



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESTUDIO DEL PROCESO DE EXPANSIÓN DE SEMILLAS DE AMARANTO MEDIANTE ESPECTROS DIELECTRICOS

MASTER EN CIENCIA E INGENIERÍA DE ALIMENTOS

JOSE MANUEL PRIETO

Directores:

Ana M^a Andrés

Pedro J. Fito

Marta Castro-Giráldez

Centro: Instituto de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo

ESTUDIO DEL PROCESO DE EXPANSIÓN DE SEMILLAS DE AMARANTO MEDIANTE ESPECTROS DIELECTRICOS

Prieto, J.M.¹; Castro-Giráldez, M.¹; Fito P.J.¹; Andrés, A.¹

RESUMEN

Los cereales expandidos son uno de los productos de mayor importancia dentro de la industria de cereales. Una de las más complejas operaciones en este proceso es el puffing, que consiste en la expansión de los gránulos de almidón promovida por fuerzas térmicas y mecánicas. El amaranto (*Amaranthus spp.*) fue domesticado hace más de 4000 años por culturas precolombinas en América Latina. Este producto es considerado un pseudocereal que posee importantes características nutricionales para la Industria Alimentaria.

En el presente trabajo se estudió el proceso de puffing de semillas de amaranto con distintos niveles de actividad de agua; para ello se realizaron análisis de calorimetría diferencial de barrido y análisis de imagen. Se analizaron también las medidas dieléctricas, la estructura de la semilla y del producto pufado.

Los resultados del trabajo han permitido determinar distintos niveles de retención de agua en las semillas de amaranto que condicionan los procesos de expansión de los glóbulos de almidón. Además, se ha modelizado el proceso de expansión determinando los puntos críticos del mismo y obteniendo las variables de estado del proceso y las condiciones finales del producto. También se ha realizado un estudio estructural del sistema, describiendo las distintas partes que componen el cereal y su influencia en el proceso de expansión. Además se ha determinado que las propiedades dieléctricas permiten determinar el momento óptimo para provocar la expansión.

Palabras clave: espectros dieléctricos, amaranto, puffing, isoterma, calorimetría diferencial de barrido.

RESUM

Els cereals expandits són un dels productes de major importància dins de la indústria de cereals. Una de les més complexes operacions en aquest procés és el Puffing, que consisteix en l'expansió dels grànuls de midó promoguda per forces tèrmiques i mecàniques. El amarant (*Amaranthus spp.*) va ser domesticat fa més de 4000 anys per cultures precolombines a Amèrica Llatina. Aquest producte és considerat un pseudocereal que posseeix importants característiques nutricionals per a la Indústria Alimentària. En el present treball es va estudiar el procés de Puffing de llavors de amarant amb diferents nivells d'activitat d'aigua; per a això es van realitzar anàlisis de calorimetria diferencial i anàlisi d'imatge. Es van analitzar també les mesures

¹Instituto de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo
Camino de Vera s/n, 46022, Valencia (España)

dielèctriques, l'estructura de la llavor i del producte pufeat. Els resultats del treball han permès determinar diferents nivells de retenció d'aigua en les llavors de amarant que condicionen els processos d'expansió dels glòbuls de midó. A més, s'ha modelitzat el procés d'expansió determinant els punts crítics del mateix i obtenint les variables d'estat del procés i les condicions finals del producte. També s'ha realitzat un estudi estructural del sistema, descrivint les diferents parts que componen el cereal i la seva influència en el procés d'expansió. A més s'ha determinat que les propietats dielèctriques permeten determinar el moment òptim per provocar l'expansió.

Paraules clau: espectres dielèctrics, amarant, Puffing, isoterms, calorimetria diferencial.

ABSTRACT

The popped cereals are an important product in the cereal industry. One of the most complex operations in this process is the puffing operation where the starch expansion is promoted by thermal and mechanical forces. The amaranth (*Amaranth spp*) is considered a pseudo cereal which was domesticated in America over 4000 years ago by the pre-Colombian. The seeds of Amaranth are rich in starch such as the cereals. Nowadays, the most important processed product is the expanded Amaranth obtained from the puffing operation.

In this work, the puffing process of amaranth seeds with different water content was studied. Moreover, the seeds and popped kernels were analyzed by Differential Scanning Calorimetry (DSC), image analysis, dielectric spectroscopy and Cryo- SEM.

The results of the study allowed identifying different levels of water retention in amaranth seeds. Moreover, the expansion process was model determining the critical points and obtaining the state variables and final product conditions. It was also performed a structural study of the amaranth seed and the puffed product. The dielectric properties were also measured for determining the optimal time for the puffing operation.

Keywords: Dielectric spectroscopy, Amaranth, Puffing, DSC

1. INTRODUCCIÓN

El amaranto (*Amarantus spp.*) es considerado un pseudocereal domesticado en América hace más de 4000 años por culturas precolombinas (Schoenlechner et al., 2008). El género *Amaranthus* contiene más de 70 especies, de las cuales la mayoría son nativas de América Latina (Robertson, 1981). En la actualidad sólo tres especies de amaranto se utilizan para la producción de grano: *A. cruentus* L., *A. caudatus* L. y *A. hypochondriacus* L. En el grano se distinguen cuatro partes estructurales (Figura 1): el episperma, que es la cubierta seminal y está constituida por una capa de células muy finas; el endosperma, que es la segunda capa de células; el embrión, formado por los cotiledones, que es la parte del cereal más rica en proteínas, y el perisperma que es la parte más interna del grano y que está formada principalmente por almidones (Irwing et al., 1981).

El Amaranto posee algunas diferencias con respecto al resto de cereales: el embrión que rodea el perispermo forma un anillo y supone aproximadamente un 25% del peso total de las semillas (Schoenlechner et al., 2008). Además, el almidón se encuentra situado en el perispermo y no en el endospermo. Los gránulos de almidón de amaranto tienen una forma poligonal con un diámetro que oscila entre 0,8 y 1,0 μm y se encuentran dentro de los amiloplastos, los cuales miden entre 50 y 90 μm de diámetro (Kong et al. 2009; Schoenlechner et al., 2008). Adicionalmente, los gránulos de almidón presentan patrones de difracción de rayos X del tipo "A" de cristalinidad. Por otra parte, el contenido de amilosa es menor que en los demás cereales, con valores que varían de 0,1 a 11,1% (Hunjai et al., 2004; Pérez et al., 1993; Stone y Lorenz, 1984). La Amilopectina se encuentra formada por cadenas cortas de glucanos ramificados, con un peso molecular promedio de $11,8 \times 10^6$ g / mol (Praznik, 1999). Otra de las características importantes que presenta la semilla de amaranto es la presencia en su composición de almidones resistentes, así como la capacidad de absorción de agua a actividades elevadas (Schoenlechner et al., 2008).

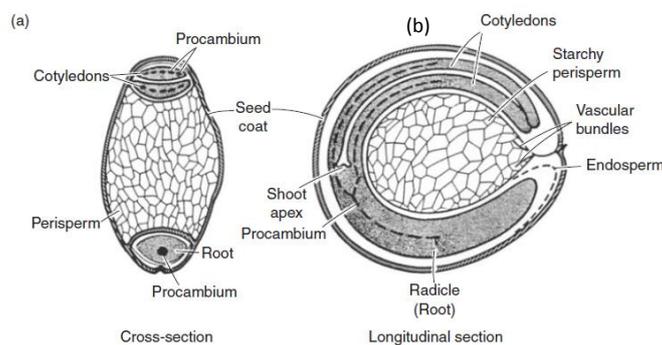


FIGURA 1. Ilustración de *Amaranto cruentus*, (a) sección longitudinal; (b) sección frontal (Irwing et al., 1981)

El valor nutricional del amaranto está relacionado con su contenido proteico que oscila entre el 13-15% (Rizzello et al., 2009; Carrasco et al.,

2003; Chávez et al., 2000). La mayor parte de esta proteína (aproximadamente el 65%) se encuentra en el germen y el pericarpio de la semilla, situándose el resto en el endospermo (Saunders y Becker, 1984). Las proteínas que tienen las semillas de amaranto son: 48,9-65% albúminas, 22,4-42,3% gluteínas, 13,7-18,1% globulinas y 1-3,2% prolaminas (Schoenlechner et al., 2008; Wrigley et al., 2004, Bressani, 2002; Segura et al., 1994). Por otra parte, la semilla de amaranto posee un contenido graso entre 6-9% (Rizzello et al., 2009; Cai et al., 2004) y es importante destacar que posee un contenido elevado de escualeno (Schoenlechner et al., 2008).

