

10561  
3



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
COORDINACION GENERAL DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO**

**“ANALISIS DE LA DIFUSION DE VAPOR DE AGUA Y  
PROPIEDADES DE SORCION DE HARINA DE  
AMARANTO (*A. Cruentus*)”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRA EN FISICOQUIMICA  
(METODOS Y METROLOGIA)**

P R E S E N T A ,

**I.A. MARTA ELVIA ROSAS MENDOZA**

ASESOR: M. EN C. MA. DE LA LUZ ZAMBRANO ZARAGOZA

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

2003

A



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**PAGINACION  
DISCONTINUA**

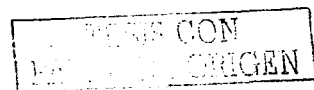
**Dios, gracias por darme y permitirme dar vida.**

**A Mario por su amor y apoyo incondicional, pero sobretodo por su tolerancia en mis momentos más difíciles. Te amo.**

**A mis hijas, Valeria y Paulina, por que ellas llevaron quizá la peor parte durante el tiempo dedicado a este trabajo. Gracias por permitirme robarles su tiempo sin reclamos, y por la maravillosa experiencia de ser madre. Las amo con todo mi corazón.**

**Con todo mi amor a mis padres, Eduardo y Elvia, por que su mejor herencia a sido mi educación y su valiosísimo ejemplo. Gracias por estar siempre a mi lado.**

**A mis hermanos, Ana Laura, Guayo y Mary, por que a pesar de todos los pesares permanecemos unidos con gran amor y respeto.**



## **AGRADECIMIENTOS**

A la UNAM, especialmente a la F.E.S. Cuautitlán, por la oportunidad de formarme como profesionista y ser humano.

Al Dr. Arjona y Rosalía Meléndez, por que han sido pilares en mi formación profesional además de haberme siempre guiado con cariño y amistad. Gracias de verdad.

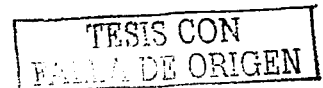
Al Ing. Jaime Flores Minutti y a la profesora Norma Casas, por que además de haber intervenido en mi formación como Ingeniero, siempre he contado con su sabio consejo, ejemplo y sobretodo amistad. Gracias.

A mis profesores y compañeros de trabajo, Alfredo Álvarez, Fernando Beristain, Paty Muñoz, Laura Cortazar, Elsa Gutiérrez y Rosy Cortéz, por las experiencias compartidas y por todo lo que me han dado en estos años siempre con respeto y amistad. Mil gracias.

A todos aquellos que en su momento han sido mis alumnos, por lo que de ellos he aprendido y por el compromiso de superación docente que por ellos he adquirido. Gracias.

Desde luego, a Ma. de la Luz Zambrano Z., por su paciencia y apoyo en la realización de este trabajo, pero sobretodo por su amistad. De corazón, gracias.

A los demás integrantes del jurado, Dr. René Miranda R., Dr. Alberto Tecante C. y a la Dra. Ma. Elena Vargas U., por su valiosa colaboración para culminar este trabajo. Gracias.



## ÍNDICE

	Pag.
<b>RESUMEN</b>	i
<b>ABSTRACT</b>	ii
<b>INTRODUCCIÓN</b>	iii
<i>Capítulo I – ANTECEDENTES</i>	
<b>1 – EL ALMIDÓN Y SUS CARACTERÍSTICAS</b>	1
1.1 – Efectos de la humedad	6
1.1.1 – Actividad de agua e isotermas de sorción	7
1.1.2 – Termodinámica de la sorción de vapor de agua	12
1.1.3 – Difusión el vapor de agua	15
1.2 – Efectos de la temperatura	20
1.2.1 – Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	21
1.3 – Almidón de Amaranto	23
<i>Capítulo II – METODOLOGÍA</i>	
<b>2 – DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	27
2.1 – Caracterización de la materia prima	29
2.1.1 – Análisis granulométrico	29
2.1.2 – Análisis químico proximal (AQP)	30
2.2 – Acondicionamiento de la muestra	30
2.3 – Obtención de isotermas de adsorción	31
2.3.1 – Determinación del valor de monocapa	33
2.3.2 – Cálculos termodinámicos de la adsorción de agua	34
2.4 – Determinación del coeficiente de difusión promedio	34
2.4.1 - Construcción de celdas de difusión para el método del desecante	35
2.4.1.1 - Construcción de cajas receptoras de muestras	36
2.4.2 - Procedimiento del método del desecante.	36
2.4.3 – Obtención del coeficiente de difusión	38
2.5 - Cálculo de la transmisión del vapor de agua (W V T)	40

2.6 - Pruebas calorimétricas	41
<b>Capítulo III – RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
<b>3 – ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>	<b>44</b>
3.1 - Caracterización de la materia prima	44
3.1.1 – Análisis granulométrico	44
3.1.2 – Análisis químico proximal del harina de amaranto	45
3.2 – Acondicionamiento de la muestra	46
3.3 – Isotermas de adsorción	46
3.3.1 – Valor de monocapa	47
3.3.2 – Termodinámica de la adsorción	49
3.4 - Coeficiente de difusión	52
3.5 – Transmisión de vapor de agua	56
3.6 – Análisis por calorimetría (MTDSC)	57
<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>70</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>73</b>

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Pag.
1	Estimación de parámetros para la ecuación de GAB en almidón de amaranto	24
2	Influencia del agua en la temperatura de gelatinización del almidón de amaranto	25
3	Técnicas para el AQP de harina de amaranto	30
4	Actividades de agua a diferentes temperaturas de soluciones de sales saturadas	32
5	Método utilizado en las pruebas por MTDSC en harina de amaranto	42
6	AQP de harina de amaranto	45
7	Constantes de las ecuaciones que describen las isothermas de adsorción de harina de amaranto	47
8	Calores isostéricos de adsorción para harina de amaranto	49
9	Energía de enlace ( $H_B$ ) característica para las fracciones de agua ligada en harina de amaranto	50
10	Entalpía y entropía de sorción para harina de amaranto	51
11	Coefficientes de difusión ( $D$ ) de vapor de agua para gel de sílice ( $m^2/s$ )	52
12	Coefficientes de difusión promedio ( $\bar{D}$ ) de vapor de agua para harina de amaranto ( $m^2/s$ )	54
13	Energía de activación ( $kJ/kmol K$ ) para la difusión del vapor de agua en harina de amaranto	55
14	Valores del WVTR ( $g/m^2 \cdot h$ ) y permeabilidad ( $g/m \cdot h \cdot Pa$ ) para harina de amaranto y gel de sílice	56
15	Resultados del análisis por MTDSC para harina de amaranto (adicionada con 15 $\mu L$ de agua cada muestra)	58
16	Resultados del análisis por MTDSC para harina de amaranto acondicionada (sin adición de agua)	61
17	Resultados del análisis por MTDSC para harina de amaranto acondicionada (adicionada con 15 $\mu L$ de agua cada muestra)	66



## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.		Pag.
1	Diagrama esquemático de un gránulo de almidón: a) Anillos concéntricos que forman un gránulo simple, conteniendo cada uno pilas de lamelas cristalinas y amorfas; b) lamela cristalina y amorfa; c) cadenas de amilopectina acomodada en una estructura de grupo (Oates, 1997)	2
2	Designación de patrones por difracción de rayos X para almidón	3
3	Modelo de un cristal de almidón, mostrando las diferentes fracciones estructurales: (a) hélice de amilopectina, (b) amilosa libre, (c) lípido libre, (d) hélice de V-amilosa, (d) amilosa híbrida/hélice de amilopectina	4
4	Relación entre estructura y propiedades del almidón en sistemas alimenticios	5
5	Celda de equilibrio proximal	11
6	Cálculo del calor de adsorción y del calor total de vaporización	13
7	Cinética de sorción	19
8	Curva típica para almidón: a) DSC: E1 y E2 son transiciones endotérmicas, reflejan la desorganización de los cristales de almidón; la endoterma E3 a mayor temperatura, se atribuye a la disociación del complejo lípido-almidón., b) DTA	22
9	Estado físico de los materiales	26
10	Cuadro Metodológico	28
11	Diagrama dimensional de la celda de equilibrio proximal utilizado para determinar la $a_w$ , constituida por (A) recipiente con solución de referencia, (B) soporte para muestras, (C) Tapa roscada y cierre para evitar pérdidas de vapor de agua	31
12	Diagrama de la caja incubadora con termostato y ventilador	32
13	Diagrama de la celda de difusión (unidades en cm). Los valores A y B corresponden a la posición del soporte y de la sal saturada, respectivamente	35
14	Caja receptora de muestra para harina de amaranto	36
15	Caja receptora para gel de sílice	36

16	Acoplamiento de las cajas receptoras	37
17	Colocación de las cajas receptoras en la celda de difusión	37
18	Esquema representativo del sistema de adsorción	38
19	Termograma de DSC para la temperatura de fusión de almidones en exceso de agua	43
20	Distribución fraccionaria promedio del harina de amaranto	45
21	Isotermas de adsorción promedio para harina de amaranto a diferentes temperaturas	46
22	Relación entre el calor de sorción y el contenido de humedad para harina de amaranto	49
23	Variación de la energía de enlace del agua y del contenido de humedad con respecto a la actividad de agua en harina de amaranto	50
24	Cinética de adsorción para el gel de sílice	24
25	Relajaciones entálpicas por debajo de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) que se pueden observar como pequeñas endotermas en la señal del flujo no reversible (muestra 3)	59
26	Relación de la $T_g$ con la actividad acuosa bajo el efecto antiplastificante del agua a 25° C	60
27	Termograma para harina de amaranto almacenada a 5 °C por 2 semanas y a diferentes actividades acuosas (muestras 4, 5 y 6)	62
28	Influencia de la actividad acuosa en el flujo de calor para harina acondicionada por 2 semanas a 5 °C	62
29	Termograma para harina de amaranto acondicionada a 35 °C por diferentes tiempos: a) $a_w = 0.43$ (muestras 8, 9 y 10), b) $a_w = 0.75$ (muestras 11, 12 y 13)	64
30	Influencia del tiempo de almacenamiento en el flujo de calor para harina acondicionada a 35° C con $a_w$ de 0.32	65
31	Termograma para harina de amaranto adicionada con 15 $\mu$ L de agua y almacenada a 35 °C por diferentes tiempos: a) $a_w = 0.4$ (muestra 17, 18 y 19), b) $a_w = 0.75$ (muestra 20 y 21)	67

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

- 32 Termograma de la muestra 14 (harina acondicionada a 5 °C por 2 semanas). Descomposición del flujo total de calor en sus señales reversible, no reversible y  $C_p$  complejo 68
- 33 Termograma de la muestra 15 (harina acondicionada  $a_w = 0.728$  por 2 semanas). Muestra la exoterma de recristalización en el flujo de calor no reversible 69

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## RESUMEN

Para la mayoría de los alimentos que contienen almidón, las propiedades físicas y funcionales pueden definirse por sus características moleculares, sus interacciones con otros componentes y las modificaciones causadas por las condiciones ambientales (humedad, temperatura, etc.) durante su procesamiento y almacenamiento. También, la fuerte interacción entre el agua y los alimentos secos, y en particular entre el agua y los polímeros componentes que son de naturaleza altamente polar, son de gran utilidad para el procesamiento y conservación de los productos.

Es por esto que en el presente trabajo se realizó el análisis de algunas características del harina de amaranto como base para poder extender su uso (por ejemplo, en la industria de la panificación en combinación con otros cereales, en la elaboración de tortillas, etc.) así como su vida útil.

Considerando que el almidón de amaranto usado en este trabajo se encontraba pregelatinizado, dado el tratamiento de humedad-temperatura al que son sometidos los granos en el proceso de obtención del harina, se analizaron las características de adsorción por un método isopiéstico en microambientes, obteniendo que la cantidad de agua sorbida está altamente influenciada por la temperatura; además se encontró un intervalo de "antiplastificación mecánica" por debajo del 7.5% en contenido de humedad adsorbida, lo que determina sus características de difusión en una  $a_w \leq 0.75$ .

Esta antiplastificación por el agua, debe entenderse como una disminución en la movilidad molecular por efecto de las interacciones del agua con los componentes del harina, en un intervalo en el que el contenido de humedad no es el suficiente para llegar a plastificarla (separar los segmentos de cadena que permiten el deslizamiento entre sí) y en el que permanece en un estado amorfo muy viscoso, de muy baja entropía.

También en el análisis del coeficiente de difusión, realizado por el método del desecante, se encontró que éste disminuye en el intervalo crítico de humedad en las temperaturas intermedia y alta de experimentación (25 ° y 35 °C), debido a las interacciones del almidón con los otros componentes del harina, principalmente proteínas y lípidos.

En un análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido con Modulación de Temperatura (MTDSC), se observó que las temperaturas de gelatinización del amaranto son mayores que para otros almidones reportados en la literatura (como maíz y arroz), principalmente por la diferencia en el tamaño del gránulo, además de que se tienen interacciones entre los componentes del harina que no permiten que el material funda, sino hasta que se haya acomodado el agua en la estructura de la harina una vez vencido el efecto antiplastificante del agua.

## ABSTRACT

For many of the foods containing starch, physical and functional properties can be defined by their molecular characteristics, their interactions with other components and the change due to the environmental conditions (as moisture and temperature) during their processing and storage. Also, the strong interaction among water and dried foods and particularly among water and polymers, compounds with highly polar nature, are greatly useful for processing and preservation of products.

This is why in this work, the analysis of some characteristics of amaranth flour was performed as a basis to extend its use (for example in the bread industry, combined with other cereals, in tortillas manufacturing) and shelf life.

Considering that amaranth starch in the flour used in this work was pregelatinized – because of the water-temperature treatment involved to process flour- sorption characteristics were analyzed by an isopiestic method, obtaining that the amount of sorbed water is highly influenced by temperature. Also, it was found a range of “mechanical antiplasticization” under 7.5% sorbed water content, which determines its diffusional characteristics at an  $a_w \leq 0.75$ .

This antiplasticization by water must be understood as a molecular mobility decreasing as an effect of water interactions with flour components in a range where the water content is not enough for plastify it (to separate segments of the chain to allow slide among them) and where it stays in an amorphous, very viscous state, with a very low entropy.

Also, in the diffusion coefficient analysis, done by the desecant method, it was found that this coefficient decreases in the critical water content range, at medium and high experimental temperatures (25° C and 35° C) because of the starch interactions with other flour components mainly proteins and lipids.

In a Modulated Temperature Diferential Scaning Calorimetry (MTDSC) analysis were observed higher gelatinization temperatures that in other starches reported in the literature (like maize and rice) mainly because of the differences in grain size, and also because of interactions among starch components which avoid material melting, just until water has been accommodated in to the flour structure once the antiplasticizing water effect has been overcome.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## INTRODUCCIÓN

La composición y propiedades del almidón varían según la fuente de la que se deriven y de las modificaciones físicas o químicas a las que se les somete para impartir cierta funcionalidad. Por lo tanto, es esencial determinar los cambios fisicoquímicos y estructurales que sufre el almidón durante su procesamiento térmico y almacenamiento (Biliaderis, 1991)

El transporte y el estado de equilibrio de agua en los sistemas alimenticios, son procesos fisicoquímicos fundamentales en el procesamiento, almacenamiento y calidad de varios alimentos; aquellos pueden ser la difusión de agua dentro del alimento, o el intercambio de humedad entre el alimento y el ambiente. Se sabe que la concentración de agua afecta significativamente al coeficiente de difusión, ya que depende de la estructura física del alimento, que también afecta fuertemente las propiedades de transporte. Por ejemplo, la difusión de agua en almidones granulares hidratados, se incrementa con el decremento del contenido de humedad durante el secado; este incremento se atribuye a la contribución de la difusividad del vapor, causada por el incremento en la porosidad al final del proceso. Sin embargo, para geles de almidón se ha encontrado un decremento continuo de la difusividad conforme desciende el contenido de humedad, debido sólo a un pequeño incremento en la porosidad en las últimas etapas del secado (Maroulis y col., 1989).

Dependiendo de las condiciones de proceso, se pueden nombrar tres estados en los cuales un carbohidrato sólido puede obtenerse: cristalino, amorfo y vítreo. El estado cristalino involucra un arreglo tridimensional ordenado de moléculas en las cuales existe periodicidad y simetría, todas las moléculas son equivalentes con respecto a su energía de enlace, y el rompimiento del cristal tiene lugar en un nivel único y fijo de energía (por ejemplo de temperatura). La diferencia entre amorfo y vítreo, parece estar menos definida, pero en la mayoría de los casos ésta se refleja en el método de preparación (Peleg y Bagley, 1983).

La mayoría de los materiales alimenticios deben ser considerados como parcialmente amorfos, sistemas poliméricos metaestables parcialmente cristalinos, con agua actuando como plastificante. El primer efecto de un plastificante es incrementar la flexibilidad, ductilidad y/o distensibilidad de un polímero. Sin embargo, en muchos casos resulta un incremento en la rigidez en lugar de la flexibilidad en presencia de muy pequeñas cantidades de plastificante, lo cual se conoce como antiplastificación (Seow y cols., 1999).

Considerando el comportamiento de las transiciones de fase en materiales poliméricos parcialmente cristalinos, como el almidón, y su relación con sus propiedades físicas, existen dos transiciones características que se definen por el incremento en la movilidad de los segmentos: 1) una transición vítreo-plástico de la fase amorfa que se presenta a la temperatura conocida como de transición vítrea ( $T_g$ ), acompañada de cambios discontinuos en la capacidad calorífica y en el coeficiente de expansión térmica (transición de segundo orden, considerada como un fenómeno cinético) y 2) fusión de los cristales a una temperatura de fusión ( $T_m$ ), acompañada de cambios discontinuos en volumen y entalpía (transición de primer orden). La primera es quizá el parámetro más importante que uno necesita para saber como controlar y predecir las propiedades funcionales de un polímero (Biliaderis, 1991; Zeleznak y Hosenev, 1987).

Los alimentos de baja humedad, incluyendo a los cereales y algunos otros que también contienen almidón, con frecuencia son materiales sólidos con una estructura vítrea que puede llegar a plastificarse como resultado de un incremento en el contenido de humedad o temperatura. A temperaturas superiores de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), se afectan significativamente varias propiedades físicas, con el consecuente decremento de la viscosidad; además se produce también un incremento exponencial de la movilidad molecular, que mejora la difusión, lo cual puede causar dependencia del tiempo en la cristalización de componentes amorfos, e incremento en la velocidad de los cambios de deterioro. A temperaturas inferiores a  $T_g$ , las moléculas amorfas de los componentes alimenticios se "congelan" en una fase vítrea de alta viscosidad ( $10^{12}$  Pa.s). Tanto la plastificación térmica como la acuosa, durante el procesamiento y almacenamiento, puede causar depresión de la  $T_g$  por debajo de la temperatura ambiente. Entonces, la temperatura de transición vítrea se considera como la temperatura de arranque, o media, del intervalo de transición (Vodovotz y Chinachoti, 1996; Miller y col., 1991).

Así, surge la inquietud de estudiar las propiedades de sorción y difusión de vapor de agua, y algunas características fisicoquímicas a diferentes condiciones de humedad y temperatura, en un alimento rico en almidón y de gran importancia en México como lo es el amaranto.

Los granos de amaranto tienen un buen potencial como alimento, dado su rápido crecimiento y su habilidad de cultivarse en áreas donde la temperatura no afecta a las cosechas. Sus niveles de proteína y la calidad de ésta también han contribuido al interés que ahora se tiene en el amaranto.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Sin embargo, la mayoría de los informes en la literatura, se han enfocado principalmente, a los orígenes botánicos, la taxonomía de la planta, el potencial agronómico y la naturaleza del almidón en la semilla. También se han descrito propiedades morfológicas y de composición del grano entero, e inclusive las características de molienda, distribución de nutrientes en los componentes de la semilla y los efectos de la temperatura en la calidad nutricional (Betschart y col., 1981) pero muy poco se ha estudiado sobre las características y propiedades fisicoquímicas de su harina, que se ha utilizado también, junto con el harina de maíz y de trigo, en productos de panificación e inclusive tortillas (Sánchez Marroquín, 1980; Saunders y Becker, 1984).

El método más útil para estudiar las propiedades de agua en alimentos, es el de obtención de isotermas de sorción, que son curvas que relacionan la presión parcial del vapor de agua en el alimento con su contenido de humedad a una temperatura constante. En algunos casos, es más conveniente estudiar las curvas que relacionan la actividad de agua con el contenido de humedad, como las que se presentan en este estudio.

Las isotermas para productos alimenticios son generalmente de forma sigmoidal, siendo las más comunes las de tipo II en la clasificación de isotermas según Brunauer en 1940. Una dificultad en el uso de isotermas para alimentos sólidos es la debida a la naturaleza del sistema alimento-agua; la posición exacta y la forma de la isoterma depende de un gran número de factores: la composición química, la temperatura y la estructura física (por ejemplo, amorfo o cristalino), pero el origen y pretratamiento de la muestra (por ejemplo, la manera en la que fue secada), metodología, adsorción o desorción (histéresis) pueden también jugar un importante papel y son menos predecibles (Van den Berg, 1986).

Los parámetros necesarios para predecir el contenido de humedad con respecto al tiempo, usando un modelo matemático, son el coeficiente de difusión de agua, el contenido de humedad de equilibrio y el coeficiente de transferencia de calor en la superficie. En la mayoría de los estudios de modelos de sorción, se supone que la superficie de un producto alimenticio alcanza el equilibrio instantáneamente; esto es necesario debido a la falta de disponibilidad de ecuaciones de predicción de transferencia de masa para productos expuestos a una velocidad de aire casi nula. Por lo tanto, el coeficiente de difusión así calculado debe considerarse como un coeficiente efectivo ( $D_{eff}$ ), el cual toma en cuenta tanto la resistencia interna como la externa en la transferencia de humedad (Roman y cols., 1982). También, como en este caso, puede calcularse un



coeficiente de difusión promedio ( $\bar{D}$ ) del gradiente inicial de la curva de sorción, cuando se desconoce la resistencia interna a la transferencia de vapor de agua (Cranck, 1975). Por otro lado, la gelatinización es una parte integral del procesamiento térmico de alimentos que contienen almidón. Se ha considerado que es una fase de transición endotérmica, específicamente la fusión de las regiones cristalinas del gránulo, que puede ser analizada termodinámicamente y seguirse por métodos calorimétricos. Con frecuencia, esta definición incluye a la hidratación, fusión e hinchamiento de los gránulos, que son eventos separados pero que ocurren casi simultáneamente durante el calentamiento en un exceso de agua (Bowers, 1992). Los productos de la transición vítrea originan cambios dramáticos en el volumen libre, la movilidad molecular y las propiedades físicas de materiales amorfos, por lo que la temperatura de transición vítrea puede detectarse en cambios en las propiedades mecánicas, térmicas y dieléctricas del producto. En este trabajo, se utilizó una técnica de DSC con modulación de temperatura para determinar tanto la  $T_g$  como la del pico endotérmico ( $T_p$ ) en la gelatinización del harina de amaranto.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

*Capítulo I*

**ANTECEDENTES**

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## ANTECEDENTES

Desde un punto de vista nutricional, los carbohidratos representan la fuente más barata de energía para el metabolismo, siendo el almidón el mayor componente de la dieta humana en la mayoría de las poblaciones.

Es posible considerar a los polisacáridos en diferentes clases, de acuerdo con su papel en los alimentos, esto es, como polisacáridos de almacenamiento o reserva, estructurales y aislados; estos últimos incluyen los que se emplean como aditivos en alimentos.

El polisacárido de reserva más importante es el almidón, aunque también los almidones modificados químicamente están en este grupo así como las dextrinas que son un producto de la hidrólisis parcial del almidón. Estructuralmente, se encuentran dos tipos de moléculas presentes: las unidas linealmente en  $\alpha$ -1,4, amilosa, y las ramificadas en  $\alpha$ -1,4 y  $\alpha$ -1,6, amilopectina; ambas son homoglicanos de D-glucosa. Además se encuentran presentes pequeñas cantidades de constituyentes que no son carbohidratos (lípidos, fósforos, proteínas) que también contribuyen a la funcionalidad del almidón (Peleg y Bagley, 1983).

### 1. EL ALMIDÓN Y SUS CARACTERÍSTICAS

Se sabe que la estructura del almidón nativo está organizada jerárquicamente en cuatro escalas de longitud: escala molecular ( $\sim$ Å), estructura lamelar ( $\sim$  90 Å), crecimiento de anillos ( $\sim$  0.1  $\mu$ m) y la morfología del gránulo entero. Las regiones cristalinas consisten en hélices dobles de amilopectina que están acomodadas en unidades celulares de tipo A o B. Las lamelas son regiones alternantes de material amorfo y cristalino cuya periodicidad total es de 90 Å en todas las especies hasta ahora examinadas. Los anillos crecen en estructuras anulares alternadas que consisten de regiones cristalinas y amorfas. La morfología del gránulo entero depende sensiblemente de la especie y toma la forma de poliedro, elipsoide o esfera (Waigh y cols., 2000). Una representación esquemática de esta estructura puede verse en la figura 1.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

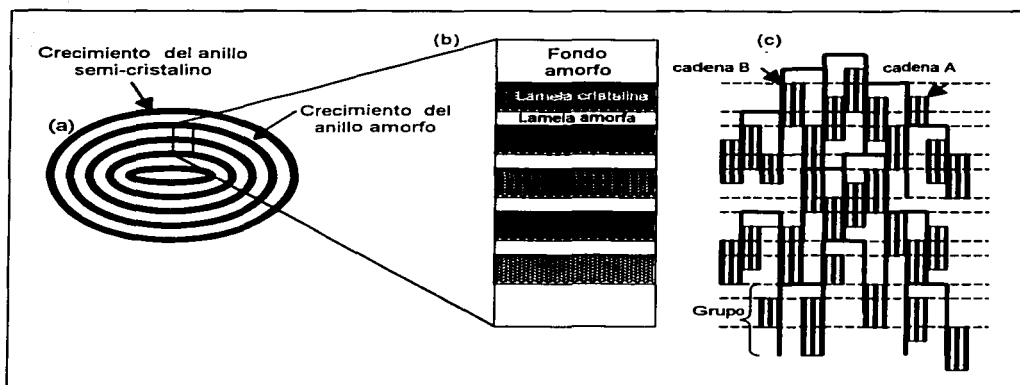


Fig. 1 - Diagrama esquemático de un gránulo de almidón: a) Anillos concéntricos que forman un gránulo simple, conteniendo cada uno pilas de lamelas cristalinas y amorfas; b) lamela cristalina y amorfa; c) cadenas de amilopectina acomodada en una estructura de grupo (Oates, 1997).

