

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

**Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la
Producción**

“Análisis de Propiedades Térmicas durante Gelatinización en tres variedades de arroz INIAP aplicando el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)”

TESIS DE GRADO

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERAS EN ALIMENTOS

Presentada por:

Victoria Carolina Coello Ortiz

Cecilia Cristina Garcés Barcia

GUAYAQUIL – ECUADOR

Año 2012

AGRADECIMIENTO

Agradecemos al personal
del LEMAT por haber
colaborado
incondicionalmente a lo
largo de nuestro proyecto.

A nuestra tutora de tesis, la
Ing. Fabiola Cornejo que
nos orientó y alentó
siempre para poder realizar
con éxito este proyecto.

Y a todos aquellos amigos,
compañeros y conocidos
que confiaron en nosotras y
estuvieron dispuestos a
brindarnos su apoyo

Victoria y Cecilia

DEDICATORIA

A DIOS, por llenarme de bendiciones al ponerme en el camino a personas maravillosas y por siempre darme la fuerza necesaria para seguir adelante.

A mis padres y hermanos por su confianza y apoyo fundamental durante toda mi vida, por enseñarme que con empeño y perseverancia se puede lograr cualquier objetivo propuesto.

Victoria

DEDICATORIA

A DIOS por darme todo lo que tengo y guiarme en todos los pasos que doy.

A MI FAMILIA por ser el pilar de mi vida, llenarme de amor y confiar plenamente en mí.

Cecilia

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Dr. Kléber Barcia V.
DECANO DE LA FIMCP
PRESIDENTE

Ing. Fabiola Cornejo Z.
DIRECTORA DE TESIS

Ing. Rodrigo Perugachi B.
VOCAL

DECLARACIÓN EXPRESA

La responsabilidad del contenido de esta Tesis de Grado, nos corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la “ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”

(Reglamento de Graduación de la ESPOL).

Victoria Carolina Coello O.

Cecilia Cristina Garcés B.

RESUMEN

La finalidad de este trabajo investigativo fue caracterizar tres variedades de arroz ecuatoriano midiendo las propiedades térmicas que ocurren durante la gelatinización del almidón. Para poder estudiar el comportamiento de sus cadenas poliméricas, se realizó un análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido que permitió medir la cantidad de energía necesaria para que ocurra el proceso de gelatinización e identificar los eventos de las propiedades térmicas durante ésta transición.

Inicialmente, se diseñó un protocolo de uso para el Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales (LEMAT) del equipo Calorimétrico DSC Q200. Este protocolo abarcó los procedimientos específicos para el correcto funcionamiento del equipo: acondicionamiento, calibración y ensayo de muestra de harina. El acondicionamiento que se realizó fue para eliminar cualquier tipo de humedad dentro de la celda donde se realiza el análisis, y para estabilizar el sistema DSC-LNCS (Equipo de Enfriamiento por Nitrógeno Líquido); la calibración se llevó a cabo con la

celda del equipo vacía, con dos discos de zafiro estándar colocados directamente en los sensores de la celda y con indio, para calibrar resistencia y capacitancia, flujo de calor y temperatura, lo que permite que los resultados obtenidos sean más confiables. Los parámetros tomados para el acondicionamiento y la calibración estuvieron basados en los segmentos utilizados durante la experimentación.

Las muestras que se analizaron fueron harina de arroz de tres variedades: INIAP 14, 15 y 17. Todas las muestras fueron analizadas por triplicado y evaluadas frente a un patrón de referencia (cápsula hermética vacía) dentro del equipo a una velocidad de calentamiento de 5°C/min desde 20 a 130°C. Las propiedades térmicas de gelatinización que se analizaron en cada variedad fueron: temperatura inicial, temperatura del pico endotérmico, temperatura final, diferencial de entalpía e intervalo de gelatinización.

Los resultados estadísticos obtenidos a través de un análisis de varianza, indicó que si existe diferencia significativa entre las propiedades térmicas de gelatinización con un 95% de confianza.

Se evidenció que para la temperatura inicial de gelatinización y para el intervalo de gelatinización la variedad INIAP 17 resultó significativamente

diferente a las demás. Para la temperatura de gelatinización (pico endotérmico) sólo existió diferencia significativa entre las variedades de INIAP 15 y 17. Para la temperatura final, las únicas muestras que se mostraron significativamente diferentes fueron las variedades de INIAP 14 y 15. También se pudo observar que para los valores de diferencial de entalpía no existió diferencia significativa.

Con los resultados obtenidos durante gelatinización se pudo estimar que la variedad de arroz INIAP 17 presentó menor contenido de amilosa debido a que tuvo menor temperatura de gelatinización que las otras dos variedades de arroz.

Los resultados de esta tesis permitirán establecer posibles aplicaciones tecnológicas de las variedades de arroz estudiadas. Además, en base al protocolo que se creó, se conseguirá promover el uso del DSC en muestras alimenticias permitiendo al laboratorio de LEMAT de la ESPOL incrementar su oferta de servicios al sector productivo.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
RESUMEN	II
ÍNDICE GENERAL.....	V
ABREVIATURAS	VII
SIMBOLOGÍA	IX
ÍNDICE DE FIGURAS.....	X
ÍNDICE DE TABLAS	XII
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1	
1. PROBLEMA.....	3
1.1. Planteamiento del problema.....	3
1.2. Justificación del problema	5
1.3. Hipótesis del problema	6
1.4. Objetivos	7
CAPÍTULO 2	
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	9
2.1. Calorimetría.....	9
2.1.1. Tipos de Calorímetros.....	11
2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	12
2.2.1. Termograma de Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC).....	15

2.2.2. Factores que afectan las curvas de Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC).....	30
2.2.3. Aplicaciones del Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) en Alimentos	31
2.3. Gelatinización del almidón.....	32
CAPÍTULO 3	
3.MATERIALES Y MÉTODOS	45
3.1. Determinación de Metodología para el Uso del Calorímetro Diferencial de Barrido del Laboratorio de Materiales de la ESPOL en muestras de harina.....	45
3.2. Calibración del Equipo.....	50
3.3. Preparación de la Muestra	52
3.4. Determinación de las propiedades térmicas durante gelatinización en tres variedades de arroz ecuatoriano	55
3.5. Protocolo de Uso del DSC del Laboratorio de Materiales de la ESPOL en muestras de harina.....	56
3.6. Descripción del Método Estadístico aplicado	60
CAPÍTULO 4	
4.RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	61
4.1. Análisis estadístico de las propiedades térmicas durante gelatinización en tres variedades de arroz ecuatoriano	61
4.2. Análisis Crítico del uso del equipo DSC en la industria de alimentos..	78
CAPÍTULO 5	
5.CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	87

BIBLIOGRAFÍA

ANEXOS

ABREVIATURAS

DSC:	Calorímetro Diferencial de Barrido
ESPOL:	Escuela Superior Politécnica del Litoral
INIAP:	Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias
vs:	Versus
Pág.:	Página
TGA:	Termogravimetría
DTA:	Análisis Térmico Diferencial
TMA:	Análisis Termomecánico
T:	Temperatura
TA:	Análisis Térmico
SDT:	Simultáneo Calorímetro Diferencial de Barrido y Termogravimetría
V.:	Velocidad
Ec.	Ecuación
°C:	Grados centígrados
°C/min:	Grados centígrados por minuto
K:	Grados Kelvin
Tg:	Temperatura de transición vítrea
Tcr:	Temperatura de cristalización
Tm:	Temperatura de fusión
Xs':	Concentración de soluto
Tg':	Temperatura de inicio de transición vítrea
Tm':	Temperatura de fusión de hielo
TE:	Temperatura Eutéctica
FCNC:	Fase Concentrada no Congelada
Tgs:	Máxima temperatura de transición vítrea
Tgw:	Temperatura teórica del agua pura

ΔH :	Diferencial de entalpía
T_o :	Temperatura inicial de gelatinización
T_p :	Temperatura de gelatinización
T_c :	Temperatura final de gelatinización
H_p o I_g :	Intervalo de gelatinización
LNCS:	Sistema de enfriamiento con nitrógeno líquido
mg:	Miligramo
BSS:	Base en Sólidos Secos
SS:	Sólidos Secos
$^{\circ}C/h$:	Grados centígrados por hora
cal/gg:	Calorías por gramo
p/p:	Relación peso-peso
mJ/mg:	Milijoule por miligramo
J/g:	Joule por gramo
W/g:	Watt por gramo

SIMBOLOGÍA

H_0 :	Hipótesis Nula
H_1 :	Hipótesis Alterna
μL :	Microlitro
q :	Calor
t :	Tiempo
q/t :	Flujo de Calor
ΔT :	Variación de Temperatura
J/s :	Joule por segundo
$\Delta T / t$:	Velocidad de calentamiento
C_p :	Capacidad Calorífica
%:	Porcentaje
$\text{Pa}\cdot\text{s}$:	Pascales por segundo

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 2.1 Modalidad del equipo para análisis diferencial de barrido (DSC)	12
FIGURA 2.2 Esquema del equipo de monitoreo del calorímetro diferencial de barrido.....	15
FIGURA 2.3 Representación del flujo de calor	16
FIGURA 2.4 Etapas de un polímero: temperatura de transición vítrea	18
FIGURA 2.5 Etapas de un polímero: temperatura de cristalización.....	21
FIGURA 2.6 Etapas de un polímero: temperatura de fusión.....	22
FIGURA 2.7 Termograma de un polímero	24
FIGURA 2.8 Diagrama de cambios de fase	26
FIGURA 2.9 Composición y estructura del gránulo de almidón.....	36
FIGURA 2.11 Propiedades térmicas durante gelatinización	43
FIGURA 3.1 Equipo DSC Q200 TA Instruments.....	47
FIGURA 3.2 Ubicación de las cápsulas dentro de la celda.....	47
FIGURA 3.3 Equipo DSC Q200 conectado al tanque de enfriamiento y de purga.....	48
FIGURA 3.4 Ventana de software del DSC Q200.....	49
FIGURA 3.5 Uso del sistema de enfriamiento con nitrógeno líquido (LNCS)	57
FIGURA 3.6 Calibración del equipo DSC Q200.....	58
FIGURA 3.7 Experimentación en muestras de harinas usando el equipo DSC Q200.....	59
FIGURA 4.1 Termograma de INIAP 14.....	62

FIGURA 4.2 Termograma de INIAP 15.....	62
FIGURA 4.3 Termograma de INIAP 17.....	63
FIGURA 4.4 Gráfico de medias de temperatura inicial de gelatinización (To) de tres variedades de arroz ecuatoriano.....	65
FIGURA 4.5 Gráfico de medias de temperatura de gelatinización (Tp) de tres variedades de arroz ecuatoriano.	68
FIGURA 4.6 Gráfico de medias de temperatura final de gelatinización (Tc) de tres variedades de arroz ecuatoriano.	71
FIGURA 4.7 Gráfico de medias de diferencial de entalpía (ΔH) de tres variedades de arroz ecuatoriano	74
FIGURA 4.8 Gráfico de medias de intervalo de gelatinización (I _g) de tres variedades de arroz ecuatoriano	76

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
TABLA 1. Muestra de alimentos típicos y sus aplicación en el DSC.....	32
TABLA 2. Peso de muestras	54

INTRODUCCIÓN

El cultivo de arroz representa la producción más importante de nuestro país, en los últimos años el sector arrocero ha incrementado la producción de arroz en gran medida gracias a que se han desarrollado nuevas variedades en el Ecuador. El Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias (INIAP) es el que ha tomado esta labor de investigar e innovar con diferentes materias primas que son cultivadas en nuestro país con fines tecnológicos. En el 2010 hubo una sobreproducción de arroz y no se presento una alternativa que permita aprovechar este excedente de materia prima, encontrar la alternativa para poder manejar este excedente no es fácil, por ello es importante definir todas las propiedades físico-químicas del arroz, y en base a ello establecer los usos específicos que podría tener como un ingrediente al ingresar a un proceso industrial.

El almidón juega un papel importante en las propiedades fisicoquímicas de la harina de arroz, en efecto la interacción almidón-agua define las propiedades viscoelásticas de la harina cuando ésta se expone al calor. La estructura del

almidón va cambiando parcialmente hasta perder totalmente su organización; en todo este proceso se pueden observar diferentes cambios de fase del almidón, los cuales permiten caracterizar el grano de arroz.

Encontrar una aplicación a las características tecnológicas del arroz depende en parte de sus propiedades térmicas definidas durante los cambios de fase. Sin embargo, en el día a día las industrias de nuestro país eligen el grano de arroz según el aspecto que presenten, más no por sus propiedades térmicas, éstas propiedades podrían ayudar a seleccionar la materia prima adecuada para desarrollar productos de calidad a base de arroz.

Esta tesis propone un análisis de cambios de fase durante la gelatinización del almidón en tres variedades de arroz que se cultivan en nuestro país haciendo uso de un equipo que es el Calorímetro Diferencial de Barrido para poder caracterizar el grano.

CAPÍTULO 1

1. PROBLEMA

1.1. Planteamiento del problema

El Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias (INIAP) desde 1968 ha investigado, generado y proporcionado variedades y tecnología para la actividad arrocerá del país, contribuyendo a cambios tecnológicos en el sector. El mejoramiento genético ha sido el principal objetivo, por lo que se han generado algunas variedades de arroz. La precocidad, resistencia a plagas y enfermedades, calidad molinera y culinaria y mayor rendimiento han sido los factores de selección aplicados (1).

A nivel industrial, cuando se elige el grano de arroz se lo hace por lo general según sus características físicas, por ejemplo como grano largo, extra largo, mediano, quebrado, entre otros. No hay una elección por el tipo de función que cumplirían durante un proceso de transformación de materias primas; donde el componente protagonista del arroz, que es el almidón sufre cambios que afectarán la estructura del producto final.

Una de las áreas que requiere mayor atención, es la predicción de las propiedades del producto final a partir de las características de la materia prima durante el proceso de fabricación. Este grado de predicción podría lograrse después de entender los mecanismos que describan las interacciones y los cambios físico-químicos y estructurales de la materia prima bajo distintos tratamientos (2).

El problema que hemos planteado es que no se ha caracterizado el arroz en base a sus propiedades térmicas, es decir, un grano con características definidas que nos ayudarán a escoger la mejor opción de variedad al momento de la elaboración de un producto en particular.

1.2. Justificación del problema

El arroz es el cultivo más extenso del Ecuador, ocupa más de la tercera parte de la superficie de productos transitorios del país (3). En el 2010, hubo en el país una sobreproducción de arroz afectando directamente al sector arrocero de las provincias de Los Ríos y Guayas principalmente, lo que provocó una saturación del grano en el mercado interno (4). Debido a la alta producción de arroz se busca promover el uso del grano de arroz en la elaboración de distintos productos.

El almidón es el componente que define las propiedades del grano de arroz, dependiendo de éstas propiedades, el almidón puede servir como agente espesante para salsas, cremas y rellenos de pasteles, estabilizantes coloidales de aderezo para ensaladas; retención de humedad para toppings en torta, agentes formadores de gel para dulces de goma, aglutinantes para obleas y conos de helado, y agentes de recubrimiento para nueces sin cascara y dulces (5).

Para poder caracterizar las variedades de arroz es necesario medir las propiedades térmicas del almidón de arroz con el fin de comprender la funcionalidad que este tiene sobre un producto

alimenticio, esto permitirá que la industria alimenticia optimice la selección de sus materias primas buscando siempre mejorar la calidad de los alimentos, además de aprovechar en su totalidad sus recursos alimenticios.

Todos los análisis de las propiedades térmicas de harina de arroz se realizaron a través de técnicas calorimétricas mediante el uso del equipo Calorímetro Diferencial de Barrido.

1.3. Hipótesis del problema

H_0 : En promedio las propiedades térmicas durante la gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido son iguales.

vs

H_1 : En promedio al menos una de las propiedades térmicas durante la gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido es diferente.

1.4. Objetivos

Objetivo General

Analizar las propiedades térmicas que ocurren durante el proceso de gelatinización en tres variedades de arroz ecuatoriano INIAP 14,15 y 17 aplicando el Calorímetro Diferencial de Barrido.

Objetivos Específicos

- Describir el principio de funcionamiento del Calorímetro Diferencial de Barrido.
- Identificar las propiedades térmicas que ocurren durante la gelatinización a través del Calorímetro Diferencial de Barrido en harinas y almidón.
- Identificar una metodología del Calorímetro Diferencial de Barrido aplicable al análisis de harina de arroz con el equipo DSC Q200.

- Establecer los parámetros de temperatura y velocidad de calentamiento adecuados para identificar las propiedades térmicas en la harina de arroz.

- Realizar los protocolos de uso del equipo DSC Q200 para el Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales (LEMAT).

- Realizar un análisis estadístico de las propiedades térmicas durante el proceso de gelatinización en tres variedades de arroz ecuatoriano.