Las semillas de amaranto pueden consumirse directamente en forma de harina, hojuelas, como producto extruido o puffedado (Zapotoczny et al., 2006; Vizcarra et al., 2003). Además esta semilla se emplea como ingrediente de diferentes alimentos: pan, turrónes, tortillas, bebidas (Rosell et al. 2009; Konishi et al. 2004; Pollio et al. 1998), en la formulación de productos libres de gluten (Rizzello et al., 2009; Cai et al., 2004) y en la industria farmacéutica (Tikekar y Karwe, 2009; Schoenlechner et al., 2008). En la actualidad el producto procesado más importante es el expandido de amaranto, que se obtiene mediante la operación de puffing o reventado (Zapotoczny et al., 2006; Chávez et al., 2000)

El proceso de puffing es un proceso de deshidratación a temperaturas y velocidades elevadas, gobernado por mecanismos de expansión del sistema almidón-agua; estos mecanismos producen transiciones de fase de primer y segundo orden con un elevado consumo de energía (Moraru y Kokini, 2003; Corradini y Peleg, 2007). Tecnológicamente los productos puffedados son espumas sólidas donde la fase continua es una matriz de almidón y proteínas, y la fase dispersa son las burbujas de aire (Corradini y Peleg, 2007). Es importante destacar que los principales criterios de calidad que el consumidor aprecia en los productos expandidos a partir de semillas son: el volumen de expansión con relación a la semilla y la cantidad total de granos expandidos (Aleksandr et al., 2007; Gökmen, 2004; E. Shimoni et al., 2002).

Los mecanismos de expansión de sistemas amiláceos han sido descritos y modelizados por muchos autores (Barrera et al., 2007; Fito et al., 2007; Mariotti et al., 2006; Corradini y Peleg; 2007; Tandjung et al., 2005; Zapotoczny et al., 2006; Konishi et al., 2004; Gökmen, 2004; Moraru y Kokini, 2003; Boischot et al., 2003; Aguilera et al., 2001; Chavez et al., 2000; Chen y Yeh, 2000; Ernoult et al., 2002; Varnalis et al., 2001; Parker et al., 1999; Singh et al., 1997). En este tipo de sistemas, las espumas sólidas forman una estructura de celdas cuyo proceso de expansión está gobernado por una extensión biaxial de la matriz de almidón y proteínas, además de por la capacidad de éstas a pasar de estado vítreo a gomoso durante el proceso de calentamiento (Boischot et al., 2003; Moraru y Kokini 2003; Schwartzberg et al., 1995).

En estudios realizados del proceso de expansión de las palomitas de maíz, se observó que el pericarpio actúa como un recipiente a presión, evitando la pérdida de agua del interior y elevando la presión interna hasta valores de aproximadamente 9 atmósferas. Estas condiciones se producen alrededor de 177 ° C y proporcionan la fuerza impulsora para expandir el

sistema (Hoseney et al. 1983). Cualquier daño estructural del pericarpio afecta al proceso de expansión pudiendo producir dos efectos: el no puffeado del grano, o la reducción del volumen final del producto expandido (Tandjung et al., 2005; Shimoni et al., 2002; Bressanini, 2010). Otros estudios realizados en cubos de papa (Varnalis et al., 2001), determinaron que, en este producto, los mecanismos de expansión están fundamentalmente gobernados por la formación inicial de una capa deshidratada parcialmente (PDL, Partial Drying Layer), que evita la pérdida de agua y eleva la presión interna.

Además de conocer los mecanismos y fenómenos implicados en la operación de puffing, es fundamental estudiar las distintas variables de proceso. Estas variables son en su mayoría propiedades físicas, termodinámicas y térmicas, entre las que cabe destacar: el tamaño y la forma de los granos, la temperatura, presión, actividad de agua, características estructurales (espesor del pericarpio, cantidad y distribución estructural de almidón), y humedad (Kong et al., 2009; Tikekar e Karwe, 2009; Zapotoczny et al., 2006 Konishi et al., 2004; Gökmen, 2004; Moraru y Kokini, 2003; Shimoni et al., 2002 Chavez et al., 2000; Singh et al., 1997;). Es importante destacar que la humedad debe encontrarse entre valores de 14 al 16% para que el proceso de expansión tenga lugar (Boischot et al., 2003; Schwartzberg et al., 1995).

En los últimos años, se han llevado a cabo numerosos estudios para desarrollar técnicas de control de calidad no-destructivas y que se puedan implantar en la propia línea de procesado. Entre estas técnicas, la espectroscopia dieléctrica ha sido ampliamente utilizada para controlar algunas características de calidad de productos, así como para controlar diversos procesos de la industria alimentaria (Castro-Giráldez et al., 2010a, b, c). Esta técnica se basa en la medida de las propiedades dieléctricas del alimento cuando éste es sometido a un campo electromagnético (Castro-Giráldez *et al.*, 2008). La permitividad compleja (ϵ_r) es la propiedad dieléctrica que describe el comportamiento de la materia bajo la influencia de un campo electromagnético (Metaxas y Meredith, 1993) (ecuación 0) y depende, no sólo de su composición química y naturaleza molecular, sino también de otros parámetros como son la frecuencia, temperatura (T), actividad de agua y contenido en azúcar (Nelson, 1991).

$$\epsilon_r = \epsilon' - j \cdot \epsilon'' \quad (0)$$

En la ecuación anterior $j = \sqrt{-1}$. La parte real de la permitividad compleja se llama constante dieléctrica (ϵ') y refleja la habilidad del material para almacenar energía eléctrica (polarización). La parte imaginaria se llama factor de pérdidas (ϵ'') y está relacionada con la absorción y disipación de energía en forma de calor y/o movimiento (Castro-Giráldez *et al.*, 2009). Las contribuciones más importantes en la banda de microondas y las frecuencias más altas de radio, son debidas principalmente a la orientación dipolar y a la conductividad iónica (ecuación 1).

$$\varepsilon'' = \varepsilon_d'' + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \quad (1)$$

Donde:

ε_d'' representa el factor de pérdidas producido por la orientación dipolar o relajación dipolar.

$\sigma/\varepsilon_0 \omega$ representa las pérdidas iónicas donde σ , ε_0 y ω son la conductividad iónica del material, constante dieléctrica del vacío y frecuencia angular, respectivamente.

Como se ha expuesto en los párrafos anteriores, la espectroscopia dieléctrica se ha empleado recientemente para controlar características de calidad de diversos productos y procesos; en este trabajo de investigación, se ha estudiado la posibilidad de emplear esta técnica para el diseño de productos, en este caso, para el diseño de amaranto expandido. Además, se ha tratado de optimizar la operación de puffedado de amaranto, planteando un modelo termodinámico que controle el proceso.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materia prima y preparación de la muestra

La semilla de amaranto (*Amaranthus caudatus* var. Oscar blanco) utilizada en este estudio proviene de la APCO (Asociación de Productores de Cultivos Orgánicos) del cañón de Cotahuasi, reserva paisajista Arequipa (Perú). La semilla fue limpiada, seleccionada y se eliminaron las impurezas macroscópicas como residuos de la cosecha y semillas inmaduras. Posteriormente las semillas se almacenaron en bolsas de papel y polietileno a una temperatura de 17 °C.

Para el análisis experimental se utilizaron aproximadamente 4 gramos de amaranto por cada nivel de actividad de agua. Las muestras se equilibraron con 8 disoluciones saturadas de sal en recipientes de vidrio cerrados herméticamente. Las sales empleadas y sus correspondientes actividades de agua fueron: LiCl: $a_w = 0.113$, CH₃COOK: $a_w = 0.225$, MgCl₂·6H₂O: $a_w = 0.324$, K₂CO₃: $a_w = 0.432$, Mg(NO₃)₂·6H₂O: $a_w = 0.514$, NaNO₂: $a_w = 0.635$, NaCl: $a_w = 0.753$, KCl: $a_w = 0.843$. Las muestras de granos equilibrados fueron pesadas una vez por semana durante un mes, para evaluar la pérdida o ganancia de humedad hasta que la diferencia de peso entre pesadas fuera inferior a 0.1%. Adicionalmente, se equilibró una muestra con agua pura durante una semana.