El almidón se presenta en tejidos vegetales en forma de gránulos, dentro de los cuales se dispone, radialmente en capas concéntricas, una mezcla de moléculas lineales y ramificadas. Las moléculas altamente ramificadas de amilopectina, son el componente parcialmente cristalino; las moléculas de amilosa son lineales y de apariencia amorfa en el gránulo, por lo que el almidón se considera un polímero semicristalino. Cuando hay asociaciones paralelas entre las moléculas lineales adyacentes o entre las ramas más externas de las moléculas ramificadas, éstas se mantienen juntas por puentes de hidrógeno, de lo que resultan regiones cristalinas o micelas, lo que causa que el gránulo sea birrefringente (cambios con la luz polarizada). En cada capa concéntrica de las micelas, y entre las capas concéntricas, existen regiones más laxas y fácilmente accesibles al agua. Las principales características morfológicas de los gránulos de almidón son actualmente conocidas, sin embargo, existen problemas de estructura fina y organización que se siguen estudiando. Las primeras técnicas que se utilizaron para determinar el arreglo y orientación de las cadenas moleculares del almidón, dentro de los mismos gránulos, fueron las ópticas. Mediante estas técnicas ahora se conoce que la dirección de las moléculas en el almidón es radial, indicando que el mayor índice de refracción de luz se presenta cuando la dirección de las cadenas moleculares es perpendicular a la superficie del gránulo. Hay que recordar que la birrefringencia y la cristalinidad del almidón no están necesariamente relacionadas; por

ejemplo hay evidencia de que el principal componente cristalino es la cadena ramificada de amilopectina. Los estudios de birrefringencia y los patrones de rayos X de maíz ceroso, que no contienen amilosa, se parecen a los de maíz normal; los almidones de maíz con alto contenido de amilosa presentan una cristalinización pobre y son menos birrefringentes que el maíz normal o ceroso (Lineback, 1984).

Las zonas cristalinas que contienen los almidones se pueden ver por estudios de difracción de rayos X, de los cuales se conocen los siguientes patrones (Fig. 2): patrón A que es típico de almidones de cereales (maíz, trigo, arroz); y patrón B, característico del almidón de tubérculos, frutas y tallos, así como de almidones retrogradados; el tipo C que es un patrón intermedio entre A y B, que se observa en almidones de semillas vegetales; y el patrón V, que se distingue típicamente cuando las moléculas lineales forman complejos, específicamente cuando los almidones de cereales que contienen lípidos se someten a calentamiento (por ejemplo, tratamientos húmedos a temperaturas por abajo de la temperatura de gelatinización). Algunos estudios (Wu y Sarko, 1978) han demostrado que ambos tipos de estructura, A y B, contienen arreglos ordenados de hélices dobles. Aunque la geometría de las hélices dobles es idéntica, las dos estructuras difieren en el contenido de agua y los arreglos cristalinos, debido a que en el tipo A el arreglo de las hélices es más compacto que en el tipo B, cuya estructura es más abierta y por lo tanto contiene más agua. Por otro lado, se cree que el patrón V consiste en hélices de amilosa compactada, en las que las moléculas ligadas a los complejos están dentro de la hélice (Gidley y Bociek, 1985; Biliaderis, 1991).

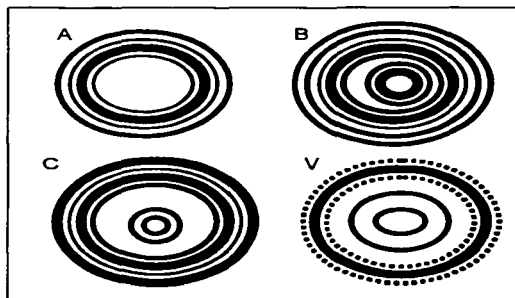


Fig.2 - Designación de patrones por difracción de rayos X para almidón

Sugimoto y colaboradores (1981), estudiaron el patrón de difracción de rayos X de almidón de amaranto normal y ceroso; el diagrama obtenido fue de una estructura cristalina tipo A, que es típica para almidones de maíz y arroz.

Por otro lado, Cameron y Donald (1991), realizaron estudios de dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) y de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para almidón natural y retrogradado, después de haberlos sometido a temperaturas bajas de almacenamiento. Posteriormente al calentamiento (100 °C/30 min), el termograma obtenido fue una línea recta (horizontal), indicando la completa gelatinización del almidón, pérdida total de la cristalinidad y un cambio nulo en la entalpía. En seguida del almacenamiento, la amilopectina recrystalizó y el pico correspondiente a la fusión de estos cristales creció. Este comportamiento se muestra en un modelo en la figura 3; la periodicidad que ocurre a los 10 nm, debida a la repetición de la distancia entre las regiones cristalinas y amorfas de la amilopectina, desapareció con el almacenamiento, indicando que la estructura desarrollada durante éste para el almidón gelatinizado no es la misma que la del almidón natural.

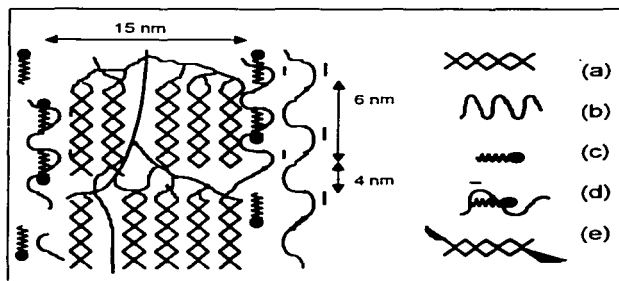


Fig. 3 - Modelo de un cristal de almidón, mostrando las diferentes fracciones estructurales: (a) hélice de amilopectina, (b) amilosa libre, (c) lípido libre, (d) hélice de V-amilosa, (e) amilosa híbrida/hélice de amilopectina (Cameron y Donald, 1991)

Para la mayoría de los almidones, el grado de cristalinidad se atribuye a un pequeño grado de polimerización de las cadenas de amilopectina (14-20 unidades de glucosa) y la periodicidad de las regiones cristalinas, de 50 a 70 Å por la presencia de enlaces  $\alpha$ -(1-6). La fase amorfa de los gránulos de almidón, que es también heterogénea, consiste en amilosa amorfa y regiones intercristalinas de densas ramas de amilopectina. Las implicaciones de este complejo morfológico son que las propiedades térmicas y el comportamiento

plastificante del almidón por el agua pueden variar a través de toda la fase amorfa (Biliaderis, 1992).

Dependiendo de la severidad de las condiciones térmicas, del contenido de humedad y de la presencia de otros constituyentes, puede ocurrir la separación de las fases de amilosa y de la amilopectina durante el procesamiento o almacenamiento, lo cual determina la composición y estructura del producto. La naturaleza de esta estructura y su interacción con otras influirá las propiedades físicas y sensoriales de los productos de almidón. La compleja función que existe entre éstos componentes estructurales y el efecto del disolvente (plastificante), en las propiedades fisicoquímicas y la estabilidad de los productos de almidón no se ha entendido totalmente, por lo que es importante también el estudio de las condiciones bajo las cuales se obtienen las diferentes estructuras supermoleculares en el producto terminado (Biliaderis, 1992). En la figura 4 se muestra la relación de la estructura del almidón con sus propiedades, como una aproximación para entender y predecir su funcionalidad.

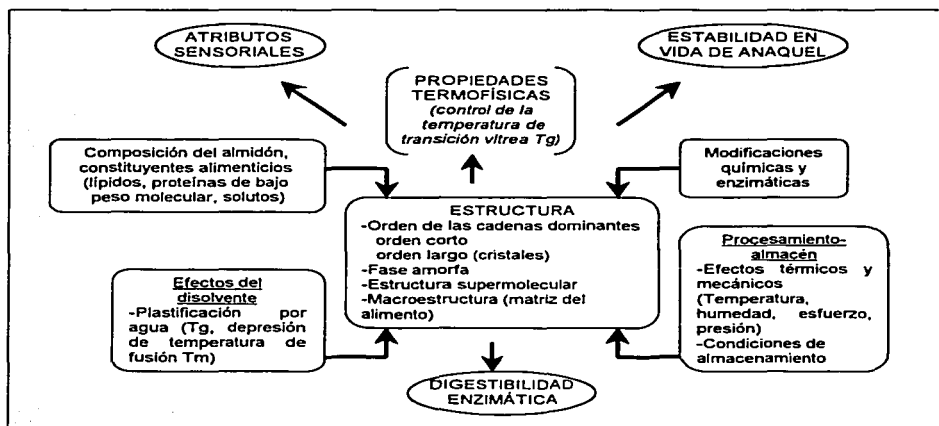


Fig. 4 - Relación entre estructura y propiedades del almidón en sistemas alimenticios

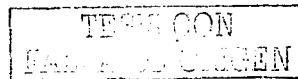
Además, en vista de la compleja organización del gránulo y la polidispersidad de los  $\alpha$ -D-glucanos lineales y ramificados presentes en el almidón nativo, será razonable esperar un amplio intervalo de arreglos moleculares en el dominio no cristalino; por ejemplo, los segmentos de cadena desordenados exhibirán gados variables de interacciones intercadenas y uniones con cristales adyacentes. Estas regiones pueden manifestar su propia temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y responder de manera diferente a la plastificación del agua, extendiendo con esto la transición vítrea de un almidón granular sobre un amplio intervalo de temperaturas (Seow y cols., 1999).

### 1.1 – Efectos de la humedad

Los almidones de cereales contienen entre 12-14 % de humedad. Pero existe la posibilidad de que el agua fría penetre en las regiones amorfas de los gránulos sin modificar las micelas, y el máximo de agua que se consigue introducir por este camino es de 30 %. El gránulo de almidón no se hincha sino hasta que se tenga una temperatura que proporcione la energía necesaria para romper algunos enlaces de hidrógeno de las regiones amorfas, lo cual causa la pérdida de orientación radial de las micelas y de la birrefringencia. Las micelas permanecen intactas y mantienen a los gránulos en enormes redes hinchadas, a menos que se tenga una temperatura superior a los 100 °C o una agitación violenta que rompa los gránulos hinchados (Southgate, 1991).

Cuando un almidón húmedo se calienta por encima de un intervalo crítico de temperatura, distinto para cada almidón, las regiones amorfas hidratadas del gránulo se vuelven flexibles. Sus movimientos crean una tensión en las regiones cristalinas de la misma molécula y desestabilizan la estructura cristalina, la cual funde perdiendo birrefringencia, y los segmentos libres de polímero se llegan a hidratar. Estos eventos dañan la estructura interna del gránulo irreversiblemente, tomando inmediatamente más agua e hinchándose para acomodarla. Mientras la fusión de los cristales y el hinchamiento del gránulo son fenómenos independientes, se consideran como procesos cooperativos. Los segmentos fusionados de la cadena se hidratan y a su vez jalan o desgarran las regiones cristalinas remanentes. Todos los gránulos se hinchan rápidamente, pero no simultáneamente; todos los gránulos llevan esta transición en un intervalo de temperatura llamado intervalo de gelatinización (Bowers, 1992).

Por otro lado, la reducción en contenido de humedad en un sistema polimérico causará un incremento en  $T_g$ , la cual es generalmente más alta que el intervalo de temperaturas ambiente ( $T$ ) sobre el cual se determinan sus propiedades o se les almacena normalmente.





Por lo tanto, la mayoría de los alimentos de baja humedad son sólidos vítreos o frágiles a temperatura ambiente. Aún así, el estado vítreo en alimentos no necesariamente necesita ser homogéneo en términos de propiedades mecánicas y aquellas relacionadas; estas pueden ser modificadas por la presencia de diluyentes que actúen como plastificantes o antiplastificantes, como el agua, por lo que también se esperan cambios en las propiedades fisicoquímicas del mismo (Seow y cols., 1999).

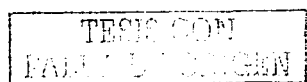
Desde un punto de vista conceptual, se considera que la antiplastificación de un sistema polimérico puede ocurrir a  $T_g < T < T_m$  (por ejemplo en el estado plástico), lo cual es estrictamente aplicable a bajas concentraciones de diluyente (por ejemplo, en una matriz rica en polímero y no en diluyente) y restringido a cambios observables en el estado vítreo, determinado a  $T < T_g$ . Los valores de  $T_g$  de alimentos anhidros de alto peso molecular como los polisacáridos y proteínas son altas y los materiales se pueden descomponer bajo  $T_g$  (Roos, 1995).

#### 1.1.1. - Actividad de agua e isothermas de sorción

Conocer las interacciones entre el agua y polisacáridos es muy importante para entender la función de los hidratos de carbono en los alimentos. En los sistemas alimenticios, el agua se halla fuertemente absorbida sobre la superficie de sustancias poliméricas (proteínas, carbohidratos macromoleculares); esto resulta evidente a partir del hecho de que la presión de vapor del agua sobre un alimento, con un contenido bajo o intermedio de humedad es considerablemente menor que la predicha por la ley de Raoult. El agua que se encuentra en esta forma recibe el nombre de "agua ligada". Pero la expresión del contenido de humedad considera también al agua que se encuentra en solución, en capilares y a la absorbida bajo diferentes condiciones de presión y temperatura.

Aunque el agua en los alimentos ha sido generalmente reconocida como el plastificante universal, lo que implica que siempre sirve para suavizar o volver menos frágil un material alimenticio, ahora se sabe que existen cambios en las propiedades mecánicas de los sistemas poliméricos alimenticios y que se afectan otras propiedades cuando el agua actúa como antiplastificante, principalmente en sistemas de humedad baja e intermedia (Chang y cols., 2000).

Conceptualmente, la antiplastificación se refiere estrictamente a las propiedades mecánicas de la mezcla polímero-diluyente, pero las interacciones entre ambos afectan inevitablemente la movilidad y las propiedades fisicoquímicas del diluyente; entonces, los cambios abruptos de estas propiedades son un reflejo indirecto de la antiplastificación mecánica del polímero.



Si las discontinuidades de las propiedades fisicoquímicas del agua sorbida por las macromoléculas se conoce como "agua ligada", parece razonable considerarla equivalente a un intervalo, en el contenido de humedad, de antiplastificación (Seow y cols., 1999).

Pero el contenido de humedad, por sí solo, no es siempre el mejor parámetro para expresar los efectos del agua en las velocidades de reacción, por lo que normalmente se utiliza la actividad de agua:

$$a_w = (p_r / p_0)_T \quad (1)$$

donde:  $a_w$  = actividad de agua

$p_r$  = presión de vapor del agua en el alimento

$p_0$  = presión de vapor del agua a la temperatura T.

Este concepto, como un parámetro de control, ha sido muy difundido por diversos científicos, entre los cuales M. Karel y T. Labuza quizá sean los que más trabajos han realizado al respecto. Sin embargo, diversas cuestiones de interés han surgido alrededor de la actividad de agua. El término de "actividad" fue introducido por G. N. Lewis, a principios de siglo, para explicar la diferencia en la energía termodinámica libre de un componente en un sistema alimenticio, y aquella del mismo componente aislado como un sistema de referencia. Esta diferencia en la energía libre está relacionada con la función que él llamó "fugacidad", la cual es una medida del exceso de energía, y no de la energía total disponible en el sistema o en el componente dentro del sistema. Más aún, en sistemas de mezclas, como los alimentos, la fugacidad es un porcentaje estadístico que no necesariamente define el diferencial de energía de un componente volátil como el agua, ya que molecularmente las diferencias en las energías de enlace son distintas para cada sitio de sorción. Así la fase gaseosa refleja sólo la fugacidad promedio de las moléculas de agua en esta fase y en interacción con toda el agua en la fase líquida.

Van den Berg y Bruin (1981), diferenciaron a la actividad de agua, como un parámetro del sistema alimenticio, de la humedad relativa de equilibrio (HRE), que se considera como una propiedad de la fase gaseosa en contacto con dicho sistema.

Dado que la actividad de agua se mide como la fugacidad en la fase vapor, debe preguntarse si su medición es válida en términos de la reactividad del agua dentro del alimento, considerado como una matriz sólida. Para soluciones diluidas la diferencia entrópica o estructural con frecuencia es imperceptible y su ocurrencia es suficientemente alta para obviar la distinción entre  $a_w$  y HRE, como medidas del diferencial de energía libre.

Sin embargo, los componentes dentro de sistemas macromoleculares, exhiben mayores estructuras y más diferenciales negativos de entropía, que aquéllos en la fase gaseosa.

Así, la  $a_w$  es sólo un parámetro en la definición de la reactividad de las moléculas de agua que existen en el alimento sólido. Más aún, como una cantidad adimensional no es proporcional, ni se puede reemplazar por la presión parcial en los cálculos de cinética a diferentes temperaturas, como ocurre erróneamente en algunos reportes.

El agua puede existir en alimentos en diferentes estados moleculares, desde moléculas simples que tienen enlaces covalentes muy fuertes, hasta grupos de moléculas asociadas débilmente. Obviamente, la energía requerida para disociar dichos enlaces y permitir la reacción con otras moléculas o la sorción, dependerá del diferencial de energía libre involucrado en la transferencia. Esta energía tiene tanto un componente relacionado con la entalpía, como uno entrópico que se relaciona con la simetría de la distribución de las moléculas de agua en un sistema alimenticio. A diferencia de las soluciones de componentes de bajo peso molecular, el cambio de entropía es esencialmente cero; además de que estos componentes sólidos pueden tener una relación bastante compleja con el agua a diferentes contenidos de humedad, composición del alimento y temperaturas. Cuando la estructura es importante, como en los sistemas macromoleculares de almidón y proteínas, con regiones cristalinas y amorfas, la simetría de la distribución de la molécula de agua puede ser bastante significativa en el intervalo de 5 °C a 35 °C (Seymour, 1986).

Los siguientes tipos de interacciones ocurren, en un nivel sub-microscópico, entre el agua y los diferentes componentes de los alimentos: 1) fuerzas de dispersión tipo London-Van der Waals, 2) enlaces hidrógeno específicos, 3) fuerzas de Coulomb entre agua, iones y grupos disociados, 4) efectos estéricos, 5) efectos de disolución (componentes solubles en agua), 6) cambios en la movilidad de segmentos de polímero y otros componentes amorfos, causados por transiciones vítreo-plástico, y 7) fuerzas capilares.

Para componentes puros amorfos, la transición de segundo orden del punto 6), ocurre por un calentamiento aproximadamente 0.7 K por arriba de la temperatura de fusión. Para componentes polares, la temperatura de esta transición está influenciada por la acción del agua como plastificante. Durante la transición, el estado vítreo inicial cambia a una condición plástica debido al incremento en la movilidad molecular. A bajos contenidos de agua, la movilidad de muchos componentes está influenciada por el incremento de humedad y de la temperatura.

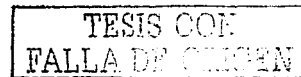
Los productos alimenticios en estado vítreo son estables por un largo período de tiempo, y dada la difusividad de componentes es, por varios órdenes de magnitud, menor en estados

plásticos. Por debajo de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), que para mezclas puede ser un intervalo de temperaturas, el agua llega a estar no disponible para reacciones de deterioro dentro de los períodos normales de almacenamiento de alimentos.

Por otro lado, con frecuencia se supone que las fuerzas capilares (7) deprimen la presión de vapor en los sistemas alimenticios que contienen capilares. Sin embargo, se sabe que este mecanismo, llamado condensación capilar, no ocurre significativamente en sistemas tipo gel, como los almidones. Debido al efecto de la presión del agua en los pequeños capilares durante el hinchamiento, este mecanismo actúa solo en los capilares rígidos, y no en donde los capilares actúan como barreras adicionales a la difusión del agua durante el secado (MacCarthy, 1986).

Así, las isotermas de sorción de agua son una herramienta termodinámica útil para determinar las interacciones del agua y sustancias alimenticias, y pueden utilizarse también para investigar características estructurales como el área de superficie específica, volumen del poro, distribución del tamaño del poro y cristalinidad (Rizvi, 1995).

Existen diferentes métodos para determinar la  $a_w$ , o más bien las isotermas de sorción (Duckworth, 1975; Troller y Christian, 1978; Rockland y Beuchar, 1987), sin embargo, el método isopiéstico que permite la medida de la humedad relativa de equilibrio de la  $a_w$  de cualquier sistema acuoso en un contenedor cerrado a una temperatura específica, es de los más prácticos. El uso de celdas de equilibrio proximal (PEC) para equilibrar rápidamente una muestra con una atmósfera de humedad relativa conocida, fue desarrollado por Lang y colaboradores en 1981, y representa algunas mejoras con respecto a otros métodos propuestos anteriormente. Después, Kanade y Pai (1988) mejoraron dicho método para muestras higroscópicas y su comparación con otros métodos gravimétricos. En esta técnica, el contenido de humedad de la muestra alimenticia se ajusta constantemente, a través de procesos de adsorción o desorción, dependiendo de las condiciones de humedad y temperatura del ambiente, hasta que la presión de vapor de equilibrio de ciertas sales oxidantes de referencia sea idéntica a la presión de vapor de la muestra en el equilibrio, mientras se mantienen ambas dentro de desecadores (fig. 5); la ganancia en peso de la muestra se registra, con una frecuencia mínima (1 h, 1½ h, 2 h), para eliminar los efectos ambientales.



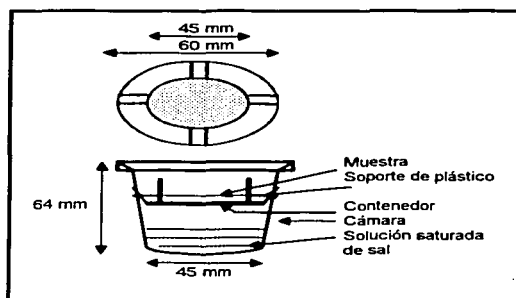


Fig. 5 - Celda de equilibrio proximal (Lang y colaboradores, 1981)

Por otro lado, también se han hecho diversas investigaciones en cuanto a las ecuaciones utilizadas para el cálculo de la actividad acuosa, generalmente para obtener el valor de monocapa que también se conoce como el valor mínimo de actividad para la conservación de alimentos. Entre todas ellas destacan las conocidas como G.A.B. y B.E.T., por las siglas de sus creadores, pero también se han desarrollado y comparado muchas otras para un amplio intervalo de contenido de humedad en diferentes alimentos (Caurie, 1970; Boquet y cols., 1978 y 1979; Iglesias y Chirife, 1976 y 1995; Aguerre, 1984; Van den Berg, 1986; Peleg, 1988; Boki y Ohno, 1991).

Con los datos de ganancia en peso en base seca (g agua/g s.s.) en función de la actividad de agua correspondiente se obtienen las isotermas de sorción completas. Para estimar los valores de la humedad adsorbida en la superficie de monocapa, se hace uso de la ecuación de B.E.T., ya que da un buen ajuste a los datos para una región de  $a_w < 0.5$ :

$$\frac{a_w}{(1 - a_w)M} = \frac{1}{M_0 C} + \frac{(C - 1)a_w}{M_0 C} \quad (2)$$

donde

$M$  = contenido de humedad a una  $a_w$  dada (g agua/g s.s.)

$M_0$  = valor de monocapa (g agua/g s.s.)

$C$  = constante de energía de unión.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

También se pueden ajustar las curvas obtenidas al modelo de G.A.B., ya que, además de describir el comportamiento de la isoterma hasta una  $a_w = 0.9$ , puede describir algunos efectos de la temperatura sobre las isotermas mediante ecuaciones del tipo Arrhenius.

$$\frac{M}{M_0} = \frac{Cka_w}{(1 - ka_w)(1 - ka_w + Cka_w)} \quad (3)$$

donde  $C$  y  $k$  son constantes relacionadas con las energías de interacción entre la primera molécula y la más distante adsorbidas en los sitios individuales de sorción.

La energía necesaria para la formación del enlace agua-alimento, se puede calcular también con un modelo según Arrhenius, para la variación del valor de monocapa, como sigue:

$$M = M_0 e^{-\left(\frac{E_s}{RT}\right)} \quad (4)$$

### 1.1.2 - Termodinámica de la sorción de vapor de agua

La disponibilidad del agua para procesos, incluida en los atributos de calidad durante la degradación del alimento, está gobernada por su cantidad absoluta, así como por las características de difusión de su superficie, la cual está directamente relacionada con la función termodinámica del agua sorbida.