CAPÍTULO 2

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Calorimetría

La calorimetría, etimológicamente del latín calor y del griego metrón (medida), se puede definir de manera sencilla como la medida del calor. Debido a que los procesos físicos, químicos y biológicos generan o absorben calor cuando se llevan a cabo, la medida del calor puede proporcionar información sobre la forma como se desarrollan los mismos, informa si el proceso es exotérmico (libera calor) o endotérmico (absorbe calor) y su duración. La calorimetría es entonces una técnica, en la que se mide de forma precisa cantidades de calor (6).

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TGA), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (DTA) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Así por ejemplo, la termogravimetría indica cuándo una muestra pierde o gana peso y cuánto, mientras que el DTA y el DSC permite observar si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo es capaz de medir la variación de calor.

Estas técnicas se pueden aplicar al estudio de casi cualquier sustancia; sin embargo, existen otra serie de propiedades que también pueden ser medidas aunque las técnicas a las que dan lugar sean de aplicación más limitada. Por ejemplo, el análisis termomecánico (TMA), mide los cambios en las dimensiones de un material en función de la temperatura. La termooptometría estudia la variación de alguna propiedad óptica de una muestra durante el tratamiento térmico. Cuando la conductividad eléctrica se estudia en función de la temperatura, la técnica se denomina análisis electrotérmico y se utiliza ampliamente en el estudio de semiconductores y polímeros. La medida de la permitividad

eléctrica (constante dieléctrica) en función de la temperatura es la base de las medidas de relajación dieléctrica. La variación de las propiedades magnéticas de un material con la temperatura, se puede estudiar por medio de la termomagnetometría. El análisis termo-mecano-dinámico es la técnica térmica analítica más sensible para detectar transiciones asociadas al movimiento en las cadenas de los polímeros (7).

2.1.1. Tipos de Calorímetros

El calorímetro es un instrumento cuyo funcionamiento se basa en medir las cantidades de calor suministradas o recibidas por los cuerpos. Es decir, sirve para determinar el calor específico de un cuerpo, así como para medir las cantidades de calor que liberan o absorben los cuerpos en reacciones químicas o cambios físicos (8). En el Anexo A se citan algunos de los equipos calorimétricos basados en la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido, ésta es la más común para determinar transiciones de fase en compuestos inorgánicos, polímeros y alimentos (9).

2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido consiste en evaluar las transformaciones físicas y químicas en función de la cantidad de calor que es suministrada a la materia. Esto se da debido a un diferencial de entalpía que existe entre una cápsula que contiene la muestra estudiada y otra cápsula vacía que sirve de referencia.

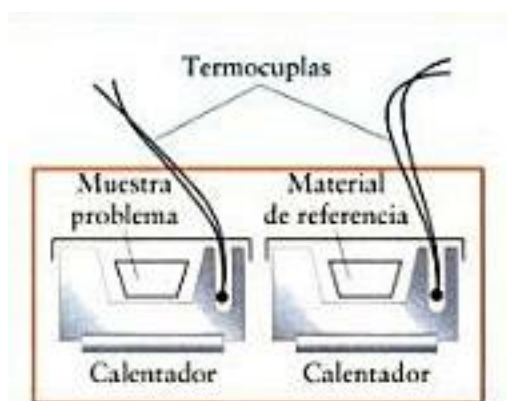


FIGURA 2.1 MODALIDAD DEL EQUIPO PARA ANÁLISIS DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) (3).

En un Calorímetro Diferencial de Barrido, la muestra problema y el material de referencia se calientan en piletas metálicas de calor, separadas pero idénticas como se puede observar en la figura 2.1. Las temperaturas de la muestra problema y del material de referencia se mantienen iguales variando la potencia

de los dos calentadores. El registro resultante es la diferencia de potencia según el calor agregado (10).

La Calorimetría Diferencial de Barrido es la técnica más común para determinar transiciones de fase en compuestos inorgánicos, polímeros y alimentos. El Calorímetro Diferencial de Barrido proporciona un flujo de calor, a velocidad constante, a la muestra y a un material de referencia de composición conocida que se sabe que no sufre cambios en el intervalo de temperaturas en que se van a hacerse las determinaciones. La transmisión de calor es instantánea, por eso se trabaja con muestras muy pequeñas. Las muestras se colocan en cápsulas que deben estar cerradas herméticamente, lo que impide que se produzcan cambios de humedad. Es muy importante que el contenido de agua de las muestras permanezca constante antes de la determinación de la transición, puesto que la cantidad de agua tiene una gran influencia en la temperatura a la cual se produce esta transición. Lo que se registra es la diferencia en el flujo de calor que hay que suministrar a la muestra y a la referencia para mantener la misma temperatura en ambas. Si la muestra tiene una capacidad calorífica mayor que la referencia, habrá que suministrarle más calor para mantener las temperaturas: hay una

diferencia en el flujo de calor suministrado que es proporcional a la diferencia de capacidades caloríficas de la muestra y de la referencia (9).

Funcionamiento del Calorímetro Diferencial de Barrido

El Calorímetro Diferencial de Barrido es un equipo que cuenta con dos calentadores individuales y un controlador en el cual se puede regular el flujo de calor y monitorear la temperatura. Para llevar a cabo el experimento se necesita poner las cápsulas en estos calentadores, en una cápsula se coloca la muestra mientras que la otra se la deja vacía para utilizarla como referencia (muestra inerte que no sufre cambios de fase). Al calentarse ambas cápsulas, el programa de computadora se asegura realizar el ensayo a la misma velocidad de calentamiento. Ya que una cápsula permanece vacía mientras que la otra contiene una muestra de polímero, se puede observar que tanta energía extra se necesita para calentar la cápsula que sujeta dicha muestra con respecto a la referencia; ésta cantidad de energía es medida mediante DSC y se ve reflejada a través de un gráfico de flujo de calor vs temperatura conocido como termograma, donde el área bajo la curva representa la entalpía

(11). En la figura 2.2 se observa un esquema del funcionamiento del Calorímetro Diferencial de Barrido.

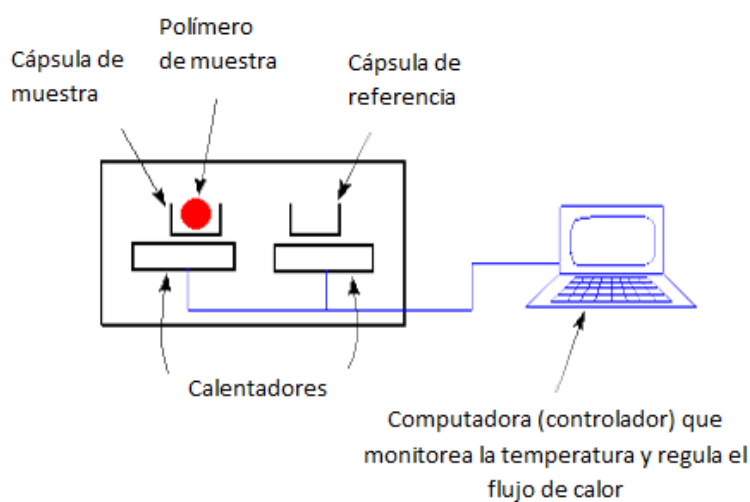


FIGURA 2.2 ESQUEMA DEL EQUIPO DE MONITOREO DEL CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO (11).

2.2.1. Termograma de Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)

En concreto se realiza una gráfica a medida que aumenta la temperatura. En el eje X se representa la temperatura, mientras que en el eje Y se representa la diferencia de calor entre los dos calentadores a una temperatura dada. Para comprender el comportamiento

de la curva dentro del termograma, se describen sus etapas de forma individual.

Capacidad calorífica

Cuando empieza el funcionamiento del equipo, la muestra (polímero) y la referencia se empiezan a calentar en las dos cápsulas, el equipo refleja el calor absorbido por el polímero frente a la temperatura. La gráfica al inicio del calentamiento muestra un comportamiento de manera constante tal como se observa en la figura 2.3.

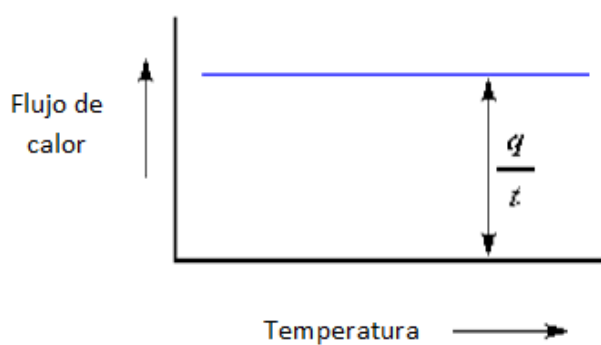


FIGURA 2.3 REPRESENTACIÓN DEL FLUJO DE CALOR (11).

El flujo de calor esta dado en unidades de calor (J/s), calor (q) suministrado por unidad de tiempo, lo que se ve definido en la ecuación 1. La velocidad de calentamiento es proporcional a la temperatura (T) por unidad de tiempo (t), según se muestra en la ecuación 2.

$$\frac{q}{t} = \frac{\text{calor}}{\text{tiempo}} = \text{Flujo de Calor} \quad \text{Ec.1}$$

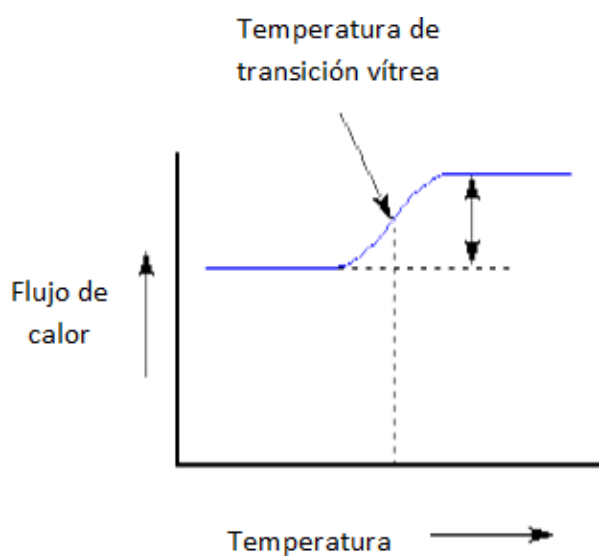
$$\frac{\Delta T}{t} = \frac{\text{variación de la temperatura}}{\text{tiempo}} = \text{V. calentamiento} \quad \text{Ec.2}$$

El flujo de calor (q/t) dividido para la velocidad de calentamiento ($\Delta T/t$), nos permite obtener el calor suministrado dividido por el aumento de la temperatura ($q/\Delta T$), lo que también es conocido como capacidad calorífica. En la ecuación 3 se puede definir la capacidad calorífica como la cantidad de calor que se necesita para conseguir un aumento de temperatura.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Capacidad Calorífica} \quad \text{Ec. 3}$$

Temperatura de transición vítrea

El Calorímetro Diferencial de Barrido además de determinar la capacidad calorífica, nos permite medir las etapas siguientes del polímero cuando se sigue calentando. Después de una cierta temperatura, la curva se desplaza hacia arriba de repente, de la siguiente manera como se muestra en la figura 2.4.



**FIGURA 2.4 ETAPAS DE UN POLÍMERO:
TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA (11).**

Esto significa que el flujo de calor va incrementando y por ende la capacidad calorífica del polímero también aumenta, lo cual sucede porque el polímero acaba de

pasar por la transición vítrea. La transición vítrea es una característica de sólo la porción amorfa de un sólido semicristalino. La porción cristalina no cambia durante la transición vítrea. La temperatura a la cual existe este cambio falso se denomina temperatura de transición vítrea (T_g), que es el punto donde se da la transición en la región amorfa entre la fase vítrea y la fase gomosa o cauchosa. El valor medido de T_g depende del peso molecular del polímero, humedad, % de sólidos, y de la tasa de calentamiento o enfriamiento. Por ende si dentro del proceso varía la temperatura o el contenido de humedad en el producto esto provoca un cambio del estado vítreo al estado cauchoso; es decir hay una transición de fases provocando cambios físicoquímicos importantes (11).

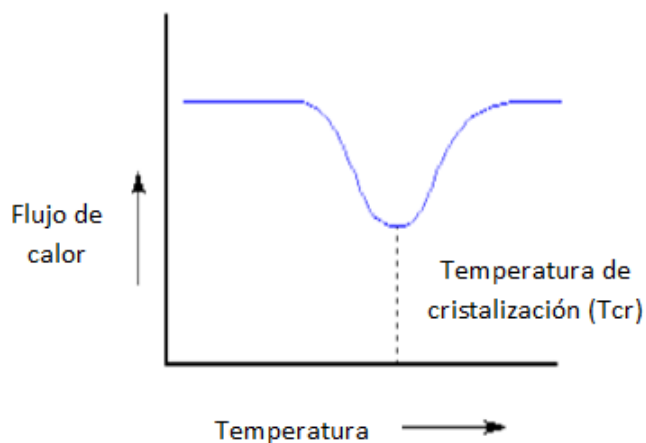
Los polímeros tienen una mayor capacidad de calor por encima de la temperatura de transición vítrea, debido a este cambio en la capacidad de calor, podemos utilizar DSC para medir la temperatura de transición vítrea. El cambio no se produce repentinamente, sino que tiene lugar en un rango de temperatura.

Cristalización

Por encima de la transición vítrea, los polímeros tienen una gran movilidad, estos nunca se quedan en una posición durante mucho tiempo y cuando llegan a la temperatura adecuada, han ganado la suficiente energía para entrar en arreglos muy ordenados, lo que llamamos cristales. Cuando los polímeros se disponen en esos ordenamientos cristalinos, liberan calor y cuando este calor se pierde, el pequeño calefactor controlado por computadora que está bajo el platillo de la muestra, realiza menos esfuerzo para suministrar calor y hacer que la temperatura del platillo aumente. Ésta caída en el flujo de calor puede verse como una gran depresión en la curva de flujo de calor vs temperatura (figura 2.5).

La temperatura en el punto más bajo de la depresión se considera generalmente como la temperatura de cristalización del polímero, o T_{cr} . El área de la depresión proporciona la energía latente de cristalización del polímero, e indica si el polímero es realmente capaz de cristalizar. Un polímero 100% amorfo como el poliestireno atáctico no muestra depresión, ya que

estos materiales no cristalizan. Además, dado que el polímero entrega calor cuando cristaliza, se dice que la cristalización es una transición exotérmica.

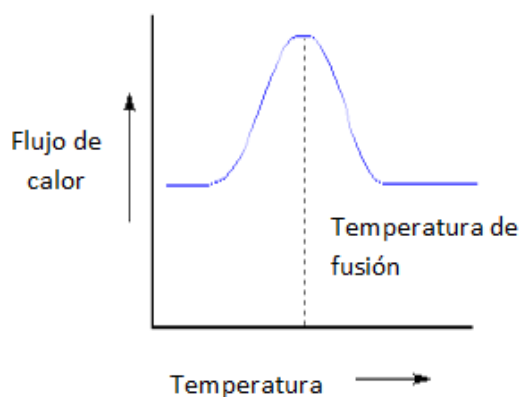


**FIGURA 2.5 ETAPAS DE UN POLÍMERO:
TEMPERATURA DE CRISTALIZACIÓN (11).**

Fusión

El calor puede permitir que se formen cristales en un polímero, pero si se suministra demasiado calor puede causar la destrucción del ordenamiento molecular. Al seguir calentando el polímero más allá de su T_{cr} se llega a la última transición térmica que se denomina fusión. Cuando alcanzamos la temperatura de fusión del polímero T_m los cristales poliméricos comienzan a separarse, es decir, se funden. Las cadenas abandonan

sus arreglos ordenados y comienzan a moverse libremente. Esta transición también es analizada a través de las curvas del Calorímetro Diferencial de Barrido.



**FIGURA 2.6 ETAPAS DE UN POLÍMERO:
TEMPERATURA DE FUSIÓN (11).**

Cuando se alcanza la temperatura de cristalización T_{cr} se debe recuperar el calor que el polímero liberó cuando cristalizó. Cuando los cristales poliméricos se funden deben absorber calor (calor latente de fusión) y cuando se alcanza la temperatura de fusión, la temperatura del polímero no se incrementa hasta que se hayan fundido todos los cristales, el pequeño calefactor que está debajo del platillo de la muestra suministra una gran cantidad de calor al polímero para fundir los cristales y para que la temperatura siga aumentando a la misma velocidad que

lo hace la del platillo de referencia. Este calor extra durante la fusión aparece como un gran pico en la curva de DSC, lo que se puede observar en la figura 2.6.