2.2 Metodología experimental

Las determinaciones analíticas y procesos realizados a las muestras se observan en el siguiente diagrama experimental (Figura 2).

A las muestras equilibradas se les determinó la humedad, a_w , espectros dieléctricos y Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido. También se realizaron determinaciones de microscopia electrónica de barrido a bajas temperaturas (Cryo-SEM) donde se emplearon semillas

enteras y fracturadas así como granos pufeados sin ningún tratamiento de equilibrado.

De todas las muestras equilibradas se tomó una semilla para realizar el proceso de puffing (Figura 3), realizando este proceso por triplicado. El proceso de puffing consistió en introducir la semilla en un recipiente metálico antiadherente que se calentaba con una resistencia eléctrica. En esta operación se midió la temperatura de la superficie del material metálico con una sonda de fibra de vidrio PTFE TEFLON (Reflex Neoptix Inc., Quebec, Canadá). Además se empleó una técnica de adquisición de imágenes con una videocámara (DVD Sony corp.Tokio, Japón); el análisis de imágenes se realizó con el software Adobe Photoshop® (Adobe Systems Inc., San Jose, CA, U.S.A.) y permitió obtener la variación del área relativa de las muestras durante el puffing. Paralelamente se realizó puffing de 10 gramos de semillas sin tratar, las cuales se acondicionaron con 5 sales saturadas. A estas muestras se les realizó las siguientes determinaciones analíticas: humedad, a_w y espectros dieléctricos. Todas las determinaciones analíticas se realizaron por triplicado.

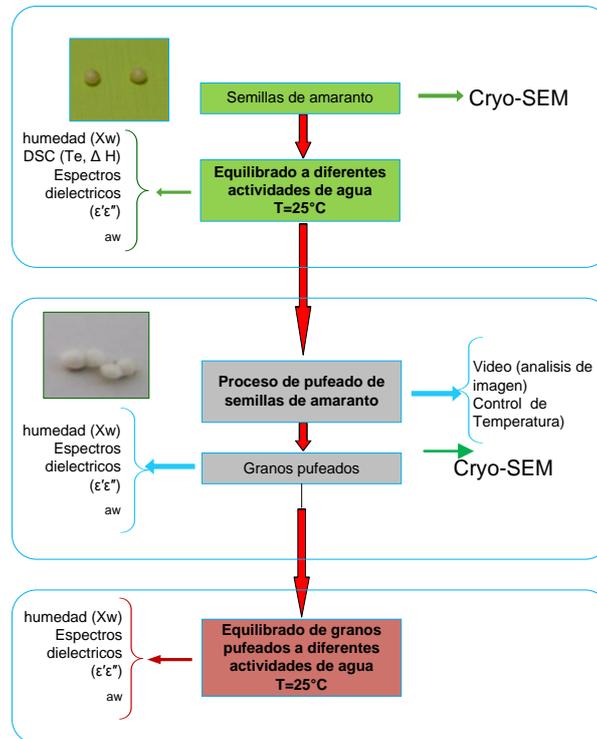


FIGURA 2. Diagrama experimental

Las propiedades dieléctricas fueron medidas a 25°C , en el rango de frecuencias de 500MHz-20GHz con una sonda coaxial (*Agilent 85070E*) conectada a un analizador de redes (*Agilent E8362B*). Las medidas se realizaron en lecho (Figura 4).

La humedad se determinó por la metodología AOAC (1990). Este método consiste en colocar 3 gramos aproximadamente de muestra en estufa a 105°C y presión atmosférica durante 48 horas. La actividad de agua se determinó con un higrómetro de punto de rocío Decagón de la marca

Aqualab®, modelo serie 3 TE a 25°C (Decagon Devices, Inc., Washington, EEUU).

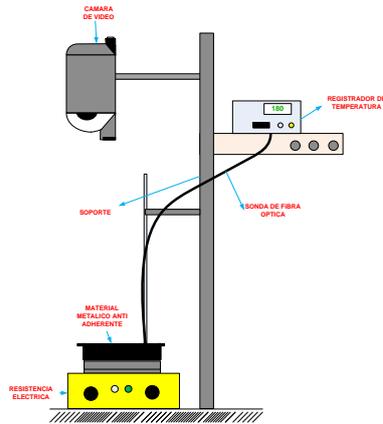


FIGURA 3. Representación esquemática de las medidas realizadas en la operación de puffing.

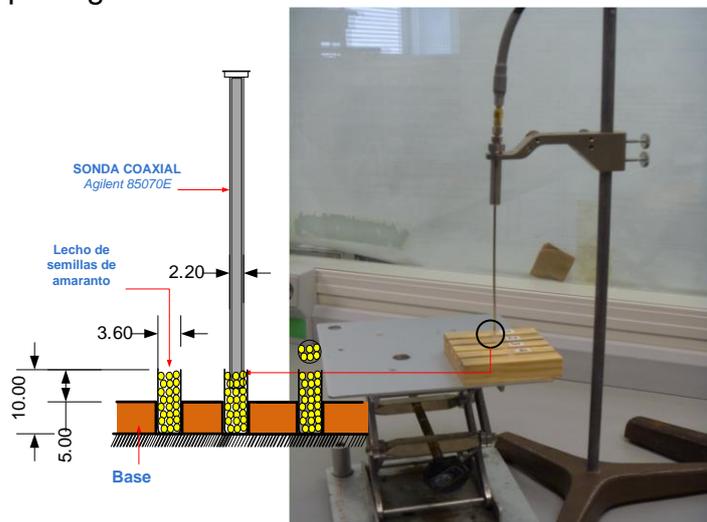


FIGURA 4. Detalle de las dimensiones del lecho (medida de propiedades dieléctricas) unidades en mm.

Para el Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se utilizó un calorímetro SC5200CO de Seiko Instruments (Tokio Japón). Se introdujeron entre 4-5 semillas enteras de amaranto con un peso promedio de 4.7-6.8 mg en cápsulas de aluminio de 15 ml de capacidad (P/N SSC000C008) de Seiko Instruments (Figura 5). Las cápsulas se introdujeron en el horno junto con una cápsula con aire como material de referencia inerte. Los ensayos se llevaron a cabo mediante barridos de temperatura entre 30°C y 215°C a una velocidad de 10°C/min para determinar las temperaturas de transición de las semillas en °C y las variaciones de entalpía (ΔH) en kJ/kg ms, utilizando el software DSC Análisis System, Seiko Instruments, Inc. (Tokio Japón).

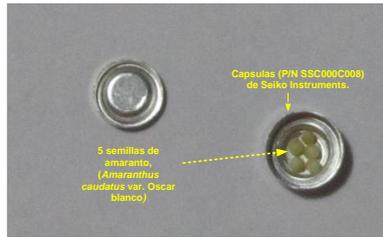


FIGURA 5. Detalle de granos de amaranto en las cápsulas (P/N SSC000C008) de Seiko Instruments.

Para la microscopía electrónica de barrido a bajas temperaturas (Cryo-SEM). Las semillas se fracturaron antes de la congelación y se fijaron al portaobjetos, posteriormente se sumergieron en N₂ nieve a una temperatura $\leq -210^{\circ}\text{C}$ y se transfirieron rápidamente a un Cryo-Trans CT1x500C (Oxford Instruments, Witney, Reino Unido) acoplado a un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-5410 (Jeol, Tokyo, Japon) que trabaja en condiciones de congelación ($T < -130^{\circ}\text{C}$) y vacío (1kPa). La muestra se introduce en la cámara del microscopio para ser sublimada a -95°C , con el fin de eliminar el posible exceso de escarcha superficial que pueda enmascarar la adecuada observación de la muestra. Finalmente, antes de proceder al estudio de las imágenes, las muestras se recubrieron con Au en el mismo Cryo-Trans (0.2 kPa y 2 mA). La observación se obtuvo a 10 kV y a una distancia de trabajo de 15 mm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis de la estructura del grano de amaranto y del amaranto pufeadado.

