agua del arroz cáscara.
- 4) Estudiar el efecto que la presión, tanto por debajo como por encima de la presión atmosférica, tiene sobre la hidratación de arroz cáscara.
- 5) Simular el proceso de hidratación a partir del uso de la solución analítica de la segunda ley de Fick.

## III.2. MATERIALES Y MÉTODOS

### III.2.1. Descripción del material

Todos los ensayos cinéticos fueron realizados con arroz tipo largo fino, variedad Gallo RP2, suministrado por La Arrocería Argentina S.A. Los granos seleccionados y almacenados según el procedimiento descrito en el **Capítulo II**, se estabilizaron durante 24 horas a temperatura ambiente antes de ser utilizados. Se utilizaron muestras de arroz cáscara, arroz descascarado (arroz integral) y arroz pulido (arroz blanco). La **Tabla 3.1** muestra los valores de humedad inicial y radio equivalente así como también la densidad de las mencionadas muestras.

Para el descascarado y/o pulido de los granos se utilizó un molino arrocero de laboratorio marca Suzuki modelo MT-95, el cual tiene capacidad para procesar 100 g de arroz cáscara. El tiempo de permanencia en la cámara pulidora de molino determinó el grado de molienda o pulido ( $GP$ ), definido como el porcentaje que representa la masa de salvado ( $M_S$ ) respecto de la masa de arroz descascarado ( $M_D$ ):

$$GP(\%) = 100 \left( \frac{M_S}{M_D} \right) \quad (3.1)$$

Estableciendo un tiempo de permanencia en la cámara de pulido de 120 segundos se obtuvo para el arroz blanco un grado de pulido de 7-9 %.

**Tabla 3.1. Humedad, radio equivalente y densidad del arroz cáscara, descascarado y pulido**

Tipo de grano	Humedad inicial media <sup>1</sup> ( g agua/ g sólido seco)	Radio equivalente <sup>2</sup> (mm)	Densidad (g / cm <sup>3</sup> )
Cáscara	0.115 ± 0.003	1.76 ± 0.02	1.225 ± 0.010
Descascarado	0.133 ± 0.004	1.48 ± 0.02	1.614 ± 0.015
Pulido	0.133 ± 0.004	1.43 ± 0.02	1.654 ± 0.034

<sup>1,2</sup> Valor promedio de tres determinaciones

### III.2.2. Hidratación de arroz cáscara, descascarado y pulido

Los ensayos de hidratación de arroz cáscara, descascarado y pulido se realizaron en un rango de temperaturas comprendido entre 25 y 65°C. Las muestras de arroz de aproximadamente 25 g se sumergieron al comienzo de la experiencia cinética en 75 ml de agua destilada previamente termostatizada. La relación agua: arroz utilizada corresponde a hidratación en condiciones de exceso de agua. Las muestras fueron colocadas en un baño con agitación y temperatura controlada a ± 0.5°C.

Para determinar el contenido de humedad de las muestras, estas se retiraron del baño a diferentes intervalos de tiempo, se separaron del exceso de agua y se dejaron escurrir sobre papel absorbente para eliminar el agua superficial. El contenido de humedad se determinó por gravimetría según el método detallado en el punto **II.2.3.** del **Capítulo II.** El agua procedente de los ensayos de absorción se

reservó para la determinación del contenido de sólidos, según el procedimiento descrito en el punto **II.2.4.** del mismo capítulo.

### **III.2.3. Hidratación de arroz cáscara con el agregado de aditivos químicos**

Estos ensayos de hidratación se realizaron siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección anterior, pero únicamente con arroz cáscara y a la temperatura de 55°C. La absorción de agua se llevó a cabo en soluciones acuosas de ácido y álcali, según se detalla a continuación:

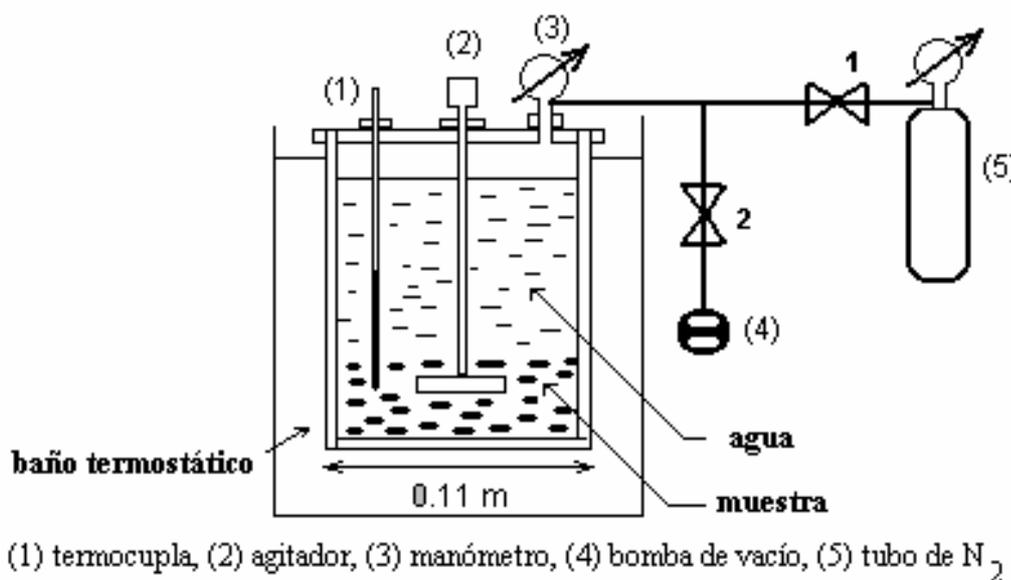
- 1) Solución acuosa de ácido clorhídrico (HCl) 1.0 g/ 100ml.
- 2) Soluciones acuosas de hidróxido de sodio (NaOH) : 0.1, 0.3, 0.6 y 1.0 g/ 100ml
- 3) Soluciones acuosas de carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>): 0.1, y 1.0 g/ 100ml

### **III.2.4. Hidratación con pretratamiento al vacío**

Se utilizaron muestras de arroz cáscara las cuales fueron sometidas, previo a su hidratación, a un vacío de 0,01 MPa durante tres intervalos de tiempo: 1, 10 y 20 minutos. Posteriormente y sin romper el vacío se agregaron a las mismas a través de una ampolla de decantación 75 ml de agua destilada, llevándose a cabo la hidratación a presión atmosférica a la temperatura de 55 °C, según el procedimiento detallado en la sección **III.2.2.**

### III.2.5. Hidratación bajo presión

La **Figura 3.1** muestra el dispositivo utilizado para realizar la hidratación del grano en condiciones de presurizado o vacío. El mismo consiste de un recipiente cilíndrico de acero inoxidable de 11 cm de diámetro y 22 cm de altura provisto de cierre hermético, termocupla para registrar la temperatura del agua en su interior y un agitador para mantener la temperatura del sistema lo más homogénea posible. Durante los ensayos cinéticos el cilindro con su contenido se mantuvo sumergido en un baño termostático ( $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ). Como puede apreciarse en la **Figura 3.1**, el cilindro se conectaba a un tubo de  $\text{N}_2$  comprimido o bien a una bomba de vacío para lograr las condiciones de presión deseadas, las cuales se regulaban mediante el sistema de válvulas y el manómetro en valores comprendidos entre 0 y 1 MPa.



**Figura 3.1.** Esquema del equipo utilizado para los ensayos de hidratación con presión controlada

Los distintos ensayos de hidratación fueron realizados colocando 100 g de arroz cáscara en el recipiente con 300 ml de agua, previamente termostatizada a la temperatura de trabajo. Todos los ensayos de hidratación se llevaron a cabo a la temperatura de 55°C. Las presiones de trabajo fueron: 0.01, 0.1, 0.2, 0.4 y 0.7 MPa.

### **III.2.6. Determinación del contenido de sílice en el medio de hidratación**

Una vez concluida la etapa de hidratación, una alícuota de las aguas de proceso fue utilizada para la determinación de sílice por colorimetría según el método SMWW, 4500 SiO<sub>2</sub> C (1998). Dicho análisis fue realizado para los tratamientos de hidratación con agua pura y para el caso de las soluciones de NaOH 0.1 y 1 g/100ml.

### **III.2.7. Determinación de pH**

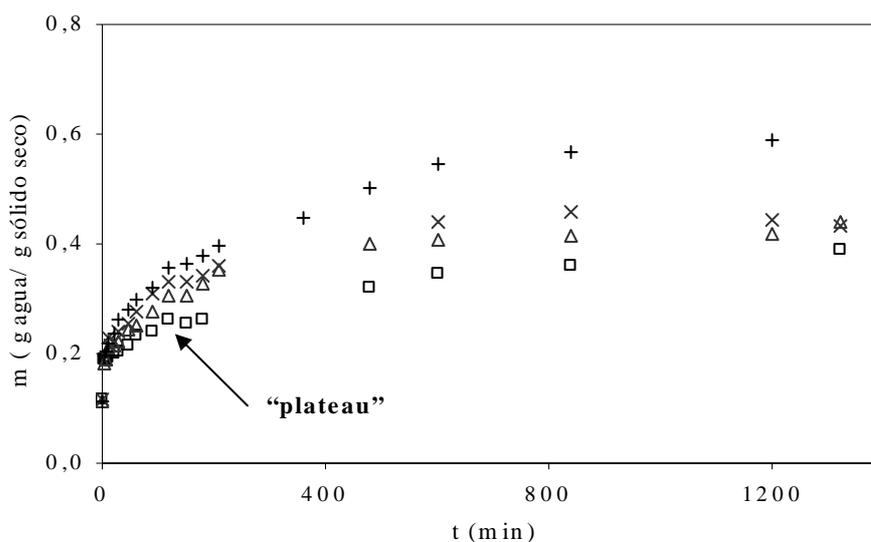
Los granos hidratados fueron escurridos, secados en estufa de convección forzada a 35°C hasta alcanzar un contenido de humedad de 0.12 g agua/g sólido seco aproximadamente, y pulidos según el método descrito en la sección **IV.2.5.** del **Capítulo IV.** El arroz pulido así obtenido fue molido en un molinillo de laboratorio marca Decalab. Una alícuota de la harina resultante (5 gramos) fue suspendida en 50 ml de agua destilada, manteniendo la mezcla en agitación durante 10 minutos. Esta suspensión se filtró y sobre la solución resultante se determinó el valor del pH a 25°C usando un medidor de pH marca Consort P400 con electrodo de vidrio. Como valor de referencia se adoptó el pH correspondiente al arroz pulido no hidratado.

La determinación de pH se realizó para arroz pulido hidratado en agua pura y en soluciones acuosas de hidróxido de sodio 0.1 y 1 g/100ml. Cabe señalar que también se determinó el valor de pH del medio de hidratación correspondiente en cada caso.

### III.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

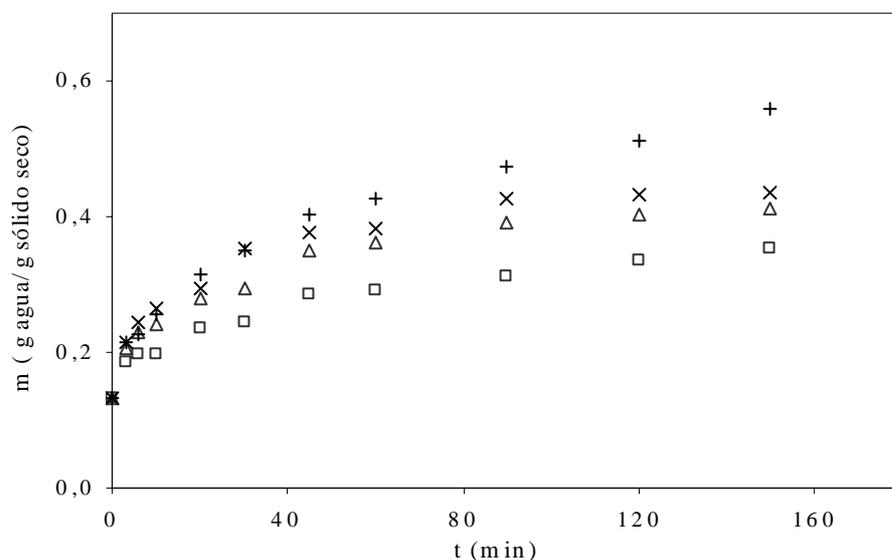
#### III.3.1. Influencia de la cáscara y del salvado en la hidratación

Se analizan a continuación los resultados obtenidos mediante los ensayos de absorción de agua en el rango de temperaturas estudiado para arroz cáscara, arroz descascarado y arroz pulido. El propósito del presente análisis fue evaluar el efecto de la cáscara y del salvado en la velocidad de absorción de agua a diferentes temperaturas. Las curvas de absorción de arroz cáscara, descascarado y pulido se muestran en las **Figuras 3.2, 3.3 y 3.4**, respectivamente. Pueden apreciarse en todos los casos el mismo patrón cinético: un incremento relativamente pronunciado en el contenido de humedad al inicio del proceso, seguido de una etapa más lenta durante la cual la humedad del grano se aproxima a la humedad de saturación.

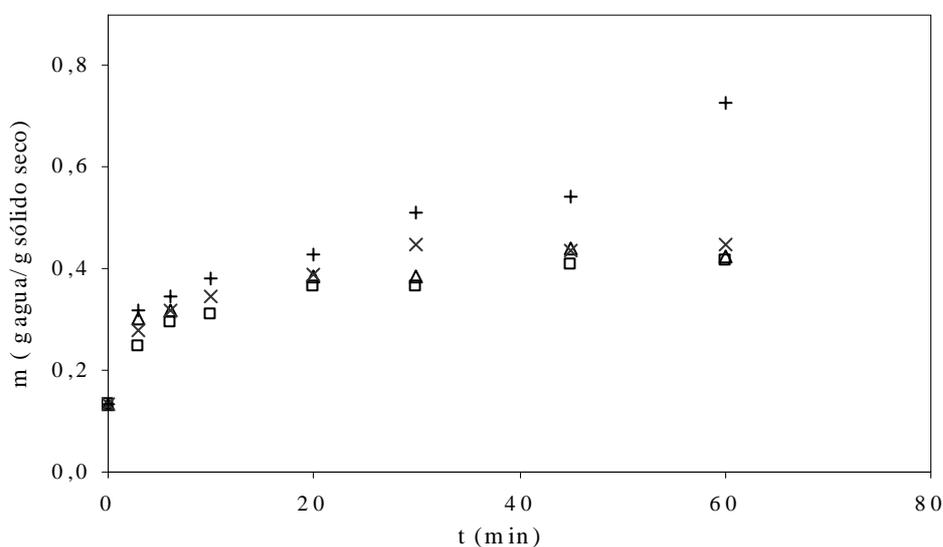


**Figura 3.2.** Absorción de agua en granos de arroz cáscara.

(□) 25°C; (Δ) 45°C; (x) 55°C; (+) 65°C.



**Figura 3.3.** Absorción de agua en granos de arroz descascarado.  
(□) 25°C; (Δ) 45°C; (x) 55°C; (+) 65°C.



**Figura 3.4.** Absorción de agua en granos de arroz pulido.  
(□) 25°C; (Δ) 45°C; (x) 55°C; (+) 65°C.

Si bien a primera vista el comportamiento cinético de las tres figuras es bastante similar, un análisis más cuidadoso de las mismas nos muestra que existen

ciertas diferencias entre ellas. Así, por ejemplo, en la **Figura 3.2** puede observarse que las curvas de absorción del arroz cáscara muestran una breve meseta o “plateau” en la velocidad de absorción a poco de iniciada la hidratación. Por el contrario, las curvas de hidratación de arroz descascarado y, en particular arroz pulido muestran un crecimiento casi monótono, sin aparentes estancamientos en el proceso de absorción (**Figuras 3.3 y 3.4**). De acuerdo con la estructura característica del grano de arroz, la cáscara que lo recubre no está adherida a este sino que existe una muy estrecha cavidad o intersticio. Puede pensarse que durante la hidratación el agua se “almacena” transitoriamente en dicho intersticio, proceso que se ve favorecido por el carácter hidrofóbico de la capa más externa (salvado) que recubre al endosperma del grano. De hecho las resistencias a la transferencia de agua de la cáscara y el salvado pueden compararse en base a las **Figuras 3.2, 3.3 y 3.4**. El grano de arroz cáscara requiere de aproximadamente 1200 minutos para alcanzar un contenido de humedad de 0.6 g agua / g sólido seco a 65°C, en tanto que para arroz descascarado y pulido los tiempos requeridos son de aproximadamente 150 y 50 minutos, respectivamente. Esta fuerte reducción en el tiempo de hidratación para el caso del arroz pulido pone de manifiesto la fuerte resistencia a la absorción de agua que ejercen la cáscara y el salvado.

Thakur y Gupta (2006) observaron que la cáscara es la primera barrera para la absorción de agua en el grano de arroz entero. Las características de la cáscara en cada variedad de arroz (espesor, porosidad) son factores que influyen en la velocidad de absorción. Dichos autores sugieren el uso de arroz descascarado en aquellos procesos como el parbolizado, que requieren de una etapa de humectación.

Otro hecho derivado de la comparación entre las curvas de hidratación de arroz cáscara, descascarado y pulido es la diferencia de efecto en las mismas a medida que se incrementa la temperatura. A 65°C, la porción final de la curva de hidratación de arroz descascarado y, en particular, la de arroz pulido se apartan de la tendencia asintótica característica de las temperaturas más bajas de hidratación. Como consecuencia de ello los niveles de humedad alcanzados por los granos de arroz descascarado y pulido resultaron significativamente superiores a los del arroz cáscara en condiciones similares de hidratación. Tal como puede verse, los altos niveles de humedad del grano sumado al efecto de la temperatura (cercana a la zona de gelatinización, según lo descrito en el **Capítulo II**) inducen cambios en su estructura que favorecen un aumento en la velocidad de absorción (**Figuras 3.3 y 3.4**).

### **Modelado de las curvas de hidratación**

Tal como se señaló anteriormente, el proceso de absorción de agua en granos puede considerarse como un fenómeno difusivo, susceptible de ser analizado en términos de la segunda ley de Fick. Para estudiar las curvas de absorción de agua en arroz cáscara, descascarado y pulido se utilizó el modelo difusivo descrito en el **Capítulo II**, cuya solución analítica está definida por la ecuación **2.5**. y se repite a continuación por razones prácticas:

$$\frac{m' - m_s}{m_0 - m_s} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_f t}{R^2}\right) \quad (2.5)$$

Cabe recordar que la solución propuesta está restringida a las siguientes hipótesis:

- ✓ El coeficiente  $D_f$  es independiente del contenido de humedad.
- ✓ No hay cambio de volumen del grano por efecto de la absorción de agua.
- ✓ El grano se considera isotrópico desde el punto de vista de la difusión y homogéneo.
- ✓ La temperatura del proceso difusivo es constante e igual a la temperatura del agua.

La determinación del coeficiente de difusión  $D_f$  a partir de la ecuación 2.5 requiere de la estimación previa de la humedad de saturación  $m_s$ . Para el caso de arroz cáscara el hinchamiento y la posible ruptura de la cáscara en condiciones de saturación afecta la reproducibilidad experimental de los ensayos destinados a obtener el valor de la humedad de saturación. En los casos de arroz descascarado y pulido, la pérdida de sólidos y la desintegración del grano son aún más marcados. En consecuencia la humedad de saturación se estimó en base a la solución asintótica de la ecuación de Fick (ecuación 3.2), según el método propuesto por Isaacs y Gaudy (1968):

$$\frac{m' - m_s}{m_0 - m_s} = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_f t}{R^2}\right) \quad (3.2)$$

Utilizando esta ecuación y valores de humedad correspondientes a tres tiempos de hidratación igualmente espaciados en tiempo, se obtiene la siguiente expresión de  $m_s$ :

$$m_s = \frac{m_i \cdot m_{i+2j} - m_{i+j}^2}{m_i + m_{i+2j} - 2m_{i+j}} \quad (3.3)$$

donde  $m_i$  es la humedad media del grano al tiempo  $i$  y el intervalo de tiempo es  $j$ . La **Tabla 3.2** muestra los valores de  $m_s$  calculados según la ecuación 3.3 para arroz cáscara, descascarado y pulido a las diferentes temperaturas de hidratación. Cabe señalar que el valor de humedad de saturación así obtenido, no se correlaciona con el contenido de humedad que alcanza el grano en condiciones de hidratación donde se produce la gelatinización, tal como ocurre con la curva de absorción correspondiente a la temperatura de 65°C.

Las curvas de hidratación experimentales se ajustaron mediante la ecuación 2.5 obteniéndose el valor del coeficiente  $D_f$  por regresión no lineal. Como criterio de bondad de ajuste se utilizó el error relativo porcentual medio,  $E(\%)$ , definido en el **Capítulo II**, y cuya ecuación se reproduce a continuación:

$$E(\%) = \sum_{i=1}^n \frac{|m_i - m_{pi}|}{m_{pi}} \quad (2.16)$$

donde  $m_i$  y  $m_{pi}$  son la humedad experimental y predicha para cada tiempo  $i$ , respectivamente.

Los valores de  $D_f$  se informan en la **Tabla 3.2.** junto a los correspondientes valores de  $E(\%)$ . En base a estos últimos puede decirse que la ecuación 3.2 reproduce adecuadamente los datos experimentales, con valores de  $E(\%)$  menores del 5 % (Lomauro y col, 1985).

**Tabla 3.2. Coeficiente de difusión efectivo ( $D_f$ ) y humedad de saturación ( $m_s$ ) para arroz cáscara, descascarado y pulido a distintas temperaturas de trabajo**

Grano de arroz	Temperatura (°C)	$m_s$ (base seca)	$D_f$ (x $10^{11}$ m <sup>2</sup> /s)	$E(\%)$
Cáscara	25	0.385 ± 0.012	1.56 ± 0.03	2.2
	45	0.438 ± 0.013	2.08 ± 0.04	1.7
	55	0.437 ± 0.013	2.67 ± 0.04	1.5
	65	0.390 ± 0.012	7.20 ± 0.11	1.6
Descascarado	25	0.432 ± 0.013	2.22 ± 0.02	0.8
	45	0.420 ± 0.013	6.82 ± 0.04	0.6
	55	0.445 ± 0.013	7.90 ± 0.06	0.8
	65	0.450 ± 0.013	8.82 ± 0.15	1.7
Pulido	25	0.414 ± 0.012	20.50 ± 0.18	0.9
	45	0.433 ± 0.013	23.30 ± 0.27	1.2
	55	0.442 ± 0.013	26.80 ± 0.32	1.2
	65	0.430 ± 0.013	47.0 ± 1.0	2.1

## Efecto de la temperatura

El previsible efecto positivo de la temperatura sobre el coeficiente de difusión del agua en el grano de arroz se puede apreciar en la **Tabla 3.2**. Para las tres clases de arroz estudiadas, el comportamiento con la temperatura es similar al encontrado en el análisis realizado en el **Capítulo II** para el grano de arroz cáscara.

## Efecto de cáscara y salvado

Es notable la marcada diferencia entre los valores de  $D_f$  según se trate de arroz cáscara, descascarado o pulido. A 45 y 55°C, el valor de  $D_f$  para arroz descascarado triplicó el valor correspondiente al arroz cáscara. Por otra parte, a 25°C y 65°C los incrementos en el coeficiente de difusión del arroz descascarado fueron de 42% y 23%, respectivamente, respecto del correspondiente al arroz cáscara. Estos resultados confirman que la cáscara del arroz ofrece una considerable resistencia al flujo de agua.

Si se compara el arroz pulido con el arroz cáscara o con el arroz descascarado, se observan aún mayores diferencias entre los valores de  $D_f$ . Para el rango de temperaturas estudiado (25 – 65°C) se encontró que el coeficiente de difusión del arroz pulido se incrementa diez veces con respecto al correspondiente del arroz cáscara y, en menor medida, aunque considerablemente, respecto al arroz descascarado. Estos resultados ponen de manifiesto el carácter poco permeable del salvado, el cual se asocia a su carácter altamente hidrofóbico derivado del alto contenido lipídico del mismo. En base a los resultados mostrados en la **Tabla 3.2**

podemos concluir que la capa de salvado es la principal resistencia a la absorción de agua por el grano.

A continuación pasaremos a comparar los valores del coeficiente de difusión obtenidos en el presente estudio, con los valores encontrados en la bibliografía. Uno de los primeros trabajos realizados sobre cinética de absorción de agua en arroz fue el de Bakshi y Singh (1980), quienes utilizaron un modelo difusivo basado en la ley de Fick para calcular el coeficiente de difusión efectivo en el grano de arroz. Cabe señalar que el modelo empleado por Bakshi y Singh (1980) contempla el fenómeno de difusión de agua con gelatinización simultánea. Dichos autores encontraron valores de  $D_f$  para arroz cáscara comprendidos entre  $5.6 \times 10^{-10}$  y  $5.6 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s, en el rango de temperaturas comprendidas entre 50 y 120°C, los cuales resultaron significativamente mayores que los encontrados en el presente trabajo.

La cinética de hidratación de arroz pulido fue estudiada por Lin (1993) en el rango de temperaturas comprendido entre 48 y 85°C. En dicho trabajo los valores de  $D_f$  variaron entre  $0.2 \times 10^{-9}$  y  $8.0 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s, donde el menor valor de  $D_f$  resulta ser coincidente con el obtenido en el presente trabajo a temperaturas similares.

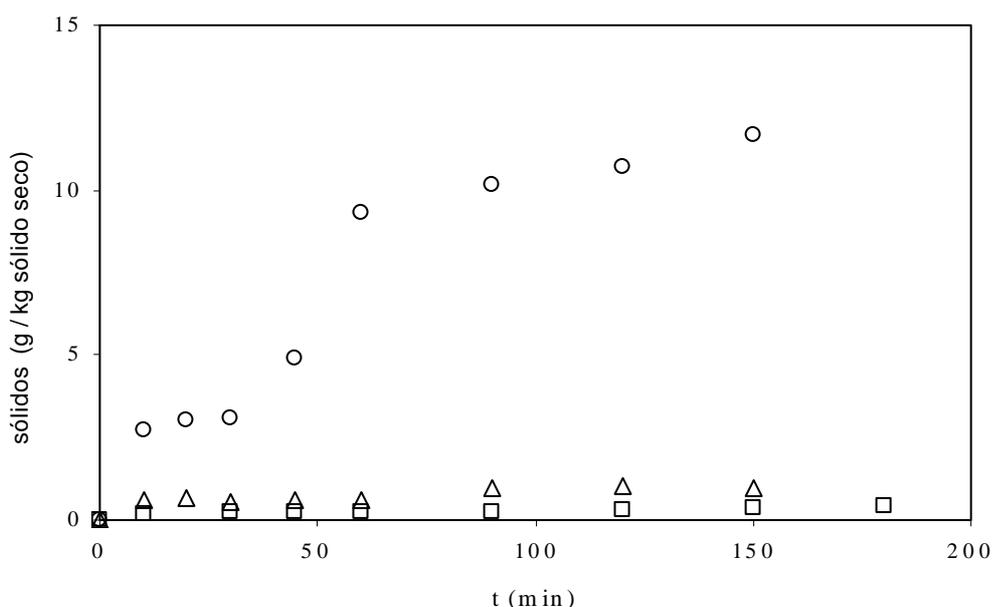
Kashaninejad y col (2007) encontraron para absorción de agua en arroz pulido valores del coeficiente de difusión entre  $5.58 \times 10^{-11}$  y  $35.7 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, para un rango de temperaturas entre 25 y 70°C, los cuales resultan ser del orden de los obtenidos en el presente trabajo.

Cabe señalar, finalmente, que toda comparación entre datos de bibliografía se ve afectada no solamente por las condiciones experimentales de hidratación utilizadas por los diferentes autores, sino también por la variedad de arroz empleada. Las características morfológicas (sea grano largo fino, corto o medio) como también

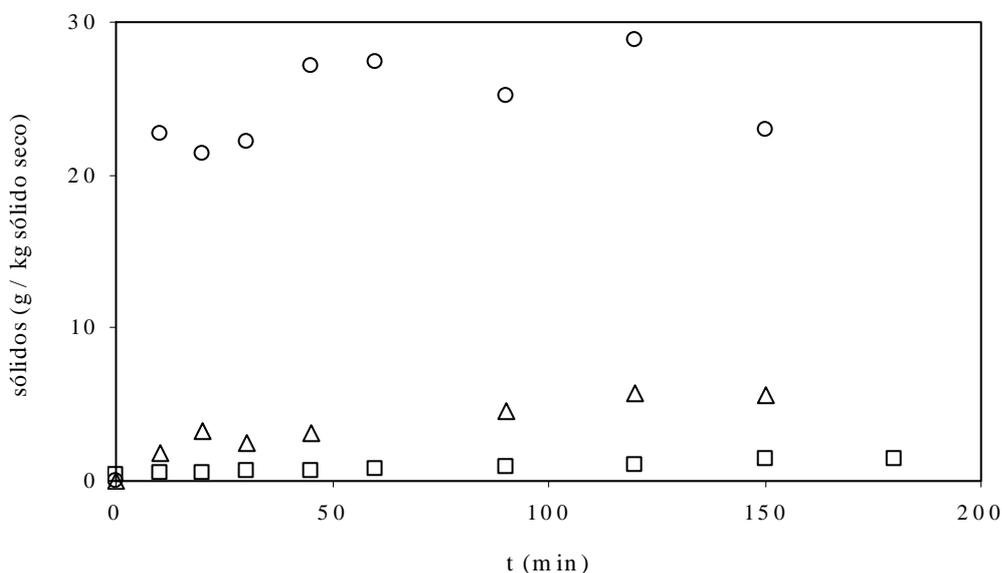
la composición (en particular la relación amilosa-amilopectina) pueden afectar tanto la velocidad y capacidad de absorción del grano entero, como la influencia que las estructuras externas (cáscara y salvado) tengan en el control del proceso cinético.