El calor latente de fusión se obtiene midiendo el área de este pico. Se considera la temperatura en la parte superior del pico como la temperatura de fusión del polímero, T_m . Al haber suministrado energía para que el polímero funda, se dice que la fusión es una transición endotérmica

Análisis general de termograma

En general, al analizar la curva obtenida por el Calorímetro Diferencial de Barrido cuando el polímero se somete a calentamiento, se puede observar un desplazamiento hacia arriba que indica su temperatura de transición vítrea, luego una gran depresión cuando el polímero alcanza su temperatura de cristalización, y finalmente se observa un gran pico cuando el polímero alcanza su temperatura de fusión; uniendo todo y haciendo una curva completa, se forma la siguiente gráfica (figura 2.7):

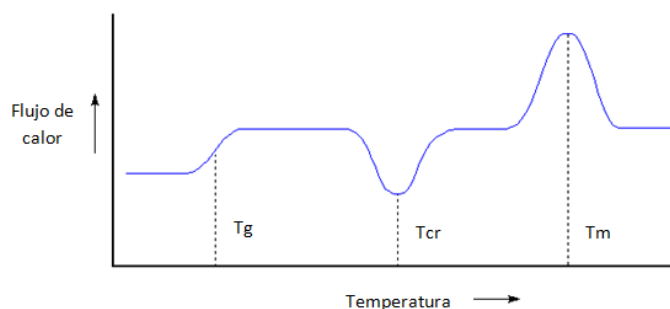


FIGURA 2.7 TERMOGRAMA DE UN POLÍMERO (11).

Tg: temperatura de transición vítrea, Tcr: temperatura de cristalización, Tm: temperatura de fusión.

Sin embargo, no todas las fases están presentes en cada termograma, ya que esto depende de la estructura química de cada polímero. La depresión que forma la cristalización y el pico de fusión sólo aparecen en los polímeros capaces de formar cristales, y los polímeros completamente amorfos no presentan ni cristalización ni fusión.

Al observar atentamente la curva del Calorímetro Diferencial de Barrido se aprecia una gran diferencia entre la transición vítrea y las otras dos transiciones térmicas: cristalización y fusión. En el caso de la transición vítrea no hay ninguna depresión ni ningún pico, ésto es porque durante la transición vítrea no hay

calor latente; sin embargo, la fusión y la cristalización sí involucran entrega o absorción de calor. Lo único que se distingue en la temperatura de transición vítrea es un cambio en la capacidad calorífica del polímero.

Cuando existe un cambio de capacidad calorífica, pero no de calor latente involucrado en la transición vítrea, se trata de una *transición de segundo orden*. Las transiciones como la fusión y la cristalización, que sí tienen calores latentes, son denominadas *transiciones de primer orden* (11).

Estos cambios de fase que se presentan en los polímeros ocurren debido a la movilidad y ordenación molecular, lo que quiere decir que al momento de aplicar energía dentro de un sistema se va a provocar cambios dentro de la estructura del polímero debido al movimiento molecular que ocurre.

En alimentos, los diagramas de estados son considerados mapas que ayudan a determinar en qué estado se encuentran en función del contenido de agua o

sólidos y de la temperatura alcanzada. El uso de diagramas de estado ayuda a establecer cómo influye la composición de un alimento en su estabilidad (12), además muestra cuando el sistema se encuentra en estado de equilibrio, no equilibrio o metaestable (13). El estado en que se encuentre un sistema alimenticio está en función de su movilidad molecular que depende del contenido de agua y el porcentaje de sólidos.

Diagrama de Cambios de Fase

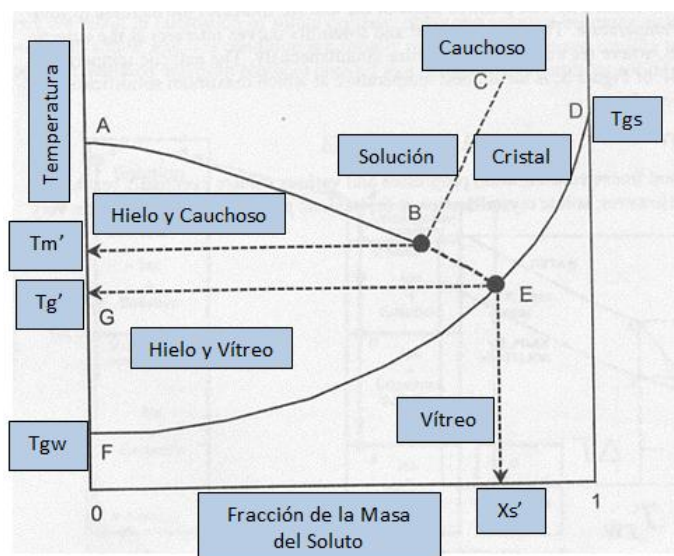


FIGURA 2.8 DIAGRAMA DE CAMBIOS DE FASE (13).

T_m' : temperatura de fusión de hielo, T_g' : temperatura de inicio de transición vítrea, T_{gw} : temperatura teórica del agua pura,

T_{gs} : máxima temperatura de transición vítrea, X_s' : concentración de soluto

La figura 2.8 presenta un diagrama básico que muestra la estabilidad en el estado vítreo y los cambios dependientes del tiempo en el estado gomoso a presión constante. A medida que el contenido de humedad aumenta (desplazándose a la izquierda del diagrama), la temperatura de transición vítrea (T_g) disminuye por el efecto plastificante del agua, X_s' es la concentración de soluto máxima alcanzada por concentración por congelación, y cuando la concentración de soluto es inferior a X_s' ocurre formación de hielo debido a que existe un mayor porcentaje de humedad. T_g' es la temperatura para el inicio de la transición vítrea para la zona de soluto máximamente concentrado por congelación, y T_m' es la temperatura sobre la cual ocurre fusión del hielo (14), ambas no coinciden exactamente debido a que la transición vítrea ocurre realmente en un intervalo de temperaturas de 10-20°C. En general la máxima solidificación solo puede obtenerse manteniendo el sistema durante un tiempo a temperaturas entre T_g' y T_m' (9).

La curva AB representa el equilibrio entre la solución y el hielo; se le llama curva de congelación y cada punto de ella relaciona la temperatura y la concentración de soluto (s) en el alimento. La curva BC muestra el equilibrio entre la solución y el soluto hidratado: la solución en todo punto de BC está saturada; se le denomina curva de solubilidad.

Las curvas de congelación y solubilidad se interceptan en el punto eutéctico B, en donde el hielo y el soluto cristalizan simultáneamente. La línea eutéctica que se desplaza desde el punto T_m' -B-C representa la temperatura eutéctica (TE) más alta en la que se alcanza la solidificación máxima del sistema.

La cristalización del soluto debajo de temperatura eutéctica está muy limitada, pues en la fase concentrada no congelada (FCNC) la cristalización se ve obstaculizada por un incremento exponencial de la viscosidad. Al continuar el enfriamiento la FCNC sufre un proceso de transición entre un estado líquido viscoso y un estado vítreo.

Un vidrio se define como un sólido metaestable que ha retenido el desorden del estado líquido, de viscosidad entre 10^{10} y 10^{14} Pa.s. En términos cinéticos la temperatura vítrea (T_g) se define como aquella en la que un material alcanza este rango de viscosidades.

Se puede observar que la línea de congelación y la de solubilidad están acompañadas de una curva de transición vítrea FED. El estado vítreo se forma en una temperatura de transición (punto E) inferior a la del punto eutéctico B. El contenido de agua en E es agua no congelable. La temperatura de transición desciende desde T_{gs} del material amorfo puro hasta un valor teórico T_{gw} del agua pura (135°C). T_{gs} es la máxima temperatura de transición vítrea y se ubica en la prolongación de la curva de equilibrio de congelación y la línea de Transición Vítrea (15).

De manera general en la figura 2.8 se puede apreciar los estados de un sistema alimenticio que se ven influenciados por el contenido de solutos y la temperatura a la que se exponen. Algunos alimentos

pueden presentar diferentes condiciones a un mismo rango de temperatura, se los puede observar como una simple solución en estado soluble o cauchoso, e incluso formando cristales, dependiendo en gran medida de la concentración de solutos. Así también dentro de este sistema alimenticio cuando es sometido a baja temperaturas empezará a formarse cristales de hielo separados de la matriz de solutos que permanecen en estado cauchoso hasta llegar a la línea de temperatura eutéctica en donde la matriz de solutos se vitrifica. A temperaturas muy bajas cuando existe un menor porcentaje de agua, todo se vuelve vítreo debido a que existe una mayor concentración de solutos y la movilidad molecular se considera estable.

2.2.2. Factores que afectan las curvas de Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)

Entre los factores que pueden afectar la curva de DSC se encuentran:

Factores de tipo instrumental

- * Velocidad de calentamiento
- * Geometría de las células
- * Tipo de sensor de temperatura
- * Tipo de registro del termograma

Factores de la muestra

- * Tamaño de la muestra
- * Grado de división de la muestra
- * Empaquetamiento
- * Control atmósfera ambiente
- * Tratamiento previo

Factores de material de referencia (7).**2.2.3. Aplicaciones del Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) en Alimentos**

La tabla 1 describe las aplicaciones más comunes dentro del área de alimentos.

El proyecto de tesis se enfoca específicamente al estudio de la fase de gelatinización que ocurre en la harina de arroz mediante el DSC, al momento de

estudiar esta etapa podemos predecir el comportamiento de la textura en productos alimenticios.

TABLA 1
MUESTRA DE ALIMENTOS TÍPICOS Y SUS
APLICACIÓN EN EL DSC (16).

Tipo de Muestra	Tipo de Información
Aceites, grasas y alimentos untables	Temperatura inicial de Fusión/ Cristalización/ Comportamiento Polimórfico. Estabilidad a la oxidación.
Harinas y almidón de arroz	Retrogradación/ Gelatinización/ Transición Vítreas (Tg).
Polvos vegetales	Transición Vítreas (Tg)
Pastas y geles que contiene polisacáridos o gomas	Calor específico (Cp), temperatura inicial de fusión y cristalización.
Proteínas	Desnaturalización/agregación
Azúcares	Temperatura de Cristalización/ Fusión/ Transición Vítreas.
Productos Congelados	Transición Vítreas/ Temperatura de Cristalización. Estabilidad de fase congelación.

Fuentes Bibliográficas obtenidas en: PerkinElmer.

2.3. Gelatinización del almidón

Antes de referirse a la gelatinización en el almidón de harina de arroz es necesario describir ciertas características del grano de arroz y la importancia que tiene el almidón siendo su mayor componente.

Arroz

El arroz es un cereal consumido mayormente como grano entero y considerado como un alimento básico en nuestras comidas. La composición química media del arroz referida a 100 gramos es de: carbohidratos (almidón) en un 79.9%, proteínas 7.1%, fibra dietética 1.3%, grasa 0.7% y minerales 0.6%. Por lo tanto, el principal componente es el almidón por lo que la funcionalidad del arroz esta en base a éste (17).

Almidón

El almidón modifica la textura de los alimentos por lo que industrialmente se usa como espesante, estabilizador coloidal y adhesivo. Hay varios métodos para caracterizar el almidón y así seleccionar variedades de arroz o genotipos que presenten propiedades específicas.

El tamaño del gránulo afecta a la composición, propiedades reológicas y transiciones de fase producidas al calentar una dispersión de almidón.

Además, la pérdida del orden de los componentes del almidón, puede estar relacionada con cambios irreversibles en sus propiedades, como hinchamiento, formación de pasta y disolución (18).

Estructura del almidón

El almidón es un polímero semicristalino que está compuesto por dos biopolímeros diferentes en su estructura: amilosa y amilopectina en proporción variable dependiendo de la procedencia del mismo, en el caso del almidón de arroz se encuentra 22% de amilosa y 78% de amilopectina aproximadamente(19), siendo la amilopectina la molécula predominante en el almidón. La amilosa es un polisacárido amorfo lineal compuesto por más de 4000 unidades de glucosa estructurado enteramente por enlaces alfa 1-4 D-glucopirronasa, aunque se presenta algunas ramificaciones en este polímero. Por otro lado, la amilopectina es un polisacárido pseudocristalino altamente ramificado con más de 100.000 unidades de glucosa, compuesta por

segmentos unidos por enlaces alfa 1-4 glucosa conectadas por ramificaciones de enlace alfa 1-6.

La amilopectina es la responsable de la estructura del gránulo de almidón, el cual consiste de áreas cristalinas (cristales, micelas) y no cristalinas (amorfas, fase gel), arregladas en capas concéntricas. Las capas cristalinas están conformadas por dobles hélices de las ramificaciones de la amilopectina, mientras que los puntos de ramificación están en las zonas amorfas (20).

En la figura 2.9 podemos apreciar lo mencionado anteriormente, el gránulo de almidón está formado por amilosa (polímero lineal) y alimopectina (polímero ramificado que también presenta parte lineal).

La mayoría de las propiedades únicas del almidón derivan del hecho de estar compuesto principalmente por dos polímeros distintos formados por la unión de varias moléculas de glucosa.

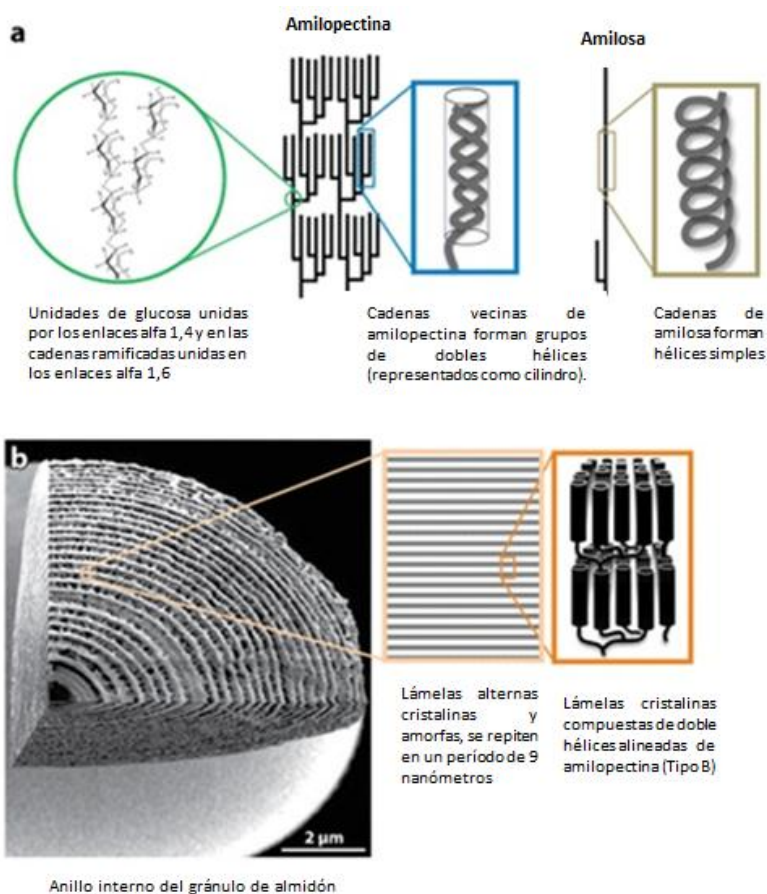


FIGURA 2.9 COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DEL GRÁNULO DE ALMIDÓN. (a) Representación esquemática de amilosa y amilopectina, y la estructura adoptada por las cadenas constituyentes. (b) La relación entre el gránulo de almidón (imagen compuesta de gránulos de patatas, derecha) y estructura de amilopectina. Laminillas cristalinas y amorfas ordenadas para formar los anillos de crecimiento en el gránulo de almidón. (21).

La funcionalidad del almidón en los sistemas alimenticios se ha investigado a partir del estudio de las

modificaciones estructurales, las transiciones de fase y las interacciones con otros constituyentes como un polímero parcialmente cristalino plastificado por agua.

Los métodos calorimétricos se han aplicado extensivamente en el estudio de la estructura y las transiciones de fase del almidón puro, y en sistemas alimenticios complejos. La presencia en el gránulo de almidón de las regiones molecularmente ordenadas, su carácter metaestable (de no equilibrio) y sus interacción con los constituyentes alimenticios pueden comprobarse por calorimetría diferencial de barrido a través de cambios en el flujo de calor durante el calentamiento de una muestra en un rango de temperatura.

El principal cambio de fase que se presentan durante este proceso es la gelatinización.

Temperatura de Gelatinización

La estructura del almidón tiene un comportamiento complejo cuando está en contacto con el agua. Al estar

en contacto con agua fría el almidón es completamente insoluble, al someterlo a calentamiento suceden entonces modificaciones en su estructura, volviéndose soluble y ocurre un proceso llamado gelatinización.

La gelatinización es quizás la transición más importante del almidón. Es una transición de orden–desorden que sufren los polímeros de almidón sometidos a procesos de calentamiento lo cual tiene gran impacto en el procesamiento, calidad y estabilidad de los productos basados en almidón (5).

La gelatinización engloba varios acontecimientos; al comienzo de este proceso las moléculas de agua difunden al interior de los anillos amorfos, éstos se expanden y aumentan varias veces su tamaño. Las moléculas de almidón vibran rompiendo los puentes de hidrógeno intermoleculares de las zonas amorfas de los gránulos, ocurre entonces un hinchamiento por absorción progresiva e irreversible de agua que se liga a la estructura; sin embargo los anillos semicristalinos permanecen intactos sin variar de tamaño. Durante el

hinchamiento, las moléculas de amilosa presentes mayoritariamente en los anillos amorfos lixivian al exterior de los gránulos, el hinchamiento de los gránulos da lugar a la formación de una pasta (pasta de almidón) de elevada viscosidad. En una segunda etapa del proceso de gelatinización, después de que la parte amorfa se ha hidratado completamente, la parte cristalina empieza a hidratarse y disminuyen el número y tamaño de regiones ordenadas, las agrupaciones de doble hélice se descomponen desapareciendo la estructura cristalina de las moléculas de amilopectina, es decir, el calentamiento provoca la fusión de los cristales de amilopectina por lo que ésta estructura semicristalina del gránulo de almidón se transforma a una estructura mayoritariamente amorfa. Finalmente, los gránulos de almidón se desintegran disminuyendo la viscosidad al volverse solubles completamente (9, 22, 23).

