

**OPTIMIZACIÓN DE LA MACERACIÓN DEL GRANO DE AMARANTO PARA OBTENER
COMPUESTOS CON POTENCIAL INDUSTRIAL**



VIVIANA ELIZABETH MORENO CHAMORRO

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL
POPAYÁN
2018**

**OPTIMIZACIÓN DE LA MACERACIÓN DEL GRANO DE AMARANTO PARA OBTENER
COMPUESTOS CON POTENCIAL INDUSTRIAL**

VIVIANA ELIZABETH MORENO CHAMORRO

**Trabajo de grado en la modalidad de Investigación para optar al título de Ingeniera
Agroindustrial**

**Director
Ph. D. DIEGO FERNANDO ROA ACOSTA**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL
POPAYÁN
2018**

Nota de aceptación

El Director y los Jurados han leído el presente documento, escucharon la sustentación del mismo por su autora y lo encuentran satisfactorio.

Ph. D. DIEGO FERNANDO ROA ACOSTA
Director

Mg. VICENTE ORTIZ GOMEZ
Presidente del Jurado

Ph.D. JOSÉ FERNANDO SOLANILLA DUQUE
Jurado

Popayán, 22 de noviembre de 2018

DEDICATORIA

A mis padres, Félix y Lucy por ser el pilar más importante y demostrarme siempre su amor y apoyo incondicional, por ser un ejemplo de dedicación, esfuerzo y trabajo constante, han sabido formarme con buenos valores y sentimientos que me han ayudado superar momentos difíciles.

A Vanessa, por siempre estar en el momento preciso y tener la palabra justa para alentarme.

A Estefanía y Alejandra, por ser una alegría constante en mi vida, el motivo de cada día ser mejor.

A todo aquel que me ha guiado, apoyado e impulsado en este camino.

Viviana

AGRADECIMIENTOS

A la Ingeniera Lucila Certuche, encargada de las plantas piloto de la Facultad de Ciencias Agrarias por la colaboración prestada.

Al operario calificado de las plantas piloto, el señor Wilson Orozco Méndez, por su disposición y amabilidad.

Al Ingeniero Rubén Panza y a los operarios del programa PANES, por su colaboración.

Al grupo de investigación CYTBIA de la Universidad del Cauca adscrito a la Facultad de Ciencias Agrarias, por respaldar este trabajo.

A José Luis Hoyos, Rocío Bonilla y demás miembros del laboratorio de Biotecnología, por su colaboración y disponibilidad de equipos e instalaciones de laboratorio.

A Evelyn Alegría y Víctor Rosero del laboratorio de Reología y Empaques, por su tiempo y disposición en la realización de las pruebas correspondientes.

A mi director Diego Fernando Roa por su apoyo incondicional, continua disposición y por guiarnos durante todo este proceso de aprendizaje y afianzamiento de los conocimientos adquiridos a largo de estos años de estudio.

CONTENIDO

| | pág. |
|------------------------------------------------------------|------|
| INTRODUCCIÓN | 17 |
| 1. MARCO REFERENCIAL | 18 |
| 1.1 LOCALIZACIÓN | 18 |
| 1.2 MARCO TEÓRICO | 18 |
| 1.2.1 Materia prima | 18 |
| 1.2.1.1 Composición y estructura del amaranto | 18 |
| 1.2.1.2 Proteínas del amaranto | 19 |
| 1.2.1.3 Lípidos del amaranto | 19 |
| 1.2.1.4 Fibra dietaria y otros micronutrientes | 20 |
| 1.2.1.5 Almidón de amaranto | 20 |
| 1.2.1.6 Cristalinidad de almidón | 22 |
| 1.2.1.7 Gelatinización de almidón | 22 |
| 1.2.1.8 Cinética de hidratación | 23 |
| 1.2.2 Operaciones | 27 |
| 1.2.2.1 Molienda | 27 |
| 1.2.2.2 Reducción de tamaño | 30 |
| 1.2.2.3 Proceso de separación | 30 |
| 1.2.2.4 Centrifugación | 30 |
| 1.2.2.5 Secado | 30 |
| 1.2.3 Caracterización fisicoquímica, estructural y térmica | 31 |
| 1.2.3.1 Espectroscopía infrarroja | 31 |
| 1.2.3.2 Curvas de empastamiento | 33 |

| | pág. |
|------------------------------------------------------------|------|
| 1.2.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DCS) | 35 |
| 1.3 MARCO HISTÓRICO | 36 |
| 1.3.1 Antecedentes | 36 |
| 1.3.2 Usos potenciales | 37 |
| 1.3.3 Valor nutricional | 37 |
| 2. METODOLOGÍA | 39 |
| 2.1 MATERIALES | 39 |
| 2.1.1 Materias primas | 39 |
| 2.1.2 Ensayos preliminares | 39 |
| 2.1.3 Diseño experimental Box – Benhken | 39 |
| 2.1.4 Cinética de hidratación | 39 |
| 2.1.5 Extracción de almidón | 40 |
| 2.1.6 Caracterización fisicoquímica, estructural y térmica | 41 |
| 2.1.6.1 Espectroscopía infrarroja FT-IR | 41 |
| 2.1.6.2 Curvas de empastamiento | 42 |
| 2.1.6.3 Calorimetría diferencial de barrido | 43 |
| 2.1.6.4 Análisis estadístico | 43 |
| 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 45 |
| 3.1 CINÉTICAS DE HIDRATACIÓN | 45 |
| 3.2 RENDIMIENTO DEL ALMIDÓN | 52 |
| 3.3 PROPIEDADES REOLÓGICAS, ESTRUCTURALES Y TÉRMICAS | 55 |
| 3.3.1 Curvas de empastamiento | 56 |
| 3.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) | 61 |

| | pág. |
|------------------------------------|------|
| 3.3.3 Espectroscopía FT IR por KBR | 65 |
| 4. CONCLUSIONES | 72 |
| 5. RECOMENDACIONES | 74 |
| BIBLIOGRAFÍA | 75 |
| ANEXOS | 86 |

LISTA DE TABLAS

| | pág. |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Tabla 1. Enzimas utilizadas en la hidrólisis enzimática del almidón | 29 |
| Tabla 2. Evolución de la humedad (g H ₂ O/ g S.S) obtenidos a diferentes temperaturas y tiempos de hidratación | 45 |
| Tabla 3. Valor de la constante de velocidad de Peleg (K ₁) y constante de capacidad de Peleg (K ₂) | 47 |
| Tabla 4. Valor de las constantes obtenidas mediante el modelo de Michaelis - Menten | 49 |
| Tabla 5. Relación de humedades (HR) a las diferentes temperaturas y tiempos de humectación | 51 |
| Tabla 6. Coeficiente de difusión efectivo (Def), expresado en m ² /s, a distintas condiciones de hidratación | 51 |
| Tabla 7. Variables reales y codificadas del diseño de Box-Benhken empleado en el estudio de molienda húmeda | 52 |
| Tabla 8. Rendimiento de almidón y subproducto | 53 |
| Tabla 9. Curvas de empastamiento en una suspensión al 8% de los tratamientos realizados | 56 |
| Tabla 10. Entalpía de gelatinización y de retrogradación, temperaturas de inicio, de pico y de finalización de los almidones obtenidos | 61 |
| Tabla 11. Comparativa entre entalpía de gelatinización y retrogradación | 62 |
| Tabla 12. Principales bandas, vibraciones y asignaciones de infrarrojos para almidón | 66 |
| Tabla 13. Intensidad relativa de las bandas 862 cm ⁻¹ , 927 cm ⁻¹ , 1079 cm ⁻¹ y 1153 cm ⁻¹ usando la banda de almidón (1020 cm ⁻¹) como referencia para los diferentes tratamientos | 67 |
| Tabla 14. Intensidad relativa de las bandas 1002 cm ⁻¹ y 1037 cm ⁻¹ usando la banda de almidón (1020 cm ⁻¹) como referencia para los diferentes tratamientos | 71 |

LISTA DE FIGURAS

| | pág. |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Figura 1. Granos de amaranto | 18 |
| Figura 2. Corte de una semilla de amaranto. a. Longitudinal 400x); b. Trasversal | 19 |
| Figura 3. Gránulo de almidón del amaranto | 21 |
| Figura 4. Estructura de la amilosa | 21 |
| Figura 5. Estructura de la amilopectina | 22 |
| Figura 6. Mecanismo de acción de espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier | 32 |
| Figura 7. Los espectros infrarrojos de transformada de Fourier típicos de la membrana de celulosa regenerada con los diversos tipos comunes de enlaces se absorben en las regiones aproximadas | 33 |
| Figura 8. Curva de viscosidad típica de RVA comúnmente evaluados | 35 |
| Figura 9. Esquema ilustrativo de la etapa de extracción de almidón | 41 |
| Figura 10. Curva de ajuste del grano de amaranto mediante la ecuación de Peleg | 46 |
| Figura 11. Efecto de la temperatura sobre K_1 del modelo de Peleg para la hidratación de amaranto | 48 |
| Figura 12. Efecto de la temperatura sobre K_2 del modelo de Peleg para la hidratación de amaranto | 48 |
| Figura 13. Curva de hidratación del grano de amaranto modelada por Michaelis-Menten | 49 |
| Figura 14. Efectos de las condiciones de operación respecto al rendimiento del almidón | 54 |
| Figura 15. Efecto de la interacción de la temperatura e hidróxido de sodio sobre el rendimiento del almidón | 54 |
| Figura 16. Efecto de la interacción de la temperatura y lauril sulfato de sodio sobre el rendimiento del almidón | 54 |
| Figura 17. Superficie de respuesta estimada del porcentaje de almidón | 55 |
| Figura 18. Comportamiento reológico del almidón de amaranto | 57 |

| | pág. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Figura 19. Diagrama de Pareto estandarizado para el pico de viscosidad | 58 |
| Figura 20. Superficie de respuesta para el pico máximo de viscosidad | 59 |
| Figura 21. Diagrama de Pareto estandarizado para breakdown | 59 |
| Figura 22. Superficie de respuesta estimada de breakdown | 59 |
| Figura 23. Diagrama de Pareto estandarizado para setback | 60 |
| Figura 24. Superficie de respuesta estimada de setback | 60 |
| Figura 25. Comparación de la entalpía de gelatinización del tratamiento T1, T3, T4 y T6 | 63 |
| Figura 26. Comparación de la entalpía de retrogradación de los tratamientos T1, T3, T4 y T6 | 64 |
| Figura 27. Diagrama de Pareto estandarizado para entalpía de gelatinización | 64 |
| Figura 28. Superficie de respuesta estimada de entalpía de gelatinización | 65 |
| Figura 29. Superficie de respuesta estimada de entalpía de retrogradación | 66 |
| Figura 30. Espectro completo de FT-IR del grano de amaranto | 67 |
| Figura 31. Espectros FTIR de los tratamientos (T1-T5) obtenidos por molienda húmeda | 69 |
| Figura 32. Espectros FTIR de los tratamientos (T6-T10) obtenidos por molienda húmeda | 69 |
| Figura 33. Espectros FTIR de los tratamientos (T11-T15) obtenidos por molienda húmeda | 70 |
| Figura 34. Espectros FT-IR de todos los tratamientos obtenidos por molienda abrasiva, acercados a 950 cm^{-1} hasta 1068 cm^{-1} región del almidón | 70 |

LISTA DE ANEXOS

| | pág. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Anexo A. Análisis estadístico modelo de Peleg, Michaelis- Menten | 86 |
| Anexo B. Análisis de imagen para determinar radio usando mediante image J | 87 |
| Anexo C. Análisis estadístico de las propiedades reológicas del almidón obtenidas mediante molienda húmeda | 88 |
| Anexo D. Análisis reológico del almidón obtenidas mediante molienda húmeda por medio de curvas de empastamiento | 90 |
| Anexo E. Análisis estructural del almidón de amaranto obtenida mediante molienda húmeda por medio de espectroscopía FTIR por KBR | 98 |
| Anexo F. Análisis térmico del almidón de amaranto obtenida mediante molienda húmeda por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) | 106 |
| Anexo G. Registro fotográfico | 116 |

RESUMEN

El amaranto (*Amaranthus cruentus*), se considera como un grano de alto potencial como alimento funcional, debido a su valor biológico, contenido de almidón (entre 42% y 68 %) y proteína (14% a 18%), ácidos grasos insaturados, mono y polinsaturados, y aminoácidos esenciales (lisina), características que han atraído el interés industrial y científico.

Esta investigación incluyó la hidratación, extracción y caracterización reológica, térmica y estructural del almidón de amaranto. Se estableció el efecto de la temperatura sobre los parámetros de hidratación del grano, los cuales fueron evaluados usando los modelos de Peleg, Michaelis–Menten y Fick, con el fin de determinar las constantes de velocidad y capacidad de hidratación, humedad de saturación y coeficiente de difusividad. Los modelos fueron apropiados ($R^2 > 0.96$), indicando un ajuste adecuado para describir el proceso de hidratación. Por medio del modelo de Peleg se obtuvieron los valores de la constante K_1 de 1.373 min^{-1} , 1.264 min^{-1} y 0.9839 min^{-1} para las temperaturas 24°C , 37°C y 51°C , respectivamente. Finalmente, el coeficiente de difusión de Fick es afectado favorablemente al incrementar su temperatura y a su vez disminuye con el aumento del tiempo de hidratación. La temperatura de operación más apropiada para este trabajo fue de 51°C , en la cual se obtienen diferencias significativas para los parámetros de hidratación analizados.

Por otra parte, se evaluó el efecto de las condiciones de maceración (temperatura, concentración de hidróxido de sodio y lauril sulfato de sodio) sobre el rendimiento de almidón puro extraído. Se utilizó un diseño Box-Benhen, involucrando tres factores con tres niveles: temperatura (24, 37 y 51°C), concentración de NaOH (0.2, 1.6, 3%) y concentración de lauril sulfato de sodio (0.1, 0.5 y 0.9%), por medio del cual se obtuvieron superficies de repuesta. El análisis del modelo de regresión de superficies, mostró que hay un efecto de interacción entre la temperatura y la concentración de NaOH, de manera que cuando estos disminuyen, aumenta la extracción de almidón, debido a que hay menor pérdida de sólidos solubles en aguas de proceso. Caso contrario sucede con el efecto de interacción entre la temperatura y LDS; mediante la superficie de respuesta, el rendimiento máximo de almidón (67.6 %) se obtiene bajo las siguientes condiciones operativas: 24°C , 0.2% NaOH, 0.89% LDS.

Las pruebas reológicas realizadas a los almidones, mostraron cambios importantes en el perfil de viscosidad; el efecto de la temperatura de maceración influyó directamente en el pico de viscosidad, breakdown y setback. Es decir, la temperatura a la cual se lleva a cabo la maceración permite obtener almidones con diferentes comportamientos en la viscosidad. Se comprobó por medio de la calorimetría diferencial de barrido que las condiciones de maceración afectan la entalpía de gelatinización, encontrando que tanto la temperatura como la concentración de tensoactivo, tienen un efecto cuadrático en la entalpía. Los cambios en los perfiles de viscosidad, así como, en las propiedades térmicas, fueron explicados a cambios estructurales en los enlaces C-O (estiramiento) C-O-H dentro de los gránulos de almidón, estos cambios fueron estudiados mediante la espectroscopia de infrarrojo (FT IR).

Este trabajo establece una base científica para determinar las condiciones óptimas de extracción y la forma como afectan el potencial uso agroindustrial del almidón de amaranto.

Palabras clave: Amaranto, Maceración, FTIR, Almidón.

ABSTRACT

Amaranth (*Amaranthus cruentus*) is a grain of great potential as a functional food, due to its biological value, its starch content varies between 42% and 68%, its protein content ranges from 14% to 18%, it has large amount of unsaturated, semi-saturated and polyunsaturated fatty acids, essential amino acids in particular lysine. In recent years, these characteristics have attracted industrial and scientific interest.

This research work dealt with hydration, extraction and rheological, thermal and structural characterization of amaranth starch. In the first part, the effect of the temperature on the parameters of hydration of the grain was evaluated, which were evaluated using the models of Peleg, Michaelis-Menten and Fick in order to determine the constants of speed and capacity of hydration, humidity of saturation and diffusivity coefficient. The models adjusted satisfactorily ($R^2 > 0.96$) indicating an adequate fit to describe the hydration process. By means of the Peleg model, the values of the K1 constant (1,373 min⁻¹, 1,264 min⁻¹ and 0.9839 min⁻¹) were obtained for the temperatures (24 °C, 37 °C and 51 °C), respectively. Finally, the diffusion coefficient of Fick is favorably affected by increasing its temperature and in turn decreases with the increase in hydration time. The most appropriate operating temperature for this work was 51°C, in which significant differences were obtained in the different hydration parameters analyzed.

On the other hand, the effect of the maceration conditions (temperature, concentration of sodium hydroxide and sodium lauryl sulfate) on the yield of pure starch extracted was evaluated. A Box-Benken design was used, involving 3 factors with 3 levels: temperature (24, 37 and 51 °C), concentration of NaOH (0.2, 1.6, 3%) and concentration of sodium lauryl sulfate (0.1, 0.5 and 0.9%) by means of which, surfaces of answers were obtained. The analysis of the surface regression model showed that there is an interaction effect between the temperature and NaOH, when the temperature and the concentration of NaOH decrease, increases the extraction of starch; This is because there is less loss of soluble solids in process water. Otherwise it happens with the effect of interaction between temperature and LDS. Through the response surface the maximum yield of starch (67.6%) is obtained under the following operating conditions 24 °C, 0.2% NaOH, 0.89% LDS.

The rheological tests carried out on the different starches showed important changes in the viscosity profile, the effect of the maceration temperature directly influenced the viscosity peak, break down and set back; in other words, the temperature at which the maceration takes place allows to obtain starches with different behaviors in the viscosity. It was verified by means of the differential scanning calorimetry that the maceration conditions affect the enthalpy of gelatinization, it was found that the temperature as the concentration of surfactant have a quadratic effect in the enthalpy, this means that there is an optimal point of temperature and LDS in which a starch with low enthalpy of gelatinization is obtained, this is important in the industry, since, at lower enthalpy, lower energy expenditure in the process. The changes in the viscosity profiles, as well as in the thermal properties, were explained to structural changes in the C-O (stretch) C-O-H bonds within the starch granules, these changes were studied by infrared spectroscopy (FT IR).

This work serves as a scientific basis to determine the optimal extraction conditions and how these conditions affect the potential agro-industrial use of amaranth starch.

Keywords: Amaranto, Maceration, FTIR, Starch.

INTRODUCCIÓN

El nombre del amaranto (*Amaranthus spp.*) se deriva del griego y significa “inmortal” e “inmarchitable”. Es una planta que pertenece a la familia *Amaranthaceae*, dicotiledónea y presenta una florescencia tipo panoja, es decir, formada por racimos laterales; reúne cerca de 60 géneros y 800 especies; tuvo gran importancia en la alimentación de pueblos de América precolombina, extendiéndose hacia los Andes, México y otras partes del mundo. Las muestras arqueológicas de este grano datan del año 4000 a.C. en Puebla, México, en donde el amaranto era consumido como vegetal y cereal, según los registros históricos.

Este falso cereal es considerado un alimento de alto valor biológico, del cual se consumen hojas y semillas. Las especies más cultivadas son *Amaranthus cruentus*, *Amaranthus caudatus* y *Amaranthus hypochondriacus*. Su excepcional valor nutritivo se deriva del contenido de aminoácidos esenciales, que oscila entre un 14% a un 18%, en particular de lisina. Además, actúa como complemento proteico de cereales tales como maíz, sorgo y arroz, entre otros. Por otra parte, contiene entre 5-8 % de aceite con ácidos grasos saturados, monoinsaturados y poliinsaturados y se considera como una fuente de escueleno, almidón, minerales y vitaminas.

Los primeros estudios realizados a este grano datan de hace 30 años en Estados Unidos, obteniendo información de propiedades nutricionales y características del cultivo (Zanaro, 2012). En los últimos años se han incrementado las investigaciones sobre el uso de sus componentes, debido a que posee bajo contenido de amilosa, tamaño de gránulo menor a 3 micras, contenido y calidad proteica (Lorenz, 1981), además de ausencia de gluten, por tanto podría ser utilizado para alimentos de pacientes celíacos, ingrediente para formulaciones infantiles o personas con tendencia a alergias.

1. MARCO REFERENCIAL

1.1 LOCALIZACIÓN

El proyecto se desarrolló en los laboratorios de Semillas, Biotecnología, Plantas Piloto y Reología y empaques, adscritos a la facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad del Cauca, en Popayán, situada a una altitud media de 1760 msnm, temperatura media de 19°C y humedad media de 77.75% (Alcaldía de Popayán, 2018).

1.2 MARCO TEÓRICO

1.2.1 Materia prima. *Amaranthus cruentus* fue el grano utilizado en el proceso de obtención de fracción amilácea (almidón) y fracción proteica (proteína- otros compuestos) que serán usados para posteriores análisis. La importancia de su alto contenido de proteína (14 al 18%) radica en la calidad dada por su balance de aminoácidos esenciales, puesto que tiene un alto porcentaje de lisina. Según la FAO y la OMS, el amaranto posee 75 del valor proteico ideal que corresponde a 100, con una digestibilidad del 93%. Por otra parte, este grano no posee gluten, es decir este es buena opción para personas que presentan celiaquía.

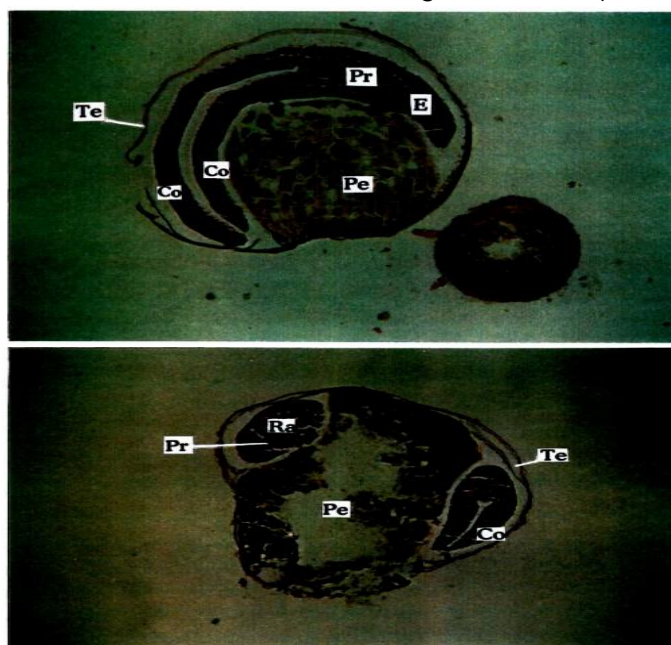
Figura 1. Granos de amaranto



1.2.1.1 Composición y estructura del amaranto. Los granos de amaranto son muy pequeños, miden entre 0,9 y 2 mm de diámetro, son lisos, brillantes, ligeramente aplanados y de color blanco amarillento, dorado, rojo, rosado, púrpura y/o negro (Condés, 2012). Contienen lisina, aminoácido que contribuye al crecimiento, formación de enzimas, anticuerpos, obtención de energía y síntesis de proteínas y su aporte se encuentra entre el 14 % y 18 % (Condés, 2012). Esta semilla es fuente de folato, esencial en la formación de los glóbulos rojos y material genético y es importante para la fertilidad; además contribuye a la reducción y regulación de la hipertensión, arritmias cardíacas e índice glucémico (Instituto Nacional de Desarrollo Social de México, 2014).

La morfología de la semilla del *Amaranthus cruentus* fue descrita por Irving y col (1981). En los cortes longitudinales del grano se observa el embrión campilótropo, el cual rodea la perisperma en forma anular como se muestra en la figura 2 (Resio, 1999). El perispermo es un tejido de depósito, constituido por células parenquimatosas poliédricas que alberga los depósitos de almidón. El tejido meristemático o procambium (pericarpio) cumple la función de protección de la semilla y está asociado con la perisperma; el embrión está unido a las células mediante una pared gruesa de endospermo y parte del endospermo está unido al pericarpio y al embrión de forma anular (Resio, 1999).