De las gráficas de isotermas, se puede obtener la energía de enlace del agua; si se traza una gráfica del  $\ln a_w$ , para un contenido dado de humedad, contra el recíproco de la temperatura absoluta ( $1/T$ ), la pendiente de la recta resultante es igual a  $\Delta H_A/R$ , donde  $\Delta H_A$  es el calor de adsorción y  $R$  la constante de los gases. Y si, por otro lado, se grafica  $1/T$  en función del logaritmo de la presión parcial del agua en el alimento, la pendiente será igual a  $\Delta H^*/R$ , donde  $\Delta H^*$  es el calor de vaporización más el de adsorción, es decir, el calor total de adsorción (fig. 6). Generalmente, esta máxima energía de enlace ocurre en el valor de monocapa, por lo que el conocerla nos indica la energía requerida para la adsorción de agua por el alimento (Karel, 1976).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

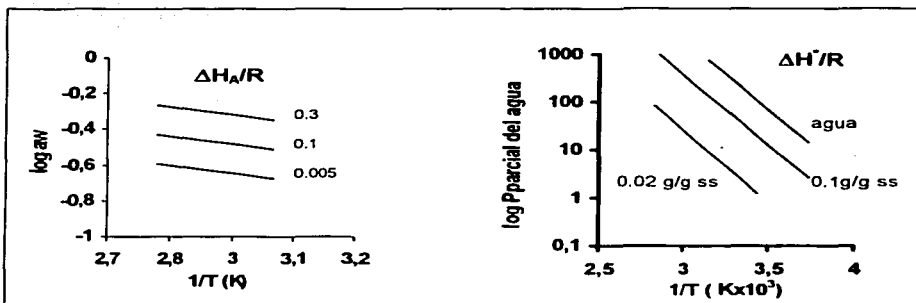


Fig. 6 - Cálculo del calor de adsorción y del calor total de vaporización

El calor de sorción, o isostérico de sorción ( $Q_s$ ), se puede obtener de acuerdo con la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\ln \frac{a_{w_1}}{a_{w_2}} = \left( \frac{q_{st}}{R} \right) \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (5)$$

donde  $q_{st} = Q_s - \Delta H_{vap}$  = calor isostérico neto de sorción, también llamado exceso de calor de sorción, cuando se conocen por lo menos dos temperaturas.

La energía de enlace ( $\Delta H_B$ ) es un término termodinámico definido como la diferencia entre el calor de sorción del agua por el sólido y el calor de condensación del vapor de agua a la misma temperatura; y el concepto de las diferentes fracciones de agua ligada, primaria (PR), secundaria (SEC) y terciaria (TER), sugiere que cada una se caracteriza por su energía de enlace.

Las moléculas de agua sorbida (ligada) en la superficie de un sólido mantienen un equilibrio con el vapor de agua sobre el sólido como sigue:



y su equilibrio termodinámico se expresa por la ecuación de Gibbs para el agua libre y por la de Clausius-Clapeyron para la energía de enlace a valores de presión y contenido de humedad constantes:

$$\frac{-\Delta H_B}{T^2} = R \left[ \frac{\partial \ln a_w}{\partial T} \right]_{P,x} \quad (6)$$

Considerando  $\Delta H_B$  como un promedio en el intervalo de temperaturas de experimentación, para una presión y el contenido de humedad fijos, la integración de esta ecuación nos permite obtener los valores de la energía de enlace de las pendientes de una gráfica del  $\ln a_w$  en función de  $1/T$ , así como los calores de sorción.

Se dice que cada incremento de humedad en la fracción primaria está ligada con la misma energía, al igual que en la SEC y TER, esto es, que la energía de enlace puede variar con la fracción y el sustrato; sin embargo, dentro de una fracción dada es la misma. Por ejemplo, si la fracción secundaria se encuentra entre el 3 % y 7 % de humedad, el incremento en la muestra a un 4 % de humedad está ligada con la misma energía característica que si incrementara a 6 %. Por lo tanto haciendo un balance de energía, se puede ver que la energía de enlace calculada, por arriba de la fracción primaria, corresponde a un contenido de humedad dado sobre el promedio de toda el agua presente, por lo que será igual a la suma de sus partes, es decir:

$$\Delta H_B W = \Delta H_{PRI} W_{PRI} + \Delta H_r W_r \quad (7)$$

donde  $W$  es la humedad total,  $W_{PRI}$  es la humedad de la fracción primaria,  $W_r$  es toda el agua además de la humedad primaria ( $W - W_{PRI}$ ),  $\Delta H_{PRI}$  es la energía de enlace característica de esa fracción y  $\Delta H_r$  es la energía de enlace del agua por arriba de la fracción primaria. Esta ecuación es lineal en  $\Delta H_B W$  vs.  $W - W_{PRI}$  con una pendiente igual a  $\Delta H_r$ , que corresponde a la energía que se quiere conocer. Esta gráfica resulta en una línea quebrada donde la línea descendente da el valor de la energía de enlace de la fracción secundaria y la ascendente de la terciaria (Soerkarto y Steinberg, 1987).

Los alimentos complejos se han tratado como sistemas binarios (sólidos-agua) para facilitar el análisis termodinámico de las isotermas de sorción, y haciendo uso de ecuaciones que muestran la dependencia de la temperatura con la sorción de agua (Clausius-Clapeyron) se ha podido estimar el calor de sorción ( $Q_s$ ) de agua a varios niveles de hidratación. Cualquier exceso de entalpía sobre el calor de vaporización del agua se le considera como indicativo de un efecto de enlace. Esto se puede ver en los gráficos de  $Q_s$  vs. contenido de humedad, donde simplemente existe una división entre dos diferentes fracciones de moléculas de agua, pero no se reflejan las verdaderas situaciones del equilibrio termodinámico. Los cambios estructurales del sustrato polimérico ocurren, en la mayoría de los casos muy lentamente, como un resultado de la sorción o pérdida de humedad. Hay que notar que la mayoría de los materiales alimenticios exhiben un máximo en  $Q_s$  y un mínimo en entropía ( $\Delta S$ ) de sorción en algún contenido bajo de humedad, lo cual sugiere un estado pseudo



termodinámico más estable a ese nivel de hidratación, como resultado de que el agua en la superficie de las macromoléculas está más estructurada (enlaces fuertes entre adsorbato y la superficie del adsorbente). Esta relación de máximo  $Q_s$  y mínimo  $\Delta S$  hace posible una antiplastificación mecánica por el agua, dependiendo de la naturaleza del sustrato polimérico y su habilidad de interactuar con las moléculas de agua (Seow y cols., 1999).

Tanto la entropía, como el calor isostérico neto (o entalpía de sorción), se pueden obtener de la relación:

$$-\ln a_w = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (8)$$

### 1.1.3- Difusión del vapor de agua

Los alimentos de baja humedad, son con frecuencia materiales sólidos con una estructura vítrea que puede llegar a plastificarse como resultado de un incremento en contenido de humedad o temperatura. A temperatura por arriba de  $T_g$ , el incremento en la movilidad molecular mejora la difusión, lo que puede causar cristalización dependiente del tiempo, de los componentes amorfos del alimento y un incremento en la velocidad de los cambios deteriorativos (Roos, 1998).

En la literatura se encuentran diferentes métodos para calcular los coeficientes de difusión. Un método de cálculo es determinar el coeficiente de difusión efectiva ( $D_{eff}$ ) como una función de las propiedades materiales del alimento y su atmósfera circundante (Roman y cols., 1982). Otros métodos incluyen la solución numérica de la segunda ley de Fick y después encontrar el valor del  $D_{eff}$ , el cual minimiza el error en una suma de cuadrados entre los valores real y predicho del contenido de humedad (Bakshi y Singh, 1980).

Un tercer método es el uso de una solución numérica a la primera ley de Fick, para la transferencia de humedad en una dimensión en una placa semi-infinita (Lomauro y cols., 1985).

También se han determinado los valores de difusión en varios materiales, utilizando técnicas como las curvas de distancia-concentración, en las que se mide la adsorción del agua, o de una sustancia coloreada, a diferentes distancias del adsorbato y la isoterma se construye pesando cada una de las "rebanadas" cortadas a diferentes tiempos (Busk y Labuza, 1979; Champion y cols., 1995; Naesens y cols., 1981; Karathanos y cols., 1991). Además, se han usado técnicas analíticas, para los modelos matemáticos, como el de elemento o diferencias finitas (Chau y Gaffney, 1990; Lomauro y Bakshi, 1985; Zhang y cols., 1984), o programas

computarizados, de simulación o modelación, con los que se resuelven las ecuaciones propuestas para la absorción de humedad por el alimento, bajo ciertas condiciones, y en las que con frecuencia se incluyen constantes cinéticas y/o parámetros del material de empaque (Diosady y cols., 1996; Singh y cols., 1984; Labuza y cols., 1985; Simal y cols., 1996; Bakshi y Singh, 1980; Elizalde y cols., 1996).

En algunos casos, la variación de la difusión de la humedad con la humedad del alimento, se puede expresar por modelos exponenciales, funciones de la ley de la potencia o funciones gama; los parámetros del modelo pueden estimarse por técnicas de optimización entre los valores predichos y los experimentales en procesos de sorción o de secado. Sin embargo, esta variación puede ser compleja, especialmente en materiales porosos. Así, Karathanos y cols. (1990), compararon dos métodos para estimar la difusividad efectiva: el método de las pendientes y el de la optimización por computadora. El primero de ellos está basado en la solución de la ley de Fick, para la difusión constante en estado inestable (Perry y Chilton, 1986), donde

$$D_{\text{eff}} = \left[ (dw/dt)_{\text{exp}} / (dw/dF_0)_{\text{th}} \right] r_0^2 \quad (9)$$

para cualquier fracción de humedad ( $W$ ), utilizando el número de Fourier para la difusión:  $Fo = Dt/r_0^2$ , siendo  $r_0$  el espesor de una placa o el radio de una esfera.

La optimización por computadora, utiliza el método de Euler de diferencias finitas para la resolución de la segunda ley de Fick (Crank, 1975). Una vez que se ha establecido el comportamiento del transporte de humedad, cualquiera de los dos métodos se puede proponer para describir la variación de la difusividad efectiva con la humedad del material ( $X$ ). Para materiales de baja porosidad, donde predomina la difusión del líquido, se tiene una ecuación exponencial de dos parámetros:

$$\begin{aligned} D &= c_1 X_1^{b_1} \\ D &= c_2 \exp(b_2 X) \end{aligned} \quad (10)$$

donde  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $b_1$  y  $b_2$  son constantes. Para materiales granulares y porosos, donde el agua es transportada principalmente por la difusión del vapor a través de los espacios libres, la función gamma de dos parámetros se ha aplicado satisfactoriamente:

$$D = \frac{\lambda^\beta \cdot X_2^{\beta-1} \cdot 10^{-3}}{\Gamma(\beta)} \cdot \exp(-\lambda \cdot X_2) \quad (11)$$

donde  $\lambda$  y  $\beta$  son constantes,  $X_z = X - X_{RH=0}$  y  $\Gamma(\beta)$  = función gamma (Karathanos y cols., 1990).

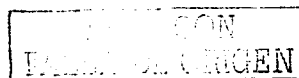
Para muchos sistemas se ha observado la clásica difusión Fickiana la cual se caracteriza por una cinética lineal en la raíz cuadrada del tiempo. Sin embargo, en el caso de muchos sistemas de penetración en polímeros, la cinética Fickiana no se presenta debido a que el proceso de transporte está limitado por el hinchamiento de la matriz del polímero para acomodar la sustancia penetrante (en muchos casos agua) (Hopkinson y cols., 1997).

Un modo común de investigar el mecanismo involucrado en el proceso de difusión para un sistema planar, es ajustando la primera porción de la curva de liberación del difundente ( $M_t/M_\infty < 0.6$ ) al modelo conocido de la ley de la potencia

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (12)$$

donde  $M_t$  es la cantidad liberada al tiempo  $t$ ,  $M_\infty$  es la cantidad liberada al tiempo infinito,  $k$  es una constante que caracteriza el sistema macromolecular, y  $n$  es el exponente de difusión, característico del mecanismo de liberación. Un valor de  $n = 0.5$  muestra una difusión Fickiana (Caso I) y la velocidad de liberación depende de  $t^{0.5}$ . Un valor de  $n = 1$  indica un transporte Caso II y la velocidad de liberación es directamente proporcional al tiempo. Para valores de  $0.5 < n < 1.0$ , predomina un mecanismo de transporte anormal (no Fickiano). Los valores de  $n > 1$  definen un transporte de Super Caso II, en donde una aceleración pronunciada en la liberación del soluto por una película ocurre en las últimas etapas del experimento de liberación, originando un transporte más rápido de relajación controlada (Crank, 1975; Rigter y Pepas, 1987).

Uno de los métodos utilizados para determinar la difusividad en sólidos es el de la cinética de sorción, el cual se basa en suponer que la velocidad de adsorción y desorción siguen la ecuación de difusión de estado no estacionario a través de la muestra sólida; además que la resistencia en la superficie a la transferencia de masa es despreciable. Aquí, la pérdida o ganancia del difundente en la muestra ( $M_t/M_\infty$ ) se dibuja en función de  $(tL^2)^{1/2}$ , donde  $M_t$  es la masa adsorbida o desorbida después de un tiempo  $t$ ,  $M_\infty$  es el valor de equilibrio al tiempo infinito, y  $L$  es la mitad del espesor de una placa. Suponiendo también que la difusión se por de ambos lados de la muestra, la solución propuesta por Crank (1975) para la segunda ley de Fick, para  $D$  constante y condiciones iniciales y límite apropiadas, da la siguiente relación aproximada:



$$D = \frac{0.049}{(t/L^2)_{1/2}} \quad (13)$$

donde  $(t/L^2)_{1/2}$  corresponde a la mitad del equilibrio:  $M_t/M_\infty = 0.5$  (Saravacos, 1995).

La segunda ley de Fick para la difusión de un penetrante a través de una placa delgada de polímero, de espesor  $l$  se describe por la ecuación:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial l^2} \quad (14)$$

La solución aproximada para la ecuación de difusión puede escribirse como:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp\{-D(2m+1)^2 \pi^2 t / l^2\} \quad (15)$$

aquí  $M_t$  es la cantidad total de vapor adsorbida en la placa al tiempo  $t$ , y  $M_\infty$  la cantidad adsorbida en el equilibrio.

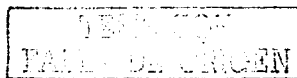
La cinética de sorción Fickiana, conforme a la ecuación de difusión, aplicable a una placa infinita para tiempos cortos ( $M_t/M_\infty \leq 0.5$ ) y una cara expuesta al vapor, se describe como sigue:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi l^2}} \quad (16)$$

El valor de  $t/l^2$  para el cual  $M_t/M_\infty = 1/2$ , convenientemente escrito como  $(t/l^2)_{1/2}$ , está dado aproximadamente por

$$\frac{t}{l^2} = -\frac{1}{\pi^2 D} \ln \left\{ \frac{\pi^2}{16} - \frac{1}{9} \left( \frac{\pi^2}{16} \right)^3 \right\} \quad (17)$$

Entonces, si el tiempo medio del proceso de sorción es observado para un sistema en el cual el coeficiente de difusión es constante, el valor de esta constante puede calcularse por  $D = 0.049 / (t/l^2)_{1/2}$ .



También es posible deducir un coeficiente de difusión promedio del gradiente inicial de la curva de sorción cuando se grafica contra la raíz cuadrada del tiempo. Si se tiene un gradiente  $R = d(M_t / M_\infty) / d(t/P)^{1/2}$  en un experimento de sorción en donde  $D$  es dependiente de la concentración, entonces el coeficiente de difusión promedio se considera:

$$\bar{D} = \frac{\pi}{16} R^2 \quad (18)$$

Si se supone que la resistencia en la superficie es despreciable, la ganancia o pérdida del difundente en la muestra  $(M_t / M_\infty)$  se grafica contra  $t^{1/2}$ , como se muestra en la figura 7, y se obtiene una relación aproximadamente lineal (Crank, 1975), entonces para la curva de sorción se tiene que

$$R = \frac{1/2}{\sqrt{(t/l^2)_{1/2}}} \quad (19)$$

y por lo tanto

$$\bar{D} = \frac{\pi}{64} \frac{1}{(t/l^2)_{1/2}} = \frac{0.049}{(t/l^2)_{1/2}} \quad (20)$$

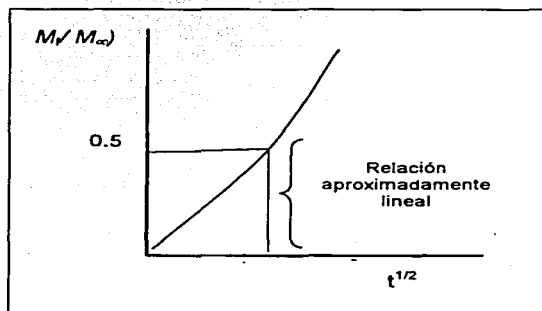


Fig. 7 - Cinética de sorción

La dependencia de estos coeficientes de difusión calculados con respecto a la temperatura, puede calcularse de la relación de Arrhenius para la energía de activación, la cual refleja las interacciones moleculares entre el medio difusor y el difundente, como sigue:

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (21)$$

donde la energía de activación para la difusión varía entre 16-80 kJ/mol. Otros autores han encontrado un quiebre en ésta relación sobre la región de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en polímeros. En general se dice que tiene un efecto positivo en la difusión de agua (Karathanos y cols., 1991).

### 1.2 – Efectos de la temperatura

En un polímero amorfo a bajas temperaturas, el movimiento molecular de las cadenas de polímero esta “congelado” en una conformación al azar, volviéndolo vítreo e inmóvil. Cuando se aplica una energía térmica, el movimiento molecular se inicia y las moléculas tienen suficiente energía para deslizarse unas sobre otras. En este punto el polímero llega a ser viscoso, plástico y flexible. Este cambio físico refleja el incremento en el movimiento de los mayores segmentos (2-50 carbonos) de la cadena de polímero a  $T_g$ . En una estructura parcialmente cristalina, los segmentos de cadena están parcialmente encerrados en cristales que son estables mientras se alcanza la temperatura ( $T_m$ ), donde la mayor parte de la estructura se funde (Biliaderis, 1991; Zeleznak y Hoseney, 1987). En este estado los polímeros presentan una multiplicidad de procesos de relajación. Es costumbre designar como transición primaria, o a la que se lleva a la más alta temperatura (diferente a la de fusión de cristales,  $T_m$ ), como una transición  $\alpha$ . Al proceso de relajación- $\alpha$  generalmente se le reconoce como la transición vítrea principal ( $T_g$  en este estudio), la cual ocurre en un intervalo de temperaturas, que transforma al estado vítreo en un estado comparativamente plástico, originando cambios pronunciados de volumen libre, movilidad molecular, propiedades fisicoquímicas y estructurales del sistema polimérico. Por debajo de la temperatura normal de transición vítrea ( $T_g$ ), los polímeros amorfos o parcialmente cristalinos exhiben regiones de relajación secundaria, a las que normalmente se les dan las notaciones de  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , etc. (en orden descendente de temperatura de ocurrencia). Estos procesos de relajación secundaria, o sub- $T_g$ , tienen una amplitud generalmente menor que la relajación- $\alpha$ , asociados con los movimientos de la cadena principal (por ejemplo, la

transición vítrea primaria). La existencia de éstas relajaciones secundarias es indicativa de la movilidad a temperaturas por debajo de  $T_g$  ( $T < T_g$ ) (Seow y cols., 1999).

La transición vítrea en el almidón es muy sensible a la cantidad de diluyente presente; si este es de bajo peso molecular causa una gran depresión de la  $T_g$  en la matriz amorfa. La importancia de reconocer esta depresión, recae en el control por la transición vítrea de procesos como la recristalización, gelatinización y retrogradación que afectan la textura y estabilidad de productos que contienen almidón. Todos estos fenómenos pueden suceder solo dentro del intervalo de temperaturas  $T_g < T < T_m$  (Biliaderis, 1992).

La recristalización y el tratamiento temperatura-humedad (HTM) son dos medios comunes por los cuales un almidón tratado puede adquirir propiedades modificadas sin romper el gránulo. La recristalización se lleva a cabo generalmente por calentamiento del almidón granular con una gran cantidad de agua a una temperatura por debajo del punto de fusión del almidón, mientras el HTM se lleva en cantidades limitadas de contenido de humedad pero a temperaturas elevadas. El tratamiento HTM permite a las moléculas de amilosa, localizadas en las regiones amorfas, interactuar con los segmentos ramificados de amilopectina en las regiones cristalinas; consecuentemente estas interacciones reducen la movilidad de las cadenas de amilopectina, lo que aumenta la temperatura para la fusión. La disminución de la entalpía es causada por la disminución del orden molecular de intervalo corto (hélices dobles) en las regiones cristalinas. Un incremento en el intervalo de fusión puede ser causado por la recristalización de las regiones cristalinas durante el HTM (Lim y cols., 2001).

### 1.2.1- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Siguiendo el trabajo de Donovan (1979), se han aplicado métodos calorimétricos al estudio de la estructura y transición de fase de almidones, tanto en almidones puros como en sistemas complejos de alimentos. La presencia de cadenas ordenadas dominantes, su carácter metaestable y las interacciones entre el almidón y los constituyentes del alimento se pueden probar por DSC a través de cambios en el flujo de calor, mientras la muestra se calienta en un intervalo de temperaturas; las mediciones de flujo de calor se comparan con un material térmicamente inerte (Biliaderis, 1992).

Dado que la gelatinización es un proceso endotérmico, los métodos de análisis térmico (DTA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC), particularmente, pueden dar las temperaturas características y las entalpías de varias transiciones, así como realizar

mediciones en un amplio intervalo de concentraciones de almidón (Biliaderis y cols., 1980; Wada y cols., 1979). En la figura 8 se muestran curvas características para estos métodos.

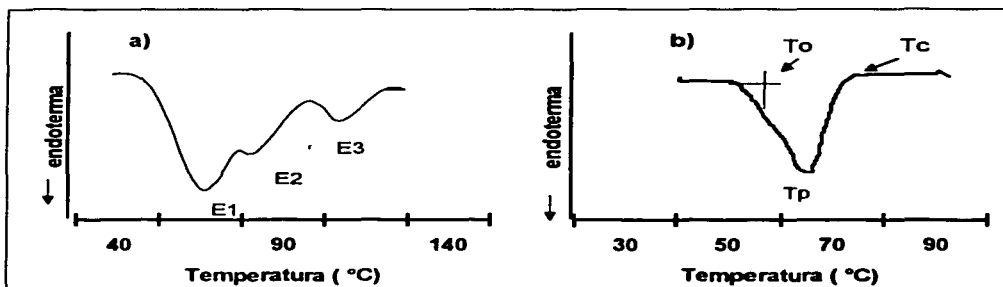


Fig. 8 - Curva típica para almidón: a) DSC: E1 y E2 son transiciones endotérmicas, reflejan la desorganización de los cristales de almidón; la endoterma E3 a mayor temperatura, se atribuye a la disociación del complejo lípido-almidón., b) DTA

El almidón tratado por HTM despliega un aumento en la estabilidad de la pasta y en la temperatura de gelatinización; por DSC genera endotermas bifásicas, debido a la nueva formación de cristales o rearrreglos cristalinos en el gránulo tratado. Además el HTM induce cambios no solo en las regiones cristalinas, son también en las regiones amorfas del gránulo. Hoover y cols. (1996) encontraron que el contenido de amilosa y la longitud de la cadena de almidón son dos factores que determinan las propiedades del producto final, y que la formación del complejo amilosa-lípido en almidón de cereal ocurre durante el tratamiento. Lim y cols. (2001) suponen que el incremento en  $C_p$  de los almidones tratados por HTM es causado por la transformación de las partes intercristalinas en estados amorfos independientes durante el tratamiento.

La gelatinización del almidón es de carácter no equilibrado y controlado por los requerimientos para un ablandamiento previo (relajación) de las partes amorfas del gránulo. El perfil de múltiples transiciones de estos sistemas es una consecuencia de una fusión parcial, seguida de una recristalización y una fusión final; el efecto exotérmico que se presente entre los dos picos endotérmicos, apoya la evidencia de que estos complejos también se forman a nivel granular. La cristalización o recristalización están muy



influenciados por el contenido de humedad, por lo que presentan picos menos grandes con el incremento de la humedad (Biliaderis y cols., 1986).

Las mediciones realizadas por DSC proporcionan información cuantitativa y cualitativa en función del tiempo y la temperatura respecto a las transiciones, que incluyen procesos exotérmicos y endotérmicos, o cambios en la capacidad calorífica en los materiales. Sin embargo, esta técnica tiene importantes limitaciones; con frecuencia es difícil interpretar el flujo de calor si están involucrados múltiples procesos en el mismo intervalo de temperatura, por ejemplo, la fusión y recristalización en un material semicristalino y los cambios en la capacidad calorífica durante una reacción exotérmica, o si en un material multicomponente las transiciones de los diferentes componentes se traslapan. Más aún si no se puede identificar la naturaleza de una transición, un pico de relajación entálpica sobrepuesto en la variación de la capacidad calorífica en la temperatura de transición vítrea, puede ser tan grande, que la transición se confunda con una de fusión (Verdonck y cols., 1999).

Con el uso de una técnica de calorimetría diferencial de barrido con modulación de temperatura (MTDSC), se obtiene información sobre la "capacidad calorífica compleja", tanto en condiciones isotérmicas como no isotérmicas. Esta información complementaria da origen a la descomposición de la señal del flujo de calor total en sus contribuciones "reversibles" y "no reversibles", facilitando un estudio más detallado en sistemas de materiales complicados (De Meuter y cols., 1999).

### 1.3 - Almidón de Amaranto

Las fuentes más comunes de almidones para alimentos son los cereales (trigo, maíz, cebada, etc.) así como la papa, el arroz y la tapioca, aunque en los últimos años se han buscado otras fuentes como el amaranto.