### Sólidos totales en el agua de remojo

Las **Figuras 3.5 y 3.6** muestran la evolución del contenido de sólidos totales en el agua de remojo (expresado en g de sólidos/kg de sólido seco) durante la hidratación de arroz cáscara, descascarado y pulido a 25°C y 65°C respectivamente. Como puede verse tanto para el arroz cáscara como para el descascarado la cantidad de sólidos en solución es relativamente baja (menor a 1 g de sólidos/kg de sólido seco para 25°C y menor a 5 g de sólidos/kg de sólido seco para 65°C) y presenta poca variación con la temperatura durante el tiempo de hidratación evaluado.



**Figura 3.5.** Sólidos totales en el agua de remojo para arroz cáscara (□), descascarado (Δ) y pulido (o) a 25°C



**Figura 3.6.** Sólidos totales en el agua de remojo para arroz cáscara (□), descascarado (Δ) y pulido (○) a 65°C

Valores similares a los encontrados en este trabajo fueron informados por Kar y col. (1999) con valores de contenido de sólidos comprendidos entre 5 g de sólidos/kg de sólido seco (60 minutos) y 10 g de sólidos/kg de sólido seco (240 minutos), para absorción de agua en arroz descascarado a 70°C.

En el caso del arroz pulido el contenido de sólidos en el agua de remojo resultó significativamente mayor que para arroz cáscara o descascarado, alcanzando en 150 minutos 12 g de sólidos/kg de sólido seco a 25°C (ver **Figura 3.5**). Entre 45°C y 65°C se obtuvo un drástico aumento en el contenido de sólidos del agua de remojo ya desde el comienzo de la hidratación. En la **Figura 3.6** puede verse que la pérdida de sólidos alcanza a 65°C valores entre 20 y 30 g de sólidos/kg de sólido seco. Concentraciones mayores de pérdida de sólidos, como las reportadas por Yadav y col (2007) durante la cocción de arroz pulido a 90°C, comprendidas entre 50 y 150 g de sólidos/kg de sólido seco, deberían ser evitadas dado que durante la hidratación

se busca saturar el grano de arroz para obtener una mayor eficiencia durante la posterior etapa de cocción, sin provocar un daño estructural irreversible del mismo.

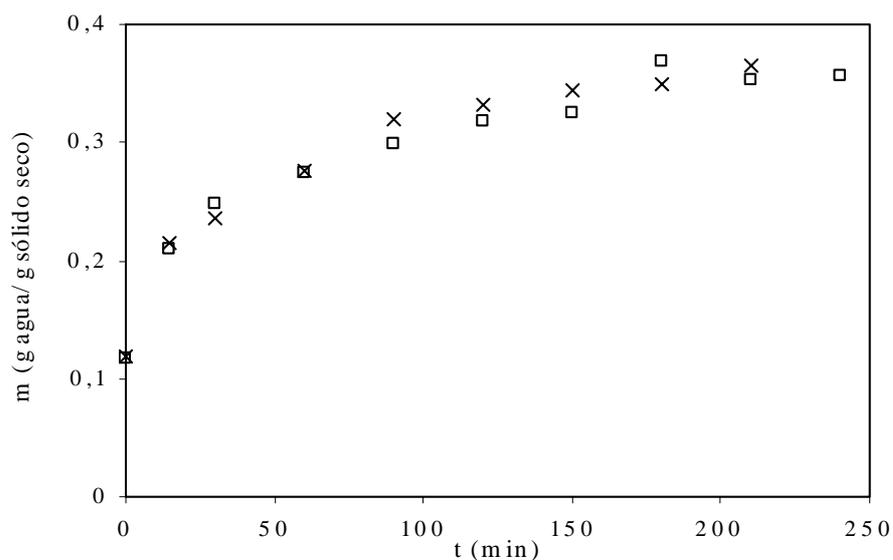
Tal como señalara Maskan (2001) para minimizar la pérdida de sólidos, que no solamente incluyen almidón sino también minerales (P, Fe, Ca, etc.), ácido fítico y vitaminas hidrosolubles, será necesario realizar la hidratación a temperaturas menores a los 70°C. Dicho autor observó también que la eliminación de la cáscara provoca un marcado incremento en la pérdida de sólidos solubles. Cabe destacar que si el grano hidratado estuviese destinado a la molienda húmeda, la pérdida de sólidos no sería crítica ya que el objetivo es maximizar la disgregación del mismo (Chiang y col, 2002). Finalmente, podemos concluir que la evolución en el contenido de sólidos del agua de remojo refleja la importancia del salvado como barrera para contener la pérdida de sólidos durante la hidratación. Esta pérdida de sólidos se refleja principalmente en pérdida de almidón, con el consiguiente aumento en la turbidez del agua de remojo.

### **III.3.2. Agregado de aditivos químicos durante la hidratación**

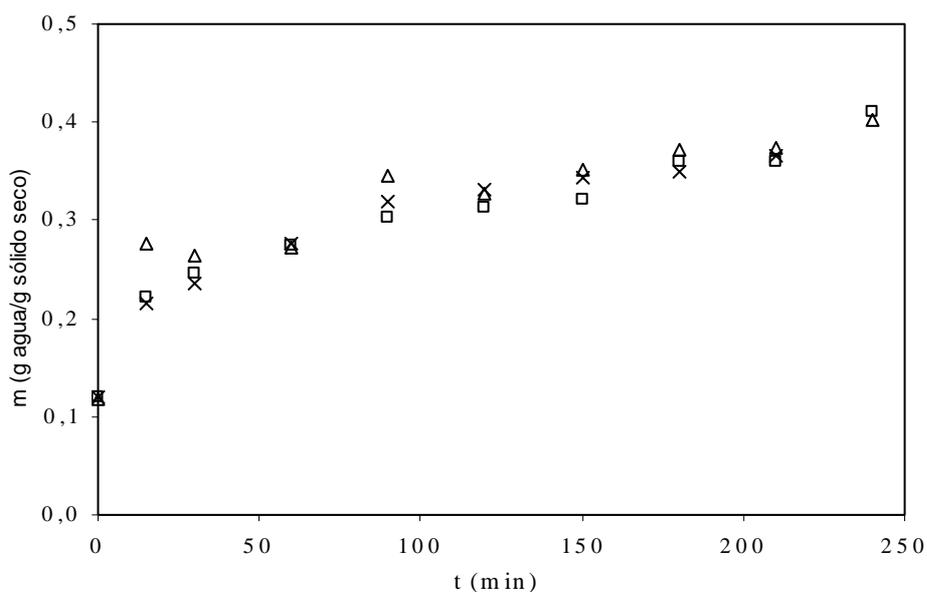
Las curvas de absorción de arroz cáscara a 55°C en presencia de agentes químicos en el agua de remojo, se muestran en las **Figuras 3.7, 3.8 y 3.9**. Como puede verse en la **Figura 3.7**, la velocidad de absorción en medio ácido resulta prácticamente similar que la correspondiente al agua pura. Idéntico comportamiento fue encontrado con otras soluciones acuosas de distintos ácidos utilizadas.

En cuanto a las **Figuras 3.8 y 3.9**, donde se observan las curvas de hidratación utilizando soluciones de carbonato de sodio e hidróxido de sodio a

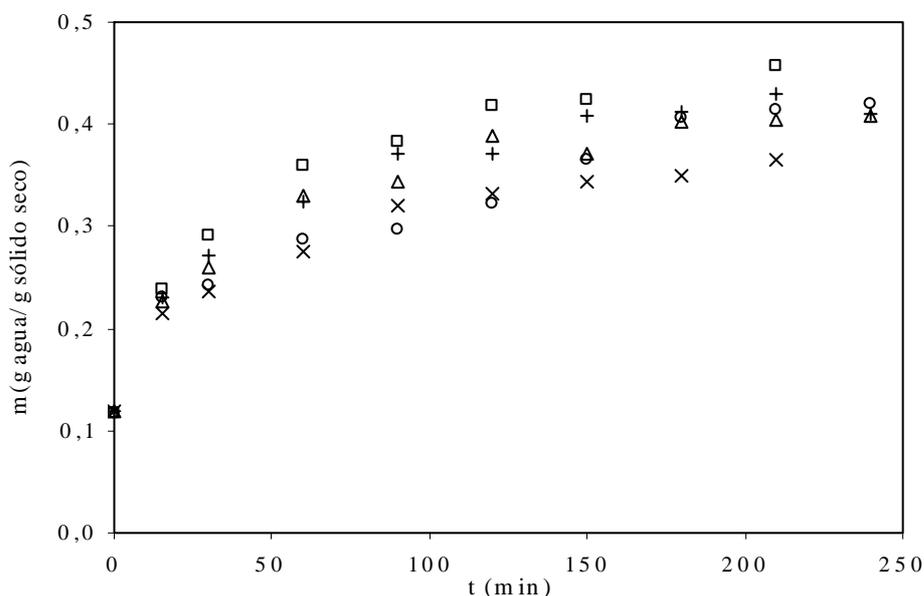
distintas concentraciones, nos muestran un efecto benéfico en la velocidad de absorción. Este efecto es mucho más marcado para el caso del NaOH y se incrementa con la concentración.



**Figura 3.7.** Curvas de absorción de agua de arroz cáscara en medio ácido.  
(x) agua pura, (□) ácido clorhídrico 1 g/ 100ml.



**Figura 3.8.** Curvas de absorción de agua de arroz cáscara en soluciones de carbonato de sodio. (x) agua pura, (□) 0.1 g/ 100ml, (Δ) 1 g/ 100ml.



**Figura 3.9.** Curvas de absorción de agua de arroz cáscara en soluciones de hidróxido de sodio. (x) agua pura, (o) 0.1 g/ 100ml, ( $\Delta$ ) 0.3 g/ 100ml, (+) 0.6 g/ 100ml, ( $\square$ ) 1g/ 100ml.

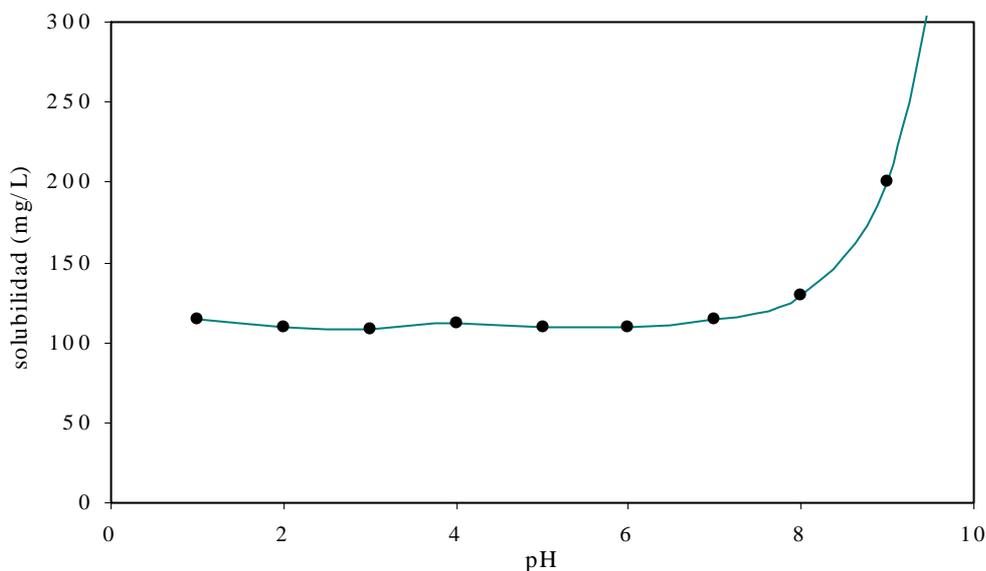
Las curvas cinéticas se modelaron mediante la solución analítica de la segunda ley de Fick y se calcularon los valores del coeficiente de difusión, los cuales pueden verse en la **Tabla 3.3**. En dicha tabla se destaca además la dependencia del coeficiente de difusión con el pH de la solución utilizada.

El pronunciado aumento del coeficiente de difusión  $D_f$  con el pH del medio acuoso puede relacionarse con la solubilidad de la sílice, componente mayoritario de la cáscara del grano de arroz, tal lo comentado en el **Capítulo I**.

En la **Figura 3.10** puede observarse que al aumentar el pH se produce un marcado incremento en la solubilidad de la sílice amorfa pura.

**Tabla 3.3. Coeficiente de difusión de agua ( $D_f$ ) en arroz cáscara a 55° C y, pH de las distintas soluciones utilizadas como medio de hidratación.**

Solución	Concentración (g/ 100ml)	pH (25° C)	$m_s$ (base seca)	$D_f$ ( $\times 10^{11} \text{ m}^2/\text{s}$ )	$E(\%)$
Agua pura	-----	6.5	$0.437 \pm 0.013$	$2.67 \pm 0.08$	1.5
Acido clorhídrico	1.0	1.0	$0.420 \pm 0.013$	$2.82 \pm 0.08$	0.9
Carbonato de sodio	0.1	11.3	$0.429 \pm 0.013$	$2.81 \pm 0.08$	1.5
	1.0	12.0	$0.427 \pm 0.013$	$3.37 \pm 0.10$	1.1
Hidróxido de sodio	0.1	12.7	$0.421 \pm 0.013$	$4.17 \pm 0.12$	2.2
	0.3	13.0	$0.408 \pm 0.012$	$6.58 \pm 0.20$	1.2
	0.6	13.2	$0.410 \pm 0.012$	$7.57 \pm 0.23$	1.5
	1.0	13.4	$0.423 \pm 0.013$	$8.75 \pm 0.26$	1.5

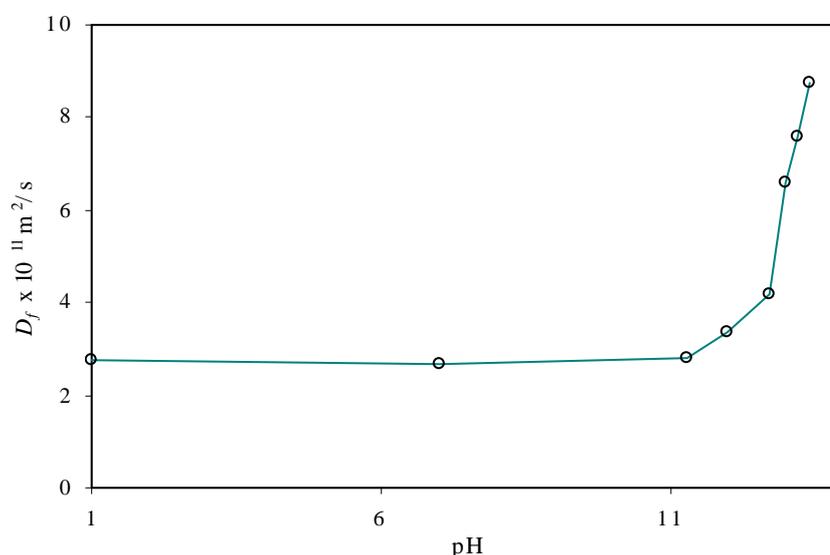


**Figura 3.10 . Efecto del pH sobre la solubilidad de la sílice (Hamrouni y Dhahbi, 2001)**

Según Hamrouni y Dhahbi (2001), la disolución de la sílice es dependiente del pH. Ninguna variación en la solubilidad fue observada por estos autores para valores de pH inferiores a 9. Sin embargo, a valores de pH superiores a 9 puede observarse un pronunciado incremento de la solubilidad debido a la formación de iones silicato que pasan a la solución, debilitando así la estructura de la cáscara y haciéndola más porosa.

Por otra parte, la **Figura 3.11** nos muestra una dependencia del coeficiente de difusión  $D_f$  con el pH similar a la descrita para la solubilidad en el párrafo anterior.

Los resultados obtenidos en este trabajo, permiten concluir que este efecto del pH parece ser independiente de la matriz que contiene la sílice, en este caso la estructura de la cáscara del arroz.



**Figura 3.11.** Efecto del pH sobre el coeficiente de difusión  $D_f$ .

Kalapathy y col (2002) informan un método de obtención de sílice amorfa por extracción en medio alcalino a partir de cáscara de arroz. El contenido de sílice en el

agua de remojado se determinó en este trabajo para algunos de los ensayos de absorción efectuados y los resultados se muestran en la **Tabla 3.4**.

**Tabla 3.4. Contenido de sílice para distintas condiciones de hidratación**

Solución utilizada	Contenido de Sílice <sup>(1)</sup> ( g / L)
Agua pura	0.1
NaOH 0.1 g/ 100ml	0.7
NaOH 1 g/ 100ml	4.3

<sup>(1)</sup> Valor medio de dos repeticiones

Como puede apreciarse, el aumento en el pH de la solución condujo a un aumento en el contenido de sílice en el agua de proceso, lo cual trae aparejado un debilitamiento en la estructura de la cáscara del arroz y el consecuente aumento de la permeabilidad.

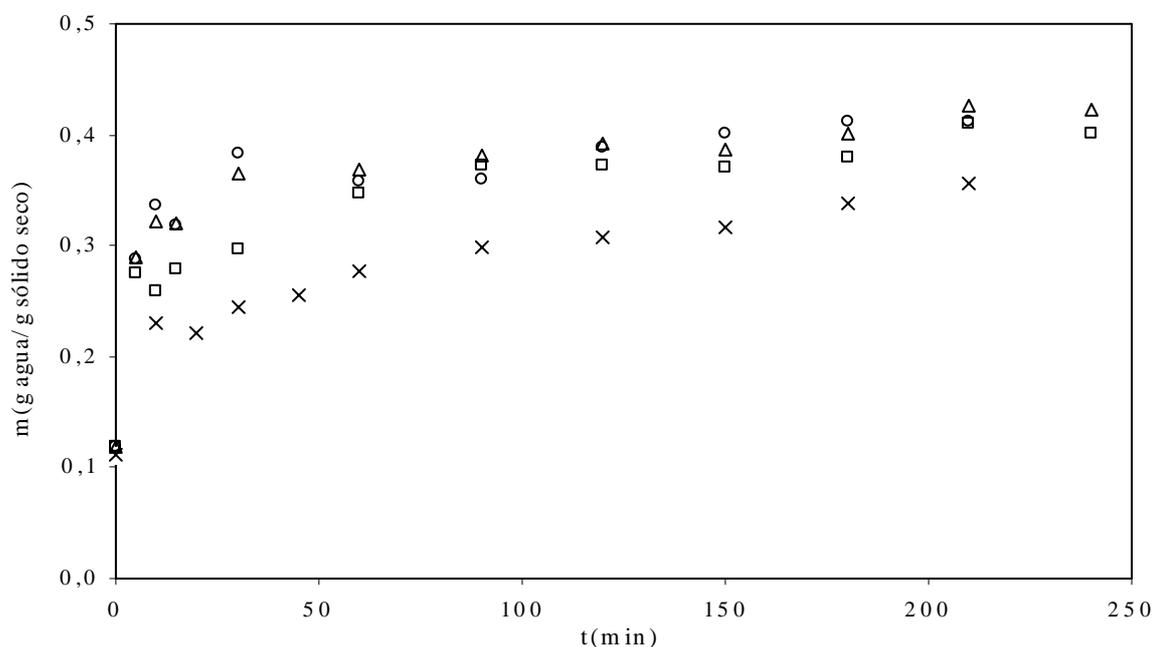
A continuación se analizan dos efectos posibles derivados del uso de soluciones de álcalis. El primero se refiere a la gelatinización química provocada por el uso de dichas soluciones. En las **Figuras 3.8** y **3.9** puede observarse que el contenido de humedad de los granos tiende de manera asintótica a la humedad de saturación, lo cual es característico de los procesos controlados por la difusión de agua en el grano. Este hecho permitiría concluir que bajo las condiciones de hidratación ensayadas no es posible hallar signos de gelatinización inducida por la presencia del álcali. En cuanto al efecto del álcali en la calidad del grano se determinó el pH del mismo siguiendo el procedimiento detallado en la sección **III.2.9**. Se encontraron valores de

pH a 25°C de 7.2, 6.5, 8.1 y 7.4 para el arroz sin tratar (muestra control), tratado en agua pura y en NaOH 1 y 0.1 g/100ml, respectivamente. Los resultados permiten concluir que en ninguno de los casos se observa una variación significativa del pH en el grano de arroz tratado con respecto a la muestra control.

### III.3.3. Pretratamiento con vacío

Con el objeto de analizar el efecto del pretratamiento con vacío en la hidratación de muestras de arroz entero, se realizaron una serie de ensayos sometiendo las muestras a un vacío de 0,01 MPa durante los siguientes intervalos: 1, 10 y 20 min. Con posterioridad a este pretratamiento de vacío, las muestras se hidrataron según el procedimiento descrito en la sección **III.2.4.** a una temperatura de 55°C y a presión atmosférica. Las curvas cinéticas obtenidas se muestran en la **Figura 3.12.** Los datos experimentales correspondientes a las muestras sometidas al proceso de vacío previo a la inmersión en agua, muestran un cambio abrupto en el contenido de humedad al comienzo del proceso sorcional. Ese marcado incremento en el contenido de humedad del grano va seguido de un incremento más atenuado, hasta alcanzar valores de humedad prácticamente constantes al cabo de los aproximadamente 100-120 min de hidratación. Cabe destacar que este efecto se observa para los tres tiempos de pretratamiento, en particular para aquellas muestras que permanecieron más tiempo bajo vacío. Para los tiempos de vacío de 10 y 20 min los máximos valores de humedad alcanzados son algo mayores que para un tiempo de pretratamiento de 1 min. También es notoria la diferencia entre las curvas de absorción obtenidas con las muestras pretratadas en relación con la corrida sin

tratamiento de vacío previo. En este caso, no sólo es menos pronunciado el cambio en la humedad del grano al inicio de la hidratación, sino que además los niveles de humedad alcanzados son también menores. Podemos entonces concluir que el efecto del vacío previo a la hidratación no sólo acelera el proceso de absorción de agua sino que además permite lograr niveles de humedad mayores en menos tiempo. Obsérvese en la **Figura 3.12** que cuando la hidratación tuvo lugar sin vacío previo el tiempo necesario para alcanzar la máxima humedad supera los 200 min, en tanto que con las muestras pretratadas el tiempo requerido para alcanzar un nivel de humedad similar es solo del orden de los 60 min.



**Figura 3.12.** Absorción de agua en arroz entero a 55°C y presión atmosférica para distintos tiempos de pretratamiento con vacío a 0,01 MPa: (□), (Δ), (o) corresponden a 1, 10 y 20 min, respectivamente; (x) sin pretratamiento de vacío.

Al estudiar el proceso de parbolizado de arroz de una variedad originaria de Asia, Sridhar y Manohar (2003) reportaron que el tratamiento previo con vacío no acorta los tiempos de hidratación lo suficiente como para mejorar el proceso de absorción de agua en el grano. Dichos autores basaron su proceso de estudio en la realización de la hidratación con pretratamiento previo con vacío sobre el grano ya sumergido en agua. En este trabajo, el vacío fue aplicado en un sistema cerrado directamente sobre los granos y, posteriormente, se agregó el agua sin romper el vacío.

Según Reddy y col (2004) la porosidad del grano de arroz entero, entendida como la fracción de poros llenos de aire, es del orden de 0,60. Podría decirse entonces que la función del pretratamiento con vacío sería desalojar ese volumen de aire, facilitando la entrada de agua una vez iniciado el proceso de hidratación. El hecho que se vea incrementada tanto la velocidad de hidratación como los máximos niveles de humedad alcanzados, sugiere que el tratamiento con vacío permite al agua alcanzar rápidamente zonas de difícil acceso (microporos) donde la absorción “convencional” falla.

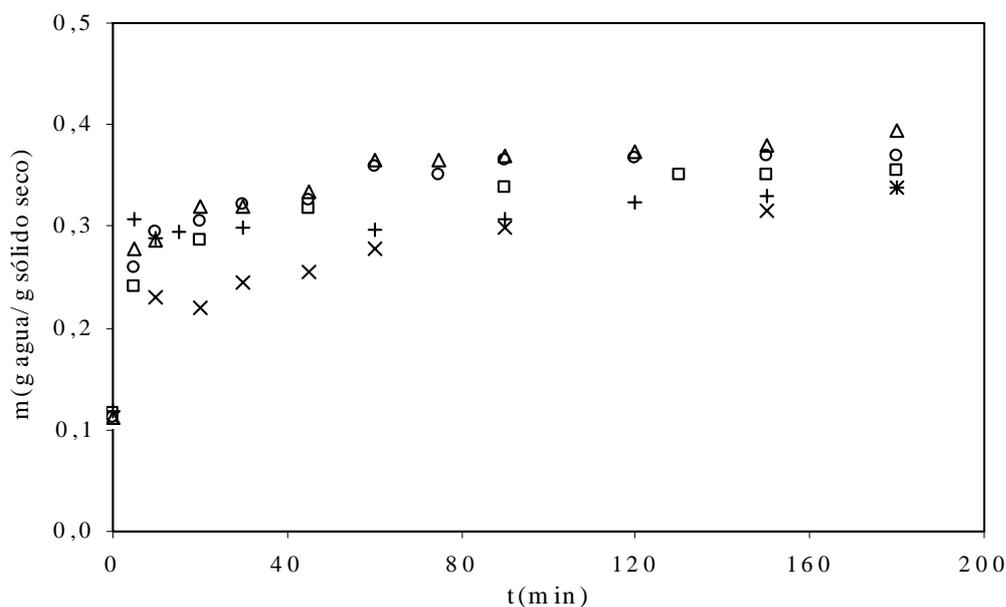
La pregunta que sin embargo se suscita con el método de humectación descrito es en que medida la “inundación” que sufre el grano en las primeras etapas del proceso es garantía de uniformidad. Dicho en otros términos, cuál será el tiempo necesario para que la humedad que el grano incorporó difunda e impregne de manera homogénea los gránulos de almidón del endosperma.

La respuesta a este interrogante requerirá de ulteriores estudios que escapen al propósito de esta tesis.

### III.3.4. Hidratación bajo presión

En este punto analizaremos las curvas cinéticas obtenidas operando en condiciones de hidratación a presiones por encima y por debajo de la presión atmosférica, tal como se describió en la sección III.2.5.

En la **Figura 3.13** se muestran las curvas cinéticas a 55°C obtenidas bajo condiciones de presurización (0,2, 0,4 y 0,7 MPa) y vacío (0,01 MPa). En dicha figura se ha representado la curva de absorción a 55°C y presión atmosférica con fines comparativos.



**Figura 3.13:** Absorción de agua en arroz entero a 55°C en condiciones de presurización y vacío: (□), 0.2 MPa; (○), 0.4 MPa; (△), 0.7 MPa; (+) 0.01 MPa. Curva control a presión atmosférica: (x)

Tanto para los ensayos de presurización como de vacío, las curvas obtenidas muestran un brusco incremento en los niveles de humedad del grano al comienzo del

proceso de absorción, seguido de una evolución más lenta de la misma hasta alcanzar niveles que podríamos decir cercanos a los de saturación. Aquí, como en el proceso de pretratamiento con vacío, se observa que los niveles de saturación de los granos hidratados bajo presurización son significativamente mayores que los correspondientes a la hidratación a presión atmosférica. En cuanto a la hidratación bajo vacío, puede verse que si bien se acelera el proceso de hidratación al comienzo de la misma, los valores de humedad del grano a tiempos de inmersión más prolongados no parecen diferir demasiado de la curva cinética a presión atmosférica. Por el contrario, los ensayos de hidratación bajo presión sí muestran un efecto importante tanto en la velocidad del proceso como en los niveles de “saturación”.

Muthukumarappan y Gunasekaran (1992) investigaron el efecto de la presión en la hidratación de granos de maíz operando con un rango de presiones comprendido entre la atmosférica y 7,0 MPa. Estos autores encontraron que la hidratación en condiciones de presurización incrementa la velocidad de absorción del grano como así también los niveles de saturación. Sin embargo esa mejora en la velocidad es significativa sólo hasta niveles de presión cercanos a 3,5 MPa; a mayores valores de la presión el incremento de la absorción es prácticamente irrelevante. Según los mencionados autores tal incremento en la velocidad de hidratación se debe a la rápida eliminación del aire retenido en la estructura porosa del grano por efecto de la presión, facilitando así la entrada de agua en los canales que forman la red de poros.

Velupillai y Verma (1982) investigaron la absorción de agua en arroz entero bajo condiciones de presurización, encontrando que tal condición mejora el nivel de hidratación del grano, con el consiguiente beneficio en el proceso de parbolizado.

### III.4. CONCLUSIONES

Distintos fueron los efectos sobre la cinética de hidratación de granos de arroz estudiados en este capítulo.

En cuanto a la influencia de la estructura del grano pudo observarse una gran dependencia de la capacidad de absorción del grano con la presencia tanto de la cáscara como del salvado. Ambos componentes del grano resultaron ser una barrera hidrofóbica importante en todo el rango de temperaturas estudiado. Si bien los datos experimentales mostraron un buen ajuste al utilizar el modelo propuesto, el arroz pulido, a 65° muestra un desvío del comportamiento difusivo característico posiblemente debido al fenómeno de gelatinización de almidón.

Es importante destacar que al estudiar el efecto de la cáscara y el salvado en la cinética de hidratación, los resultados nos muestran que juega un papel muy importante la pérdida de sólidos en las aguas de remojo, debido a que estos componentes del grano también son una barrera para que los mismos pasen a solución, permitiendo tanto la pérdida de nutrientes como de componentes estructurales (proteínas y almidón) que provocarán una baja en el rendimiento de la molienda posterior del proceso.

Con el agregado de aditivos químicos puede observarse una fuerte dependencia de la cinética de absorción de agua con el pH. De esta manera, a pH mayores a 9-10 el coeficiente de difusión de agua en el grano experimenta un importante aumento. Este valor de pH se correlaciona con el pH mínimo necesario para solubilizar la sílice, uno de los principales componentes de la cáscara.

El uso de presiones distintas a la atmosférica antes y durante el proceso de absorción ha mostrado también resultados satisfactorios sobre la cinética de hidratación.