Figura 2. Corte de una semilla de amaranto. a. Longitudinal 400x); b. Trasversal



Tinción hematoxilina-eósica, 400x

co: cotiledones, Pe: perisperma almidonoso, Pr: procambium, Te: tegumento, Ra: raíz.

Fuente: Calzetta, 1999.

1.2.1.2 Proteínas del amaranto. El contenido proteico del grano depende esencialmente de la especie; estudios señalan que la especie *A. hypochondriacus* tiene un contenido de proteína del 18 %, sin embargo, *A. cruentus* tiene un contenido proteico varía entre el 13 – 18 % (Irving y col., 1981; Bressani, 1989). Los aminoácidos presentes en el grano son triptófano, treonina, metionina y aminoácidos esenciales como la lisina (0,34 g Lys /g N), lo que configura una alta eficiencia proteica al no ser el aminoácido limitante, como ocurre en la mayoría de alimentos (Roa, 2015). Otras proteínas que constituyen al grano son las globulinas, glutelinas y albúminas, que son fuentes de reserva del grano (Petras y col, 2013).

1.2.1.3 Lípidos del amaranto. La fracción lipídica, encontrada generalmente en el germen, aporta entre el 5 y el 8%; sin embargo, algunas variedades reportan hasta un 19,3% (*A. tenuifolius*) (Ventureira, 2010; Ariza y col, 2016). Entre los ácidos grasos que se

encuentran en su estructura, están el ácido linoleico (70%), oleico y palmítico, esteárico (20 %) y ácido linoleico (Petras, 2009). El aporte lipídico de este grano se encuentra entre 5 y 8% de grasas insaturadas, entre ellas el escualeno (Petras, 2013).

1.2.1.4 Fibra dietaria y otros micronutrientes. La fibra presente en el grano varía entre el 9 y el 15%; sin embargo, la estructura de esta es más blanda (Ventureira, 2010). El grano contiene altas concentraciones de micronutrientes como Potasio, Zinc, Calcio, Hierro, Fósforo y vitaminas del complejo B, A, C y D (Ventureira, 2010), lo que lo hace un alimento completo y con bajos factores que afecten la nutrición humana (Roa, 2015).

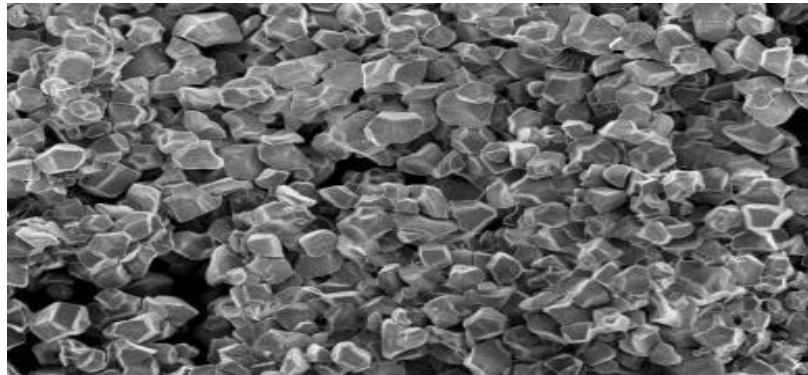
1.2.1.5 Almidón de amaranto. El almidón es un polisacárido que constituye una fuente de energía de reserva. El almidón tiene un alto nivel nutricional y tecnológico (Tovar, Tomas, 2008); es una mezcla de dos polisacáridos, amilosa y amilopectina, y contiene pequeñas cantidades de lípidos, fosfatos y proteínas. En los gránulos de almidón, la amilosa y la amilopectina están densamente empaquetados en estructuras semi-cristalinas con bandas inter e intra-moleculares.

La fracción amilácea constituida por amilosa y amilopectina, constituye entre el 48- 62 % de grano de amaranto (Uriyapongson y Rayas,1994). En el género de *Amaranthus* se han encontrado tres tipos de almidones basado en el contenido de amilosa: normal (19.4 - 27.8 % de amilosa) waxy o glutinoso (0 a 1 % de amilosa) y no waxy o no-glutinoso (6.6 - 12.6 % de amilosa) (Naoyoshi y col., 1999). En cuanto a los hidratos de carbono en las semillas de amaranto, se puede afirmar que la fracción abundante en su estructura es el almidón, que está constituido principalmente por amilo pectina, ya que solo contiene entre 3 y 8 % de amilosa, dependiendo de los diferentes genotipos (Choi y col., 2004). Los gránulos de almidón son muy pequeños, con diámetros que varían entre 0,5 y 2 μm y posee una digestibilidad entre 2,4 y 5 veces mayor al almidón de maíz, debido al tamaño (Marcone. Massimo F, 2001). Cabe aclarar que el grado de amilosa en la estructura depende del grado de madurez de la semilla (Konishi y col, 2006; Medina y col., 2008).

En cuanto a la gelatinización del almidón, el calentamiento en medio acuoso es un conocido fenómeno debido a la pérdida de su semicristalinidad y la hinchazón de los gránulos (Avanza, Puppo y Añon, 2004). Esto depende del contenido de amilopectina, puesto que permite obtener soluciones claras y altamente viscosas, mientras que la amilosa tiende a retrogradación. Este comportamiento se debe a las fuertes uniones intermoleculares en las áreas cristalinas de los gránulos, que resisten a la disolución en agua (Evans y Haisman, 1982). Los cambios se aprecian cuando las temperaturas alcanzan 60 a 70°C, momento en que los gránulos se hinchan aumentando el volumen debido a una absorción de agua por los grupos polares hidroxilos, generando nuevos enlaces que envuelven moléculas de agua (Stone, Lorenz y Fort, 1984). La temperatura de gelatinización (tg) es el punto en el cual los gránulos de almidón pierden su cruz de polarización; sin embargo, no todos los gránulos lo hacen de forma simultánea (Stone, Lorenz y Fort, 1984). La tg depende de factores como el tamaño del gránulo, la variedad de almidón, contenido de amilosa y amilopectina, pH, cantidad de agua y contenido de sales (Konishi y col., 2006).

La retrogradación es el proceso de transformación que ocurre cuando el almidón gelatiniza; las moléculas de almidón gelatinizadas se aglomeran progresivamente mediante enlaces de hidrógeno, incrementándose la cristalinidad dentro del gel; resultando una estructura ordenada dentro del mismo (Baker y Rayas, 1998).

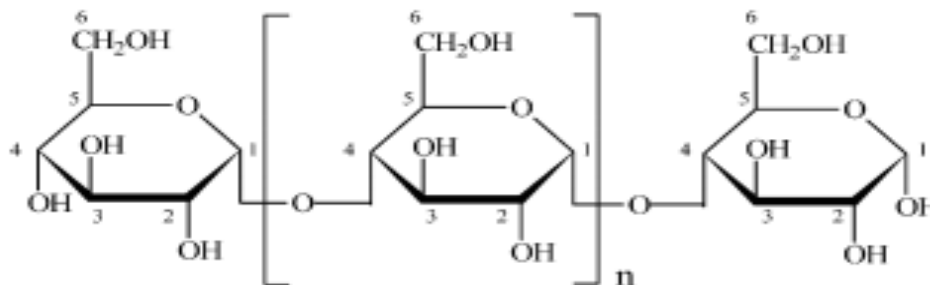
Figura 3. Gránulo de almidón del amaranto



Fuente: Roa, 2015.

La **amilosa** es un polímero lineal, que consta de moléculas de glucosa unidas por enlaces glucosídicos α -D (1 \rightarrow 4) (Figura 4); el número de unidades varía entre los tipos de almidones, pero generalmente se encuentran entre 200 y 2500 unidades de glucosa por molécula de amilosa y tiene forma de espiral.

Figura 4. Estructura de la amilosa



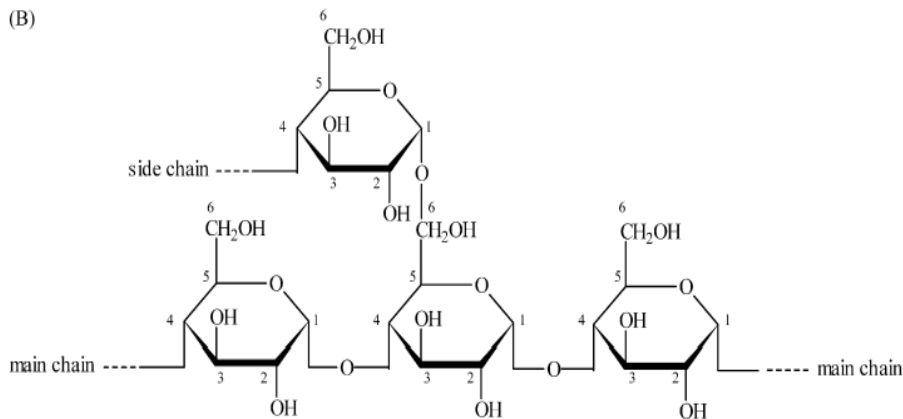
Fuente: Herrero *et al*, 2004.

Dentro de la estructura se encuentran los grupos hidroxilo, que le otorgan propiedades hidrófilas al polímero; por otra parte, debido a su linealidad, los polímeros de amilosa tienden a agruparse de forma paralela formando puentes de hidrógeno entre los hidroxilos de los polímeros adyacentes, limitando la solubilidad del agua (Guevara *et al.*, 2016; Acosta y Blanco, 2013; Meneses *et al.*, 2007).

La **amilopectina** es un polímero ramificado formado por cadenas lineales, constituidas alrededor de 100 000 moléculas de glucosa unidas por enlaces α -D(1 \rightarrow 4) y se encuentran

unidas a la cadena central por enlaces α -D (1 \rightarrow 6) cada 15 – 25 unidades lineales de glucosa (Peñaranda *et al.*, 2008). Usualmente presentan una granulometría entre 2 y 100 micras, dependiendo del vegetal (Acosta y Blanco, 2013; Meneses *et al.*, 2007).

Figura 5. Estructura de la amilopectina



Fuente: Herrero *et al.*, 2004.

1.2.1.6 Cristalinidad de almidón. La cristalinidad en moléculas consiste en su capacidad de ordenarse espacialmente, minimizando la energía libre del sistema mediante estructuras cristalinas. Estas estructuras se forman por flexiones de cadenas y se ordenan en varios niveles. Algunos materiales se cristalizan de forma más uniforme debido al tamaño de sus moléculas donde la fase amorfa tiene una participación alta la cual promueve la formación de estructuras con alta transparencia modificando propiedades físicas como el punto de fusión (Alemán y Muñoz, 2003).

Estudios realizados en cuanto a calores de sorción, permitieron referenciar el grado de cristalinidad del almidón de amaranto con respecto al trigo; tienen similitudes en cuanto a su aspecto estructural, sin embargo cabe resaltar que la cristalinidad está asociada a el contenido de amilopectina presente en la estructura analizada (Resio, 1999).

Martinez y col. (2007), reportaron la disminución de la cristalinidad del almidón de jícama y yuca, después del tratamiento con el molino de alta energía; observaron que un incremento en el contenido de húmedo durante el proceso de molienda, produce una pérdida mayor de cristalinidad (García, 2011). La reducción de esta propiedad se debe al grado de fragmentación y al daño mecánico de la molienda, la hidrólisis ácida y el incremento de la temperatura de la conducción (Acosta, 2013; Blanco, 2013).

1.2.1.7 Gelatinización de almidón. La gelatinización o hidratación del almidón, es un proceso que ocurre debido a sus propiedades hidrofílicas; la presencia de grupos hidroxilos en los polímeros de glucosa, atraen moléculas de agua y forman puentes de hidrógeno entre ellas. Las temperaturas de gelatinización se encuentran en un rango de

60 a 85°C, dependiendo de varios factores entre los que se incluye la fuente del almidón, las cantidades relativas de amilosa y amilopectina, y la cantidad de humedad disponible para la hidratación (Tester, 2004). Durante la gelatinización, las moléculas de almidón se separan mientras los granos absorben agua. A medida que absorbe agua, la viscosidad de la lechada de almidón se incrementa, hasta un punto donde el estado granular del almidón se pierde. Esto ocurre porque los granos de almidón se dispersan hasta formar una masa amorfa y junto con el agua termina formando un gel, en un proceso irreversible. La importancia del grado de gelatinización, radica en que produce cambios en sus propiedades reológicas, las cuales son determinantes desde el punto de vista del proceso y funcionalidad del almidón y dan las características del producto final (Avali, 2003).

Cada almidón tiene un diferente grado de cristalización y por lo tanto se hincha y gelatiniza en distintas condiciones de temperatura. Una mayor temperatura de gelatinización en almidones nativos, refleja una mayor estabilidad interna del gránulo, normalmente asociada a una mayor presencia de zonas semicristalinas (amilosa) y a un menor contenido de amilopectina (Acosta, Blanco y Santander, 2013).

1.2.1.8 Cinética de hidratación. La hidratación de materiales es de suma importancia para el control de un proceso; los fenómenos de transferencia de calor o masa permiten modificar la estructura físico- química del grano por molienda húmeda; sin embargo, es necesario utilizar modelos que permitan explicar el comportamiento de los fenómenos de transferencia de masa o calor (Bello, 2009; Fernández y col., 2007).

Modelo de Peleg. El modelo de Peleg (1988) es una propuesta matemática simple, donde se modelan los fenómenos de absorción de agua de gran cantidad de materiales, como cereales y granos; este modelo (ecuación 1), se utilizó para corroborar la efectividad de la predicción de tiempos de hidratación de semillas de amaranto (Peleg, 1988).

$$M_t = M_o + \frac{t}{K_1 + K_2 t} \quad (\text{Ec. 1})$$

M_t : masa de tiempo t

M_o : masa inicial

t : tiempo de rehidratación

K_1 : constante de rata de Peleg (%⁻¹)

K_2 : constante de capacidad de Peleg (%⁻¹)

Modelo de Fick. Para el cálculo del coeficiente efectivo de difusión, se asume que el mecanismo controlante durante la absorción de agua en la humectación, es el de difusión líquido-sólido. Este fenómeno de transferencia puede representarse matemáticamente por la ecuación diferencial, que describe el proceso de movimiento de la humedad en el interior del grano, expresado por la segunda ley de Fick (ecuación 2), en el que se considero la semilla con una geometría esférica (Crank, 1975).

$$\frac{\partial H}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial H}{\partial r} \right) \quad (\text{Ec. 2})$$

Para resolver la expresión anterior se han supuesto las siguientes condiciones:

H (t = 0) = H₀ Condición inicial
H (t=∞) = H_e Condición de equilibrio.

Además, se consideró que:

La temperatura en todo el grano es uniforme y se alcanza en el tiempo igual a cero, debido al tamaño pequeño de la semilla.
La composición del grano es homogénea en relación a la difusividad.
A tiempo cero la superficie de la semilla está en equilibrio con el ambiente.
La transferencia de masa es unidireccional.
El radio del grano es un promedio de los radios de las semillas maceradas en las distintas condiciones.

La solución analítica de la segunda ley de Fick, considerando difusión en esferas de radio r, tiene la siguiente expresión (Crank, 1975) (ecuación 3).

$$\left(\frac{\bar{H}_t - H_e}{H_0 - H_e} \right) = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-n^2 \pi^2 \left(\frac{D_{ef} t}{r_p^2} \right) \right] \quad (\text{Ec. 3})$$

En las expresiones anteriores:

D_{ef}: coeficiente efectivo de difusión, m²/s.
H_t: humedad en función del tiempo, en base seca.
H₀: humedad inicial, en base seca.
H_e: humedad en el equilibrio, en base seca.
r_p: radio de partícula, m.
t: tiempo

Por otra parte, para determinar la energía de activación para las curvas de hidratación se utiliza la ecuación de Arrhenius:

$$D_e = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Ec. 3'})$$

Do: constante
Ea: Energía de activación (J/mol)
R: constante universal de los gases (8.314 J/mol °K)
T: temperatura absoluta en grados kelvin.

Modelo de Michael Menten. Se utilizó la ecuación 4 propuesta por Michaelis-Menten en 1913, que describe el consumo del sustrato por una enzima. La teoría propone que la enzima E se combina en primer lugar con el sustrato S para formar el complejo enzima-sustrato ES; a continuación, en una segunda etapa se forma una enzima libre y producto P. Se supone que estas reacciones son reversibles. Posteriormente Briggs-Haldane desarrollaron la teoría que es fundamental para el análisis cuantitativo de todos los aspectos de la cinética de las enzimas (Fernández, 2007).

$$V_0 = \frac{V_{\max} \cdot [S]}{K_M + [S]} \quad (\text{Ec. 4})$$

Dónde:

[S] es la concentración de sustrato

V_0 es la velocidad con que la enzima consume al sustrato para cualquier [S]

K_M es la constante de Michaelis-Menten y es la velocidad máxima la cual se tiene a alta concentración de sustrato.

Otros autores utilizan este modelo para determinar velocidad de hidratación en granos como el maíz, modificando los parámetros de la ecuación 4 de S por t, donde t es el tiempo de hidratación, V_{\max} por A y K_M por B (A tiene unidades de porcentaje de hidratación y B, de tiempo). Se propone la siguiente ecuación empírica de Michaelis-Menten, para predecir la hidratación en función del tiempo de humectación, transformada para los propósitos de esta investigación:

$$h(t) = \left[\frac{m_t - m_0}{m_0} \right] * 100 - \frac{A * t}{B + t} \quad (\text{Ec. 4'})$$

Donde:

h(t): porcentaje de hidratación del grano de amaranto a un tiempo t

m_t : masa del grano hidratado a un tiempo t

m_0 : masa de grano de maíz nativo

t: es el tiempo de hidratación

A y B constantes

Las condiciones iniciales (4) que debe cumplir la ecuación (5) son:

$$h(t) = \begin{cases} 0 & \leftrightarrow t \rightarrow 0 \\ h_{sat} & \leftrightarrow t \rightarrow \infty \end{cases} \quad (\text{Ec. 5})$$

Estas condiciones de frontera se determinaron con base a la observación experimental, donde $h(t) = 0$ significa que sólo se encuentra presente en el grano la humedad endógena, es decir el grano no ha empezado a hidratarse; $h(t) = h_{sat}$ es la humedad que tendría el grano de amaranto si se hidratara por un tiempo infinito, h_{sat} es la humedad de saturación (o humedad de equilibrio como la llama Peleg (1988) donde el grano no tiene cambios significativos en la hidratación a medida que el tiempo transcurre (Fernández, 2007). Evaluando las condiciones iniciales (5) en (4) se obtiene lo siguiente:

$$\lim_{t \rightarrow 0} h(t) = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{A * t}{B + t} = 0 \quad (\text{Ec. 6})$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} h(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{A * t}{B + t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\frac{A * t}{t}}{\frac{B + t}{t}} = A = h_{sat} \quad (\text{Ec. 7})$$

Entonces (4) toma la siguiente forma:

$$h(t) = \frac{h_{sat} * t}{B + t} \quad (\text{Ec. 4''})$$

Haciendo un análisis del parámetro B (tiene unidades de tiempo), cuando $B \rightarrow 0$ y a $B \rightarrow \infty$ de la ecuación 4'':

$$\lim_{B \rightarrow 0} h(t) = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{h_{sat} * t}{B + t} = h_{sat} \quad (\text{Ec. 8})$$

$$\lim_{B \rightarrow \infty} h(t) = \lim_{B \rightarrow \infty} \frac{h_{sat} * t}{B + t} = 0 \quad (\text{Ec. 9})$$

$$\lim_{t \rightarrow B} h(t) = \lim_{t \rightarrow B} \frac{h_{sat} * t}{B + t} = \frac{h_{sat}}{2} \quad (\text{Ec. 10})$$

El parámetro B se asimila como un tiempo de retardo en la hidratación de las muestras, que influirá en alcanzar el punto de saturación (h_{sat}). Cuando $B \rightarrow 0$ nos aproximamos rápidamente a h_{sat} y mientras $B \rightarrow \infty$ la muestra no se hidrataría.

La velocidad de hidratación de granos de amaranto, se obtuvo derivando la ecuación 4'':

$$V = \frac{dh}{dt} = \frac{h_{sat} * t}{(B + t)^2} \quad (\text{Ec. 11})$$

Condiciones de equilibrio que debe cumplir son:

$$V = \frac{dh}{dt} = \begin{cases} V_{max} \leftrightarrow t \rightarrow 0 \\ 0 \leftrightarrow t \rightarrow \infty \end{cases} \quad (\text{Ec. 12})$$

La velocidad es máxima cuando $t \rightarrow 0$, debido a que se tiene mayor capacidad de absorción de moléculas de agua en los espacios disponibles en el interior del grano; cuando $t \rightarrow \infty$ los espacios receptores de las moléculas de agua tienden a disminuir y como consecuencia la velocidad tiende a cero. Sustituyendo las condiciones de iniciales (12) en (11):

$$\lim_{t \rightarrow 0} V = \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{h_{sat} * B}{(B + t)^2} \right) = \frac{h_{sat} * B}{B^2} = \frac{h_{sat}}{B} = V_{max} \quad (\text{Ec. 13})$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} V = \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{h_{sat} * B}{(B + t)^2} \right) = 0 \quad (\text{Ec. 14})$$

Se encontró que la velocidad es máxima cuando $t \rightarrow 0$ y su valor es $V_{max} = h_{sat}/B$. Además, con las ecuaciones (4') y (11) se puede predecir la hidratación y velocidad de hidratación de las muestras de maíz apropiadamente para todo tiempo. El comportamiento de la velocidad de hidratación es asintótico cuando $t \rightarrow \infty$ y su valor tiende a cero, debido a que ya no se existe vacancias en el interior del grano donde se pueda incorporar las moléculas de agua (Fernández, 2007).

1.2.2 Operaciones

1.2.2.1 Molienda. Es una operación que puede realizarse en materiales secos o a suspensiones de sólidos en líquido (agua), el cual sería el caso de la molienda Húmeda. Es habitual que la molienda seca esté relacionada básicamente con la reducción de tamaño y que sea húmeda en la separación de compuesto por concentración o lixiviación de los mismos (McCabe *et al.*, 1998)

La **molienda seca** es una operación unitaria que implica solo una transformación física de la materia sin alterar su naturaleza; es de suma importancia en diversos procesos

industriales, debido a que está relacionada de forma indirecta con la geometría o áreas, que afectan fenómenos de transferencia de masa y calor (Garcés et al., 2017). La reducción de tamaño en granos o sólidos implica unidades de masa más pequeñas, a partir de masa más grandes de la misma materia; para cumplir con este objetivo, es necesario someterlas a estrés mediante la aplicación de fuerzas como compresión, impacto y cizallamiento. Este tipo de fuerza depende básicamente del molino usado (Brennan, 2006; Roa, 2015; Bartosik, 2013).

Entre los molinos de alto impacto encontramos el de martillos, en el cual el rotor gira a alta velocidad en una cámara cilíndrica, resultando la coalición entre partículas, paredes y martillos. Cabe resaltar que la cara delantera de los martillos puede ser afilada o contundente (Berk, 2009). Al someter el grano de cereal a esta operación, se desprenden partes estructurales o tejidos como el pericarpio, germen, aureola y endospermo. Estos tejidos pueden afectarse en cuanto a su composición, valor biológico e incluso usos finales. Además, permite eliminar capas y partes indeseables de los mismos, mejorando apariencia, textura, digestibilidad, etc. (Wang *et al.*, 1997).

Durante la operación se pueden remover nutrientes como proteínas, vitaminas, minerales, entre otros, los cuales se concentran en las capas externas de los granos (Awika *et al.*, 2005). En granos y cereales, la molienda tiene como objeto obtener productos intermedios para su posterior uso en la fabricación de alimentos (Zanaro, 2012).