El amaranto es un cultivo muy antiguo en México, centro y Sudamérica, con algunos rasgos característicos sobresalientes, como el que su planta crece vigorosamente con cierto grado de tolerancia a la sequía, a la alta temperatura y a los pesticidas. Su semilla tiene altos contenidos de almidón y proteína, principalmente; sin embargo, su consumo no está muy generalizado y el estudio de sus propiedades ha sido objeto de muy pocos informes. Este conocimiento restringido de sus propiedades ha sido quizás el principal obstáculo para su uso industrial.

El *Amaranthus cruentus* es una planta cuyas semillas se usan como granos de cereal; contiene proteína de alta calidad (rico en lisina, metionina y cisteína), fibra, grasa (particularmente alta en ácidos grasos insaturados), cenizas y minerales en niveles altos



comparado con la mayoría de los cereales (Becker y cols., 1981). Además de su alto contenido de almidón (alrededor del 60 %), el interés particular de este polímero es el tamaño de su gránulo (1-3  $\mu\text{m}$ ) y su contenido de amilosa (5-8 %). Por su alto contenido en amilopectina se considera ceroso y gelatiniza a temperaturas mayores con respecto a otros almidones, como el de trigo o maíz que además difieren en el tamaño del gránulo (Calzetta y Suárez, 2001). Comparado con el almidón de maíz, el almidón de *A. cruentus* tiene mayor poder de hinchamiento, menor solubilidad, mayor capacidad de absorber agua, menor susceptibilidad a la  $\alpha$ -amilasa, mayor viscosidad de amilógrafo y mucho menor contenido de amilosa (Stone y Lorenz 1984). Además, las propiedades de este almidón incluyen: alta temperatura de gelatinización, buena estabilidad a la congelación-descongelación y resistencia al cizallamiento mecánico (Zhao y Whistler, R. L., 1994).

Calzetta y colaboradores (1999) analizaron las características de sorción del almidón de amaranto (*A. cruentus*); al comparar las isotermas de adsorción con aquellas realizadas para almidón de maíz y trigo, observaron que para una  $a_w < 0.25$  las tres curvas eran casi iguales, y para valores más altos de actividad acuosa el almidón de amaranto tenía la mayor capacidad de adsorción de agua, debido a las diferencias en la estructura del almidón. La estimación de parámetros para la ecuación de G.A.B. realizada en por éstos autores se muestra en el cuadro 1.

**Cuadro 1** – Estimación de parámetros para la ecuación de G.A.B. en almidón de amaranto

Temperatura (K)	C	$M_0$	k	Error (%)
298	16.8 $\pm$ 0.5	0.102 $\pm$ 0.003	0.81 $\pm$ 0.03	4.7
308	12.9 $\pm$ 0.0	0.094 $\pm$ 0.002	0.76 $\pm$ 0.02	4.9
323	9.7 $\pm$ 0.4	0.090 $\pm$ 0.002	0.80 $\pm$ 0.04	5.2

Calzetta y cols. (1999)

En pruebas realizados por DSC, el almidón de amaranto no presenta la transición E3 (fig. 8a), fundamentalmente debido a la ausencia del complejo amilasa-lípido, resultado de bajo contenido de amilosa en las diferentes especies. La influencia del agua en la temperatura de gelatinización del almidón de amaranto se muestra en el cuadro 2. Cuando el contenido de agua es inferior a 0.48, un incremento significativo se observa en las temperaturas  $T_0$ ,  $T_c$  y  $T_{p1}$ , representadas en la figura 8 b).



**Cuadro 2 – Influencia del agua en la temperatura de gelatinización del almidón de amaranto.**

Contenido de humedad g/g total	Temperatura de transición (°C)		
	$T_o$	$T_{p1}$	$T_c$
0.85	61.3	64.8	73.7
0.77	63.4	67.0	75.0
0.69	63.0	67.7	77.7
0.61	62.0	66.0	84.0
0.53	64.2	67.8	88.9
0.48	64.0	67.5	89.5
0.06	106.5	111.7	-

Paredes y Hernández (1987)

La cinética de gelatinización del almidón de amaranto (*A. cruentus*) se ha seguido por DSC, para varias relaciones de almidón-agua, encontrándose que es una reacción de primer orden con una energía de activación entre 157 a 185 kJ/mol. Se encontró también que la entalpía de gelatinización aumenta conforme aumenta el contenido de humedad, hasta un valor constante de 10 a 10.2 J/g. En los termogramas obtenidos, se observó también, que por debajo de la relación 2:1 de almidón-agua, el tamaño de la primera endoterma disminuía y aparecía un segundo pico que se empezaba a desarrollar a temperaturas más altas conforme la humedad decrecía; además, que la disminución del valor de  $T_c$ , revela que la completa gelatinización ocurre a temperaturas menores conforme aumenta el contenido de humedad (Calzetta y cols., 2001).

En consecuencia, el estado físico de los alimentos sólidos es de gran importancia tanto para el procesamiento como para la vida de anaquel. En varios alimentos y materiales biológicos, los sólidos en un estado amorfo son muy sensibles a los cambios de temperatura y contenido acuoso. En la figura 9, se muestra la formación del estado amorfo y su relación con las condiciones de equilibrio. Generalmente, el estado amorfo de los alimentos puede resultar de la rápida eliminación de agua. La matriz amorfa puede existir, tanto como un vidrio muy viscoso, o como una estructura "plástica" más líquida; y el cambio de una estructura a otra ocurre a la temperatura de transición vítrea, que es específica para cada material. Por lo que los valores de  $T_g$  para polímeros alimenticios, como polisacáridos y proteínas, son altos y se pueden descomponer a temperaturas menores a  $T_g$ . Por lo tanto, las velocidades de los cambios fisicoquímicos en alimentos dependen del contenido de humedad y de la actividad acuosa.

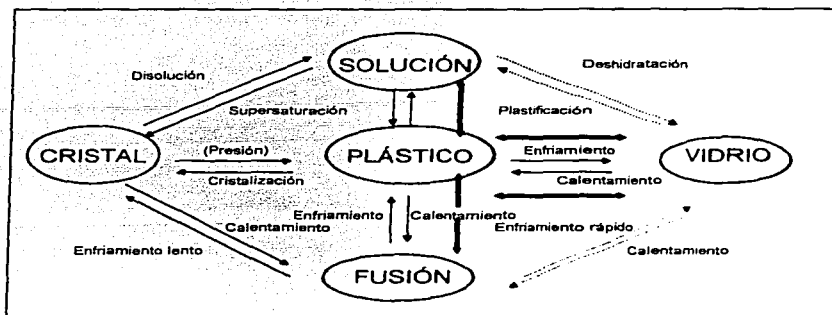


Fig. 9 - Estado físico de los materiales (Roos y Karel, 1991)

En este sentido, se presenta una metodología experimental para determinar los cambios en la adsorción y difusión de agua en harina de amaranto, que dependerán del estado físico del material ya que las muestras de harina se sometieron a diferentes condiciones de humedad y temperatura para la evaluación de la entalpía de adsorción, la energía de enlace del agua-harina, etc. y de propiedades como el coeficiente de difusión, temperatura de transición vítrea y temperatura de gelatinización.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

*Capítulo II*

**Metodología**

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## METODOLOGÍA

Para llegar a la solución del problema, planteado como la determinación de las propiedades de adsorción y difusión de humedad en el harina de amaranto, se formuló el siguiente objetivo general, que se desglosó en tres objetivos particulares:

### Objetivo General

Analizar las características de adsorción y difusión de vapor de agua en harina de amaranto (*Amaranthus cruentus*), a diferentes condiciones de temperaturas y humedad, para evaluar los cambios en sus propiedades fisicoquímicas.

### Objetivos particulares

I.- Homogeneizar el tamaño de partícula del harina de amaranto para la obtención de las isotermas de adsorción de vapor de agua, por un método isopiéstico (gravimétrico), a diferentes condiciones de temperatura, para determinar sus características de adsorción de humedad.

II.- Determinar la difusión del vapor de agua en harina de amaranto, mediante el método del desecante, para obtener un coeficiente de difusión promedio a diferentes condiciones de temperatura y actividad acuosa.

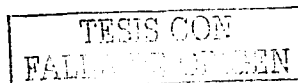
III.- Relacionar la adsorción y la difusión del vapor de agua con los cambios en algunas propiedades fisicoquímicas del harina de amaranto mediante el uso de la Calorimetría Diferencial de Barrido con Modulación de Temperatura (MTDSC).

## 2 – DESARROLLO EXPERIMENTAL

La secuencia metodológica para llevar a cabo el estudio de adsorción y difusión de vapor de agua en harina de amaranto se muestra en la figura 10.

El objetivo particular I se realizó para lograr la homogenización del tamaño de partícula, correspondiente al "promedio de la muestra" utilizándose para ello un tamizado del harina con mallas de la serie Talyer, ya que es un factor importante en la obtención de las isotermas de sorción y el cálculo de la difusividad.

El harina de amaranto fue suministrada por el "Grupo promotor cultural del amaranto TLANAHUAC", ubicado en Huazulco, Morelos. Por la región de donde proviene, esta harina se obtiene de la especie *Amaranthus cruentus* por un procesamiento térmico húmedo, el cual consiste en mojar los granos de amaranto con una solución de tequezquite en agua y



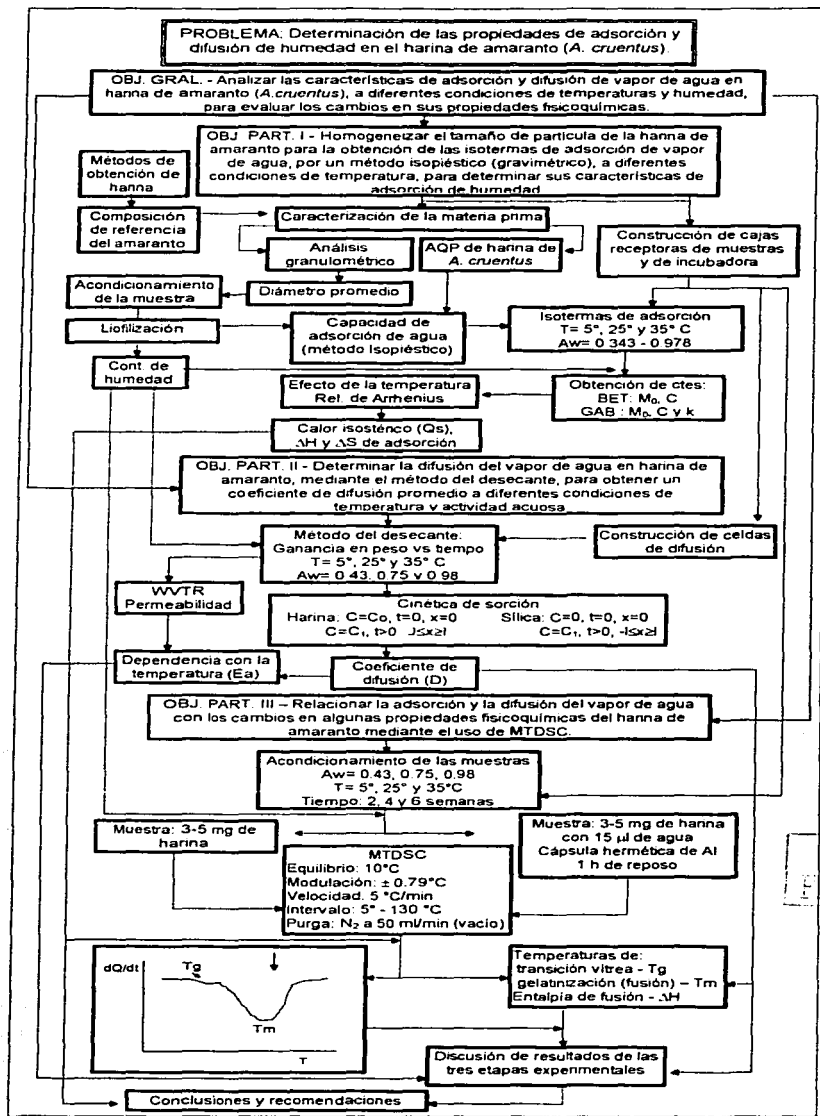


Fig. 10 - Cuadro Metodológico

dejarlos reposar 24 h; después se ponen en contacto con una corriente de aire a 180 °C por 5 a 10 s, logrando así el reventado de los granos, los que posteriormente se muelen en un molino de martillos a 60 mallas, según reportan los productores.

## 2.1 – Caracterización de la materia prima

Con el fin de homogeneizar el tamaño de partícula y conocer las características bromatológicas del harina, se plantearon algunas actividades experimentales que a continuación se describen.

### 2.1.1 - Análisis granulométrico

Los métodos para expresar el tamaño de partícula dependen del instrumento de medición utilizado; el más común de ellos es el tamiz convencional. En este caso, la fase sólida se coloca en la parte superior de una serie de mallas cada tamiz tiene pequeñas aberturas que van disminuyendo en tamaño con respecto al anterior, por lo general con una serie  $2^{1/n}$ . Al vibrar las mallas, las partículas caen a través de ellas hasta alcanzar un tamiz en el que las aberturas son demasiado pequeñas para que pase la partícula. El tamaño de las partículas encontradas en cualquier malla se expresa como una longitud media apropiada entre las aberturas del tamiz anterior y el que retiene a la partícula (Foust, 1961)

A un lote de 3 kg de harina de amaranto, empacada en bolsas de plástico de 1 kg, se le sometió a un análisis granulométrico por análisis de tamiz.

Se pesaron 150 gamos de harina y se colocaron en mallas de la serie Tyler (desde la malla #60 hasta la #200 y charola). La vibración continúa se efectuó durante un tiempo fijo, de 4.5 minutos.

Se realizaron 12 eventos diferentes de tamizado, en donde el harina retenida en cada charola se pesó para poder determinar la distribución fraccionaria y el Sauter medio ( $D_s$ ) que representa la dimensión de la partícula que tiene el volumen promedio por unidad de superficie (Foust, 1961).

$$D_s = \frac{1}{\sum \frac{X_i}{D_{pi}}} \quad (22)$$

donde:

$X_i$  = fracción retenida de harina en cada malla.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



$D_{pi}$  = Diámetro promedio (Abertura de malla superior + abertura de malla donde se retuvo el material /2)

La abertura de la malla (mm) se obtiene de los tamices.

Los resultados de estos análisis se recopilan en forma tabular y después se representaron en forma gráfica; las curvas se trazaron con la fracción retenida en cada tamiz en función del diámetro promedio (suponiendo que el material que se encuentra entre dos mallas tiene un diámetro de partícula que es el promedio aritmético de las dos aberturas de malla).

De estas curvas de distribución fraccionaria se puede determinar en cuál tamiz se retuvo la mayor parte del material, para poder así determinar cuál es el diámetro promedio del harina de amaranto.

### 2.1.2 – Análisis químico proximal (AQP)

El análisis químico proximal de esta harina se realizó según las técnicas del AACC (1983) y de AOAC (1985), de acuerdo al cuadro 3. Todas las pruebas se hicieron con tres repeticiones de donde se obtuvo la media y su desviación estándar. Estas pruebas se realizaron con el fin de corroborar lo reportado por los productores del harina, cuyos valores se encuentran en el mismo cuadro.

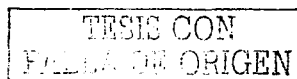
**Cuadro 3 – Técnicas para el AQP de harina de amaranto**

DETERMINACIÓN	TÉCNICA	Valor reportado (%)
Humedad	44-19 Termobalanza	9.005
Proteína	46-11 Microkjeldahl	13.155
Grasa	30-25 Soxhlet	6.68
Fibra Dietética	985.29*	
Cenizas	08-01 Incineración	2.115
Carbohidratos asimilables	979.10* Glucoamilasa	67.115

\*Técnicas de AOAC

### 2.2 - Acondicionamiento de la muestra

Con la finalidad de disminuir al máximo el contenido de humedad, sin provocar un daño estructural que modifique la adsorción de agua, se realizó una liofilización del harina, en un equipo Freeze Dry System LABCONCO.



Una vez liofilizada la muestra se le determinó humedad por termobalanza, para tomar este dato como referencia en la expresión del contenido de humedad en base seca al obtener el gráfico correspondiente a las isotermas de adsorción.

### 2.3 - Obtención de isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se obtuvieron por un método isopiéstico, en donde las muestras pesadas en recipientes plásticos se colocan sobre contenedores con soluciones saturadas de actividad de agua conocida. Las dimensiones aproximadas de los recipientes adquiridos, con las cuales se alcanzan los valores mínimos requeridos, se representan en la figura 11. La tapa roscada cierra herméticamente y el recipiente de plástico blanco opaco se maneja fácilmente, su boca se adapta para manipular la muestra dentro de la misma, permitiendo una superficie de sorción de tamaño necesario.

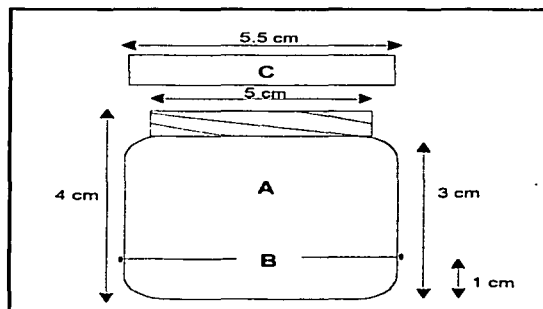


Fig. 11 - Diagrama dimensional de la celda de equilibrio proximal utilizado para determinar la  $a_w$ , constituida por (A) recipiente con solución de referencia, (B) soporte para muestras, (C) Tapa roscada y cierre para evitar pérdidas de vapor de agua

Para la generación de microambientes, se prepararon soluciones saturadas de sales de  $a_w$  conocida, las cuales se muestran en el cuadro 4.

**Cuadro 4 – Actividades de agua a diferentes temperaturas de soluciones de sales saturadas**

Sal	$a_w$		
	5 °C	25 °C	35 °C
Cloruro de Litio	0.113	0.1143	0.1082
Acetato de Potasio	0.226	0.225	
Cloruro de Magnesio	0.336	0.328	0.3182
Nitrato de Magnesio	0.589	0.529	0.5157
Bromuro de Sodio	0.594	0.564	0.549
Yoduro de Potasio	0.733	0.689	
Cloruro de Sodio	0.757	0.753	0.7432
Sulfato de Amonio	0.824	0.810	
Nitrato de Potasio	0.963	0.936	0.9006
Sulfato de Potasio	0.985	0.973	0.9655

Tomado de Rao (1995), Villanueva y cols. (1996)

Las sales se prepararon con agua destilada, se guardaron una vez disueltas en frascos de vidrio cerrados herméticamente para evitar contacto con el medio y dentro de un refrigerador convencional ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ). A cada una de estas soluciones se le determinó su  $a_w$  en un equipo Aqua-Lab CX-2 Decagon Devices Inc. # Serie 3971791 .

Para mantener las temperaturas deseadas en la experimentación, se construyó una caja incubadora con triplay de madera de pino de media pulgada, y un recubrimiento de una pulgada de aislante (unichel) como la que se muestra en la figura 12; en la base se colocó un bloque de asbesto con una resistencia, conectada a un termostato para regular la temperatura, y para lograr una homogeneidad de temperatura dentro de la cámara se colocó en la parte superior un ventilador de alta resistencia. Como soporte de las muestras, se colocó una malla de acero inoxidable a 16.5 cm de altura.

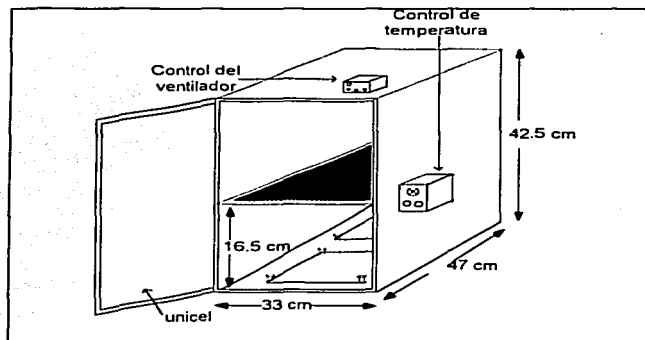


Fig. 12 - Diagrama de la caja incubadora con termostato y ventilador

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Las soluciones de sales saturadas se atemperaron dentro de las celdas de aproximación al equilibrio, estas se colocaron en un volumen tal que alcanzaran aproximadamente entre unos 0.5 a 0.8 cm de altura dentro de la caja. El atemperamiento se hizo a las dos temperaturas de experimentación, 25 °C y 35 °C, por 24 h previas a la experimentación. Para la temperatura de 5 °C se empleó un refrigerador convencional.

La ganancia en peso de las muestras se registró cada 24 h, para temperaturas de experimentación de 5 °C, 25 °C y 35 °C, en una Balanza Digital OHAUS, Analytical Std., Modelo As200, # Serie 1866. Paralelamente se obtuvieron las actividades de agua de las muestras en un equipo Aqua-Lab, mencionado anteriormente, donde las mediciones de  $a_w$  se realizaron por triplicado y a las mismas temperaturas mencionadas.

Con los valores promedio, analizados por intervalos de confianza para la media (con una significancia del 95%), para los datos de ganancia en peso en base seca (g agua/g s.s.) y la actividad de agua correspondientes se obtuvieron las isotermas de sorción completas para cada muestra.

### 2.3.1 – Determinación del valor de monocapa

Para estimar los valores de la humedad adsorbida en la superficie de monocapa, se hizo uso de la ecuación de B.E.T. (2, pag 11). Las constantes de las isotermas fueron obtenidas mediante un software elaborado para este fin, de nombre ISOCOM.

También se ajustaron las curvas obtenidas al modelo de G.A.B. (ecuación 3, pag. 12), mediante el reordenamiento de la ecuación en un polinomio de segundo grado:

$$\frac{a_w}{M} = \alpha \cdot a_w^2 + \beta \cdot a_w + \gamma \quad (23)$$

donde:

$$\alpha = \frac{k}{M_0} \left( \frac{1}{C} - 1 \right)$$

$$\beta = \frac{1}{M_0} \left( 1 - \frac{2}{C} \right)$$

$$\gamma = \frac{1}{M_0 C k}$$

Los valores de  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  se calcularon por mínimos cuadrados en un análisis de determinantes (Klotz y Rosenberg, 1986) para la obtención de las constantes, donde:

C = constante de Guggenheim, asociada a la energía de sorción de la primera capa sobre los primeros sitios,

$M_o$  = Contenido de humedad (%) en base seca, correspondiente a la saturación de los sitios primarios por una molécula de agua (monocapa en la teoría de B.E.T.) y

$k$  = factor de corrección de propiedades de las moléculas multicapas.

Los valores fueron corroborados con el software ISOCOM, así como la obtención del error experimental

$$\%Error = \sqrt{\frac{\sum (a_{wo} - a_{wc})}{N}} \quad (24)$$

donde  $N$  es el número de puntos experimentales,  $a_{wo}$  es el promedio de la actividad de agua experimental y  $a_{wc}$  es la actividad de agua calculada.

### 2.3.2 – Cálculos termodinámicos de la adsorción de agua

De los datos de las isotermas de sorción se calculó el calor isostérico ( $Q_s$ ), de acuerdo a la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 5, pag. 13). Para este cálculo se hicieron las consideraciones siguientes:

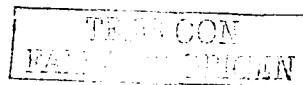
- 1) Que el contenido de humedad del sistema en consideración permanece constante, y
- 2) Que la entalpía de vaporización del agua pura (así como el  $Q_s$ ) no cambia con la temperatura.

También se calcularon las energías de enlace ( $\Delta H_B$ ) de las fracciones de agua ligada (PRI, SEC y TER) de acuerdo con la metodología de Soerkarto y Steinberg (1987), así como la energía de activación con la ecuación 4 (pag. 12). La entropía ( $\Delta S$ ) y la entalpía ( $\Delta H$ ) de adsorción se calcularon con la ecuación 8 (pag. 15).

El objetivo particular II se cubrió bajo el siguiente desarrollo experimental

### 2.4 – Determinación del coeficiente de difusión promedio

Para el cálculo de la difusión del agua en harina de amaranto y en el gel de sílice, bajo las tres temperaturas experimentales (5 °C, 25 °C y 35 °C), fue necesario diseñar otro experimento en el que las muestras pesadas de harina se sometieron a diferentes microambientes de  $a_w$  conocida, generados también con soluciones salinas saturadas, dejándolas el tiempo necesario para alcanzar la humedad de equilibrio. Los valores de actividad acuosa que se fijaron para esta metodología, están en relación a las fracciones de



agua ligada que se encontraron con las isotermas de adsorción (0.43, 0.75 y 0.98, aproximadamente). El método utilizado fue un método diferencial de adsorción-desorción (método del desecante), utilizándose gel de sílice para propiciar la desorción de agua del harina de amaranto.

Para experimentar a 5 °C se utilizó un refrigerador de tipo convencional, y para trabajar a 25 °C y 35 °C se hizo uso de la misma caja incubadora que para las isotermas.

#### 2.4.1 - Construcción de celdas de difusión para el método del desecante.

Para colocar las sales se utilizaron recipientes de plástico (como celdas de aproximación al equilibrio) (Lang y cols., 1981; Kanade y cols., 1988), a las cuales se les colocaron tres alfileres con cabeza de plástico como soporte a una altura de 1 cm partiendo de la base; éstos alfileres se barnizaron una vez colocados dentro de la caja para evitar corrosiones posteriores que pudieran ocasionar las sales; en la figura 13 se muestra un esquema de las cajas empleadas.