La figura 6A muestra una micrografía de Cryo SEM de la semilla de amaranto. En esta figura se aprecia el grano entero, pudiéndose distinguir además el anillo o embrión que está compuesto por el endospermo (ed), pericarpio (pe) y germen (ge) (Figura 6b). Este anillo rodea el perisperma (pr) y contiene en su interior amiloplastos y gránulos de almidón (s) (Figura 6c, d, e). En la figura 6f es posible observar la conformación de las amilopectinas en forma de anillos en espiral estructurando los glóbulos de almidón. Dicha conformación confiere al sistema una elevada capacidad para retener moléculas de agua a distintos niveles; el proceso de expansión de las cadenas de amilopectinas provoca un aumento de volumen y un incremento en la fase gas interna. La figura 7 muestra la estructura del grano de amaranto tras sufrir el proceso de expansión “puffing” descrito con anterioridad en el apartado de Materiales y Métodos. Como se ha comentado en la introducción, los productos pufeadados son espumas sólidas donde la fase continua es una matriz sólida (MS) producto de la fusión de los

glóbulos de almidón y proteínas, y la fase dispersa son las burbujas de aire (A).

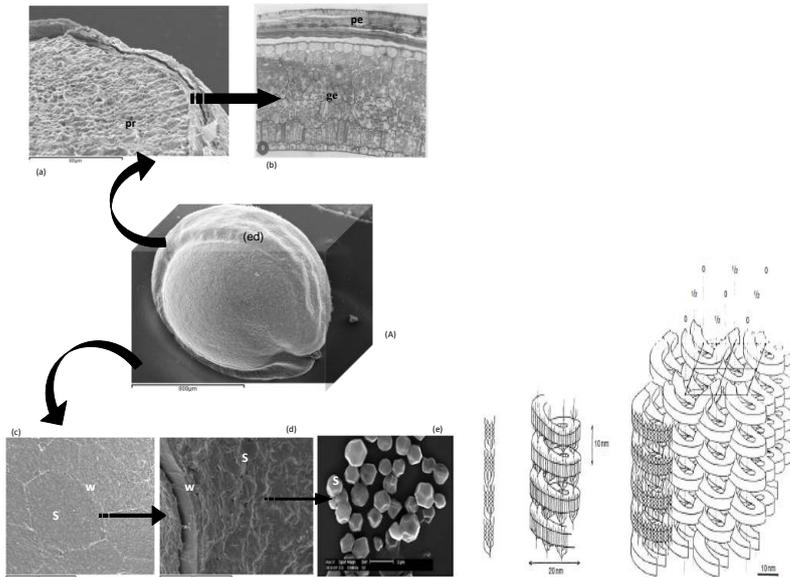


FIGURA 6. A. Cryo- SEM de semilla de amaranto (*A. caudatus*), (a) detalle del pericarpio y endospermo (cotidelo nes y germen), (b) interior del germen y pericarpio (adaptado de Coimbra y Salema, 1994), (c) detalle del interior del grano de amaranto donde se observa el tejido perisperma, (d) detalle del interior de un amiloplasto, (e) gránulos aislados de almidón de amaranto (adaptado de Kong et al., 2009) (f) representación esquemática de la estructura de las amilopectinas (adaptado de Pérez et al., 2009). Donde: (Pr) perispermo, (pe) pericarpio, (en) endospermo, (ge) germen, (S) gránulos de almidón, (W) pared celular.

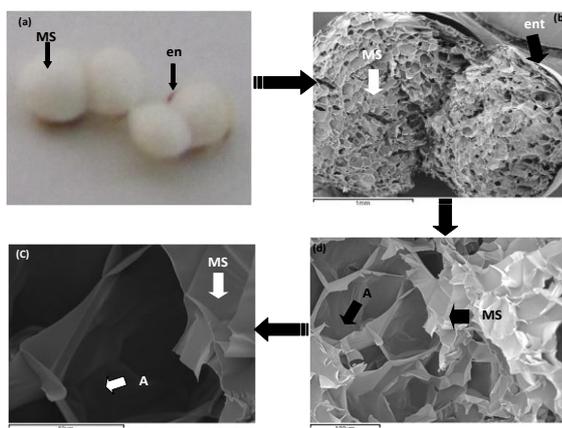


FIGURA 7. (a) Imagen de semillas de amaranto expandidas, b) c) d) Cryo-SEM de semillas expandidas de amaranto. Donde: (MS) matriz de almidón expandido, (en) endospermo, (A) burbujas de aire.

3.2. Análisis de las transiciones del amaranto mediante Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido permite determinar los puntos críticos de transición que se producen en la expansión del amaranto. En la Figura 8 se observa un ejemplo de termograma de una muestra equilibrada de semillas de amaranto, fijando las temperaturas críticas del termograma. Los datos obtenidos a partir del análisis de los termogramas para muestras con distintos niveles de a_w se muestran en la tabla 1.

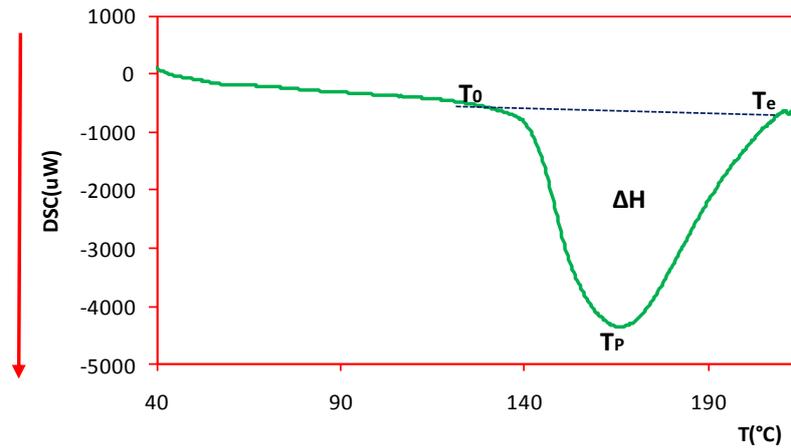


FIGURA 8. Termograma de semillas de amaranto $a_w=0.654$

La figura 9 muestra los termogramas de los límites experimentales realizados. La figura 9a representa las muestras de mayor a_w y la figura 9b de menos a_w .

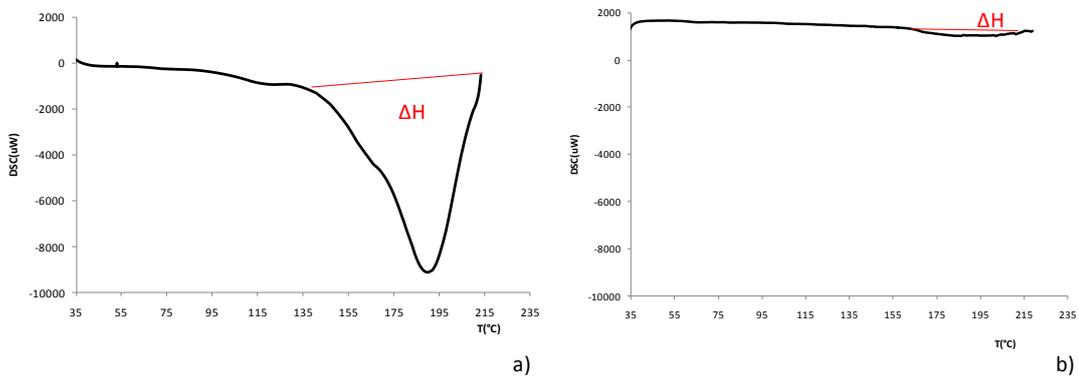


FIGURA 9. Termograma de semillas de amaranto a) $a_w=0.970$, b) $a_w=0.1130$

TABLA 1. Calor específico, humedad y temperatura de expansión de semillas de amaranto a diferentes actividades de agua.

| a_w | xw_0 | T_0 (°C) | C_p (kW/kg°C) |
|--------|--------|------------|-----------------|
| 0,113 | 0,07 | 167,2 | 1,769 ± 0,103 |
| 0,2251 | 0,09 | 140,8 | 2,0 ± 0,0 |
| 0,324 | 0,09 | 145,1 | 2,200 ± 0,075 |
| 0,4316 | 0,10 | 155,4 | 2,3 ± 0,4 |
| 0,514 | 0,10 | 161,1 | 2,32 ± 0,30 |
| 0,635 | 0,13 | 140,2 | 2,2 ± 0,2 |
| 0,7529 | 0,14 | 151,5 | 2,45 ± 0,24 |
| 0,8434 | 0,15 | 156,3 | 2,3 ± 0,1 |
| 0,97 | 0,28 | 143,5 | 2,0 ± 0,2 |

3.3. Análisis de las interacciones del agua con el tejido: Isotermas de sorción y propiedades dieléctricas.

En la figura 10 se muestra la isoterma de sorción de amaranto obtenida a 25°C y presión atmosférica. En la misma figura se ha representado el factor de pérdidas medio en el rango de frecuencias de 0.5 a 1 GHz con respecto a la actividad de agua. El factor de pérdidas en el rango de frecuencias citado permite determinar la movilidad de las moléculas de agua presentes en la muestra. La comparación entre la isoterma y el factor de pérdidas permiten distinguir distintos niveles de interacción de las moléculas de agua con el tejido. Dichos niveles se pueden englobar en la siguiente ecuación:

$$X_w = X_w^{ADS} + X_w^{R1} + X_w^{R2} + X_w^{FL} \quad (2)$$

Donde X_w^{ADS} representa la cantidad de agua adsorbida al tejido, X_w^{R1} es la cantidad de agua retenida fuertemente, X_w^{R2} representa un segundo nivel de retención más débil y X_w^{FL} es la cantidad de agua que se encuentra formando una fase líquida.