La **molienda húmeda** es un proceso tecnológico que involucra funciones químicas, bioquímicas y mecánicas, que permiten la separación de sus principales componentes en su forma más pura (Roa, 2015; Haros, 1999). El proceso comienza con la maceración del grano con el fin de ablandarlo e hidratarlo en soluciones ácidas o alcalinas, hasta alcanzar un contenido de humedad superior al 40%, con el fin de extraer compuestos de interés. Los granos húmedos son sometidos a diversas etapas de molienda, separación por densidad, decantación, filtrado y secado. Los granos de amaranto y quinua, tienen un potencial para la separación de compuestos mediante molienda húmeda, debido a que se puede extraer compuestos como almidón, germen, proteína, fibra y ácidos grasos, los cuales se pueden tener múltiples aplicaciones en el sector industrial (Haros, 1999).

Para que la molienda húmeda se lleve a cabo, es necesario que los granos tengan un contenido de humedad y tiempo de hidratación adecuados; por lo tanto, es necesario conocer la capacidad de absorción de la solución en función del tiempo y la temperatura. Autores reportan fenómenos ocurridos en la absorción de agua y soluciones en granos, por ejemplo, el estudio de cinéticas de absorción de agua, SO₂, ácido láctico y otras soluciones en granos a maíz, amaranto, linaza, soya (Khazaei & Mohammadi, 2009; Lopes, Ramos & TelisRomero, 2006; Omoto *et al.*, 2009; Resende & Corrêa, 2007; Resio, Aguerre & Suarez, 2006; Sopade & Obekpa, 1990; Resio, 2006; Tolaba y Suarez, 2006).

A nivel industrial, este proceso es usado para la extracción de principales componentes de maíz empleando grandes cantidades de agua, a diferencia de la molienda seca (Haros,

1999). Sin embargo, la molienda húmeda en granos de amaranto ha sido desarrollada a escala piloto; sin embargo, no se ha industrializado (Roa, 2015; Balmaceda, 2015).

Molienda húmeda alcalina: es un proceso que involucra soluciones álcali o base como el hidróxido de sodio o de potasio, con el fin de favorecer la lixiviación o extracción compuestos. Este proceso tiene ventajas, en cuanto se refiere a que permite obtener soluciones más puras, usando reactivos en bajas concentraciones. Cabe resaltar que la velocidad de disolución está influenciada principalmente por las condiciones del medio, temperatura y parámetros en general.

Roa *et al.* (2014) utilizaron una solución alcalina de hidróxido de sodio con el fin de obtener almidón nativo de amaranto, la cual fue asistida por un molino planetario que favorece la disgregación del matriz almidón – proteína. Sin embargo, en este momento se han desarrollado pocos trabajos sobre el grano de amaranto (Roa *et al.*, 2014; Roa, 2015). Otros estudios han combinado este método con hidrólisis de proteasas (Villareal, Ribotta e Ituriaga, 2013).

En la **molienda húmeda ácida**, el efecto de la temperatura y concentración de agentes químicos ácidos ha sido estudiado en unos pocos trabajos, con diferentes propósitos (Roa *et al.*, 2014).

Roa *et al.* (2017), buscaron evaluar la fracción proteica a partir de una molienda húmeda y la separación del almidón en medio ácido, investigando el efecto de la temperatura y la concentración de dióxido de azufre (SO₂) durante la etapa de maceración en las características termo – visco elásticas de los granos, obteniendo como resultado mayor firmeza en geles asociados a la sinergia de temperatura - concentración de ácido (Roa *et al.*, 2017).

La **molienda húmeda enzimática** es un proceso derivado de la molienda húmeda convencional para la recuperación y purificación de almidón y subproductos, que utiliza proteasas para eliminar la necesidad de sulfitos y disminuir el tiempo de remojo (steeping time). Por otra parte, cabe resaltar que para obtener un buen rendimiento, es necesario controlar condiciones de pH y temperatura, para que las enzimas actúen de forma adecuada al separar compuestos. A continuación, se presentan algunas enzimas utilizadas en hidrólisis de almidón (Sepúlveda, 2016).

Tabla 1. Enzimas utilizadas en la hidrólisis enzimática del almidón

| Enzima | Descripción |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| α-amilasa | Endoenzima que hidroliza los enlaces α-1,4 en diferentes puntos internos del polímero, generando como producto dextrinas y, en menor proporción, oligosacáridos como malto triosas, maltosas y glucosa. |
| β-amilasa | Exoenzima que hidroliza los enlaces α-1,4 que se encuentran en los extremos no reductores del polímero, liberando en cada corte una molécula de maltosa |

Tabla 1. (Continuación)

| Enzima | Descripción |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| β -amilasa | (dímero de glucosas). De acuerdo a este mecanismo, los productos de esta enzima son maltosa y dextrinas. |
| Pululanasa | Enzima desramificante, es decir, actúa sobre los enlaces α -1,6 del polímero. |
| Glucoamilasa | Exoenzima que hidroliza tanto enlaces α -1,4 como α -1,6, teniendo mayor afinidad por el primero. De este modo, libera moléculas de glucosa a partir de los extremos no reductores del polímero. |
| Glucosa Isomerasa | Enzima capaz de producir fructosa a partir de jarabes de glucosa |

Fuente: Sepúlveda, 2016.

1.2.2.2 Reducción de tamaño. Se aplica a las partículas de sólidos, con el fin de cortar o romper en piezas más pequeñas el material. En los procesos industriales la reducción de tamaño de sólidos se lleva a cabo por distintos métodos y con fines diferentes como la optimización de procesos. La reducción de partículas aumenta también la reactividad de los sólidos, permite la separación por métodos mecánicos de ingredientes no deseados, la extracción de compuestos de interés facilitando su tratamiento (McCabe *et al.*, 1991).

El objetivo de la trituración y molienda es producir pequeñas partículas a partir de otras más grandes, aplicando fuerzas como compresión, impacto, frotación, rozamiento y corte, mejorando la eficiencia de operaciones que se basan en la aplicación de energía, debido a que ésta reduce gracias a la superficie creada por esta operación (McCabe *et al.*, 1991). Durante este ensayo, el objetivo fue optimizar el proceso de extracción de compuestos de interés como el almidón, permitiendo facilitar su remoción.

1.2.2.3 Proceso de separación. El tamaño y la distribución de las partículas en los procesos de molienda, es fundamental para determinar las propiedades de las fracciones obtenidas y realizar su posterior caracterización. El tamizado es un método de separación de partículas, que consiste en la utilización de una serie de tamices de malla de acero mediante vibración de los mismos o de forma manual; de esta manera son separadas la fracción rica en proteína y la lechada rica en almidón y sólidos solubles. En este ejercicio, los pesos de las fracciones obtenidas se expresaron como porcentajes retenidos en cada malla con respecto a la muestra total de los granos de amaranto (McCabe *et al.*, 1991).

1.2.2.4 Centrifugación. Es un método que permite separar sólidos de líquidos o líquidos de líquidos, teniendo en cuenta la densidad de sus componentes. Por acción de fuerzas gravitacionales, la centrifuga obliga a los componentes a acumularse en la periferia. Sin embargo, existen correlaciones entre el tamaño, la densidad y la velocidad que separa partículas de mezclas. En el caso del amaranto, la solución obtenida es homogénea y en tiempos cortos se logra separar el almidón del exceso de agua presente en la solución (McCabe *et al.*, 1991).

1.2.2.5 Secado. Esta operación consiste en eliminar la humedad de los sólidos por evaporación, en una corriente de aire generalmente a temperatura elevada y con un

contenido de humedad menor al del sólido. Es decir, es una operación en la que existe una transferencia simultánea de calor y masa (Vásquez & Vizcarra, 2004). Generalmente, la eliminación de humedad permite reducir el contenido de líquido residual hasta un valor aceptablemente bajo (un valor seguro), en un proceso que disminuye la humedad de los granos y contribuye a conservarlos (Vásquez & Vizcarra, 2008)

El secado es habitualmente la etapa final de una serie de operaciones y, con frecuencia, el producto que se extrae de un secadero pasa a empaquetado. Generalmente eliminar líquidos por métodos mecánicos es más barato que por métodos térmicos, y por esta razón en este ensayo se redujo el contenido de líquido mediante centrifugación, antes de introducir la muestra en secadero térmico (Cala *et al.*, 2007; McCabe *et al.*, 1991).

1.2.3 Caracterización fisicoquímica, estructural y térmica.

1.2.3.1 Espectroscopía infrarroja. La técnica consiste en analizar la radiación infrarroja que es absorbida por un compuesto dado, de tal manera que la molécula, al absorberla, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Para el caso de moléculas sólidas y líquidas, ésta afecta la energía vibracional, lo que permite caracterizar grupos funcionales presentes en la estructura molecular del compuesto de forma cualitativa y ocasionalmente esta técnica aporta información adicional sobre la estructura de la misma (Barrera *et al.*, 2013).

El espectro infrarrojo se extiende desde los 10 a 14000 cm^{-1} , dividiéndose en tres zonas: IR lejano, IR medio e IR cercano. En general, la técnica vibracional más utilizada en la identificación y autenticación de materiales es la espectroscopía de infrarrojo medio (MIR) que se encuentra alrededor de los 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , midiendo la absorción de la luz del material a través de un rango de longitudes de onda que corresponde a vibraciones moleculares (Alpert *et al.*, 1964; Boletín De Jenck, 2010). Esto hace que la espectroscopia infrarroja media sea una herramienta importante para investigaciones de la estructura analizada, su modificación, plegamientos y fenómenos producidos por reacciones químicas, identificando su composición, incluso las estructuras más complejas como los polisacáridos (Hell *et al.*, 2016). FTIR es un método utilizado para analizar la estructura de almidones, proteínas, entre otras, ya que es un método no destructivo aplicable a variedad de condiciones y requiere poca muestra (Beck *et al.*, 2017).

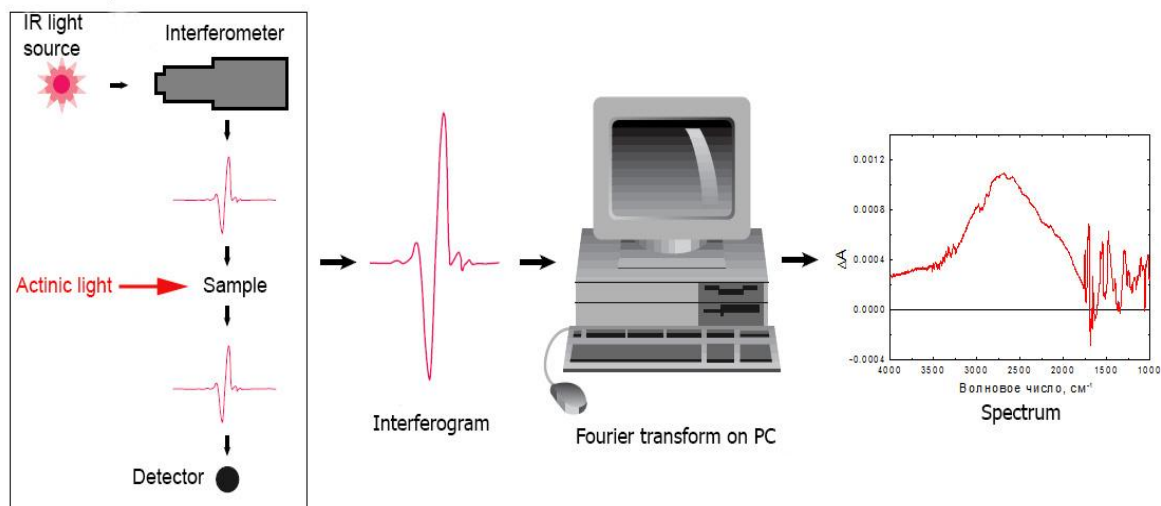
En películas biodegradables a partir de granos de amaranto, Jiménez y colaboradores determinaron cambios de la relación amorfo/cristalino (Shrestha *et al.*, 2010). Por otra parte, en un artículo que reporta el efecto del contenido de humedad en almidón de maíz mediante espectroscopía infrarroja, Tapia-Blácido y col. (2006) describieron espectros de FT-IR de películas elaboradas en base a fracciones de grano de amaranto: proteína, proteína-lípidos, almidón, harinas. Otros autores describieron bandas cercanas a 3000 cm^{-1} asociadas al estiramiento de enlace CH-CH₂ (lípidos), entre 1500 – 1600 cm^{-1} asociadas al estiramiento del enlace N-H (proteínas) y bandas comprendidas entre 950 a

1150 cm^{-1} asociadas al estiramiento del enlace C—O del almidón (Cremer & Kaletunç, 2003; Roa, 2015).

Los almidones poseen bandas que corresponden a estiramientos de grupos —OH de grupos hidroxilo libres, enlazados intra e intermolecularmente de anhidroglucosa de la amilosa y amilopectina, estructuras propias de almidón (Enriquez *et al.*, 2013). En la región 1075 -1020 cm^{-1} de la banda aguda, se puede llegar a determinar el grado de cristalinidad del almidón, que para nativos y modificados se encuentra en 1040 cm^{-1} y otras vibraciones.

- **Principio de FTIR y proceso de análisis.** El FT-IR está basado en espectroscopía molecular, donde el espectrofotómetro determina el espectro de absorción para un compuesto y las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de onda específicas conocidas como frecuencias de resonancia (vibración). El espectrofotómetro de transformada de Fourier, proporciona el espectro IR mucho más rápido respecto a métodos tradicionales. La figura 6 ilustra esquemáticamente el componente principal de un espectrofotómetro FTIR simple.

Figura 6. Mecanismo de acción de espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier Spectrometer



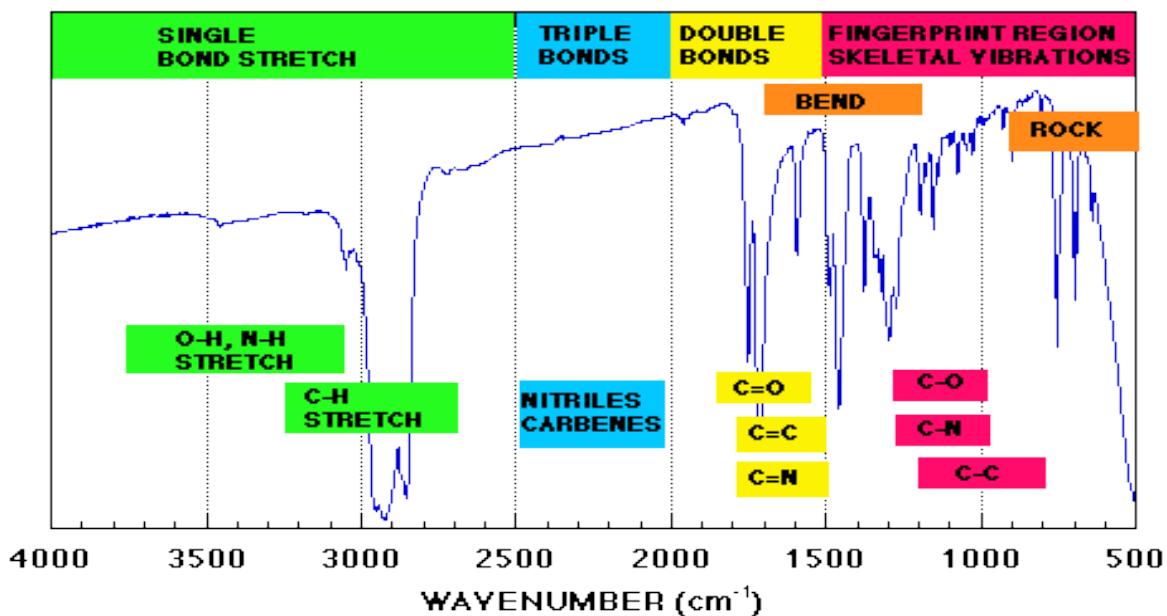
Fuente: Termo Nicolet Corporation, 2001.

El instrumento produce un haz de irradiación infrarroja que se emite desde una brillante fuente de cuerpo negro. En consecuencia, el haz pasa a través del interferómetro donde tiene lugar la codificación espectral. La recombinación de haces con diferentes longitudes de trayecto en el interferómetro, crea una interferencia constructiva y destructiva llamada interferograma. El rayo entra al compartimiento de muestras, que absorben frecuencias específicas de energía características únicas de la muestra del interferograma. Luego, el detector mide la señal especial del interferograma en energía contra el tiempo para todas las frecuencias simultáneamente. Mientras tanto, se superpone una viga para

proporcionar una referencia (fondo) para la operación del instrumento. Finalmente, el espectro deseable se obtiene después de que el interferograma restara automáticamente el espectro del fondo del espectro de muestra, mediante el software informático de transformación de Fourier.

Básicamente, el espectro IR obtenido del espectrómetro FTIR, muestra energías de transición correspondientes a los cambios en el estado de energía vibratoria y rotacional para muchos grupos funcionales que se encuentran en la región IR media ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) y, por lo tanto, la aparición de una banda de absorción en esta región puede usarse para determinar si existen grupos funcionales específicos dentro de la molécula. Típicamente, hay cuatro regiones de tipos de enlaces que se pueden analizar a partir de los espectros FTIR. Como se muestra en la figura 7, el enlace simple a (O-H, C-H, y N-H) es detectable en un número de onda mayor comprendida entre $2500\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$. Además, el triple enlace y el doble enlace son detectables en la región del medio número de onda $2000-2500\text{ cm}^{-1}$ y $1500-2000\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Además, la vibración de la molécula como un todo da lugar a un patrón complejo de vibraciones en la región de bajo número de onda $500-1500\text{ cm}^{-1}$, que son características de la molécula como un todo y, por lo tanto, se pueden usar para la identificación (Mohamed *et al.*, 2017).

Figura 7. Los espectros infrarrojos de transformada de Fourier típicos de la membrana de celulosa regenerada con los diversos tipos comunes de enlaces se absorben en las regiones aproximadas



Fuente: PhotoMetrics, Inc. 2017.

1.2.3.2 Curvas de empastamiento. Corresponden a cambios en el comportamiento reológico de suspensiones de almidón, que proporcionan información sobre el hinchamiento y solubilización de moléculas hasta la gelatinización durante los ciclos de

calentamiento y enfriamiento (Jan *et al.*, 2016; Bemiller y Whistler, 2009). El empastamiento es el fenómeno inmediatamente posterior a la gelatinización del almidón; corresponde al colapso o ruptura de un orden molecular del gránulo de almidón, manifestando un cambio irreversible de propiedades como hinchamiento granular, fusión de las regiones cristalinas, pérdida de retractación de luz polarizada (birrefringencia), solubilidad del almidón en agua e incluso exudación de macromoléculas o desintegración de los gránulos de almidón (Rodríguez-Sandoval *et al.*, 2007). Este fenómeno puede estudiarse mediante los cambios en la viscosidad; la pasta de almidón es una mezcla de amilosa y/o amilopectina solubilizados; estas dispersiones son monitoreadas continuamente bajo agitación constante, usando equipos como el analizador rápido de viscosidad (RVA) y Micro Visco Amilograma (MVAG), los cuales están configurados para simular el perfil de calentamiento y enfriamiento de procesos reales. La técnica implica calentar una suspensión de almidón-agua en un recipiente bajo cizallamiento constante aplicado con una paleta y medir los cambios en la viscosidad como el par en la paleta. Un perfil de pegado es un registro del cambio en la viscosidad como una función de la temperatura y el tiempo (Vamadevan & Bertoft, 2014).

El rango de la temperatura inicial y final de gelatinización, indica el tiempo de gelatinización durante el procesamiento. Es la temperatura a la que se mide el primer aumento detectable de la viscosidad y es un índice caracterizado por el cambio inicial debido al hinchamiento del almidón. Una temperatura de empastamiento más alta implica una mayor capacidad de unión al agua, mayor gelatinización y menor propiedad de hinchamiento del almidón debido a un alto grado de asociación entre los gránulos de almidón (Walter & Schwartz, 1996; Villada, 2005; Enriquez, 2012).

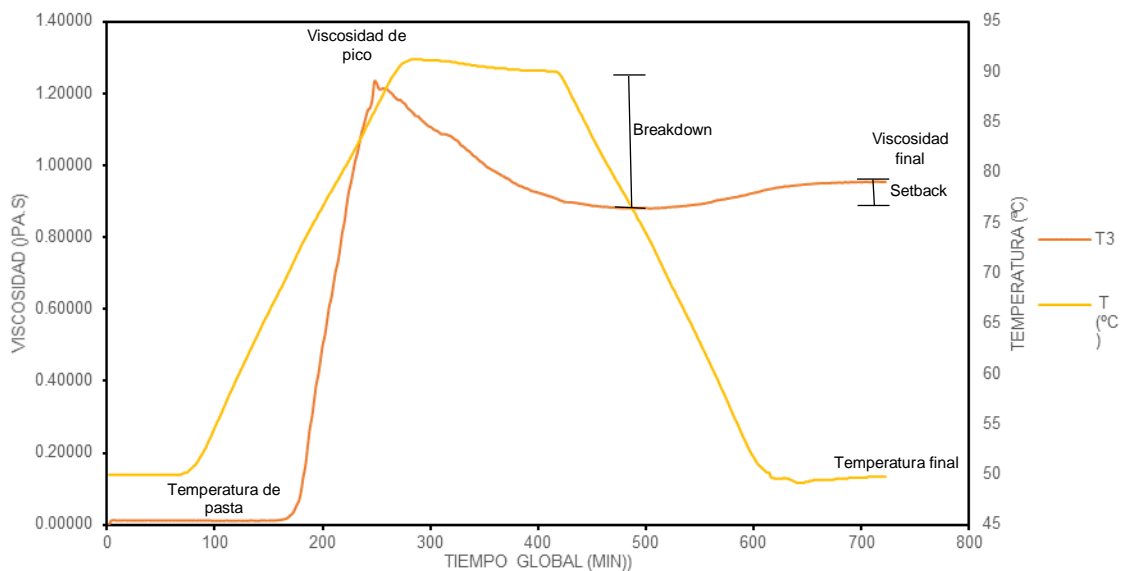
La temperatura de empastamiento también da una indicación de la temperatura mínima de cocción de una muestra dada. La viscosidad máxima refleja la capacidad del almidón para hincharse libremente antes de su descomposición física; a menudo se correlaciona con la calidad del producto final y también proporciona información de la carga viscosa que probablemente se encuentre durante la mezcla (Sanni *et al.*, 2004). Durante el período de retención de una prueba de empastamiento típica, la muestra es sometida a cizallamiento mecánico y temperatura constante (usualmente 95°C), ocasionando alteraciones en los gránulos de almidón y moléculas de amilosa, las cuales se alinean en dirección a la fuerza de cizalla, alcanzando temperaturas críticas como la temperatura de transición vítrea (temperatura de gelatinización).

Tras alcanzar el estrés extremo de los gránulos, la viscosidad de la pasta desciende gradualmente debido a la descomposición térmica del almidón, por lo tanto, puede considerarse una medida de estabilidad; a esto se le denomina valor mínimo de viscosidad y mide la capacidad de la pasta para resistir la descomposición durante el enfriamiento. Los valores grandes indican una pequeña descomposición de los almidones de muestra. La tasa de degradación de la muestra depende de la naturaleza del material, de la temperatura y del grado de mezcla y cizallamiento aplicados. La viscosidad final es el cambio en la viscosidad, después de mantener el almidón cocido a 50°C y representa la estabilidad del almidón cocido; este es el parámetro más comúnmente utilizado para definir la calidad de una muestra, ya que indica la capacidad del material para formar una

pasta o gel viscoso después de la cocción y enfriamiento, así como la resistencia de la pasta a la fuerza cortante durante la agitación. La viscosidad después de enfriar a 50°C, representa un retroceso o la viscosidad de la pasta cocida. Es una etapa donde ocurre la retrogradación o reordenamiento de las moléculas de almidón, el cual corresponde a la cristalización de cadenas de polímeros que permiten el endurecimiento de geles; esta cristalización se ha correlacionado con la textura de varios productos.