Estos recipientes cuentan con una tapa roscada que impide la pérdida de vapor de agua durante la experimentación, además de proporcionar facilidad para la migración de vapor de agua dadas sus dimensiones.

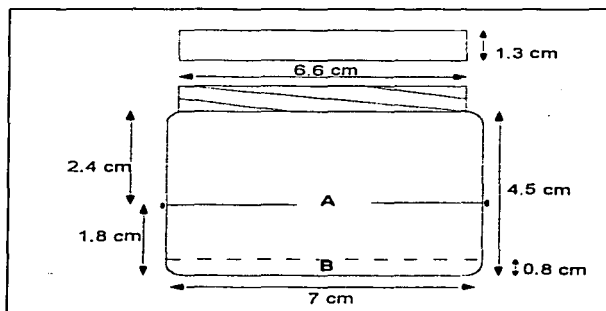


Fig. 13 - Diagrama de la celda de difusión (unidades en cm). Los valores A y B corresponden a la posición del soporte y de la sal saturada, respectivamente

### 2.4.1.1 - Construcción de cajas receptoras de muestras

También se utilizaron cajas receptoras de muestras (fig. 14) que se implementaron con cajas de plástico y una malla doble de acero inoxidable de 0.3 mm de abertura. Dentro de estas cajas, se colocaron muestras de harina de aproximadamente 0.5 g de muestra. Las cajas para el gel de sílice se muestran en la figura 15. Tanto las cajas como las muestras se pesaron en la misma Balanza Digital OHAUS utilizada para la obtención de datos de las isotermas.

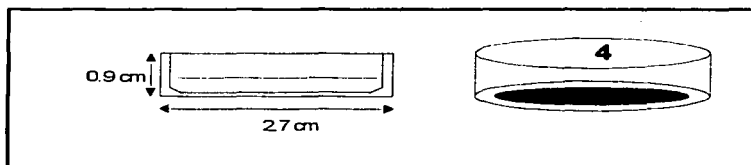


Fig. 14 – Caja receptora de muestra para harina de amaranto

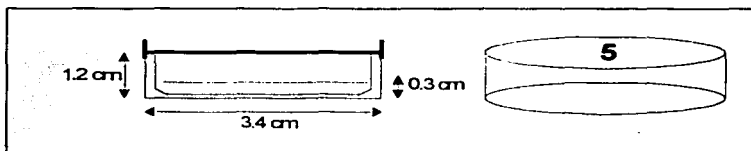


Fig. 15 – Caja receptora para gel de sílice

### 2.4.2 - Procedimiento del método del desecante.

Antes de utilizar las soluciones salinas saturadas se les determinó su  $a_w$  en el Aqua-Lab CX-2, al igual que a las muestras, además de la humedad de la muestra al inicio de la experimentación para cada temperatura a trabajar.

Se puso gel de sílice en el recipiente 5 (fig. 15) con un peso aproximado de  $2 \text{ g} \pm 0.05 \text{ g}$  que ocupó una altura aproximada de 0.3 cm del contenedor. Con el gel de sílice se pretende generar una presión externa; éste desecante tenía una actividad de agua cercana a cero.

En el recipiente 4 (fig. 14) se colocó el harina de amaranto con un peso de  $0.5 \text{ g} \pm 0.05 \text{ g}$  que tuvo un espesor aproximado de 0.3 cm. Se acopló el recipiente 4 encima del 5 (fig. 16) y

ambos recipientes se introdujeron en la celda de difusión 1 (fig.17) donde se depositó la solución saturada seleccionada, la cual fue atemperada por lo menos durante 24 h a la temperatura deseada para crear el microambiente en la celda y finalmente colocar el sistema en la caja incubadora a la temperatura deseada (25 °C ó 35 °C).

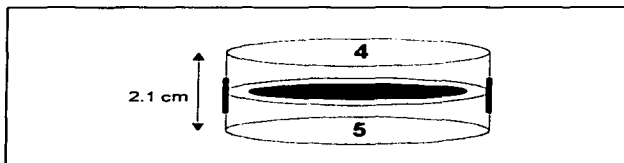


Fig. 16 – Acoplamiento de las cajas receptoras

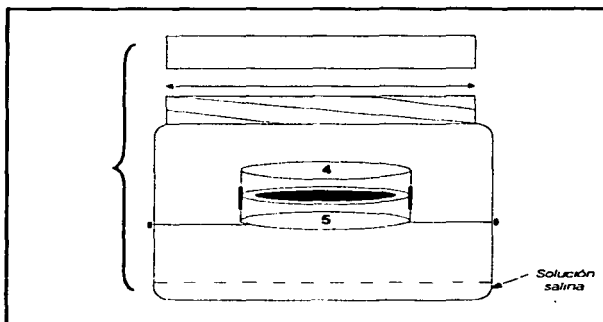


Fig. 17 – Colocación de las cajas receptoras en la celda de difusión

Después de 60 min se registró el cambio de peso tanto en la muestra como en el gel de sílice. El peso se tomó a intervalos regulares hasta obtener una variación aproximadamente inferior al 1 % del peso de la muestra, es decir de 0.005 g.

En un principio se obtuvieron cambios rápidos en el peso, pero conforme pasó el tiempo los cambios fueron menos detectables. El desecante no debía exceder el 10 % de su peso según la técnica del ASTM 96-80 (1986).



Esta experimentación se realizó por cuadruplicado ya que con el método gravimétrico se puede tener un mayor error. Los datos obtenidos de esta experimentación fueron tratados estadísticamente (intervalos de confianza para media de la muestra, con una significancia del 95%), para posteriormente elaborar una gráfica de ganancia o pérdida de peso en función del tiempo.

### 2.4.3 – Obtención del coeficiente de difusión

El coeficiente de difusión se calculó mediante el método de la cinética de sorción, el cual está basado en considerar que las velocidades de adsorción y desorción siguen una ecuación de difusión de estado no estacionario a través de la muestra sólida (Crank, 1975). La segunda ley de Fick para la difusión de un penetrante a través de una placa delgada de polímero, de espesor  $l$  se describe por la ecuación 14 (pag.7), donde  $C$  es la concentración del vapor sorbido en la placa,  $D$  es el coeficiente de difusión (que puede ser constante o una función de  $C$ ),  $t$  el tiempo,  $0 \leq x \leq l$  representa la posición a través de la placa, cuando se trate de la muestra de harina, y  $-l \leq x \leq l$  para el gel de sílice utilizado como desecante, según se muestra en la figura 18.

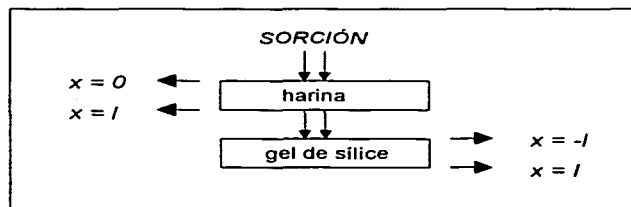


Fig. 18 – Esquema representativo del sistema de adsorción

Para el experimento de adsorción, las condiciones límite fueron:

Harina	Gel de sílice
$C = C_0, t = 0, x = 0$	$C = 0, t = 0, x = 0$
$C = C_1, t > 0, 0 \leq x \leq l$	$C = C_1, t > 0, -l \leq x \leq l$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Según Cranck (1975), cuando se tiene una cantidad infinita de soluto, la solución aproximada para tiempos cortos, cuando  $M_t/M_\infty < 0.5$ , es:

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l - x}{2\sqrt{Dt}} + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l + x}{2\sqrt{Dt}} \quad (25)$$

y con:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \left( \frac{Dt}{l^2} \right)^{1/2} \left\{ \pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \frac{nl}{\sqrt{Dt}} \right\} \quad (26)$$

aquí  $M_t$  es la cantidad total de vapor adsorbida en la placa al tiempo  $t$ , y  $M_\infty$  la cantidad adsorbida en el equilibrio. Considerando una difusión Fickiana, aplicable a una placa infinita y una cara expuesta al vapor, se elimina el segundo término quedando como:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \left( \frac{Dt}{l^2} \right)^{1/2} = kt^{1/2} \quad (27)$$

de donde se calculó el coeficiente de difusión promedio para el harina de amaranto en un gráfico del término de la derecha contra la raíz cuadrada del tiempo y con pendiente  $k$ . Dado que no se realizaron análisis de la porosidad o tortuosidad de las muestras de harina, se consideró una relación lineal entre dichas variables, hasta  $M_t/M_\infty < 0.5$ , correspondiente a una difusión Fickiana dependiente de la concentración. De aquí el coeficiente de difusión promedio se obtuvo con:

$$\bar{D} = \left( \frac{kl}{2} \right)^2 \pi \quad (28)$$

El gel de sílice tiene una estructura polimérica, no deshidratada por completo, de ácido silícico coloidal, con la fórmula  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; este material amorfo consiste en partículas esféricas, de un tamaño que comprende entre 2 y 20 nm, que permanecen juntas para formar el gel de sílice adsorbente, el cual exhibe una excelente capacidad de adsorber agua por arriba del 35 % al 40 % de su masa seca. Además, tiene una capacidad de regeneración a temperaturas entre 50 °C y 90 °C lo que la hace muy útil en este tipo de experimentos. Su superficie comprende principalmente grupos SiOH y SiOSi que están polarmente unidos; el

agua se encuentra retenida físicamente en la superficie por fuerzas de dispersión y polares, como en el caso del agua ligada por puentes de hidrógeno (Ng y col., 2001).

Por lo tanto, el comportamiento en el equilibrio del gel de sílice-agua puede modelarse por la ley de Henry (la concentración es directamente proporcional a la presión), y bajo las siguientes consideraciones:

- el proceso de difusión es Fickiano
- $D$  es independiente de la concentración del sorbato
- las condiciones experimentales deben de ser aquellas con las que se derivó la ecuación (condiciones límite).

La ecuación 15 (pag. 18), que describe la cinética de sorción, puede simplificarse para un tiempo corto ( $M/M_{\infty} < 0.6$ ) de la siguiente manera:

$$\frac{-1}{\pi^2} \ln \left[ \left( \frac{Mt}{M_{\infty}} \right) \frac{\pi^2}{8} \right] = \frac{D}{l^2 t} \quad (29)$$

Entonces el coeficiente de difusión para el gel de sílice puede ser calculado de la pendiente de la gráfica del término izquierdo de la ecuación contra el tiempo (Hernández y cols., 1999). La dependencia de estos coeficientes de difusión calculados con respecto a la temperatura, se calculó con la ecuación 21 (pag. 20) de Arrhenius para la energía de activación.

### 2.5 - Cálculo de la transmisión del vapor de agua (W V T)

Este cálculo se hizo de acuerdo al método estándar propuesto por el ASTM E96-80 (1986), de donde se puede calcular la permeancia y la permeabilidad, como sigue:

$$WVT = \frac{(dm / dt)}{(1 / A)} \quad (30)$$

$$Permeancia = \frac{WVT}{(P_{ext} - P_{int})} \quad (31)$$

$$Permeabilidad \text{ promedio} = permeancia \times l \quad (32)$$

donde:

$dm/dt$  = pendiente de la curva de ganancia en peso contra tiempo (g/h.m<sup>2</sup>),

$P_{ext} - P_{int}$  = diferencia de las presiones parciales del vapor de agua dentro y fuera del sistema (Pa),

A = área expuesta a la transmisión de vapor ( $m^2$ ) y

l = espesor

Para relacionar los cambios fisicoquímicos en el harina de amaranto con los datos obtenidos en el objetivo particular II, se llevó a cabo la siguiente secuencia experimental y así se cumplió con el tercer objetivo particular.

## 2.6 - Pruebas calorimétricas

Se realizó también la determinación de la temperatura de transición vítrea y de gelatinización por MDSC, en muestras de harina que hayan pasado la malla 80, y se haya retenido en la 100, ya que es la que contendrá menor cantidad de fibra dado que ésta no puede pulverizarse hasta estos tamaños de partícula. Se usó de un Calorímetro Diferencial de Barrido Modulado (Mod. 2920), de TA Instruments.

Las muestras se acondicionaron a diferentes actividades acuosas: 0.43, 0.75 y 0.98 aproximadamente, con soluciones salinas de carbonato de potasio, cloruro de sodio y sulfato de potasio, respectivamente, para cada temperatura de experimentación (5 °C, 25 °C y 35 °C). Estas soluciones saturadas se colocaron dentro de desecadores que fueron atemperados en la caja incubadora descrita anteriormente, o dentro de un refrigerador convencional para la temperatura más baja. Dentro del secador se colocaron charolas con 50 mg de harina; cada dos semanas se tomaron muestras para realizar el análisis térmico diferencial.

Previamente, en el equipo se realizó la calibración del flujo de calor con Indio, para el establecimiento de la línea base, y con zafiro la de la capacidad calorífica, ya que es una sustancia estable y de  $C_p$  conocido. Las muestras se colocaron en cápsulas de aluminio que contenían en cada prueba de 3 a 5 mg de harina, las cuales se cerraron herméticamente, poniendo una cápsula vacía como referencia. El método utilizado para correr las muestras en el equipo se muestra en el cuadro 5.

**Cuadro 5 – Método utilizado en las pruebas por MTDSC en harina de amaranto**

Equilibrio	10 °C
Modulación	±0.79 °C
Isoterma	10 min
Velocidad	5 °C/min
Intervalo de prueba	5 °C – 130 °C
Gas de purga	N <sub>2</sub> a 50 ml/min (en vacío)

Las muestras se sometieron a evaluación por flujo de calor para establecer los cambios estructurales debidos a la modificación de la actividad acuosa y temperatura de almacenamiento.

Para las pruebas de gelatinización, de acuerdo con Tester (1990) y Calzetta (2001), se pesaron de 3 a 5 mg de muestra y se agregaron 15 µL de agua con micropipeta, sellando herméticamente la cápsula de medición y dejándola reposar por una hora antes de la corrida; una vez calibrado el MTDSC, las muestras se corrieron con el mismo método descrito en el cuadro 5.

De la curva de absorción de calor se determinaron los parámetros que caracterizaran a la harina, como resultado del flujo de calor entre la muestra y la referencia que se describe con la ecuación:

$$\frac{dQ}{dT} = Cp b + f(T, t) \quad (33)$$

donde  $dQ/dt$  es el flujo de calor resultante,  $Cp$  es la capacidad calorífica de la muestra,  $b$  es la velocidad del cambio de la temperatura ( $dT/dt$ ) y  $f(T, t)$  es el flujo de calor de los procesos cinéticos (Verdonck y cols., 1999)

Con el mismo software que controla el equipo, se determinaron las temperaturas de transición ( $Tg$ , otras de 2° orden y  $Tm$  principalmente) de las endotermas obtenidas en los termogramas. La temperatura de transición vítrea ( $Tg$ ) se determinó considerando el cambio en el flujo de calor, como la temperatura media por ajuste de la curva entre los límites observados en la gráfica, cuando se detectaron endotermas en la señal de la derivada del flujo de calor reversible. La temperatura de gelatinización ( $Tm$ ) se obtuvo de la temperatura del pico ( $Tp$ ) de la endoterma de fusión, la cual se tomó a temperaturas mayores a  $Tg$ , así como la temperatura inicial ( $To$ ) y final de la endoterma ( $Tc$ ) en los puntos donde la señal de

flujo de calor se despegaba o regresaba a la línea base. Cuando existía cristalización de la muestra, se observó un pico exotérmico en la señal del flujo de calor no reversible, que representa la diferencia aritmética entre el flujo de calor total y el flujo no reversible (Verdonck y cols., 1999).

Dado que las muestras una vez ambientadas tenían diferentes contenidos de humedad, en algunos casos se presentaron varios picos en el termograma. Donovan (1979) fue el primero en sugerir que cuando está presente un exceso de agua, todos los cristales de almidón funden de manera cooperativa ( $M_1$  en la figura 19), proceso que se facilita por la hidratación e hinchamiento de las regiones amorfas del gránulo. Conforme el contenido de humedad es menor, sólo una parte de los cristales funden con este mecanismo, mientras que los remanentes provocan un incremento a una segunda endoterma que ocurre a mayor temperatura ( $M_2$ ), de acuerdo a la teoría de Flory (1953) de la interacción polímero-disolvente.

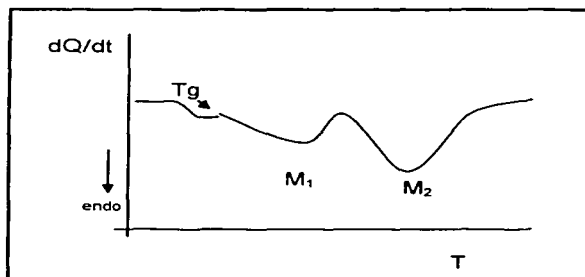


Fig. 19 - Termograma de DSC para la temperatura de fusión de almidones en exceso de agua.

Es conveniente hacer notar, de acuerdo con lo descrito por Donovan, que en el caso de presentarse termogramas con dos picos, el primero de ellos (endoterma mayor) se considera como la temperatura de gelatinización del producto (Biliaderis, 1980; Zobel, 1994).

De acuerdo con la metodología experimental aquí descrita, se obtuvieron los resultados que se presentan en el siguiente capítulo así como la discusión de los mismos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

*Capítulo III*

**RESULTADOS Y ANÁLISIS**

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## RESULTADOS y DISCUSIÓN

### 3 – ANÁLISIS DE RESULTADOS

El tratamiento hidrotérmico al que se somete el amaranto para la producción de harina, es un proceso complejo que puede reflejarse en el cambio de las propiedades fisicoquímicas de la misma, y dado que el almidón es el principal componente, los cambios en sus propiedades fisicoquímicas durante este tratamiento serán los que predominen en el harina pregelatinizada. Esto es, que el almidón puede gelatinizarse en condiciones de humedad y temperatura elevada, con los consecuentes cambios de hinchamiento, pérdida de cristalinidad y rompimiento de la estructura del gránulo; cuando se seca el almidón pueden existir rearrreglos o interacciones intra e inter moleculares por la pérdida de agua, además de que su micro estructura también puede afectarse por procesos como el reventado que se aplica en la producción de harina (Lai, 2001).

Bajo estas consideraciones, se presentan los resultados obtenidos en este estudio como un principio para determinar el comportamiento del harina de amaranto.

#### 3.1 - Caracterización de la materia prima

##### 3.1.1 – Análisis granulométrico

Este análisis se realizó con la finalidad de homogeneizar el tamaño de partícula de las muestras, dado que no se determinó la tortuosidad ni la porosidad del material. En la figura 20 se muestra el promedio de la distribución fraccionaria de partículas del harina durante 12 eventos diferentes, encontrándose que la mayor fracción de harina retenida fue aquella que pasó la malla 80 y se retuvo en la 100. El valor del diámetro promedio de partícula entonces corresponde a 0.188 mm, para el harina utilizada durante la experimentación, y el del Sauter medio, calculado según la ecuación 22 (pag.29), es de  $0.3887 \pm 0.135$  mm.



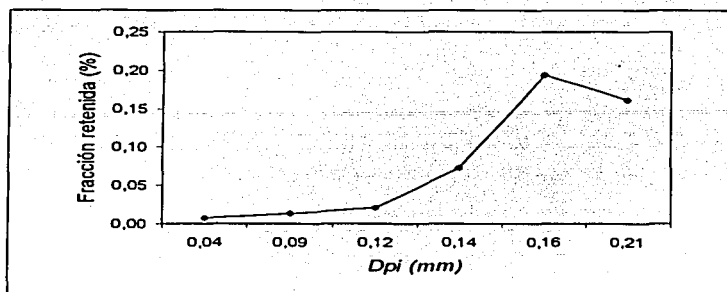


Fig. 20 – Distribución fraccionaria promedio del harina de amaranto

### 3.1.2 – Análisis químico proximal del harina de amaranto

Se llevó a cabo este análisis, según las técnicas del AACC (1983), para corroborar los datos proporcionados por los productores, obteniéndose los resultados del cuadro 6. Cabe mencionar que después de estas determinaciones, el harina fue sometida a un proceso de liofilización antes de la experimentación.

Cuadro 6 - AQP de harina de amaranto

DETERMINACIÓN	%
Humedad	4.5 ± 0.11
Proteína (x 5.85)	16.41 ± 0.08
Grasa	5.17 ± 0.21
Fibra Dietética	9.9 ± 0.3
Cenizas	2.08 ± 0.02
Carbohidratos asimilables	61.94 ± 0.56

En comparación con el cuadro 3, las mayores diferencias con los datos reportados por los productores son en cuanto al contenido de humedad, proteína y carbohidratos. De este análisis se destaca el contenido de proteína, que es mayor que para otras harinas obtenidas de cereales; también el contenido de carbohidratos y fibra dietética son importantes, ya que de estos dependen las características de adsorción de agua y los cambios estructurales durante los tratamientos bajo diferentes contenidos de humedad y temperatura. De igual manera el contenido en lípidos es importante dado que los ácidos grasos que los constituyen

se consideran polares; sin embargo, de acuerdo a Pérez y cols. (1993) el amaranto se considera como almidón ceroso, por lo que no existe una formación de complejo amilosa-lípido (Kugimiya y Donovan, 1981), lo cual se analizará más adelante en relación a las isotermas de adsorción y comportamiento del coeficiente de difusión.

### 3.2 – Acondicionamiento de la muestra

Para obtener las isotermas de adsorción del harina de amaranto, primeramente se determinó la humedad final después del secado por liofilización, la cual resultó del  $2.18 \pm 0.08$  %, así como su actividad de agua que fue de  $0.175 \pm 0.01$  (a  $25.6$  °C), antes del montaje del experimento.

### 3.3 – Isotermas de adsorción

En la figura 21 se muestran las isotermas de adsorción promedio, obtenidas a las tres temperaturas propuestas. Se puede observar que presentan una forma sigmoideal, del tipo II según la clasificación de Braunauer, como la mayoría de los alimentos. También que la cantidad de agua adsorbida es menor, para una misma  $a_w$ , conforme aumenta la temperatura; esto implica que el harina puede conservarse a bajas temperaturas aunque el contenido de humedad no sea muy bajo. Además se presenta una aceleración en la adsorción de humedad en los valores más altos de la actividad acuosa.

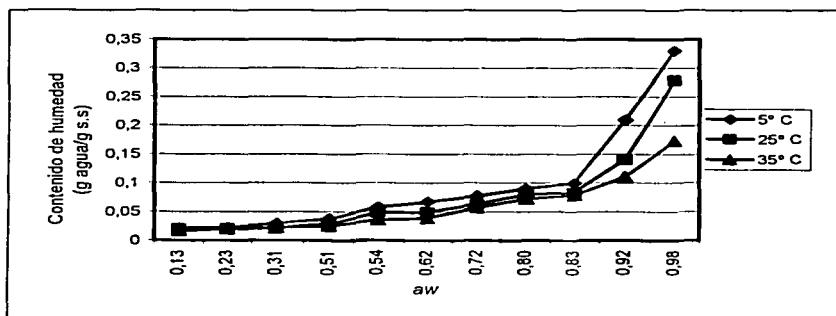


Fig. 21 – Isotermas de adsorción promedio para harina de amaranto a diferentes temperaturas

Por otro lado, se sabe que las regiones amorfas del gránulo de almidón (constituidas de ramificaciones densas de amilosa y amilopectina) son las responsables de la adsorción del agua y que durante la gelatinización ocurre la ruptura de los puentes hidrógeno que mantienen unidas las zonas cristalinas (cadenas cortas de amilopectina), con lo que ocurre la adsorción del agua, el aumento de volumen, la salida de la amilosa y el gránulo se enriquece de amilopectina aumentando la viscosidad; si el proceso sigue se puede llegar a una ruptura y fragmentación del gránulo con la consecuente baja de viscosidad en la fusión. Se sabe también que las proteínas pueden afectar el hinchamiento del gránulo y la salida de amilosa, así como que la presencia de lípidos, durante la gelatinización (Biliaderis, 1998). Entonces, si se considera que el almidón estaba pregelatinizado, dado el proceso de obtención, se sugiere que el estado físico del harina es parcialmente amorfa de alta viscosidad, en donde la adsorción del agua ocurre lentamente y la movilidad de los segmentos se ve retrasada por la presencia de lípidos y proteínas, como se observa en el comportamiento de las isotermas de adsorción. Esto puede considerarse como un efecto antiplastificante del agua hasta un contenido de humedad adsorbida de aproximadamente 7.5%, correspondiente a una  $a_w$  de 0.75, donde la isoterma crece más rápidamente.

### 3.3.1 –Valor de monocapa

Las constantes calculadas para los modelos teóricos de B.E.T. y G.A.B. (ecuaciones 23 y 24, pags. 33 y 34) a partir de los datos de la isoterma de adsorción se muestran en el cuadro 7. Estos modelos matemáticos proporcionan los contenidos de humedad en monocapa, que representa al agua más fuertemente adsorbida e inmovilizada en los sitios polares de adsorción y la humedad máxima para mantener la estabilidad del harina durante su conservación.