A nivel molecular durante la gelatinización ocurre un colapso (interrupción) de orden molecular dentro del gránulo, ocurren cambios irreversibles en las propiedades tales como: hinchamiento granular, pérdida

de birrefringencia (pérdida de la orientación molecular), pérdida de la cristalinidad (pérdida de la estructura de la doble hélice), el desarrollo de viscosidad y solubilización.

Los cambios que ocurren en la transición están influenciados por factores intrínsecos como tipo de almidón, tamaño de los gránulos, etcétera, y por factores extrínsecos, como la velocidad de calentamiento, el contenido de humedad, el daño mecánico de los gránulos, la historia térmica de la muestra y las condiciones de extracción del almidón, entre otras. Para la transición se requiere un porcentaje de agua mayor al 30% y una temperatura entre 60 y 75⁰C, valor que depende de la fuente de origen del almidón. Por lo tanto, la gelatinización ocurre en un rango angosto de temperatura, para altos niveles de humedad, lo cual implica que la fusión de los cristales asociados con la gelatinización ocurre en un proceso simultáneo, mientras que para limitado porcentaje de humedad, el hinchamiento inicia primero en los gránulos de menor tamaño reduciendo la disponibilidad de agua para los

gránulos de mayor tamaño, retardando la finalización del proceso (22).

La evaluación de los cambios en la microestructura de los almidones durante la gelatinización se realiza mediante distintas técnicas que tratan de estimar el orden interno de los gránulos (5).

Curvas de Gelatinización

Los eventos antes mencionados que ocurren durante el proceso de gelatinización se pueden observar en la figura 2.10. Se aprecia como el gránulo de almidón que está en un medio acuoso y expuesto al calor va absorbiendo agua a medida que aumenta la temperatura hasta hincharse totalmente provocando la desorganización total dentro del gránulo, es en éste punto donde el gránulo sufre un proceso endotérmico, que se manifiesta como un pico en la gráfica debido a la absorción de calor que existe. Los cambios que se efectúan en la estructura del gránulo de almidón durante

el calentamiento conllevan a una ruptura total de éste donde se pierde la individualidad del gránulo.

Es importante considerar que cada evento ocurre a una temperatura en particular logrando determinar las propiedades térmicas durante la gelatinización.

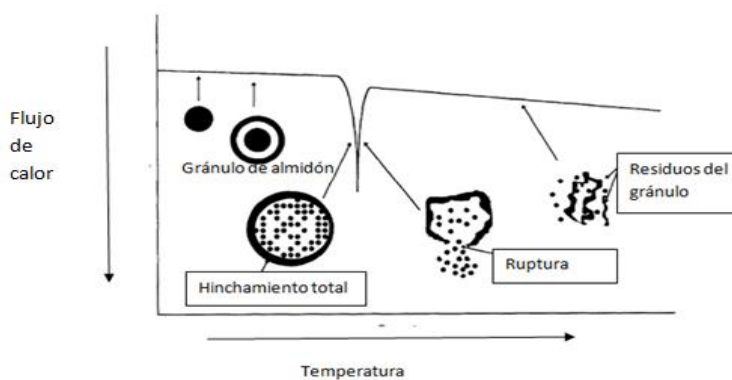


FIGURA 2.10 MODELO DE LOS EVENTOS MOLECULARES DURANTE LA GELATINIZACIÓN DEL ALMIDÓN (24).

A continuación se van a describir las propiedades térmicas que se observan en un termograma durante la gelatinización, representadas esquemáticamente en la figura 2.11.

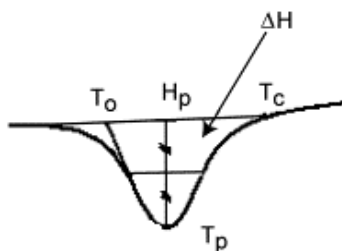


FIGURA 2.11 PROPIEDADES TÉRMICAS DURANTE GELATINIZACIÓN (20).

ΔH (Diferencial de entalpía): Es la diferencia que existe entre el calor absorbido por la muestra y el calor absorbido por la referencia.

T_o (Temperatura inicial de gelatinización): Es la temperatura a la cual el almidón comienza a perder su ordenamiento molecular, donde los puentes de hidrógeno de la región amorfa del gránulo se rompen permitiendo que el agua se asocie a los grupos hidroxilos libres del agua.

T_p (Temperatura de gelatinización): Es la temperatura a la cual los gránulos de almidón están totalmente hidratados y han perdido todo su ordenamiento molecular, lo que dará paso a la ruptura del gránulo.

Tc (Temperatura final de gelatinización): Es la temperatura a la cual el gránulo está totalmente desintegrado.

Hp o Ig (Intervalo de gelatinización): Es el intervalo en el cual ocurren todos los eventos de la gelatinización, que inicia en T_o y finaliza en T_c ($I_g = T_c - T_o$) (18).

CAPÍTULO 3

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Determinación de Metodología para el Uso del Calorímetro Diferencial de Barrido del Laboratorio de Materiales de la ESPOL en muestras de harina

Para desarrollar la metodología se ha hecho uso de investigaciones que se han realizado en varios países que relacionan procesos de gelatinización en distintos tipos de harina y almidón. El objetivo de esto es comparar las metodologías con el fin de identificar los parámetros más propicios para la experimentación. Del mismo modo se determinó la correcta preparación de la muestra para poder proceder a las corridas en el equipo DSC Q200 TA Instruments.

En el Anexo B se muestran diferentes metodologías que fueron tomadas de referencia. Las experimentaciones que se han realizado buscan identificar la fase de gelatinización del almidón o en diferentes muestras de harinas, los rangos de temperatura en los que se observan la fase de gelatinización varía en función del contenido de agua con el que se ha preparado la muestra, como ya se lo ha mencionado en el capítulo anterior.

Estas investigaciones se han enfocado principalmente al papel del almidón en muestras de harina de diferentes materias primas. El almidón en presencia de agua y calor cambia molecularmente lo que permite determinar sus usos en la industria.

Descripción General del DSC Q200 TA Instruments

Toda la descripción del equipo y del software está basada en el manual en línea de TA Instruments (25).

Equipo DSC Q200 TA Instruments

En la figura 3.1 se presenta una fotografía en la que se distinguen las partes del equipo DSC Q200.



FIGURA 3.1 EQUIPO DSC Q200 TA INSTRUMENTS.

Ubicación de cápsulas dentro de la Celda

En la figura 3.2 se demuestra la ubicación de las cápsulas de referencia y muestra dentro de la celda del equipo DSC Q200.



**FIGURA 3.2 UBICACIÓN DE LAS CÁPSULAS
DENTRO DE LA CELDA**

Equipo DSC Q200 conectado al tanque de enfriamiento y de purga

En la figura 3.3 se muestra una fotografía en la que se presentan dos tanque que van conectados al equipo, el LNCS que es el tanque de enfriamiento y un tanque de nitrógeno seco que es el de la purga de gas para mantener estéril la celda.



FIGURA 3.3 EQUIPO DSC Q200 CONECTADO AL TANQUE DE ENFRIAMIENTO Y DE PURGA.

Software del DSC Q200

El software a través del cual opera el equipo DSC Q200 es instalado en un computador, la pantalla que se muestra al abrir el software ésta dividida en secciones como se señala en la figura 3.4.

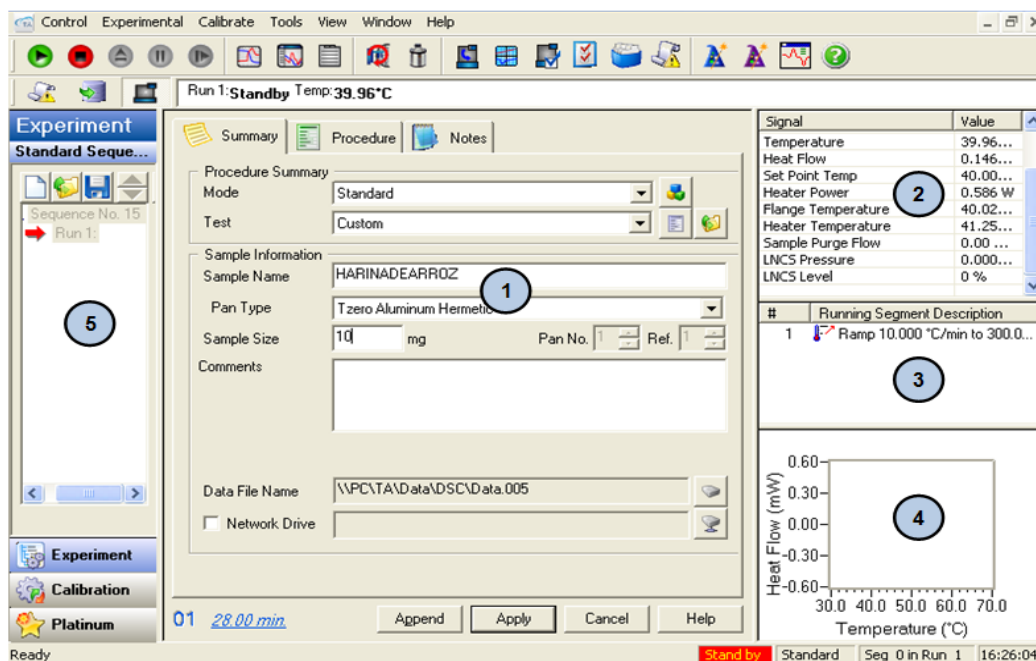


FIGURA 3.4 VENTANA DE SOFTWARE DEL DSC Q200.

- 1. Experiment View: Summary, Procedures, Notes.** (Ventana de Experimento: Resumen, Procedimientos, Notas). En ésta sección se puede configurar la información de la muestra, ya sea utilizando plantillas o el editor de método personalizado.
- 2. Signal Display (Visualización de señales).** Permite monitorizar señales antes, durante y después de una corrida. Las señales mostradas son seleccionables

por el usuario.

3. Running Segment (Ejecución de Segmento).

Muestra los métodos para la ejecución actual. Se puede utilizar para modificar una corrida en progreso.

4. Real Time Plot (Tiempo Real de la Gráfica).

Muestra el tiempo real de la gráfica.

5. Experimental Sequence (Secuencia

Experimental). Se puede utilizar para establecer una secuencia del automuestreador, o información de programa para la siguiente ejecución ya sea con o sin un automuestreador.

3.2. Calibración del Equipo

Para obtener resultados precisos experimentales se debe calibrar el equipo periódicamente. El equipo que se usó para la experimentación fue DSC Q200 marca TA Instruments y fue acondicionado y calibrado antes de la experimentación. Según el modelo del equipo los parámetros que se calibraron fueron Tzero, constante de celda y temperatura.

La calibración de Tzero requiere dos experimentos. El primer experimento se lleva a cabo con la celda vacía. Para el segundo experimento se usan dos discos de zafiro (aproximadamente de 95 mg) que son colocados directamente en las posiciones de muestra y referencia de los calentadores. Ambos experimentos usan la misma programación de barrido que consiste en un equilibrio a una temperatura inicial, una isoterma durante 5 minutos, calentando a una velocidad constante a temperatura final y manteniendo una isoterma por 5 minutos. El rango de temperaturas debe ser al menos tan amplio como el rango deseado durante la experimentación. La calibración de Tzero debe realizarse a velocidades de calentamiento relativamente altas, tales como 20°C/min a fin de obtener la calibración más precisa de la capacitancia del sensor térmico y de los valores de resistencia, velocidades menores a 10°C/min no se recomiendan para la calibración de Tzero.

La calibración de constante de celda se basa en un calentamiento de un metal estándar, el indio en este caso, donde se calcula el punto de fusión y se compara con el valor teórico de fusión (157°C). Esta calibración se basa en un funcionamiento en el que se calienta el indio como metal estándar hasta lograr

ver su punto de fusión. El calor de fusión calculado se compara con el valor teórico y la constante de la celda es la relación entre estos dos valores. Teóricamente, una muestra estándar debe fundir a una temperatura constante, como se funde y se extrae más calor se desarrolla una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia, donde el área bajo la curva del pico endotérmico formado en el termograma refleja el valor del diferencial de entalpía.

La calibración de temperatura se basa en una corrida en la que se calienta un metal tipo estándar, para este caso el indio, hasta que se logre ver su temperatura de fusión. Se compara la temperatura de fusión calculada con la temperatura de fusión teórica del mismo metal, y la diferencia que se calcula sirve para la calibración de la temperatura. El mismo archivo que se utiliza en la calibración de la constante de celdas se puede utilizar para ésta calibración. La temperatura se corrige automáticamente (26).

3.3. Preparación de la Muestra

Se utilizó muestras de harina de tres variedades de arroz ecuatoriano, de cada muestra se tomó 3mg en base seca y se

utilizó agua desionizada como medio plastificante en una relación 1:3 (harina de arroz: agua desionizada). Las muestras se colocaron dentro de cápsulas herméticas Tzero y se sellaron con las tapas herméticas Tzero mediante una prensa de muestra Tzero, se utilizan cápsulas y tapas herméticas en alimentos porque la muestra no debe ganar ni perder humedad antes de realizar la experimentación y durante la experimentación, ya que esto afectaría el proceso de gelatinización. Se utilizó una cápsula vacía sellada herméticamente como referencia. Se deja reposar las muestras durante una hora para que el almidón se pueda hidratar y la prueba se realizó por triplicado en cada variedad de arroz.

Para determinar el peso total de muestra que se colocó dentro de la cápsula, se procedió a calcular el porcentaje de humedad de cada muestra de arroz en una termobalanza, con respecto a éste porcentaje se determinó los mg de agua en 1 mg de base seca para obtener cuantos mg de agua existen en 3 mg de base seca, que es la cantidad de harina de arroz que se necesitó para la experimentación; con este valor se pudo conocer la masa de harina exacta que se necesita colocar dentro de la cápsula.

En la tabla 2 se muestran los resultados para las tres diferentes variedades de arroz.

TABLA 2
PESO DE MUESTRAS

Variedad de Arroz	Humedad (%)	Sólidos Totales (%)	Peso total de la muestra de harina de arroz (mg)	Volumen de Agua desionizada (Relación 1:3) (µL)
INIAP 14	13,19	86,81	3,46	10,38
INIAP 15	10,95	89,05	3,37	10,11
INIAP 17	11,59	88,41	3,39	10,17

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012

A partir de los resultados obtenidos en la termobalanza, se obtuvo el peso total de la muestra de la siguiente manera:

INIAP 14

$$BSS = \frac{13,19 \text{ mg Agua}}{86,81 \text{ mg SS}} = 0,1674 \frac{\text{mg Agua}}{\text{mg SS}} \quad \text{Ec.4}$$

$$0,1519 \text{ mg Agua} \rightarrow 1 \text{ mg SS}$$

$$X \rightarrow 3\text{mg SS (lo que se requiere)}$$

$$X = 0,46 \text{ mg Agua}$$

$$\text{Peso total de muestra} = 3\text{mg SS} + 0,46 \text{ mg Agua}$$

$$\text{Peso total de muestra} = 3,46\text{mg}$$

Este cálculo se lo realizó de la misma manera para INIAP 15 e INIAP 17 tomando los datos respectivos de la tabla 2.

El cálculo para obtener el volumen de agua desionizada se basa en una relación 1:3 (Harina de arroz: Agua desionizada), por ende el valor del agua desionizada es el triple que el de la muestra de harina.

3.4. Determinación de las propiedades térmicas durante gelatinización en tres variedades de arroz ecuatoriano

Para la determinación de las propiedades térmicas durante gelatinización (ΔH , T_o , T_p , T_c , I_g) se analizaron las muestras de las tres variedades de arroz con respecto a una referencia. Dentro del software del DSC Q200 se colocaron los parámetros adecuados para la experimentación que consistió en equilibrar la muestra a 20°C, seguido de un calentamiento a una velocidad de 5°C/min hasta 130°C, la velocidad de calentamiento usada fue debido con el fin de observar mejor los eventos térmicos que ocurrieron. Con estos segmentos se pudo obtener al final del barrido un termograma donde se logro observar las propiedades térmicas durante gelatinización.

3.5. Protocolo de Uso del DSC del Laboratorio de Materiales de la ESPOL en muestras de harina

Este protocolo está basado en los manuales que se encuentran en la página de TA Instruments.