Una alta retrogradación también se asocia con sinéresis; durante los ciclos de congelación/descongelación, la expulsión de la parte disolvente produce una caída de la viscosidad. El grado de retrogradación es afectado por la concentración de amilosa, amilopectina, tamaño molecular, pH y otras variables. Un valor alto es útil si es usado para productos donde se requieran alta viscosidad y estabilidad en pastas con temperatura baja (Oduro *et al.*, 2000). El tiempo medido en el pico de máxima viscosidad, es una medida del tiempo de cocción (Oladeji *et al.*, 2017). La viscosidad de ruptura, es la medida de la resistencia de la pasta de almidón al calor y cizallamiento, indicando su estabilidad o el grado de retrogradación, el cual se correlaciona positivamente con el contenido de amilosa del almidón (Abdel-Aal *et al.*, 2002).

Figura 8. Curva de viscosidad típica de RVA comúnmente evaluados



1.2.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DCS). Esta técnica permite medir la diferencia de temperatura entre una muestra y una referencia interna en función del tiempo y de la temperatura; esto se traduce en flujo de calor, que permite medir las transiciones endotérmicas y exotérmicas en el material (Roa, 2015). Los datos obtenidos presentan una diferencia de temperatura en función del tiempo (Sandoval, *et al.*, 2004). Trabajos anteriores muestran análisis de calorimetría de barrido diferencial de almidones (Suriñach *et al.*, 1993; Sandoval *et al.*, 2004; Roa, 2015; Jiménez y Beltrán, 2003). Las transiciones de orden/desorden que ocurren durante el calentamiento de una suspensión acuosa de gránulos de almidón, han sido investigadas usando calorimetría diferencial de

barrido (DSC) (Sandoval, 2005; Donovan, 1979; Hoover, 2001; Kaur, 2002). En esta técnica se mide la temperatura y el flujo de calor asociados con transiciones de fase específicas de primer orden como la gelatinización/retrogradación del almidón puro o harinas y de segundo orden como la transición vítrea (Añon y Jovanovich, 2000, Roa, 2015).

La gelatinización ocurre inicialmente en las regiones amorfas y se extiende a las regiones cristalinas del gránulo, debido a los débiles puentes de hidrógeno que se forman en la región amorfa (Morrison y Tester, 1994). Las diferencias en las temperaturas de transición entre los distintos almidones pueden ser atribuidas a la diferencia en el grado de cristalinidad. Altas temperaturas de gelatinización han sido reportadas para muestras con alta cristalinidad, la cual promueve estabilidad estructural y hace que los gránulos sean más resistentes a la gelatinización (Singh y col., 2003). Con referencia al almidón de amaranto, Calzetta (2007) analizó mediante calorimetría DSC suspensiones de almidón con diferente contenido de agua. Los picos observados en los termogramas presentaron una temperatura de inicio (T_i) de 64.7°C y una temperatura de pico (T_p) de 76.1°C. Pereira (2004) informó una entalpía de gelatinización de 12.6J/g de almidón seco, siendo $T_i = 68.3^\circ\text{C}$ y $T_p = 76.1^\circ\text{C}$. Zanaro (2012) observó temperaturas de gelatinización de 63.8°C (T_i) y 74.8°C (T_p) cuando determinó las propiedades térmicas (calorimetría DSC) de fracciones de harina de amaranto enriquecida en proteína (contenido de almidón, contenido de proteína 40%). En el caso de harina de amaranto, Tapia-Blácido (2006) observó que los valores de las temperaturas de gelatinización de la harina fueron superiores a la de los correspondientes almidones.

Según este autor esto es debido a la presencia de lípidos y proteínas en la harina que se encuentran formando complejos y/o interactuando con el almidón. Por lo tanto, la calorimetría DSC ha resultado satisfactoria para la determinación de las propiedades relativas a la gelatinización en cereales y derivados.

1.3 MARCO HISTÓRICO

1.3.1 Antecedentes. El amaranto (*Amaranthus* spp) es una dicotiledónea cultivada extensamente en regiones templadas y tropicales de América (Mapes, 2015). En Tehuacán, muestras encontradas de amaranto datan del año 4.000 a.C., e indican que este seudocereal es originario de Centro América y Suramérica; además, ocupó un lugar importante en la alimentación de culturas como los Aztecas, Mayas e Incas (Hernández *et al.*, 1998), fue conocido antes de la llegada de los españoles con el nombre “náhuatl de huautli”.

El amaranto pertenece a la familia Amarantácea, que se compone de 60 géneros y cerca de 800 especies. Unas 50 especies están distribuidas en regiones templadas y tropicales de ambos hemisferios (Rzedowski, 1979) (Instituto Nacional de Desarrollo Social, 2014). El amaranto es un falso cereal cuyas hojas y semillas son consumidas como alimento en varias partes del mundo. La planta presenta una florescencia tipo panoja o panícula,

siendo por eso considerada como un falso cereal. Las especies de amaranto más cultivadas y que fueron recomendadas por la NASA son: *Amaranthus cruentus* (México, África, Caribe, Asia y América del sur), *Amaranthus caudatus* (América de Sur) y *Amaranthus hypochondriacus* (India, México y Estados Unidos) (Breene, 1991).

Los primeros estudios datan de hace 30 años en Estados Unidos, donde se obtuvo información respecto a las propiedades nutricionales y características agronómicas del cultivo de amaranto (Zanaro, 2012). Actualmente, se han incrementado las investigaciones sobre el uso de los componentes del grano, ya que ha mostrado excelentes propiedades funcionales para uso industrial y comercial. Se han comprobado propiedades interesantes y únicas, como por ejemplo su bajo contenido de amilosa, el tamaño del gránulo, contenido y calidad proteica (Lorenz, 1981). El *A. hybridus* está siendo utilizado para mejoramiento genético para aprovechar algunas de sus características como precocidad y altura (Instituto Nacional de Desarrollo Social, 2014; Mapes, 2015).

Las variedades de amaranto más preciadas por la producción de la semilla, son el *Amaranthus Caudatus* que se cultiva en la región de Los Andes y se comercializa como planta de ornato, principalmente en Europa y Norteamérica; *Amaranthus Cruentus*, que es originaria de México, Centroamérica e India, donde se cultiva principalmente para obtener grano y es consumido como vegetal, y, *Amaranthus Hypochondriacus*, procedente de la parte central de México, India y Estados Unidos, se cultiva para obtener grano (Breene, 1991; Herrera y Montenegro, 2012). Actualmente, los agrónomos, nutricionistas y profesionales de la industria alimentaria, están evaluando al amaranto en relación al genotipo, condiciones agronómicas y de procesamiento industrial, con el fin de fomentar aún más el cultivo como un grano especial en América Latina, así como en Europa y Asia (*Amaranth future food.*, 2000). A fin de ser usado regularmente por la industria de alimentos, la producción tiene que cumplir con la cantidad y calidad requeridas; se espera que, con el interés del sector industrial privado y el apoyo de políticas gubernamentales, el grano de amaranto entre a competir con los cereales en el mercado de la alimentación humana y animal.

1.3.2 Usos potenciales. Cerca de la década de los 80, los Estados Unidos realizaron los primeros estudios respecto a las propiedades nutricionales del cultivo y del grano; el interés de los investigadores aumentó al observar el bajo contenido de amilasa, alta calidad proteica y carencia de gluten del grano, lo cual lo hace un alimento apto para pacientes celíacos e individuos propensos a alergias (Mapes, 2015). Actualmente, el grano de amaranto se utiliza para elaboración de subproductos como granolas, hojuelas o cereales de consumo humano; también se puede obtener harina para la elaboración de productos de panificación, repostería, bebidas, pastas para sopa, productos extruidos, alimentos para infantes (papillas), alimentos dietéticos, libres de gluten y orgánicos con alto contenido de proteína (Mapes, 2015).

1.3.3 Valor nutricional. El contenido de proteína, fibra y grasa del amaranto es superior respecto a cereales como trigo, avena, maíz y arroz. Además, la fracción proteica de este

seudocereal es considerada de buena calidad, debido al contenido de lisina, Treonina y leucina, entre otros aminoácidos esenciales, los cuales son deficientes o carentes en la estructura de otros cereales (Bressani, 1989; Grobelnik, 2009). En lo que respecta a la fracción lipídica del grano, estudios han encontrado que contiene ácidos grasos insaturados en proporciones considerables (Roa, 2015). Algunas investigaciones reportan que la fracción amilácea del grano contiene cerca del $62\% \pm 3\%$ de almidón, por lo que puede ser una materia prima para alimentos u otros procesos como aglutinante, encapsulante, espesante, entre otros (Bressani y Rodas, 1989; Roa, 2015).

En cuanto a la producción de amaranto a nivel mundial, el principal productor de este grano, con 150.000 hectáreas sembradas, es China, le sigue India y Perú con 1899 ha, México con 900 ha y Estados Unidos con 500 ha. En cuanto a la participación en el mercado de exportaciones, Argentina representa el 49%, Perú el 45.24% y México solamente tiene el 3.02%, seguido de Bolivia con 0.36% y Ecuador con 0.25%. Sin embargo, el consumo se extiende a países industrializados como Estados Unidos, Japón y Alemania.

2. METODOLOGÍA

A continuación, se describe la metodología empleada en el desarrollo de este Proyecto.

2.1 MATERIALES

2.1.1 Materias primas. Se utilizó grano de amaranto libre de impurezas, sano, sin ningún daño fitosanitario, previamente seleccionado de la variedad *Amaranthus cruentus* proveniente de la distribuidora Panan. Fueron almacenados a temperatura ambiente en bolsas de polipropileno de alta densidad hasta su uso. El contenido de humedad endógena equivale a 10,8% en BS (base seca). En la extracción de almidón se empleó hidróxido de sodio como agente lixivante con 99% de pureza y Lauril sulfato de sodio (conocido como dodecilsulfato sódico) como agente tenso-activo, certificados por proveedor.

2.1.2 Ensayos preliminares. Para desarrollo del presente trabajo se experimentó con diferentes concentraciones de hidróxido de sodio (NaOH), Lauril sulfato de sodio (LDS) y temperatura antes de seleccionar el rango a utilizar, con el fin de usar condiciones extremas y un punto medio para la extracción del almidón. Por otra parte, se realizaron cinéticas de hidratación a diferentes temperaturas, para observar el comportamiento de las curvas de hidratación a través del tiempo y su efecto en la extracción de almidón, con el fin de determinar el rango operativo. El rango de temperatura se estableció en 24°C, 37°C y 51°C, mientras que para la concentración de la base alcalina (NaOH) y lauril sulfato de sodio (LDS), fueron 0.2%, 1.6% y 3% y 0.1%, 0.5%, 0.9%, respectivamente, con el fin de observar la velocidad de reacción ocasionada por los iones disociados y la temperatura, además de su influencia en la extracción de compuestos en la matriz del grano de amaranto.

2.1.3 Diseño experimental Box – Benhken. Para analizar el efecto de las condiciones de operación como la temperatura, concentración de hidróxido de sodio (NaOH) y concentración de lauril sulfato de sodio (SLS) sobre el rendimiento del almidón y propiedades térmicas, reológicas y estructurales, se empleó un método de superficies de respuesta (MRS) bajo un diseño experimental de Box – Benhken. Los rangos de temperatura fueron (25, 37 y 51°C), la concentración de hidróxido de sodio (3%, 1,6% y 0,2%) y de lauril sulfato de sodio (0.2%, 0.5%, 0.9%) fue determinada con base en ensayos previos.

2.1.4 Cinética de hidratación. Se prepararon muestras de 10 g de semillas con humedad inicial 10.8% BS, determinada por método gravimétrico utilizando balanza analítica marca Precisa. Las muestras de 100 gramos se sumergieron en un vaso de precipitado a razón de 1:3 o 300 ml de solución NaOH-LDS de 1.6% y 0.5%, respectivamente, acondicionada a las diferentes temperaturas de trabajo durante periodos comprendidos entre 0 minutos hasta completar 12 horas. Cada experimento fue realizado

por triplicado. Las hidrataciones a 24°C, 37°C y 51°C se realizaron en una incubadora convencional Memmert GmbH + Co. KG. Con el fin de eliminar el agua superficial retenida en la semilla durante el proceso de humectación, se filtró haciendo uso de papel filtro, renovándose el mismo cada 15 minutos hasta obtener peso constante, en condiciones ambientales.

Tras retirar la humedad remanente la muestra, se deposita en vidrio reloj, con el fin de medir la humedad absorbida por la matriz del grano.

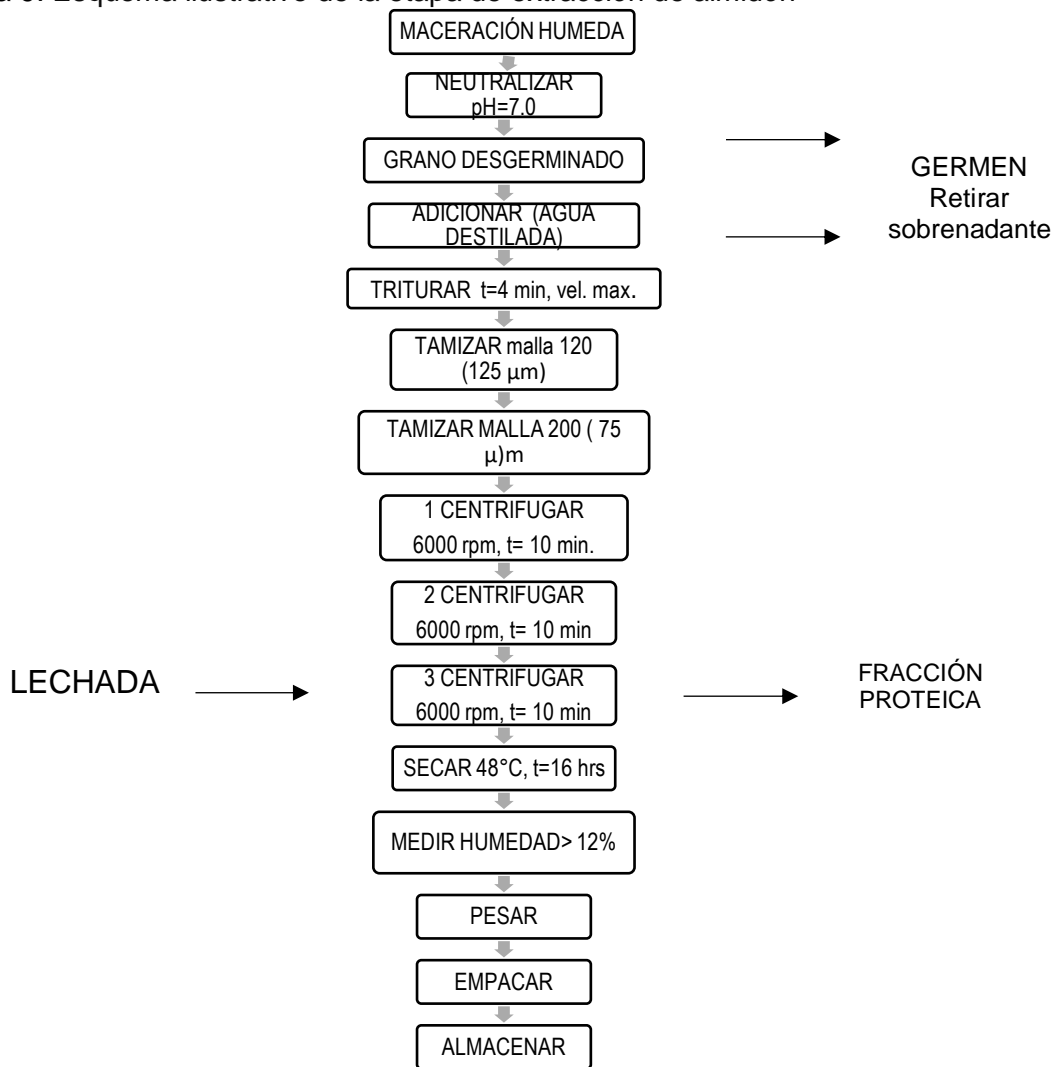
Determinación de la humedad en el equilibrio: se humectaron las semillas durante 12 y 24 horas a las temperaturas de trabajo. La humedad adquirida por las mismas se midió con una balanza analítica. De los ensayos realizados se obtuvieron las curvas de hidratación, graficando la humedad de las muestras en función del tiempo a temperatura constante, como una adaptación del procedimiento establecido por Agudelo (2009) aplicado a frijol (*Phaseolus vulgaris*) y arveja seca (*Pisan vulgaris L.*). Las muestras de amaranto seleccionadas adecuadamente y libres de cualquier contaminación, se sometieron a método de cuarteo para realizar un diseño completamente aleatorizado.

Los datos obtenidos fueron modelados mediante los métodos de Peleg, Fick y Michaelis-Menten, descritos anteriormente.

2.1.5 Extracción de almidón. El grano de amaranto libre de impurezas fue sometido a un proceso de maceración húmeda, con el fin de que una solución compuesta por NaOH y LDS, con ayuda de temperatura, ingrese a la matriz del grano para la lixiviación o la extracción de almidón. Para ello se empleó la metodología propuesta por Pérez (1993) con algunas modificaciones; para la obtención de almidón puro y subproducto. El proceso de secado se realizó en un horno secador de convección forzada marca DIES (Figura 9).

Obtención del almidón. La muestra de grano de amaranto (100g) previamente humectado con la solución durante 12 horas, se neutralizó hasta llevar a un pH = 7 usando ácido cítrico 2N y un ph-metro 744 marca Metrohm Ltd (Suiza); se licuo en un equipo Osterizer por 4 minutos con pausa de 1 minuto, usando el volumen de solución más 50 ml adicionales. Posteriormente, la mezcla homogénea es escurrida usando un tamiz ASTM No 120 (125 µm), adicionando 300 ml de agua destilada; la lechada es pasada a través de un tamiz L3S200 No 200 (75 µm) con el fin de mejorar su grado pureza. A continuación, la solución almidonosa es centrifugada en una centrifuga HERNLE Labortechnik GmbH, modelo Z 306 (Alemania), a 6000 rpm por 10 minutos a temperatura ambiente y se raspa el mucílago atrapado en la malla. Nuevamente se centrifuga el almidón con agua y subproducto y se repite dos veces. Finalmente, las muestras son secadas a 48°C durante 16 horas y reducidas de tamaño mediante molino analítico de cuchillas A11 BASIC S1 de 25000 rpm (Brasilia, Brasil). Adicionalmente se determinó el contenido de humedad final mediante balanza de humedad serie MA45C marca SARTORIUS (Alemania).

Figura 9. Esquema ilustrativo de la etapa de extracción de almidón



2.1.6 Caracterización fisicoquímica, estructural y térmica.

2.1.6.1 Espectroscopía infrarroja FT-IR. Se realizaron los espectros FT-IR en el laboratorio de reología, adscrito a la Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad del Cauca, mediante espectrómetro SHIMADZU modelo IRAFFINITY-1S (Japón), utilizando como diluyente bromuro de potasio en polvo (KBr) con una pureza superior al 99.9%. Para realizar las mediciones de transmitancia, es necesario realizar previamente los siguientes ajustes:

Preparación de la muestra: las muestras fueron sometidas a otro proceso de molienda en un molino analítico de cuchillas A11 BASIC S1 de 25000 rpm (Brasilia, Brasil), para obtener un menor tamaño de partícula; se tamizaron de tal manera que se obtuviera un

tamaño de partícula igual en todas las muestras, para lo cual se utilizaron los tamices ASTM No 100 (150 μm) y No 120 (125 μm), de los cuales se tomó como muestra para el análisis lo que pasó por el tamiz No 120 y lo retenido en el fondo.

Secado del KBr: el diluyente se debe secar para eliminar el agua absorbida durante el almacenamiento y uso del reactivo, para lo cual se sometió durante 12 horas a 70°C y se depositó en un desecador para su posterior uso.

Elaboración de las pastillas: se pesaron 96 mg de KBr y 4 mg de muestra, se mezclaron y trituraron en un mortero de ágata durante aproximadamente tres minutos, con el fin de obtener una mezcla homogénea de polvos finos, que se depositó y presionó con una pinza de prensado manual de tabletas durante 2 minutos, después de lo cual se obtuvieron las pastillas, 3 por cada mezcla.

Medición de transmitancia: el espectro de la fuente de luz se midió mediante FT-IR sin colocar ninguna muestra en la ruta óptica y se almacenó como background (fondo) para referencia. Se posicionaron las pastillas para su medición y se obtuvieron espectros en el modo reflexión entre 600 y 1400 cm^{-1} , el equipo proporcionó el espectro promediando 40 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} . El análisis espectral fue realizado utilizando el software OriginPro versión 8.0 (Origin Lab Corporation, Northampton, Estados Unidos). El promedio y la desviación de los triplicados para cada muestra molida fueron reportados. La línea base fue corregida y los espectros se normalizaron entre 0 y 1.

2.1.6.2 Curvas de empastamiento. Se realizaron en el laboratorio de Reología, adscrito a la Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad del Cauca, por duplicado; se preparó cada suspensión al 8% en 25 mL agua destilada para cada tratamiento y se adicionó en la celda de aluminio. La medición se realizó en un reómetro AR 1500 ex marca TA Instruments (New Castle, USA).

El método programado por el software fue:

Etapas de acondicionamiento a una temperatura de 50 °C, con una velocidad angular de pre cizalla de 78,53 rad/s durante 30 segundos.

Etapas de equilibrio a una velocidad angular de 16,75 rad/s durante 1 minuto, a 50 °C.

Rampa de temperatura desde 50 °C hasta 90 °C a una velocidad de calentamiento de 12,20 °C/min y velocidad angular de 16,75 rad/s.

Etapas de equilibrio (*Peak hold step*) a una velocidad angular de 16,75 rad/s durante 2 minutos y 30 segundos a 90 °C.

Rampa de temperatura desde 90°C hasta 50°C a una velocidad de enfriamiento de 12,20°C/min y velocidad angular de 16,75 rad/s.

Etapas de equilibrio (*Peak hold step*) a una velocidad angular de 16,75 rad/s durante 2 minutos a 50°C.

Post experiment step a una temperatura de 30°C.

Las variables analizadas en la caracterización de las curvas de empastamiento fueron: Viscosidad máxima (Peak viscosity cP), Inestabilidad del gel (Breakdown viscosity cP) y reorganización (Setback viscosity cP).

2.1.6.3 Calorimetría diferencial de barrido. Se realizaron los espectros FT-IR en el laboratorio de reología, adscrito a la Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad del Cauca. Para el almidón extraído a partir de amaranto, se realizó un estudio para determinar el cambio de las propiedades térmicas de los tratamientos. El procedimiento consistió en ingresar 25 mg de muestra de suspensión de almidón en una cápsula de aluminio, la cual se selló herméticamente. La medición se realizó equipo calorímetro de barrido diferencial DSC Q20 marca TA Instruments.

El método programado por el software fue:

Equilibrio a 20 °C por 20 min.

Rampa de calentamiento de 20 °C hasta 95 °C.

Rampa de calentamiento a una velocidad de 10 °C/min hasta 95 °C

Cabe resaltar que esta prueba se midió durante los días 0 y día 90 para determinar el comportamiento del almidón.