En la figura 10 se aprecia la presencia de fase líquida únicamente en muestras a actividades de agua próximas a la unidad. Se aprecian además otras dos etapas; la primera a a_w entre 0,6 y 0,9 con varios niveles de agua retenida que muestran una elevada movilidad en el factor de pérdidas (ver figura 11), mientras que a partir de una a_w de 0,6 la movilidad y la humedad disminuyen notablemente denotando la pérdida de la humedad retenida más débilmente.

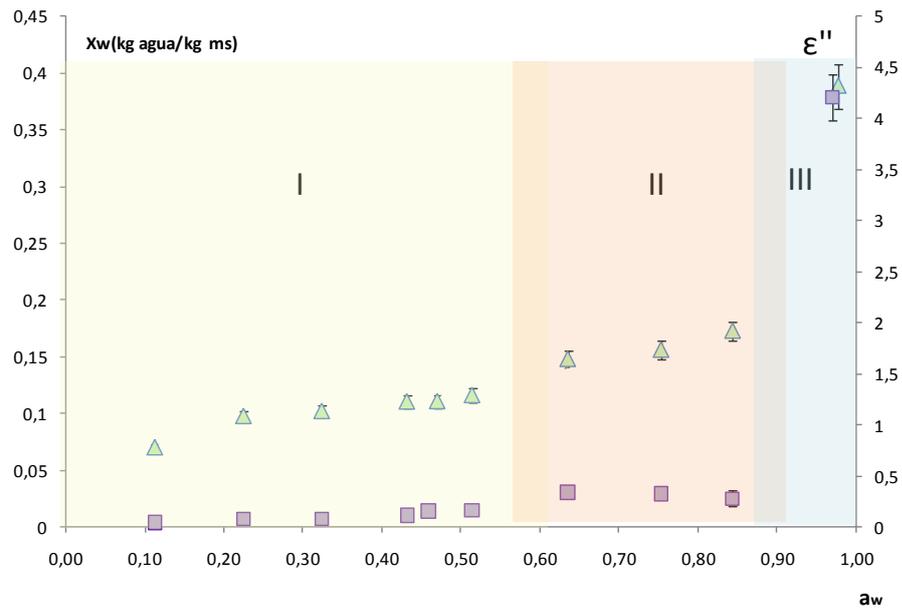


FIGURA 10. Representación del factor de pérdidas a baja frecuencia con respecto a la actividad de agua (■); Isoterma de sorción de semillas de Amaranto a 25 °C y presión atmosférica (▲). Se representan las distintas etapas identificadas que representan las distintas interacciones del agua con los componentes del grano de amaranto.

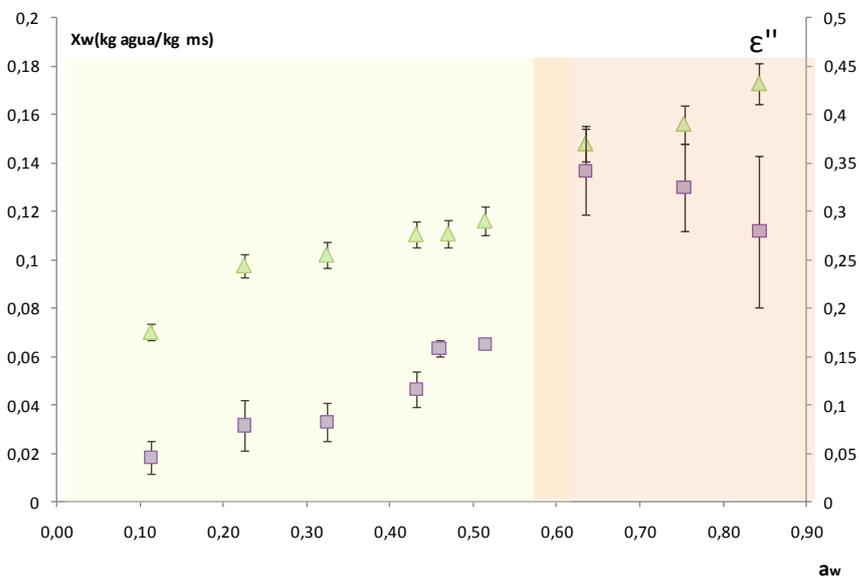


FIGURA 11. Representación del factor de pérdidas a baja frecuencia con respecto a la actividad de agua (■); Isoterma de sorción de semillas de Amaranto a 25 °C y presión atmosférica (▲). Se representan las etapas I y II de la figura 10 con mayor detalle.

La figura 12 muestra los espectros del factor de pérdidas de amaranto a distintos niveles de a_w , mostrando el espectro típico con presencia de fase

líquida para las muestras de a_w de 0,977. El resto de espectros son mucho menores debido a la baja movilidad de las moléculas de agua presentes en el amaranto; aun así, es posible segregar dos niveles de movilidad de las muestras en base al espectro del factor de pérdidas.

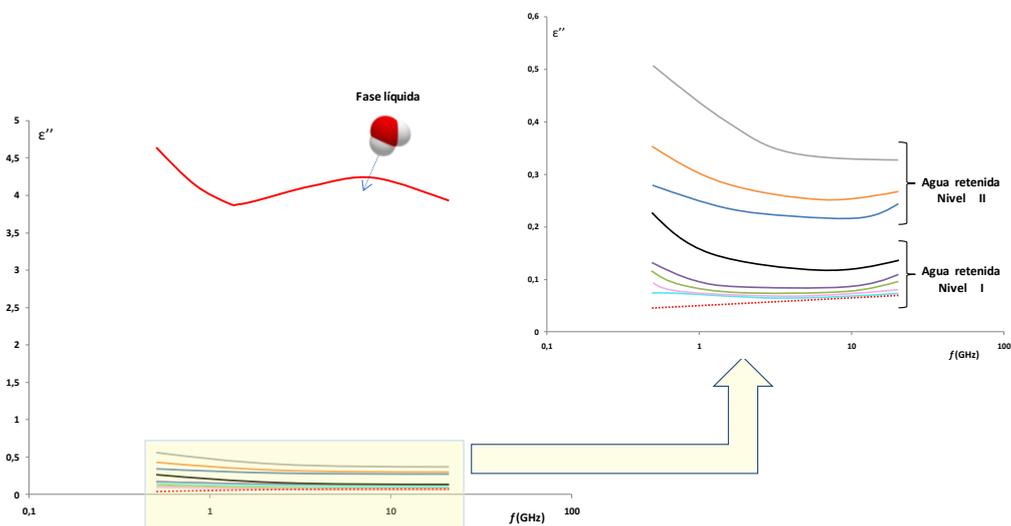


FIGURA 12. Espectros del factor de pérdidas de los granos de amaranto equilibrados a distintas actividades de agua: — 0.977, — 0.8434, — 0.6535, — 0.7529, — 0.477, — 0.4316, — 0.514, — 0.2251, — 0.324, ... 0.113. En la parte derecha superior de la figura se representa un detalle de los espectros correspondientes a las etapas I y II descritas a lo largo de todo el apartado.

3.4. Modelo termodinámico no lineal para el proceso de puffing de amaranto

El proceso de expansión de los almidones de amaranto se realiza tradicionalmente en una plancha, calentada con resistencias eléctricas, que alcanza unos 170°C de temperatura. El calentamiento provoca una evaporación del agua retenida en los glóbulos de almidón, que genera un incremento de la presión interna, alcanzándose en el pericarpio el límite de rotura, liberándose el vapor y reduciéndose drásticamente la presión.