**Cuadro 7 – Constantes de las ecuaciones que describen las isotermas de adsorción de harina de amaranto**

Temperatura °C	B.E.T		G.A.B.	
	Constantes	% Error	Constantes	% Error
5	$M_0 = 0.0199$ $C = 30.0035$	7.636	$M = 0.0240$ $k = 0.8914$ $C = 14.597$	17.338
25	$M_0 = 0.0138$ $C = 35.136$	0.928	$M = 0.0189$ $k = 0.9654$ $C = 20.523$	12.067
35	$M_0 = 0.0130$ $C = 40.7868$	4.611	$M = 0.0170$ $k = 0.9765$ $C = 21.857$	11.125

Se puede observar que los valores de humedad de monocapa disminuyen conforme aumenta la temperatura; éstos representan la extensión de las moléculas de agua por el efecto de la temperatura con la consecuente disminución de sitios activos para la adsorción, es decir, al agua fuertemente adsorbida e inmovilizada en dichos sitios, especialmente en los grupos  $\text{NH}_3^+$  y  $\text{COO}^-$  de las proteínas y los grupos OH del almidón. Esto implica que se requiere de mayor energía para mover las moléculas de agua conforme disminuye el contenido de humedad, como se puede ver más adelante con los valores del calor de adsorción obtenido. De igual manera el incremento del parámetro  $C$  con respecto a la temperatura, nos indica una mayor energía de enlace en humedades bajas de monocapa; esto puede interpretarse como que el proceso de adsorción está fuertemente localizado, ya que las moléculas de agua sorbida permanecen más tiempo en la primera capa y además no está disponible para actuar como disolvente o reactivo. Comparando los resultados obtenidos con aquellos que se presentan en el cuadro 1 (pag. 24), se puede concluir que los demás componentes del harina, no solo el almidón, tienen influencia en la adsorción de humedad, ya que la formación de enlaces entre estos dejan menos sitios activos para las moléculas de agua, por lo que se tienen valores menores de monocapa pero con uniones más fuertes, como las interacciones electrostáticas entre las cadenas proteicas.

La humidificación de ciertos sistemas poliméricos alimenticios desde su estado seco, incrementa el orden compactación, rigidez y fragilidad. La hidratación adicional, más allá de un límite crítico disminuye las mismas propiedades. Sin embargo, se ha sugerido que ese máximo en ciertas propiedades mecánicas, observado por encima de bajos intervalos de contenido de humedad en un sistema polimérico alimenticio parcialmente cristalino, puede atribuirse a una "antiplastificación mecánica" por el agua (Seow y cols., 1999).

Considerando el tamaño del gránulo de almidón de amaranto ( $1\ \mu\text{m}$  a  $3\ \mu\text{m}$ ) con respecto a los de otros cereales y tubérculos que son mayores (Irving y cols., 1981), se observa que se tiene una mayor superficie de adsorción con relación al volumen de las muestras, por lo que es más fácil que se presente el fenómeno de antiplastificación.

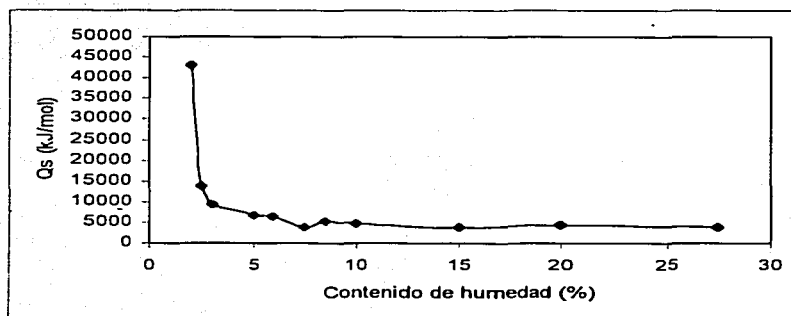
La energía de activación necesaria para la formación del enlace agua-alimento, para la variación del valor de monocapa de B.E.T., fue calculada con la ecuación 4 (pag.12) obteniéndose un valor de  $8199.53\ \text{kJ/mol K}$ , lo que indica que el enlace está fuertemente influenciado por la temperatura y por el tamaño del gránulo de almidón, que requiere de mayor energía para la adsorción.

### 3.3.2 – Termodinámica de la adsorción

Los calores isostéricos de sorción ( $Q_s$ ) en esta metodología se calcularon para humedades constantes, según la ecuación 5 (pag. 13) de Clausius-Clapeyron y se muestran en el cuadro 8. En la figura 22 se muestra como el  $Q_s$  tiene una caída en la región de los valores de monocapa, que continúa decreciendo suavemente conforme las multicapas se van formando. Sin embargo, se presenta una discontinuidad en la curva alrededor de un contenido de humedad adsorbida del 7.5 % que puede ser indicativo de cambios estructurales en un intervalo ( $0.43 \leq a_w \leq 0.75$ ) por efecto de la antiplastificación por el agua.

**Cuadro 8 – Calores isostéricos de adsorción para harina de amaranto**

Contenido de humedad (g agua/g s.s.)	$Q_s$ (kJ/mol)
0.020	42960.63
0.025	13828.60
0.030	9370.19
0.050	6628.17
0.060	6523.16
0.075	3908.07
0.085	5118.19
0.100	4817.24
0.150	3897.34
0.200	4316.24
0.275	3874.74



**Fig. 22 – Relación entre el calor de adsorción y el contenido de humedad para harina de amaranto**

También se puede observar en la figura 23 la relación que guarda la energía de enlace del agua y el contenido de humedad con respecto a la actividad acuosa en las diferentes fracciones de agua ligada, cuyos valores calculados según Soerkarto y Steinberg (1987) se muestran en el cuadro 9 (los valores negativos solo indican que es un enlace exotérmico y que no excede al valor de condensación del agua).

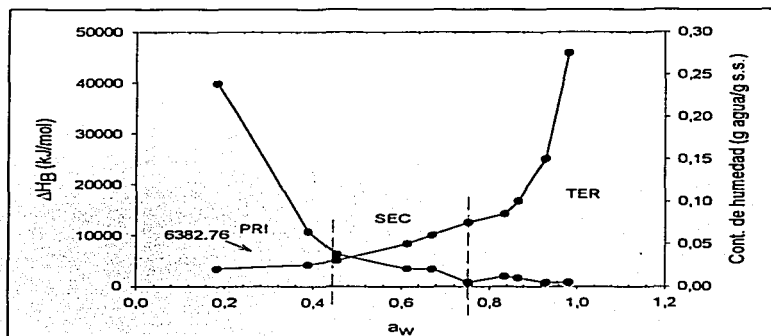


Fig. 23 – Variación de la energía de enlace del agua y del contenido de humedad con respecto a la actividad de agua en harina de amaranto

Cuadro 9 - Energía de enlace ( $H_B$ ) característica para las fracciones de agua ligada en harina de amaranto

Fracción de agua	$a_w$	Contenido de humedad (g agua/g s.s.)*	$H_B$ (kJ/mol)
PRI	0.450	0.029	-6382.76
SEC	0.751	0.075	-2476.19
TER	0.985	0.389	-576.31

\*Valores donde termina cada fracción

El valor de la entalpía de adsorción de monocapa, que representa la máxima energía de enlace de la fracción primaria (PRI), fue obtenido de una ecuación tipo Arrhenius para los valores de la constante  $C$  de B.E.T. con respecto al inverso de la temperatura. Este valor es comparable con el obtenido para harina de soya desgrasada de 7020.75 kJ/mol (Soerkarto y Steinberg, 1987), y su valor menor tal vez se deba a que existen componentes en la grasa remanente que contribuyen a un enlace más fuerte del agua.

Para determinar el valor en donde se considera que termina la fracción primaria (PRI), se traza una línea horizontal en el valor de  $\Delta H_B$  PRI obtenida, como se ve en la figura 23, y en el punto donde corta la curva de energía comienza la fracción secundaria (SEC). Es importante hacer notar que este punto coincide con el quiebre de la curva  $\Delta H_B$  vs contenido de humedad y con el punto de inflexión de la isoterma promedio, es decir, en el valor de monocapa según B.E.T. El límite superior de SEC se determina donde la relación  $\Delta H_B$  en función de  $a_w$  deja de ser aproximadamente lineal y donde comienza el rápido crecimiento de la isoterma. La fracción terciaria (TER) termina en el valor extrapolado del contenido de humedad para una energía de enlace nula ( $\Delta H_B = 0$ ), lo cual debe resultar en el punto de transición entre agua ligada y agua libre.

Se calculó la entropía, así como el calor isostérico neto (o entalpía de adsorción), de la ecuación 8 (pag. 15). En el cuadro 10 se puede observar que a mayor entalpía menor entropía, en un contenido bajo de humedad, debido a un enlace más fuerte entre el agua y la superficie del harina, así como a las modificaciones estructurales causadas por el proceso de obtención y las interacciones moleculares con los componentes. Además, ya que la entropía representa al grado de desorden y al movimiento aleatorio de las moléculas, hay que notar que a humedades bajas se presenta el menor movimiento molecular debido a la presencia de más grupos polares que forman una capa de agua en la superficie de el harina, como se vio con el parámetro C de BET; este efecto antiplastificante del agua se presenta hasta una humedad adsorbida crítica, que para nuestro caso puede ser aquella cercana a la que corresponde al término de la fracción secundaria ( $a_w$  aproximada de 0.75).

**Cuadro 10 – Entalpía y entropía de adsorción para harina de amaranto**

Contenido de humedad (g agua/g s.s.)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ/mol K)
0.020	39777.40	-118.76
0.025	10645.37	-28.14
0.030	6186.96	-14.40
0.050	3444.94	-7.64
0.060	3339.93	-8.02
0.075	724.850	0.08
0.085	1934.96	8.08
0.100	1634.02	6.74
0.150	714.116	3.02
0.275	671.163	2.49

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La compensación entre la entalpía y la entropía de adsorción se confirmó con una regresión lineal ( $r^2=0.99$ ) entre ambas variables, cuya pendiente (313.69 K) se conoce como temperatura isocinética, que al ser comparada con la media armónica de las temperaturas de experimentación (292.48 K) resultó ser muy diferente, lo que corrobora la compensación. Cuando la temperatura isocinética es mayor que la temperatura experimental, los procesos son controlados por la entalpía (Aguerré y col., 1986), como en este caso.

En estudios realizados durante las reacciones entre proteínas y agua, se ha encontrado que esta compensación tiene importancia fisiológica en el equilibrio de las proteínas, por los cambios en el agua mientras se acomodan los grupos no polares del polipéptido (Labuza, 1980).

### 3.4 - Coeficiente de difusión

El coeficiente de difusión fue calculado tanto para el harina de amaranto como para el gel de sílice utilizada como desecante, según se describe en la metodología.

Los valores obtenidos para el coeficiente de difusión fueron calculados de la ecuación 29 (pag. 40) y se presentan en el cuadro 11. Con estos valores se obtuvieron las curvas de adsorción para el gel de sílice, que pueden considerarse como curvas "ideales", es decir, que la relación entre variables es aproximadamente lineal hasta  $M_t / M_\infty < 0.6$ , como se representa en la figura 24.

**Cuadro 11 – Coeficientes de difusión ( $D$ ) de vapor de agua para gel de sílice ( $m^2/s$ )**

$a_w$	5 °C	25 °C	35 °C
0.345	$4.62 \times 10^{-11}$	$1.155 \times 10^{-10}$	$1.732 \times 10^{-10}$
0.756	$5.198 \times 10^{-11}$	$1.732 \times 10^{-10}$	$2.520 \times 10^{-10}$
0.975	$5.776 \times 10^{-11}$	$2.310 \times 10^{-10}$	$2.89 \times 10^{-10}$

Se puede observar que los valores de  $D$  aumentan conforme aumenta la actividad acuosa en el medio para una temperatura constante; también que este coeficiente disminuye conforme aumenta la temperatura, para una actividad acuosa constante. Por lo tanto la difusión del vapor de agua depende tanto de la humedad (que puede expresarse en términos de presión parcial del vapor) como de la temperatura tal y como lo describe la ley de Henry.

TESIS CON  
FALLA DE CUMPLIR



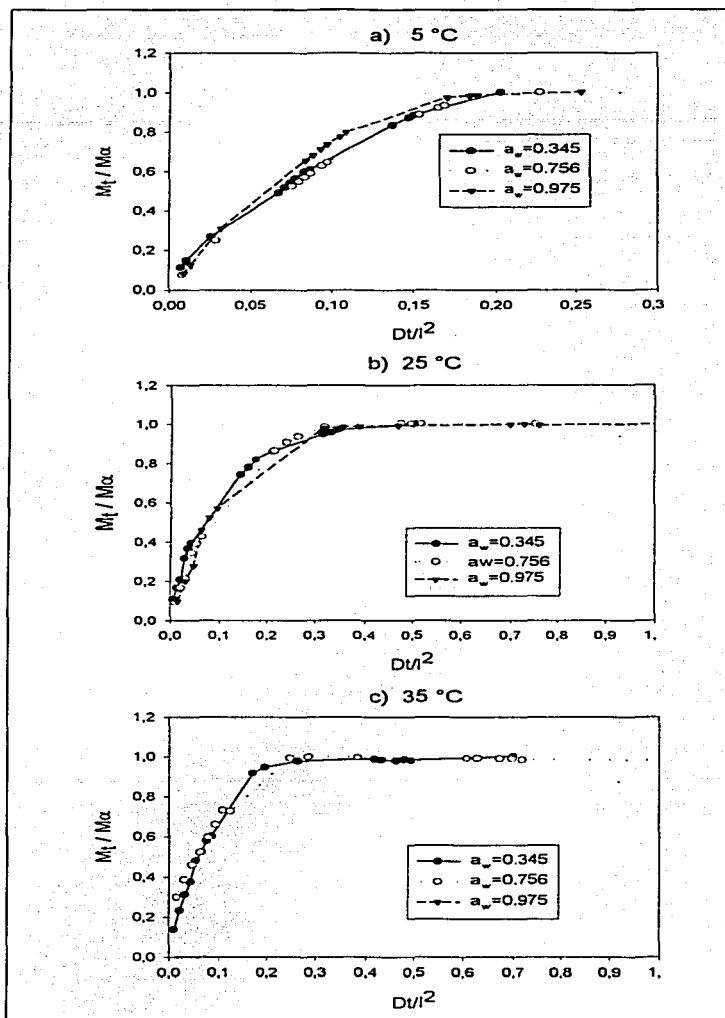


Fig. 24- Cinética de adsorción para el gel de sílice

Los coeficientes de difusión promedio para harina de amaranto se determinaron como se describe en la metodología (ecuación 28, pag. 39), obteniéndose los valores que se muestran en el cuadro 12. Aquí se puede observar que, en general, el valor de  $\bar{D}$  aumenta con la temperatura y la actividad acuosa. Sin embargo, a la mayor temperatura se observa una disminución del valor de la difusión conforme aumenta la  $a_w$ . Se presume que bajo estas condiciones, el almidón, como principal constituyente de el harina, ha cambiado en tal grado su estructura que se dificulta la difusión de la humedad dentro de la muestra, dados los enlaces entre el almidón y las proteínas presentes en el harina que favorecen la formación de una estructura tridimensional donde queda atrapada el agua. Otra razón para este comportamiento puede ser la disminución en el equilibrio de la presión de vapor en la interfase de harina-gel de sílice, lo que causa re-adsorción de humedad en el harina, y consecuentemente se afecta la velocidad de desorción como un proceso de difusión dependiente de la concentración, la cual disminuye cuando lo hace la concentración de agua (Tromp y col., 1997).

**Cuadro 12 – Coeficientes de difusión promedio ( $\bar{D}$ ) de vapor de agua para harina de amaranto ( $m^2/s$ )**

$a_w$	5°C	25°C	35°C
0.345	$1.698 \times 10^{-11}$	$2.761 \times 10^{-10}$	$4.869 \times 10^{-10}$
0.756	$7.466 \times 10^{-11}$	$2.061 \times 10^{-10}$	$4.245 \times 10^{-10}$
0.975	$1.188 \times 10^{-10}$	$3.032 \times 10^{-10}$	$3.715 \times 10^{-10}$

La antiplastificación mecánica de biopolímeros por el agua puede estar acompañada paralelamente por cambios en la difusividad del diluyente. Se ha observado que la difusividad efectiva del agua en sistemas basados en almidón exhibe valores máximos por encima de un intervalo de baja humedad, aunque la porosidad del material se incrementa linealmente con la disminución del contenido de humedad. Esto no es afectado por el método de adsorción (o desorción) que se utilice, sino que se sugiere que el valor máximo de este coeficiente en la región de contenido de humedad menor al 2% (base seca), donde predomina la difusión de la fase vapor, se debe al fuerte enlace de las moléculas de agua en los sitios de enlace de gran afinidad de las macromoléculas; esto es, que conforme el material está más seco, la energía requerida para transferir el agua fuertemente ligada a la fase vapor se incrementa, aunque se tenga un sólido más poroso (Seow y col., 1999). Esto

se puede ver en los valores del calor de adsorción, en los valores de la constante  $C$  de B.E.T. y en las energías características de enlace.

La energía de activación requerida para la difusión, tanto en el gel de sílice como en el harina de amaranto se muestra en el cuadro 13, esto es un reflejo de las interacciones moleculares entre el difundente y el medio difusor. Se puede observar que para el gel de sílice, la energía requerida para la difusión del vapor de agua aumenta conforme lo hace la actividad acuosa, lo cual puede explicarse como que la humedad captada se va acercando a la saturación de la muestra y por lo tanto se requiere de mayor energía para difundirla, dados los enlaces por puentes de hidrógeno y fuerzas de dispersión que surgen entre el agua y el gel de sílice (Ng y cols., 2001).

**Cuadro 13** – Energía de activación (kJ/kmol K) para la difusión del vapor de agua en harina de amaranto

$a_w$	Harina de amaranto	Gel de sílice
0.345	30.29	0.108
0.765	15.16	0.124
0.975	10.29	0.137

En el caso de la harina, la energía de activación es menor conforme aumenta la actividad acuosa, debido a que la humedad se va acomodando en los sitios activos del sistema multicapas hasta un momento en que se requiere de menor energía para su difusión por acercarse a la saturación de los mismos y comenzar la desorción hacia la sílica, ya que los enlaces que surgen entre el agua y los principales componentes de la harina son de tipo puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals.

Se presume que la diferencia en el orden de magnitud de los valores de la energía de activación se debe a la diferencia en el tamaño de la partícula, y en la composición de ambos medios, ya que para la harina de amaranto las interacciones del agua con los constituyentes (principalmente almidón, proteína y lípidos) dificultan la difusión de la humedad.

### 3.5 – Transmisión de vapor de agua

Los valores obtenidos para la de transmisión de vapor de agua (W V T) así como los de permeabilidad, tanto para harina de amaranto como para el gel de sílice, se muestran en el cuadro 14. Se puede observar que, en general, los valores del W V T aumentan conforme aumenta la temperatura y la actividad acuosa, aunque existe una disminución con respecto a la temperatura en el valor más alto de la actividad acuosa para ambas sustancias, debido a la saturación por humedad que aumenta la resistencia superficial, y que puede observarse en el orden del aumento en la difusividad bajo las mismas condiciones; este mismo efecto se observa en la permeabilidad de el gel de sílice en cualquier actividad acuosa.

En el caso de la permeabilidad del harina de amaranto se observa una disminución a la temperatura y  $a_w$  intermedia, debido a los cambios estructurales que ocurren bajo estas condiciones, que no permiten el ingreso de mayor humedad sino hasta que se acomodan las moléculas de agua que ya entraron en el material, es decir hasta que se pasa el intervalo de antiplastificación mecánica. Sin embargo, a la mayor actividad acuosa, se observa un decremento en la permeabilidad conforme aumenta la temperatura, debido también a que la combinación de estas dos variables en esos niveles han modificado de tal manera la estructura interna de los componentes del harina, principalmente por la formación de redes con las proteínas y por los enlaces covalentes con la parte hidrófila de los lípidos, que la muestra se vuelve menos permeable.

**Cuadro 14 – Valores del W V T ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ) y permeabilidad ( $\text{g}/\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{Pa}$ ) para harina de amaranto y gel de sílice**

Temp./ $a_w$	Harina de amaranto			Gel de sílice		
	0.345	0.756	0.975	0.345	0.756	0.975
5 °C						
W V T	0.0024	0.024	0.044	0.116	0.285	0.379
Permeabilidad	$4.204 \times 10^{-8}$	$1.944 \times 10^{-7}$	$2.731 \times 10^{-7}$	$2.139 \times 10^{-6}$	$2.4 \times 10^{-6}$	$2.47 \times 10^{-6}$
25 °C						
W V T	0.0103	0.048	0.129	0.404	0.923	1.42
Permeabilidad	$5.167 \times 10^{-8}$	$1.102 \times 10^{-7}$	$2.280 \times 10^{-7}$	$2.164 \times 10^{-6}$	$2.55 \times 10^{-6}$	$2.68 \times 10^{-6}$
35 °C						
W V T	0.03	0.054	0.121	0.459	0.107	1.28
Permeabilidad	$8.181 \times 10^{-8}$	$6.807 \times 10^{-8}$	$1.163 \times 10^{-7}$	$1.339 \times 10^{-6}$	$1.42 \times 10^{-6}$	$1.319 \times 10^{-6}$

### 3.6 – Análisis por calorimetría (MTDSC)

Como ya se ha mencionado, las propiedades de un sistema alimenticio reflejan, en mayor medida, las interacciones entre sus componentes y no las propiedades de los componentes individuales. Sin embargo, el conocer la estructura del almidón nos ayuda a entender estas interacciones, ya que representa el principal componente del harina de amaranto.

Los resultados obtenidos del análisis por MTDSC se encuentran resumidos en los cuadros 15, 16 y 17. Estos valores se calcularon con el mismo software que maneja el equipo, a partir de las señales en las que se descompone el flujo total de calor, tanto reversible como irreversible, y del  $C_p$  complejo. Además los cuadros de resultados incluyen los valores a los que se presentaron las endotermas de transición de primer orden (o gelatinización) caracterizadas por la temperatura inicial ( $T_0$ ), la temperatura máxima ( $T_p$ ) y la temperatura final ( $T_c$ ), así como el valor de la entalpía ( $\Delta H$ ) calculado como el área de cada pico y las temperaturas a las que se encontraron transiciones de segundo orden\*\* y vitreas ( $T_g$ ). También se presenta la  $a_w$  registrada por cada muestra después del almacenamiento, la humedad inicial y la temperatura a la que fueron acondicionadas.

En un primer barrido en el calorímetro, a manera de conocer el comportamiento de el harina liofilizada, que se llevó a cabo a una velocidad de 3 °C/min, se encontró un solo pico endotérmico a los 77 °C, con una  $\Delta H$  de 506 J/g que se presume sea debida a la poca movilidad de la cadena polimérica, dada la presencia de proteínas y lípidos, que requiere de mayor energía para pasar de un estado rígido a uno flexible. La única transición de segundo orden que pudo verse fue a los -12.91 °C, también por el contenido de humedad (2.81%) y la presencia de los componentes de alto peso molecular (principalmente el almidón y proteínas) que aumentan la  $T_g$ .

Además el valor de la entalpía de fusión se atribuye al hecho de que un hidrocoloide, como una proteína, puede afectar el hinchamiento del gránulo y la salida de la amilosa durante la gelatinización, influenciando la deformabilidad de los gránulos dispersos, así como la interacción con las moléculas de almidón disueltas en la fase continua. También el hinchamiento del gránulo y la gelatinización son restringidos por la presencia de ácidos grasos, ya que los lípidos debilitan la cohesión de los gránulos enriquecidos de amilopectina en la red del gel; cuando los lípidos monoacilados están presentes, se reduce el hinchamiento del gránulo y la salida de la amilosa (Biliaderis, 1998). Recordando que si bien la cantidad de lípidos en el gránulo no es significativa, si lo es la presencia de ácidos grasos en el harina, como ácido linoléico.

Cabe señalar que en las muestras subsiguientes, el método de calentamiento se cambio a una velocidad de 5 °C/min, lo cual permite ver picos más anchos en los termogramas. Además todas las muestras presentaron una endoterma a temperaturas alrededor de los 100 °C que se atribuyen a la evaporación del agua contenida, ya que el almidón del amaranto no presenta formación de complejo amilosa-lípido por considerarse ceroso (Calzetta y Suárez, 2001).

En el cuadro 15 se encuentran los valores obtenidos para la misma harina adicionada con agua, sometida a diferentes condiciones de actividad acuosa y temperatura ambiente por 24 horas. Estas muestras presentaron una sola endoterma de transición que fue creciendo en temperatura y  $\Delta H$  conforme el contenido de humedad aumentaba, además de que el ancho del pico también fue haciéndose mayor.

**Cuadro 15 – Resultados del análisis por MTSC para harina liofilizada de amaranto (adicionada con 15  $\mu\text{L}$  de agua cada muestra)**

MUESTRA	CONDICIONES	$T_o$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	Transiciones de 2° orden** o $T_g$ (°C)
1)	$X^* = 4.91\%$ $a_w = 0.491$ $T = 25^\circ\text{C}$	78	84.29	90.11	34.14	9.89 80.2**
2)	$X^* = 5.17\%$ $a_w = 0.635$ $T = 25^\circ\text{C}$	79	86.7	95.3	52.64	11.27 84.77**
3)	$X^* = 14.34\%$ $a_w = 0.918$ $T = 25^\circ\text{C}$	80.03	92.08	100.52	83.4	11.88 90.89**

X\* - valores de humedad adsorbida obtenidos de las isotermas de adsorción antes del acondicionamiento

Puede observarse, en las muestras 1 y 2, la influencia de las fracciones lipídicas y protéicas presentes en las muestras, además del almidón, que como ya se explico anteriormente, frenan la adsorción de la humedad por abajo del 7.5% donde se presume que existe menor movilidad de las cadenas ya que, según los resultados obtenidos, se tiene una entropía muy baja a pesar de que el coeficiente de difusión aumenta con la actividad acuosa para una temperatura constante.