2.1.6.4 Análisis estadístico. El efecto de molienda sobre el grado de cristalinidad, los índices FT-IR, las propiedades de hidratación/solubilidad, propiedades reológicas, térmicas y del almidón, fueron evaluadas mediante el análisis ANOVA (nivel de confianza $\alpha=0.05$ %) con un Tukey's post-test usando el programa Prism 6 (GraphPad Software Inc., San Diego, CA, Estados Unidos). En algunos casos, el valor p fue calculado mediante el T-test con el fin de analizar las diferencias entre muestras. La correlación (entre los datos de IR con WAXS) y la regresión no lineal, fueron hechos mediante el mismo programa. Se utilizó el método de superficie para determinar el efecto de las variables de proceso sobre

las respuestas. Para ello se propusó utilizar el modelo de Box-Benhken el cual considera tres factores con tres niveles incompleto. El software empleado será el Statgraphics Centurion XVI.I.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CINÉTICAS DE HIDRATACIÓN

La hidratación de granos en proceso de cocción alcalina es importante, debido a que es el medio por el cual se incorporan iones de sodio al interior del grano de amaranto. En las fases de cocción y reposo alcalino, ocurren de manera simultánea la hidratación y el proceso de gelatinización parcial de los almidones de los granos; de manera paralela se tiene el proceso de difusión de los iones de sodio que van a determinar las propiedades fisicoquímicas y sensoriales del producto final. El proceso de hidratación de granos ha sido investigado por Pumacahua y col (2016), quienes estudiaron la absorción de agua por variedades de quinua en un proceso de molienda húmeda; Khazaei y Mohammadi (2009) investigaron el efecto de la temperatura sobre la cinética de hidratación en semillas de sésamo (*Sesamum indicum* L.); Fernandez y col (2007) investigaron modelaciones matemáticas de cinética y la velocidad de hidratación de maíz blanco durante cocción alcalina, donde se han calcula el incremento de la humedad en el grano en intervalos de tiempo. Fernández y col (2007) y Zhe Le y col (2004), concluyen que los ensayos de hidratación están influenciados por tamaño del grano, variedad, temperatura de incubación y coadyuvantes adicionados.

Las cinéticas de hidratación de las semillas de amaranto se generaron al graficar el agua absorbida (g de agua/g de sólidos secos) vs tiempo (min) y se evaluaron para cada temperatura estudiada (24°C, 37°C y 51°C) mediante el modelo de Peleg (Ecuación 1), ley de Fick (Ecuación 3) y modelo de Michaelis-Menten (Ecuación 4"). En la tabla 2 se muestran los datos experimentales de las curvas de hidratación realizados a diferentes temperaturas

Tabla 2. Evolución de la humedad (g H₂O/ g S.S) obtenidos a diferentes temperaturas y tiempos de hidratación

| Tiempo | Temperatura | | | |
|--------|-------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| | Min | 24°C | 37°C | 51°C |
| 5 | | 2,7 ± 0,3 ^b | 3,3 ± 0,3 ^b | 4,85 ± 0,09 ^a |
| 10 | | 4,0 ± 0,4 ^b | 4,8 ± 0,4 ^b | 5,71 ± 0,1 ^a |
| 15 | | 4,88 ± 0,06 ^c | 5,81 ± 0,06 ^b | 6,28 ± 0,06 ^a |
| 20 | | 5,4 ± 0,2 ^a | 6,5 ± 0,2 ^b | 7,4 ± 0,2 ^c |
| 25 | | 5,80 ± 0,05 ^c | 7,03 ± 0,05 ^b | 8,4 ± 0,2 ^a |
| 30 | | 6,5 ± 0,3 ^c | 7,5 ± 0,3 ^b | 8,5 ± 0,2 ^a |
| 35 | | 6,7 ± 0,2 ^c | 7,8 ± 0,2 ^b | 8,9 ± 0,1 ^a |
| 40 | | 6,8 ± 0,1 ^c | 8,3 ± 0,1 ^b | 9,9 ± 0,1 ^a |
| 45 | | 6,9 ± 0,2 ^c | 8,5 ± 0,2 ^b | 10,18 ± 0,06 ^a |

La diferencia de letras (a-c) indica diferencias significativas ($p < 0,05$) sobre los valores de cada fila. Se reporta el valor promedio del triplicado y la desviación estándar.

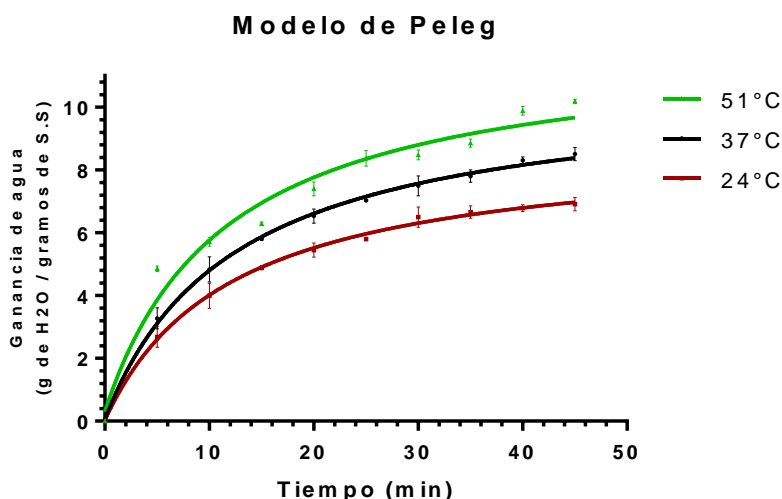
Cabe aclarar que el perfil de hidratación de los granos de amaranto, se determinó a diferentes temperaturas con una solución de 1.6% de NaOH y 0,5% LDS en función del

tiempo. Además, se puede observar que hay diferencias estadísticas, lo que significa que tanto el tiempo como la temperatura en el proceso, afectan significativamente el fenómeno de hidratación dentro del grano de amaranto. Para estudiar mejor este fenómeno, se determinaron las constantes cinéticas de hidratación por diferentes modelos.

En la figura 10 se observa el incremento del contenido de humedad en el grano de amaranto cuando es sometido a diferentes temperaturas de humectación; se muestra que la línea continua ajusta los datos experimentales de manera satisfactoria, con un R^2 mayor al 97% en las temperaturas estudiadas; por lo tanto, el modelo de Peleg es adecuado para describir el proceso de hidratación del grano de amaranto.

El gráfico muestra que un aumento en la temperatura de hidratación, permite un incremento en el contenido máximo de humedad en el grano, lo que se puede verificar con los resultados estadísticos mostrados en la tabla 2 los cuales describen la diferencia significativa en la humedad final del grano sometido a diferentes temperaturas de hidratación.

Figura 10. Curva de ajuste del grano de amaranto mediante la ecuación de Peleg



Fuente. Imagen obtenida por Gradhpad prism 6.

Se observa que el contenido de humedad aumenta exponencialmente en función del tiempo; sin embargo, a medida que el tiempo transcurre, tiende a estabilizarse debido a que comienza a alcanzar la humedad de equilibrio. El rango donde ocurre la mayor absorción de solución es durante los primeros diez minutos, debido a que en la matriz sólida del grano hay muchos sitios activos que forman enlaces con las moléculas de agua o la solución hidratante. Esta solución, inicialmente, llena los espacios vacíos de la superficie del grano y el interior del pericarpio, el endospermo y posteriormente penetra más lentamente en el germen, disminuyendo de esta manera la tasa de absorción.

Tabla 3. Valor de la constante de velocidad de Peleg (K_1) y constante de capacidad de Peleg (K_2)

| | Modelo de Peleg | | |
|-------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | 24°C | 37°C | 51°C |
| K_1 | $1,373 \pm 0,09812^a$ | $1,264 \pm 0,07118^a$ | $0,9839 \pm 0,1235^b$ |
| K_2 | $0,1135 \pm 0,002706^a$ | $0,09431 \pm 0,001935^b$ | $0,08499 \pm 0,003498^c$ |
| R^2 | 0,9928 | 0,9901 | 0,9701 |

La diferencia de letras (a-c) indica diferencias significativas ($p < 0,05$) sobre los valores de cada fila. Se reporta el valor promedio del triplicado, la desviación estándar y regresión cuadrática (R^2).

Mediante el modelo de Peleg se obtuvieron constantes cinéticas que permiten estudiar la velocidad de hidratación ($1/K_1$) y la capacidad de absorción de agua ($1/K_2$); estas constantes son de gran importancia, en la comparación de condiciones diferentes de proceso en un mismo grano. Para obtener los valores de las constantes cinéticas K_1 y K_2 se utilizó la ecuación (1).

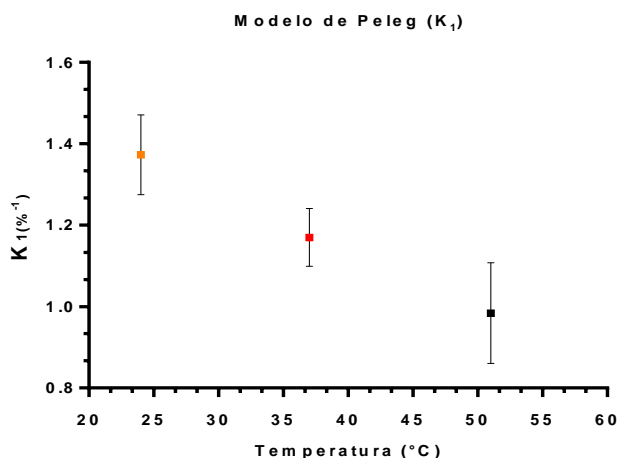
En la tabla 3 se muestra que hay diferencia significativa entre las constantes K_1 y K_2 . Esta diferencia se debe al efecto de la temperatura de humectación; la constante K_2 está relacionada con la capacidad máxima de absorción de agua, es decir, entre más baja K_2 mas alta la capacidad de absorción de agua. Para las cinéticas del grano de amaranto a las temperaturas de hidratación de 24°C, 37°C y 51°C corresponde $0.1135 \%^{-1}$, $0.09431 \%^{-1}$ y $0.08499 \%^{-1}$, respectivamente. Por lo tanto, la constante de capacidad de Peleg muestra una tendencia neta a disminuir con el aumento de la temperatura.

La literatura reporta tendencias variadas para otros productos alimenticios. Ulloa y col. (2014), encontraron que tras evaluar cuatro variedades de frijol, la constante de Peleg K_2 tiende a permanecer constante con la temperatura de humectación en el frijol Azulado ($0.67\%^{-1}$), frijol Peruano bola ($0.73\%^{-1}$), frijol Mayacona ($0.91 \%^{-1}$), mientras que para la variedad Canario, varía entre $-0,76 \%^{-1}$ hasta $0.16 \%^{-1}$, tendiendo K_2 a aumentar tras aumentar la temperatura. Resultados similares son reportados por Sopade y Kaimur (1999) para la hidratación de soja y cacahuets y por Maskan (2002) durante remojo de harina de trigo. Resio (2006), sostiene que el amaranto en una solución de agua pura y en presencia de SO_2 a temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C y 60°C, la constante K_2 tomó valores de $1.57 \%^{-1}$, $1.40 \%^{-1}$, $1.33 \%^{-1}$ y $1.17 \%^{-1}$, respectivamente. Este parámetro tiende a disminuir, corroborando los resultados obtenidos en este trabajo. Agudelo y Franco (2009), encontraron que la constante de capacidad de Peleg puede aumentar o disminuir, puesto que depende del tipo de material y los sólidos solubles perdidos durante la hidratación.

La constante de rata (K_1) se relaciona con la rata de transferencia de masa, por lo tanto, a menor valor de K_1 mayor rata inicial de absorción de agua. El decrecimiento de dicha constante con el aumento de la temperatura, sugiere un incremento en la rata inicial de absorción del agua. Para las cinéticas del grano de amaranto a las temperaturas de 24°C, 37°C y 51°C de hidratación, corresponde 1.373 min^{-1} , 1.264 min^{-1} y 0.9839 min^{-1} , respectivamente. Por lo tanto, la constante de velocidad máxima de hidratación (K_1)

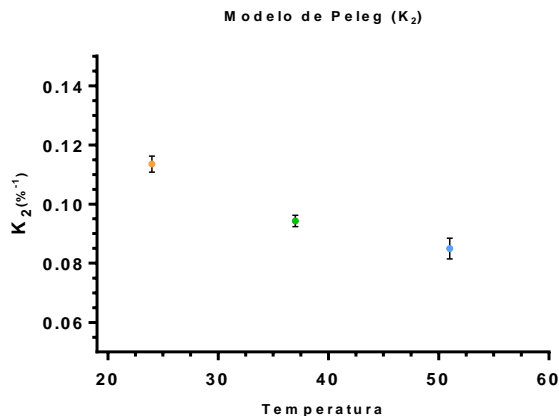
muestra una tendencia a incrementar con el aumento de la temperatura. Ulloa y col. (2014), encontraron que tras evaluar cuatro variedades de frijol, la constante de Peleg K_1 tiende a disminuir de manera considerable tras el incremento de la temperatura de humectación en el frijol Azulado, cuya velocidad de hidratación corresponde a 52.29 min^{-1} ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), 36.05 min^{-1} ($40 \text{ }^\circ\text{C}$) y 23.42 min^{-1} ($55 \text{ }^\circ\text{C}$); frijol peruano bola 54.25 min^{-1} ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), 34.75 min^{-1} ($40 \text{ }^\circ\text{C}$) y 26.33 min^{-1} ($55 \text{ }^\circ\text{C}$); frijol mayacona 40 min^{-1} ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), 22.38 min^{-1} ($40 \text{ }^\circ\text{C}$) y 16.37 min^{-1} ($55 \text{ }^\circ\text{C}$), mientras que para la variedad Canario esta varía entre $1028,90 \text{ min}^{-1}$ hasta 163.34 min^{-1} , tendiendo K_1 a disminuir tras aumentar la temperatura. Recio y col. (2006) obtuvieron que el amaranto en una solución de SO_2 a temperaturas de 30°C , 40°C , 50°C y 60°C , la constante K_1 tomó valores de 50.8, 35.8, 26.3 y 21.3, respectivamente, indicando la tendencia a la disminución y corroborando los resultados obtenidos en este trabajo.

Figura 11. Efecto de la temperatura sobre K_1 del modelo de Peleg para la hidratación de amaranto



Fuente: Imagen obtenida por Gradhpad 6.

Figura 12. Efecto de la temperatura sobre K_2 del modelo de Peleg para la hidratación de amaranto

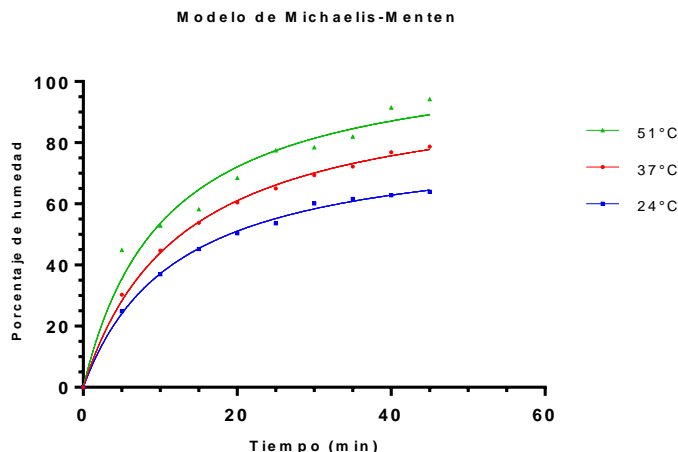


Fuente. Imagen obtenida por Gradhpad 6.

En las figuras 11 y 12 se observa el efecto de la temperatura sobre K_1 y K_2 del modelo de Peleg para la hidratación de amaranto; se observa el descenso de las constantes con el incremento de la temperatura. Para determinar cuál constante es mayormente afectada por la temperatura, los datos fueron modelados por la ecuación de Arrhenius (ecuación 3') determinando la energía de activación para K_1 ($E_a = 58.20$ KJ/mol) y K_2 ($E_a=70.83$ KJ/mol), como datos de energía de activación, mientras que para la misma variación de temperatura, el incremento relativo de K_1 es mayor que el K_2 .

En la figura 13 se observa el perfil de hidratación de los granos de amaranto a diferentes temperaturas, con una solución de 1.6% de NaOH y 0,5% LDS en función del tiempo, modelado por la ecuación de Michaelis- Menten. Se observa el comportamiento exponencial de las cinéticas de hidratación (24°C, 37°C, 51°C) respecto al tiempo; un aumento en la temperatura de hidratación, permite un incremento en el contenido de humedad en el grano. Así mismo, se muestra que la línea continua ajusta los datos experimentales de manera adecuada, con un R^2 mayor al 96% en las temperaturas estudiadas; por lo tanto, el modelo de Michaelis-Menten es adecuado para describir el proceso de hidratación del grano de amaranto. Fernández (2007) realiza un cambio de parámetros de la ecuación (4), V_{max} por A y K_M por B. Este modelo predice que la hidratación del grano de amaranto para un $t \rightarrow 0$ es cero y para un $t \rightarrow \infty$ tiende asintóticamente a un valor de saturación o humedad de equilibrio (h_{sat}) (Fernández, 2007).

Figura 13. Curva de hidratación del grano de amaranto modelada por Michaelis-Menten



Fuente. Imagen obtenida por Gradhpad prism 6.

Tabla 4. Valor de las constantes obtenidas mediante el modelo de Michaelis - Menten

| | | Modelo Michaelis- Menten | | |
|-------|---------------|--------------------------|----------------------|---------------------|
| | | 24°C | 37°C | 51°C |
| A | h_{sat} | $81,67 \pm 0,8372^c$ | $99,68 \pm 0,6799^b$ | $110,0 \pm 3,845^a$ |
| B | $t_{retardo}$ | $11,99 \pm 0,3730^{ab}$ | $12,67 \pm 0,2721^a$ | $10,53 \pm 1,195^b$ |
| R^2 | | 0,990 | 0,99 | 0,97 |

La diferencia de letras (a-c) indica diferencias significativas ($p < 0,05$) sobre los valores de cada fila. Se reporta el valor promedio del triplicado, la desviación estándar y regresión cuadrática (R^2).

Mediante el modelo de Michaelis- Menten, se obtuvieron parámetros cinéticos que describen el comportamiento del grano de amaranto frente a la solución; estos parámetros fueron modificados y adecuados para estudiar la humedad de saturación ($A = h_{sat}$) y K_m (B) referente a un tiempo de retardo en la hidratación y son de gran importancia en la comparación de efectos posibles bajo las condiciones de proceso del grano. Para obtener los valores de A y B , se utilizó la ecuación (4''). En la tabla 4 se muestra que hay diferencia significativa en la humedad de saturación, debido al efecto de la temperatura de humectación, un aumento de 24°C a 51°C en el reactor provoca un incremento del 28,3% en la humedad de saturación; lo anterior puede atribuirse a que un aumento en la temperatura provoca un aumento en los sitios activos de la matriz sólida del grano, por lo tanto facilita retención del agua dentro del grano. Estos resultados se correlacionan con los valores obtenidos en la constante K_2 del modelo de Peleg. Con relación al parámetro B , el modelo de Michaelis – Menten indica que entre 10.53 min y 12.67 min, el grano de amaranto alcanza el 50% de la hidratación a diferentes temperaturas.

De acuerdo a ensayos realizados por Fernández (2007) en la hidratación de maíz mediante el uso de una solución alcalina de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en un tratamiento hidrotérmico, el incremento de la temperatura de la solución tiende a reducir el tiempo de hidratación, logrando alcanzar una velocidad superior. De igual manera Martínez-Herrera (1970) observó que curvas de hidratación entre 62°C a 92°C , exhiben un comportamiento típico de la hidratación del grano de maíz, mostrando el mismo comportamiento obtenido en este trabajo. Las investigaciones anteriores se realizaron temperaturas superiores a las de este ensayo; sin embargo, el comportamiento es similar en relación a la tendencia de los datos de temperatura y tiempo de humectación.

El modelo de la segunda ley de Fick, considera la difusión de agua como un fenómeno de transporte de masa que inicia debido al gradiente de concentración entre la solución y los granos de amaranto, hasta alcanzar el estado de equilibrio (Balmaceda, 2015). Como un grano de amaranto es finito y hay acumulación de agua, la transferencia de masa se encuentra en estado transitorio, variando en función del radio y del tiempo, lo cual es explicado por la segunda ley de Fick para el modelo de esfera (Cremasco, 1998). El modelo difusivo fue utilizado en la hidratación de granos de quinua (Pumacahua, 2008), amaranto (Resio *et al.*, 2003) y arroz (Bello, 2009). Utilizando modelos como Peleg y Fick fueron estudiados la hidratación de frijol (Ulloa *et al.*, 2016; Agudelo y col, 2009) y amaranto (Resio *et al.*, 2006).

Para evaluar las cinéticas de hidratación mediante la ley de Fick, se tomaron las humedades de equilibrio del grano en base seca obtenidas mediante el modelo cinético de Michaelis - Menten. Las humedades de equilibrio se alcanzan trascurridos diferentes tiempos para las temperaturas de 24°C , 37°C y 51°C , siendo mayores para la temperatura más baja. A partir de los valores de humedades determinados experimentalmente, se calculó el término de la izquierda de la ecuación (Tabla 5).

A partir de los valores calculados de HR, se estimaron los coeficientes de difusión en el grano de amaranto humectado para las condiciones de temperatura experimentales y el

tiempo, mostrados en la tabla 5. El radio promedio de las semillas humectadas en las condiciones experimentales resultó de 0.3 mm.

Tabla 5. Relación de humedades (HR) a las diferentes temperaturas y tiempos de humectación

| Tiempo Min | Temperatura | | |
|---------------|-------------|---------|---------|
| | 24°C | 37°C | 51°C |
| 5 | 0,71444 | 0,62907 | 0,58262 |
| 10 | 0,57506 | 0,45256 | 0,50867 |
| 15 | 0,48048 | 0,34123 | 0,45927 |
| 20 | 0,42036 | 0,25995 | 0,36383 |
| 25 | 0,38299 | 0,20338 | 0,28009 |
| 30 | 0,30838 | 0,15078 | 0,27071 |
| 35 | 0,29149 | 0,11586 | 0,23804 |
| 40 | 0,27832 | 0,05918 | 0,15006 |
| 45 | 0,26445 | 0,03616 | 0,12416 |

En la tabla 6 se muestran los coeficientes de difusión (Def) obtenidos en diferentes condiciones de temperatura, con tendencias directamente proporcionales; además, el coeficiente varió con respecto al tiempo a una temperatura constante.

Tabla 6. Coeficiente de difusión efectivo (Def), expresado en m²/s, a distintas condiciones de hidratación

| tiempo Seg | coeficiente de difusividad | | |
|---------------|----------------------------|-------------|----------|
| | Temperatura | | |
| | 24°C | 37°C | 51°C |
| 300 | 2.73E-10 | 5.3486 E-12 | 9.97E-12 |
| 600 | 3.67E-11 | 5.67E-12 | 9.08E-12 |
| 900 | 1.14E-11 | 4.3486 E-12 | 7.09E-12 |
| 1200 | 9.50E-13 | 7.80E-13 | 6.84E-12 |
| 1500 | 4.02E-12 | 6.01E-13 | 5.73E-12 |
| 1800 | 2.22E-13 | 2.37E-13 | 5.47E-12 |
| 2100 | 4.79E-11 | 2.00E-12 | 4.29E-12 |
| 2400 | 1.17E-12 | 3.02E-13 | 5.05E-12 |

Balmaceda y col. (2015), encontraron que los coeficientes de difusividad para *Amaranthus cruentus* presentaron el mismo comportamiento y magnitud respecto al coeficiente de difusividad. Pamacuha-Ramos *et al.* (2011), reportaron una conducta similar en granos de maíz. Cabe resaltar que este comportamiento está relacionado con el tamaño de grano. De acuerdo a la literatura, el tamaño del grano genera resistencia a la difusión de la humedad, cuando es sometido a un proceso de remojo.

Los coeficientes obtenidos por Resio *et al.* (2004) y Balmaceda y col. (2015) para el secado de amaranto en capa delgada, presentaron una magnitud similar a la calculada en el proceso de humectación del presente trabajo.

3.2 RENDIMIENTO DEL ALMIDÓN

Se realizaron 15 ensayos de molienda abrasiva en condiciones diferentes, con el fin de determinar la condición óptima de extracción de almidón de amaranto, para obtener una fracción amilácea pura. Para este estudio se empleó un diseño experimental de Box-Benhken, mediante el cual se estudió el efecto de tres variables de proceso (temperatura de maceración del grano, concentración de hidróxido de sodio y concentración de lauril sulfato de sodio) sobre el rendimiento, propiedades fisicoquímicas, reológicas y estructurales de la fracción amilácea obtenida.