Tanto el pretratamiento con vacío como la absorción realizada bajo presiones por encima y por debajo de la presión atmosférica han mostrado un importante efecto sobre la velocidad de hidratación. En estos casos, tanto el “vaciado” del grano como el uso de altas presiones facilita el ingreso del agua en los espacios del grano ocupados previamente por el aire.

Los distintos efectos estudiados en este capítulo permiten abrir a consideración un amplio abanico de factores que influyen en la cinética de hidratación del grano de arroz y que, de alguna manera, plantean la posibilidad de proponer y desarrollar nuevas tecnologías en la mejora de los procesos hidrotérmicos a partir de una aceleración en los tiempos de hidratación sin afectar la calidad del grano.

# IV

## **EFFECTO DEL TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO EN EL ARROZ PROCESADO**

### **IV.1. INTRODUCCIÓN**

Es sabido que una vez que el grano alcanza un nivel de saturación adecuado, cualquiera sea el proceso hidrotérmico adoptado, este tendrá como objetivo la gelatinización parcial o total del producto. Podemos decir que en particular el término usualmente conocido como “parbolizado” se refiere estrictamente a aquellos métodos capaces de provocar una completa gelatinización del arroz cáscara. De todas maneras, la combinación de temperatura, presión y tiempo de hidrotatamiento serán los factores que determinen el grado de gelatinización alcanzado y las características físicas y organolépticas del arroz procesado. Si bien los mayores niveles de saturación y las altas temperaturas favorecen la cinética de gelatinización, debe tenerse en cuenta que tales condiciones pueden alterar la estructura del grano

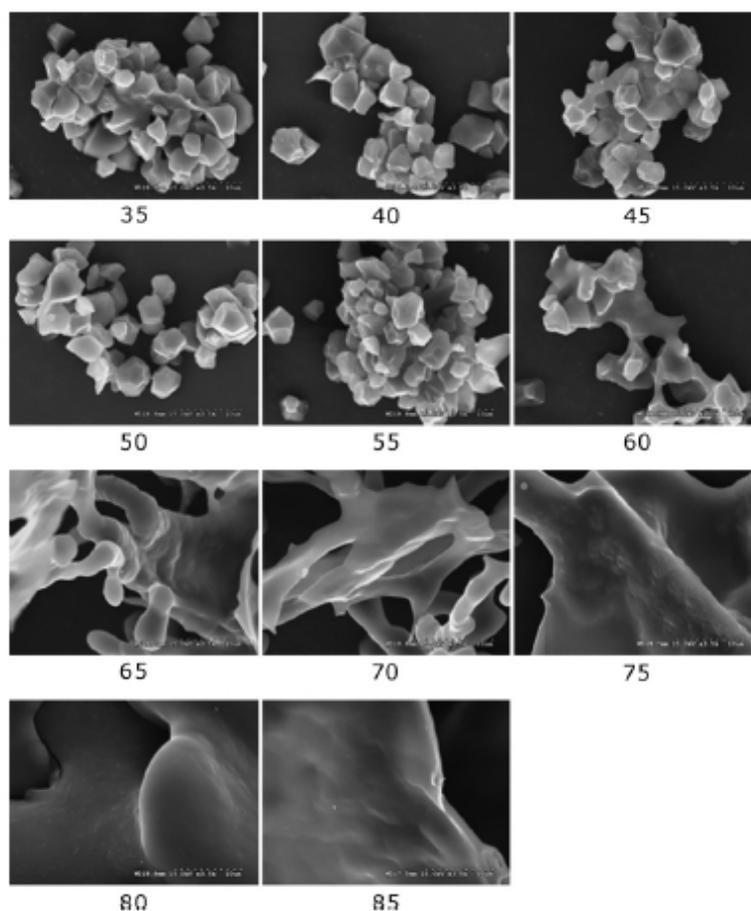
provocando hinchamiento y ruptura de la cáscara, acompañado esto por la pérdida de material.

El endosperma del grano de arroz está constituido mayoritariamente por almidón, polímero de D-glucosa conformado por unidades de amilosa y amilopectina en distinta proporción, según las distintas variedades de arroz actualmente existentes. Es así que es posible disponer de variedades de arroz de muy bajo contenido de amilosa, menor del 1% (arroz ceroso), amilosa intermedia, entre 10 y 15%, y de alta amilosa, por encima del 20% (Champagne y col, 2004)

La amilopectina es un polímero ramificado de D-glucosa con tendencia a entrecruzarse y es la responsable de conformar la estructura esquelética de los gránulos. Por otra parte, la amilosa es esencialmente un polímero lineal de D-glucosa y su concentración en el gránulo está asociada con las propiedades de cocción características del grano de arroz.

Los gránulos de almidón tienen zonas cristalinas y amorfas, presentando birrefringencia y una conformación de cruz característica, denominada cruz de malta, al ser observados al microscopio con luz polarizada. Cuando se lo calienta en presencia de agua se produce la fusión de la región cristalina, conformada principalmente por las cadenas de amilopectina, reacción conocida como gelatinización. Esta transición de fase ocurre a una temperatura constante definida conocida como temperatura de gelatinización. Un almidón con alta relación amilopectina/amilosa necesitará mayor energía térmica para gelatinizar (Huang y col, 1994). La gelatinización de almidón viene acompañada entonces de hinchamiento del gránulo, pérdida de birrefringencia y cristalinidad.

La pérdida de estructura del gránulo con la consiguiente liberación de la amilosa, provoca un aumento de la viscosidad del sistema, que da la apariencia y aspectos texturales característicos del arroz procesado hidrotérmicamente. En la **Figura 4.1** pueden observarse las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) del proceso de modificación del sistema almidón de arroz/ agua con el aumento de la temperatura. Según Ratnayake y col (2007), estas imágenes muestran el hinchamiento y deformación irreversible de los gránulos a temperaturas mayores a 60 °C. Estudios complementarios por difracción de rayos X mostraron además, la pérdida total de cristalinidad a 70°C.



**Figura 4.1.** Imágenes por MEB del sistema almidón de arroz/ agua a distintas temperaturas (2500 x). (Ratnayake y col, 2007)

Como consecuencia de estos cambios, además, el grano de arroz pulido se vuelve más translúcido cuanto más completa la gelatinización. Esta característica, conocida como grado de translucidez, permite una rápida evaluación de la efectividad del método de parbolizado utilizado (Marshall y col, 1993). Es importante aclarar, que de acuerdo a lo establecido en el Código Alimentario Argentino (CAA, 2009), se considera arroz parbolizado aquel que contenga al menos 99% de granos totalmente translúcidos.

Como resultado del proceso de hidrotatamiento el grano de arroz alcanza niveles de humedad muy altos, 0.40-0.45 g agua/g sólido seco, por lo que el grano debe ser sometido a un proceso de secado de manera inmediata. En esta etapa del proceso el nivel de humedad del grano se reduce a niveles seguros para su almacenamiento, cercanos a los 0.12 g agua/g sólido seco. Las condiciones de secado pueden afectar de manera significativa la eficiencia global del proceso hidrotérmico, dado que parámetros de calidad como el color y rendimiento en grano entero dependen de la forma en que el secado se haya llevado a cabo.

La información disponible en bibliografía sobre secado de arroz parbolizado, si bien escasa, muestra la dificultad que dicho proceso implica. El secado de arroz parbolizado es en esencia un proceso discontinuo o batch, ya que difícilmente se puede lograr reducir la humedad del grano desde 40-45% al 12% en una sola etapa. A niveles de humedad por debajo de 16% el grano se fragiliza, adquiere características quebradizas con formación de fisuras (Luh y Mickus, 1980). Por tal motivo se han propuesto métodos de secado en multietapa con períodos de templado (“tempering”) intermedios (Cnossen y Siebenmorgen, 2000). Otros métodos de secado han sido

propuestos tales como secado solar, al vacío, en secadoras rotatorias o el secado en lecho fluidizado (Velupillai, 1994; Schule, 2001).

El grano de arroz procesado obtenido finalmente podrá contener fracciones de almidón con distintas características, dependiendo del proceso hidrotérmico empleado y de las condiciones de secado: una fracción gelatinizada, otra sin gelatinizar, alguna fracción recristalizada y otra resultante de la formación del complejo lípido-amilosa. La proporción en la que se encuentren estas fracciones dependerá de las condiciones de hidrotatamiento, las cuales indefectiblemente determinan el nivel de gelatinización. A su vez estos diferentes “estados” del almidón que conforma el endosperma del grano procesado, son responsables de las distintas características de textura, color y cualidades organolépticas que puede alcanzar el producto (Lai, 2001).

Experimentalmente, la transición de fase conocida como gelatinización puede medirse por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Dicha técnica permite estimar la temperatura de la transición y el grado de gelatinización alcanzado. Cuanto mayor sea el porcentaje de almidón gelatinizado, menor será el valor de la entalpía de gelatinización obtenido.

Distintos autores han utilizado estas características propias del grano de arroz y de su componente mayoritario, el almidón, para estudiar el proceso de parbolizado de arroz en general y, la etapa de gelatinización, en particular.

Sin estudiar directamente las propiedades calorimétricas del proceso, Arai y col (1975) analizaron el efecto de la presión y el tiempo de proceso sobre el rendimiento y la calidad textural del arroz entero. Adhikaritanayake y col (1998)

también analizaron las mismas influencias sobre el producto final al desarrollar un sistema de parbolizado por flujo continuo de vapor.

Marshall y col (1993) relacionaron los métodos de DSC y grado de translucidez en el estudio del grado de gelatinización durante el parbolizado de arroz. Dichos autores buscaron además relacionar estos parámetros con el rendimiento de molienda obtenido para el arroz parbolizado. Ong y Blanshard (1995) estudiaron los distintos estados en los que se presenta el almidón en arroz parbolizado por distintos métodos, relacionándolos con la dureza y solubilidad del producto final cocido. Más recientemente, Lai (2001) mostró la dependencia del grado de gelatinización con la variedad del arroz y con las condiciones del tratamiento hidrotérmico.

Según Kaddus Miah y col (2002 a), el tratamiento hidrotérmico aplicado sobre el grano de arroz durante el parbolizado tiene influencia sobre el color del producto final. La severidad del tratamiento térmico fue determinada, en este caso, por medición del grado de gelatinización del almidón contenido en el grano. Dichos autores sostienen que el grado de gelatinización de almidón es un parámetro físico, químico y biológico de gran importancia en el estudio de la calidad del arroz.

En concordancia con estos estudios, Manful y col (2008) relacionaron las distintas variables del proceso (tiempo de proceso, entre otros) con las mediciones de temperatura y entalpía de gelatinización, por DSC, y grado de cristalinidad, por difracción de rayos X.

De acuerdo a lo expuesto en esta Introducción puede decirse que dado que las condiciones de hidrotatamiento influyen de manera directa en la estructura y características del arroz procesado, nos proponemos en este capítulo investigar los siguientes aspectos:

- 1) Desarrollar un proceso hidrotérmico basado en la combinación de variables operativas, tales como tiempo y temperatura, utilizando para ello un diseño experimental.
- 2) Determinar los parámetros de gelatinización (temperatura de pico y entalpía de gelatinización), grado de gelatinización y rendimiento de la molienda, para cada una de las condiciones experimentales prefijadas.
- 3) Analizar las respuestas obtenidas por el método de superficies de respuesta y estudiar la posible correlación entre ellas.
- 4) Determinar las condiciones óptimas de proceso para la obtención de arroz elaborado.

## **IV.2. MATERIALES Y MÉTODOS**

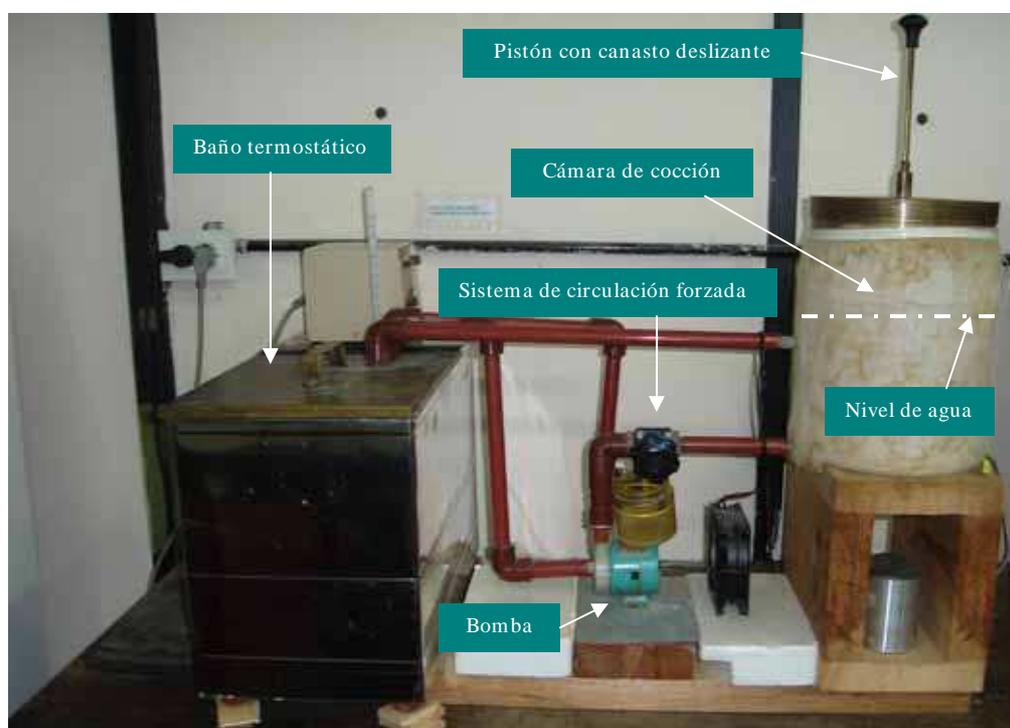
### **IV.2.1. Descripción del material**

Los ensayos se realizaron con la variedad de arroz largo fino (Gallo RP2), suministrado por La Arrocería Argentina S.A. Los granos, previamente almacenados en freezer, se dejaron acondicionar durante un día a temperatura ambiente antes de ser procesados. En cada ensayo experimental se utilizaron 100 g de granos de arroz cáscara. El contenido de humedad inicial de los granos fue 0.115 g agua /g sólido seco. Para una mejor caracterización del tipo de arroz utilizado se determinó el contenido de amilosa según el método de Morrison & Laignelet (1983). El valor obtenido fue de 23.7 g/ 100 g.

### **IV.2.2. Método de procesamiento hidrotérmico**

Los ensayos se realizaron en un equipo construido para tal fin, el cual se muestra en la **Figura 4.2**. El mismo consta esencialmente de tres partes: un baño termostático, una bomba centrífuga y un recipiente donde se lleva a cabo el tratamiento hidrotérmico. El baño termostático (marca Julabo, rango de temperatura 0-140°C, con agitación, Labor Technik GMBH, West Germany) tiene como función regular la temperatura de proceso con una precisión de  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  y asegurar un caudal de agua a temperatura constante durante la etapa de parbolizado. El suministro de agua desde el baño termostático al mencionado recipiente se hizo mediante una bomba centrífuga (marca IWAKI, modelo MD10, 11-12 litros/min, IWAKI Co. Ltd,

Japan). El recipiente es de forma cilíndrica, se encuentra aislado térmicamente y cuenta con un volumen de aproximadamente 4 litros. Consta además de una tapa para asegurar un cierre suficientemente hermético, solidaria a un pistón deslizante con un canasto de malla metálica en su extremo inferior donde se coloca la muestra a procesar.



**Figura 4.2.** Equipo utilizado para el procesamiento de arroz cáscara

Primeramente se colocaron los granos de arroz en el canasto y se sumergieron en agua destilada a un tiempo y temperatura prefijados. El volumen de agua en el recipiente se mantuvo constante durante el tiempo en que tuvo lugar el ensayo, ocupando aproximadamente dos terceras partes del volumen del mismo. Durante esta etapa los granos se hidrataron hasta alcanzar la humedad de saturación correspondiente a la temperatura de proceso establecida. El tiempo requerido para

alcanzar dicho nivel de humedad se estableció en base a ensayos de hidratación previos, y sus valores se indican en la **Tabla 4.1**.

Una vez alcanzada la humedad de saturación, la cesta conteniendo los granos se retiró del agua elevando el vástago y manteniéndola por un intervalo de tiempo prefijado en el espacio de vapor. El objetivo de esta etapa es provocar la máxima gelatinización posible del grano, según la temperatura del vapor y el tiempo de proceso. Cabe aclarar que de acuerdo al procedimiento descrito tanto la etapa de hidratación como de gelatinización se llevaron a cabo a la misma temperatura y bajo condiciones atmosféricas.

**Tabla 4.1. Tiempos de humectación utilizados para las distintas temperaturas de proceso**

Temperatura de proceso (°C)	Tiempo de humectación (minutos)
66.3	180
70	140
75	110
80	75
83.7	50

Con el fin de asegurar que la humedad de saturación alcanzada por el grano en cada una de las condiciones experimentales ensayadas fuera lo más uniforme posible, se decidió incluir entre la etapa de humectación y gelatinización una de atemperado.

Para tal fin, una vez que los granos alcanzaron la humedad de saturación fueron retirados del recipiente y se introdujeron en un envase térmicamente aislado. Se tuvo particular cuidado en que los granos ocupen la totalidad del volumen de dicho recipiente de modo de reducir al mínimo la pérdida de agua de los mismos. El recipiente se transfirió luego a una estufa a 45°C y se lo mantuvo durante el tiempo previamente estipulado. Los valores asignados al tiempo de atemperado se determinaron según el diseño experimental que se detalla más adelante. La temperatura elegida para la etapa de atemperado se determinó teniendo en cuenta dos factores: uno, asegurar una rápida homogenización de los gradientes de humedad generados durante la etapa de hidratación. En cuanto al segundo factor, la temperatura estipulada debía ser tal que no permitiera cambios físico-químicos en la estructura del grano, motivados por una gelatinización incipiente.

Finalizada la etapa de atemperado, las muestras fueron devueltas nuevamente al recipiente y mantenidas en el espacio de vapor por el tiempo de proceso estipulado para llevar a cabo la etapa de gelatinización. Los valores seleccionados para las distintas variables de proceso investigadas fueron definidos por el diseño experimental descrito en el punto **IV.2.3.** del presente capítulo.

Posteriormente, los granos se sometieron a la etapa de secado, de modo de alcanzar un nivel de humedad apto para su conservación (aproximadamente 0,12 g agua/ g sólido seco). El secado fue entonces realizado, en todos los casos, en estufa de convección natural a una temperatura de  $35.0 \pm 0.5$  °C hasta alcanzar la humedad previamente mencionada. Las muestras fueron posteriormente almacenadas en frascos herméticos durante una semana a temperatura ambiente para posteriores estudios.

### IV.2.3. Descripción del diseño experimental utilizado

La selección del rango experimental no es una tarea fácil dado que depende fundamentalmente de la variedad de arroz pero no solamente de ella. Distintos factores como el tipo de suelo, las prácticas de cultivo y las condiciones climáticas influyen en el comportamiento del grano durante su procesamiento. La región experimental definida en la **Tabla 4.2**, es el resultado de una serie de ensayos previos donde se exploró el comportamiento durante el tratamiento de la variedad de arroz estudiada. Se utilizaron temperaturas comprendidas entre la temperatura de gelatinización ( $T_p=65.2^\circ\text{C}$ ) y  $20^\circ\text{C}$  por encima de la misma. En este rango de temperaturas y durante el tiempo de proceso, acotado entre 30 y 180 minutos, no se observó ruptura de la cáscara ni deformación apreciable del grano.

En la **Tabla 4.2** se muestra el modelo de diseño experimental utilizado (Box y Hunter, 1957). El mismo consiste de 14 ensayos estandarizados a partir de valores experimentales codificados que definen las condiciones del proceso. En dicha tabla se dan los valores reales y codificados de cada uno de los tres factores estudiados: temperatura de proceso, tiempo de atemperado y tiempo de proceso, entendiéndose en este caso por tiempo de proceso el requerido para provocar la gelatinización del almidón. El diseño utilizado incluye cinco niveles de cada uno de los factores para poder determinar la incidencia de efectos cuadráticos si los hubiera.

Las ecuaciones **4.1**, **4.2** y **4.3** fueron utilizadas para codificar los distintos factores del diseño. De esta manera, los factores experimentales temperatura de proceso ( $T_{pr}$ ), tiempo de atemperado ( $t_a$ ) y tiempo de proceso ( $t_{pr}$ ) se relacionan con sus correspondientes valores codificados  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$ , respectivamente.

$$T_{pr} = 5x_1 + 75 \quad (4.1)$$

$$t_a = 104x_2 + 240 \quad (4.2)$$

$$t_{pr} = 43x_3 + 105 \quad (4.3)$$

**Tabla 4.2. Condiciones experimentales de los ensayos de cocción**

Ensayo	Temperatura proceso		Tiempo atemperado		Tiempo proceso	
	$T_{pr}$ (°C)	$x_1$	$t_a$ (min)	$x_2$	$t_{pr}$ (min)	$x_3$
1	80	1	344	1	62	-1
2	70	-1	344	1	62	-1
3	70	-1	344	1	148	1
4	80	1	344	1	148	1
5	80	1	136	-1	62	-1
6	70	-1	136	-1	62	-1
7	80	1	136	-1	148	1
8	70	-1	136	-1	148	1
9	75	0	240	0	30	-1.732
10	75	0	60	-1.732	105	0
11	75	0	420	1.732	105	0
12	75	0	240	0	180	1.732
13	83.67	1.732	240	0	105	0
14	66.33	-1.732	240	0	105	0

#### IV.2.4. Análisis estadístico por superficies de respuesta

Para analizar el efecto que las variables de proceso ( $x_i$ ,  $i = 1..n$ ) tienen sobre las distintas propiedades estudiadas ( $Y$ ), se empleó la metodología de análisis por superficie de respuesta (RSM). Para ello se seleccionó un modelo polinomial de segundo grado asociado al diseño experimental según la siguiente ecuación:

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{i=1}^n a_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^n a_{ij} x_i x_j \quad (4.4)$$

$$i < j$$

Los coeficientes  $a_0$ ,  $a_i$  y  $a_{ii}$  representan los efectos constantes, lineales y cuadráticos, respectivamente, en tanto que los coeficientes  $a_{ij}$  representan el efecto de interacción entre cada par de factores codificados  $x_i$  y  $x_j$ . Utilizando el paquete estadístico Statgraphics® (Statistical graphics Corporation, U.S.A.) se obtuvieron los coeficientes de la ecuación 4.4 y se analizaron las superficies de respuesta.

#### IV.2.5. Molienda de arroz

Los granos de arroz tratados hidrotérmicamente se procesaron en un molino de laboratorio, marca Suzuki MT-95, cuya fotografía se muestra en la **Figura 4.3**.

Este equipo esta conformado por una sección de descascarado por molturación con discos de distancia variable entre sí, que se ajusta según la variedad de arroz a procesar. Un ciclón incorporado al molino permite separar por diferencia de peso la cáscara del grano descascarado.

Además, el equipo presenta una cámara de pulido a la que ingresa el grano descascarado y dónde el arroz permanece durante un tiempo determinado (entre 60 y 120 s) de manera de asegurar un grado de pulido  $GP$  (%) de aproximadamente 7-9 %, según como se lo definió en la sección **III.2.1**. Una vez estandarizado el proceso, optimizando la distancia entre los discos de molturación y el tiempo de pulido, las muestras tratadas hidrotérmicamente fueron elaboradas en el molino arrocero. A

continuación, se separaron los granos enteros de los quebrados en base a su diferente tamaño utilizando un tambor con pequeñas muescas. El elemento rotatorio donde se acopla el tambor y la cubeta para recolectar el arroz quebrado se pueden apreciar en la **Figura 4.3**.



**Figura 4.3.** Molino para molienda de granos de arroz

Finalmente, se calcularon los rendimientos: a) rendimiento de molienda ( $RM$ ) y, b) rendimiento de grano pulido entero ( $RGE$ ) utilizando las siguientes ecuaciones:

$$RM = \frac{\text{masa granos pulidos enteros}}{\text{masa granos total}} \times 100 \quad (4.5)$$

$$RGE = \frac{\text{masa granos pulidos enteros}}{\text{masa granos descascarados}} \times 100 \quad (4.6)$$

Si bien ambas definiciones de rendimiento se encuentran habitualmente en la bibliografía científica, el rendimiento definido como *RM* es de uso más corriente en la industria arrocera.

#### **IV.2.6. Obtención de harina de arroz**

Muestras de aproximadamente 25 gramos de granos de arroz pulido se molieron en un molinillo tipo Butt durante 30 segundos. La harina fue pasada por una serie de tamices durante 5 minutos en un zarandeador mecánico, y fue tomada la fracción obtenida entre las mallas N°80 y N°200, correspondientes a un tamaño de poro de 177 y 74  $\mu$ , respectivamente.

Para el cálculo de los parámetros calorimétricos se trabajó con la masa seca de las distintas harinas. Con este propósito fueron determinadas las humedades de las mismas gravimétricamente, en estufa a  $130 \pm 1^\circ \text{C}$  durante una hora.

#### **IV.2.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Los ensayos calorimétricos se llevaron a cabo en un calorímetro Mettler-Toledo DSC 822. El equipo consta de una celda con compartimiento para dos cápsulas, una utilizada como referencia y una para la muestra. El calorímetro es operado mediante un software y posee un sistema de calentamiento y enfriamiento

controlado por inyección de nitrógeno líquido al sistema. La velocidad de calentamiento (5-25 °C/min) es otra variable operativa del equipo. El calorímetro fue calibrado utilizando un patrón de indio puro con un calor de fusión de 28.41 J/g y una temperatura de fusión de 156.66 °C.

Aproximadamente  $4.00 \pm 0.01$  mg de harina de arroz fueron adicionados a una cápsula de aluminio previamente tarada. Teniendo en cuenta la masa seca de la harina, se agregó la cantidad de agua destilada necesaria para asegurar una relación de masas agua/harina de 3:1. Posteriormente la cápsula fue sellada herméticamente y mantenida durante 24 horas a temperatura ambiente previo al ensayo de calorimetría.

Los ensayos calorimétricos se realizaron a una velocidad de 10 °C/min con una rampa de calentamiento entre 30 y 120°C, utilizándose una cápsula de aluminio vacía como referencia. Los análisis fueron realizados en todos los casos por triplicado. De los termogramas resultantes se obtuvieron como parámetros experimentales la temperatura de pico de gelatinización ( $T_p$ ) y la entalpía de gelatinización ( $\Delta H_g$ ).

#### IV.2.8. Grado de gelatinización

A partir de los valores de entalpía de gelatinización obtenidos mediante DSC se calculó el grado de gelatinización (**GG**), mediante la expresión:

$$GG = \left( 1 - \frac{\Delta H_{g,muestra}}{\Delta H_{g,control}} \right) \times 100 \quad (4.7)$$

donde  $\Delta H_{g,muestra}$ , es la entalpía de gelatinización de la muestra y,  $\Delta H_{g,control}$ , es la entalpía de gelatinización de la harina de arroz sin tratamiento hidrotérmico.

### IV.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Habiéndose realizado los 14 ensayos definidos por el diseño experimental de Box-Hunter (1957), se determinaron las siguientes respuestas:

- Rendimiento de molienda, ***RM***
- Rendimiento de grano pulido entero, ***RGE***
- Temperatura de pico (gelatinización), ***T<sub>p</sub>***
- Grado de gelatinización, ***GG***

#### IV.3.1. Rendimiento de molienda de arroz

Cabe aclarar, en principio, que si bien el rendimiento de molienda es una propiedad que hace a la calidad del producto final obtenido, se decidió evaluarlo en este capítulo con el objeto de verificar la eficiencia de cada uno de los ensayos realizados.

En la **Tabla 4.3** se presentan los valores de ***RM*** y ***RGE*** tanto para la muestra control, como para las muestras procesadas según los distintos ensayos. A simple vista puede verse que todos los ensayos muestran una mejora en el rendimiento cuando se comparan con la muestra sin tratar. Con el objeto de evaluar la significancia de esta mejora observada se decidió promediar los valores de ***RM*** y ***RGE*** de las muestras para compararlos estadísticamente con la muestra control sin tratamiento.

**Tabla 4.3. Rendimientos de molienda del arroz procesado**

<b>Ensayo</b>	<b><i>RM</i> (%)</b>	<b><i>RGE</i> (%)</b>
<b>muestra sin tratar</b>	64.5 ± 1.9	82.1 ± 2.5
<b>1</b>	69.0 ± 2.1	88.3 ± 2.6
<b>2</b>	70.6 ± 2.1	90.2 ± 2.7
<b>3</b>	69.0 ± 2.1	88.1 ± 2.6
<b>4</b>	69.4 ± 2.1	88.9 ± 2.7
<b>5</b>	70.6 ± 2.1	90.6 ± 2.7
<b>6</b>	70.4 ± 2.1	90.0 ± 2.7
<b>7</b>	70.7 ± 2.1	90.7 ± 2.7
<b>8</b>	68.6 ± 2.1	87.4 ± 2.6
<b>9</b>	70.8 ± 2.1	90.6 ± 2.7
<b>10</b>	70.7 ± 2.1	90.7 ± 2.7
<b>11</b>	68.6 ± 2.1	87.6 ± 2.6
<b>12</b>	69.4 ± 2.1	89.0 ± 2.7
<b>13</b>	69.2 ± 2.1	88.7 ± 2.7
<b>14</b>	68.0 ± 2.0	86.9 ± 2.6

Para la evaluación estadística de ambos rendimientos estudiados, se utilizó la prueba de significancia por comparación de una media experimental  $\bar{X}$ , en este caso el promedio de los 14 ensayos, y un valor de referencia  $\mu$  tomado como el rendimiento de la muestra control. Experimentalmente se calculó un  $t_{exp}$  a partir de la siguiente ecuación:

$$t_{exp} = \frac{(\bar{X} - \mu)\sqrt{n}}{s} \quad (4.8)$$

donde  $n$  es el número de datos promediados y  $s$  es el desvío estándar de la población. Si el  $t_{exp}$  resulta mayor que el  $t_{teo}$  obtenido de tablas estadísticas para una población

dada y un nivel de significación del 95%, entonces existe prueba objetiva de que hay una diferencia significativa entre el valor de rendimiento control y el valor medio de rendimiento de los ensayos. En la **Tabla 4.4** se informan los parámetros estadísticos obtenidos a partir de los datos experimentales.