En el caso de la muestra 3, la mayor amplitud en el intervalo de gelatinización se atribuye a la posible recristalización de la muestra, dado el tratamiento temperatura-humedad al que se somete el amaranto para la obtención del harina, y por el aumento en la movilidad de los segmentos una vez superado el intervalo de antiplastificación. Esto es, la difusión del agua

sucede dentro de la muestra pero no es sino hasta que se supera el efecto de antiplastificación que las interacciones con los otros componentes forman estructuras más estables que requieren de mayor energía para su fusión. En la figura 25, correspondiente a la descomposición del flujo de calor, se puede observar la presencia de relajaciones secundarias originadas por rearrreglos atómicos o moleculares inducidos térmicamente. Estas transiciones pueden observarse como endotermas en el flujo de calor no reversible. Cabe señalar que para la mayoría de las muestras se encontraron este tipo de relajaciones.

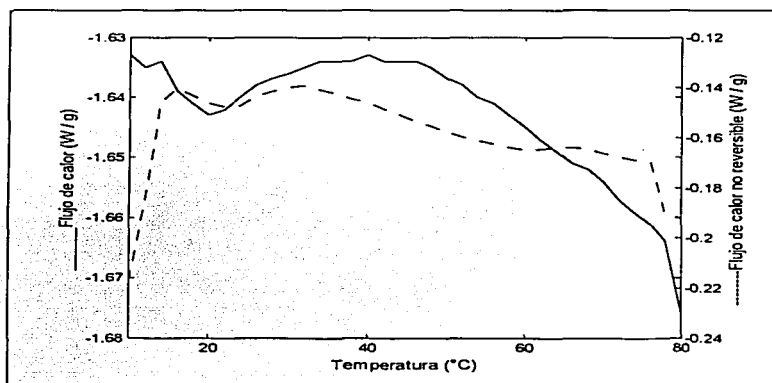


Fig. 25 – Relajaciones entálpicas que se pueden observar como pequeñas endotermas en la señal del flujo no reversible (muestra 3)

En general, la  $T_g$  disminuye con la disminución del peso molecular, y con el incremento del contenido de humedad cuando el agua actúa como plastificante. Según Roos (1995) la disminución de  $T_g$  debida a la plastificación por agua es bastante lineal como una función de  $a_w$ . Sin embargo, el efecto antiplastificante del agua en el harina de amaranto hace que los valores de  $T_g$ , a 25 °C, presenten una discontinuidad, como se puede observar en la figura 26. Además se presume que la presencia de enlaces cruzados entre los componentes del harina, reduce la posibilidad de desestabilizar térmicamente al sistema y dar un cambio en la capacidad calorífica del mismo, por lo que las temperaturas de transición vítrea aumentan y no disminuyen con el contenido de humedad.

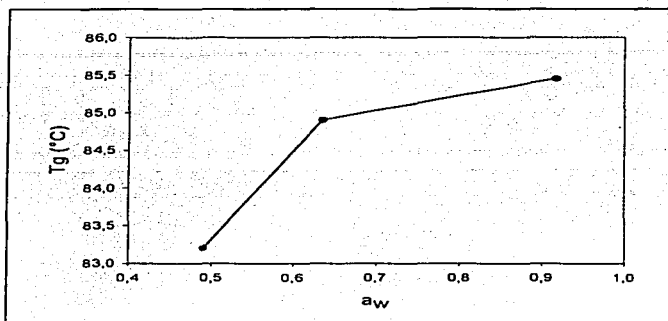


Fig. 26 – Relación de la  $T_g$  con la actividad acuosa bajo el efecto antiplastificante del agua a 25 °C

En el cuadro 16 se puede observar que las muestras no estaban adicionadas con agua y solo se mantuvieron a diferentes condiciones de actividad acuosa, temperatura e intervalos de tiempo antes de cada barrido. Los valores reportados como  $T_p$  quizá no correspondan a una gelatinización total, sino a una fusión parcial de cristales, ya que el contenido de humedad es muy bajo para que se inicie la gelatinización.

Sin embargo, puede observarse en los valores presentados en el cuadro 16 y en la figura 27, para las muestras 4, 5 y 6 que se mantuvieron a 5 °C por 2 semanas, que a mayor contenido de humedad, es decir entre más agua se había adsorbido por efecto del acondicionamiento a diferentes actividades acuosas, la temperatura pico ( $T_p$ ) fue aumentando y la energía requerida para la fusión también, dada la poca movilidad por efecto de la temperatura que también restringe el hinchamiento del gránulo.

El notorio aumento en la entalpía de fusión para la muestra 6, se atribuye al aumento en el movimiento molecular por el cambio de un estado rígido a uno más flexible, habiendo pasado el efecto antiplastificante del agua, como se puede observar en el aumento de la entropía a estos niveles de hidratación (cuadro 10) y en el valor menor de la  $T_g$ .

El efecto de la humedad en el tiempo de almacenamiento puede observarse entre las muestras 4 y 7 (2 y 6 semanas respectivamente), en donde a pesar de permanecer a la misma actividad acuosa y temperatura, la difusión del agua en la muestra durante el tiempo



de acondicionamiento permitió mayores interacciones con los demás componentes del harina, mayores ramificaciones de la amilopectina y por lo tanto se requería menor energía para desestabilizar el sistema y llegar a la gelatinización, aunque la entalpía de fusión aumentó dado que al mismo tiempo se tenía más orden en el sistema y quizá conformaciones cristalinas de estabilidad variable, por lo que también el intervalo de fusión se incrementó.

**Cuadro 16 - Resultados del análisis por MTDSC para harina de amaranto acondicionada (sin adición de agua)**

MUESTRA	CONDICIONES	$T_o$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	$T_g$ (°C)
4) Harina acondicionada 2 semanas	$X^* = 3.54\%$ $a_w = 0.506$ $T = 5\text{ °C}$	31.18	81.73	130	134.9	27.75
5) Harina acondicionada 2 semanas	$X^* = 7.32\%$ $a_w = 0.728$ $T = 5\text{ °C}$	20.06	86.6	130	151.6	15.20
6) Harina acondicionada 2 semanas	$X^* = 15.49\%$ $a_w = 0.944$ $T = 5\text{ °C}$	20.03	87.36	130	298.6	16.16
7) Harina acondicionada 6 semanas	$X^* = 3.41\%$ $a_w = 0.472$ $T = 5\text{ °C}$	25.91	70.21	130	214.2	13.83
8) Harina acondicionada 2 semanas	$X^* = 2.11\%$ $a_w = 0.322$ $T = 35\text{ °C}$	27.56	93.84	139.93	117.8	22.65
9) Harina acondicionada 4 semanas	$X^* = 2.11\%$ $a_w = 0.325$ $T = 35\text{ °C}$	20.02	86.3	130.8	154	14.66
10) Harina acondicionada 6 semanas	$X^* = 2.10\%$ $a_w = 0.320$ $T = 35\text{ °C}$	15.03	71.95	130.75	246.9	13.62
11) Harina acondicionada 2 semanas	$X^* = 2.39\%$ $a_w = 0.434$ $T = 35\text{ °C}$	28.51	86.80	120.85	88.48	15.79
12) Harina acondicionada 4 semanas	$X^* = 3.89\%$ $a_w = 0.586$ $T = 35\text{ °C}$	20.08	68.14	130.9	254.6	13.14
13) Harina acondicionada 6 semanas	$X^* = 3.69\%$ $a_w = 0.559$ $T = 35\text{ °C}$	20.04	81.5	130.72	186.1	16.40

$X^*$  - valores de humedad adsorbida obtenidos de las isotermas de sorción antes del acondicionamiento

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

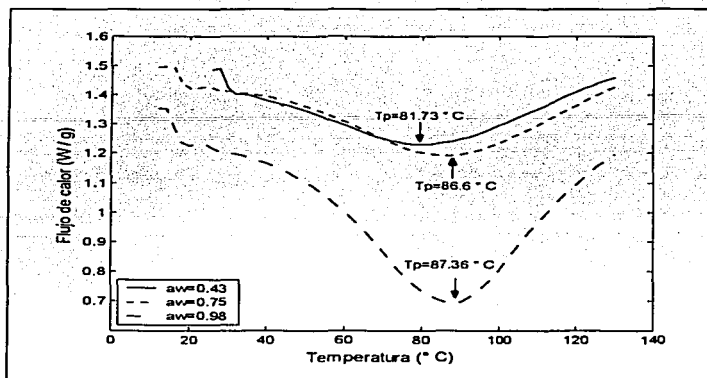


Fig. 27 – Termograma para harina de amaranto almacenada a 5 °C por 2 semanas y a diferentes actividades acuosas (muestras 4, 5 y 6)

Por otro lado, el efecto antiplastificante que tiene el agua en el harina a contenidos bajos e intermedios de actividad acuosa, se ve en la figura 28 en la que se presenta la influencia de ésta en el flujo de calor. Se puede observar un quiebre en la curva a una  $a_w = 0.75$  donde la pendiente del flujo de calor cambia a un valor mayor, es decir, después de este contenido crítico de humedad adsorbida se favorece. También se puede relacionar con la energía de enlace correspondiente a la fracción SEC y TER, donde se ve que a menor energía de enlace se facilita el flujo de calor.

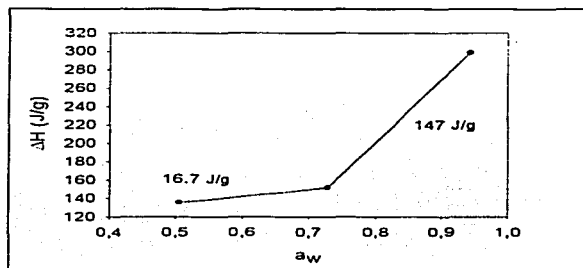


Fig. 28 – Influencia de la actividad acuosa en el flujo de calor para harina acondicionada por 2 semanas a 5 °C

En la figura 29 se pueden observar los cambios en las muestras, tanto con respecto al tiempo como a la actividad acuosa, para una temperatura de 35° C (muestras 8 a la 12). Como se puede ver en las isotermas de adsorción, a esta temperatura se presenta el menor aumento en contenido de humedad con respecto a la  $a_w$ , así como el decremento del coeficiente de difusión y la permeabilidad (cuadros 12 y 14, respectivamente). La poca agua presente en el sistema, así como su efecto antiplastificante en estos niveles de hidratación, permite que se tengan más cristales de amilopectina, por lo que el estado parcialmente amorfo en el que se presume que se encontraba el harina pregelatinizada cambia su estructura en las primeras semanas de almacenamiento permitiendo los enlaces cruzados entre componentes, de manera que se reduce el número de unidades en cadena que pueden ser térmicamente activados dando un cambio en  $C_p$ , por lo que aumenta  $T_g$  como en la muestra 8.

En la distribución de la cadena que conforma al almidón existen regiones amorfas, que pueden ser de ramificaciones densas de amilosa y amilopectina (o de amilopectina parcialmente cristalina), y regiones cristalinas conformadas por cadenas cortas de amilopectina. Entonces, cuando el almidón se calienta en presencia de agua, la penetración en la fase amorfa y el hinchamiento de esta fase se ve limitada, ya que la cadena de la región amorfa termina en cristales, lo cual restringe el movimiento de los segmentos. A temperatura suficientemente alta (60-70 °C), los cristales son desestabilizados por movimientos térmicos y fuerzas de hinchamiento, lo cual lleva a la ruptura o fusión. Sin embargo, cuando solo existe una pequeña cantidad de agua, las fuerzas de hinchamiento son mucho menos significantes y los cristales funden a temperaturas más altas (Donovan y cols., 1983) como en el caso de las muestras 8 y 11. Además, según Peleg y Bagley (1983), conforme la relación almidón-agua disminuye, la endoterma de gelatinización se desarrolla muy poco, es decir, baja el área y la entalpía debido a que se desestabilizan tanto las regiones amorfas como las cristalinas por efecto de la humedad y el valor de  $T_0$  se mueve a valores mayores, como en estas mismas muestras.

En cuanto a los intervalos de gelatinización y a las entalpías respectivas, se puede observar que las muestras 10 y 12 son muy parecidas, quizá por que las modificaciones estructurales bajo las diferentes condiciones fueron equivalentes. Es decir, que las interacciones entre componentes no permiten la movilidad ni las ramificaciones de la amilopectina, por lo que se presentan estructuras más estables o cristalinas que requieren de mayor energía para desestabilizarse y por lo tanto es mayor su  $\Delta H$  de fusión, así como el intervalo en el que

ocurre con respecto a las demás muestras bajo sus mismas condiciones de temperatura y  $a_w$ .

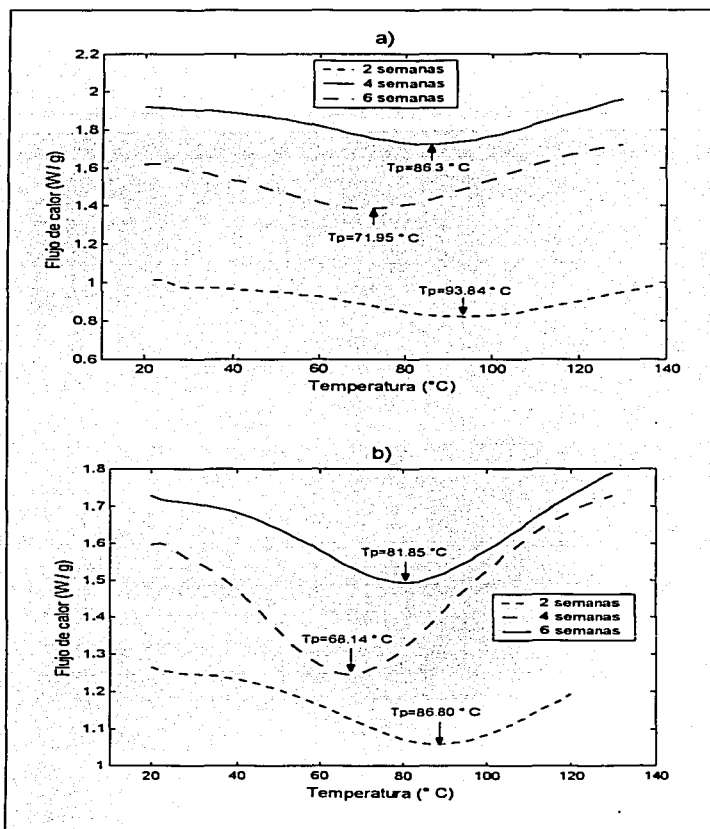


Fig. 29 - Termograma para harina de amaranto acondicionada a 35 °C por diferentes tiempos: a)  $a_w = 0.43$  (muestras 8, 9 y 10), b)  $a_w = 0.75$  (muestras 11, 12 y 13)

En el caso de la relación del flujo de calor con la actividad de agua, en la figura 30 se puede observar la influencia del tiempo de almacenamiento de las muestras para una actividad de agua fija (0.32); a mayor tiempo de almacenamiento se incrementa la entalpía de fusión en las muestras, aunque el orden de los valores de las pendientes es mucho menor con respecto a los de la figura 28, esto como resultado de la mayor energía de enlace en la fracción PRI que no facilita el flujo de calor.

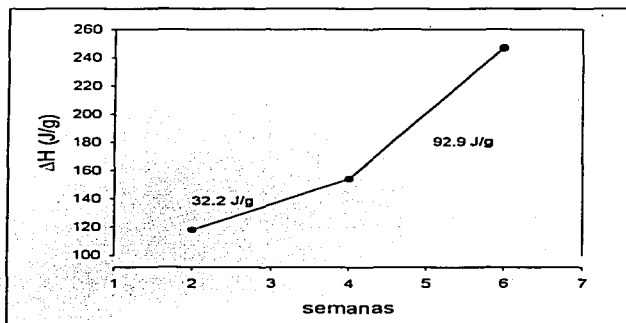


Fig. 32- Influencia del tiempo de almacenamiento en el flujo de calor para harina acondicionada a 35 °C con  $a_w$  de 0.32

En el cuadro 17 pueden verse los resultados para muestras acondicionadas y adicionadas con agua, almacenadas a diferentes temperaturas y actividades acuosas. Se puede observar que en todas las muestras se tienen transiciones de segundo orden, representativas de la relajación entálpica antes de la fusión de las estructuras cristalinas entre los componentes, que además no es afectada por la presencia de lípidos, y su entalpía está relacionada con la magnitud de la fracción amorfa (Chung y cols., 2002).

Para las muestras a 5° C se presentaron dos endotermas (fig. 32), lo cual se atribuye al acondicionamiento que seguramente aumentó el contenido de humedad de la muestra, ya que como se ve en las isotermas de adsorción la mayor ganancia en humedad se da a ésta temperatura, por lo que se deduce que se superó el contenido crítico de antiplastificación permitiéndose una mayor movilidad de los segmentos de la cadena polimérica y los rearrreglos moleculares por la interacción entre componentes, generando estructuras de

estabilidad variable que funden a diferentes temperaturas. Para la menor humedad, es decir la muestra 14, una movilidad menor puede generar estructuras más estables (polimero-polimero) por lo que la  $\Delta H$  de fusión de las dos endotermas es mayor. En cambio a mayor humedad las interacciones agua-polímero aumentan y la entalpía desciende.

**Cuadro 17** – Resultados del análisis por MTDSC para harina de amaranto acondicionada (adicionada con 15  $\mu\text{L}$  de agua cada muestra)

MUESTRA	CONDICIONES	$T_o$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	Transiciones de 2° orden** o $T_g$ (°C)
14) Harina acondicionada 2 semanas	$X^* = 3.54\%$ $a_w = 0.506$ $T = 5^\circ\text{C}$	44.19	49.92	56.60	50.76	23.28
		57.18	72.25	76.96	82.20	43.67**
15) Harina acondicionada 2 semanas	$X^* = 7.32\%$ $a_w = 0.728$ $T = 5^\circ\text{C}$	49.05	56.04	64.54	5.003	23.26
		64.64	69.69	74.73	1.671	68.60**
16) Harina acondicionada 2 semanas	$X^* = 15.49\%$ $a_w = 0.944$ $T = 5^\circ\text{C}$	31.84	43.12	64	9.796	22.71
		69.16	78.83	87.36	0.83	69.02**
17) Harina acondicionada 2 semanas	$X^* = 2.11\%$ $a_w = 0.322$ $T = 35^\circ\text{C}$	69.86	77.13	84.95	53.07	23.03
		84.96	90.96	102.70	38.87	74.80**
18) Harina acondicionada 4 semanas	$X^* = 2.11\%$ $a_w = 0.325$ $T = 35^\circ\text{C}$	94.5	96.57	98.57	8.42	23.02
						92.07**
19) Harina acondicionada 6 semanas	$X^* = 2.10\%$ $a_w = 0.320$ $T = 35^\circ\text{C}$	80.31	90.52	95.80	27.91	22.9
						97.00**
20) Harina acondicionada 2 semanas	$X^* = 3.48\%$ $a_w = 0.505$ $T = 35^\circ\text{C}$	62.01	87.48	98.7	19.72	18.45
21) Harina acondicionada 4 semanas	$X^* = 3.89\%$ $a_w = 0.586$ $T = 35^\circ\text{C}$	83.76	88.16	93.46	46.12	22.22
						86.37**

$X^*$  - valores de humedad adsorbida obtenidos de las isotermas de sorción antes del acondicionamiento

Para las muestras a 35 °C puede notarse, en la figura 31, que sólo aquella a la menor actividad acuosa y menor tiempo de almacenamiento (muestra 17) presenta dos endotermas de fusión y la explicación puede ser la misma que para la almacenada a 5 °C.

Las temperaturas de transición vítrea permanecen mas o menos constantes, esto se puede explicar como que la adsorción de humedad es un proceso principalmente entálpico donde

los movimientos moleculares, es decir la entropía, se compensa y por lo tanto la temperatura en que ocurre el cambio de estructuras flexibles a rígidas es muy similar.

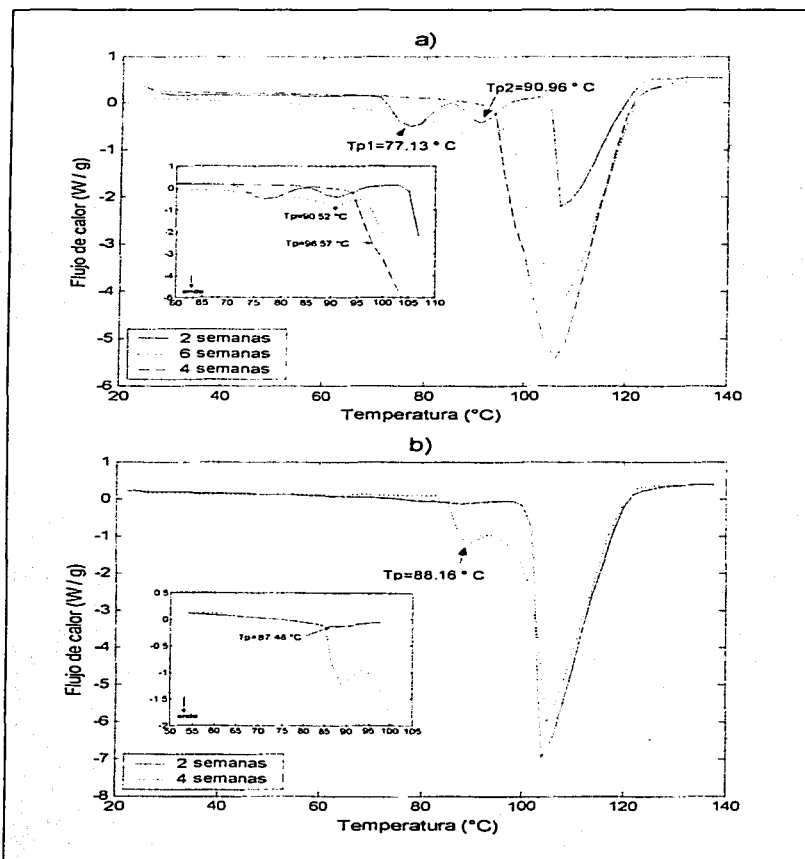


Fig. 31 -Termograma para harina de amaranto adicionada con  $15\ \mu\text{L}$  de agua y almacenada a  $35^{\circ}\text{C}$  por diferentes tiempos: a)  $a_w = 0.4$  (muestra 17, 18 y 19), b)  $a_w = 0.75$  (muestra 20 y 21)

Un ejemplo representativo del incremento en el intervalo de fusión causado por el tratamiento temperatura-humedad al que fue sometido el amaranto, se puede ver en las muestras 20 y 21 (cuadro 17), donde se tiene una entalpía mayor de gelatinización conforme se mantiene por mayor tiempo la muestra bajo condiciones de humedad y temperatura similares (fig. 31). También hay que observar que la  $T_0$  se mueve a un valor mayor, proporcionando una endoterma más pronunciada; esto es debido que a mayor grado de ramificaciones es menor la resistencia del almidón a gelatinizarse.

En las figuras 32 y 33 se presentan también los termogramas representativo de las muestras del cuadro 17, en las que se observa el flujo total y las señales en las que se descompone, por lo que es posible apreciar los cambios en  $C_p$ , y las transiciones de segundo orden, ya sea en el flujo de calor reversible como en el no reversible.

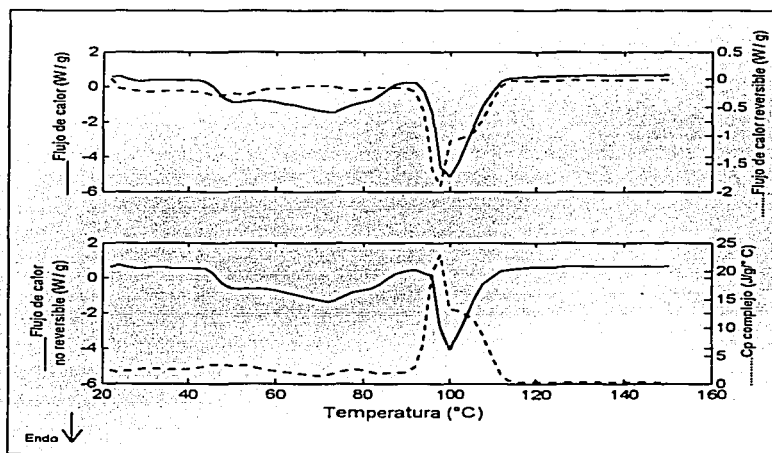


Fig. 32 – Termograma de la muestra 14 (harina acondicionada a 5 °C por 2 semanas). Descomposición del flujo total de calor en sus señales reversible, no reversible y  $C_p$  complejo

También en la figura 33 se muestra un termograma donde se puede apreciar la exoterma en la señal del flujo no reversible, correspondiente a la recristalización o rearreglo molecular entre componentes antes de la última fusión.



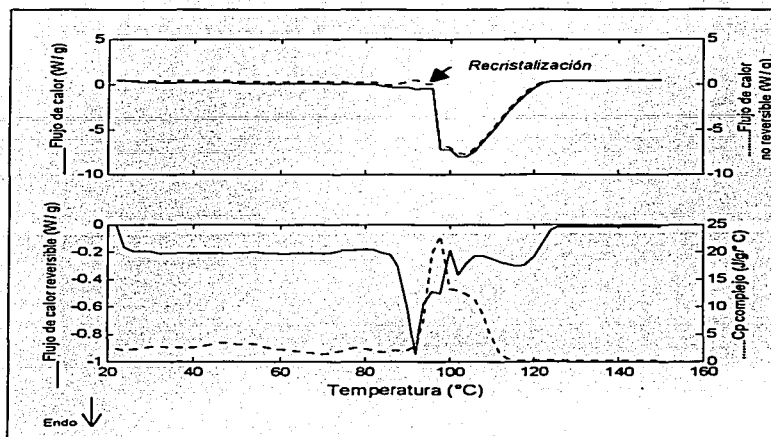


Fig. 33 - Termograma de la muestra 15 (harina acondicionada  $a_w = 0.728$  por 2 semanas). Muestra la exoterma de recristalización en el flujo de calor no reversible

En resumen, los valores obtenidos para la gelatinización y sus entalpías son diferentes a las reportadas para almidón de amaranto, dado que el sistema bajo estudio está constituido por otros componentes y no solo del almidón aislado.