Los procedimientos para el uso correcto del DSC Q200 están reflejados en un protocolo con el formato correspondiente al Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales de la ESPOL, éste está dividido en tres secciones:

- Procedimiento Específico de Ensayo para el uso del Sistema de Enfriamiento con Nitrógeno Líquido (LNCS) del equipo DSC Q200 marca TA Instruments, el cual se detalla en el Anexo C y se resume en la Figura 3.5.
- Procedimiento Específico de Ensayo para la calibración del equipo DSC Q200 marca TA Instruments, el cual se detalla en el Anexo D y se resume en la Figura 3.6.
- Procedimiento Específico de Ensayo para la experimentación en muestras de harina usando el equipo DSC Q200 marca TA Instruments, el cual se detalla en el Anexo E y se resume en la figura 3.7.

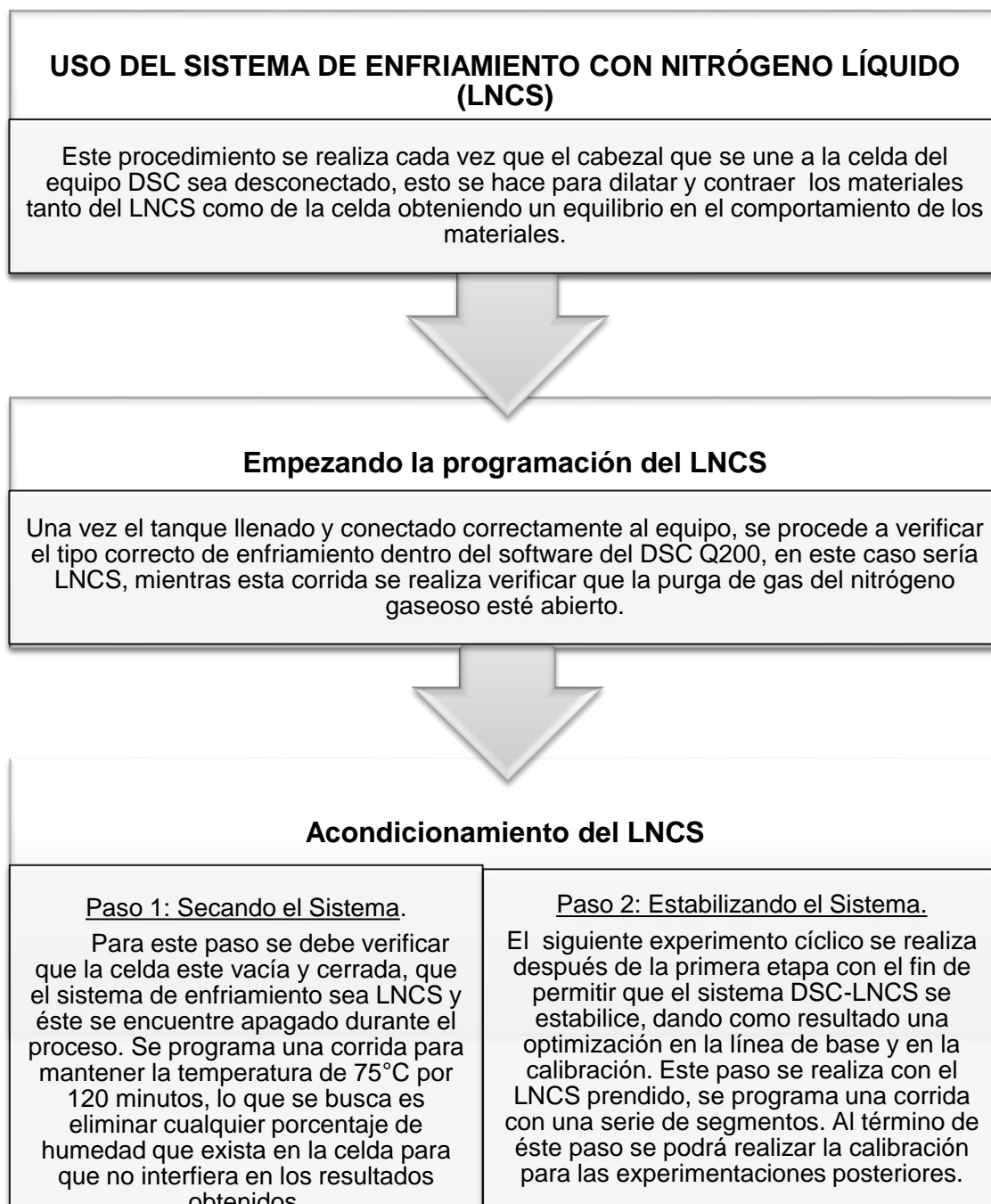


FIGURA 3.5 USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS). ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012.



FIGURA 3.6 CALIBRACIÓN DEL EQUIPO DSC Q200

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012

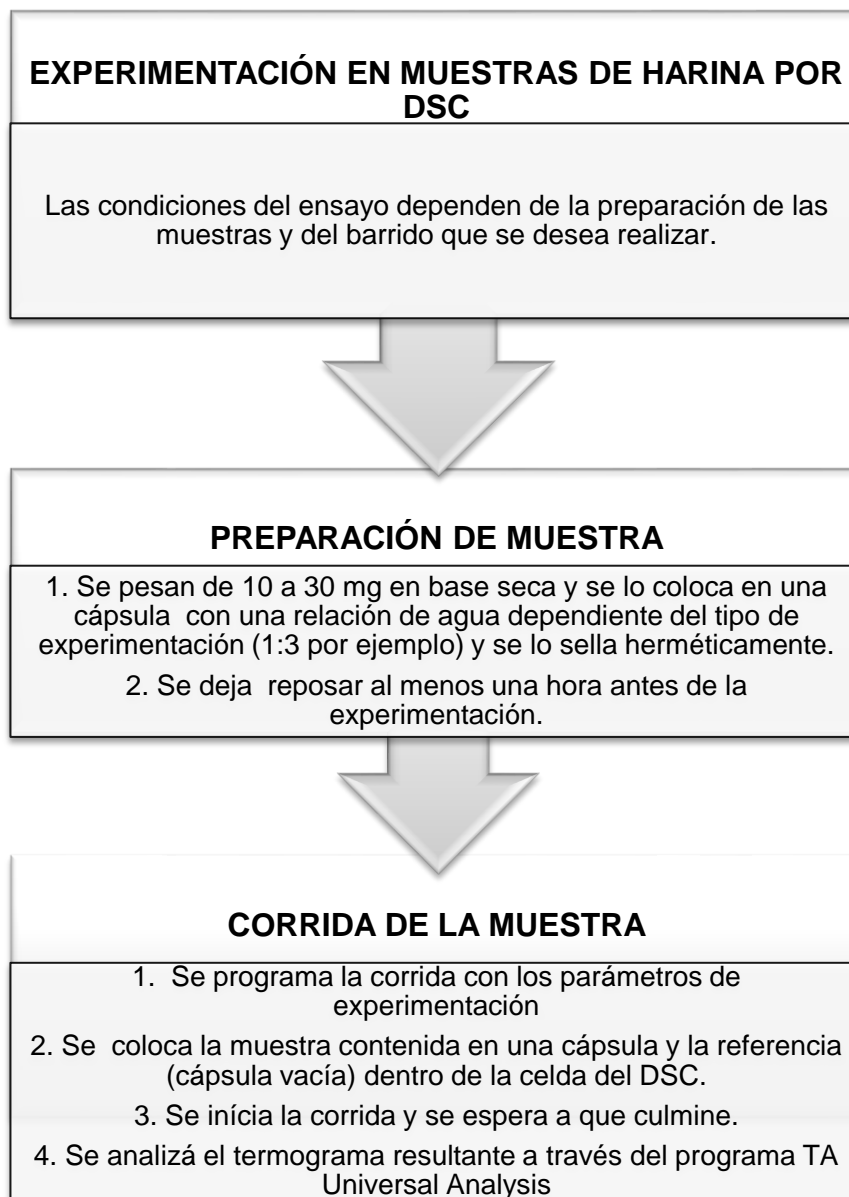


FIGURA 3.7 EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINAS USANDO EL EQUIPO DSC Q200.

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012

3.6. Descripción del Método Estadístico aplicado

Para evaluar los datos se utilizó el programa estadístico STATGRAPHICS Centurion, el cual realiza varias pruebas estadísticas y gráficas para comparar las muestras. La prueba-F en la tabla ANOVA determinó si hay diferencias significativas entre las medias; si las hay, las Pruebas de Rangos Múltiples especifica cuáles medias son significativamente diferentes de otra. Adicionalmente dentro del mismo análisis, se elaboró un resumen estadístico para poder identificar los valores promedios de cada propiedad térmica y su respectiva desviación estándar, evaluando la variabilidad de los datos.

Las muestras fueron analizadas por triplicado para cada variedad de arroz, metodología utilizada ampliamente en todos los tipos de análisis térmicos.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. Análisis estadístico de las propiedades térmicas durante gelatinización en tres variedades de arroz ecuatoriano

Los datos obtenidos fueron analizados por triplicado. A continuación se muestra 3 termogramas que corresponden a una muestra de cada variedad INIAP 14,15 y 17 en las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 respectivamente con la finalidad de apreciar los valores de cada propiedad térmica que ocurrieron durante la gelatinización. Además se muestra a lo largo de este capítulo gráficas estadísticas de medias de las propiedades térmicas para poder diferenciar los valores correspondientes a cada variedad de arroz ecuatoriano.

Cabe recalcar que dentro de la gráfica **Heat Flow vs Temperature** (Flujo de Calor vs Temperatura) de cada tipo de arroz se procedió a obtener la derivada de la variable flujo de calor con respecto a la temperatura, ya que esto ayuda a describir mejor el evento térmico que ocurre; esta derivada facilitó tomar los puntos exactos en los que ocurre los cambios.

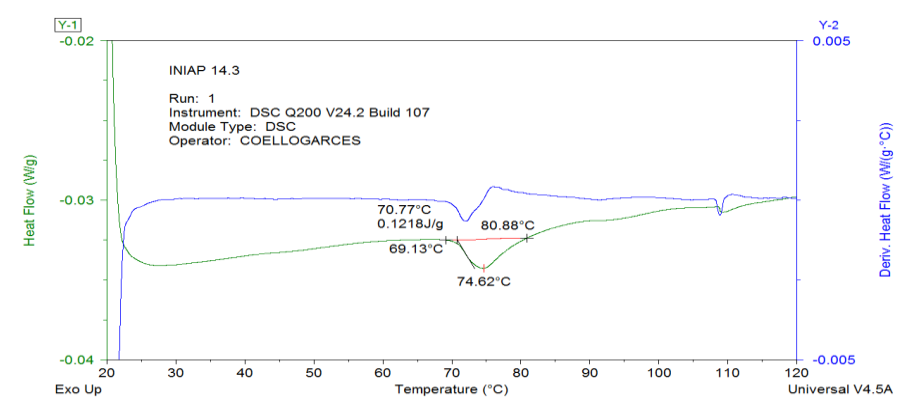


FIGURA 4.1 TERMOGRAMA DE INIAP 14

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012

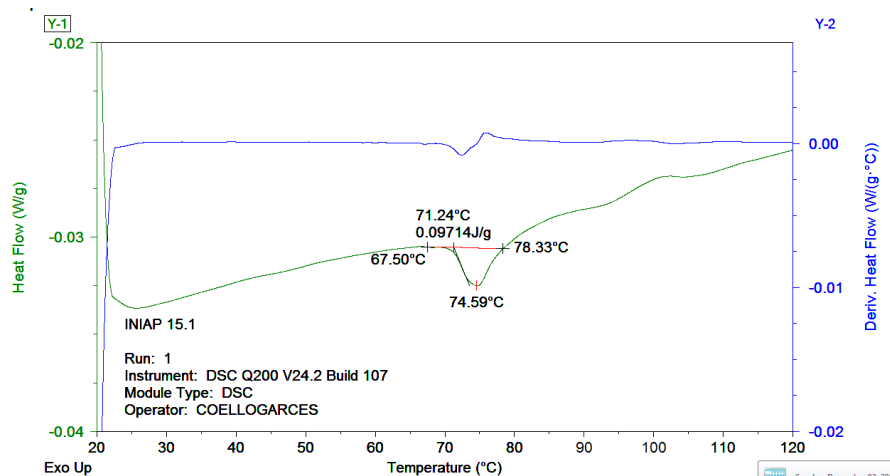


FIGURA 4.2 TERMOGRAMA DE INIAP 15

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012

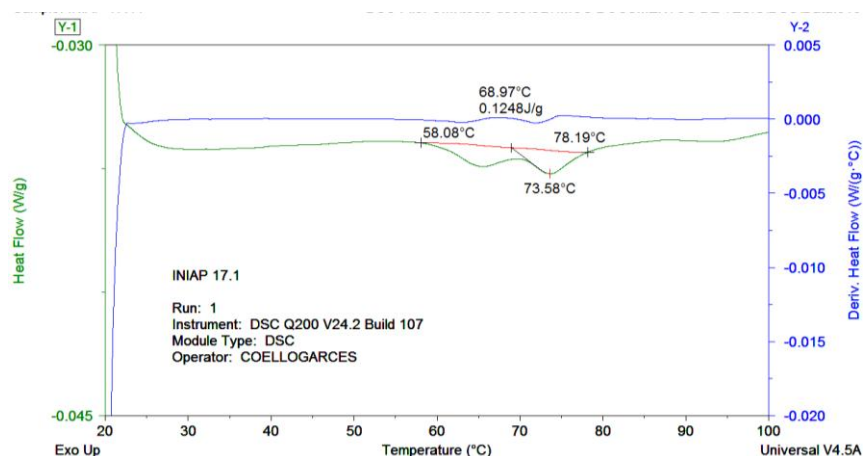


FIGURA 4.3 TERMOGRAMA DE INIAP 17

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012

Análisis de la Temperatura Inicial de Gelatinización (T_0)

H_0 : En promedio las temperaturas iniciales de gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido son iguales.

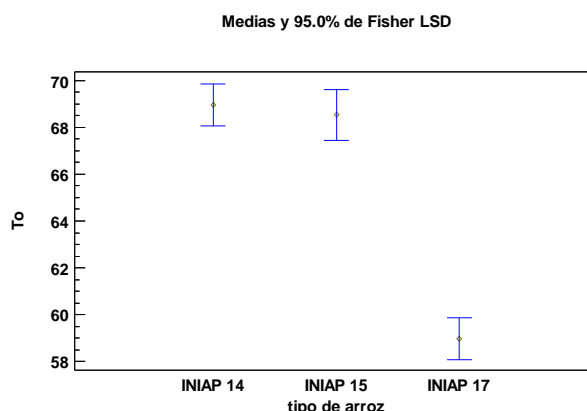
vs

H_1 : En promedio al menos una de las temperaturas iniciales de gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido es diferente.

Mediante la tabla ANOVA se obtuvo un valor-P de 0.001; puesto que el valor-P es menor a 0.05 se rechaza la hipótesis nula, lo que quiere decir que existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de la temperatura inicial de las tres variedades de arroz con un nivel del 95.0% de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes entre ellas se realizó la prueba de Múltiples Rangos resultando:

Con un nivel del 95.0% de confianza se identificó que no existe diferencia significativa en la temperatura inicial de gelatinización entre las muestras de arroz INIAP 14 y 15, sin embargo entre las muestras de INIAP 14 y 17 e INIAP 15 y 17 si existe diferencia significativa.

En la figura 4.4 se corrobora que la temperatura inicial de gelatinización del arroz INIAP 17 se aleja de los resultados de las variedades de arroz INIAP 14 y 15.



**FIGURA 4.4 GRÁFICO DE MEDIAS DE
TEMPERATURA INICIAL DE GELATINIZACIÓN (T_0)
DE TRES VARIEDADES DE ARROZ ECUATORIANO.**

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012

El tipo de arroz INIAP 17 tiene un comportamiento muy diferente a las otras dos variedades INIAP 14 y 15. Su temperatura de gelatinización empieza a temperaturas más bajas, alrededor de 58.98°C. Para las variedades INIAP 14 y 15 la temperatura promedio de inicio de gelatinización es mayor que en la variedad INIAP 17, esto se da debido a que el contenido de amilosa de este tipo de variedades es mayor que en la variedad INIAP 17. Es importante recalcar que la amilosa posee una gran capacidad para formar puentes de hidrógeno, lo que disminuye su afinidad con el agua y hace que se requiera una cantidad alta de energía para incorporarla en su

estructura, elevando la temperatura inicial de gelatinización para aquellos almidones con mayor proporción de amilosa (27). El agua se liga realmente a la estructura cristalina al interactuar los grupos hidroxilo de la amilopectina con las moléculas de hidrógeno del agua, ocasionando el hinchamiento del gránulo. La amilosa al salir del gránulo durante el hinchamiento del mismo forma una red que sostiene dichos gránulos (28).

Análisis de la Temperatura de Gelatinización (T_p)

H_0 : En promedio las temperaturas de gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido son iguales.

vs

H_1 : En promedio al menos una de las temperaturas de gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido es diferente.