Tal y como se muestra en la figura 13, el flujo de calor que penetra en la muestra se invierte en calentar (aumentar la energía interna) y en evaporar el agua retenida en los glóbulos de almidón (ver ecuación 3). Este reparto del flujo de calor se produce en tres fases. En la figura 14 se muestra la representación de la presión absoluta del interior del sistema respecto a la temperatura media, donde se muestran las tres fases en función del reparto del flujo de calor:

- Fase I: En esta fase el flujo de calor se invierte en calentar el producto hasta alcanzar la temperatura de evaporación del agua, siguiendo la

ecuación 4. Dicho comportamiento se puede observar en los termogramas expuestos en el apartado de calorimetría. Al inducir flujos de calor tan elevados y ser tan pequeño el producto, se pueden considerar despreciables los perfiles de temperatura considerándose prácticamente igual la temperatura en todos los puntos del interior del amaranto.

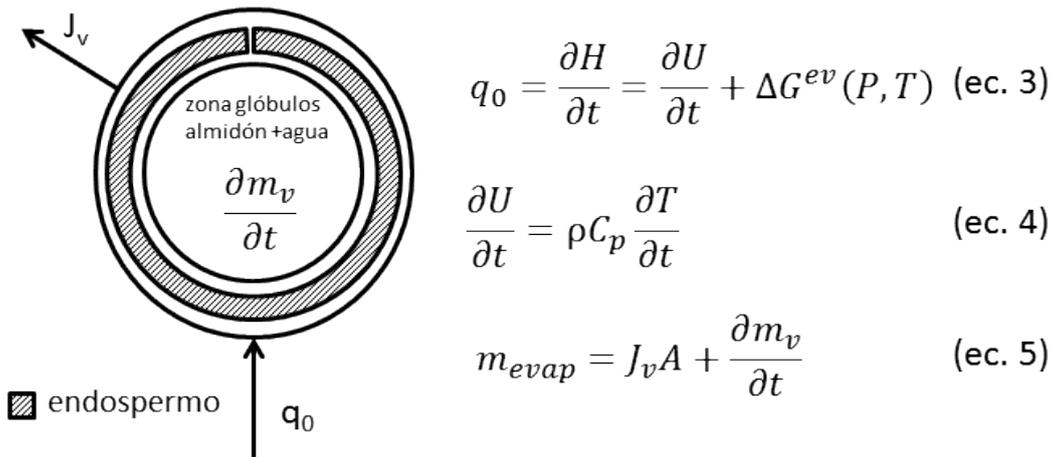


FIGURA 13. Esquema del proceso de calentamiento y acumulación de vapor en el amaranto.

- Fase II: La segunda fase se inicia al alcanzar el producto la temperatura de evaporación del agua. Tal y como se muestra en la figura 13, parte del agua del producto difundirá hacia el exterior y parte quedará acumulada en el interior del sistema, dicho reparto del agua evaporada se muestra en la ecuación 5. El reparto del flujo de calor se producirá tal y como se indica en la ecuación 3, entre el calentamiento y la evaporación, ya que la acumulación de vapor incrementará la presión interna elevando la temperatura de evaporación, y exigiendo al sistema la inversión de parte de la energía recibida en incrementar la energía interna. Dicha etapa terminará cuando la presión interna provoque suficiente tensión mecánica sobre el pericarpio como para producir la rotura del mismo, justo en el punto de unión del endospermo (núcleo de acumulación de tensiones).

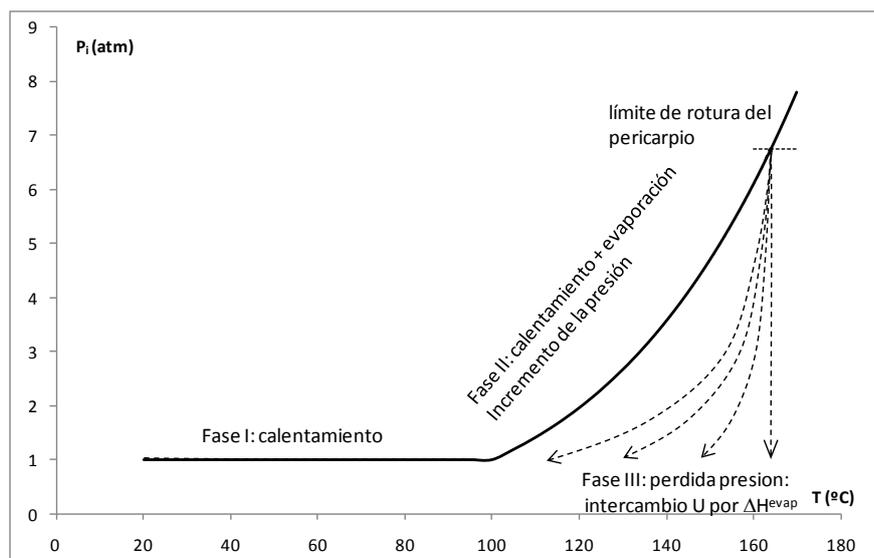


FIGURA 14. Evolución de la presión y la temperatura durante el proceso de expansión de los glóbulos de almidón de amaranto.

- Fase III: Al romperse el pericarpio se libera el vapor acumulado en el interior del amaranto, produciéndose un descenso inmediato de la presión hasta la presión atmosférica, dicha depresión, a la alta temperatura que se encuentra el sistema, provoca una evaporación ultrarrápida. El sistema obtiene la energía necesaria para realizar dicho cambio de estado de las fuentes más cercanas de energía, que incluyen el flujo de calor inducido y el elevado nivel de energía interna. De tal manera que la evaporación del agua provoca un descenso rápido de la temperatura hasta alcanzar la temperatura de cambio de estado o hasta acabar con el agua líquida del sistema.

Para el cálculo del calentamiento en la fase I de la operación se pueden tomar los calores específicos obtenidos en el apartado de calorimetría y presentados en la tabla 1.

Por otra parte, es posible calcular la evolución de la presión con la temperatura del grano a partir de las propiedades físicas del agua en estado vapor graficadas en la figura 15.

El final de la segunda etapa, es decir, la determinación de la presión interna de rotura del pericarpio, se obtiene de la temperatura inicial de evaporación masiva (T_0) que se muestra en la tabla 2, y que en la figura 15, puede relacionarse automáticamente con la presión interna del grano en ese instante. Las presiones obtenidas para distintos niveles de contenido en agua se muestran en la tabla 2.

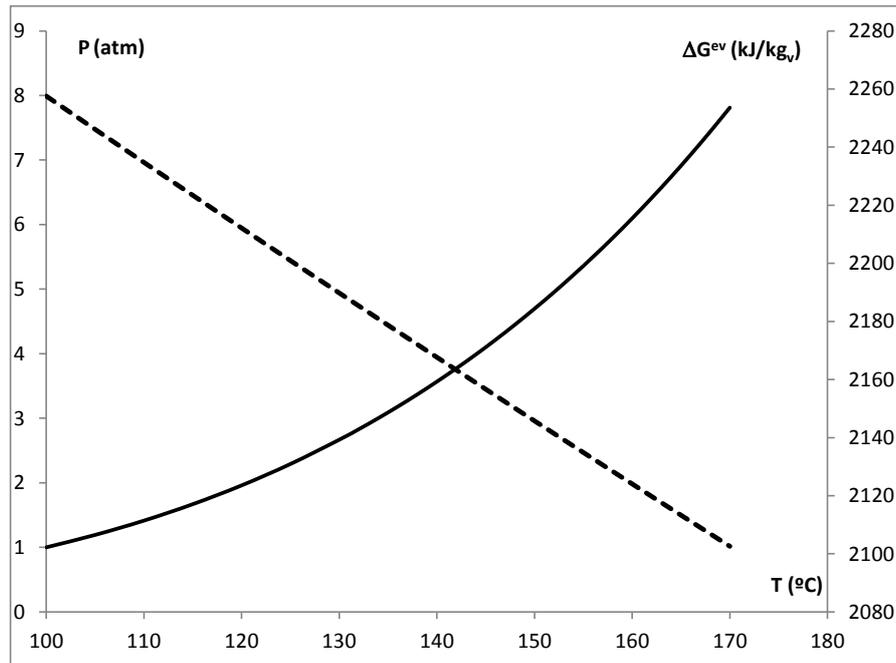


FIGURA 15. Evolución de la presión (—) y del calor latente de evaporación (-) frente a la temperatura de evaporación de agua pura.