Tabla 7. Variables reales y codificadas del diseño de Box-Benhken empleado en el estudio de molienda húmeda

| Tratamiento | Temperatura (°C) | NaOH (p/v) | LDS (p/v) | Variable codificada X1 | Variable codificada X2 | Variable codificada X3 |
|-------------|---------------------|---------------|--------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1* | 37 | 1,60% | 0,50% | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 24 | 0,20% | 0,50% | -1 | -1 | 0 |
| 3 | 51 | 1,60% | 0,90% | 1 | 0 | 1 |
| 4 | 37 | 3,00% | 0,90% | 0 | 1 | 1 |
| 5 | 24 | 0,20% | 0,10% | -1 | -1 | -1 |
| 6* | 37 | 1,60% | 0,50% | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 24 | 1,60% | 0,90% | -1 | 0 | 1 |
| 8 | 24 | 3,00% | 0,50% | -1 | 1 | 0 |
| 9 | 37 | 0,20% | 0,90% | 0 | -1 | 1 |
| 10 | 37 | 3,00% | 0,10% | 0 | 1 | -1 |
| 11 | 51 | 0,20% | 0,50% | 1 | -1 | 0 |
| 12* | 37 | 1,60% | 0,50% | 0 | 0 | 0 |
| 13 | 51 | 1,60% | 0,10% | 1 | 0 | -1 |
| 14 | 51 | 3,00% | 0,50% | 1 | 1 | 0 |
| 15 | 37 | 0,20% | 0,10% | 0 | -1 | -1 |

*Replicas en el punto central del diseño. Temperatura: X1, Hidróxido de Sodio (NaOH):X2, Lauril Sulfato de Sodio (LDS):X3.

En la tabla 7 se pueden observar las diferentes condiciones experimentales de operación (valor real) y los valores codificados correspondientes al diseño experimental aplicado. Se adoptó una codificación lineal entre los valores reales y codificados, de manera que al valor real mínimo se le asignó un valor codificado de -1 y al valor real máximo, 1. El punto central del diseño experimental (0,0,0) están representado por los ensayos N° 1, 6 y 12.

El porcentaje de rendimiento se calculó considerando la masa del almidón extraído en relación a la masa del grano total procesado en la molienda. Este parámetro da una idea respecto a la eficiencia del método de molienda, debido a que dicho porcentaje se refiere a la cantidad del contenido de almidón. De esta manera es posible identificar los puntos críticos de la molienda y efectos de las variables de proceso. En la tabla 8 se observa el valor del rendimiento de almidón y subproducto obtenido tras la molienda húmeda del grano, los cuales fueron afectados por las condiciones de operación. Los datos mostraron

que el rendimiento de los tratamientos 1, 3, 6, 8, 10, 12 obtuvieron un rendimiento superior al 40%; los tratamientos 2, 4, 5, 9, 11, 15 tuvieron un rendimiento entre el 37.24% y 31.77%; y, los tratamientos 7, 13 y 14 obtuvieron un rendimiento inferior al 26.76%, lo anterior revela el efecto que tienen las variables de operación sobre los porcentajes de rendimiento del almidón de amaranto.

Tabla 8. Rendimiento de almidón y subproducto

| | almidón % | Sub-producto % |
|-----|------------------------|----------------------------|
| 1* | 44,57 ^{a,b} | 20,41 ^{c,d,e} |
| 2 | 31,77 ^{a,b,c} | 38,00 ^{a,b,c} |
| 3 | 49,02 ^a | 16,17 ^{d,e} |
| 4 | 37,88 ^{a,b,c} | 28,73 ^{a,b,c,d,e} |
| 5 | 36,93 ^{a,b,c} | 36,32 ^{a,b,c,d,e} |
| 6* | 44,92 ^{a,b} | 41,79 ^{a,b} |
| 7 | 26,76 ^{a,b,c} | 45,59 ^a |
| 8 | 50,05 ^a | 29,43 ^{a,b,c,d,e} |
| 9 | 35,36 ^{a,b,c} | 38,10 ^{a,b,c} |
| 10 | 47,19 ^{a,b} | 22,12 ^{b,c,d,e} |
| 11 | 35,36 ^{a,b,c} | 32,19 ^{a,b,c,d,e} |
| 12* | 35,55 ^{a,b,c} | 30,23 ^{a,b,c,d,e} |
| 13 | 23,06 ^{a,b,c} | 15,19 ^e |
| 14 | 23,45 ^{a,b,c} | 30,89 ^{a,b,c,d,e} |
| 15 | 37,24 ^{a,b,c} | 37,06 ^{a,b,c,d} |

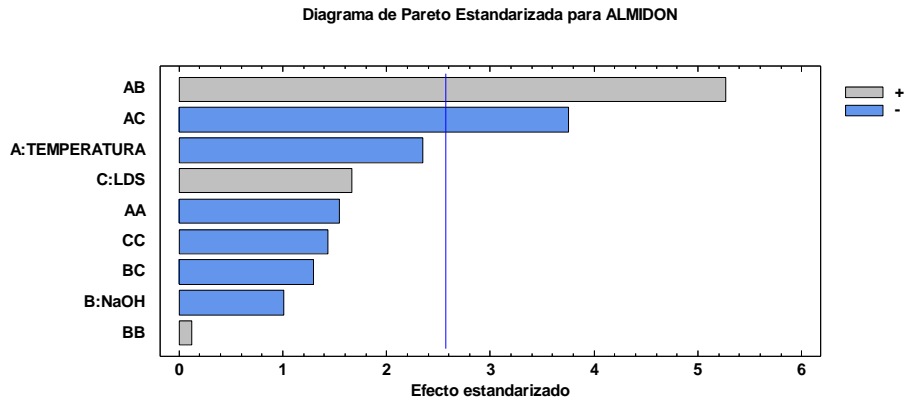
La diferencia de letras (a-e) indica diferencias significativas ($p < 0,05$) sobre los valores de cada fila, se asumió comportamiento paramétrico y no paramétrico en todo caso para profundizar el análisis.

El rendimiento reportado por Resio (2006) para las semillas de amaranto sin proceso de perlado, corresponde a 32,6%. Belem (2017) reporta rendimientos de 40.25%, 48.43% y 57.48%. Otros autores lograron obtener el 60% de almidón recuperado, por lo tanto, los valores reportados en este ensayo se encuentran dentro de los rangos encontrados por Calzetta (1999).

En la figura 14 se muestra el efecto estandarizado de las variables de procesamiento, así como de su interacción. Se observa que un aumento en la interacción (AB) de la temperatura (A) e hidróxido de sodio (B), provoca un aumento en la extracción del almidón; mientras que el efecto de la interacción entre la temperatura y el tenso activo, inciden negativamente en el porcentaje de rendimiento del almidón.

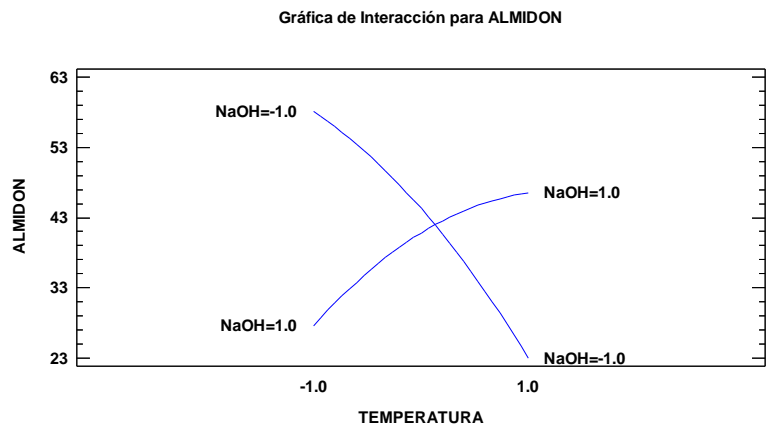
La figura 15 muestra de manera más detallada el efecto de la interacción de temperatura e hidróxido de sodio; se observa que si los parámetros (temperatura e hidróxido de sodio) varían en el mismo sentido, permiten un incremento en el rendimiento de almidón, e inclusive, ya sea que tiendan a disminuir e incrementar, favorecerán el rendimiento de almidón. Caso contrario sucede con la iteración temperatura - tensoactivo. El fenómeno de interacción entre temperatura y tensoactivo es contrario a la interacción temperatura e hidróxido de sodio, el cual se observa en la figura 16.

Figura 14. Efectos de las condiciones de operación respecto al rendimiento del almidón



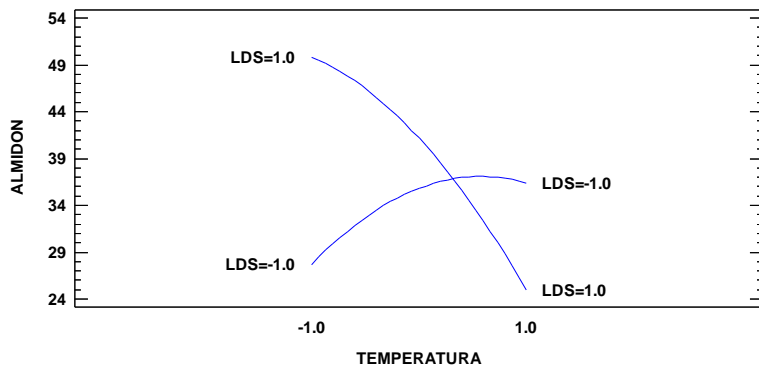
Fuente. Statgraphics.

Figura 15. Efecto de la interacción de la temperatura e hidróxido de sodio sobre el rendimiento del almidón



Fuente. Statgraphics.

Figura 16. Efecto de la interacción de la temperatura y lauril sulfato de sodio sobre el rendimiento del almidón

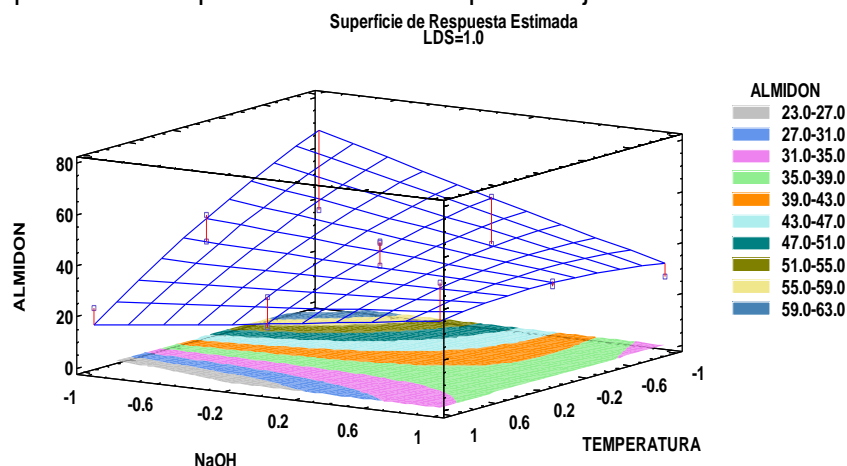


Fuente. Statgraphics.

Es evidente que las variables operativas (temperatura, concentración de NaOH y SDS), tienen un efecto directo en el rendimiento de extracción del almidón; pero aún más importante es la evidencia de la interacción entre las variables, ya que este efecto de interacción puede maximizar la extracción, cuando la temperatura y la concentración de NaOH aumenta o disminuye en el mismo sentido; caso contrario sucede con la temperatura y la concentración de SDS.

Debido a los efectos de interacción de las variables de proceso, resulta importante hacer una optimización en la cual se maximice el rendimiento de almidón. En la figura 17 se muestra la superficie de respuesta estimada, donde se observa una región porcentaje de almidón de color azul marino, en el cual se localiza el valor óptimo de almidón (67,6%). Las condiciones operativas a las cuales se obtiene este valor son las siguientes: 24°C, 0.2% NaOH, 0.89% LDS.

Figura 17. Superficie de respuesta estimada del porcentaje de almidón



Fuente. Statgraphics.

3.3 PROPIEDADES REOLÓGICAS, ESTRUCTURALES Y TÉRMICAS

En el presente capítulo se presentó el comportamiento reológico y los cambios estructurales de los almidones obtenidos a diferentes condiciones de extracción. Inicialmente se estudiaron las curvas de empastamiento de los almidones, principalmente el efecto de las condiciones de extracción sobre el pico de viscosidad, el breakdown y el setback.

A continuación se evaluó el fenómeno de gelatinización y retrogradación de los almidones por calorimetría diferencial de barrido, para finalmente estudiar los cambios estructurales del almidón por medio de la espectroscopía infrarroja en la región de transmitancia entre 650 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} . Con los datos obtenidos se obtuvo una explicación completa de los efectos de condiciones de extracción sobre las propiedades del almidón obtenido.

3.3.1 Curvas de empastamiento. El empastamiento se refiere a los cambios físicos del almidón en agua, al calentarlo en presencia de fuerzas de cizallamiento constantes, lo que influye en el hinchamiento de gránulos, lixiviación de componentes específicos y cambios de viscosidad (Hoover *et al.*, 2010). En la tabla 9 se pueden apreciar los resultados obtenidos para las curvas de empastamiento de los tratamientos realizados, en una suspensión al 8% de almidón.

Los datos se agruparon en seis grupos con diferencias estadísticas significativas (a-f), para los tres fenómenos estudiados. Lo anterior evidencia el efecto de las condiciones de extracciones en las propiedades de empastamiento.

Tabla 9. Curvas de empastamiento en una suspensión al 8% de los tratamientos realizados

| Muestra | Temperatura de empastamiento (°C) | Peak viscosity (Pa* Seg) | Breakdown (Pa* Seg) | Setback (Pa* Seg) |
|---------|-----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| T1* | 68,75 ± 0,07 ^{b,c} | 0,75 ± 0,07 ^{b,c,d} | 0,27±0,02 ^{b,c,d} | 0,216 ± 0,02 ^{a,b,c} |
| T2 | 69,1 ± 0,0 ^{a,b,c} | 0,30 ± 0,03 [†] | 0,09±0,01 [†] | 0,031 ± 0,007 [†] |
| T3 | 70,3 ± 0,1 ^{a,b,c} | 1,16 ± 0,09 ^a | 0,34±0,02 ^{a,b} | 0,27 ± 0,01 ^a |
| T4 | 70,5 ± 0,2 ^{a,b,c} | 0,91 ± 0,04 ^{a,b,c} | 0,27±0,01 ^{b,c,d} | 0,1899 ± 0,006 ^{a,b,c,d} |
| T5 | 68,7 ± 0,1 ^{b,c} | 0,336 ± 0,005 [†] | 0,0884±0,0004 [†] | 0,0212 ± 0,0004 [†] |
| T6* | 69,7 ± 0,3 ^{a,b,c} | 0,603± 0,2 ^d | 0,17±0,08 ^{d,e,f} | 0,13 ± 0,08 ^{c,d,e,f} |
| T7 | 69,1 ± 0,0 ^{a,b,c} | 0,399 ± 0,007 ^{e,f} | 0,120±0,002 ^{e,f} | 0,0453 ± 0,0001 ^{e,f} |
| T8 | 68,5 ± 0,6 ^c | 0,43 ± 0,03 ^{d,e,f} | 0,13±0,01 ^{a,b} | 0,046 ± 0,008 ^{e,f} |
| T9 | 68,5 ± 0,3 ^c | 0,35 ± 0,08 [†] | 0,08±0,02 [†] | 0,026 ± 0,009 [†] |
| T10 | 71,1 ± 0,6 ^a | 0,72 ± 0,01 ^{b,c,d} | 0,22±0,01 ^{b,c,d,e} | 0,1536 ± 0,0098 ^{b,c,d,e} |
| T11 | 69,75 ± 0,4 ^b | 0,59 ± 0,3 ^{d,e} | 0,17±0,08 ^{e,f} | 0,13 ± 0,07 ^{d,e,f} |
| T12* | 69,1 ± 0,0 ^{a,b,c} | 0,603± 0,007 ^{d,e,f} | 0,12±0,002 ^{b,c,d,e,f} | 0,0453 ± 0,0001 ^{c,d,e,f} |
| T13 | 68,5 ± 0,6 ^{a,b,c} | 0,43 ± 0,03 ^{b,c,d,e} | 0,13±0,01 ^{c,d,e,f} | 0,046 ± 0,008 ^{a,b,c,d,e} |
| T14 | 70,7 ± 1,3 ^{a,b,c} | 1,03 ± 0,04 ^{a,b} | 0,32±0,06 ^{a,b,c} | 0,263 ± 0,06 ^{a,b} |
| T15 | 71,1 ± 0,6 ^{b,c} | 0,72 ± 0,01 ^{d,e,f} | 0,22±0,01 ^{e,f} | 0,154 ± 0,009 ^{e,f} |

La diferencia de letras (a-f) indica diferencias significativas ($p < 0,05$) sobre los valores de cada columna. El valor promedio y la desviación estándar está incluida.

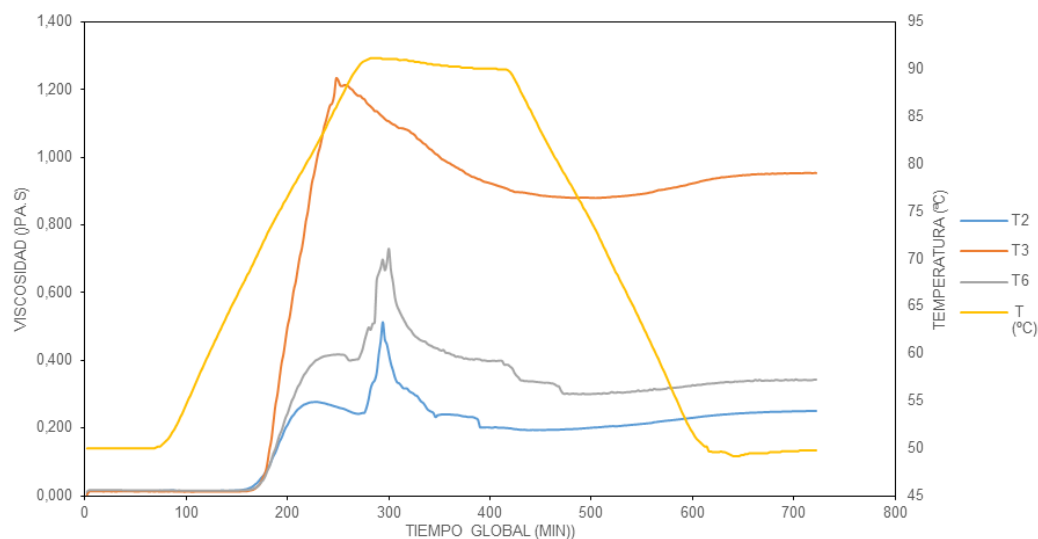
Entre los parámetros evaluados se tiene el Peak viscosity (viscosidad máxima), en el cual se obtuvo una variación desde 0,30 Pa.s hasta 1.16 Pa.s, correspondiente a los tratamientos T2 y T3, respectivamente. El Peak viscosity del almidón de amaranto es menor a los almidones de otros cereales, tubérculos y raíces, los cuales normalmente tienen una mayor viscosidad (Wu y Corke, 1999; Hoover, 2001; Hoover *et al.*, 2010). Este fenómeno puede ser debido al pequeño tamaño granular (1 a 3 μm) y también a los bajos contenidos de amilosa en su estructura (Fan Zhu, 2015; Burgos y Armada, 2015). Srichuwong *et al.* (2017), compararon la viscosidad máxima de almidones aislados, encontrando que el pico máximo de viscosidad de la quinua corresponde a 2860 cP, seguida del sorgo que varía entre 2240 cP hasta 2400 cP. La viscosidad máxima del amaranto correspondió a 2000 cP, mientras que el maíz y el mijo se encuentran en un rango de 1850 cP hasta 1891 cP. El trigo tiene una viscosidad máxima equivalente a 1319

cP. Por otra parte, Jan *et al.* (2016), encontraron que la viscosidad máxima del almidón de variedades de quinua, varió desde 1812 cP hasta 4012 cP.

En la tabla 9 se reporta el breakdown viscosity, otro parámetro evaluado que corresponde a la inestabilidad del gel e indica la estabilidad de la pasta cuando es sometida a calor y cizallamiento. La variación del breakdown se encuentra entre 0.08 Pa.s y 0.32 Pa.s, que corresponde los tratamientos T2 y T14, respectivamente. Las muestras con mayor estabilidad en los tratamientos son T2 (0.08 Pa.s), T5 (0,09 Pa.s) y T9 (0.08 Pa.s), debido a la estructura. El almidón de amaranto tiene un contenido de amilosa entre (2% - 17%); dado que la cadena de amilosa es corta (DPn alrededor de 900) y su estructura es lineal (Tang, Watanabe, & Mitsunaga, 2002)., se afecta directamente el breakdown. Por otro lado, la amilopectina parece contener una gran cantidad de cadenas cortas y una pequeña cantidad de cadenas largas; estas últimas se considera que podrían mejorar la estabilidad del gel durante el proceso de empastamiento, debido a las largas cadenas de glucano que restringen la hinchazón y mejoran la capacidad de los gránulos para mantener su estructura (Li & Zhu, 2017b).

El Setback viscosity es la reorganización o reasociación de los polímeros de almidones solubles y los fragmentos granulares insolubles durante la fase de enfriamiento; este término está asociado a la retrogradación (Quintero *et al.*, 2016). El descenso de la viscosidad de los almidones se debe a la relación amilosa/amilopectina, la cual confiere características en las propiedades funcionales de los almidones. La retrogradación de las moléculas de almidón en los tratamientos realizados, presentó una variación entre 0.27 Pa.s hasta 0.02 Pa.s, que corresponde a los tratamientos T3 y T5. A pesar de la variación los datos obtenidos en setback, se observó que las muestras T2, T3, T5, T6, T9, T11, T12 tienen un efecto estable en relación a la estabilidad del gel en el almacenamiento, evitando posiblemente efectos de sinéresis en el mismo.

Figura 18. Comportamiento reológico del almidón de amaranto

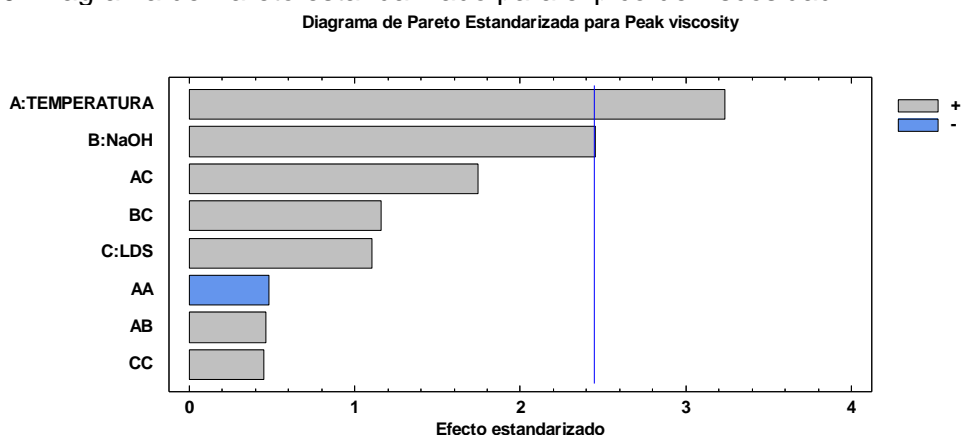


Fuente. Imagen obtenida desde Excel 2016.

En la figura 18 se presentan las curvas de empastamiento de los almidones de los tratamientos T2, T3, T6. En el anexo D se muestran los amilogramas obtenidos por los tratamientos, donde se observa que éstos presentan dos picos de viscosidad, mientras que el tratamiento 3 muestra un pico máximo; Enríquez *et al.* (2013), afirman que los almidones nativos presentaron dos picos de viscosidad en el proceso de formación de una pasta. Dicho fenómeno se atribuye a una distribución del tamaño de los gránulos de almidón, es decir, la variabilidad en el tamaño es la posible causa del comportamiento de la viscosidad. Entonces, el tratamiento T3 tuvo un comportamiento de almidón hidroxipropilado, de acuerdo con lo establecido por Enríquez *et al.* (2013), que afirman que dichos almidones presentan un pico de viscosidad.