Mediante la tabla ANOVA se obtuvo un valor-P de 0.0712, puesto que el valor-P se encuentra entre 0.05 y

0.1 no se pudo definir con exactitud si se rechaza o no la hipótesis nula, esto se dio debido a que la temperatura del pico endotérmico se presenta en un rango muy corto. Para saber que muestras presentan una temperatura de gelatinización diferente se realizó un gráfico de medias (figura 4.5) donde se observó cuales medias se encontraban más alejadas entre ellas. Es por esto que se determinó cuáles medias son significativamente diferentes a través de una prueba de Múltiples Rangos resultando:

Con un nivel del 95.0% de confianza se identificó que no existe diferencia significativa en la temperatura de gelatinización entre las muestras de arroz INIAP 14 y 15 e INIAP 14 y 17, sin embargo entre las muestras de INIAP 15 y 17 si existe diferencia significativa.

En la figura 4.5 se corrobora que la temperatura de gelatinización del arroz INIAP 15 Y 17 se encuentran más alejados entre sus medias.

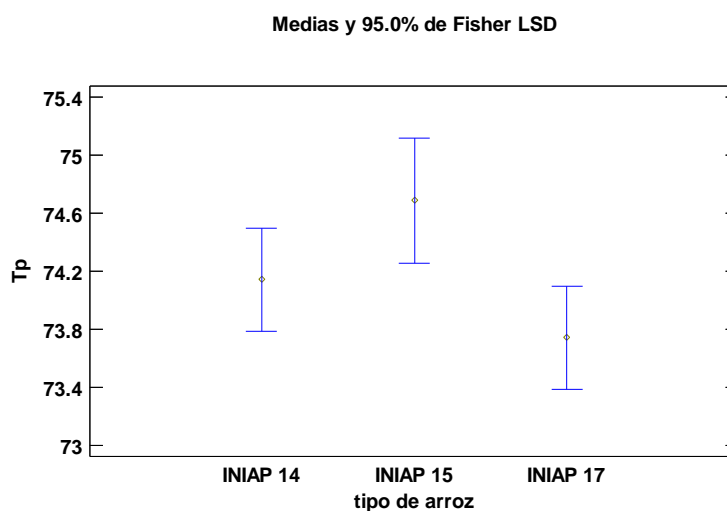


FIGURA 4.5 GRÁFICO DE MEDIAS DE TEMPERATURA DE GELATINIZACIÓN (Tp) DE TRES VARIEDADES DE ARROZ ECUATORIANO.

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012

Se puede visualizar que la media de la temperatura de gelatinización de INIAP 15 es la más alta y es la más alejada de la media de la temperatura de gelatinización del INIAP 17 por lo que resultan significativamente diferentes, esto se da debido a que el porcentaje de amilosa de estas dos muestras es diferente variando así sus temperaturas de pico endotérmico de gelatinización, al igual que en la temperatura inicial de gelatinización. Además al observar que las medias de la temperatura de gelatinización de INIAP 14 y 17 no se encuentran muy

alejadas se concluye que el porcentaje de amilosa no varía tanto como varía el del INIAP 15 en relación al INIAP 17, como ya se lo mencionó, cuanto mayor sea el contenido de amilosa más alta será la temperatura de gelatinización (27).

La variedad INIAP 17 presentó en su termograma dos picos endotérmicos de gelatinización a diferencia de las otras dos variedades que presentaron un solo pico. Para explicar éste hecho se puede mencionar el efecto que tiene el arreglo, forma y tamaño de la estructura de la amilopectina, que se basa en un estudio realizado por MÉNDEZ, MONTEALVO en su investigación “Diferencias Estructurales y Reológicas entre Almidones de Frutas y Cereales”, en donde el tamaño y forma de los gránulos depende de la estructura de la amilopectina. Los gránulos alargados tienen amilopectina con pocas ramificaciones pero largas, y gránulos pequeños y esféricos con mayor número de ramificaciones y cadenas cortas. Así, el origen botánico determina tamaño y forma de los gránulos. Además, esta característica repercute en algunas propiedades fisicoquímicas, funcionales y

nutricionales (18). Es por esto que se podría relacionar el hecho de que existan dos picos endotérmicos en la variedad INIAP 17 con la posibilidad de que en ésta variedad los gránulos de almidón presenten diferentes comportamientos en su estructura cristalina afectando el proceso de gelatinización.

Análisis de la Temperatura Final de Gelatinización (Tc)

H₀: En promedio las temperaturas finales de gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido son iguales.

vs

H₁: En promedio al menos una de las temperaturas finales de gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido es diferente.

Mediante la tabla ANOVA se obtuvo un valor-P de 0.0672, puesto que el valor-P se encuentra entre 0.05 y

0.1 no se pudo definir con exactitud si se rechaza o no la hipótesis nula, es por esto que se determinó cuáles medias son significativamente diferentes entre ellas a través de una prueba de Múltiples Rangos resultando:

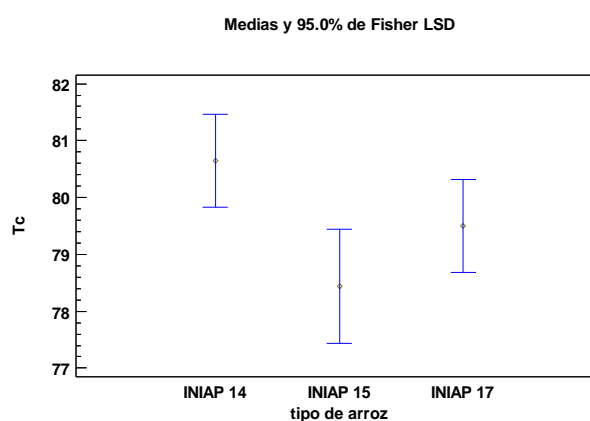


FIGURA 4.6 GRÁFICO DE MEDIAS DE TEMPERATURA FINAL DE GELATINIZACIÓN (T_c) DE TRES VARIEDADES DE ARROZ ECUATORIANO.

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012.

Con un nivel del 95.0% de confianza se identificó que no existe diferencia significativa en la temperatura final de gelatinización entre las muestras de arroz INIAP 14 y 17 e INIAP 15 Y 17, sin embargo entre las muestras de INIAP 14 y 15 si existe diferencia significativa.

En la figura 4.6 se corrobora que la temperatura final de gelatinización del arroz INIAP 14 Y 15 se encuentran más alejados entre sus medias.

La temperatura a la que concluye la gelatinización resulta diferente entre los tipos de arroz INIAP 14 y 15 solamente, esto podría darse en base a la longitud de la cadena de amilopectina, que representa un papel muy importante en la gelatinización. Los gránulos que presenten una cadena de amilopectina más larga podrían tener una temperatura de gelatinización mayor lo que ocasiona que ésta transición se prolongue, concluyendo éste evento a mayor temperatura. No ocurre lo mismo con cadenas de amilopectina cortas, donde el proceso de gelatinización empieza a menor temperatura lo que permite concluir el evento a menor temperatura (29).

La variedad INIAP 14 es la última en culminar su gelatinización en relación a las otras variedades de arroz, se podría decir que esto ocurre porque dentro de la estructura del gránulo de almidón la cadena de

amilopectina es más larga, a diferencia del INIAP 15 cuya temperatura final de gelatinización es menor.

Análisis del Diferencial de Entalpía de Gelatinización (ΔH)

H_0 : En promedio los diferenciales de entalpía de gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido son iguales.

vs

H_1 : En promedio al menos uno de los diferenciales de entalpía de gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido es diferente.

Mediante la tabla ANOVA se obtuvo un valor-P de 0.1486, puesto que el valor-P es mayor a 0.1 no se rechaza la hipótesis nula, lo que quiere decir que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias del diferencial de entalpía de las tres variedades de arroz con un nivel del 95.0% de confianza.

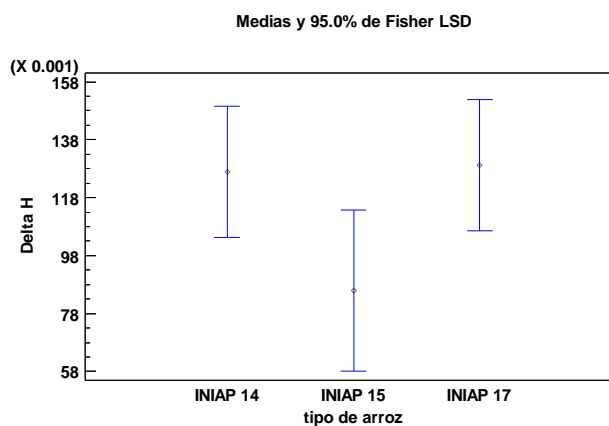


FIGURA 4.7 GRÁFICO DE MEDIAS DE DIFERENCIAL DE ENTALPÍA (ΔH) DE TRES VARIEDADES DE ARROZ ECUATORIANO

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012.

En la figura 4.7 se muestran que las medias del diferencial de entalpía de gelatinización están cercanas.

El proceso de gelatinización requiere un porcentaje mayor al 30% de agua. Para la experimentación se colocó el triple de la cantidad de muestra, es decir una relación 1:3, por ello los valores de entalpía son bajos ya que el agua facilita el proceso de gelatinización por lo cual se necesitó poca energía para gelatinizar. En el análisis estadístico de valores de entalpía resultó que no existe diferencia significativa entre los tipos de arroz,

esto es debido a que la cantidad de agua que se le colocó a cada muestra fue la misma. Si alguna muestra hubiera sido analizada con menor cantidad de agua, la energía de entalpía hubiese sido mayor (22).

Análisis del Intervalo de Gelatinización (I_g)

H₀: En promedio los intervalos de gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido son iguales.

vs

H₁: En promedio al menos uno de los intervalos de gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido es diferente.

Mediante la tabla ANOVA se obtuvo un valor-P de 0.000, puesto que el valor-P es menor que 0.05 se rechaza la hipótesis nula, lo que quiere decir que existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias del intervalo de gelatinización de las tres variedades de arroz con un nivel del 95.0% de confianza.

Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes entre ellas se realizó la prueba de Múltiples Rangos resultando:

Con un nivel del 95.0% de confianza se identificó que no existe diferencia significativa en el intervalo de gelatinización entre las muestras de arroz INIAP 14 y 15, sin embargo entre las muestras de INIAP 14 y 17 e INIAP 15 y 17 si existe diferencia significativa.

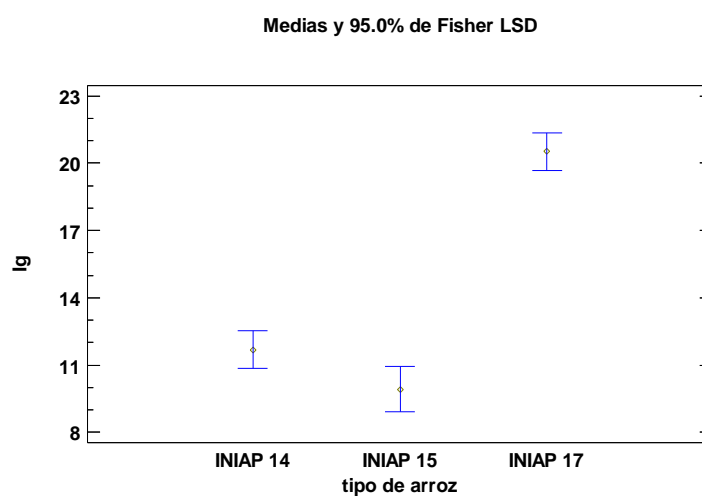


FIGURA 4.8 GRÁFICO DE MEDIAS DE INTERVALO DE GELATINIZACIÓN (Ig) DE TRES VARIEDADES DE ARROZ ECUATORIANO

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012.

En la figura 4.8 se corrobora que el intervalo de gelatinización del arroz INIAP 17 se aleja de los resultados de las variedades de arroz INIAP 14 y 15.

Un valor mayor de I_g sugiere un material más ordenado (30), esto respalda el hecho de que la variedad INIAP 17 difiera significativamente de las otras dos variedades, puesto que en su estructura predominan las porciones cristalinas que están representadas por las cadenas de amilopectina. Además en el termograma de INIAP 17 se observan dos picos endotérmicos, haciendo que la transición de gelatinización ocurra en un intervalo mayor de temperatura. Entre las muestras 14 y 15 no se observa diferencia significativa debido a que ambas presentan un comportamiento similar en sus respectivos termogramas mostrando sólo un pico endotérmico, y en donde los porcentajes de amilopectina son menores en comparación a la variedad INIAP 17.

4.2. Análisis Crítico del uso del equipo DSC en la industria de alimentos

Los alimentos son el objeto de estudio de diversas disciplinas científicas” (31), la importancia de ello radica en que son uno de los pilares fundamentales que hace posible la vida del ser humano. Actualmente la industria alimentaria enfrenta nuevos retos en el desarrollo de productos para poder ofertar en un mercado alimentos altamente nutritivos e inocuos, a pesar de que no todos los países cuentan con los recursos necesarios que les permitan elaborar todo tipo de producto.

“El Área de Ciencia y Tecnología de los Alimentos trata aspectos que abarcan desde la salud y bienestar en relación al consumo de alimentos, hasta la producción y/o aptitud de las materias primas, pasando por los eslabones de transformación y conservación de alimentos propiamente dichos” (32).

En el diario vivir se consume productos de todo tipo y resulta fácil pensar que el diseño de sus procesos de transformación fueron sencillos, pero realmente hay mucha ciencia detrás de eventos como éstos. La base de éste estudio está ligada en gran medida a los cambios que ocurren dentro de los componentes de los

alimentos. La aplicación de conocimientos tecnológicos en procesos de alimentos ha permitido aprovechar la disponibilidad de la materia prima y minimizar las pérdidas de alimentos, así también promueve la optimización en líneas de producción en una industria, haciendo más eficiente y eficaces sus procesos.

Las exigencias dentro de la industria para obtener siempre productos saludables y de alta calidad han llevado al desarrollo de equipos tecnológicos que son capaces de estudiar el comportamiento y las propiedades de los alimentos, caracterizándolos y definiendo su correcta utilización a través de diferentes técnicas y tipos de análisis.

Entre las propiedades de alimentos más recurrentes, están las propiedades térmicas, íntimamente ligadas a la de los procesos térmicos (33). Los efectos del calor sobre los alimentos pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades; en el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la Termogravimetría (TGA), mientras que la medida de los cambios de energía constituyen la base del Análisis Térmico Diferencial (DTA) y de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

“El calor está implicado en diferentes etapas en la preparación de alimentos, tales como cocción y el procesamiento. Durante el calentamiento, enfriamiento o congelación, los productos alimenticios pasan por diferentes tipos de transformaciones, incluyendo fusión, cristalización, gelificación, gelatinización, desnaturalización, y oxidación. Todas estas transformaciones ocurren en un cierto rango de temperatura y están asociadas con la variación del calor. Las técnicas de análisis térmico y especialmente la Calorimetría Diferencial de Barrido, son usadas principalmente para la investigación de las propiedades térmicas de los alimentos” (34).

El Calorímetro Diferencial de Barrido es una herramienta útil para determinar la transición de fase en sistemas alimentarios. En alimentos congelados suele ser muy utilizado para la determinación de la temperatura de transición vítrea, puesto que ésta sirve como un parámetro importante para determinar la temperatura óptima para el almacenamiento durante congelación. El almacenamiento a temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea, se supone reduce los cambios de calidad durante el almacenamiento prolongado (35). Así también la determinación del punto vítreo es usado para evaluar

la formación del hielo en sistemas de alimentos en función del tipo de polisacáridos que un alimento congelado presente, pues el proceso de congelación depende mucho de la composición del alimento. El análisis térmico permite ganar una mayor comprensión de la estabilidad de los alimentos congelados y determinar modelos de formulación de productos de este tipo como alternativas para obtener productos de mejor calidad (36).

La capacidad de DSC para detectar fenómenos térmicos con pequeñas transiciones permite realizar estudios de desnaturalización de las proteínas. Los estudios sobre la carne (pollo, ternera y pavo), reportado por Harwalkar et al, mostraron desnaturalización de las proteínas a partir de curvas termoanalíticas registradas durante un barrido convencional en DSC; parámetros térmicos extraídos de estas curvas son útiles para la identificación y control de calidad de las carnes (37). Así también, el estudio de desnaturalización de proteínas durante almacenamiento de pescado tiene gran importancia. El deterioro del músculo de pescado durante su almacenamiento o elaboración es principalmente el resultado de la desnaturalización de la miosina, ésta estabilidad puede ser evaluada mediante DSC, la cual permite el estudio de la

estabilidad térmica de las proteínas de pescado bajo diversas condiciones de procesamiento. La actina y la miosina son dos proteínas que contribuyen de forma importante con las propiedades funcionales del músculo de pescado, y el método de DSC ofrece una forma directa para el estudio de las transiciones térmicas de éste. La fase de desnaturalización es descrita como una reacción endotérmica, es decir que absorbe calor, en donde las proteínas pierden su configuración; es así que en ésta investigación resultó que la actina presenta mayor estabilidad térmica que la miosina debido a que durante la congelación, la miosina pierde su estructura terciaria (38).