**Tabla 4.4. Análisis estadístico de los resultados de rendimiento**

<b>Parámetro estadístico</b>	<b><i>Rendimiento molienda</i></b>	<b><i>Rendimiento de grano pulido entero</i></b>
$X$	69.6 %	89.1 %
$s$	1.0	1.3
$n$	14	14
$CV \%$	1.4	1.5
$\mu$	64.5 %	82.1 %
$t_{exp}$	18.4	19.4
$t_{teo} (P=0.05)$		2.16

Del análisis estadístico puede concluirse que las distintas condiciones de proceso ensayadas mejoran el rendimiento de molienda con respecto a la muestra control, siendo en promedio esta mejora del 8,5 % para el rendimiento en grano pulido entero y del 7,9 % para el rendimiento de molienda. Podemos concluir en base a estos resultados que el procesamiento hidrotérmico del grano en sí mismo tuvo un efecto positivo en el rendimiento de grano entero, independientemente de las condiciones ensayadas.

Otros procesos de cocción del grano de arroz han demostrado ser beneficiosos en el rendimiento de grano entero. Marshall y col (1993), mediante la cocción de arroz en horno de microondas, encontraron un incremento en el rendimiento de

grano entero, asociando dicho incremento al grado de gelatinización que alcanzó el grano de arroz durante la cocción.

Más recientemente, Patindol y col (2008) observaron también que el parbolizado de arroz bajo presión mejora sensiblemente el rendimiento de grano entero.

### **IV.3.2. Gelatinización de almidón**

En la **Tabla 4.5** se muestran los resultados obtenidos para grado de gelatinización y temperatura de pico. Según puede apreciarse, algunas condiciones de proceso produjeron solamente una gelatinización incipiente (<10 %), sin embargo otras condiciones permitieron alcanzar niveles de gelatinización cercanos al 40%. En consecuencia, puede considerarse que el procesamiento hidrotérmico propuesto en este trabajo es moderado en comparación con el parbolizado tradicional mediante vapor a presión por encima de la atmosférica, donde la gelatinización es completa.

Cabe destacar que en la bibliografía son muy escasos los estudios de gelatinización parcial de arroz. Recientemente Manful y col. (2008) alcanzaron niveles de gelatinización del 68 % mientras que Patindol y col. (2008) informaron porcentajes comprendidos entre 13 y 42 %. Sin embargo a diferencia del método propuesto en este trabajo, en los trabajos citados se utilizaron condiciones de proceso convencional y se reguló la gelatinización controlando el tiempo de procesamiento.

**Tabla 4.5. Grado de gelatinización y temperatura de pico obtenidos para los distintos ensayos de cocción**

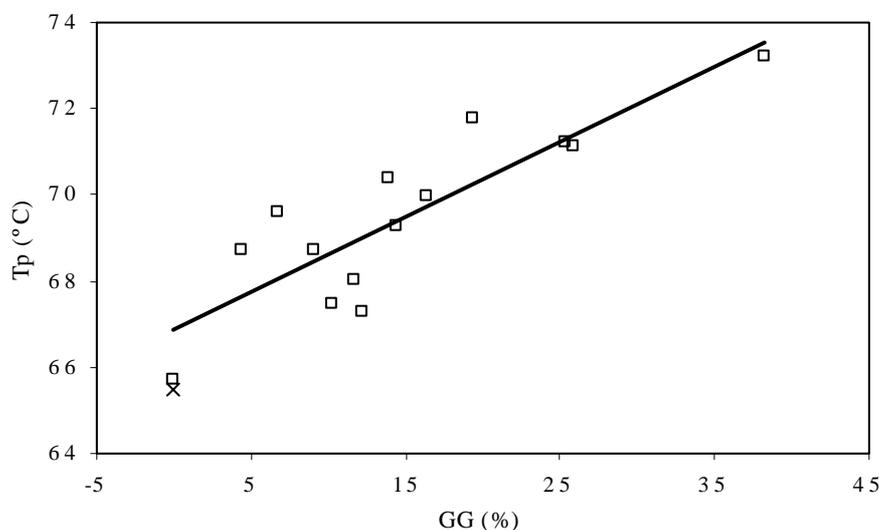
<b>Ensayo</b>	<b>Grado gelatinización (%)</b>	<b>Temperatura pico (°C)</b>
<b>muestra sin tratar</b>	-----	65.5 ± 0.3
<b>1</b>	14.4 ± 1.0	69.3 ± 0.2
<b>2</b>	0.0 ± 1.7	65.7 ± 0.4
<b>3</b>	9.1 ± 0.2	68.7 ± 0.3
<b>4</b>	19.4 ± 0.2	71.8 ± 0.1
<b>5</b>	25.4 ± 0.9	71.2 ± 0.2
<b>6</b>	10.2 ± 0.1	67.4 ± 0.4
<b>7</b>	25.8 ± 0.4	71.1 ± 0.3
<b>8</b>	4.4 ± 0.9	68.7 ± 0.3
<b>9</b>	11.7 ± 1.6	68.0 ± 0.7
<b>10</b>	16.3 ± 0.5	70.0 ± 0.1
<b>11</b>	6.7 ± 0.2	69.6 ± 0.1
<b>12</b>	13.8 ± 1.0	70.4 ± 0.7
<b>13</b>	38.2 ± 0.9	73.2 ± 0.3
<b>14</b>	12.2 ± 0.5	67.3 ± 0.3

### IV.3.3. Correlación entre las distintas respuestas analizadas

Pasaremos a analizar ahora la relación entre las distintas respuestas medidas para estudiar el proceso de gelatinización de almidón durante el tratamiento.

En las **Figura 4.4** se observa la relación entre el grado de gelatinización y la temperatura de pico. Puede apreciarse que a medida que aumenta el grado de gelatinización ocurre un corrimiento del pico de gelatinización hacia temperaturas más altas. Este tipo de desplazamiento hacia mayores temperaturas ocasionado por un tratamiento hidrotérmico acompañado por un estrechamiento del rango de gelatinización ha sido asociado en la bibliografía al fenómeno conocido como

“*annealing*” (Lund, 1987). Como un mayor grado de gelatinización es consecuencia de un tratamiento hidrotérmico más severo y la severidad del tratamiento puede asociarse a mayor tiempo y/o temperatura de tratamiento, es posible atribuir al mencionado efecto de “*annealing*” la correlación observada entre GG y la temperatura de pico. El “*annealing*” se produce como resultado del calentamiento del almidón en exceso de agua a temperaturas de subgelatinización o bien por insuficiente tiempo de calentamiento a temperaturas de gelatinización. Este fenómeno se refiere a la fusión parcial de los pequeños cristales y el reordenamiento de las cadenas de almidón en la región amorfa generando cristales con una estructura más ordenada con puntos de fusión más elevados (Zobel, 1992).

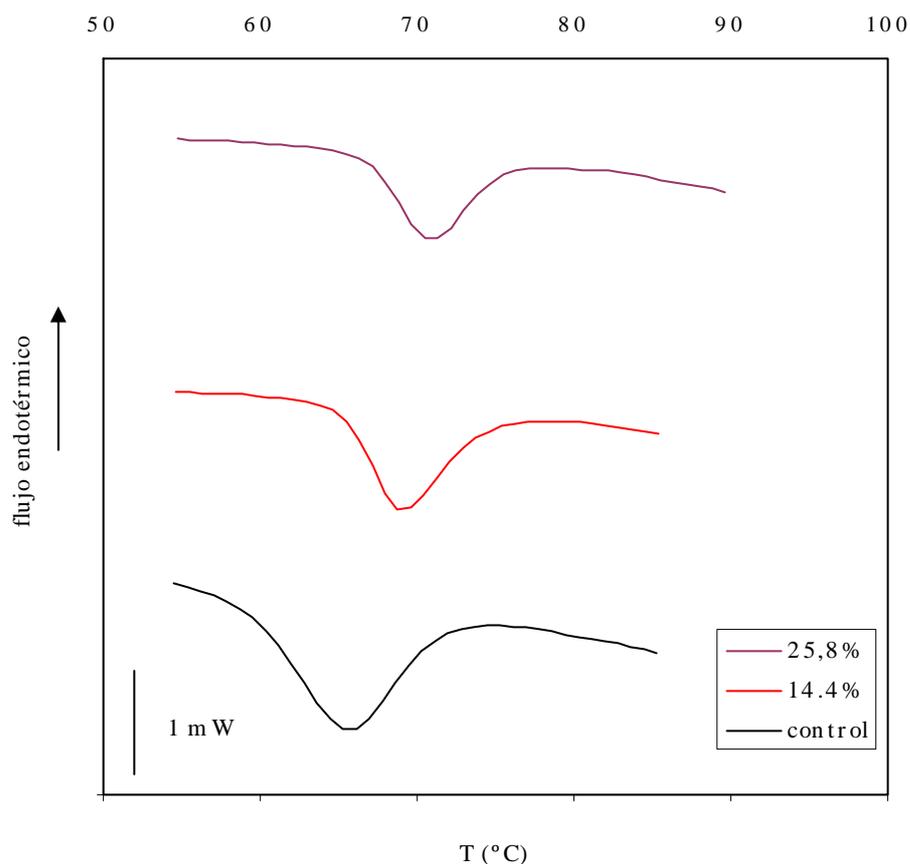


**Figura 4.4.** Relación entre Temperatura de pico  $T_p$  y Grado de gelatinización  $GG$ .

(x) Muestra control; (□) ensayos experimentales

En la **Figura 4.5** se muestran los termogramas correspondientes a muestras con diferente grado de gelatinización. Puede apreciarse el mismo comportamiento que en la **Figura 4.4**, es decir el desplazamiento de la temperatura de pico hacia

mayores temperaturas al incrementarse el nivel de gelatinización. Pero además es posible observar que a medida que aumenta el **GG** va estrechándose el pico, lo cual confirmaría la existencia del efecto tipo “annealing”.



**Figura 4.5.** Termogramas obtenidos para la muestra sin tratar y las muestras con **GG** de 14.4% y 25.8%.

El desplazamiento del pico endotérmico hacia mayores temperaturas al incrementar la severidad del procesamiento térmico fue observado también por otros autores. Entre otros podemos mencionar los trabajos de: Kaddus Miah y col (2002 b), quienes estudiaron el parbolizado convencional analizando el efecto del tiempo de hidratación sobre el grado de gelatinización del almidón, el estudio de Lai (2001) sobre el efecto de los distintos tratamientos hidrotérmicos sobre las propiedades

físico-químicas de harina de arroz, y el trabajo reciente de Manful y col (2008) quienes reportaron un aumento de la  $T_p$  con el incremento de la severidad del proceso de parbolizado.

#### **IV.3.4. Análisis por el método de superficies de respuesta**

##### **Rendimiento de molienda ( $RM$ )**

Los resultados de rendimiento de molienda obtenidos según el diseño experimental estudiado fueron modelados según la ecuación **4.4** en función de: temperatura de proceso ( $x_1$ ), tiempo de atemperado ( $x_2$ ) y tiempo de proceso ( $x_3$ ). Los factores codificados fueron calculados a partir de las ecuaciones **4.1**, **4.2** y **4.3**. Los coeficientes de la ecuación **4.4** son presentados en la **Tabla 4.6**, junto a parámetros estadísticos y niveles de significación de cada coeficiente.

Los parámetros estadísticos informados en la **Tabla 4.6** permiten corroborar que el modelo aplicado ajusta bien los datos experimentales y dado que el  $P=0.13$ , obtenido a partir del estadístico de Durbin-Watson es mayor a 0.05 puede asegurarse que no existe correlación de serie en los residuos obtenidos para cada valor de  **$RM$** .

Como puede verse en la **Tabla 4.6**, el arroz sometido a tratamiento se ve claramente afectado por los tres factores estudiados para la respuesta analizada. El efecto cuadrático de la temperatura de proceso, tanto como los efectos lineales de los tiempos de proceso y atemperado resultaron significativos al 95% de confianza. Además, el mismo nivel de significancia fue evidenciado en el análisis de la

interacción entre la variable temperatura de proceso combinada tanto con el tiempo de proceso como con el tiempo de atemperado.

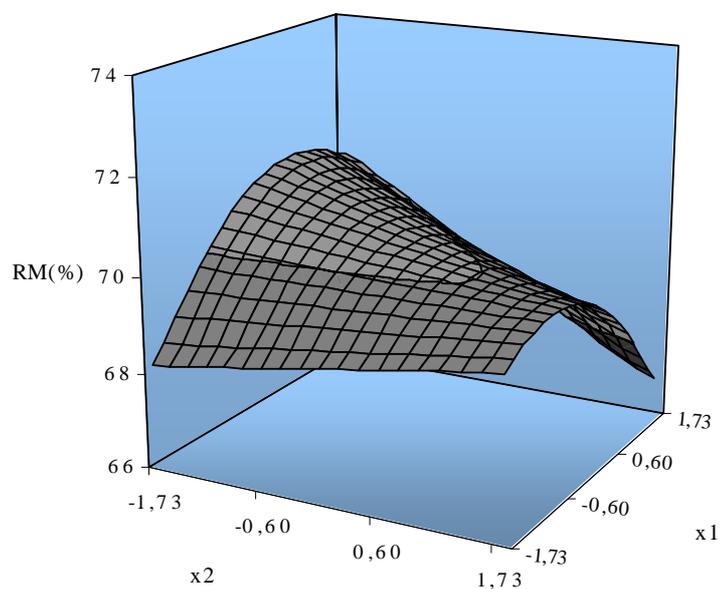
**Tabla 4.6. Coeficientes del polinomio de ajuste de segundo grado para *RM* y parámetros estadísticos asociados**

Coeficiente	Parámetro ajustado
a0	70.29
a1	0.23
a2	-0.42**
a3	-0.38**
a11	-0.50**
a22	-0.15
a33	-----
a12	-0.43**
a13	0.48**
a23	0.06
<b>r2</b>	92.5
MAE	0.21
Durbin-Watson	1.24 (P=0.13)

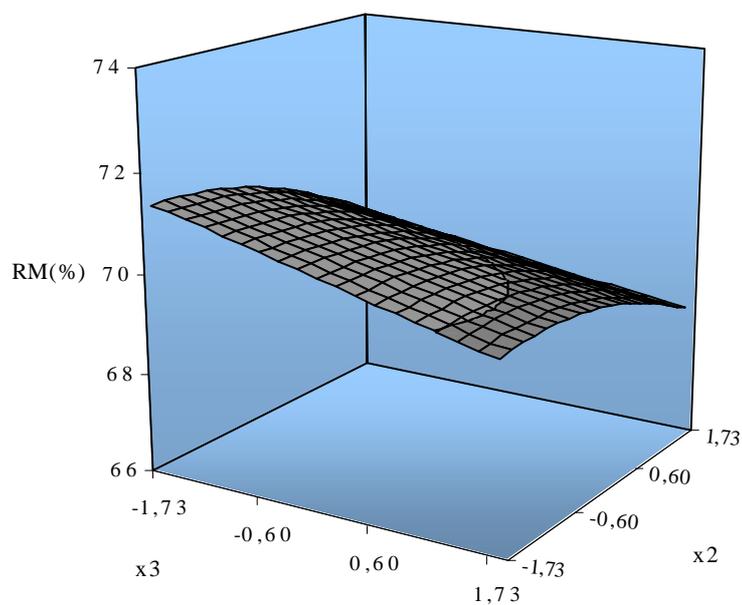
\*\* : coeficiente significativo para el intervalo de confianza del 95%

MAE: valor medio de los residuos

En la **Figura 4.6** se representa la superficie de respuesta de ***RM*** predicha mediante la ecuación **4.4** en función de los factores codificados identificados con las variables operativas del proceso estudiado. En dicha figura puede apreciarse tanto la significancia del efecto cuadrático de la temperatura de proceso como el efecto lineal del tiempo de atemperado sobre el rendimiento de molienda. Idéntico comportamiento es observado si se grafica la superficie de respuesta para ***RM***, en función de la temperatura y el tiempo de proceso.



**Figura 4.6.** Superficie de respuesta del  $RM$  en función de la Temperatura de proceso codificada ( $x_1$ ) y el tiempo de atemperado codificado ( $x_2$ ) para un tiempo de proceso fijo de 105 minutos (punto medio del diseño experimental).



**Figura 4.7.** Superficie de respuesta del  $RM$  en función del tiempo de atemperado codificado ( $x_2$ ) y el tiempo de proceso codificado ( $x_3$ ) para una temperatura de proceso de  $75^{\circ}\text{C}$  (punto medio del diseño experimental).

Por otra parte, el **RM** muestra poca dependencia con los tiempos de atemperado y de proceso ya que, como puede verse en la **Figura 4.7**, para cada valor de la variable  $x_1$  prácticamente un plano bidimensional representa la respuesta en función de las variables  $x_2$  y  $x_3$ , correspondientes a los mismos.

### **Grado de gelatinización (GG)**

Los resultados de grado de gelatinización obtenidos según el diseño experimental estudiado fueron modelados según la ecuación **4.4** en función de las mismas variables codificadas que en el caso anteriormente descrito. De igual forma, los factores codificados fueron calculados a partir de las ecuaciones **4.1**, **4.2** y **4.3**. En la **Tabla 4.7** se presentan tanto los coeficientes de la ecuación **4.4** obtenidos, como sus niveles de significancia y parámetros estadísticos asociados.

Puede verse en la **Tabla 4.7**, que el modelo aplicado ajusta bien los datos experimentales. Por otra parte, existe evidencia objetiva que no existe correlación de serie en los residuos obtenidos para cada valor de **GG** dado que el  $P=0.18$ , obtenido a partir del estadístico de Durbin-Watson, es mayor a 0.05 (correspondiente a un nivel de significancia del 95%).

Al analizar en dicha tabla los valores de los coeficientes obtenidos y sus correspondientes niveles de significancia, podemos concluir que el grado de gelatinización alcanzado depende fuertemente de los tres factores estudiados. El efecto lineal de la temperatura de proceso y el efecto cuadrático de los tiempos de proceso y atemperado resultaron altamente significativos (99% de confianza). Por

otra parte, el efecto lineal del tiempo de atemperado mostró un nivel de significancia del 95% y hay evidencia de interacciones no significativas entre los factores.

**Tabla 4.7. Coeficientes del polinomio de ajuste de segundo grado para GG y parámetros estadísticos asociados**

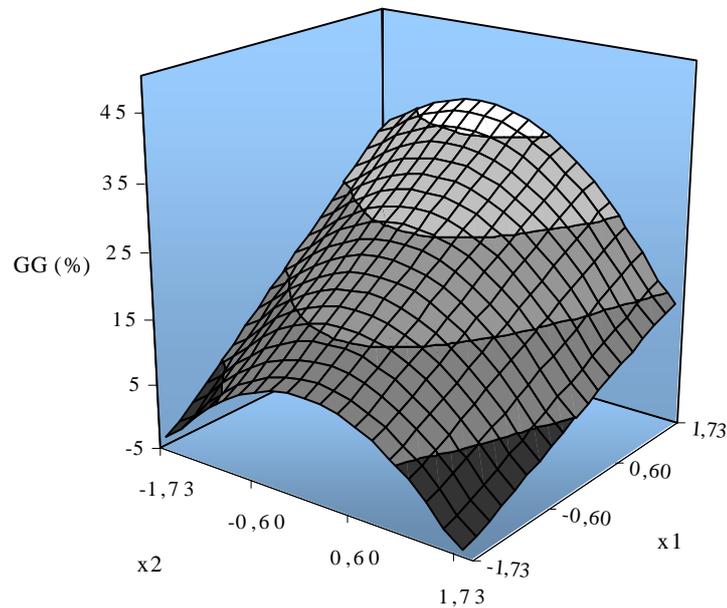
Coeficiente	Parámetro ajustado
a0	23.55
a1	7.60***
a2	-2.82**
a3	0.88
a11	-----
a22	-4.57***
a33	-4.15***
a12	-1.49
a13	0.26
a23	2.44
<b>r2</b>	96.6
MAE	1.49
Durbin-Watson	1.33 (P=0.18)

\*\*\*: coeficiente significativo para el intervalo de confianza del 99%

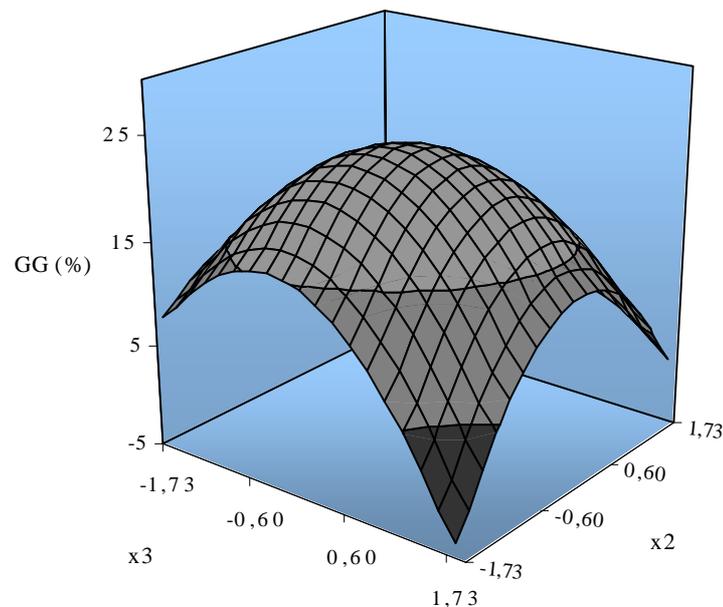
\*\* : coeficiente significativo para el intervalo de confianza del 95%

MAE: valor medio de los residuos

En las **Figuras 4.8 y 4.9** se representan las superficies de respuesta de **GG** predichas mediante la ecuación **4.4** en función de los factores codificados identificados con las variables operativas del proceso estudiado. En todos los casos puede apreciarse tanto la significancia del efecto lineal de la temperatura de proceso como el efecto cuadrático de los tiempos de atemperado y proceso sobre el grado de gelatinización.



**Figura 4.8.** Superficie de respuesta del **GG** en función de la Temperatura de proceso codificada ( $x_1$ ) y el tiempo de atemperado codificado ( $x_2$ ) para un tiempo de proceso fijo de 105 minutos (punto medio del diseño experimental).



**Figura 4.9:** Superficie de respuesta del **GG** en función del tiempo de atemperado codificado ( $x_2$ ) y el tiempo de proceso codificado ( $x_3$ ) para una Temperatura de proceso fija de 75°C (punto medio del diseño experimental).

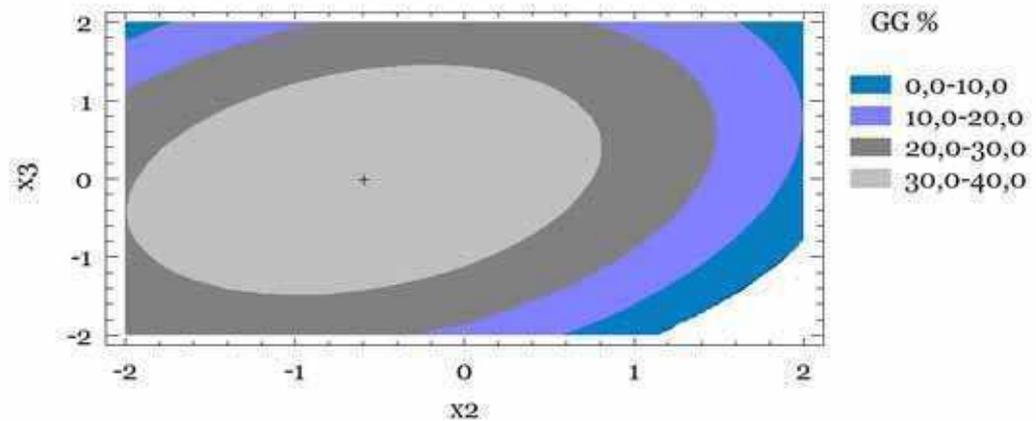
Por otra parte, en las **Figuras 4.8** y **4.9** se observa claramente el marcado efecto positivo de la temperatura de proceso sobre el grado de gelatinización. Como puede verse además en la **Figura 4.9**, para una temperatura de proceso de 75°C solo se llega a valores de **GG** del 25%, aproximadamente. Esto indica la fuerte incidencia de la temperatura de proceso en la respuesta medida, por sobre las otras variables estudiadas.

#### **IV.3.5. Optimización de la respuesta estudiada**

Con el objeto de encontrar la combinación de factores que permita maximizar **GG**, se llevó a cabo la optimización de dicha respuesta mediante el paquete estadístico Statgraphics®. Cabe aclarar que para este estudio no se tomó en cuenta la respuesta rendimiento de molienda ya que este parámetro arrojó resultados aceptables y similares entre sí, en todos los casos. Las condiciones experimentales correspondientes al máximo grado de gelatinización resultaron:

- Temperatura de proceso: 83.7 °C
- Tiempo de atemperado: 178.1 minutos
- Tiempo de proceso: 104.4 minutos

En condiciones óptimas de proceso el valor máximo predicho para el grado de gelatinización a partir de la ecuación **4.4** resultó 38,3%. En la **Figura 4.10** se muestran las curvas de nivel para el grado de gelatinización en función de las condiciones de tratamiento hidrotérmico.



**Figura 4.10.** Curvas de nivel obtenidas para la respuesta **GG** en función de  $x_2$ , tiempo de atemperado, y  $x_3$ , tiempo de proceso. Para temperatura de proceso fija en el valor óptimo: 83.7°C. (+) Valor óptimo de respuesta.

De los resultados obtenidos puede observarse que para el rango de diseño estudiado los óptimos de las variables fueron el máximo para la temperatura de proceso, y valores intermedios para el caso de tiempos de atemperado y proceso.

En base a la experiencia previa era previsible alcanzar el valor máximo de **GG** usando la máxima temperatura dado que los ensayos señalaban que la gelatinización se incrementaba con la temperatura de proceso.

#### IV.4. CONCLUSIONES

En este capítulo se analizó el potencial de un proceso hidrotérmico no convencional para el tratamiento de arroz cáscara. El mismo se basa en la aplicación de condiciones de proceso menos severas en comparación con el método tradicional de parbolizado por cocción con vapor a presión. Se estudió la etapa de gelatinización a través de distintas variables: rendimiento total y en grano entero, grados de gelatinización y temperatura de pico. Los ensayos desarrollados a escala laboratorio, en base a un diseño experimental de tres factores (temperatura, tiempos de proceso y atemperado) condujeron a valores aceptables de rendimiento de molienda que superaron significativamente en todos los casos el rendimiento de la muestra control.

Se encontró una correlación lineal y significativa entre el grado de gelatinización y la temperatura de pico de la gelatinización, la cual fue atribuida al fenómeno de tipo “annealing” ocasionado por el tratamiento hidrotérmico y que está asociado al cambio estructural del almidón.

El tratamiento hidrotérmico propuesto permitió alcanzar niveles de gelatinización cercanos al 40%. El efecto de los factores de proceso sobre el grado de gelatinización alcanzado se simuló satisfactoriamente mediante un polinomio de segundo grado.

El tratamiento hidrotérmico propuesto, en base condiciones de proceso moderadas, brinda la posibilidad de obtener buenos rendimientos de molienda sin necesidad de alcanzar altos niveles de gelatinización. El producto caracterizado por la gelatinización parcial o moderada del grano se presenta como una alternativa tecnológica del proceso tradicional de parbolizado de arroz cáscara.

# V

## **ESTUDIO DE LA TEXTURA DE ARROZ PROCESADO COCIDO**

### **V.1. INTRODUCCIÓN**

El grano de arroz cáscara se distingue del resto de los cereales en que se lo consume mayoritariamente como grano pulido y no en la forma de harina. Por otra parte, ambas formas habituales de consumo, como arroz blanco o parbolizado, muestran características que los diferencian tanto en los aspectos organolépticos como en las preferencias de los consumidores.

Ambos tipos de granos de arroz son previamente cocidos antes de ser consumidos. Las características distintivas propias del grano de arroz cocido dependen del grado de procesamiento al que fue sometido previamente y de la etapa de cocción para consumo propiamente dicha. Debido a esto, las variables de ambos procesos tienen incidencia directa en las distintas propiedades del producto final, ya sean físico-químicas, estructurales, texturales, sensoriales, etc. En particular, las

propiedades texturales son atributos con influencia directa en la calidad final del arroz cocido, guardando estrecha relación con las preferencias de los consumidores.

Las mediciones de las mismas pueden realizarse de dos maneras distintas que pueden o no guardar correlación entre ellas. La primera es la preparación de paneles de evaluación sensorial conformados por personal entrenado capaz de evaluar un amplio rango de propiedades, en particular los vinculados con la textura, de forma cuantitativa y reproducible (Meullenet y col, 2000). La segunda es el análisis instrumental basado en la simulación de la forma de consumo. Este tipo de estudio otorga información cuantitativa expresada en la forma de parámetros de textura, los cuales permiten evaluar distintos tipos de productos (alimentos, envases, revestimientos), como es el caso del arroz cocido, otorgándole características distintivas a cada uno de ellos. La importancia en la medición de estos parámetros radica en el hecho de que una caracterización del grano de arroz cocido listo para consumir, permite determinar si el mismo puede o no ser aceptado por un consumidor en particular. Como ejemplo podemos citar el caso de Estados Unidos, donde algunas variedades de arroz cocido de amplio mercado en dicho país, resultan demasiado duras al paladar del consumidor japonés (Champagne y col, 1998).

Juliano (1982) presenta como prioridad en la evaluación de la calidad del grano de arroz, el estudio de las características texturales del arroz cocido. Dicho autor recopiló abundante información acerca de los distintos métodos de cocción para consumo de arroz pulido y su influencia en las características del producto terminado. En dicho trabajo se considera como variable crítica en el estudio de la textura de arroz cocido, las condiciones de preparación del mismo (temperatura, relación agua-arroz y agregado de aditivos, sal y/o aceite).