En la figura 19 se observa el efecto estandarizado de las variables de procesamiento sobre el pico máximo de viscosidad, en donde un incremento en la temperatura e hidróxido de sodio, incide positivamente en la viscosidad máxima de los almidones obtenidos.

Figura 19. Diagrama de Pareto estandarizado para el pico de viscosidad

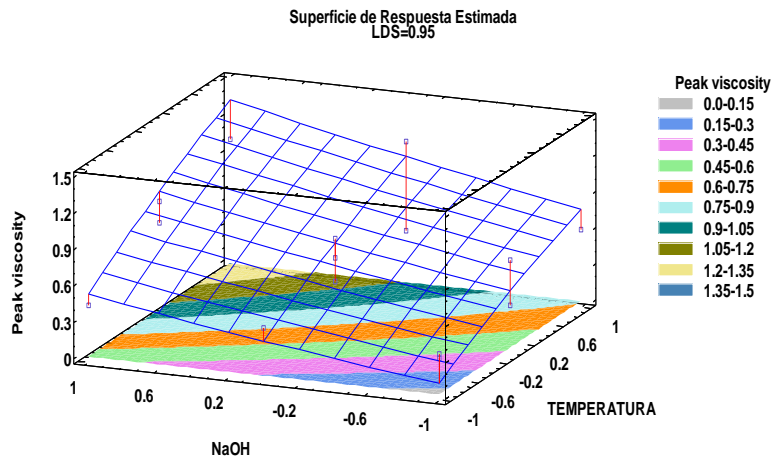


Fuente Statgrafics.

En la figura 20 se presenta la superficie de respuesta estimada, donde se observa una región peak viscosity de color azul donde se localiza su valor óptimo (1,356 Pa.s), obtenido bajo las condiciones operativas 50,9°C, 3% hidróxido de sodio, 0,9% Lauril sulfato de sodio. El análisis del efecto de las variables del procesamiento, mostró que una reducción en la temperatura óptima, así como la disminución del porcentaje del hidróxido de sodio, provocan un efecto desfavorable en el pico de viscosidad. Se puede observar una región de color azul celeste, donde se localizan el valor mínimo de pico de viscosidad (0,3024). Las condiciones operativas bajo las cuales se obtiene este valor son: temperatura de 24°C, 0,20 % NaOH Y 0,50 % LDS.

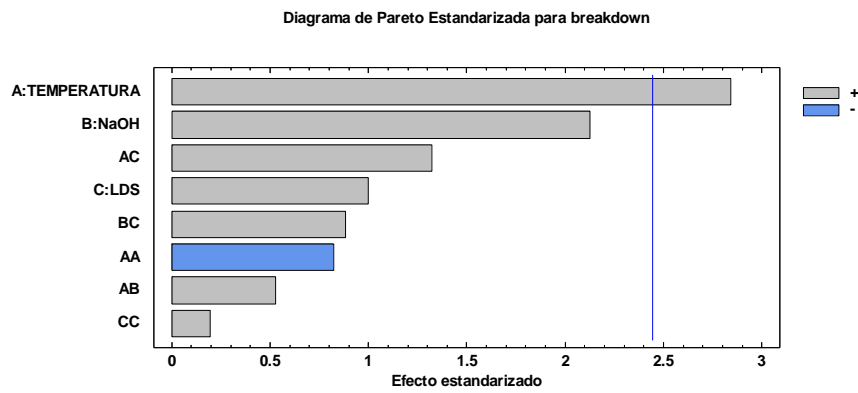
En la figura 21 se observan los efectos estandarizados sobre la maximización del breakdown de los tratamientos, en donde la temperatura es una variable que los afecta positivamente.

Figura 20. Superficie de respuesta para el pico máximo de viscosidad



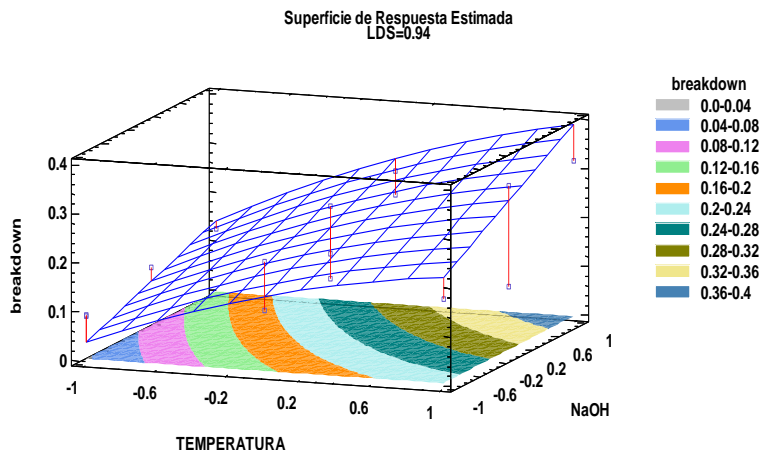
Fuente. Statgraphics.

Figura 21. Diagrama de Pareto estandarizado para breakdown



Fuente. Statgraphics.

Figura 22. Superficie de respuesta estimada de breakdown

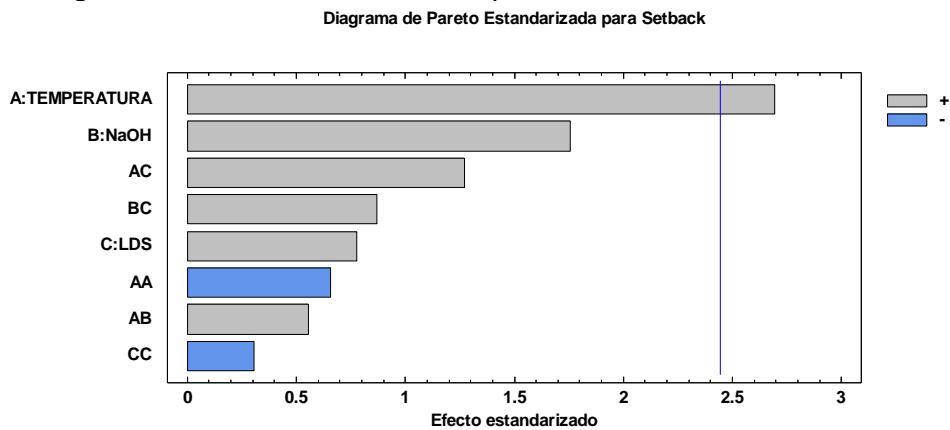


Fuente. Statgraphics.

La figura 22 representa la superficie de respuesta estimada del breakdown en función de las variables de proceso. Las condiciones operativas bajo las cuales se obtiene el valor óptimo del breakdown son: 51°C, 3% hidróxido de sodio, 0,89% Lauril sulfato de sodio, representado en color azul (0.394245 Pa.s). El análisis del efecto de las variables del procesamiento mostró que una reducción en la temperatura óptima, así como disminución del porcentaje del hidróxido de sodio, provocan un efecto desfavorable en el breakdown.

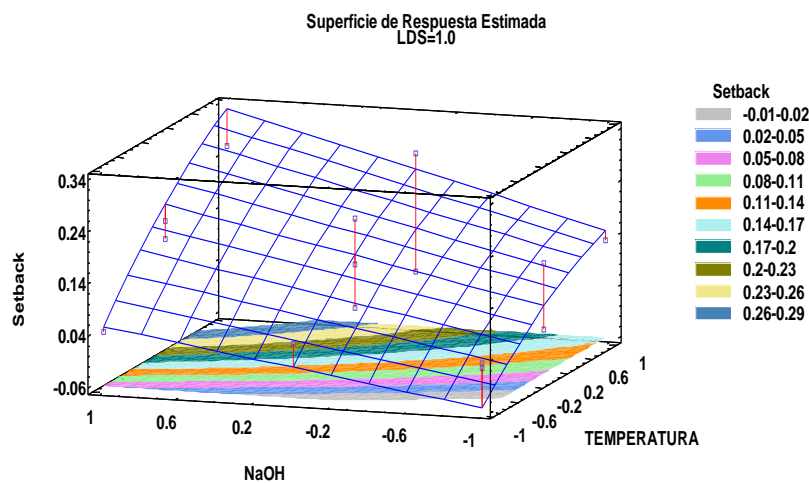
En la figura 23 se observan las variables que inciden en setback; este parámetro es afectado positivamente por la temperatura, es decir que las variables de extracción modifican el comportamiento reológico de las muestras. Por otra parte, la figura 23 representa la superficie de respuesta estimada del setback, en el cual se observa que su valor óptimo corresponde a 0.33 Pa.s y las condiciones operativas bajo las cuales se obtiene son: 47.9°C, 3% hidróxido de sodio, 0,9% Lauril sulfato de sodio.

Figura 23. Diagrama de Pareto estandarizado para setback



Fuente. statgraphics

Figura 24. Superficie de respuesta estimada de setback



Fuente. Statgraphics.

3.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). La calorimetría diferencial de barrido o DSC (Differential Scanning Calorimetry), es una técnica que se basa en el registro de la diferencia de energía que se debe entregar o quitar a una muestra para calentarla o enfriarla, en forma simultánea, a la misma velocidad (Ventureira, 2010). Esta técnica calorimétrica permite entender la estructura y las transiciones de fase en el almidón, la gelatinización/retrogradación y transición vítrea (Sandoval *et al.*, 2005; Roa, 2015); muchas veces esta técnica depende de parámetros característicos de regiones amorfas como su estructura molecular, contenido de humedad y velocidad de calentamiento (Biliaderis, 1992; Venturia, 2005). La aplicación de DSC permite identificar cambios estructurales que son consecuencia de las condiciones de procesamiento, las cuales repercuten generalmente en la gelatinización, transición vítrea y retrogradación del almidón, al igual que modificaciones térmicas por tratamientos combinados de calor y húmedas, los cuales afectan las propiedades fisicoquímicas sin conllevar a una destrucción de la estructura granular (Ventureira, 2010, Resio, 1999).

En la tabla 10 se consignan parámetros característicos como entalpía de gelatinización (ΔH), temperatura de inicio (T_{onset}), de pico (T_{peak}) y de finalización (T_{offset}) de los almidones obtenidos durante el ensayo. Con respecto a las temperaturas de inicio y de pico, los datos se agruparon en un set (a), mostrando que no hay diferencia significativa en este parámetro; además, se observó que los termogramas presentaron una temperatura de inicio (T_{onset}) de 75,2°C y de pico (T_{peak}) de 68,42°C. Para los datos obtenidos para la temperatura de finalización se formaron tres grupos con diferencias significativas (a-c); dicha temperatura fluctuó entre 81.69°C hasta 89°C. En cuanto a los datos de la entalpía de gelatinización, se agruparon en 8 set con diferencias significativas (a-h) para este fenómeno y este parámetro osciló entre 0.979 J/g hasta 3.009 J/g.

Tabla 10. Entalpía de gelatinización y de retrogradación, temperaturas de inicio, de pico y de finalización de los almidones obtenidos

| Tratamiento | Entalpía de gelatinización | | | | Entalpía de retrogradación | | | |
|-------------|----------------------------|--------------------|--------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| | Entalpía J/g | T_{onset} C | T_{peak} C | T_{offset} C | Entalpía J/g | T_{onset} C | T_{peak} C | T_{offset} C |
| T1 | 1.043 ^h | 67.76 ^a | 73.03 ^a | 82.2 ^{b,c} | 1.549 ^d | 41.79 ^{c,d,e} | 51.2 ^h | 61.85 ^{g,h} |
| T2 | 1.321 ^{f,g} | 67.76 ^a | 75.03 ^a | 88.79 ^a | 1.921 ^{b,c} | 49.03 ^a | 51.57 ^{g,h} | 67.84 ^b |
| T3 | 3.009 ^a | 70.56 ^a | 77.48 ^a | 86.81 ^{a,b} | 2.260 ^a | 40.59 ^e | 51.95 ^{f,g} | 64.99 ^c |
| T4 | 2.390 ^{c,d} | 71.28 ^a | 77.8 ^a | 86.1 ^{a,b,c} | 1.615 ^{c,d} | 42.47 ^{b,c,d} | 51.98 ^{f,g} | 61.22 ^{h,i} |
| T5 | 2.772 ^{a,b} | 68.42 ^a | 75.02 ^a | 85.32 ^{a,b,c} | 2.077 ^{a,b} | 40.72 ^{d,e} | 51.57 ^{g,h} | 66.84 ^b |
| T6 | 1.115 ^{g,h} | 70.22 ^a | 77.06 ^a | 85.03 ^{a,b,c} | 1.803 ^{b,c,d} | 40.55 ^e | 51.61 ^{g,h} | 62.71 ^{e,f,g} |
| T7 | 1.563 ^f | 68.7 ^a | 75 ^a | 88.9 ^a | 1.965 ^{a,b} | 44 ^b | 59.06 ^a | 70.49 ^a |
| T8 | 1.201 ^{g,h} | 70.22 ^a | 77.6 ^a | 86.08 ^{a,b,c} | 1.154 ^e | 50.13 ^a | 56.6 ^b | 60.18 ⁱ |
| T9 | 1.832 ^e | 67.9 ^a | 78.6 ^a | 89 ^a | 1.859 ^{b,c,d} | 41.73 ^{c,d,e} | 51.47 ^{g,h} | 63.28 ^{e,f} |
| T10 | 2.779 ^{a,b} | 71.35 ^a | 77.95 ^a | 86.44 ^{a,b,c} | 1.764 ^{b,c,d} | 42.57 ^{b,c,d} | 55.82 ^c | 64.71 ^{c,d} |
| T11 | 1.765 ^{g,h} | 70.6 ^a | 76.8 ^a | 86.8 ^{a,b,c} | 2.860 ^{a,b,c} | 42.66 ^{c,d,e} | 55.82 ^{g,h} | 63.57 ^{f,g,h} |
| T12 | 1.218 ^{g,h} | 70.3 ^a | 76.2 ^a | 85.08 ^{a,b,c} | 1.947 ^{a,b,c} | 41.1 ^{c,d,e} | 51.58 ^{g,h} | 62 ^{f,g,h} |
| T13 | 2.654 ^{b,c} | 70.02 ^a | 76.6 ^a | 85.67 ^{a,b,c} | 2.026 ^{a,b} | 41.34 ^{c,d,e} | 52.46 ^{e,f} | 63.85 ^{c,d,e} |
| T14 | 2.360 ^d | 70.05 ^a | 76.84 ^a | 85.89 ^{a,b,c} | 2.004 ^{a,b} | 42.59 ^{b,c} | 53.01 ^e | 64.71 ^{c,d} |
| T15 | 0.979 ^h | 69.18 ^a | 74.12 ^a | 81.69 ^c | 1.123 ^e | 40.04 ^e | 55.05 ^d | 63.42 ^{d,e} |

La diferencia de letras (a-h) indica diferencias significativas ($p < 0,05$) sobre los valores de cada columna. El valor promedio \bar{r} está incluido.

En la Tabla 10 se observan los datos de entalpía de retrogradación medidos después de un almacenamiento de 90 días, que reflejan una diferencia significativa ($p < 0.05$) formando 5 grupos (a-e); dichos valores varían entre 1.123 J/g hasta 2.860 J/g, los cuales corresponden a los tratamientos T15 y T11, respectivamente. En cuanto a la temperatura de inicio para la entalpía de retrogradación, los datos revelan diferencias significativas en este parámetro; estos valores se agrupan en 5 set (a-e). Respecto a la temperatura de inicio, los datos se agruparon en 5 set, revelando una diferencia significativa, puesto que T_{onset} toma un rango comprendido entre 40.04°C y 50.13°C; el valor mínimo de esta temperatura se relaciona con el tratamiento 15, mientras que el tratamiento 8 muestra el valor máximo de T_{onset} . Por otra parte, las temperaturas de pico y de finalización se agruparon en sets con diferencias significativas (a-h); la temperatura de pico tuvo una variación entre 51.2°C hasta 59.06 en los tratamientos T1 Y T6, respectivamente, mientras que T_{offset} muestra una diferencia de 9.27°C.

En la tabla 11 se muestra el comportamiento de la entalpía de gelatinización y retrogradación, valores que muestran que estadísticamente hay diferencia significativa, lo cual evidencia que el almidón tiene la capacidad de reorganización. Al comparar las entalpías de gelatinización y de retrogradación, los tratamientos T8, T9 y T15 muestran que no hay diferencia significativa, mientras que los otros tratamientos muestran una diferencia entre sus comparaciones. Además, se observa que la entalpía de gelatinización en los tratamientos T3, T4, T5, T8, T9, T10, T13, T14, es mayor respecto a la entalpía de retrogradación, mientras que los tratamientos T1, T2, T6, T7, T11, T12 y T15 tomaron valores de entalpía mayores.

Tabla 11. Comparativa entre entalpía de gelatinización y retrogradación

| Tratamiento | Entalpía de gelatinización J/g | Entalpía de retrogradación J/g |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| T1 | 1.043 ^b | 1.549 ^a |
| T2 | 1.321 ^b | 1.921 ^a |
| T3 | 3.009 ^b | 2.260 ^a |
| T4 | 2.390 ^a | 1.615 ^b |
| T5 | 2.772 ^a | 2.077 ^b |
| T6 | 1.115 ^b | 1.803 ^a |
| T7 | 1.563 ^b | 1.965 ^a |
| T8 | 1.201 ^a | 1.154 ^a |
| T9 | 1.832 ^a | 1.859 ^a |
| T10 | 2.779 ^a | 1.764 ^b |
| T11 | 1.765 ^b | 2.860 ^a |
| T12 | 1.218 ^b | 1.947 ^a |
| T13 | 2.654 ^a | 2.026 ^b |
| T14 | 2.360 ^a | 2.004 ^b |
| T15 | 0.979 ^a | 1.123 ^a |

La diferencia de letras (a-b) indica diferencias significativas ($p < 0,05$) sobre los valores de cada fila.

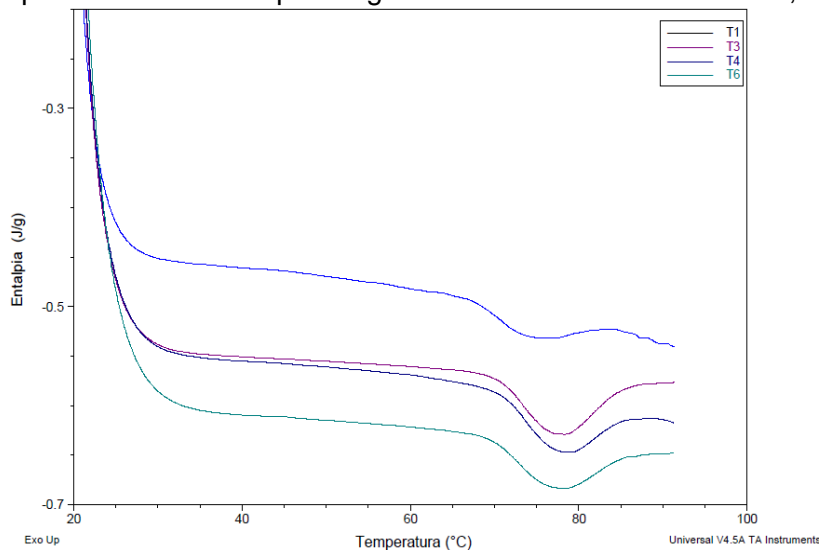
Los factores que pueden contribuir a las diferencias entre los valores de entalpía de gelatinización, son las condiciones de extracción que modifican su estructura y posiblemente el grado de almidón dañado (Stevens y Elton, 1971). Qian (1999) muestra

que la entalpía de gelatinización de los almidones de amaranto y quinua varían entre 2.58 J/g y 1.66 J/g, mostrando una tendencia similar de las anteriores curvas. Lorenz y Qian sugieren que este comportamiento implica una configuración molecular interna más compacta y un mayor grado de cristalinidad. Tovar (2008) analizó las propiedades térmicas de almidón de maíz aislado, donde la entalpía de gelatinización varió entre 2.19 J/g y 2.60 J/g, diferencias atribuibles a factores como composición del gránulo de almidón (amilosa/amilopectina), estructura (relación cristalina: amorfo), forma, tamaño y estructura molecular de la amilopectina.

La entalpía de retrogradación de los tratamientos T3, T4, T5, T8, T9, T10, T13, T14 presentaron valores bajos respecto a los de gelatinización, esto quiere decir que se necesita menos energía para fundir las cadenas de almidón retrogradado. Robles (2012) obtuvo entalpías de retrogradación comprendidas entre 0.62 J/g hasta 2.69 J/g, corroborando lo encontrado en este trabajo.

La figura 25 muestra el comportamiento de las curvas de entalpía de gelatinización de los tratamientos T1, T3, T4 y T6, los cuales presentaron un comportamiento similar. El pico de entalpía se localiza en temperaturas comprendidas entre 70°C y 85°C; sin embargo, las endotermas obtenidas son afectadas por las condiciones de extracción. Una posible causa de este comportamiento es una pre-gelatinización total o parcial del almidón, debido al tratamiento de calor y base alcalina.

Figura 25. Comparación de la entalpía de gelatinización del tratamiento T1, T3, T4 y T6

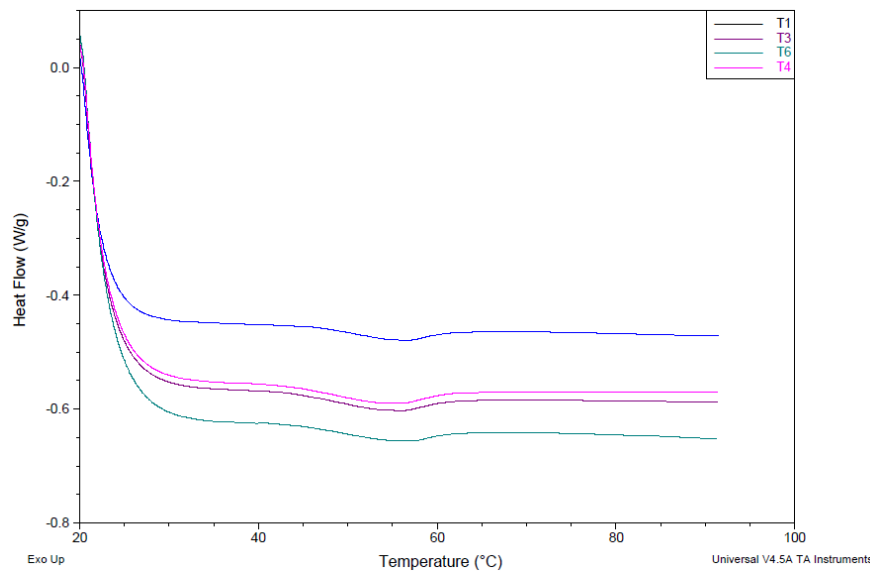


Fuente. TA Universal Analysis.

Venturiera (2010) afirma que los termogramas pueden verse afectados por las condiciones de extracción, la temperatura y adición de ácidos y/o bases, los cuales ocasionan una modificación parcial o total de la estructura interna de almidones y proteínas, entre otros grupos funcionales presentes dentro del material estudiado.

En la figura 26 se muestran los picos de entalpía de retrogradación, localizados en temperaturas comprendidas entre 45°C y 65°C, los cuales presentan menos energía para calentar o enfriar el almidón extraído. Los resultados obtenidos indican una posible modificación en las estructuras de primer y segundo orden dentro del almidón.