Todos los resultados obtenidos (constantes, coeficientes, etc.) son válidos para las condiciones bajo las cuales fueron obtenidos, y son una aportación al estudio de las propiedades fisicoquímicas del harina de amaranto (*A. cruentus*).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

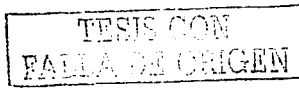
CONCLUSIONES Y  
RECOMENDACIONES

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De acuerdo a lo descrito en este trabajo, se tienen conclusiones generales con respecto a la teoría encontrada en las referencias bibliográficas, además de algunas muy particulares del desarrollo experimental en este estudio.

- Al ser menor el tamaño del gránulo del almidón de amaranto, que para otras especies, tiene una mayor superficie expuesta tanto a la sorción de humedad como a las interacciones con los sitios polares de otros polímeros como las proteínas o aquellos de los lípidos. Estas interacciones, bajo diferentes estados de hidratación son las responsables del comportamiento difundente del agua, que si bien aumenta con la temperatura, presenta disminuciones a ciertos contenidos de humedad.
- La adsorción de humedad por el harina de amaranto presentó dependencia con la temperatura, mostrando un crecimiento lento para contenidos de humedad adsorbida menores al 7.5%, donde se presume que la interacción de los grupos polares de las proteínas y lípidos presentes en el harina tuvieron una influencia notable al unirse a las moléculas de agua y restringir la movilidad de las moléculas, presentándose un efecto antiplastificante bajo dicho contenido de humedad a partir del cual las isoterma crecieron más rápidamente.
- Los valores de monocapa (alrededor del 2 % de humedad en base seca), la constante C de B.E.T., así como los calores de sorción representan la fuerte unión del agua con los componentes del harina a bajos contenidos de humedad, lo que se traduce en requerimientos mayores de energía para mover las moléculas de agua hacia las multicapas del alimento, ya que el proceso de adsorción está fuertemente localizado dado que las moléculas de agua permanecen más tiempo en la primera capa.
- Las energías de enlace calculadas para las diferentes fracciones de agua ligada en el harina, muestran valores 5 veces mayores (aproximadamente) para el agua contenida bajo el 0.75 de actividad acuosa. Esto también coincide con los valores obtenidos de máxima entalpía y mínima entropía de sorción bajo las mismas condiciones de humedad, que demuestran la poca movilidad de las moléculas del sistema.
- Los coeficientes de difusión promedio obtenidos para el harina de amaranto, con valores entre  $1.19 \times 10^{-10}$  y  $7.47 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s para las diferentes temperaturas y



actividades acuosas experimentales, muestran también una dependencia con la temperatura, aunque a los menores contenidos de humedad adsorbida ( $a_w = 0.345$ ) se presentó la menor difusión, esto como un reflejo de la dificultad de transferir las moléculas de agua fuertemente ligadas a la fase vapor, a pesar de considerar al harina como un sólido poroso.

- Además de afectar a la difusión y al equilibrio de sorción, la temperatura puede afectar el mecanismo fundamental de difusión en un material. Dadas las características de no equilibrio de los polímeros vítreos, la difusión de la humedad esta unida con el proceso de relajación. Mientras ambos procesos son muy sensibles a la temperatura, la dependencia con la temperatura es diferente. Un cambio en la temperatura variará los valores relativos de difusión y relajación, cambiando por completo el comportamiento de adsorción. Esto se concluye después de haber notado que casi todas las muestras sometidas al análisis por MTDSC presentaron varias relajaciones entálpicas, detectadas en la señal del flujo de calor no reversible, además de la transición vítrea principal (o transición  $\alpha$ ).
- En las pruebas calorimétricas se pudo observar que la relación entre las temperaturas de transición vítrea y la  $a_w$  no es lineal, si no que presenta un cambio en el valor de la pendiente después del valor crítico de humedad ( $a_w \leq 0.75$ ), es decir donde se presume que las muestras pasaron a un estado más plástico, de mayor flexibilidad, como se observó en las relajaciones entálpicas que presentaron la mayoría de ellas en la señal del flujo de calor reversible.
- Las temperaturas de fusión del harina de amaranto se encontraron entre 70° C y 90° C, dependiendo del acondicionamiento (temperatura, humedad y tiempo), donde las mayores entalpías de fusión (alrededor de 260 J/g) se presentaron para aquellas muestras con más tiempo de almacenamiento o mayor humedad adsorbida. Esto es por que las estructuras que se fueron formando en el almacenamiento presentaron una mayor estabilidad, al ser más ordenadas y/o más cristalinas, y requirieron de mayor energía para su desestabilización.
- Para las muestras con exceso de agua se presentaron hasta dos endotermas de fusión, debido a que una vez superado el efecto antiplastificante del agua, la movilidad de los segmentos de cadenas fueron capaces de formar diferentes estructuras de estabilidad variable y con menores requerimientos de energía para su fusión.
- Para algunas muestras de almidón, la calorimetría proporciona una evidencia directa de una transición vítrea, que es caracterizada por un incremento en el  $C_p$ ,

antes de la fusión de cristales; sin embargo, esta transición no siempre es clara, quizá debido a la naturaleza heterogénea de la fase amorfa, que en este caso incluye principalmente a lípidos y proteínas interactuando en el harina dentro de un intervalo de actividad acuosa entre 0.43 y 0.75.

- Los resultados aquí presentados pueden aplicarse en el estudio de vida de anaquel del harina de amaranto, así como en la selección del empaque para la conservación y para determinar los diferentes procesos a los que se pueda someter para su transformación (por ejemplo tortillas o mezcla con otras harinas para panificación).

De igual manera, de acuerdo a lo estudiado en este trabajo, se tienen las siguientes recomendaciones:

- Obtener la porosidad o tortuosidad de las muestras para poder definir la difusión efectiva ( $D_{eff}$ ) y no solo el coeficiente de difusión promedio; esto ayudaría a definir mejor el mecanismo de difusión de la humedad en la harina.
- Es importante tomar en cuenta el intervalo de humedad bajo el cual el agua tiene un efecto antiplastificante, ya que la formación de las diferentes estructuras del agua con los demás componentes (principalmente proteínas y lípidos) bajo cierto nivel de hidratación tendrá una influencia en los procesos tanto de conservación como de transformación a los que sea sometida el harina.
- Para la determinación más precisa de la  $T_g$  será necesario otro estudio en el que se sometan las muestras a velocidades mayores de barrido, por ejemplo  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , con lo que se obtienen endotermas más definidas.
- Cuando el agua presenta un efecto antiplastificante, es importante determinar el intervalo bajo el cual la relación entre actividad acuosa y  $T_g$  cambia el comportamiento de los materiales para poder controlar los procesos de recristalización, gelatinización y retrogradación que afectan la textura y estabilidad de productos que contienen almidón.
- Se recomienda entonces, que se realicen más estudios en cuanto a las interacciones del almidón de amaranto con los componentes principales de la harina, proteínas y lípidos, pero de forma aislada para poder concluir con mayor precisión el comportamiento del harina como un todo, bajo diferentes condiciones de humedad y temperatura.

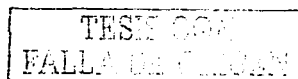
REFERENCIAS  
BIBLIOGRÁFICAS

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AACC (1983) Approved Methods of the AACC. Association of Cereal Chemists. St. Paul, MN.
- Aguerre, J. R.; Suárez, C.; Viollaz, P. E. (1986). Entalpy-entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. *J. Food Sci.*, 51 (6) : 1547.
- Aguerre, J. R.; Suárez, C.; Viollaz, E.P. (1984). Calculation of the variation of the heat of desorption with moisture content on the basis of the BET theory. *J. Fd. Technol.*, 19:325.
- AOAC (1990). Official Methods of Analysis Methods. 32- Cereal Foods. Association of Official Analytical Chemist. Washington DC.
- ASTM (1986). Association of Standards Testing Materials
- Aviara, N. A.; Ajibola, O. O. (2002). Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava. *J. Food Eng.*, 55: 107.
- Bakshi, A. S. y Singh, R.P. (1980) Kinetics of water diffusion and starch gelatinization during rice parboiling. *J. Food Sci.*, 45 : 1387.
- Bao, L. R. y Yee, A. F. (2002). Effect of temperature on moisture absorption in bismaleimide resin and its carbon fiber composites. *Polym.*, 43: 3987.
- Becker, R.; Wheeler, E. L.; Lorenz, K.; Stafford, A. E.; Grosjean, O. K.; Betschart, A. A.; Saunders, R. M. (1981). A compositional study of amaranth grain. *J. Food Sci.*, 46 :1175
- Betschart, A. A.; Irving, D. W.; Shepherd, A. D.; Saunders, R. M. (1981). Amaranthus cruentus: Milling characteristics, Distribution of nutrients within seed components, and effects of temperature on nutritional quality. *J. Food Sci.*, 46:1181.
- Biliaderis, C. G. (1991) The structure interactions of starch with food constituents. *Can. J. Physiol. Pharmacol.*, 69: 60-78.
- Biliaderis, C. G. (1998). Structures and phase transitions of starch polymers. En *Polysaccharide association structures in food*, R. H. Walter ed. Marcel Dekker Inc. N.Y.
- Biliaderis, C. G. (1992). Structures and phase transitions of starch in food systems. *Food Tech. Junio*, 42 (6) :98-109.
- Biliaderis, C. G.; Maurice, J. T.; Vose, R. J. (1980). Starch gelatinization phenomena by DSC. *J. Food Sci.*, 45: 1669.
- Biliaderis, C. G.; Page, C. M.; Maurice, T. J.; Juliano, B.O. (1986). Thermal characterization of rice starches: a polymeric approach to phase transitions of granular starch. *J. Agric. Food Chem.*, 34:6.
- Boki, K.; Ohno, S. (1991). Equilibrium isotherm equation to represent moisture sorption on starch. *J. Food Sci.*, 56 (4):1106.
- Boquet, R.; Chirife, J.; Iglesias, H.A. (1978). Equations for fitting water sorptions isotherms of foods. II- Evaluation of various two-parameter models. *J. Fd. Technol.*, 13 :319.
- Bowers, J. (1992). Food theory and applications. 2ª. ed. Macmillan Publishing Co. E.U.A.
- Brunauer, L. S.; Deming, W. E.; Deming y Teller, E. (1940). *J. Am. Chem. Soc.* 67:1723.

- Busk, G. C. y Labuza, T. P. (1979). A dye diffusion technique to evaluate gel properties. *J. Food Sci.*, 44 : 1369.
- Calzetta, R. A.; Aguerre, R.J.; Suarez, C.(1999). Análisis of sorptional characteristics of amaranth starch. *J. Food Eng.*, 42: 51.
- Calzetta, R. A.; Suarez, C. (2001). Gelatinization kinetics of amaranth starch. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 36:441.
- Cameron, E. R.; Donald, M. A. (1991). Small-angle X-ray scattering and DSC from starch and retrograded starch, en *Food polymers, gels and colloids*. Erick Dickinson (Ed). Royal Soc. of Chem. Pub. Cambridge. pp 301.
- Caurie, M. (1970). A new model equation for predicting safe storage moisture levels for optimum stability of dehydrated foods. *J. Fd. Technol.*, 5:301.
- Champion, D.; Hervet, H.; Blond, G.; Simatos, D. (1995). Comparison between two methods to measure translational diffusion of a small molecule at subzero temperature. *J. Agric. Food. Chem.*, (43): 2887.
- Chau K. V. y Gaffney, J. J. (1990). A finite-difference model for heat and mass transfer in products with internal heat generation and transpiration. *J. Food Sci.*, 55 (2): 484.
- Chung, H. J.; Lee, E. J.; Lim, S. T. (2002). Comparison in glass transition and enthalpy relaxation between native and gelatinized rice starch. *Carbohydr. Polym.*, 48: 287.
- Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*. Oxford Science Press Inc. N.Y. EUA.
- De Meuter, P.; Rahier, H.; Van Mele, B. (1999). The use of modulated temperature differential scanning calorimetry for the characterization of food systems. *Int. J. of Pharma.*, 192:77.
- Diosady, L. L.; Rivzi, S. S. H.; Cai, W.; Jagdeo, D. J. (1996) Moisture sorption of canola meals, and applications to packing. *J. Food Sci.*, 61 (1) :204.
- Donovan, J. M.; Lorenz, K.; Kulp, K. (1983). DSC of heat-moisture treated wheat and potato starches. *Cereal Chem.*, 60 (5) :381
- Duckworth, R. B. (1975) *Water relations of foods*. Academic Press. Londres.
- Elizalde, B. E.; Pilosof, A. M.R.; Bartholomai, G. B. (1996). Empirical model for water uptake and hydration rate of food powders by sorption and Baumann methods. *J. Food Sci.*, 62 (2) : 407.
- Flory, P. J. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, N.Y.
- Foust, A.S. (1961). *Principios de operaciones unitarias*. CECSA. México.
- Gallant, D. J.; Bouchet, B.; Baldwin, P. M. (1997). Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polym.*, 32: 177.
- Gidley, M. J.; Bociek, S. M. (1985). Molecular organization in starches: a CCP/MAS NMR study. *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (24) : 7040-7044
- Hernández, M. P.; Gavara, R.; Hernández, J. R. (1999). Evaluation of solubility and difusión coefficients in polymer film-vapor systems by sorption experiments. *J. Membrane Sci.*, 154: 195.
- Hoover, R. y Manuel, H. (1996). The effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of normal maize, waxy maize, dull waxy and amylo maize. *V starches. J. Cereal Sci.*, 23: 153.
- Hopkinson, I.; Jones, R. A. L.; Black, S.; Lane, D. M.; McDonald, P. J. (1997) Fickian and cse II diffusion of water into amylose: a stray field NMR study. *Carbohydrate Polym.*, 34: 39.





- Iglesias, H. A.; Chirife, J. (1976). A model for describing the water sorption behavior of foods. *J. Food Sci.*, 41:984.
- Iglesias, H. A.; Chirife, J. (1995). An alternative to GAB model for the mathematical description of moisture sorption isotherms of foods. *Food Res. International*, 28 (3):317.
- Irving, D.W.; Betschart, A. A.; Saunders, R. M. (1981) Morphological studies on *Amaranthus cruentus*. *J. Food Sci.*, 46: 1170.
- Kanade, B.P.; Pai, S. J. (1988). Moisture sorption method for hygroscopic samples using a modified proximity equilibration cell. *J. Food Sci.*, 53 (4):1218.
- Karathanos, V. T.; Vagenas, G. K; Saravacos, G. D. (1991). Water diffusivity in starches at high temperatures and pressures. *Biotechnol. Prog.*, (7):178.
- Karathanos, V. T.; Villalobos, G.; Saravacos, G. D. (1990). Comparison of two methods of estimation of the effective moisture diffusivity from drying data. *J. Food Sci.*, 55 (1): 218.
- Karel, M. (1976). Water activity and food preservation, en "Principles of Food Science". Vol 2.. Fenema, O. Ed. Marcel Dekker, EUA.
- Klotz, I. M.; Rosenberg, R. M. (1986). Mathematical techniques. En *Chemical Thermodynamics (Basic theories and methods)*. 4a ed. The Benjamin/Cummings Pu. Co. Inc.
- Kugimiya, M.; Donovan, J. W. (1981). Calorimetric determination of the amylose content of starches based on formation and meeting of the amylose-lysolecithin complex. *J. Food Sci.*, 46: 765
- Labuza, T. P.; Schmidl, M. K. (1985). Accelerated shelf-life testing of foods. *F. Tech.* Septiembre, 9:57-64,134.
- Lai, H. M. (2001). Effects of hydrothermal treatment on physicochemical properties of pregelatinized rice flour. *Food Chem.*, 72:455.
- Lang, K. W.; McCune, T.D.; Steinberg, M.P. (1981). A proximity equilibration cell for rapid determination of sorption isotherms. *J. Food Sci.*, 46:936.
- Leslie, R. B.; Carrillo, P. J.; Chung, T. Y.; Gilbert, S. G.; Hayakawa, K.; Marousis, S.; Saravacos, G. D.; Solberg, M. (1991). Water diffusivity in starch-based systems. En "Water Relationships in Foods". Levine, H. y Slade, L. ed. Plenum Press, NY.
- Lim, S. T.; Chang, E. H.; Chung, H. J. (2001). Thermal transition characteristics of heat-moisture treated corn and potato starches. *Carbohydrate polym.*, 46: 107.
- Lineback, D. R. (1984). The starch granule, organization and properties. *Baker's Digest.*, Marzo (13): 16-21.
- Lomauro, C. J.; Bakshi, A. S.; Labuza, T. P. (1985). Moisture transfer properties of dry and semimoist foods. *J. Food Sci.*, 50: 397.
- Loncin, M.; Merson, R. L. (1979). *Food Engineering, Principles and selected Application Solution of the Transfer Equations*. Academic Press. Londres.
- Maaruf, A. G.; Chen Man, Y. B.; Asbi, B. A.; Junainah, A. H.; Kennedy, J. F. (2001). Effect of water content on the gelatinisation temperature of sago starch. *Carbohydrate Polym.*, 46:331.
- MacCarthy, D. (1986). *Concentration and Drying of Foods*. Elsevier Applied Science Publishers. Londres, R.U.
- Maroulis, Z. B.; Tsami, E.; Marinos-Kouris, D.; Saravacos, G. D. (1989). Effect of sugars on the water diffusivity of dehydrated granular starches. *J. Food Sci.*, 54: 1496.
- Miller, A. L.; Gordon, J.; Davis, A. E. (1991). Dielectric and thermal transition properties of chemical modified starches during heating. *Cereal Chem.*, 68 (5):441

- Naesens, W.; Bresseleers, G.; Tobback, P. (1981). A method for the determination of diffusion coefficient of food components in low- and intermediate moisture systems. *J. Food Sci.*, 46 :1446.
- Ng, K. C.; Chua, H. T.; Chung, C. Y.; Loke, C. H.; Kashiwagi, T.; Akisawa, A.; Saha, B. B. (2001). Experimental investigation of the silica gel-water adsorption isotherm characteristics. *App. Thermal Eng.*, 21: 1631.
- Oates, C. G. (1997) Towards an understanding of starch structure and hydrolysis. *Trends. Food Sci. Tech.*, 8: 375.
- Paredes-López, O.; Hernández-López, D. (1991) Application of differential scanning calorimetry to amaranth starch gelatinization – influence of water, solutes and annealing. *Starch*, 43 :57.
- Peleg, M. (1988). An empirical model for the description of moisture sorption curves. *J. Food Sci.*, 53 (4):1216.
- Peleg, M.; Bagley, E. B. (1983). Physical properties of foods. IFT de. AVI Publishing Co. Inc. Westport Connecticut, E.U.A.
- Pérez, E.; Bahnssey, Y. A.; Breene, W. M. (1993). Some chemical, physical and functional properties of native and modified starches of *A. hypochondriacus* and *A. cruentus*. *Starch.*, 45 (6): 215
- Perry, R. H.; Chilton, C. H. (1996). *Biblioteca del Ingeniero Químico*. McGraw Hill, México.
- Rao, M.A.; Rizvi, S. S. H. (1995). *Engineering properties of food*. Marcel Dekker, Inc. N.Y.
- Rigter, P. L.; Peppas, N. A. (1987). A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices. *J. Controlled Release.*, 5:37
- Rizvi, S. S. H. (1995). Thermodynamic properties of food in dehydration. En *Engineering properties of foods*, M. A. Rao y S. S. H. Rizvi (Ed.), Marcel Dekker, Inc. N.Y. E.U.A.
- Rockland, L. B.; Beuchat, L. R. (1987). Water activity, theory and applications to food. Ed. Marcel Dekker, Inc. Nueva York, E.U.A.
- Roman, N.; Urbicain, M. J.; Rotstein, E. (1982). Moisture equilibrium in apples at several temperatures: Experimental data and theoretical considerations. *J. Food Sci.*, 47:1484.
- Roos, Y. H. (1995). Glass transition-related physicochemical changes in foods. *F. Tech.*, Octubre, 50. : 97-102.
- Roos, Y. H. (1998). Role of water in phase-transitions phenomena in foods. En "Phase/state transitions in foods". Rao, M. A. y Hartel, R. W. Ed. Marcel Dekker Inc.
- Roos, Y. H.; Karel, M. (1991). Applying state diagrams to food processing development. *Food Tech.*, Diciembre : 67.
- Sánchez Marroquín, A. (1980). *Potencial agroindustrial del amaranto*. Centro de estudios económicos y sociales del 3er mundo. San Jerónimo Lídice, México.
- Saravacos, G. D. (1995). Mass transfer properties of foods. En *Engineering properties of foods*, M. A. Rao y S. S. H. Rizvi (Ed.), Marcel Dekker, Inc. N.Y. E.U.A.
- Saunders, R. M.; Becker, R. (1984). *Amaranthus: A potential food and feed resource*. En "Advances in cereal science and technology" Vol VI. Pomeranz, Y. ed. American Association of Cereal Chemists. St. Paul, M.N.
- Seow, C. C.; Cheah, P. B.; Chang, Y. P. (1999). Antiplasticization by water in reduced-moisture food systems. *J. Food Sci.*, 64 (4): 576.

- Seymour, G. G. (1986). New concepts on water activity and storage stability. En "The shelf life of foods and beverages". Elsevier Science Pub. Amsterdam.
- Simal, S.; Mulet, A.; Catalá, P. J.; Cañellas, J.; Roselló, C. (1996). Moving boundary model for simulating moisture movement in grapes. *J. Food Sci.*, 61 (1) :157.
- Singh, R. K.; Lund, D. B.; Buelow, F.H. (1984). Computer simulation of storage stability in intermediate moisture apples. *J. Food Sci.*, 49 :759.
- Soekarto, S. T.; Steinberg, M.P. (1987). Determination of binding energy for the three fractions of bound water. En "Water activity. Influences on food quality". Rockland, R. B.; Stewart, R. ed. Marcel Dekker Inc. N.Y.
- Southgate, D.A.T. (1991) Determination of food carbohydrates. Elsevier Applied Science. EUA.
- Stone, L. A.; Lorenz, K. (1984). The starch of amaranthus – physicochemical properties and functional characteristics. *Starch*, 36:232.
- Sugimoto, Y.; Yamada, K.; Sakamoto, S.; Fuwa, H. (1981). Some properties of normal and waxy-type starches of *Amaranthus Hypocondriacus*. *Starch*, 33:112
- Tester, F. R.; Morrison, R. W. (1990). Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effect of amylopectin, amylose and lipids. *Cereal Chem.*, 67 (6) :551.
- Troller, A. J. y Christian, B. H. J. (1978). Water activity and food. Ed. Academic Press. E.U.A.
- Tromp, R. H.; Parker, R.; Ring, S. G. (1997). Water diffusion in glasses of carbohydrates. *Carbohydrates Res.*, 303: 199.
- Van den Berg, C. y Bruin, S. (1981) Water activity - Influences on food quality. Academic Press. N.Y.
- Verdonck, E.; Schaap, K.; Thomas, L. C. (1999). A discussion of the principles and applications of Modulated Temperature DSC (MTDSC). *Int. J. of Pharma.*, 192 :3.
- Villanueva, B.; Corimayo, R.; Armada, M.; Gottifredi, J. C. (1996) Cambios en el comportamiento de sorción de agua de almidones modificados de sorgo y maíz. En *Anales del I congreso Iberoamericano de Ingeniería en Alimentos*. M, Hübinger, F. X, Murr, J. M. Aguilera ed. Vol. 1, pp.315. Campinas, SP, Brasil.
- Vodovotz, Y.; Chinachoti, P. (1996). Thermal transition in gelatinized wheat starch at different moisture contents by DMA. *J. Food Sci.*, 61 (5): 932.
- Wada, K.; Takahashi, K.; Shirai, K.; Kawuamura, A. (1979). Differential thermal analysis (DTA) applied to examining gelatinization of starches in foods. *J. Food Sci.*, 44 :1366.
- Waigh, T. A.; Gidley, M. J.; Komanshek, B. U.; Donald, A. M. (2000). The phase transformations in starch during gelatinisation: a liquid crystalline approach. *Carbohydrate Res.*, 328: 165.
- Wu, H. C. H.; Sarko, A. (1978). The double helical molecular structure of crystalline B-amylosa. *Carbohidr. Res.*, 61 :7.
- Wu, H. C. H.; Sarko, A. (1978). The double helical molecular structure of crystalline A-amylosa. *Carbohidr. Res.*, 61 :27.
- Zeleznak, K. J.; Hosoney, R. C. (1987). The glass transition in starch. *Cereal Chem.*, 64 (2) :121-124.
- Zhang, T.; Bakshi, A. S.; Guftafton, R. J.; Lund, D. B. (1984). Finite element analysis of non-linear water diffusion during rice soaking. *J. Food Sci.*, 49: 246.
- Zhao, J.; Whistler, R. L.; (1994). Isolation and characterization of starch from amaranth flour. *Cereal Chem.*, 74 (4) :392.
- Zobel F. H.; Young, N. S.; Rocca, A. L. (1988). Starch gelatinization: an X-ray diffraction study. *Cereal Chem.*, 65 (6) :443.