Más recientemente, Bett-Garber y col (2007) estudiaron el efecto de la relación agua-arroz sobre catorce atributos texturales de arroz cocido evaluados por métodos sensoriales descriptivos.

Por otra parte, se han realizado algunas investigaciones que vinculan el procesamiento post-cosecha del grano de arroz con la calidad del grano cocido. Champagne y col (1998) estudiaron el efecto de las condiciones de secado, la humedad de almacenamiento y el grado de molienda sobre la textura de distintas variedades de arroz cocido, evaluada instrumentalmente mediante un análisis de perfil de textura (*TPA*). Según Meullenet y col (1999), el efecto de distintos tratamientos post-cosecha como secado y almacenamiento afectan directamente la calidad del arroz cocido, evaluada mediante métodos descriptivos sensoriales. Mohapatra y Bal (2006), encontraron un marcado efecto positivo del grado de molienda sobre la dureza de arroz cocido, mientras que la cohesividad y la adhesividad mostraron una disminución en sus valores en relación a la variable estudiada.

De lo expuesto, podemos concluir que el procesamiento hidrotérmico del arroz es capaz de modificar las características del grano y que dicha modificación depende del tratamiento hidrotérmico utilizado (Pillaiyar y Mohandoss, 1981; Kato y col, 1983; Tuley, 1992).

Teniendo en cuenta entonces, tanto la importancia de la etapa de cocción del arroz antes de ser consumido como el tratamiento post-cosecha sobre la calidad del producto final, fueron establecidos los siguientes objetivos del presente capítulo:

- 1) Evaluar el efecto de las condiciones del método de tratamiento hidrotérmico no convencional empleado en el presente trabajo, sobre algunos de los atributos vinculados con la textura del arroz cocido listo para consumir, y su relación con el nivel de gelatinización alcanzado por el grano durante dicho tratamiento.
- 2) Evaluar estadísticamente el efecto del tiempo de cocción para consumo del arroz en la calidad final del producto.
- 3) Analizar mediante el método de superficies de respuesta, el efecto combinado del tratamiento hidrotérmico y la etapa de cocción propiamente dicha, sobre las propiedades texturales del grano de arroz cocido.

## **V.2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **V.2.1. Descripción del material**

Se utilizaron granos de arroz tipo largo fino variedad experimental Don Juan, suministrados por el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA, Concepción del Uruguay). Las muestras previamente desprovistas de materias extrañas, fueron almacenadas a 4° C hasta el momento de su análisis.

La humedad inicial fue de 0.130 g agua / g sólido seco, determinada por gravimetría en estufa a 130° durante una hora. La temperatura de gelatinización fue de 70° C, determinada por calorimetría diferencial de barrido. El contenido de amilosa, determinado por el método de Morrison y Laignelet (1983) fue de 26 g amilosa / 100 g sólido seco.

Una muestra comercial de arroz parbolizado, tipo largo fino, se utilizó como referencia a los fines de comparar el nivel de gelatinización alcanzado mediante los tratamientos hidrotérmicos propuestos.

### **V.2.2. Método de procesamiento hidrotérmico**

La metodología de proceso utilizada en este caso fue coincidente con la descrita en el **Capítulo IV**. Por tratarse de una variedad distinta a la empleada en dicho caso, las variables de proceso fueron optimizadas mediante ensayos previos. Los tiempos de hidratación necesarios para alcanzar la saturación del grano fueron de 20 y 10 minutos, para las temperaturas de proceso de 85 y 95° C, respectivamente. La

etapa de atemperado fue realizada solo para uno de los procesos, a una temperatura de  $25.0 \pm 0.5$  °C durante 24 hs. Finalizada la misma, las muestras fueron nuevamente colocadas en la cámara y mantenidas en el espacio de vapor bajo las condiciones descriptas en la **Tabla 5.1**. En todos los ensayos se utilizaron 100 g de muestra.

**Tabla 5.1. Condiciones de tratamiento hidrotérmico para cada muestra de arroz estudiada**

Muestra	Temperatura proceso (°C)	Tiempo proceso (min)	Atemperado
1	Muestra sin tratar		
2	95	45	No
3	85	180	Si
4	Parbolizado comercial		

Posteriormente, los granos fueron secados en estufa de convección natural a  $35.0 \pm 0.5$  °c hasta alcanzar un nivel de humedad de aproximadamente 0,12 g agua/ g sólido seco. Las muestras fueron posteriormente almacenadas en frascos herméticos durante una semana a temperatura ambiente antes de la realización de los análisis de textura.

### V.2.3. Molienda de arroz

Las muestras de arroz 1, 2 y 3 fueron molidas según el método descrito en el punto **IV.2.5** del **Capítulo IV**. El grado de pulido alcanzado durante la molienda fue, en todos los casos, de aproximadamente 10 %. El rendimiento de grano entero

obtenido para cada una de las muestras procesadas 1, 2 y 3 fue de 79.8, 81.5 y 86.0 %, respectivamente.

#### **V.2.4. Gelatinización**

El grado de gelatinización de las muestras fue determinado según el método desarrollado en los puntos **IV.2.6**, **IV.2.7** y **IV.2.8**, del **Capítulo IV**. Habiéndose considerado a la muestra 1 como control en el cálculo del grado de gelatinización según la ecuación **4.7**, los valores obtenidos para las muestras 1, 2 y 3 fueron 0, 10 y 50 %, respectivamente. En cuanto a la muestra 4, el grado de gelatinización de la misma fue considerado igual al 100%, debido a que no se observó pico endotérmico durante el ensayo de DSC.

#### **V.2.5. Método de cocción**

Aproximadamente 50 g de cada una de las muestras de arroz pulido fueron lavadas 4 veces con agua, y posteriormente colocadas en un recipiente para su cocción en agua a ebullición utilizando una relación agua/arroz de 3:1. El tiempo de cocción puede determinarse en base al método propuesto por Juliano (1982). Este consiste en fijar como tiempo mínimo de cocción aquel en el cual el 90% de un número de granos examinados mayores a 10, no muestran centro opaco cuando se los presiona entre dos placas de vidrio. Para el arroz sin tratar (muestra 1) y el arroz parbolizado comercial (muestra 4) los tiempos de cocción determinados mediante el método mencionado fueron 11 y 20 minutos respectivamente. Con el propósito de

evaluar el efecto de la cocción sobre la textura del arroz, las muestras 2 y 3 (procesadas hidrotérmicamente) fueron sometidas a cinco niveles diferentes de cocción (8, 11, 14, 17 y 20 minutos).

### V.2.6. Ensayos de textura

Se utilizó un analizador de textura TA-XT2 (Textura Technologies Corp., Scardale, NY) para evaluar el perfil de textura de arroz cocido (*TPA*). El ensayo consta de dos ciclos de compresión que simulan el proceso de masticación, con un porcentaje de compresión de la muestra de 60% en cada uno de ellos. El tiempo transcurrido entre ciclos fue de 3 segundos.

Tres granos de arroz cocido fueron colocados en el centro de la placa de medición, debajo de la celda de carga de 3.6 cm de diámetro y 5 kg. Cada ensayo fue realizado por sextuplicado.

Los parámetros de textura determinados fueron: dureza (*H*), adhesividad (*A*), poder adhesivo (*PA*), elasticidad (*E*), cohesividad (*C*), gomosidad (*G*), masticabilidad (*M*) y recuperación elástica (*RE*).

Los distintos parámetros fueron obtenidos a partir de las curvas obtenidas de los dos ciclos de compresión, utilizando el software *Texture Export for Windows* (Stable Micro Systems, Godalming, UK).

En la **Figura 5.1** se muestra una curva característica obtenida con el texturómetro junto con cada uno de los parámetros a evaluar. La dureza *H* (altura del pico A1), la adhesividad *A* (área del pico negativo) y el poder adhesivo *PA* (altura del

pico negativo) se encuentran directamente representados en el gráfico. El resto de los atributos fueron determinados según las siguientes ecuaciones:

$$(F-B)=E \quad (5.1)$$

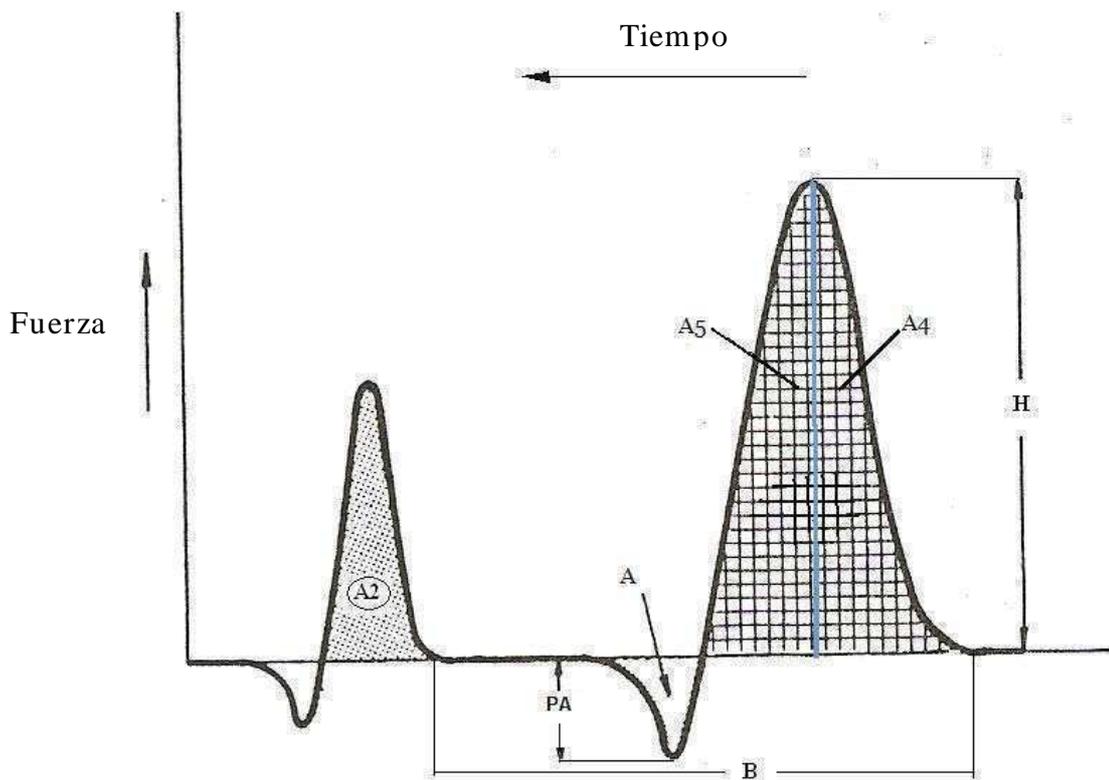
$$(A2/ A1)=C \quad (5.2)$$

$$H \times (A2/ A1)=G \quad (5.3)$$

$$H \times (A2/ A1) \times (F-B)=M \quad (5.4)$$

$$RE= A5/ A4 \quad (5.5)$$

donde  $F$ =constante del equipo y  $A_1=A_4 + A_5$ .



**Figura 5.1.** Curva representativa del análisis de perfil de textura para arroz cocido.  
(Juliano, 1982)

### V.2.7. Análisis estadístico

El efecto del tiempo de cocción sobre los diferentes atributos texturales estudiados se analizó para cada muestra mediante un análisis de varianza simple (ANOVA) utilizando el software estadístico Statgraphics® (Statistical Graphics Corporation, U.S.A.).

A partir de los resultados obtenidos del ANOVA y con el objeto de evaluar las diferencias significativas entre los distintos procesos se aplicó el test de Duncan de comparaciones múltiples con un nivel de confianza del 95%.

### V.2.8. Diseño experimental y análisis de superficies de respuesta

Para estudiar como afectan las distintas etapas de proceso en las propiedades texturales del arroz cocido se eligió el diseño experimental que muestra la **Tabla 5.2**. Las variables seleccionadas fueron: grado de gelatinización alcanzado durante el procesamiento hidrotérmico del arroz cáscara (**GG**) y tiempo de cocción del arroz pulido (**t<sub>c</sub>**).

Se usó el método de superficies de respuesta (RSM) para estudiar el efecto de **GG** y **t<sub>c</sub>** sobre las distintas propiedades de textura ( $Y_i$ ). La ecuación de regresión asociada al diseño experimental seleccionado está representada por la siguiente expresión:

$$Y_i = a_0 + a_1 \mathbf{GG} + a_2 \mathbf{t_c} + a_{12} \mathbf{GGt_c} \quad (5.6)$$

donde  $a_0$  representa el efecto constante;  $a_1$  y  $a_2$  los efectos lineales para grado de gelatinización y tiempo de cocción, respectivamente; en tanto el coeficiente  $a_{12}$  representa el efecto de interacción entre ambas variables y el coeficiente  $a_{22}$  representa el efecto cuadrático del tiempo de cocción.

**Tabla 5.2. Condiciones experimentales evaluadas para cada ensayo**

<b>Ensayo</b>	<b>Grado de gelatinización (%)</b>	<b>Tiempo cocción (minutos)</b>
<b>1</b>	10	8
<b>2</b>	10	11
<b>3</b>	10	14
<b>4</b>	10	17
<b>5</b>	10	20
<b>6</b>	50	8
<b>7</b>	50	11
<b>8</b>	50	14
<b>9</b>	50	17
<b>10</b>	50	20

Utilizando el paquete estadístico Statgraphics® (Statistical graphics Corporation, U.S.A.) es posible ajustar los datos experimentales mediante la ecuación 5.6, determinar los coeficientes de la misma y se analizar las superficies de respuesta.

## **V.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **V.3.1. Estudio del comportamiento de las distintas propiedades de textura de arroz cocido**

Los ensayos de textura se realizaron sobre las muestras 2 y 3 de arroz pulido, las cuales fueron obtenidas procesando arroz cáscara de acuerdo a las condiciones de tratamiento hidrotérmico descritas en el punto **V.2.2**. Los parámetros de textura del grano cocido en función del tiempo de cocción se muestran en la **Tabla 5.3**. En dicha Tabla se incluyeron con fines comparativos los atributos texturales de arroz sin tratar (muestra 1) y de arroz parbolizado de origen comercial (muestra 4).

Según puede observarse, los valores de las distintas propiedades de textura de la muestra 4 resultaron en general significativamente diferentes al resto de las muestras independientemente del tiempo de cocción estudiado. En efecto, el arroz parbolizado comercial exhibe los mayores valores de dureza, elasticidad, cohesividad, gomosidad, masticabilidad y recuperación elástica; en tanto que simultáneamente es la muestra que tiene menor adhesividad y poder adhesivo.

Desde el punto de vista del procesamiento hidrotérmico, se observa que un tratamiento donde se alcanza un mayor grado de gelatinización, como es el caso de la muestra 3 donde se alcanza un 50% de gelatinización en relación con la muestra 2 que tiene un grado de gelatinización de 10%, muestra valores mayores de dureza, y menores valores de cohesividad, gomosidad, masticabilidad, elasticidad y recuperación elástica, prácticamente a todos los tiempos de cocción analizados.

**Tabla 5. 3. Propiedades texturales del arroz pulido obtenido mediante dife**

<i>Tiempo de cocción (minutos)</i>	<i>H (g)</i>	<i>A (g.s)</i>	<i>E</i>	<i>C</i>	<i>G</i>	<i>M</i>	<i>PA</i>	
<i>Muestra 1</i>								
<i>11</i>	1155 ± 170	-9.3 ± 6.8	0.81 ± 0.12	0.49 ± 0.03	569 ± 108	458 ± 112	-9,90 ± 1,48	0.29 ± 0.02
<i>Muestra 2</i>								
<i>8</i>	1501 ± 132 <sup>d</sup>	-2.2 ± 1.8 <sup>b</sup>	0.71 ± 0.15 <sup>a</sup>	0.50 ± 0.03 <sup>a</sup>	754 ± 62 <sup>d</sup>	543 ± 140 <sup>c</sup>	-1,10 ± 0,14 <sup>a</sup>	0.30 ± 0.03 <sup>a</sup>
<i>11</i>	1248 ± 203 <sup>c</sup>	-3.9 ± 1.5 <sup>a,b</sup>	0.75 ± 0.11 <sup>a</sup>	0.52 ± 0.04 <sup>a,b</sup>	649 ± 151 <sup>c,d</sup>	484 ± 134 <sup>b,c</sup>	-3,25 ± 2,05 <sup>b</sup>	0.30 ± 0.04 <sup>a</sup>
<i>14</i>	1051 ± 206 <sup>b,c</sup>	-3.5 ± 1.1 <sup>a,b</sup>	0.75 ± 0.11 <sup>a</sup>	0.55 ± 0.02 <sup>b</sup>	576 ± 108 <sup>b,c</sup>	433 ± 110 <sup>b,c</sup>	-2,70 ± 0,14 <sup>b</sup>	0.33 ± 0.02 <sup>a</sup>
<i>17</i>	892 ± 170 <sup>a,b</sup>	-6.1 ± 3.7 <sup>a</sup>	0.77 ± 0.08 <sup>a</sup>	0.53 ± 0.01 <sup>a,b</sup>	475 ± 87 <sup>a,b</sup>	367 ± 89 <sup>a,b</sup>	-7,0 ± 0,8 <sup>c</sup>	0.32 ± 0.02 <sup>a</sup>
<i>20</i>	764 ± 168 <sup>a</sup>	-6.6 ± 5.1 <sup>a</sup>	0.68 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.53 ± 0.04 <sup>a,b</sup>	407 ± 93 <sup>a</sup>	280 ± 72 <sup>a</sup>	-----	0.32 ± 0.03 <sup>a</sup>
<i>Muestra 3</i>								
<i>8</i>	1563 ± 91 <sup>e</sup>	-----	0.49 ± 0.13 <sup>a</sup>	0.44 ± 0.02 <sup>a</sup>	687 ± 59 <sup>d</sup>	341 ± 113 <sup>a,b</sup>	-0,97 ± 3,37 <sup>a</sup>	0.26 ± 0.02 <sup>a</sup>
<i>11</i>	1353 ± 124 <sup>d</sup>	-4.0 ± 3.3 <sup>a</sup>	0.63 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.45 ± 0.03 <sup>a,b</sup>	607 ± 84 <sup>c</sup>	424 ± 64 <sup>a</sup>	-3,25 ± 2,05 <sup>b</sup>	0.26 ± 0.02 <sup>a</sup>
<i>14</i>	1146 ± 200 <sup>c</sup>	-13.2 ± 8.4 <sup>b</sup>	0.65 ± 0.07 <sup>b,c</sup>	0.49 ± 0.04 <sup>c</sup>	556 ± 80 <sup>c</sup>	362 ± 57 <sup>a,b</sup>	-9,03 ± 0,78 <sup>c</sup>	0.29 ± 0.03 <sup>a</sup>
<i>17</i>	948 ± 106 <sup>b</sup>	-10.6 ± 4.7 <sup>b</sup>	0.75 ± 0.09 <sup>c,d</sup>	0.48 ± 0.02 <sup>b,c</sup>	456 ± 42 <sup>b</sup>	341 ± 64 <sup>a,b</sup>	-9,25 ± 0,25 <sup>c</sup>	0.29 ± 0.02 <sup>a</sup>
<i>20</i>	772 ± 62 <sup>a</sup>	-4.8 ± 2.3 <sup>a</sup>	0.84 ± 0.07 <sup>d</sup>	0.46 ± .03 <sup>a,b,c</sup>	356 ± 26 <sup>a</sup>	299 ± 33 <sup>b</sup>	-----	0.26 ± 0.03 <sup>a</sup>
<i>Muestra 4</i>								
<i>20</i>	1743 ± 283	-1.2 ± 0.4	0.80 ± 0.13	0.66 ± 0.02	1138 ± 165	925 ± 226	-1,27 ± 0,19	0.46 ± 0.02

**a,b,c,d,e:** grupos de homogeneidad con nivel de confianza del 95% (Test de Duncan).

El efecto del tiempo de cocción sobre cada uno de los parámetros de textura fue evaluado mediante el test de comparaciones múltiples de Duncan con un nivel de confianza del 95%. Los grupos de homogeneidad obtenidos para cada una de las propiedades se muestran en la **Tabla 5.3**. Según puede verse de la evaluación estadística realizada, el comportamiento fue dependiente de las condiciones de cocción empleadas.

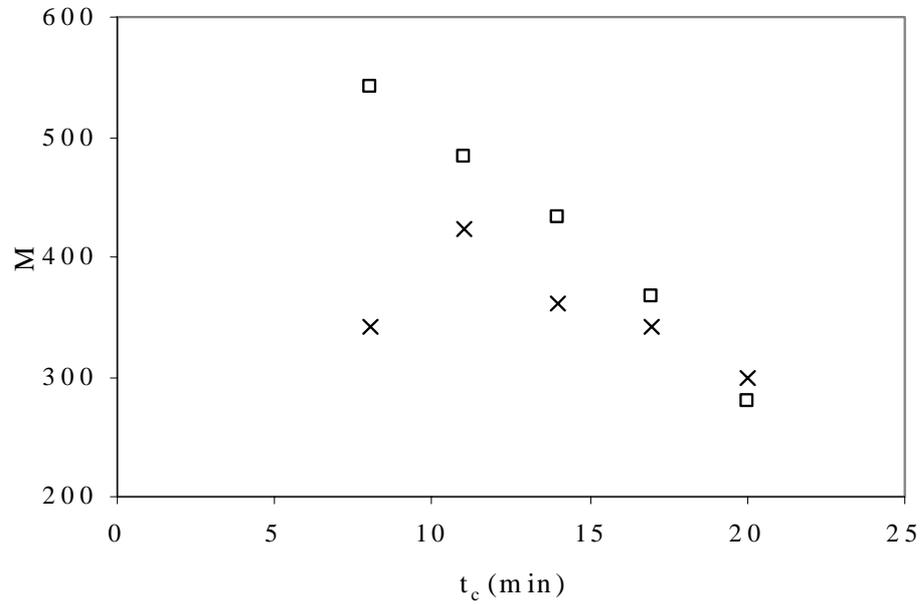
Tanto la muestra 2 como la 3, no presentan diferencias significativas en los valores obtenidos para la recuperación elástica ni para la cohesividad.

La magnitud de los errores obtenidos en la determinación de la adhesividad no permite sacar conclusión alguna acerca de la dependencia de esta propiedad con la variable estudiada.

La masticabilidad muestra un comportamiento lineal con la variable solo para la muestra 2 (**Figura 5.2**). Para el caso de elasticidad, la relación lineal únicamente fue observada para la muestra 3 (**Figura 5.3**). La masticabilidad para la muestra 3 tanto como la elasticidad para la muestra 2 no mostraron diferencias significativas con el tiempo de cocción.

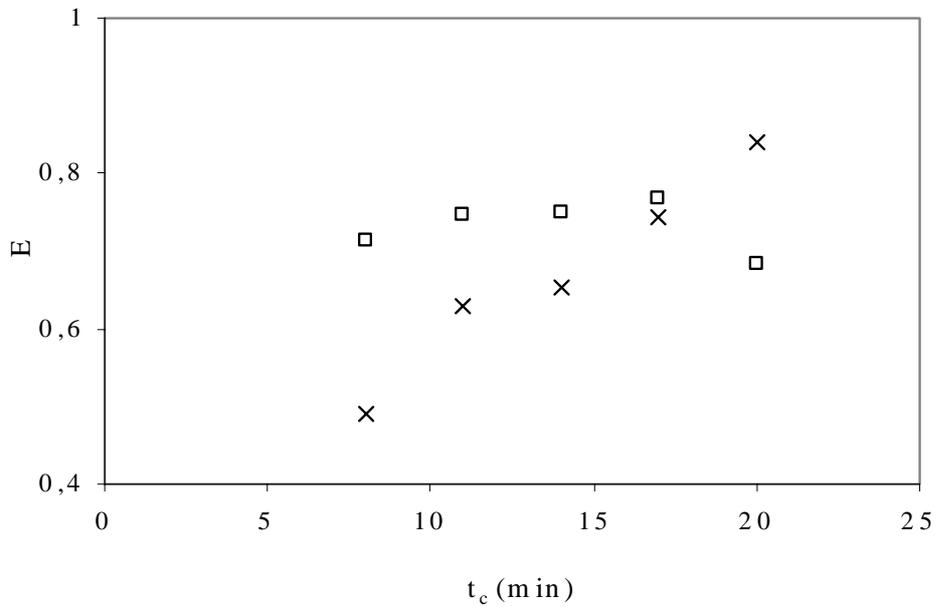
Por otra parte, el poder adhesivo aumenta con el tiempo de cocción para ambas muestras procesadas, mientras que la dureza y la gomosidad disminuyen marcadamente con dicha variable. Estas dos últimas propiedades estudiadas mostraron un comportamiento lineal para ambas muestras procesadas.

En las **Figuras 5.4** y **5.5** se observa la disminución de ambos atributos con el tiempo de cocción. En la **Tabla 5.4** se muestran los parámetros de ajuste de las distintas correlaciones lineales obtenidas.



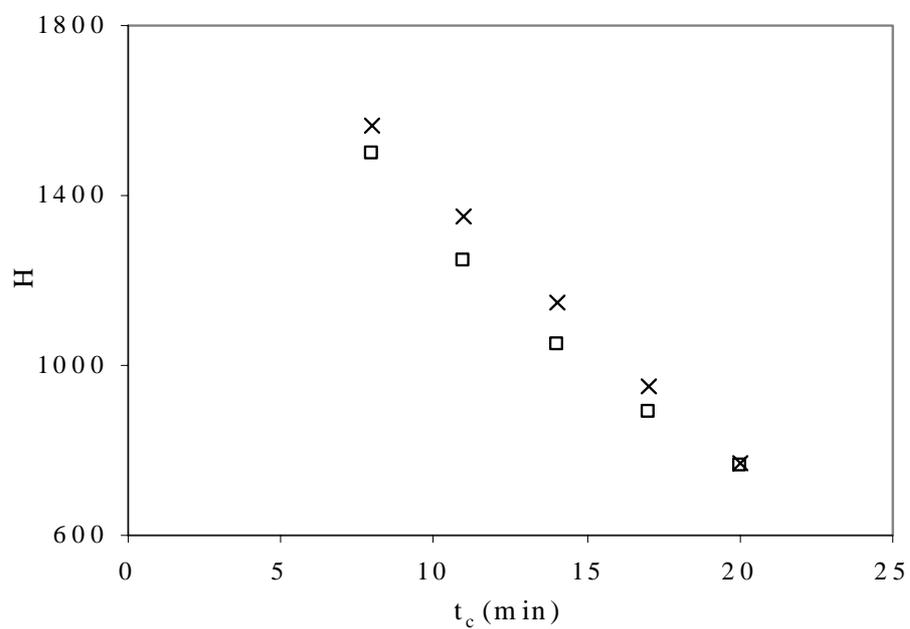
**Figura 5.2.** Variación de la masticabilidad ( $M$ ) con el tiempo de cocción.

(□) muestra 2, (x) muestra 3.

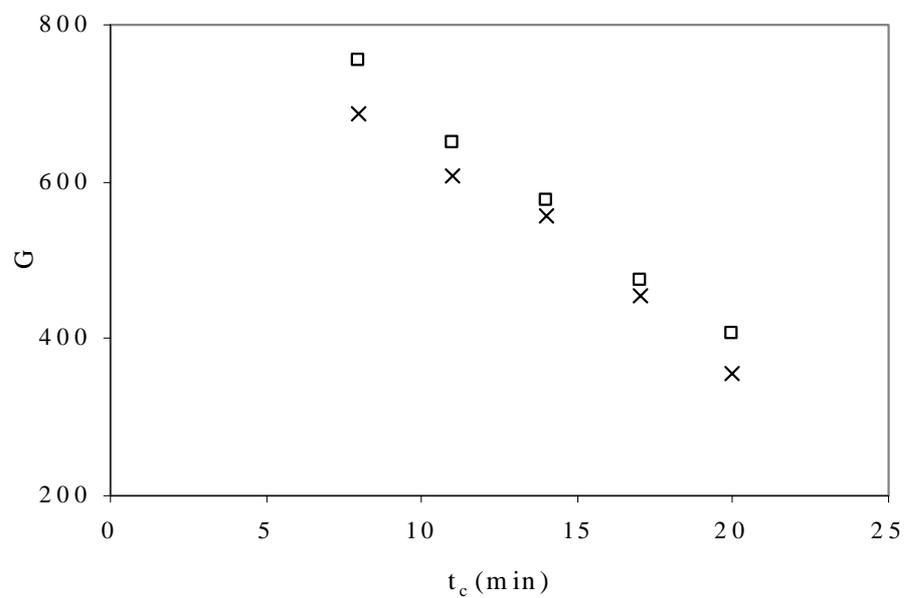


**Figura 5.3.** Variación de la elasticidad ( $E$ ) con el tiempo de cocción.

(□) muestra 2, (x) muestra 3.



**Figura 5.4.** Variación de la dureza ( $H$ ) con el tiempo de cocción.  
(□) muestra 2, (x) muestra 3.



**Figura 5.5.** Variación de la gomosidad ( $G$ ) con el tiempo de cocción.  
(□) muestra 2, (x) muestra 3.

**Tabla 5.4. Parámetros de ajuste lineal de las distintas propiedades de textura en función del tiempo de cocción**

Propiedad de textura	Muestra	Pendiente	Ordenada al origen	r <sup>2</sup>
Dureza	2	-61.06	1946	0.982
	3	-66.232	2084	0.999
Gomosidad	2	-28.97	978	0.995
	3	-27.1	912	0.987

La tendencia observada para los parámetros dureza y gomosidad en particular, independientemente del proceso al que se somete la muestra, nos da la posibilidad de poder predecir el tiempo de cocción que se necesitará para que una muestra tenga determinadas propiedades de textura.