Para obtener la humedad final del grano expandido será necesario, en primer lugar, calcular la temperatura final, para poder determinar si se han atravesado de nuevo las variables de estado de evaporación.

La energía necesaria para evaporar el agua será la suma de la cedida por el flujo de calor y la cedida por la energía interna. La velocidad de expansión es tan rápida que el flujo de calor cedido será despreciable, tomándose toda la energía de la energía interna de la muestra. De tal manera que la energía necesaria para evaporar el agua del producto, reduciendo su presión hasta la atmosférica, se calculará como sigue (ΔH^{evap}):

$$\Delta H^{evap} = \Delta U \quad (6)$$

Siendo ΔU la pérdida de energía interna durante el proceso de depresión y expansión. Durante el proceso se evapora casi toda el agua del producto, pudiéndose calcular de la siguiente manera:

$$\Delta H^{evap} = \Delta G^{evap} \cdot x_{w0} \quad (7)$$

Así, la temperatura alcanzada después de evaporar el agua del producto se obtendrá mediante la siguiente ecuación:

$$T_f = T_0 - \frac{(\Delta H^{evap})}{c_p} \quad (8)$$

Los valores obtenidos se muestran en la tabla 2, T_f (0%), ya que están estimados suponiendo el agotamiento total del agua líquida. Tal y como se observa en la tabla 2, algunos valores son inferiores a 100°C , demostrando que algunas muestras no llegan a agotar el agua líquida. Utilizando una temperatura final de 100°C para las muestras citadas anteriormente es posible recalcular el contenido residual de agua líquida en las muestras expandidas (x_{wf}) mostrándose los datos en la tabla 2.

TABLA 2. Distintos parámetros obtenidos a partir del desarrollo matemático expuesto, en las muestras equilibradas a distintas actividades del agua.

| a_w | x_{w0} | T_0 ($^\circ\text{C}$) | ΔH^{evap} (mj/mg) | T_f (0%) | ΔU (Tf) | T_f (real) $^\circ\text{C}$ | x_{wf} | P atm |
|--------|----------|----------------------------|----------------------------------|------------|-----------------|-------------------------------|----------|-------|
| 0,113 | 0,07 | 167,2 | 134,96 | 125,29 | 216,384 | 125,3 | 0 | 7,3 |
| 0,2251 | 0,09 | 140,8 | 190,60 | 81,61 | 131,376 | 100 | 0,029 | 3,6 |
| 0,324 | 0,09 | 145,1 | 197,16 | 83,87 | 145,222 | 100 | 0,026 | 4,1 |
| 0,4316 | 0,10 | 155,4 | 208,54 | 90,64 | 178,388 | 100 | 0,016 | 5,4 |
| 0,514 | 0,10 | 161,1 | 216,22 | 93,95 | 196,742 | 100 | 0,010 | 6,3 |
| 0,635 | 0,13 | 140,2 | 276,28 | 54,40 | 129,444 | 100 | 0,073 | 3,6 |
| 0,7529 | 0,14 | 151,5 | 284,71 | 63,08 | 165,83 | 100 | 0,061 | 4,9 |
| 0,8434 | 0,15 | 156,3 | 308,39 | 60,53 | 181,286 | 100 | 0,066 | 5,5 |

El proceso de calentamiento y expansión fue analizado por cámara de vídeo, obteniendo curvas de variación de área (respecto a la inicial) del tipo expuesto en la figura 16. Como se puede observar en la figura, las muestras sufren un primer proceso de contracción debido a la salida de vapor de las muestras, explicado en la fase I del modelo anterior. Posteriormente se recupera el volumen inicial y se produce el proceso de puffing o expansión, suponiendo un aumento de volumen proporcional a las variaciones de áreas expuestas en la tabla 3.

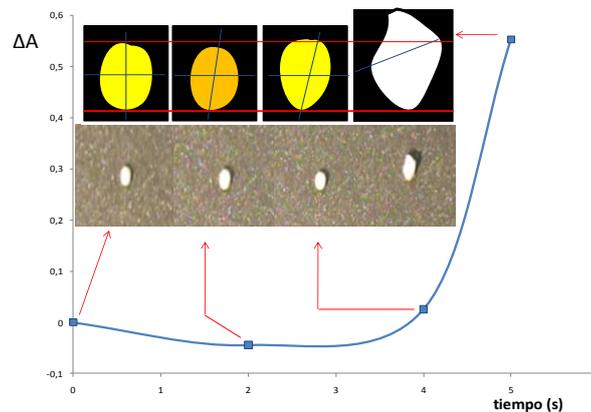


Figura 16. Área relativa a diferentes tiempos de proceso de puffing para amarantos de $a_w = 0.514$.

Para obtener el coeficiente global de transmisión de calor (U) de la muestra expandida en la plancha a 170 °C, se calcula el flujo de calor producido con la siguiente ecuación de velocidad:

$$q_A = \frac{q}{A} = U \cdot (T_{plancha} - T_{muestra}) \quad (9)$$

Al mismo tiempo el calor necesario para alcanzar la presión de rotura del pericarpio será el de calentamiento hasta la temperatura de expansión y el de evaporación de una pequeña proporción de agua líquida para producir el aumento de presión en el interior del amaranto.

$$q = m \cdot C_p \cdot (T_0 - T_{inicial}) + \Delta G^{evap} \cdot m_{evap} \quad (10)$$

De tal manera que el coeficiente global de transmisión de calor se obtendrá como:

$$U = \frac{m \cdot C_p \cdot (T_0 - T_{inicial}) + \Delta G^{evap} \cdot m_{evap}}{A \cdot (T_{plancha} - T_{muestra})} \quad (10)$$

Los valores obtenidos se muestran en la tabla 3.

TABLA 3. Temperatura y tiempo de expansión, coeficiente global de transmisión de calor para semillas de distinta actividad de agua y humedad inicial. En la tabla también se muestran las variaciones de áreas en contracción y expansión sufridas por las semillas.

| a _w (25°C) | x _w | t _{expansión} (s) | ΔA | | T ₀ (°C) | U (kW/m ² °C) |
|-----------------------|----------------|-------------------------------|-----------------|-------------|---------------------|-----------------------------|
| | | | contracción | expansión | | |
| 0,113 | 0,07 | 7 | -0,041 ± 0,002 | 0,47 ± 0,11 | 167,2 | 4722,2 |
| 0,2251 | 0,09 | 4 | -0,039 ± 0,002 | 0,59 ± 0,09 | 140,8 | 645,3 |
| 0,324 | 0,09 | 3 | -0,043 ± 0,0017 | 0,54 ± 0,15 | 145,1 | 1046,5 |
| 0,4316 | 0,10 | 3 | -0,018 ± 0,002 | 0,66 ± 0,06 | 155,4 | 1937,8 |
| 0,514 | 0,10 | 4 | -0,051 ± 0,01 | 0,6 ± 0,05 | 161,1 | 2488,3 |
| 0,635 | 0,13 | 3 | -0,02 ± 0,01 | 0,38 ± 0,08 | 140,2 | 838,7 |
| 0,7529 | 0,14 | 3 | -0,042 ± 0,006 | 0,68 ± 0,11 | 151,5 | 1483,5 |
| 0,8434 | 0,15 | 3 | -0,084 ± 0,007 | 0,64 ± 0,13 | 156,3 | 2079,3 |

4. CONCLUSIONES

Se ha modelizado el proceso de expansión de los glóbulos de almidón de semillas de amaranto, determinando las distintas fases del proceso y el efecto que tienen las variables de estado en el mismo.

Se han determinado los distintos niveles de interacción de las moléculas de agua con el tejido de amaranto, obteniendo distintos niveles de retención que afectan al nivel final de expansión de la semilla.

Se ha desarrollado un sistema de medida de propiedades dieléctricas en lecho que permite determinar los distintos niveles de interacción del agua con el tejido.