Por otro lado, la adulteración de la miel ha aparecido en el mercado mundial desde la década de 1970, coincidiendo con el desarrollo industrial de jarabes de maíz con altos niveles de glucosa. La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se utilizó para estudiar el comportamiento térmico de mieles auténticas y jarabes de azúcar industrial. Una relación lineal fue encontrada entre el porcentaje de jarabe, y la temperatura de transición vítrea, se pudo observar que la transición vítrea en mieles de néctar fue diferente comparada con los jarabes, ésta observación demostró la posibilidad de utilizar la temperatura de transición

vítrea para distinguir entre mieles y jarabes. El objetivo último de este trabajo fue desarrollar un medio de muestras comerciales para establecer la autenticidad de mieles (37).

El perfil térmico es una información esencial para la industria con el fin de mejorar la calidad y propiedades de sus productos, como por ejemplo en chocolate, la capacidad de ser sólido a temperatura ambiente y suave en la boca. La alta resolución del instrumento DSC proporciona la capacidad de observar las diferentes formas polimórficas cristalinas asociadas con las grasas del chocolate. Las características de fusión de éstas formas polimórficas están directamente relacionadas con las propiedades de textura del chocolate, es por esto que con el DSC lo que se busca es medir la temperatura de fusión que se ve reflejada al observar el pico máximo dentro del termograma. Por ejemplo el chocolate negro está compuesto por cocoa en barra, manteca de cacao y azúcar, mientras que el chocolate con leche tiene un ingrediente adicional el cual es leche en polvo; al momento de realizar el análisis térmico a estos dos productos podemos observar que la temperatura de fusión del chocolate negro es mayor que la del chocolate con leche, con este dato se define que el chocolate se funde más rápido al presenta mayor

porcentaje de grasa; además a partir de ésta temperatura se va a poder conocer el grado de almacenamiento del chocolate, ya que no podría sobrepasar las condiciones a la cual fue fundido (39, 40).

El DSC también es usado para evaluar propiedades térmicas en harinas, donde el almidón es el componente que hace posible en gran medida determinar las cualidades en un alimento a base de harinas. Una investigación que abarca varios campos de aplicación fue el estudio de la influencia de variedades de arroz en la calidad del pan; evaluando los factores que repercuten en la calidad del producto final como tiempos de cocción, temperatura de gelatinización, contenido de agua, entre otros. El DSC ayudó a determinar características térmicas con la finalidad de escoger una variedad de harina de arroz que pese a no presentar gluten permita obtener un pan aceptable organolépticamente; además de evaluar el tiempo de vida útil a través de análisis de retrogradación en productos panificados con cada variedad de arroz en donde también fue necesario el uso del DSC (41).

Se puede resaltar, a lo largo de este análisis la importancia de la utilización del Calorímetro Diferencial de Barrido en algunos campos de aplicación en alimentos, ya sea para caracterizar productos aprovechando totalmente las materias primas, establecer condiciones de almacenamiento, desarrollo de nuevos productos u optimizar procesos para obtener productos de alta calidad ajustando parámetros durante procesamiento, entre otros. La importancia del uso de éste equipo fue totalmente comprobada en una experimentación donde se caracterizó a uno de los alimentos mayormente consumido a nivel mundial, el arroz. Tres variedades ecuatorianas de arroz fueron evaluadas para determinar propiedades térmicas durante gelatinización con la finalidad de identificar posibles usos dentro de un proceso industrial. En el Ecuador, el grano de arroz no es clasificado según sus propiedades térmicas, éste estudio demostró el uso del DSC en caracterización de arroz para aplicaciones futuras. A nivel mundial se realizan constantemente investigaciones en el área de alimentos buscando siempre mejorar un producto desde todos los puntos de vista, y es frecuente encontrar el uso del DSC como herramienta para éstos propósitos que resultan ser desafíos para la industria alimentaria.

Como lo dijo alguna vez Louis Pasteur, “el rol de lo infinitamente pequeño es infinitamente grande”, con esta frase se puede concluir y a la vez resaltar el valor que adquieren todos los componentes de un todo al ser caracterizados individualmente. El desarrollo de la tecnología avalúa este postulado con la creación de nuevos equipos que permitan estudiar la composición de los alimentos, ya que con todo lo expuesto se puede decir que ésta proporciona muchos beneficios a los productos alimenticios en cuanto a conservación, calidad, características organolépticas e inocuidad, permitiéndole a la industria desarrollar prototipos de alimentos de calidad más saludables y aprovechar la disponibilidad de la materia prima en la creación de nuevos productos otorgándole al consumidor un mejor estilo de vida.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El uso del Calorímetro Diferencial de Barrido DSC Q200 marca TA Instruments en la experimentación de análisis térmico de tres variedades de arroz ecuatoriano ayudó a determinar los eventos térmicos de gelatinización que ocurrieron en las muestras de harina de arroz al someterlas a un programa de temperatura, midiendo el diferencial del flujo de calor entre la muestra y un material de referencia, que por lo general es una cápsula hermética de aluminio vacía.

La gelatinización del almidón en la harina de arroz es el principal responsable de los cambios físicos en productos derivados de ésta, donde la relación amilosa: amilopectina dentro del gránulo de almidón influye directamente en la temperatura a la cual van a ocurrir las propiedades térmicas de gelatinización (temperatura inicial, temperatura

del pico endotérmico, temperatura final, diferencial de entalpia e intervalo de gelatinización).

La metodología establecida para el Calorímetro Diferencial de Barrido DSC Q200 fue diseñada de manera que abarque los rangos de temperatura en los que ocurre el proceso de gelatinización (50-80°C) con velocidades de calentamiento mínimas de 5°C/min para poder visualizar con mayor exactitud los cambios que ocurren durante la gelatinización.

Los protocolos realizados para el uso del DSC Q200 incrementarán los servicios del Laboratorio de Ensayos Metrológicos de Materiales (LEMAT) permitiendo que se puedan analizar muestras alimenticias.

Analizando las propiedades térmicas durante gelatinización se puede concluir que la variedad de arroz INIAP 17 presentó menor temperatura de gelatinización debido a su bajo contenido de amilosa, esto se dio porque el agua pudo ligarse con mayor facilidad a la amilopectina sin verse restringida por las cadenas lineales de amilosa.

La variedad INIAP 17 presentó dos picos endotérmicos durante la gelatinización, este comportamiento pudo haberse dado porque existe la posibilidad que dentro de esta misma variedad se presenten diferentes

arreglos para la estructura de la amilopectina, lo que está relacionado con el tamaño de los gránulos de almidón.

La temperatura a la que concluye el evento de gelatinización está relacionada con la longitud de las cadenas de amilopectina, puesto que si el gránulo de almidón presenta una cadena más corta, la gelatinización finalizará a una menor temperatura, ya que el agua se unirá más rápido a ésta; ocurriendo lo contrario para las cadenas largas de amilopectina. Por ello se puede decir que la variedad INIAP 14 presenta cadenas de amilopectina más largas.

La cantidad de agua que se le agrega a la muestra está directamente relacionada con el diferencial de entalpía, es por ello que al haber colocado la misma cantidad de agua a las tres muestras el diferencial de entalpía no varió significativamente. Los valores de entalpía para las tres variedades de arroz resultaron bajos debido a que la cantidad de agua que se utilizó para el proceso de gelatinización fue elevada, permitiendo que el flujo de calor se transfiera con mayor rapidez al gránulo.

El valor del intervalo de gelatinización (I_g) está directamente relacionado con las partes cristalinas del almidón, con lo que concluimos que un valor

mayor de Ig representa mayor proporción de amilopectina dentro del granulo de almidón.

Se recomienda estudiar la composición de la variedad INIAP 17 para obtener respuestas más certeras que expliquen la presencia de dos picos endotérmicos que se presentaron durante su gelatinización.

Se recomienda calcular los porcentajes de amilosa y amilopectina de las variedades de arroz ecuatoriano INIAP 14, 15 y 17 para corroborar con los datos obtenidos por Calorimetría Diferencial de Barrido.

Se recomienda evaluar la aplicabilidad de las variedades de arroz en el desarrollo de productos basándose en las temperaturas de gelatinización y su relación con el porcentaje de amilosa y amilopectina.

Se recomienda que el equipo de enfriamiento que se acopla al DSC Q200 debe ser escogido acorde a los parámetros que se vayan a manejar dentro del análisis a realizar.

Los segmentos de temperaturas y velocidades de calentamiento o enfriamiento que se realizan durante el acondicionamiento y la

calibración del equipo DSC Q200 deben cubrir los parámetros que se manejan durante la experimentación.

Debido al alto costo que demanda el funcionamiento del sistema de enfriamiento LNCS conectado al DSC, se recomienda reemplazarlo por otro sistema de enfriamiento donde no es necesario un suministro de nitrógeno líquido como el RCS (Sistema de Enfriamiento por Refrigeración) ya que éste sólo tiene consumo de energía eléctrica.

Se recomienda seguir paso a paso los protocolos de uso del Calorímetro Diferencial de Barrido DSC Q200 para evitar posibles errores en la medición.

BIBLIOGRAFÍA

(1) Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias (INIAP). Incremento del nivel productivo, social y económico del sector arrocero ecuatoriano, a través de la inversión pública para la generación y transferencia de tecnología del INIAP, Pág. 7.

(2) HERRERA A.; CANÓNICO M. & RAMOS G., Mecanismo de desagregación en gránulos de almidón, Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío, 2003.

(3) Cultivo de Arroz: Información Técnica. Disponible en:
http://www.ecuaquimica.com.ec/cultivo_arroz.html

(4) Precios del arroz bajaría por su sobreproducción. Disponible en:
<http://www.metroecuador.com.ec/4010-precio-del-arroz-bajaria-por-su-sobreproduccion.html>

(5) LIU QIANG, Understanding Starches and Their Role in Food, Taylor & Francis Group, 2005, Pág. 331, 432.

(6) Primera Ley de la Termodinámica. Disponible en: www.fq.uh.cu/dpto/qf/docencia/pregrado/termodinamica/teoria/nieto_termo dinamica/ii.pdf, Pág. 19.

(7) Métodos de Análisis Térmico. Disponible en: www.ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Apuntes_MeTODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf, Pág. 1, 19.

(8) SÁEZ A.; & CONTRERAS M., Texto Guía de Proyecto de Atomización. Universidad de Chile, Pág. 166.

(9) MARTÍNEZ N.; ANDRÉS A.; CHIRALT A. & FITO P., Termodinámica y Cinética de Sistemas Alimento Entorno, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia-España, 1998, Pág. 229, 230, 236, 241.

(10) SIERRA I.; PÉREZ D.; GÓMEZ S. & MORANTE S., Análisis Instrumental, Primera Edición, Editorial Netbiblo, La Curuña-España, 2009, Págs.211, 212.

(11) Differential Scanning Calorimetry, Universidad del Sur de Mississippi.

Disponible en: <http://pslc.ws/macrog/dsc.htm>. 2005

(12) CEDEÑO M., "Determinación de la Temperatura Vítreo de Transición en Caramelos Duros", (Tesis de Ingeniería en Alimentos, Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción, Guayaquil-Ecuador, 2009), Pág. 21.

(13) FENNEMA O., Food Chemistry, Third Edition, Marcel Dekker, Inc. Wisconsin-USA, 1996, Pág. 57.

(14) CORTES PABLO, Transiciones Vítreas en Materiales Alimentarios: Oportunidades y Desafíos, Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago-Chile, Pág. 5-7.

(15) Propiedades Importantes en la Congelación, Universidad Nacional de Colombia. Disponible en:

http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/sedes/manizales/4070035/lecciones/leccion9_2.htm

(16) PerkinElmer, Inc. Practical Food Applications of Differential Scanning Calorimetry (DSC), 2011, Pág. 2.

(17) AGURTO K.; MERO E. & VÁSQUEZ G., Sustitución parcial de harina de trigo por harina de arroz para la elaboración de pan, Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción (ESPOL).

(18) MÉNDEZ G., Diferencias Estructurales y Reológicas entre almidones de frutas y cereales, Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del Instituto Politécnico Nacional, Yautepec-México. 2012. Pág. 456, 459.

(19) ERICKSON M., Starch, Central Washington University. Disponible en: http://www.slidefinder.net/s/starch_megan_erickson_central_washington/starchesmeganerickson/23810467

(20) SANDOVAL A.; SANDOVAL R. & FERNANDEZ A., Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización de las modificaciones del almidón, Universidad Nacional de Colombia, Medellín-Colombia, 2005, Pág. 46-47.

(21) WROLSTAD RONALD, Food Carbohydrate Chemistry, First Edition, Jhon Wiley & Sons, Iowa-USA. 2012, Pág 110.

(22) PINEDA P.; CORAL D.; ARCINIEGAS M.; RORALES A. & RODRÍGUEZ M., Papel del agua en la gelatinización del almidón de maíz: Estudio por Calorimetría Diferencial de Barrido, Ingeniería y Ciencia, Volumen 6, 2010, Pág. 132, 134.

(23) BILBAO C., Soluciones Integrales para la industria alimenticia, Alimentariaonline, México, 2006, Pág. 8.

(24) ATKIN N. & ABEYSEKERA R., The events leading to the formation of ghost remnants from the starch granule surface and the contribution of the granule surface to the gelatinization endotherm, Elsevier Science Ltd., 1998, Pág. 203.

(25) DSC Quick Start, TA Instruments. Disponible en: http://admintainstruments.com/Q2000_Series_DSC_QuickStart/player.html

(26) DSC Differential Scanning Calorimeter, TA Instruments. Disponible en: http://www.artisanng.com/info/ta_differential_scanning_calorimeter_manual.pdf.

(27) SALINAS Y.; PÉREZ P.; CASTILLO J. & ÁLVAREZ L., Relación de amilosa y amilopectina en el almidón de harina nixtamalizada de maíz y su efecto en la calidad de la tortilla, Sociedad Mexicana de Fitopatogenética, Vol. 26, 2003.

(28) SATHAPORN SRICHUWONG S.; CANDRA T.; MISHIMA T. & HISAMATSU M., Starches from different botanical sources II: Contribution of starch structure to swelling and pasting properties, Elsevier, Carbohydrate Polymers, 2005.

(29) CHARLES A.; CHANG Y.; KO W.; SRIROTH K. & HUANG A., Influence of Amylopectin Structure and Amylose Content on the Gelling Properties of Five Cultivars of Cassava Starches, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005.

(30) Rivas M.; Méndez-Montealvo M.; Guadalupe C.; Sánchez M.; Núñez M. & Bello L., Caracterización morfológica, molecular y fisicoquímica del almidón de plátano oxidado y linternizado, Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del IPN, Agrociencia, 2008.

(31) La Producción de alimentos. Disponible en: www.conocimientosweb.net/portal/article2618.html.

(32) Consejo Superior de Investigaciones Científicas: Ciencia y Tecnología De Alimentos. Disponible en <http://www.csic.es/web/guest/ciencia-y-tecnologia-de-alimentos>.

(33) ARTICA L., Cálculo de Propiedades Termofísicas, Facultad de Ingeniería en Industrias Alimentarias, Universidad Nacional del Centro del Perú, Pág 1.

(34) KALETUNÇ GÖNÜL, Calorimetry in Food Processing: Analysis in Design of Food System, First Edition, Editorial Advisory Board, Iowa-USA, 2009, Pág 15-16.

(35) LE BAIL ALAIN, Evaluation of glass transition of frozen foods: Special Symposium - Innovations in Food Technology, France, 2010.

(36) DOUGLAS H., The use of thermal analysis in the development of a better understanding of frozen food stability, Pure&Appl. Chem., Vol. 67, 1995.

(37) CORDELLA C.; FRANCÜ J.; AURIERES C.; FAUCON J.; CABROL D. & SBIRRAZZUOLI N., Use of Differential Scanning Calorimetry (DSC)

as a New Technique for Detection of Adulteration in Honeys, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002.

(38) ABUGOCH L.; QUITRAL V.; LARRAÍN M.; VINAGRE J.; KRIUKOV A. & CHÁVEZ G., Estudio de las modificaciones en proteínas de reineta (*Brama australis*), sometidas a congelación y almacenamiento a -18°C y -30°C, Departamento de Ciencia de los Alimentos y Tecnología Química de Santiago de Chile, 2006.

(39) LOZANO E. & SPRAGG R., Characterization of Chocolate Using Power Compensated DSC, PerkinElmer Inc., Volumen 8, 2011.

(40) Melting of different types of chocolates by DSC. Disponible en: www.intercovamex.com/ingles/biblioteca_de_aplicaciones/ALIMENTOS/Fusion%20de%20diferentes%20tipos%20de%20chocolates%20por%20DSC.pdf.

(41) HYEMIN H., HYEON C., KANGB H & KOHA B., Rice varieties in relation to rice bread quality, J. Sci. Food Agric., 2012.