Diferentes autores obtuvieron valores de los parámetros de textura de arroz cocido del mismo orden de magnitud que los encontrados en este trabajo. Kato y col (1983) encontraron resultados similares de dureza, adhesividad y cohesividad en el estudio del efecto de un proceso de parbolizado convencional sobre las propiedades texturales y los componentes del flavor de arroz cocido de variedades *Indica* y *Japonica*. Más recientemente, Mohapatra y Bal (2006) informaron valores de dureza comprendidos entre 1180 y 1950, de cohesividad entre 0.14 y 0.25, y de adhesividad entre 0.0 y -0.2, al medir sobre tres variedades de arroz el efecto del grado de molienda sobre distintos parámetros de calidad del arroz cocido.

Al estudiar el efecto de las variables del procesamiento hidrotérmico conocido como “accelerated aging”, sobre distintas propiedades texturales de arroz cocido pulido e integral, Gujral y col (2003) encontraron variaciones en los valores de

cohesividad, dureza y elasticidad según el nivel de gelatinización del grano. Señalaron que los cambios podían atribuirse a la severidad del proceso hidrotérmico aplicado. Dichos autores concluyeron que el incremento del nivel de gelatinización del almidón produce el incremento de la cohesividad y dureza del arroz y simultáneamente la disminución de la elasticidad del grano.

### **V.3.2. Análisis por el método de superficies de respuesta**

Para evaluar cuantitativamente el efecto del procesamiento del grano de arroz y de la etapa de cocción sobre los distintos atributos de textura, se utilizó el método de superficies de respuesta. Cada una de las respuestas estudiadas fue modelada en función de las variables experimentales grado de gelatinización **GG** y tiempo de cocción  $t_c$ , según la ecuación 5.6. El diseño factorial incluyó dos niveles de grado de gelatinización, 10 y 50 %, correspondientes a las muestras procesadas 2 y 3, y cinco niveles de tiempo de cocción: 8, 11, 14, 17 y 20 minutos. El efecto de estos factores sobre los parámetros de textura del arroz cocido se muestra en la **Tabla 5.5** junto con los coeficientes de correlación de la regresión. La adhesividad y el poder adhesivo no fueron incluidos en la Tabla dado que no se observó un ajuste aceptable en el análisis del diseño para dichos parámetros.

Las propiedades de textura fueron descriptas convenientemente por la ecuación 5.6 obteniéndose coeficientes de correlación satisfactorios para dureza y gomosidad ( $r^2 \geq 0.99$ ), mientras que el resto de las propiedades muestran correlaciones aceptables ( $r^2 \geq 0.82$ ).

**Tabla 5.5.: Efecto de gelatinización y cocción sobre los atributos de textura de arroz pulido: Coeficientes de la ecuación 5.7, nivel de significación de los coeficientes y coeficientes de correlación de la regresión.**

Parámetro	H	E	C	G	M	RE
a <sub>0</sub>	1911,6	0,87	0,508	994,2	793,0	0,293
a <sub>1</sub>	3,4**	-0,01**	-0,002***	-1,65***	-7,24**	-8 x 10 <sup>-4</sup> ***
a <sub>2</sub>	-59,8***	-0,01***	0,002	-29,4***	-25,3***	0,002
a <sub>12</sub>	-0,13	7 x 10 <sup>-4</sup> ***	5 x 10 <sup>-6</sup>	0,05	0,39**	-1 x 10 <sup>-5</sup>
r <sup>2</sup>	0,99	0,92	0,86	0,99	0,90	0,82
MAE	20,9	0,02	0,011	9,70	17,6	0,01

\*\*\*: coeficiente significativo para el intervalo de confianza del 99%

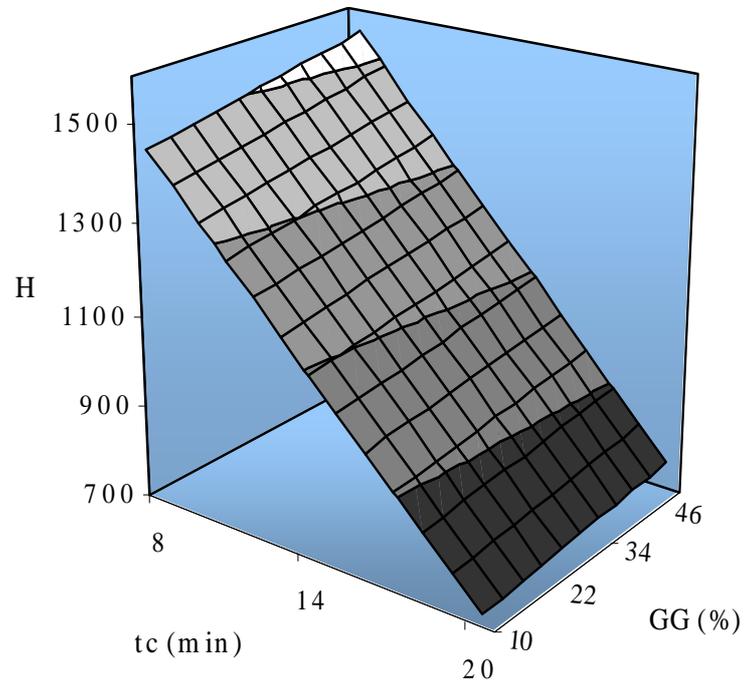
\*\* : coeficiente significativo para el intervalo de confianza del 95%

MAE: valor medio de los residuos

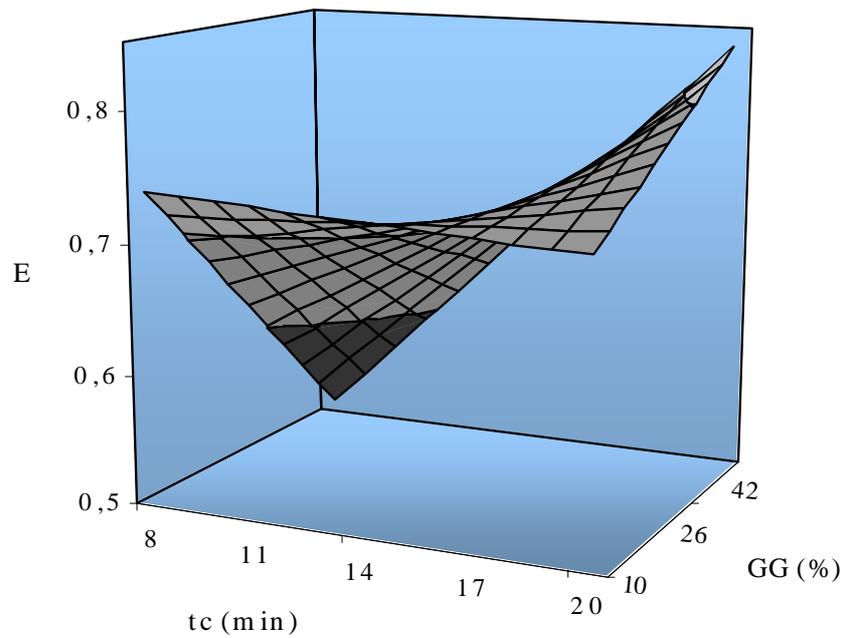
Todas las propiedades de textura estudiadas mostraron una dependencia con el procesamiento del grano de arroz expresado en este análisis a través del grado de gelatinización. La recuperación elástica y la cohesividad solo fueron afectadas por este parámetro.

El resto de los atributos muestran dependencia con ambas variables, alcanzando en todos los casos, niveles de significancia del 99% para el factor tiempo de cocción.

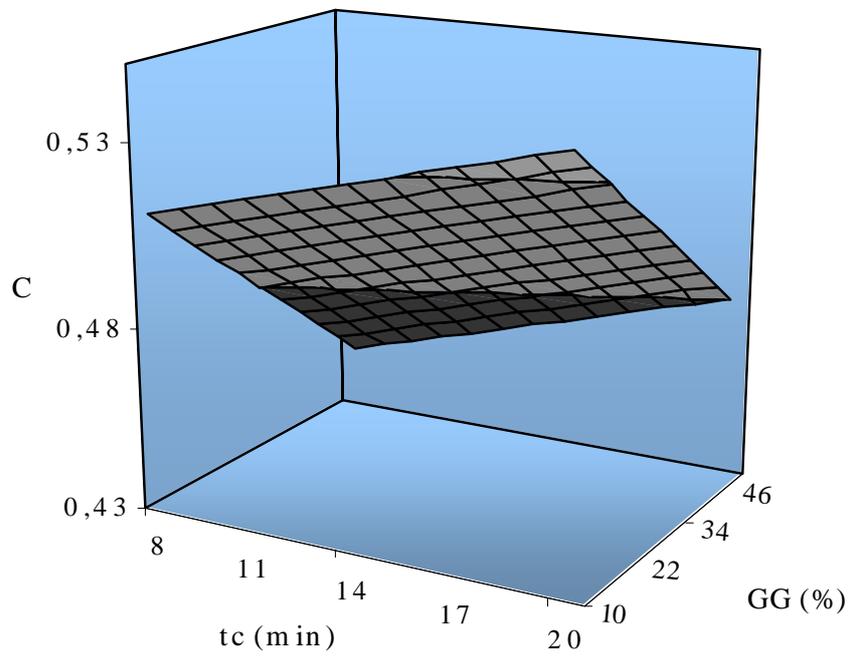
La dureza y gomosidad tampoco se vieron afectadas por el efecto combinado de ambas variables. Mientras que la interacción afectó los parámetros de elasticidad y masticabilidad. En las **Figuras 5.6 a 5.11** se muestran las superficies de respuesta para cada una de las propiedades analizadas. Las mismas fueron predichas mediante la ecuación **5.6** en función de las variables del proceso.



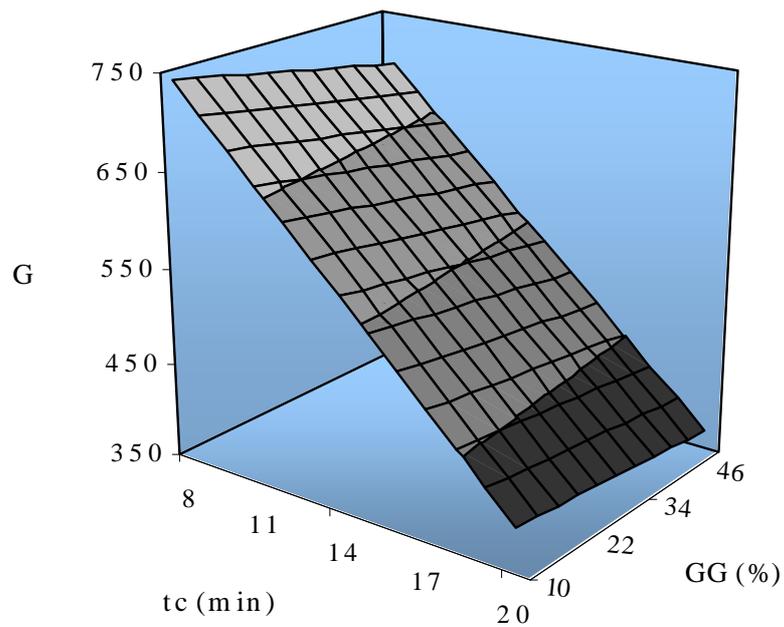
**Figura 5.6.** Superficie de respuesta predicha para dureza



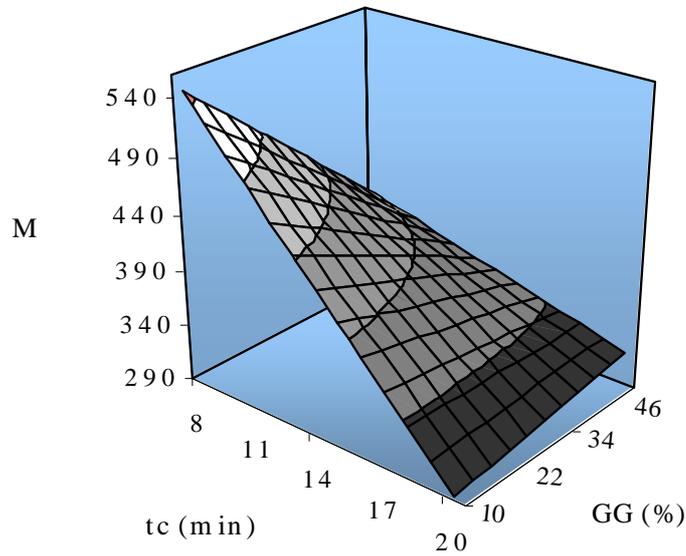
**Figura 5.7.** Superficie de respuesta predicha para elasticidad



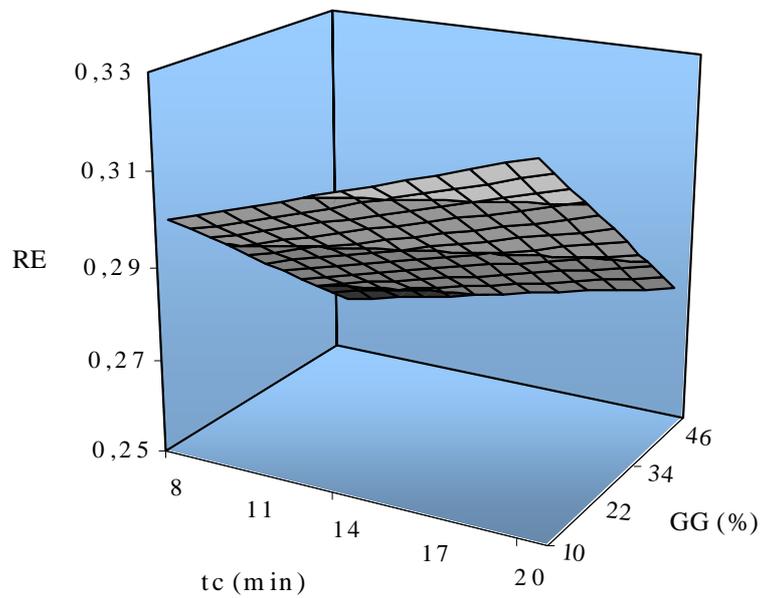
**Figura 5.8.** Superficie de respuesta predicha para cohesividad



**Figura 5.9.** Superficie de respuesta predicha para gomosidad



**Figura 5.10.** Superficie de respuesta predicha para masticabilidad



**Figura 5.11.** Superficie de respuesta predicha para recuperación elástica

En todos los casos puede apreciarse la dependencia lineal de los distintos atributos texturales con cada una de las variables. Esta dependencia es menos marcada para la recuperación elástica y la cohesividad, observándose principalmente una fuerte influencia del tiempo de cocción sobre masticabilidad, dureza y gomosidad.

## V.4. CONCLUSIONES

Se estudió el efecto del tratamiento hidrotérmico y del tiempo de cocción del grano pulido para consumo sobre distintas propiedades texturales de grano de arroz cocido. El nivel de severidad del tratamiento hidrotérmico se estableció en base al grado de gelatinización alcanzado por la variedad de arroz experimental utilizada.

El arroz procesado hidrotérmicamente en condiciones más severas alcanzó un mayor grado de gelatinización y mostró para todos los tiempos de cocción estudiados, valores menores de dureza, cohesividad, gomosidad y masticabilidad respecto del arroz parbolizado comercial (completamente gelatinizado).

Al evaluar la influencia del tiempo de cocción sobre los diferentes atributos de textura se encontraron diferencias significativas, en particular en la masticabilidad, la elasticidad, la dureza y la gomosidad. Estos dos últimos parámetros mostraron además, en el rango estudiado, un comportamiento lineal en función del tiempo de cocción para ambos niveles de gelatinización estudiados.

El marcado efecto encontrado de las condiciones de hidropcesado y cocción sobre algunos de los atributos de textura permite concluir que es posible obtener arroz cocido listo para consumir de diferentes características texturales, controlando tanto el proceso hidrotérmico como la etapa de cocción propiamente dicha.

# VI

## CARACTERIZACIÓN DEL ARROZ PROCESADO

### VI.1. INTRODUCCIÓN

Como ya hemos mencionado en los capítulos anteriores, el procesamiento hidrotérmico aquí propuesto no solo mejora el rendimiento de la molienda de arroz cáscara, sino también puede generar importantes cambios en las propiedades del grano. Así vimos que el arroz procesado resulta en un producto que, cuando es cocinado para su consumo, presenta una consistencia más firme y con menos tendencia a aglutinarse. Cabe destacar que estas son características propias del arroz parbolizado y particularmente deseadas por gran número de consumidores (Priestley, 1976), si bien para otros no lo es tanto dados los cambios organolépticos que sufre el arroz sometido a dicho proceso. Sumado a estas características, debe mencionarse además que el parbolizado convencional trae aparejado una mayor dureza del grano, con menos capacidad de absorción de agua y el consiguiente aumento del tiempo de cocción.

Los cambios físico-químicos que se producen en el grano durante el tratamiento hidrotérmico suelen provocar cambios estructurales como la desintegración de los cuerpos proteicos que envuelven al gránulo de almidón y la gelatinización total o parcial, dependiendo del rigor de las condiciones de proceso empleadas. Como resultado de la gelatinización, los gránulos se hinchan llenando los intersticios ocupados por el aire ocluido en el endosperma. Esto tiene un efecto plastificante disminuyendo el riesgo de fisuras y grietas que pueden surgir durante la etapa de secado, las cuales son las principales responsables del quebrado durante la molienda.

Algunos autores justifican los cambios físicos evidenciados durante el proceso, como por ejemplo la mayor firmeza del grano, en la retrogradación del almidón previamente gelatinizado (Rao y Juliano, 1970; Priestley, 1976).

Más recientemente, distintos estudios realizados han mostrado que el parbolizado favorece la formación de un complejo lípido-amilosa y puede provocar cambios en la estructura cristalina del almidón, factores ambos que serían responsables de las propiedades que caracterizan al arroz procesado (Biliaderis y col, 1993; Ong y col, 1995; Kaur y Singh, 2000; Derycke y col, 2005).

Puede concluirse entonces que si bien no son concluyentes las causas que provocan los cambios en las propiedades del arroz procesado, estos son variados y le otorgan al producto propiedades únicas que lo diferencian fuertemente del arroz pulido sin procesar. Entre los cambios que sufre el arroz hidrotérmicamente procesado podemos resumir los siguientes:

- Cuando la gelatinización es total el grano queda translúcido y con cierto color pardo (Lamberts y col, 2006; Bhattacharya, 1996).
- El arroz procesado es más estable durante el almacenamiento debido a su menor capacidad de absorber humedad.
- Existe una migración de minerales y vitaminas hidrosolubles, desde la cáscara y el salvado hacia el interior del grano, mejorando las propiedades nutricionales y reduciendo la pérdida de nutrientes en las etapas de hidratación y cocción (Carvalho y col, 1992; Heinemann y col, 2005; Lebiezinska y Szefer, 2006).
- Durante la cocción se pierde menos almidón y, de esta manera, los granos no se pegan entre sí.

De todo lo expuesto anteriormente podemos decir que el arroz procesado hidrotérmicamente, independientemente de las condiciones operativas, es capaz de sufrir alteraciones en sus propiedades que lo diferencian del arroz sin tratar. Dado que los métodos hidrotérmicos usualmente empleados hasta el presente se basan en la gelatinización total del grano, como en el parbolizado bajo presión, interesa determinar en el caso del proceso aquí propuesto la magnitud de los cambios producidos y como estos son capaces de modificar características del grano. Por lo tanto, los objetivos del presente capítulo son los siguientes:

- 1) Llevar a cabo el procesamiento hidrotérmico de arroz cáscara bajo las condiciones óptimas fijadas por el análisis de superficies de respuesta del

#### **Capítulo IV.**

- 2) Medir el rendimiento de molienda y las propiedades térmicas del arroz procesado bajo las condiciones óptimas y comparar con los valores obtenidos por el análisis estadístico.
- 3) Determinar el índice de translucidez del arroz procesado y su relación con el grado de gelatinización alcanzado.
- 4) Evaluar el efecto de las condiciones de tratamiento en el grado de cristalinidad del producto procesado mediante difracción por rayos X.
- 5) Determinar y comparar tanto en el grano sin tratar como en el procesado, la composición de distintos nutrientes representativos de acuerdo a la información bibliográfica previa
- 6) Evaluar distintas propiedades de textura del arroz procesado cocido y compararlas tanto con el arroz sin tratar como con arroz parbolizado de origen comercial.

## **VI.2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **VI.2.1. Descripción del material**

Los ensayos se realizaron con la variedad de arroz largo fino (Gallo RP2), suministrado por La Arrocería Argentina S.A. Los granos, previamente almacenados en freezer, se dejaron acondicionar durante un día a temperatura ambiente antes de ser procesados. El contenido de humedad inicial de los granos fue 0.115 g agua / g sólido seco.

Una alícuota de aproximadamente 200 g de granos de arroz cáscara fue utilizada como muestra control y otra de igual tamaño fue procesada por el método descrito en el punto **VI.2.2.**

En la evaluación de algunos de los parámetros de calidad determinados en el presente capítulo se utilizó, con fines comparativos, una muestra de Arroz Gallo Oro (envase por un kilogramo), descrito en su envase como arroz parboil tipo largo fino calidad 00000 (N°lote: 09-091 17:24H(E)).

### **VI.2.2. Tratamiento hidrotérmico**

Para evaluar los distintos parámetros de calidad, la muestra de arroz fue procesada según el método descrito en el punto **IV.2.2.** del **Capítulo IV.** Las variables operativas fueron, en este caso, las condiciones óptimas resultantes del análisis estadístico por superficies de respuesta realizado para el rango definido por el diseño experimental descrito en dicho capítulo.

Pasaremos a resumir ahora el tratamiento hidrotérmico, utilizado bajo tales condiciones óptimas, que ya fuera desarrollado en forma detallada en el punto citado anteriormente.

El equipo utilizado consta esencialmente de tres partes: un baño termostático, una bomba centrífuga y un recipiente donde llevar a cabo el tratamiento (ver **Figura 4.2** del **Capítulo IV**). El recipiente es de forma cilíndrica, se encuentra aislado térmicamente y cuenta con un volumen de aproximadamente 4 litros. Consta además de una tapa para asegurar un cierre suficientemente hermético, solidaria a un pistón deslizante con un canasto de malla metálica en su extremo inferior donde se coloca la muestra a procesar.

Los granos de arroz cáscara se colocaron en el canasto y el mismo fue sumergido en agua destilada a  $84 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$  durante 50 minutos. Posteriormente, los mismos fueron retirados del equipo y colocados en un recipiente térmicamente aislado con el objeto de realizar la etapa de atemperado en una estufa a  $45^{\circ}\text{C}$  durante 178 minutos. Cumplida esta etapa, los granos de arroz cáscara fueron colocados nuevamente en el canasto sostenido por el vástago durante 105 minutos en el espacio vapor. La temperatura de cocción fue, en este caso, la misma que la temperatura de la etapa de hidratación.

El secado final fue realizado en estufa de convección natural a una temperatura de  $35 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$  hasta alcanzar una humedad de 0.12 g agua/g sólido seco, aproximadamente.

Las muestras fueron almacenadas en frascos herméticos durante una semana a temperatura ambiente para los posteriores análisis.

### **VI.2.3. Rendimiento de grano de arroz pulido**

Tanto los granos de arroz procesado como los granos sin tratar, fueron pasados por un molino de laboratorio de manera de obtener los correspondientes rendimientos de molienda (*RM*) y de grano pulido entero (*RGE*) según fueron definidos en la sección **IV.2.5.** del **Capítulo IV.** En dicha sección se describe detalladamente el método de molienda empleado. De manera resumida, podemos decir que el total de los granos de ambas muestras, control y procesada, se pasaron a través de la sección de descascarado del equipo. La cáscara fue separada por diferencia de peso mediante un ciclón incorporado al molino, determinándose la masa de granos descascarados.

Posteriormente, la muestra se pasó por la cámara de pulido dónde el arroz permaneció durante 60 segundos de manera de asegurar un grado de pulido de aproximadamente 9%. A continuación, se separaron los granos enteros de los quebrados en base a su diferente tamaño. Realizadas cada una de estas dos etapas, fueron determinadas la masa de grano pulido total y la masa de grano pulido entero, respectivamente.

### **VI.2.4. Índice de translucidez**

El método de medición del índice de translucidez *IT*, se basó en el cambio de las coordenadas cromáticas de una muestra translúcida si se usan contraste blanco y negro (Hutchings y Gordon, 1981).

La translucidez de las muestras de arroz control, procesado y parbolizado de origen comercial, fue determinada utilizando un colorímetro Hunterlab Labscan Spectro Colorimeter LS-5000. Dicho equipo fue estandarizado en el modo SCI, con 2° de inclinación y con el iluminante  $D_{65}$ , y calibrado con una placa estándar blanca LS-12084 ( $X=79.01$ ;  $Y=83.96$ ;  $Z=86.76$ ). Una placa de plastilina blanca y una de color negro fueron utilizadas como soporte de la monocapa de granos de arroz de cada una de las muestras a medir.

La coordenada cromática  $x$  fue determinada en ocho puntos de las placas blanca y negra de plastilina recubiertas por los granos de arroz y los valores promedios fueron calculados para ambas placas. La diferencia entre ambos contrastes  $\Delta x_m$ , para cada una de las muestras se definió como:

$$\Delta x_m = x_m(\text{blanco}) - x_m(\text{negro}) \quad (6.1)$$

donde  $x_m(\text{blanco})$  y  $x_m(\text{negro})$  son las coordenada cromáticas determinadas para la muestra con el contraste blanco y negro, respectivamente.

De esta manera, queda definido el Índice de translucidez  $IT$ , como:

$$IT = \frac{(\Delta x_m - \Delta x_c)}{(\Delta x_{pc} - \Delta x_c)} \quad (6.2)$$

donde  $0 \leq IT \leq 1$  y  $\Delta x_m$ ,  $\Delta x_c$  y  $\Delta x_{pc}$  corresponden a las diferencias entre contrastes blanco y negro de la muestra procesada, control y parbolizada comercial, respectivamente.

### VI.2.5. Calorimetría diferencial de barrido

Para el análisis se utilizaron harinas de los granos de arroz sin tratar, procesado y parbolizado de origen comercial las cuales fueron obtenidas según el método desarrollado en la sección **IV.2.6.** del **Capítulo IV.** La fracción de harina seleccionada para el análisis por DSC fue la retenida entre los tamices con tamaño de malla comprendido entre 177 y 74  $\mu$ .

Para el cálculo de los parámetros calorimétricos se trabajó con la masa seca de las distintas harinas. Con este propósito fueron determinadas las humedades de las mismas gravimétricamente, en estufa a  $130 \pm 1^\circ \text{C}$  durante una hora. Los valores obtenidos para harina control, procesada y harina obtenida a partir de la muestra comercial fueron 0.15, 0.15 y 0.14 g agua/g sólido seco, respectivamente.

Los ensayos calorimétricos se realizaron utilizando un calorímetro Mettler Toledo DSC 822 cuya descripción se detalla en la sección **IV.2.7.** del **Capítulo IV.** El equipo fue calibrado utilizando un patrón de indio puro con un calor de fusión de 28.41 J/g y una temperatura de fusión de  $156.66^\circ \text{C}$ .

Aproximadamente  $4.00 \pm 0.01$  mg de harina de arroz fueron adicionados a una cápsula de aluminio previamente tarada. Teniendo en cuenta la masa seca de la harina, se agregó la cantidad de agua destilada necesaria para asegurar una relación de masas agua/harina de 3:1. Posteriormente la cápsula fue sellada herméticamente y mantenida durante 24 horas a temperatura ambiente previo al ensayo de calorimetría.

Las mediciones se realizaron a una velocidad de  $10^\circ \text{C}/\text{min}$  con una rampa de calentamiento entre 30 y  $120^\circ \text{C}$ , utilizándose una cápsula de aluminio vacía como

referencia. Los análisis fueron realizados en todos los casos por triplicado. De los termogramas resultantes se obtuvieron como parámetros experimentales la temperatura de pico ( $T_p$ ) y la entalpía de gelatinización ( $\Delta H_g$ ).

A partir de los valores de entalpía de gelatinización obtenidos mediante DSC se calculó el grado de gelatinización (**GG**) para la muestra procesada según la ecuación descrita en la sección **IV.2.8.** del **Capítulo IV.**

### **VI.2.6. Difracción por Rayos X**

Las determinaciones se realizaron según el método descrito por Manful y col (2008), utilizando un Difractómetro de Rayos X, marca Philips PW 1730/10. Las condiciones operativas fueron las siguientes:

- Tipo de radiación: Rayos X
- Ánodo: Cu
- Fuente: 40 kV y 37 mA
- Longitud de onda  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ : 1.54056 y 1.54439 Å
- Rango y técnica de barrido,  $2\theta$ : 6° a 32°, continuo

El grado de cristalinidad  $GC$  fue calculado a partir de los diagramas obtenidos mediante el software del equipo y de acuerdo a la siguiente expresión:

$$GC = \frac{\text{área}_c}{\text{área}_t} \times 100 \quad (6.3)$$

donde  $\text{área}_c$ , es el área de los picos en el diagrama (zona cristalina) y  $\text{área}_t$ , es el área total del diagrama entre  $6^\circ$  y  $32^\circ$ . Las determinaciones se realizaron por duplicado.

### **VI.2.7. Determinación de Fósforo**

El contenido de fósforo en las muestras de arroz pulido fue determinado espectrofotométricamente por el método modificado de Fiske y Subarrow (1925). A partir de los granos de arroz fueron obtenidas las harinas mediante la utilización de un molinillo para cereales. El tiempo de molido fue de 30 segundos. Sobre una alícuota de aproximadamente 4 gramos de harina, se realizó una digestión ácida con ácido sulfúrico, ácido nítrico y agua en relación 1:3:10. La misma fue realizada con calentamiento a reflujo hasta desaparición de vapores nitrosos (45 minutos aproximadamente). El extracto obtenido fue llevado a volumen a una concentración comprendida dentro del rango de trabajo. Posteriormente, se realizó la reacción colorimétrica por agregado, a un volumen de muestra definido, de ácido sulfúrico, molibdato de amonio y reactivo reductor de Fiske-Subarrow (ácido 1-amino,2-naftol,4-sulfónico, sulfito de sodio y sulfito ácido de sodio). Luego de 10 minutos de incubación a  $37^\circ\text{C}$ , la absorbancia del extracto fue medida en un espectrofotómetro UV-visible Beckman DU-650 a una longitud de onda de 660 nm.