5. REFERENCIAS

- Aguilera, J. M.; Cadoche, L.; López, C.; Gutiérrez, G. 2001. Micro structural changes of potato cells and starch granules heated in oil. *Food research international*, 34(10):939–947.
- Barrera, C.; Betoret, N.; Heredia, A.; Fito, P. 2007. Application of SAFES (systematic approach to food engineering systems) methodology to apple candying. *Journal of Food Engineering*, 83(2):193–200.
- Boischot, C.; Moraru, C. I.; Kokini, J. L. 2003. Factors that influence the microwave expansion of glassy amylopectin extrudates. *Cereal chemistry*, 80(1):56–61.
- Cai, Y.; Corke H.; Wu, H. 2004. Amaranth. En: Wrigley C., Corke H., Walker C.E. (eds.) *Encyclopedia of Grain Science*. Elsevier Ltd. All Rights Reserved, North Ryde, NSW, Australia, 8-17.
- Castro-Giráldez, M.; Fito, P J.; Fito P. 2010 Application of microwaves dielectric spectroscopy for controlling pork meat. (Longissimus dorsi) salting process *Journal of Food Engineering*. 97 (20): 484–490.
- Chavez-Jauregui, R. N.; Silva, M.; Aréas, J. A. G. 2000. Extrusion cooking process for amaranth (*Amaranthus caudatus* L.). *Journal of food science*, 65(6):1009–1015.
- Chen, C.; Yeh, A. 2000. Expansion of Rice Pellets Examination of Glass Transition and Expansion Temperature. *Journal of Cereal Science*, 32(2): 137-145.
- Chenoll, C. 2008. *Relaciones agua-solutos-matriz insoluble en algunos sistemas alimentarios*, Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- Corradini M. G.; Peleg M. 2007. Solid Food Foams En: Aguilera, J. M., Lillford P. J. (eds.) *Food materials science principles and practice*. Springer U.S.A, 169-202.
- Ernault, V.; Moraru, C. I.; Kokini, J. L. 2002. Influence of fat on expansion of glassy amylopectin extrudates by microwave heating. *Cereal Chemistry*, 79(2): 265–273.

- Fito, P. J.; Castelló, M. L.; Argüelles, A.; Fito, P. 2007. Application of the SAFES (systematic approach to food engineering systems) methodology to roasted coffee process. *Journal of Food Engineering*, 83(2): 211–218.
- Gökmen, S. (2004). Effects of moisture content and popping method on popping characteristics of popcorn. *Journal of Food Engineering*, 65(3): 357–362.
- Giuseppe Rizzello, C.; Coda, R.; De Angelis, M.; Di Cagno, R.; Carnevali, P.; Gobbetti, M. 2009. Long-term fungal inhibitory activity of water-soluble extract from *Amaranthus* spp. seeds during storage of gluten-free and wheat flour breads. *International Journal of Food Microbiology*, 131(2-3):189–196.
- Irving, D.W.; Betschart, A.; Saunders, R.M.1981. Morphologic studies on *Amaranthus cruentus*. *Journal Foods Science* 46(4):1170-1173.
- Kaletunç, G.; Breslauer, K.J. (2004). Calorimetry of Pre- and Postextruded Cereal Flours. En: Gönül Kaletunç and Kenneth J. Breslauer (eds.). *Characterization of Cereals and Flours Properties, Analysis and Applications*. Marcel Dekker, Inc., New York, 20-54.
- Kong, X.; Bao, J.; Corke, H. 2009. Physical properties of *Amaranthus* starch. *Food Chemistry*, 113(2): 371–376.
- Konishi, Y.; Iyota, H.; Yoshida, K.; Moritani, J.; Inoue, T.; Nishimura, N.; Nomura, T. 2004. Effect of moisture content on the expansion volume of popped Amaranth seeds by hot air and superheated steam using a fluidized bed system. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 68(10):2186-2189.
- Mariotti, M.; Alamprese, C.; Pagani, M. A.; Lucisano, M. 2006. Effect of puffing on ultrastructure and physical characteristics of cereal grains and flours. *Journal of Cereal Science*, 43(1): 47–56.
- Metaxas, A.C., Meredith, R.J. 1993. *Industrial Microwave Heating*. Peter Peregrinus. Ltd., London.
- Moraru, C. I.; Kokini, J. L. 2003. Nucleation and expansion during extrusion and microwave heating of cereal foods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2(4): 147–165.
- Parker, M. L., Grant, A., Rigby, N. M., Belton, P. S.; Taylor, J. R. N. 1999. Effects of Popping on the Endosperm Cell Walls of Sorghum and Maize. *Journal of Cereal Science*, 30(3): 209-216.
- Pollio, M. L.; Tolaba, M. P.; Suárez, C. 1998. Measuring and modeling grain sorption equilibrium of amaranth grains. *Cereal Chemistry*, 75(3): 297–300.
- Repo-Carrasco, R., Espinoza, C., and Jacobsen, S.E. 2003. Nutritional value and use of the Andean crops quinoa (*Chenopodium quinoa*) and kaniwa (*Chenopodium pallidicaule*). *Food Reviews Int.* 19(5):179-189.
- Repo-Carrasco, R.; Pena, J.; Kallio, H.; Salminen, S. 2009. Dietary fiber and other functional components in two varieties of crude and extruded kiwicha (*Amaranthus caudatus*). *Journal of Cereal Science*, 49 (1): 219–224.
- Rahman, S. 2009. *Food Properties: An Overview* En: M. Shafiur Rahman (eds.) *Food Properties Handbook*, CRC Press. U.S.A 1-8.
- Robertson, K.R. 1981. The General of Amarantaceae in the south eastern United States. *Journal of The Arnold Arboretum* 62 (3): 267-314.

- Segura-Nieto, M.; Vázquez-Sánchez, N.; Rubio-Velázquez, H.; Olguín-Martínez, L.E.; Rodríguez-Nester, C.E., Herrera-Estrella, L., 1992. 98Characterization of amaranth (*Amaranthus hypochondriacus* L.) seed proteins. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 40(4): 1553–1558.
- Shimoni, E. M.; Dirks, y T. P. Labuza. 2002. The Relation Between Final Popped Volume of Popcorn and Thermal–Physical Parameters. *Journal of Food Engineering*, 35(2):93-98.
- Silva-Sánchez, C.; Barba de la Rosa; A.P., León-Galván, M.F.; de Lumen, B.O.; León-Rodríguez, A.; Mejía, E., 2008. Bioactive peptides in Amaranth (*Amaranthus hypochondriacus*) seed. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 56(4):1233–1240.
- Singh, V.; Barreiro, N. L.; McKinstry, J.; Buriak, P.; Eckhoff, S. R. 1997. Effect of kernel size, location, and type of damage on popping characteristics of popcorn. *Cereal Chemistry*, 74(5): 672–675.
- Schoenlechner, R.; Siebenhandl S.; Berghofer E. 2008 Pseudocereals. En: Arendt, E., y Bello, F. D. (eds.) *Gluten-free cereal products and beverages* Academic Press U.S.A., 149-176.
- Schwartzberg, H.G.; Wu, J.P.; Nussinovitch, A.; Mugerwa J. 1995. Modelling deformation and flow during vapor-induced puffing. *Journal of Food Engineering* , 25(6):329-72.
- Tandjung, A. S.; Janaswamy, S.; Chandrasekaran, R.; Aboubacar, A.; Hamaker, B. R. 2005. Role of the Pericarp Cellulose Matrix as a Moisture Barrier in Microwaveable Popcorn. *Biomacromolecules*, 6(3): 1654-1660.
- Tikekar, R. V.; Karwe, M. V. 2009. Development of a continuous method for puffing amaranth. *Journal of Food Process Engineering*, 32(2): 265-277.
- Varnalis, A. I.; Brennan, J. G.; MacDougall, D. B. 2001. A proposed mechanism of high-temperature puffing of potato. Part I. The influence of blanching and drying conditions on the volume of puffed cubes. *Journal of Food Engineering*, 48(4): 361-367.
- Vizcarra M.G.; Mendoza, C.; Martínez, C. D. 2003. Thermal and Moisture Diffusion Properties of Amaranth Seeds. *Biosystems Engineering*, 86(4): 441–446.
- Zapotoczny, P.; Markowski, M.; Majewska, K.; Ratajski, A.; Konopko, H. 2006. Effect of temperature on the physical, functional, and mechanical characteristics of hot-air-puffed amaranth seeds. *Journal of food Engineering*, 76(4): 469–476.
- Bressanin. Il segreto dei Popcorn. Dirección URL:<<http://www.bressanini-lescienze.blogautore.espresso.repubblica.it>> [Consulta: 20 Julio. 2010].