ANEXOS

ANEXO A

**ESPECIFICACIONES DE ALGUNOS EQUIPOS
PARA DETERMINAR LOS CAMBIOS DE FASE.**

ESPECIFICACIONES DE ALGUNOS EQUIPOS PARA DETERMINAR LOS CAMBIOS DE FASE.

Nombre del Equipo	Marca del Equipo	Técnicas usadas	Rango de Temperatura	Velocidad de Calentamiento y Enfriamiento	Tipo de Material de cacerola
(SDT) Q600	TA Instruments	DTA, DSC, TGA	25-1500°C	Velocidad de calentamiento: ambiente a 1000°C: 0.1-100°C/min	Crisoles de Alúmina o cerámica (40 Y 90 µL) y Platino (40 Y 100 µL)
				Velocidad de calentamiento: ambiente a 1500°C: 0.1-25°C/min	
DSC1	Mettler Toledo	DSC	-150 a 700°C según la opción de refrigeración y horno	Velocidad de calentamiento: 0.02-300 K/min	Crisoles de Alúmina, Aluminio, Cobre, Oro, Acero y Platino (20-200µL)
				Velocidad de enfriamiento: 0.02-50 K/min	
DSC Q2000	TA Instruments	DSC	-180 a 725°C. Con accesorios de enfriamiento	Máxima velocidad de calentamiento hasta 200 °C/min	Cápsula Tzero, cápsula para menor masa y cápsula herméticos de aluminio (0.5-100 µL)
DSC 8000	PerkinElmer	DSC	-180 a 750°C. Con accesorios de enfriamiento	Velocidad de calentamiento: 0.01-300 °C/min	Crisoles de Alúmina y Aluminio
				Velocidad de enfriamiento: 0.01-150 °C/min	
DSC Q 200	TA Instrurments	DSC	-180 a 725 °C según la opción de refrigeración y horno	Máxima velocidad de calentamiento hasta 200 °C/min	Cápsula Tzero, cápsula para menor masa y cápsula herméticos de aluminio (0.5-100 µL)

Observación: La elección de los equipos está basada en el tipo de análisis a realizar dentro de la muestra. La temperatura depende de la configuración del instrumento
Fuentes Bibliográficas obtenidas en: TA Instrument, Perkin Elmer y Metter Toledo

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012.

ANEXO B

GUÍAS DE METOLOGÍAS UTILIZADAS PARA IDENTIFICAR PARÁMETROS PARA LA EXPERIMENTACIÓN.

TEMA	AUTORES	APLICACIÓN	PREPARACIÓN DE MUESTRA	METODOLOGÍA	EQUIPO	RESULTADOS
Textura y otras propiedades físico-químicas del pan de Arroz	KADAN R.; ROBINSON M.; THIBODEUA D. & PEPPERMAN J.	Esta investigación hace uso de tres métodos: Análisis de perfil de textura (TPA), Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) y Difracción por Rayos-X (XRD) para comparar las propiedades físico-químicas tanto del pan de arroz como del pan integral de trigo y evaluar una formulación de pan en base de harina de arroz para el consumo de personas celíacas.	Se dispone de 4 ampollas, una es utilizada como muestra referencial que es llenada con agua desionizada en un peso igual al de las muestras a analizar. Las otras 3 ampollas son llenadas de 0.25 gramos de pan de arroz más 0.5 gramos de agua desionizada para cada ampolla. Cada ampolla fue agitada y se pesó nuevamente.	Las muestras fueron calentadas desde 30 a 150°C; luego se enfriaron a 30°C para luego ser calentadas y enfriadas nuevamente de la misma manera, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 60°C/h.	Hart Scientific Model 4100 Differential Scanning Calorimeter	Con lo que concierne a retrogradación que fue medido por calorímetro Diferencial de Barrido, se hicieron mediciones al pan de arroz solo con grano largo cypress con menor porcentaje de amilosa, también al pan de arroz con 90% de grano cypress y 10% de arroz de grano corto, y también para pan integral de trigo, dando como resultado los diferenciales de entalpías de 1.5 cal/g, 1.4 cal/g y 0.5 cal/g respectivamente. Y según esto se define que aquellas muestras que presenten mayor diferencial de entalpía tienden a retrogradarse más durante su periodo de almacenamiento donde fueron mantenidas a refrigeración (4°C) por unos días.

KADAN R.; ROBINSON M.; THIBODEUA D. & PEPPERMAN J., Texture and other Physicochemical Properties of Whole Rice Bread, Journal of Food Science, Vol. 66, No. 7, 2001, Pág. 940-944.

...

(Continua...)

TEMA	AUTORES	APLICACIÓN	PREPARACIÓN DE MUESTRA	METODOLOGÍA	EQUIPO	RESULTADOS
Comportamiento reológico y retrogradación de pastas de Almidones de maíz nativo y acetilado	LÓPEZ O.; GARCÍA M. & ZARITZKY N.	El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de la acetilación del almidón de maíz sobre las propiedades fisicoquímicas, el comportamiento reológico y la retrogradación del mismo. Se utilizó almidón de maíz nativo y acetilado. Se trata de comprobar que la acetilación podría ayudar a mejorar el comportamiento reológico.	Para medir temperaturas de gelatinización se preparan suspensiones acuosas de almidón al 20 % p/p y para medir retrogradación la muestra se prepara en suspensiones al 7%p/p gelatinizadas a 90°C durante 20 min, almacenadas durante 12 días en condiciones de refrigeración (4°C).	Para medir gelatinización se utilizó un programa de calentamiento de 10°C /min de 10 a 120°C. Para medir retrogradación se usa el mismo programa de calentamiento que en gelatinización.	DSC Polymer Laboratorios, equipado con un software PL- V5.41	Como resultado de temperaturas de gelatinización, la acetilación disminuyó el grado de hinchamiento ya que los gránulos del almidón acetilado mantienen más su integridad a lo largo del calentamiento que los del almidón nativo; para pastas de almidón nativo un diferencial de entalpía de 11.45±3.37 y para pastas de almidón acetilado 1.14±0.21 en mJ/mg.

LÓPEZ O.; GARCÍA M. & ZARITZKY N., Comportamiento reológico y retrogradación de pastas de Almidones de maíz nativo y acetilado, Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), Centro Científico Tecnológico La Plata (CCT-La Plata).

(Continua...)

TEMA	AUTORES	APLICACIÓN	PREPARACIÓN DE MUESTRA	METODOLOGÍA	EQUIPO	RESULTADOS
Desarrollo de panes especiales con harina integral de amaranto	SANZ N.; SANZ J. & HAROS M.	Este procedimiento permite estudiar la gelatinización del almidón durante el tratamiento térmico en cápsulas herméticas.	Las muestras de masa fermentada de 25 mg fueron pesadas en cápsulas de acero inoxidable (LVC 0319-0218, Perkin Elmer) y fueron selladas utilizando una prensa (Quick-Press, 0990-8467, Perkin-Elmer).	Incremento de temperatura de 30 a 110°C, simulando el horneado a una velocidad de 11,7°C/min.	DSC7 de Perkin-Elmer	En la muestra control el pico correspondiente al proceso de gelatinización parcial de la fase amorfa del almidón se observó entre 62,7 y 75,9°C con un valor de entalpía de 1,581 J/g en la muestra control. El mismo comportamiento fue observado en las masas formuladas con harina integral de amaranto, sin observarse diferencias significativas entre especies, sin embargo, el pico de gelatinización se desplazó a temperaturas superiores. La adición de harina integral de amaranto aumentó significativamente la entalpía de gelatinización en el caso de dos muestras debido al mayor contenido de agua de las masas. Sin embargo, las muestras formuladas con 50% de harina de amaranto presentaron un descenso significativo en la entalpía, aun cuando contenían mayor contenido de agua en la formulación. Este resultado se debió al mayor contenido en fibras y alta proporción de almidón de amaranto, el cual puede comportarse diferente al almidón de trigo.

SANZ N.; SANZ J. & HAROS M., Desarrollo de panes especiales con harina integral de amaranto, Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos (IATA-CSIC), Universidad Politécnica de Valencia, Pág. 1-17.

(Continua...)

TEMA	AUTORES	APLICACIÓN	PREPARACIÓN DE MUESTRA	METODOLOGÍA	EQUIPO	RESULTADOS
Composición, Morfología y Propiedades térmicas de harina de banana y sus almidones	NIMSUNG P.; THONGNGAM M. & ONANONG N.	Los objetivos de este estudio eran para producir harina y almidón de plátano y determinar la composición química, morfológica y propiedades térmicas de la harina y el almidón obtenidos a partir de tres variedades de cultivares de banano tailandeses (Kluai Khai (KH), Kluai Hom Tong (HT), y Kluai Nam Wa (NW). El almidón de plátano podría ser capaz de sustituir a los almidones de otras fuentes como: papa, maíz y trigo.	Los plátanos fueron pelados y cortados en trozos pequeños (0.5-1 cm de espesor), se colocaron en bandejas de aluminio y se seca mediante horno de aire caliente a 50°C durante 5 horas. Rodajas secas de plátano pasaron a ser molidos y luego pasa a través de tamizado de malla 100. Las muestras (7-8 mg base seca) se colocaron en una cápsula a 20°C y se añadió 15 mg de agua desionizada	La cápsula se sella herméticamente y se deja reposar por 1 hora para permitir la hidratación completa de almidón. Luego la cápsula con la muestra se colocó en el calorímetro y se calentó de 10 a 130°C (la velocidad de calentamiento fue de 10°C / min). Una cápsula vacía fue utilizado como referencia.	DSC Pyris Perkin-Elmer	Se observó que el almidón del plátano tuvo diferente comportamiento que la harina, éste puede ser debido a que los otros componentes en la harina obstruyen la hinchazón de los gránulos de almidón. Las diferencias en la temperatura de gelatinización pueden atribuirse al diferente contenido de amilosa, tamaño, forma y distribución de los gránulos de almidón, y también a la disposición interna de fracciones de almidón dentro de los gránulos. La entalpía de gelatinización para todas las harinas y almidones fue alrededor de 15.16-15.57 y 18.58-19.62 (J / g), respectivamente.

NIMSUNG P.; THONGNGAM M. & ONANONG N., Compositions, Morphological and Thermal Properties of Green Banana Flour and Starch, Department of Food Science and Technology-Thailand, 2007, Pág. 325-330.

(Continua...)

TEMA	AUTORES	APLICACIÓN	PREPARACIÓN DE MUESTRA	METODOLOGÍA	EQUIPO	RESULTADOS
Caracterización físico-química y térmica de siete variedades diferentes de harina de arroz y almidón.	ITURRIAGA L.; LÓPEZ B. & AÑÓN M.	La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utilizó para evaluar las transiciones de fase en harinas de arroz y almidones de siete nuevos genotipos de arroz argentino con contenido de agua diferente. Los genotipos que se utilizaron fueron: El paso 144, Palmar, Rico, H-144-7, San Miguel, W4109, W4111.	Se utilizaron cacerolas de aluminio selladas herméticamente (Dupont), en las que se colocaron 15 mg de muestras con diferente contenido de agua: 70:30, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80 (agua: harina o almidón, w: w). Las muestras se homogeneizaron y se mantuvieron en reposo durante al menos 2 horas antes de la ejecución.	Temperatura de experimentación: fue de 25 a 150°C a una velocidad de 10°C/min. Una cápsula vacía se utilizó como referencia. Dentro de las curvas térmicas obtenidas mediante el software se pueden caracterizar la temperatura donde inicia la gelatinización, la temperatura de gelatinización y el cambio de entalpía que se presenta.	Se utilizó un calorímetro DSC del laboratorio de polímeros controlado por un PL-V5.41 software.	La temperatura inicial (To) y la temperatura de gelatinización (TG) pudieron ser correctamente observadas en presencia de exceso de agua (70:30). Ambos parámetros fueron más alto en las harinas que en almidones, lo que se atribuye a la presencia de proteínas, azúcares y sales; ya que el agua es absorbida por estos compuestos, que inhiben la gelatinización. H-144-7 y San Miguel, estos genotipos fueron identificados como de alta TG, El Paso 144 bajo TG y para los genotipos restantes intermedio TG. Los valores más altos del diferencial de entalpía de gelatinización se detectaron en los genotipos W4109, W4111, San Miguel y H-144-7, mientras que valores menores se encontraron en los otros.

ITURRIAGA L.; LÓPEZ B. & AÑÓN M., Thermal and physicochemical characterization of seven argentine rice flours and starches. Food Research International, 2003.

(Continua...)

TEMA	AUTORES	APLICACIÓN	PREPARACIÓN DE MUESTRA	METODOLOGÍA	EQUIPO	RESULTADOS
Las variedades de arroz en relación con la calidad del pan de arroz.	HAN H.; CHO J.; WON B.; KYUNG K. & B.	Muchos programas de mejoramiento de arroz tienen desarrollado nuevas líneas para ofrecer una alta calidad del arroz para la panificación. Nishita y Bean15 encontraron que el contenido de amilosa, la temperatura de gelatinización y la viscosidad eran características útiles para predecir la calidad del pan que se podría obtener.	Las muestras de harina de arroz (3 mg) se pesaron directamente en un crisol de aluminio, a continuación se añadió agua destilada para obtener una relación harina/agua de 1:3 (p/p, base de peso seco). El crisol fue herméticamente sellado y se dejó equilibrar a temperatura ambiente durante 1 hora antes del análisis.	Las muestras se calentaron desde 20 hasta 145°C a una velocidad de 5 °C/min. La temperatura del DSC y La entalpía fueron calibrados usando indio y mercurio, mientras que la capacidad de calor se calibró usando zafiro. Un recipiente vacío se utilizó como referencia.	DSC 6100 Calorímetro Diferencial de Barrido (Seiko, Chiba, Japan).	La absorción de agua de harina de arroz difería entre variedades y fue superior a la de la harina de trigo. El volumen de agua en el pan de arroz fue controlado 75 a 130% (p/p) para identificar el volumen óptimo. Nishita et observaron que incrementos adicionales de agua aumentó la masa reflejándose en el volumen del pan. Sin embargo, el exceso de agua causa expansión excesiva durante el horneado y resultó en gran volumen panes con grandes agujeros que se hicieron progresivamente amplios y más numerosos. El arroz con contenido intermedio de amilosa y bajo índice de contenido de agua produce pan fresco con un volumen adecuado y firmeza.

HAN H.; CHO J.; WON B.; KYUNG K. & B., Rice varieties in relation to rice bread quality, Society of Chemical Industry, 2011.

(Continua...)

TEMA	AUTORES	APLICACIÓN	PREPARACIÓN DE MUESTRA	METODOLOGÍA	EQUIPO	RESULTADOS
Diferencias estructurales y reológicas entre almidones de frutas y cereales	MÉNDEZ-MONTEALVO G.	El objetivo de este estudio fue evaluar las características morfológicas, fisicoquímicas y reológicas de almidones de cereales (maíz y cebada. La temperatura de pico y entalpía de gelatinización se relacionaron directamente con el tamaño de los gránulos, el uso de los almidones depende de su organización estructural más que de la fuente de la cual provienen.	La gelatinización de los almidones se evaluó con el método propuesto por Paredes-López <i>et al.</i> (1994): 2 mg de muestra seca se colocaron en una charola de aluminio con 7 ml, de agua desionizada y se deja equilibrar a temperatura ambiente 1 hora antes de realizar el análisis	Como referencia se usó una charola sin muestra. La muestra equilibrada se sometió a un programa de calentamiento en el intervalo de 30 a 120°C, con velocidad de calentamiento de 10°C/min. Las temperaturas de inicio (Ti, °C), pico (Tp, °C) y final (Tf, °C), y la diferencia de entalpía (ΔH , J/g) Las determinaciones fueron por triplicado.	Calorímetro Diferencial de Barrido (TA Instruments, 2010; New Castle, EE.UU.).	El almidón de cebada presentó los valores menores en la transición ocasionada por la gelatinización en la temperatura de pico (Tp, 61.8 °C) y en el cambio en entalpía (ΔH , 10.4 J/g), mientras que los almidones de maíz y mango tuvieron valores similares, mayores a los de cebada y menores a los de plátano. Éste mostró temperatura pico de 77.4 °C y cambio en entalpía de 14.2 J/g. La temperatura de gelatinización y el cambio de entalpía presentaron la misma tendencia que el tamaño de gránulos: cebada tuvo el tamaño menor de gránulo, maíz y mango tuvieron valor similar y el de plátano fue el mayor. Tester (1997) señala que el grado de perfección de los cristales refleja temperatura de gelatinización mayor, pero la heterogeneidad de los gránulos y cristales presentes también se puede evaluar con el intervalo de gelatinización.

MÉNDEZ-MONTEALVO G., Diferencias estructurales y reológicas entre almidones de frutas y cereales, Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del Instituto Politécnico Nacional, 2012.

ANEXO C

**PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO
PARA EL USO DEL SISTEMA DE
ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO
(LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA
INSTRUMENTS**

ANEXO D

**PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO
PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE
DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC
Q200 MARCA TA INSTRUMENTS.**

ANEXO E

**PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO
PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS
DE HARINAS USANDO EL EQUIPO DSC Q200
MARCA TA INSTRUMENTS.**