Una curva de calibración con distintas concentraciones de solución de fosfato diácido de potasio fue preparada para la determinación de la concentración de fósforo en la muestra por interpolación en dicha curva. El rango lineal de trabajo fue de 180-1800 mg fósforo / kg muestra. Las muestras fueron analizadas por duplicado.

### **VI.2.8. Determinación de calcio**

El contenido de calcio en las muestras de harinas de arroz control y procesado se determinó por calcinación en estufa a 500°C y posterior análisis de las cenizas obtenidas por Espectrofotometría de Absorción Atómica según una modificación del método para determinación de calcio y magnesio en agua ASTM 19.1 (2000). El equipo utilizado fue un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer Modelo AAnalyst 100 con horno de grafito. El rango lineal de trabajo de la curva de calibración fue de 1-100 mg calcio / kg muestra y las mediciones fueron realizadas a 422.7 nm. Las soluciones patrón fueron preparadas a partir de una solución stock de carbonato de calcio de concentración igual a 500 mg/L. Las muestras fueron analizadas por triplicado.

### **VI.2.9. Determinación de vitaminas del grupo B**

El contenido de tiamina y riboflavina fue determinado en las muestras de harinas de arroz control y procesado por HPLC THERMOQUEST con detector de fluorescencia según el método de Sims y Shoemaker (1993). El contenido de ambas vitaminas en las muestras fue determinado por relación de áreas con un patrón de similar concentración. Las muestras fueron analizadas por duplicado. Las condiciones de corrida fueron las siguientes:

- 1) Fase móvil: Acetato de amonio 0.005 M:Metanol (72:8)
- 2) Flujo: 1.5 ml/ min

- 3) Volumen de inyección: 50  $\mu$ l.
- 4) Columna: C18 Kromasil de longitud: 150 mm, diámetro interno: 4.6 mm y tamaño de partícula: 5 micrones
- 5) Detección por fluorescencia:
  - a) Vitamina B<sub>1</sub> (tiamina):  
Derivatización con ferricianuro de potasio.  
 $\lambda_{exc}$ : 370 nm;  $\lambda_{em}$ : 435 nm
  - b) Vitamina B<sub>2</sub> (riboflavina):  
 $\lambda_{exc}$ : 370 nm;  $\lambda_{em}$ : 520 nm

#### **VI.2.10. Análisis de perfil de textura de arroz cocido**

El método de cocción y determinación de propiedades de textura utilizado en este caso fue el descrito en el **Capítulo V**. Aproximadamente 20 g de cada una de las muestras de arroz control, procesado y parbolizado de origen comercial fueron lavadas 4 veces con agua, y posteriormente colocadas en un recipiente para su cocción en agua a ebullición utilizando una relación agua/arroz de 3:1. El tiempo mínimo de cocción fue determinado según el método descrito en la sección **V.2.5.** del Capítulo V. Los tiempos de cocción analizados fueron entonces:

- Muestra control: tiempo mínimo de cocción de la misma
- Muestra procesada: tiempos mínimo de cocción de la misma y de la muestra control

- Muestra parbolizada de origen comercial: tiempo de cocción declarado en el rótulo del envase.

Para evaluar el perfil de textura de arroz cocido (*TPA*) se utilizó un analizador de textura TA-XT2 (Textura Technologies Corp., Scardale, NY). El ensayo consta de dos ciclos de compresión que simulan el proceso de masticación, con un porcentaje de compresión de la muestra de 60% en cada uno de ellos. El tiempo transcurrido entre ciclos fue de 3 segundos.

Tres granos de arroz cocido fueron colocados en el centro de la placa de medición, debajo de la celda de carga de 3.6 cm de diámetro y 5 kg. Cada ensayo fue realizado por sextuplicado.

Los parámetros de textura determinados fueron: dureza (*H*), adhesividad (*A*), elasticidad (*E*), cohesividad (*C*), gomosidad (*G*), masticabilidad (*M*) y recuperación elástica (*RE*). Los mismos se encuentran definidos en el punto **V.2.6.** del **Capítulo V.** Las muestras fueron analizadas por sextuplicado.

### VI.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### VI.3.1. Rendimiento de molienda

Los resultados de rendimiento de molienda **RM**, y rendimiento de grano entero **RGE**, para las muestras de arroz control y procesado se muestran en la **Tabla VI.1**.

**Tabla 6.1. Rendimientos de molienda del arroz control y procesado**

<i>Ensayo</i>	<i>RM (%)</i>	<i>RGE (%)</i>
<i>Control</i>	65.2 ± 1.9	83.1 ± 2.5
<i>Arroz procesado</i>	67.7 ± 2.0	86.7 ± 2.6

Según puede verse, los resultados obtenidos para control reproducen los informados en el **Capítulo IV**. Por otra parte, los rendimientos obtenidos para la muestra de arroz procesada no solo muestran una mejora con respecto al arroz sin tratar sino que los valores experimentales se encuentran dentro de lo esperado según el estudio realizado en el mismo capítulo.

Podemos concluir que el tratamiento hidrotérmico propuesto permite obtener un grano más resistente y con menos tendencia al quebrado durante la molienda.

### VI.3.2. Índice de translucidez

A partir de la ecuación 6.2 fue determinado el Índice de translucidez *IT* para la muestra de arroz procesado el cual contrariamente a lo esperado resultó cercano a cero. Este resultado deriva de la significativa translucidez observada en el grano de arroz sin tratar. Según pudo observarse visualmente durante el análisis, el arroz sin tratar muestra, a simple vista, un alto grado de translucidez que sería propio de dicha variedad.

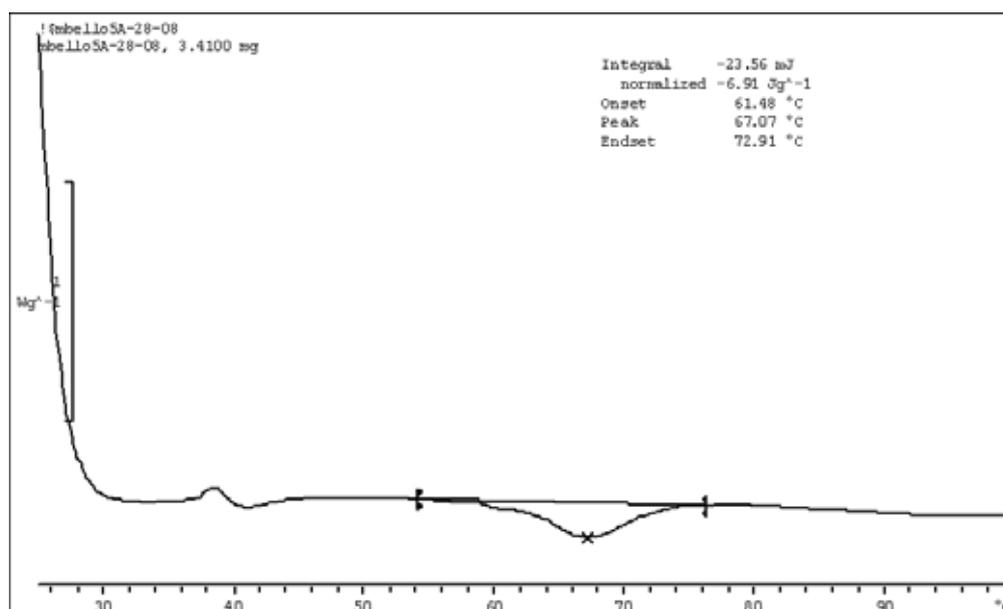
Cabe señalar que en la bibliografía son escasos los trabajos relativos a la evaluación de la translucidez de arroz pulido. Marshall y col (1993) han estudiado la translucidez visualmente mediante el porcentaje de granos translúcidos. Estos autores han logrado correlacionar con éxito la translucidez y el grado de gelatinización determinado por un método calorimétrico. En variedades de arroz opaco como la “Don Juan”, las variaciones del índice de translucidez han sido usadas para evaluar el efecto de las condiciones de hidrotatamiento sobre distintas propiedades del grano (Bello y col, 2006).

Los resultados obtenidos para la variedad aquí estudiada no nos permiten sacar una conclusión positiva sobre el uso del *IT* como indicador del grado de gelatinización alcanzado.

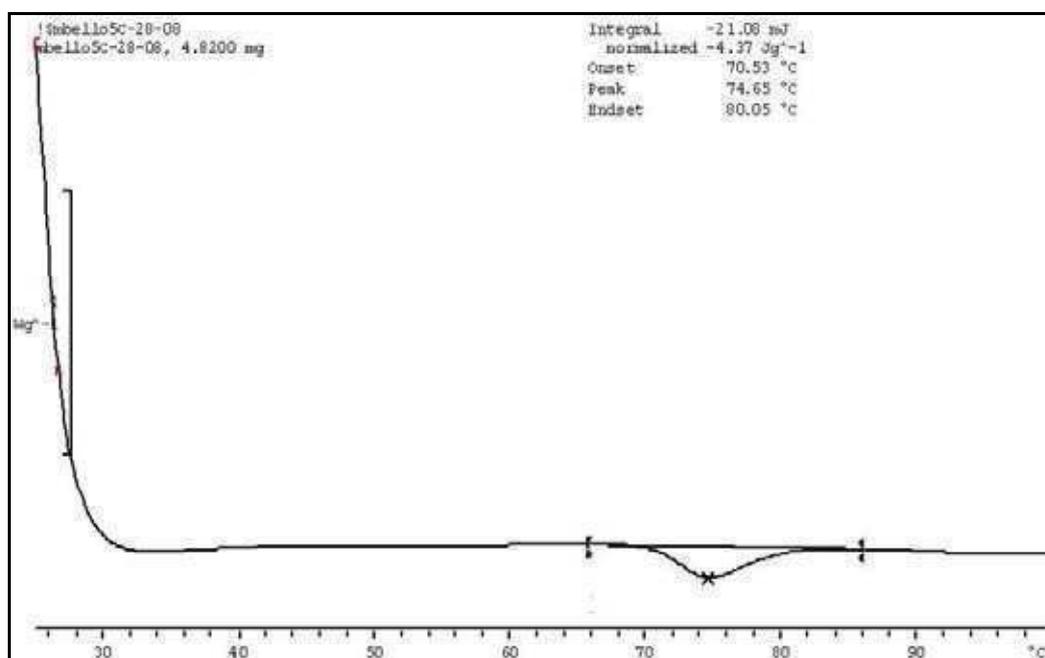
El Código Alimentario Argentino establece en el artículo 652 (CAA, 2009) que se considera totalmente gelatinizado al grano que presenta un 99% o más de granos translúcidos. Sin embargo, el Código Alimentario no aclara nada acerca de la translucidez de granos de arroz no procesados o parcialmente gelatinizados.

### VI.3.3. Propiedades térmicas

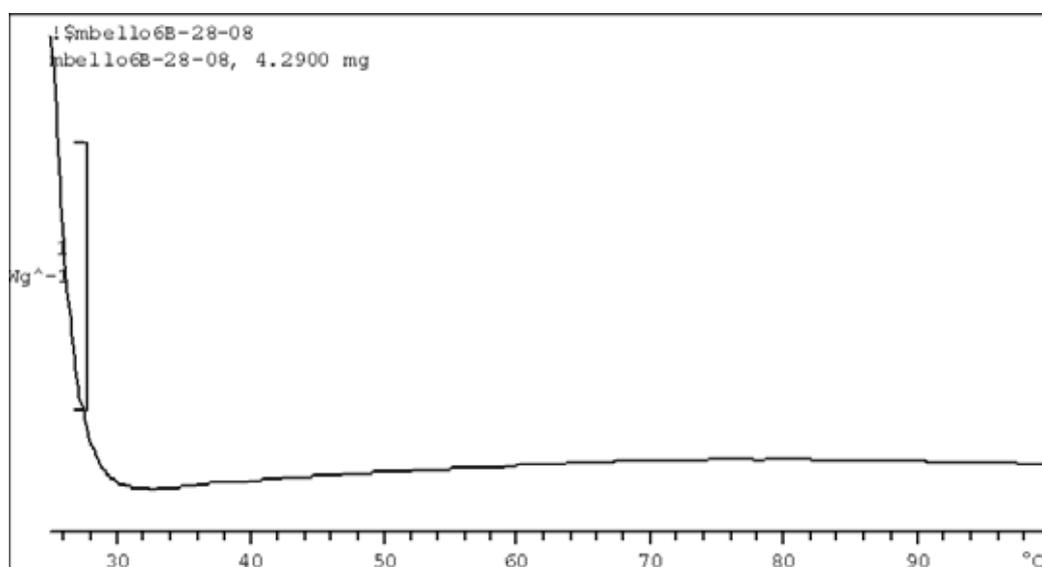
En las **Figuras 6.1, 6.2 y 6.3** se muestran los termogramas obtenidos para las muestras de granos de arroz sin tratar, procesado y parbolizado de origen comercial, respectivamente, analizadas bajo las condiciones descritas en el punto **VI.2.5.** del presente capítulo. En la **Figura 6.2** puede observarse una disminución del tamaño del pico endotérmico cercano a 67°C, con respecto al pico observado en la **Figura 6.1**. Este hecho evidencia que durante el proceso hubo una gelatinización parcial del almidón contenido en el grano. El grado de gelatinización alcanzado se informa en la **Tabla 6.2** junto a los valores de entalpía de gelatinización  $\Delta H$ , y temperaturas de inicio  $T_o$ , gelatinización  $T_p$  y final  $T_e$ . En la **Figura 6.3** no se observa pico endotérmico en la zona cercana a los 70°C, lo que nos lleva a concluir que en dicha muestra todo el almidón se encuentra totalmente gelatinizado.



**Figura 6.1.** Termograma de la muestra de arroz sin tratar.



**Figura 6.2.** Termograma de la muestra de arroz procesado.



**Figura 6.3.** Termograma de la muestra de arroz parbolizado de origen comercial.

En la **Tabla 6.2** puede observarse el corrimiento característico del pico de gelatinización en muestras procesadas. Este desplazamiento hacia mayores temperaturas de gelatinización que fuera atribuido al fenómeno de “annealing” concuerda con los resultados obtenidos en el **Capítulo IV**. El nivel de gelatinización

alcanzado por el arroz procesado en condiciones óptimas fue 37%. Este valor resulta comparable al valor teórico (38.3%) que fuera predicho en base al análisis de optimización de la superficie de respuesta en la sección **IV.3.5.** del mismo capítulo.

**Tabla 6.2. Propiedades térmicas del arroz control y procesado**

<i>Ensayo</i>	$T_o$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_e$ (°C)	$\Delta H$ (J/g b.s.)	$GG$ (%)
<i>Control</i>	61.5 ± 0.2	67.1 ± 0.2	72.9 ± 0.3	8.14 ± 0.06	---
<i>Arroz procesado</i>	70.3 ± 0.3	74.3 ± 0.4	79.8 ± 0.4	5.15 ± 0.04	37.0 ± 0.5

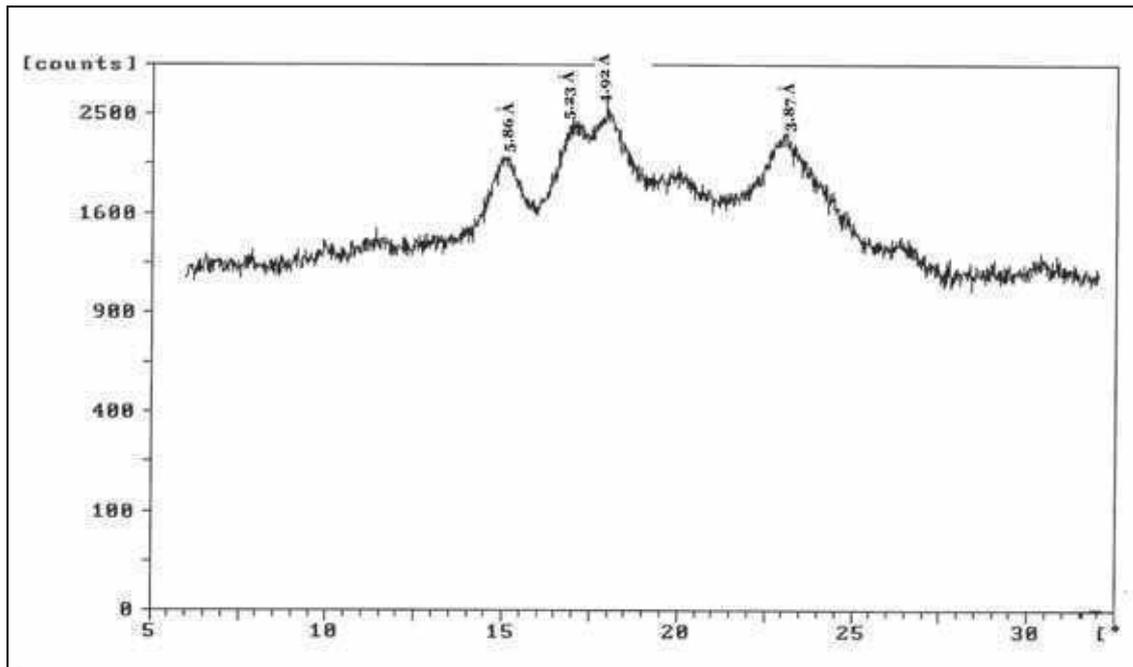
#### **VI.3.4. Difracción por Rayos X**

En las **Figuras 6.4, 6.5 y 6.6** pueden observarse los diagramas de difracción de rayos X de las muestras de arroz control, procesado y parbolizado de origen comercial, obtenidos en las condiciones experimentales descritas en el punto **VI.2.6.** del presente capítulo.

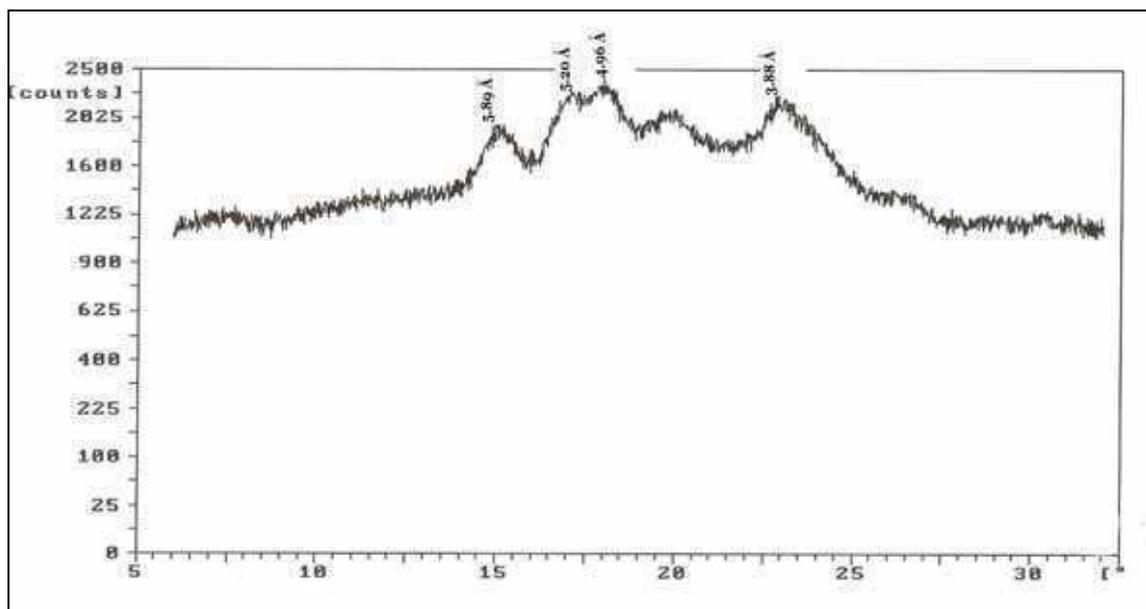
En el diagrama de la **Figura 6.4** puede observarse un patrón característico de tipo A de muestras no procesadas (Ong y col, 1995; Manful y col, 2008). En la **Figura 6.5**, si bien el patrón de picos característicos se mantiene, las áreas van disminuyendo y comienza a aparecer un pico a 20°.

En el diagrama correspondiente a la muestra de arroz parbolizado de origen comercial (**Figura 6.6**) este pico a 20° y el observado a 13°, aproximadamente, dan el patrón característico de tipo V, para muestras completamente gelatinizadas. Ong y

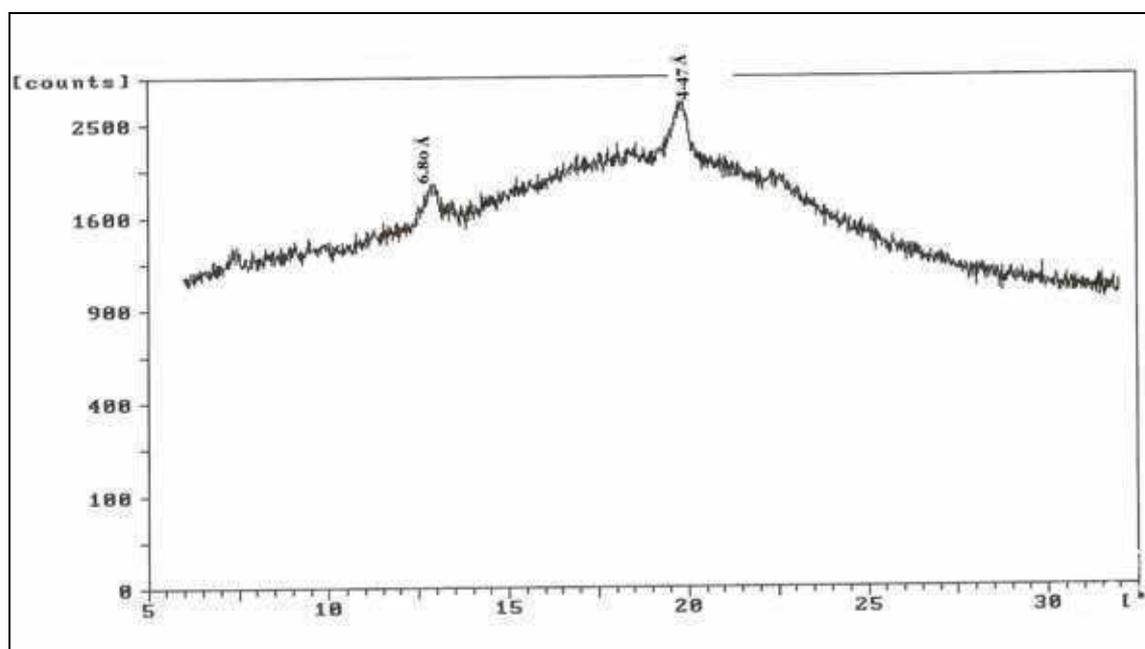
col (2008) asignan la formación del complejo lípido-amilosa como el responsable de este tipo de patrón de difracción de rayos X observado en la muestra completamente gelatinizada.



**Figura 6.4.** Diagrama de Difracción de Rayos X de la muestra de arroz sin tratar.



**Figura 6.5.** Diagrama de Difracción de Rayos X de la muestra de arroz procesado.



**Figura 6.6.** Diagrama de Difracción de Rayos X de la muestra de arroz parbolizado de origen comercial.

Los valores de grado de cristalinidad **GC** obtenidos para el arroz sin tratar y procesado fueron 36 y 31 %, respectivamente. Esta diferencia de alrededor de un 15%, se ve reflejada en la disminución de la altura de los picos cristalinos observados en la **Figura 6.5** con respecto a la **Figura 6.4**. Por otra parte el **GC** para la muestra de arroz parbolizado de origen comercial fue de 5%. Los resultados nos muestran una disminución del grado de cristalinidad del grano con el aumento de la severidad del proceso y, en consecuencia, con el grado de gelatinización alcanzado.

Resultados similares fueron encontrados por diversos autores que trabajaron en el tema. Ong y col (1995) observaron disminuciones del **GC** de hasta un 80% durante el parbolizado de arroz por métodos comerciales que alcanzaron alrededor de un 100% de gelatinización en todos los casos.

En concordancia con los resultados obtenidos en este trabajo Manful y col (2008) encontraron disminuciones del **GC** de hasta un 20% en el parbolizado de

arroz por el método de tratamiento al vapor convencional donde se varió el grado de gelatinización alcanzado, que llegó hasta un 68%, controlando el tiempo de proceso. Dichos autores informaron además valores de *GC* cercanos a 5% en la medición realizada sobre muestras de arroz comercial completamente gelatinizado.

### VI.3.5. Análisis de minerales y vitaminas

En la **Tabla 6.3** se muestran los resultados obtenidos del análisis de minerales (calcio y fósforo) y de vitaminas (tiamina y riboflavina), en muestras control y de arroz hidrotérmicamente procesado.

**Tabla 6.3. Contenido de calcio, fósforo, tiamina y riboflavina en muestras de arroz procesado y control**

<i>Ensayo</i>	<i>Calcio</i> (mg/kg)	<i>Fósforo</i> (mg/kg)	<i>Tiamina</i> (mg/kg)	<i>Riboflavina</i> (μg/kg)
<i>Control</i>	25.3 ± 0.6	470 ± 14	2.1 ± 0.1	20 ± 2
<i>Arroz procesado</i>	40.7 ± 0.6	560 ± 14	2.5 ± 0.1	50 ± 2

Según puede verse en dicha tabla, el proceso hidrotérmico mejora considerablemente el contenido de minerales y vitaminas con respecto a la muestra sin tratar.

Tanto el calcio como el fósforo muestran incrementos de aproximadamente 60 y 20 %, respectivamente. Es de suponer que durante el proceso ambos minerales

fueron capaces de migrar principalmente hacia el endosperma del grano, mejorando así el contenido nutricional del arroz pulido.

Heinemann y col (2005) encontraron niveles de fortificación similares de fósforo en la comparación entre arroz pulido con y sin proceso de parbolizado convencional. Por otra parte, los mismos autores no tuvieron buenos resultados respecto de la fortificación con calcio ya que no lograron incrementar de manera significativa la concentración de este mineral en el arroz parbolizado.

En cuanto a las vitaminas hidrosolubles del grupo B como la tiamina (B<sub>1</sub>) y riboflavina (B<sub>2</sub>), los incrementos fueron de 20 y 150%, respectivamente. El mayor incremento en el contenido de riboflavina pudo deberse a que esta sea más termorresistente que la tiamina, y por lo tanto menos vulnerable a las condiciones del hidrotratamiento.

Por su parte, Carvalho y col (1992) encontraron un incremento en los niveles de concentración de las vitaminas del grupo B como resultado del proceso de parbolizado.

### **VI.3.6. Propiedades de textura de arroz cocido**

A partir de la metodología propuesta en el punto **VI.2.10.** del presente capítulo fueron determinados los tiempos mínimos de cocción tanto para la muestra de arroz sin tratar como para el arroz procesado.

Ambos valores resultaron menores al tiempo de cocción del arroz parbolizado comercial (20 minutos). El arroz procesado presentó, debido a su nivel parcial de gelatinización, una mayor resistencia a la cocción respecto del control.

En la **Tabla 6.4** se presentan los parámetros obtenidos a partir del perfil de textura (TPA) correspondientes a las muestras de arroz parbolizado de origen comercial, arroz no procesado y arroz procesado hidrotérmicamente.

Se indica en dicha tabla el tiempo de cocción utilizado para la preparación del arroz cocido en cada caso. Para el arroz parbolizado comercial se trata del tiempo de cocción indicado en el rótulo del envase. En los casos de arroz control y procesado, corresponde al tiempo mínimo establecido experimentalmente según el procedimiento descrito en la sección **VI.2.10** del presente capítulo. Se han incluido además, con fines comparativos, los resultados correspondientes al arroz procesado que fuera preparado utilizando el tiempo mínimo de cocción del arroz control.

**Tabla 6.4. Propiedades de textura de las distintas muestras de arroz analizado**

<i>Propiedad de textura</i>	<i>Ensayo</i>			
	<i>Control</i> ( $t_c=14 \text{ min}$ )	<i>Arroz procesado</i> ( $t_c=14 \text{ min}$ )	<i>Arroz procesado</i> ( $t_c=15.5 \text{ min}$ )	<i>Arroz parbolizado comercial</i> ( $t_c=20 \text{ min}$ )
<i>H (g)</i>	1056 ± 86	1520 ± 60	1355 ± 148	1743 ± 283
<i>A (g.s)</i>	-3.7 ± 1.4	-1.8 ± 0.2	-2.9 ± 1.3	-1.2 ± 0.4
<i>E</i>	0.55 ± 0.04	0.68 ± 0.03	0.66 ± 0.08	0.80 ± 0.13
<i>C</i>	0.55 ± 0.03	0.58 ± 0.03	0.57 ± 0.03	0.66 ± 0.02
<i>G</i>	584 ± 72	875 ± 56	771 ± 97	1138 ± 165
<i>M</i>	321 ± 33	592 ± 34	509 ± 92	925 ± 226
<i>RE</i>	0.340 ± 0.024	0.359 ± 0.028	0.348 ± 0.021	0.46 ± 0.02

En general podemos observar que el arroz procesado muestra respecto del control un aumento de la dureza, elasticidad, gomosidad, masticabilidad y una disminución de la adhesividad. Estas diferencias son aún más marcadas si el arroz

procesado se prepara utilizando el mismo tiempo de cocción que el de la muestra control (14 minutos). Por otra parte, no se observan en la tabla cambios significativos en la recuperación elástica y en la cohesividad del producto.

Es importante destacar que el arroz procesado presenta parámetros de textura propias que difieren significativamente de los valores correspondientes al arroz control como así también difiere y en mayor medida, de los atributos texturales del arroz parbolizado comercial.

## VI.4. CONCLUSIONES

Se procesó una muestra de arroz cáscara por un método de parbolizado no convencional, utilizando como condiciones operativas las establecidas como óptimas a partir del análisis de superficies de respuesta realizado en el **Capítulo IV**.

Los valores de rendimiento en grano entero y de molienda, temperatura de pico de gelatinización y grado de gelatinización resultaron comparables a los valores óptimos predichos obtenidos en dicho análisis.

Pudo observarse una gelatinización parcial del almidón contenido en el grano, alcanzándose valores de 37%.

La mejora observada en los rendimientos muestra un producto más firme y más resistente a la molienda que la muestra control.

El índice de translucidez evaluado como método de estimación del nivel de gelatinización alcanzado no parece ser apto para la variedad de arroz estudiada dado su notable translucidez original.

Los diagramas de Difracción de Rayos X permitieron mostrar una pérdida de cristalinidad del grano de arroz procesado con respecto al control. Con el nivel de gelatinización alcanzado no parece observarse nítidamente la aparición de un patrón cristalino de tipo V característico, según bibliografía, de la formación del complejo lípido-amilosa.

Tanto el contenido de calcio y fósforo como el de vitaminas del grupo B se vieron incrementados en la muestra procesada. Los importantes aumentos observados ponen en evidencia la significancia de un procesamiento hidrotérmico menos severo que el parbolizado comercial, en los niveles de fortificación alcanzados.

El grano de arroz procesado cocido mostró propiedades de textura intermedias entre la muestra sin tratar y el parbolizado comercial, obteniéndose un producto de características propias y distintivas.

Todos los parámetros evaluados permitieron caracterizar el arroz procesado por el método de parbolizado a presión atmosférica propuesto.

La importancia de contar con una metodología de proceso con menor consumo de energía que la convencional y que a su vez muestra un tipo de arroz con propiedades físicas, nutricionales y de textura características, admite que el producto obtenido sea una variante a ser considerada por el consumidor.

# VII

## CONCLUSIONES GENERALES

### CINÉTICA DE HIDRATACIÓN

Las curvas de absorción de agua en granos de arroz cáscara presentaron un comportamiento característico de un proceso difusivo a temperaturas menores a 65°C. A temperaturas superiores a 65°C las curvas cinéticas mostraron una fuerte desviación del modelo difusivo, con el consiguiente aumento en la velocidad de absorción de agua. Este efecto se vincula con la gelatinización del grano de arroz una vez alcanzados determinados niveles de humedad y temperatura.

Utilizando una ecuación de tipo Arrhenius para ajustar en función de la temperatura tanto los valores de coeficiente de difusión como de la constante cinética asociada a la gelatinización, se observó para ambos parámetros un punto de quiebre cuyos valores de temperatura guardan relación con la temperatura de gelatinización del grano de arroz determinada experimentalmente.

Por otra parte, la pérdida de sólidos por parte del grano que tiene lugar durante la etapa de hidratación muestra un continuo aumento con la temperatura y tiempo de proceso. Dicha pérdida se ve fuertemente incrementada una vez que el grano alcanza la temperatura de gelatinización.

## **INFLUENCIA DE AGENTES FÍSICOS Y QUÍMICOS EN LA HIDRATACIÓN**

Los estudios realizados para determinar la influencia de la cáscara y el salvado en la velocidad de absorción mostraron que ambas estructuras ejercen una fuerte influencia en dicho fenómeno. Esto se puso de manifiesto al comparar la cinética de absorción del grano de arroz cáscara y descascarado con la cinética de absorción del arroz pulido. Ambas estructuras anatómicas (cáscara y salvado) son una importante barrera al flujo de agua, en particular la ejercida por las membranas que conforman el salvado dado su carácter fuertemente hidrofóbico. Estos resultados ponen de manifiesto la importancia de poder alterar o modificar la permeabilidad al agua de estas estructuras, si se quiere reducir el tiempo de hidratación.

Sin embargo, hay que destacar que de los ensayos de hidratación realizados tanto la cáscara como el salvado actúan como una importante barrera a la pérdida de sólidos por parte del grano. La pérdida de sólidos, entre los que podrían haber tanto minerales y vitaminas como almidón y/o proteínas, no sólo afectaría el valor nutricional del grano sino que además provocarían una merma en el rendimiento de la molienda. Cabe concluir que toda modificación que tienda a reducir el tiempo de

hidratación del grano de arroz, deberá contemplar a su vez el aspecto vinculado con la pérdida de sólidos de modo de establecer condiciones de proceso que tengan en cuenta las ventajas e inconvenientes de ambos fenómenos.

Con el agregado de aditivos químicos pudo observarse una fuerte dependencia de la cinética de absorción de agua con el pH. De esta manera, a pH mayores a 9-10 el coeficiente de difusión de agua en el grano experimenta un importante aumento. Este valor de pH se correlaciona con el pH mínimo necesario para aumentar la solubilidad de la sílice contenida en la cáscara del grano de arroz.

Tanto el pretratamiento con vacío como la absorción realizada bajo presiones por encima y por debajo de la presión atmosférica han mostrado un importante efecto sobre la velocidad de hidratación. En ambos casos, tanto el uso de vacío como la presurización del grano con valores superiores a la presión atmosférica, facilitan la absorción de agua por un aparente desalojo del aire contenido en la estructura porosa del mismo.

Los distintos efectos estudiados en este capítulo permiten abrir a consideración un amplio abanico de factores que influyen en la cinética de hidratación del grano de arroz y que, de alguna manera, plantean la posibilidad de introducir mejoras en la etapa de hidratación del proceso hidrotérmico. Estas mejoras tendrían como objetivo reducir el tiempo de proceso y evitar posibles alteraciones del grano (fermentación, desarrollo bacteriano) causadas por los tiempos

de hidratación prolongados que suelen ocurrir durante algunos de los métodos de parbolizado usados a escala industrial.

## **EFFECTO DEL TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO EN EL ARROZ PROCESADO**

Se desarrolló un proceso hidrotérmico de arroz cáscara a escala de laboratorio y se investigó el efecto de las variables operativas en distintas propiedades del material procesado. Para tal fin se desarrolló un método de hidrotratamiento y se investigó el efecto de este proceso en los siguientes parámetros: rendimiento de molienda y de grano entero, grado de gelatinización y temperatura de pico.

De los ensayos realizados a escala de laboratorio y en base a un diseño factorial de tres factores (temperatura, tiempo de proceso y atemperado) se pudieron obtener rendimientos de molienda de arroz cáscara significativamente más altos que en el caso de las muestras control.

El proceso hidrotérmico propuesto permitió alcanzar niveles de gelatinización cercanos al 40%. Dicho tratamiento brinda la posibilidad de obtener altos rendimientos de molienda sin la necesidad de alcanzar un grado de gelatinización elevado, lo cual trae aparejado un beneficio económico. Desde este punto de vista, el producto obtenido con una gelatinización parcial o moderada del grano, puede considerarse como un producto alternativo al que resulta del parbolizado tradicional donde el nivel de gelatinización alcanzado es aproximadamente 100%.

## **ESTUDIO DE LA TEXTURA DE ARROZ PROCESADO COCIDO**

Se evaluó el efecto del tratamiento hidrotérmico y de la etapa de cocción sobre distintas propiedades texturales de grano de arroz cocido.

Un proceso más severo expresado a través del mayor grado de gelatinización alcanzado mostró valores menores de dureza, cohesividad, gomosidad y masticabilidad a casi todos los tiempos de cocción estudiados.

Al evaluar el efecto del tiempo de cocción del arroz pulido sobre los distintos atributos analizados, diferencias significativas fueron encontradas en los parámetros masticabilidad, elasticidad, dureza y gomosidad. Asimismo, estos dos últimos parámetros mostraron, en el rango experimental analizado, un comportamiento lineal en función del tiempo de cocción para los dos grados de gelatinización alcanzados.

El marcado efecto de las condiciones de hidropcesado y cocción sobre algunos de los atributos de textura estudiados permite concluir que es posible obtener arroz cocido listo para consumir de diferentes características texturales, controlando tanto el proceso hidrotérmico como la etapa de cocción propiamente dicha.

## CARACTERIZACIÓN DEL ARROZ PROCESADO

Se procesó una muestra de arroz cáscara por un método de parbolizado no convencional, utilizando como condiciones operativas las establecidas como óptimas a partir del análisis de superficies de respuesta realizado en el **Capítulo IV**.

Se obtuvo un producto con una gelatinización parcial del almidón contenido en el grano, alcanzándose niveles del orden del 37%.

La mejora observada en los rendimientos muestra un producto más firme y resistente a la molienda que la muestra control.

El índice de translucidez evaluado como método de estimación del nivel de gelatinización alcanzado no parece ser apto para la variedad de arroz estudiada.

Los diagramas de Difracción de Rayos X permitieron mostrar una pérdida de cristalinidad del grano de arroz procesado con respecto al control. Con el nivel de gelatinización alcanzado no parece observarse nítidamente la aparición de un patrón cristalino de tipo V característico, según bibliografía, de la formación del complejo lípido-amilosa.

Tanto el contenido de calcio y fósforo como el de vitaminas del grupo B se vieron incrementados en la muestra procesada. Los importantes aumentos

observados ponen en evidencia la significancia de un procesamiento hidrotérmico menos severo que el parbolizado comercial, en los niveles de fortificación alcanzados.

El grano de arroz procesado cocido mostró distintos atributos de textura con niveles intermedios a los obtenidos para la muestra sin tratar y el parbolizado comercial, obteniéndose así un producto de características propias y distintivas.

Es importante destacar que como resultado del profundo estudio llevado a cabo en este trabajo, es posible disponer de una tecnología alternativa para la elaboración de arroz cáscara que permita obtener un grano elaborado con características diferentes a las actualmente existentes en el mercado.

# VIII

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- **Adhikaritanayake, T.B.; Noomhorm, A.** (1998). Effect of continuous steaming on parboiled rice quality. *Journal of Food Engineering*, **36**, 135-143.
- **Ahromrit, A.; Ledward, D.; Niranjan, K.** (2006). High Pressure induced water uptake characteristics of Thai glutinous rice. *Journal of Food Engineering*, **72**, 225-233.
- **AOAC** (2000). **Official Methods of Analysis**, Association of Official Analytical Chemists.
- **Arai, K.; Rao, S.N.; Desikachar, H.S.** (1975). Studies of the effect of parboiling on Japonica and Indica rice. *Japanese Journal of Tropical Agriculture*, **19**, 7-14.
- **ASTM** (2000). Standard Test Methods for Calcium and Magnesium in water.

- **Bakshi, A.S.; Singh R.P.** (1980). Kinetics of water diffusion and starch gelatinization during rice parboiling. *Journal of food Engineering*, **45**, 1387-1392.
- **Bandopadhyay, S.; Roy, N.** (1980). Desorption characteristics of hot soaked parboiled paddy. *Journal of Food Technology*, **15**, 329-333.
- **Bhattacharya, S.** (1996). Kinetics on colour changes in rice due to parboiling. *Journal of Food Engineering*, **29**, 99-106.
- **Becker H.A.** (1960). On the absorption of liquid water by the wheat kernel. *Cereal Chemistry*, **37**, 309-323.
- **Bechtel, D.B.; Pomeranz, Y.** (1977). Ultrastructure of the mature ungerminated rice (*Oryza sativa*) caryopsis. The caryopsis coat and aleurone cells. *American Journal of Botany*, **64**, 966-973.
- **Bello, M.; Baeza, R.; Tolaba, M.** (2006). Quality characteristics of milled and cooked rice affected by hydrothermal treatment. *Journal of Food Engineering*, **72**, 124-133.
- **Bett-Garber, K.; Champagne, E.; Ingram, D.; Mc Clung, A.** (2007). Influence of water-to-rice ratio on cooked rice flavor and texture. *Cereal Chemistry*, **84(6)**, 614-619.
- **Biliaderis, C.; Tonogai, J.; Perez, C.; Juliano, B.** (1993). Thermophysical properties of milled rice starch as influenced by variety and parboiling method. *Cereal Chemistry*, **70(5)**, 512-516.
- **Biswas, D.; Ghose, T.** (1973). Hydration of Indian paddy–Part II. *Transactions of Indian Institute of Chemical Engineers*, **15(1)**, 43-47.

- **Box, G.; Hunter, J.** (1957). Multi-factor experimental designs for exploring response surfaces, *Ann Math. Statist*, **28**, 195-241.
- **CAA** (2009). Código Alimentario Argentino. <http://www.anmat.gov.ar>
- **Cabrera, E.; Pineda, J.; Durán de Bauza, C.; Segurajauregeni, J.; Vernon, E.** (1984). Kinetics of water diffusion and starch gelatinization during corn nixtamalization. En B. Mc Kenna (Ed.), *Engineering and food. Engineering Science in the food industry* (Vol. 1, pp. 117-125). London, UK: Elsevier.
- **Calzetta Resio, A.N.; Aguerre, R.; Suárez, C.** (2005). Analysis of simultaneous water absorption and water-starch reaction during soaking of amaranth grain. *Journal of food Engineering*, **68**, 265-270.
- **Carvalho, J.; Amato, G.; Mazzari, M.; Germani, R.** (1992). Retenção de vitaminas B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> em arroz parboilizado processado em autoclave e em estufa no Brasil. *Lav. Arrozeira*, **45**, 403, 12-14.
- **Champagne, E.; Lyon, B.; Min, B.; Vinyard, B.; Bett-Garber, K.; Barton II, F.; Webb, B.; Mc Clung, A.; Moldenhauer, K.; Linscombe, S.; Mc Kenzie, K.; Kohlwey, D.** (1998). Effects of postharvest processing on texture profile analysis of cooked rice. *Cereal Chemistry*, **75**(2), 181-186.
- **Champagne E.; Wood, D.; Juliano, B.; Bechtel, D.** (2004). In E.T. Champagne (3<sup>rd</sup> Ed). The rice grain and its gross composition. En **Rice: Chemistry and Technology** (pp 77-107). Minnesota: AACC.
- **Chiang, P.; Yeh, A.** (2002). Effect of soaking on Wet-milling of rice. *Journal of Cereal Science*, **35**, 85-94.

- **Cho, E.; Pyun, Y.; Kim, S.** (1980). Kinetic studies on hydration and cooking of rice. *Korean Journal of food Science and Technology*, **12**, 285-291.
- **Chrastil, J.** (1992). Correlation between physicochemical and functional properties of rice. *J. Agric. Food Chem*, **40**, 1683-1686.
- **Cnossen, A.; Siebenmorgen, T.** (2000). The glass transition temperature concept in rice drying and tempering: effect on milling quality. *Transactions of the ASAE*, **43**, 1661-1667.
- **CODEX STAN 198-1995, Norma del CODEX para el arroz.**
- **Crank, J.** (1975). The mathematics of diffusion (2nd Ed.). London: Oxford University Press.
- **Danckwerts, P.** (1950). Absorption by simultaneous diffusion and chemical reaction. *Transactions of Faraday Society*, **47**, 300-307.
- **Derycke, V.; Vandeputte, G.; Vermeylen, R.; De Man, W.; Goderis, B.; Koch, M.; Delcour, J.** (2005). Starch gelatinization and amylose-lipid interactions during rice parboiling investigated by temperature resolved wide angle X-ray scattering and differential scanning calorimetry. *Journal of Cereal Science*, **42**, 334-343.
- **Desikachar, S.; Raghavedra Rao; Ananthachar, T.** (1965). Effect of degree of milling on water absorption of rice during cooking. *Journal of Food Science and Technology*, **2**, 110-112.
- **Dugmanics, I.; Parti, M.** (1990). Diffusion coefficient for corn drying. *Transactions of the ASAE*, **33**, 1652-1656.
- **Elbert, G.; Tolaba, M.; Suárez, C.** (2001). Model application: hydration and gelatinization during rice parboiling. *Drying Technology*, **19**, 571-581.

- **Engels, C.; Hendrickx, M.; De Samblanx, S.; De Gryze, I.; Tobback, P.** (1986). Modelling water diffusion during long-grain rice soaking. *Journal of Food Engineering*, **5**, 55-73.
- **Falabella, M.; Viollaz, P.; Suárez, C.** (1995). A study on the hydration rates of three rough rice hybrids. *I° Congreso Iberoamericano de Ingeniería de alimentos*, UNICAMP, San Pablo, Brasil, 5-9 noviembre 1995.
- **Fan, L.; Chen, H.; Schellenberger, J.; Chuny, D.** (1965). Comparison of the rates of absorption of water by corn kernels with and without dissolved sulfur dioxide. *Cereal Chemistry*, **42**, 385-397.
- **Fiske, C.H.; Subarow, Y.** (1925). The colorimetric determination of phosphorus, *J. Biol. Chem.*, **66**, 375-400.
- **Gujral, H.; Kumar, V.** (2003). Effect of accelerated aging on the physicochemical and textural properties of brown and milled rice, *Journal of Food Engineering*, **59**, 117-121.
- **Gunasekaran, S.** (1992). Effects of high-pressure application on subsequent atmospheric soaking of corn. *Journal of Food Process Engineering*, **15**, 159-167.
- **Hamrouni, B.; Dhahbi, M.** (2001). Analytical aspects of silica in saline waters – application to desalination of brackish waters. *Desalination*, **136**, 225-232.
- **Haros, M., Suárez, 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(5)**, 783-787.

- **Heinemann, R.; Fagundes, P.; Pinto, E.; Penteado, M.; Lanfer-Marquez, U.** (2005). Comparative study of nutrient composition of commercial brown parboiled and milled rice from Brazil. *Journal of Food Composition and Analysis*, **18**, 287-296.
- **Hoseney, R.** (1994). *Principles of Cereal Science and Technology* (2<sup>nd</sup> Ed.). St Paul, MN: AACC, 40-45.
- **Hsu, K.; Kim, C.; Wilson, L.** (1983). Factors affecting water uptake of soybeans during soaking. *Cereal Chemistry*, **60**(3), 208-211.
- **Huang, R.; Chang, W.; Chang, Y.; Lii, C.** (1994). Phase transitions of rice starch and flour gels. *Cereal Chemistry*, **71**(2), 202-207.
- **Hutchings, J.; Gordon, C.** (1981). Translucency specification and its application to a model food system. In M. Ritcher (Ed.), **Proceedings of the Fourth Congress of the International Color Association**, vol. 1, Berlín, Alemania.
- **IRRI**, galería de fotos, 2009. <http://www.irri.org>.
- **Isaacs, W.; Gaudy, A.** (1968). A method for determining constants of first order reactions from experimental data. *Biotechnology Bioengineering*, **10**, 69-73.
- **Juliano, B.** (1982). An International survey of methods used for evaluation of the cooking and eating qualities of milled rice. *International Rice Research Institute Paper Series*, number 77, Manila, Philippines.
- **Juliano, B.; Pérez, C.** (1986). Kinetics studies on cooking of tropical milled rice. *Food Chemistry*, **20**, 97-105.

- **Kaddus Miah, M.A.; Haque, A; Douglass, M.P.; Clarke, B.** (2002 a). Parboiling of rice. Part I: Effect of hot soaking time on quality of milled rice. *International Journal of Food Science and Technology*, **37**, 527-537.
- **Kaddus Miah, M.A.; Haque, A; Douglass, M.P.; Clarke, B.** (2002 b). Parboiling of rice. Part II: Effect of hot soaking time on the degree of starch gelatinization. *International Journal of Food Science and Technology*, **37**, 539-545.
- **Kalapathy, U.; Proctor, A.; Shultz, J.** (2002). An improved method for production of silica from rice hull ash. *Bioresource Technology*, **85**, 285-289.
- **Kar, N.; Jain, R.; Srivastav, P.** (1999). Parboiling of dehusked rice. *Journal of Food Engineering*, **39**, 17-22.
- **Kashaninejad, M.; Maghsoudlou, Y.; Rafiee, S.; Khomeiri, M.** (2007). Study of hydration kinetics and density changes of rice (Tarom Mahali) during hydrothermal processing. *Journal of Food Engineering*, **79**, 1383-1390.
- **Kato, H.; Ohta, H.; Tsugita, T.; Hosaka, Y.** (1983), Effect of parboiling on texture and flavor components of cooked rice. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, **31**, 818-823.
- **Kaur, K.; Singh, N.** (2000). Amylose-lipid complex formation during cooking of rice flour. *Food chemistry*, **71**, 511-517.
- **Kondo, K.; Mitsuda, H.; Iwai, K.** (1951). Studies on the enrichment of white rice. *Bitamin*, **4**, 203-204.

- **Lai, H.M.** (2001). Effects of hydrothermal treatment on the physicochemical properties of pregelatinized rice flour. *Food Chemistry*, **72**, 455-463.
- **Lamberts, L.; De Bie, E.; Derycke, V.; Veraverbeke, W.; De Man, W.; Delcour, J.** (2006). Effect of processing conditions on color change of brown and milled parboiled rice. *Cereal chemistry*, **83(1)**, 80-85.
- **Lan, Y.; Kunze, O.** (1996). Relative humidity effects on the development of fissures. *Cereal Chemistry*, **73**, 222-224.
- **Lebiedzinska, A.; Szefer, P.** (2006). Vitamins B in grain and cereal-grain food, soy-products and seeds. *Food Chemistry*, **95**, 116-122.
- **Levenspiel, O.** (1972). Chemical reaction engineering (2<sup>nd</sup> Ed.). New York, NY: John Wiley & Sons.
- **Lin, S.H.** (1993). Water uptake and gelatinization of white rice. *LWT*, **26**, 276-278.
- **Lomauro, C.; Bakshi, A.; Labuza, T.** (1985). Evaluation of food moisture sorption isotherm equation. Part I: Fruit. *LWT*, **18**, 111-117.
- **Luh, B.; Mickus, R.** (1980). In B.S. Luh (Ed.). Parboiled rice in Rice: production and utilization, 501-542. Connecticut; AVI.
- **Lund, D.** (1987). Influence of time, temperature, moisture, ingredients and processing conditions on Starch gelatinization. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **20**, 249-252.
- **Lund, D.; Wirakartakusumah, M.** (1984). A model for starch gelatinization phenomena. En B. Mc Kenna (Ed.), *Engineering and food. Engineering Science in the food industry*, **1**, 425-431. London, UK: Elsevier.

- **Manful, J.T.; Grimm, C.C.; Gayin, J.; Coker, R.D.** (2008). Effect of variable parboiling on cristallinity of rice samples. *Cereal Chemistry*, **85** (1), 92-95.
- **Marshall, W.E.; Wadsworth, J.I.; Verma, L.R.; Velupillai, L.** (1993). Determining the degree of gelatinization in parboiled rice: Comparison of a Subjective and an Objective Method. *Cereal Chemistry*, **70** (2), 226-230.
- **Maskan, M.** (2001). Effect of maturation and processing on water uptake characteristics of wheat. *Journal of food Engineering*, **47**, 51-57.
- **Meullenet, J.; Marks, B.; Griffin, V.; Daniels, M.** (1999). Effects of rough rice drying and storage conditions on sensory profiles of cooked rice. *Cereal Chemistry*, **76** (4), 483-486.
- **Meullenet, J.; Marks, B.; Hankins, J.; Griffin, V.; Daniels, M.** (2000). Sensory quality of cooked long-grain rice as affected by rough rice moisture content, storage temperature and storage duration. *Cereal Chemistry*, **77** (2), 259-263.
- **Mohapatra, D.; Bal, S.** (2006). Cooking quality and instrumental textural attributes of cooked rice foe different milling fractions. *Journal of Food Engineering*, **73**, 253-259.
- **Moldenhauer, K.; Gibbons, J.; Mc Kenzie, K.** (2004). In E.T. Champagne (3<sup>rd</sup> Ed), Starch. En **Rice: Chemistry and Technology** (pp 49-75). Minnesota: AACC.
- **Morrison, W.R.; Laignelet, B.** (1983). An improved colorimetric procedure for determining apparent and total amylase in cereal and other starches. *Journal of Cereal Science*, **1**, 19-35.

- **Muramatsu, Y.; Tagawa, A.; Sakaguchi, E.; Kasai, T.** (2006). Water absorption characteristics and volume changes of milled and brown rice during soaking. *Cereal Chemistry*, **83**(6), 624-631.
- **Muthukumarappan, K.; Gunasekaran, S.** (1992). Above-atmospheric hydration of corn. *Transactions of the ASAE*, **35**(6), 1885-1889.
- **Ojeda, C.; Tolaba, M.; Suarez, C.** (2000). Modeling starch gelatinization kinetics of milled rice flour. *Cereal Chemistry*, **77**, 145-147.
- **Ong, M.H.; Blanshard, M.V.** (1995). The significance of starch polymorphism in commercially produced parboiled rice. *Starch*, **47**, 7-13.
- **Ozawa, T.** (1970). Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis*, **28**, 301-24.
- **Patindol, J.; Newton, J.; Wang, Y.J.** (2008). Functional properties as affected by Laboratory-Scale Parboiling of rough rice and Brown rice. *Journal of Food Science*, **73**, **8**, 370-377.
- **Pillaiyar, P.; Mohandoss, R.** (1981). Cooking qualities of parboiled rices produced at low and high temperatures. *Journal of Science Food Agricultural*, **32**, 475-480.
- **Priestley, R.J.** (1976). Studies on parboiled rice. I. Comparison of the characteristics of raw and parboiled rice. *Food Chemistry*, **1**:5-14.
- **Ramaswamy, R.; Balasubramaniam, V.; Sastry, S.** (2005). Effect of high pressure and irradiation treatments on hydration characteristics of navy beans. *International Journal of Food Engineering*, **Vol. 1, Iss.4, Art. 3**.

- **Rao, S.; Juliano, B.** (1970). Effect of parboiling on some physicochemical properties of rice. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, **18**, 289-294.
- **Ratnayake, W.S.; Jackson, D.S.** (2007). A new insight into the gelatinization process of native starch. *Carbohydrate Polymers*, **67**, 511-529.
- **Reddy, B.; Chakraverty, A.** (2004). Physical properties of raw and parboiled paddy. *Biosystems Engineering*, **88(4)**, 461-466.
- **Roy, P.; Ijiri, T.; Okadome, H.; Nei, D.; Orikasa, T.; Nakamura, N.; Shiina, T.** (2008). Effect of processing conditions on overall energy consumption and quality of rice (*Oryza sativa L.*). *Journal of Food Engineering*, **89(3)**, 343-348.
- **SAGPyA**, Dirección de Agricultura, 2009, Informe de producción de arroz del año 2006. <http://www.minagri.gob.ar>.
- **Sayar, S.; Turhan, M.; Gunasekaran, S.** (2001). Analysis of chickpea soaking by simultaneous water transfer and water-starch reaction. *Journal of Food Engineering*, **50**, 91-98.
- **Sayar, S.; Turhan, M.; Köksel, H.** (2003). Application of unreacted-core model to in situ gelatinization of chickpea starch. *Journal of Food Engineering*, **60**, 349-356.
- **Schule** (2001). **Rice Parboiling System**. F.H. Schule Muhlenbau GMBH. Reinbek, Germany.

- **Sims, A.; Shoemaker, D.** (1993). Simultaneous liquid chromatographic determination of thiamine and riboflavin in selected foods. *J. AOAC*, **76** (5), 1156-1160.
- **Singh, B.** (1989). Model for absorption of liquid water by grains. *Transactions of the ASAE*, **32**, 2067-2072.
- **Singh, S.; Singh, N.; Du, L.; Eckhoff, S.** (1997). Effect of sodium hydroxide, calcium hydroxide, and potassium hydroxide on debranning of corn. *Cereal Chemistry*, **74**(3), 254-257.
- **Sridhar, B.; Manohar, B.** (2003). Hydration kinetics and energy analysis of parboiling Indica paddy. *Biosystems Engineering*, **85**(2), 173-183.
- **Steffe, J.; Singh, R.** (1982). Diffusion coefficients for predicting rice drying behavior. *Journal of Agricultural and Engineering Research*, **27**, 489-493.
- **Steinke, J.D.; Johnson, L.A.** (1991). Steeping maize in presence of multiple enzymes. I. Static batchwise steeping. *Cereal Chemistry*, **68**, 7-12.
- **Suzuki, K.; Kubata, K.; Omichi, M.; Hosaka, H.** (1976). Kinetic studies on cooking of rice. *Journal of Food Science*, **41**, 1180-1183.
- **SMWW** (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.
- **Thakur A.K.; Gupta A.K.** (2006). Water absorption characteristics of paddy, brown rice and husk during soaking. *Journal of food Engineering*, **75**, 252-257.
- **Tuley, L.** (1992). The rice revolution. *Food Review*, **19**(5), 13-14.

- **Turhan, M; Gunasekaran, S.** (2002). Kinetics of in situ and in vitro gelatinization of hard and soft wheat starches during cooking in water. *Journal of Food Engineering*, **52**, 1-7.
- **Turhan, M.; Sagol, S.** (2004). Abrupt changes in the rates of processes occurring during hydrothermal treatment of whole starchy foods around the gelatinization temperature—A review of the literature. *Journal of food Engineering*, **62**, 365-371.
- **Velupillai, L.** (1994). In Marcel Dekker eds., Parboiling rice with microwave energy. En: **Rice Science and Technology**, 263, Marshall and Wardsworth, New York.
- **Vellupillai, L.; Verma, L.** (1982). Parboiled rice quality as affected by the level and distribution of moisture after the soaking process. *Transactions of the ASAE*, **25**, 1450-1456.
- **Weinecke, L.; Brekke, O.; Griffin, E.** (1963). Vacuum-tempering corn for dry milling. *Cereal Chemistry*, **40**, 187-191.
- **Yadav, B.; Jindal, V.** (2007). Water uptake and solid loss during cooking of milled rice (*Oryza sativa L.*) in relation to its physicochemical properties. *Journal of food Engineering*, **80**, 46-54.
- **Yeh, A.; Li, J.** (1996). Kinetics of phase transition of native, cross-linked and hydroxypropylated rice starches. *Starch*, **48**, 17-21.
- **Zobel, H.F.** (1992). Starch granules structure. En **Developments in carbohydrate chemistry**, pp 1-36. Ed: Alexander, R.J. y Zobel, H. AACC, St. Paul, MN.