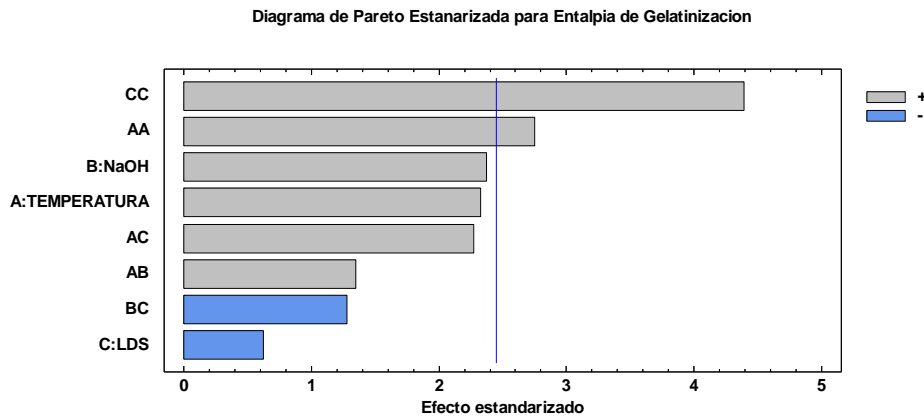
Figura 26. Comparación de la entalpía de retrogradación de los tratamientos T1, T3, T4 y T6



Fuente. TA Universal Analysis.

En la figura 27 se muestra el efecto estandarizado de las variables de procesamiento sobre la entalpía de gelatinización; se observa que el efecto cuadrático del lauril sulfato de sodio, incide positivamente sobre la entalpía de gelatinización de los almidones obtenidos. De igual manera el efecto cuadrático de la temperatura afecta la entalpía de gelatinización positivamente.

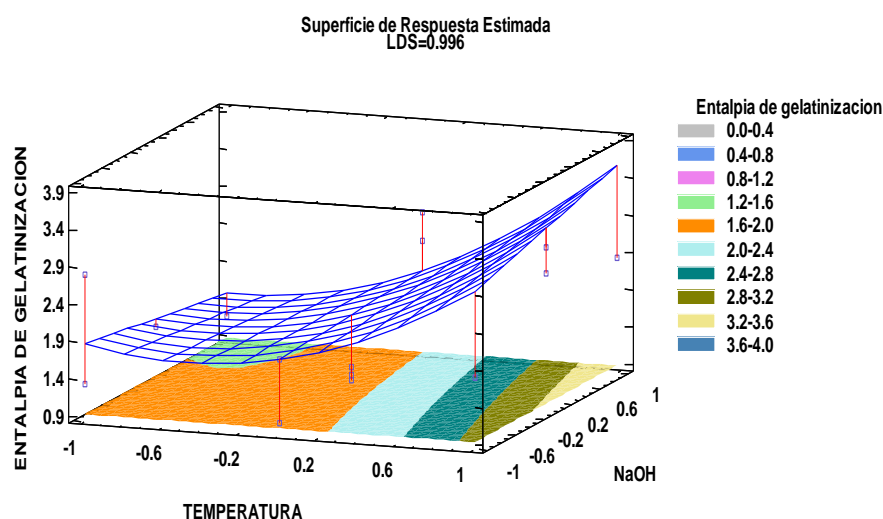
Figura 27. Diagrama de Pareto estandarizado para entalpía de gelatinización



Fuente Statgrafics.

En la figura 28 se muestra la superficie de respuesta estimada; se observa una región de entalpía de color azul, donde se localiza el valor óptimo de la entalpía de gelatinización (3.59238 J/g). Las condiciones operativas bajo las cuales se obtiene el valor máximo del ΔH_{gel} son las siguientes: 51°C, 3% hidróxido de sodio, 0,89% Lauril sulfato de sodio. El análisis del efecto de las variables del procesamiento, mostró que una reducción en la temperatura óptima, así como una disminución del porcentaje del hidróxido de sodio, provocan un efecto desfavorable en la entalpía de gelatinización. De igual manera, la región de color fucsia localiza el valor mínimo de la entalpía de gelatinización (0.979); las condiciones operativas bajo las cuales se obtiene este valor son: temperatura de 37°C, 0,20% NaOH y 0,10% LDS.

Figura 28. Superficie de respuesta estimada de entalpía de gelatinización



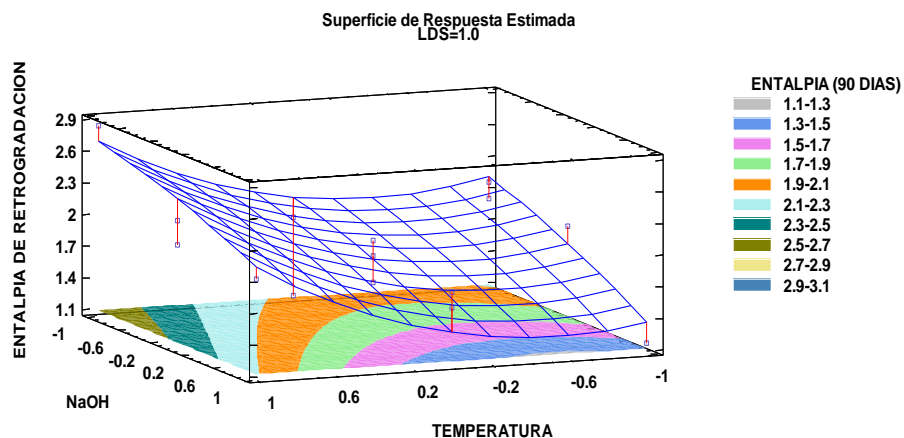
Fuente. Statgrafics.

En la figura 29 se muestra la superficie de respuesta estimada; se observa una región de color verde oliva, donde se localiza el valor óptimo de la entalpía de retrogradación (2.69306 J/g). Las condiciones operativas bajo las cuales se obtiene el valor máximo del ΔH_{ret} son las siguientes: 50.9°C, 0.18% hidróxido de sodio, 0,9% Lauril sulfato de sodio. El análisis del efecto de las variables del procesamiento, mostró que un aumento en la temperatura óptima, así como un aumento del porcentaje del lauril sulfato de sodio, provocan un efecto favorable en la entalpía de retrogradación; de igual manera, se observa una región de color gris donde se localiza el valor mínimo de la entalpía de retrogradación (1.126). Las condiciones operativas bajo las cuales se obtiene este valor son: temperatura de 37°C, 0,20% NaOH y 0,10% LDS.

3.3.3 Espectroscopía FT IR por KBR. Las técnicas espectroscópicas arrojaron diferentes zonas de análisis, donde se señalan las principales bandas analizadas para los grupos funcionales que la mayoría de los autores referencian. La figura 27 muestra el espectro completo de FTIR del grano de amaranto en el cual se identifican 3 áreas separadas para el análisis de carbohidratos, proteínas y lípidos. Las bandas de interés se

basan en la bibliografía de almidón de amaranto que diversos estudios reportan y estas se pueden apreciar en la tabla 12.

Figura 29. Superficie de respuesta estimada de entalpía de retrogradación



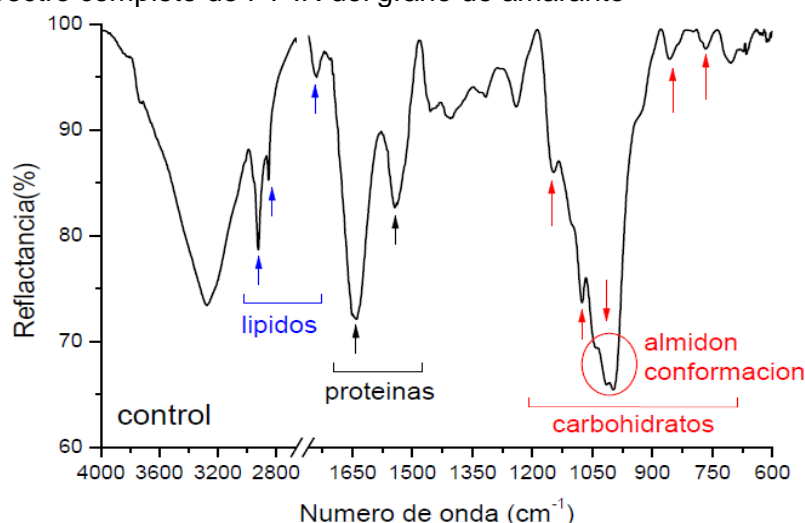
Fuente. Statgrafics.

Tabla 12. Principales bandas, vibraciones y asignaciones de infrarrojos para almidón

| Banda (cm ⁻¹) | Asignación | Componente | Referencia |
|---------------------------|--------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 750 | C-O (Estiramiento) C-O-C | | Tapia-Blácido, 2006; Roa, 2015 |
| 765 | Vibración del anillo de glucosa estirado. | Enlace glucosídicos | Holder , 2012; Tapia-Blácido, 2006.; Adhmed, 2012 |
| 850 | C-O (estiramiento) C-O-C | | Tapia-Blácido, 2006. Roa, 2015 |
| 861 | Vibración del anillo de glucosa estirado | | Holder , 2012; Tapia-Blácido, 2006. Adhmed, 2012 |
| 929 | Vibración del anillo de glucosa estirado. | | Holder , 2012; Tapia-Blácido, 2006. Adhmed, 2012 |
| 992 | Vibración del anillo de glucosa estirado. | | Holder , 2012; Adhmed, 2012 |
| 996 | C-O (estiramiento) C-O-C | | Tapia-Blácido, 2006; Roa, 2015 |
| 1039-1015 | C-O (estiramiento) C-O-H | | Tapia-Blácido, 2006; Roa, 2015 |
| 1076 | C-O (estiramiento) C-O-H | | Jiugao y col, 2005; Roa, 2015 |
| 1082, 1147, 1159 | -C-O-C (Estiramiento) C-O-C | | Jiugao y col, 2005; Roa, 2015 |
| 1240 | CH ₂ OH (Cadena lateral) OH (flexión) | | Tapia-Blácido, 2006; Roa, 2015 |
| 1336 | C-O-H y CH ₂ doblados | | Holder , 2012; Adhmed, 2012 |
| 1540 | Amida II (flexión N-H) | | Barth, 2007; Güler <i>et al.</i> , 2011; Abidi <i>et al.</i> , 2014; Roa <i>et al.</i> , 2014; Herrero <i>et al.</i> , 2017 |

Según Tapia-Blácido (2005), la banda principal a los 996 cm^{-1} puede atribuirse al estiramiento del enlace C-O y C-O-C; generalmente esta banda muestra dos hombros a los 1014 cm^{-1} y 1039 cm^{-1} , atribuibles al estiramiento C-O y C-OH, siendo este último pico más intenso que el primero. Las características de los picos anteriores están asociadas principalmente a la conformación de carbohidratos. La fracción amilácea obtenida mediante molienda húmeda, fue analizada mediante espectroscopia FT IR con el fin de obtener los espectros característicos, determinando a su vez si las condiciones de operación de molienda húmeda generan un cambio en la estructura interna del almidón obtenido.

Figura 30. Espectro completo de FT-IR del grano de amaranto



Fuente: Roa, 2015.

La tabla 13 muestra las bandas principales presentes en el espectro infrarrojo FT-IR de los diferentes almidones obtenidos mediante los diversos tratamientos de la molienda húmeda. Con el fin de minimizar errores y mejorar el análisis los espectros fueron normalizados y se informó la relación entre bandas tomando como base la de mayor intensidad que fue la del almidón (1020 cm^{-1}).

Tabla 13. Intensidad relativa de las bandas 862 cm^{-1} , 927 cm^{-1} , 1079 cm^{-1} y 1153 cm^{-1} usando la banda de almidón (1020 cm^{-1}) como referencia para los diferentes tratamientos

| Muestra | Banda 862/1020 | Banda 927/1020 | Banda 1079/1020 | Banda 1153/1020 |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| T1 | $0,218 \pm 0,004^{e,f}$ | $0,204 \pm 0,003^{b,c,d,e}$ | $0,70 \pm 0,01^{c,d}$ | $0,5490 \pm 0,01^b$ |
| T2 | $0,215 \pm 0,004^{f,g,h}$ | $0,189 \pm 0,004^{d,e,f}$ | $0,7040 \pm 0,0006^{c,d}$ | $0,5478 \pm 0,001^{b,c}$ |
| T3 | $0,233 \pm 0,002^{c,d,e}$ | $0,1959 \pm 0,0007^{c,d,e}$ | $0,697 \pm 0,008^{c,d,e}$ | $0,5349 \pm 0,02^{b,c,d}$ |
| T4 | $0,2365 \pm 0,0004^{b,c,d}$ | $0,205 \pm 0,007^{b,c,d}$ | $0,679 \pm 0,006^{d,e}$ | $0,5320 \pm 0,03^{b,c,d}$ |
| T5 | $0,25 \pm 0,01^{b,c}$ | $0,210 \pm 0,003^{a,b,c}$ | $0,71 \pm 0,01^{b,c,d}$ | $0,5234 \pm 0,005^{b,c,d}$ |
| T6 | $0,200 \pm 0,001^{g,h,i}$ | $0,188 \pm 0,005^{d,e,f}$ | $0,71 \pm 0,02^{b,c,d}$ | $0,5319 \pm 0,004^{b,c,d}$ |
| T7 | $0,199 \pm 0,005^{h,i}$ | $0,175 \pm 0,001^{f,g}$ | $0,691 \pm 0,005^{c,d,e}$ | $0,519 \pm 0,005^{b,c,d}$ |
| T8 | $0,220 \pm 0,005^{d,e,f}$ | $0,188 \pm 0,005^{e,f}$ | $0,737 \pm 0,003^{a,b}$ | $0,547 \pm 0,003^{b,c}$ |

Tabla 13. (Continuación)

| Muestra | Banda 862/1020 | Banda 927/1020 | Banda 1079/1020 | Banda 1153/1020 |
|---------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| T9 | 0,189 ± 0,003 ^l | 0,175 ± 0,006 ^{t,g} | 0,701 ± 0,002 ^{c,d} | 0,535 ± 0,004 ^{b,c,d} |
| T10 | 0,1969 ± 0,0007 ^l | 0,1725 ± 0,0006 ^{t,g} | 0,71 ± 0,02 ^{b,c,d} | 0,54 ± 0,02 ^{b,c} |
| T11 | 0,216 ± 0,006 ^{e,f,g} | 0,205 ± 0,008 ^{b,c,d,e} | 0,70 ± 0,02 ^{c,d} | 0,52 ± 0,02 ^{b,c,d} |
| T12 | 0,199 ± 0,002 ^{h,i} | 0,1687 ± 0,0001 ^g | 0,667 ± 0,002 ^e | 0,495 ± 0,003 ^d |
| T13 | 0,279 ± 0,003 ^a | 0,223 ± 0,003 ^a | 0,748 ± 0,007 ^a | 0,602 ± 0,005 ^a |
| T14 | 0,215 ± 0,005 ^{e,f,g,h} | 0,203 ± 0,002 ^{b,c,d,e} | 0,71 ± 0,02 ^{b,c} | 0,501 ± 0,001 ^{c,d} |
| T15 | 0,250 ± 0,003 ^b | 0,217 ± 0,004 ^{a,b} | 0,71 ± 0,01 ^{b,c,d} | 0,54 ± 0,02 ^{b,c} |

La diferencia de letras (a-h) indica diferencias significativas ($p < 0,05$) sobre los valores de cada columna. El valor promedio y la desviación estándar está incluida.

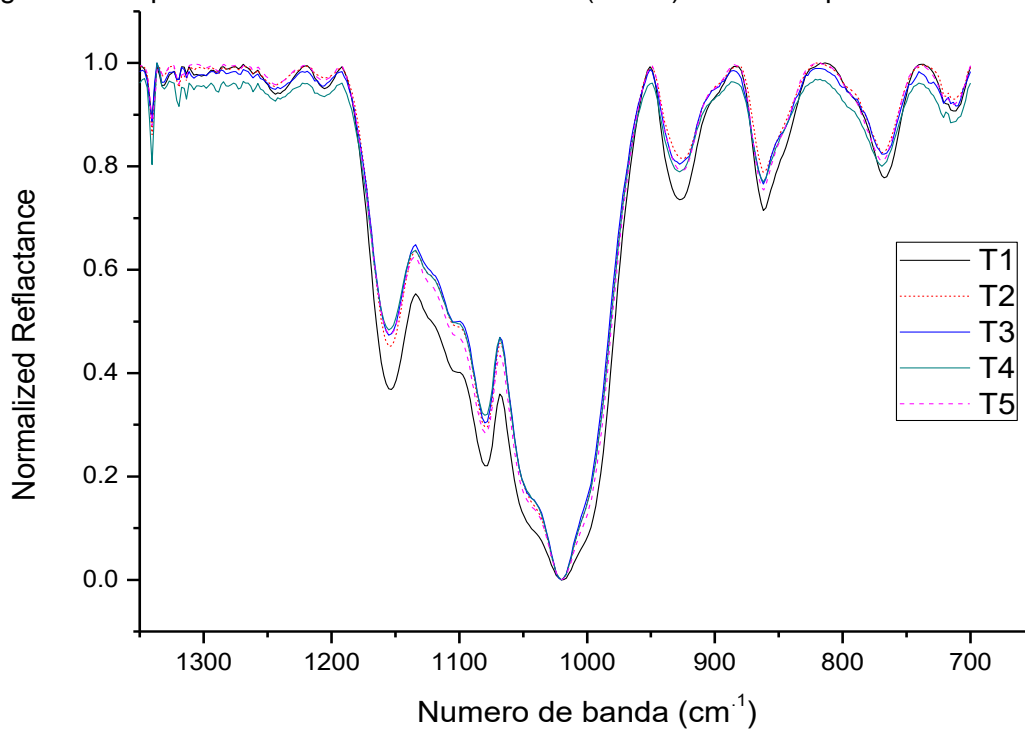
El almidón es el principal componente del grano de amaranto y constituye hasta el 70% de la materia seca. El almidón juega un papel crucial en las propiedades funcionales del amaranto, quinua y los productos alimenticios relacionados (Li & Zhu, 2018). Las características espectrales típicas del almidón se encuentran en la región $800 - 1300\text{cm}^{-1}$, zona sensible al orden conformacional y cristalino del almidón (Xiong *et al*, 2017). En esta región se presentó la intensidad más elevada para un pico en todos los espectros, por lo que una vez aplicada la corrección de base de línea y al normalizar los datos todos los demás picos, quedaron relacionados a 1020cm^{-1} .

El estudio de esta región se hizo a través de la información de intensidades dada por la relación de estiramientos C-O-H; estos enlaces fueron plenamente visibles en todos los espectros a 1079 y 1153cm^{-1} . Como se observa en la tabla 13, hubo una variación comprendida entre 0.189 hasta 0.25 en relación 862/1020 y desde 0.1687 hasta 0.210 en la relación 927/1020 en los tratamientos realizados, lo cual indica el cambio de la intensidad de la vibración del anillo de glucosa estirado en los tratamientos; la diferencia significativa ($p < 0.05$) en la intensidad de las bandas, evidencia la sensibilidad ante la extracción del almidón por medio de la molienda húmeda.

De la misma manera, se observó que para la banda 1076 que corresponde a C-O (estiramiento) C-O-H, el tratamiento 12 obtuvo una intensidad menor (0,667) y el 13 un incremento en su vibración correspondiente a 0,748 en la relación 1079/1020 asociada a la banda de almidón. Por otra parte, tras analizar el comportamiento de la banda 1153/1020 asociada a -C-O-C (Estiramiento) C-O-C se observa una variación entre 0.495 hasta 0.602, evidenciando diferencias entre los tratamientos realizados; además, se evidencia un corrimiento en las señales analizadas en el análisis espectral. Xiong *et al*. (2017), establecen que la región 800cm^{-1} hasta 1300cm^{-1} es una zona sensible a cambios en el ordenamiento conformacional y cristalino del almidón.

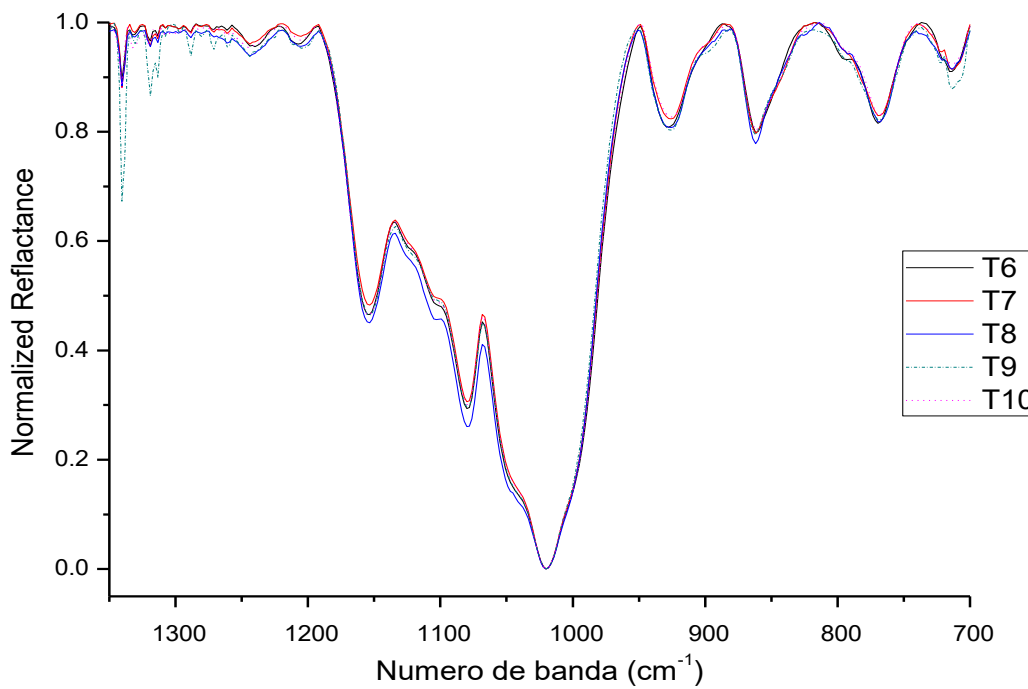
En las figuras 31 a 33 se presentan los espectros FT IR estandarizados de los tratamientos obtenidos por molienda húmeda, donde se evidencia que las condiciones de extracción modifican significativamente la estructura interna del mismo, cambiando las intensidades de reflectancia.

Figura 31. Espectros FTIR de los tratamientos (T1-T5) obtenidos por molienda húmeda



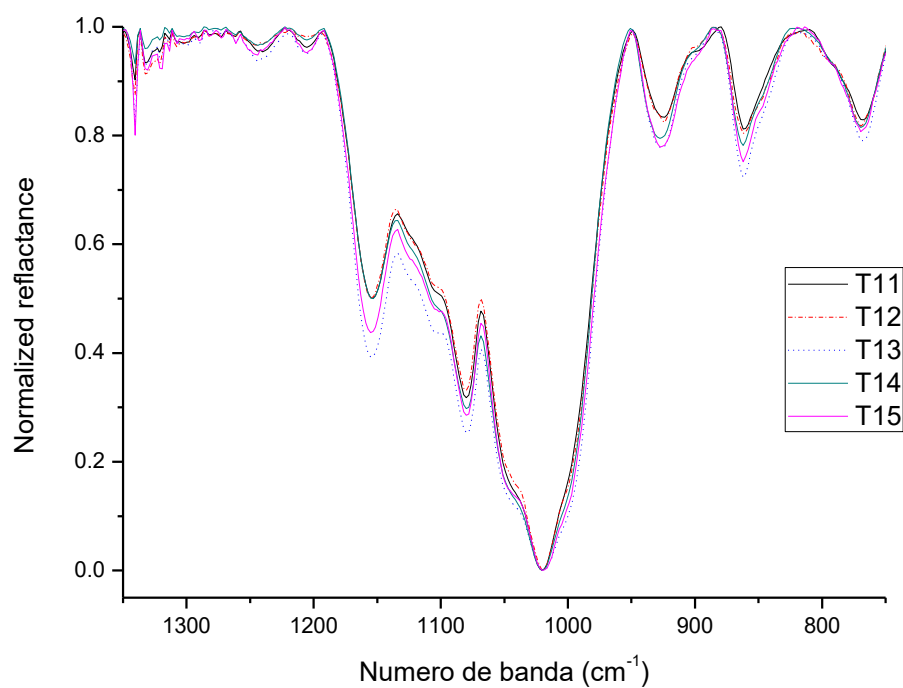
Fuente. Origin pro 8.

Figura 32. Espectros FTIR de los tratamientos (T6-T10) obtenidos por molienda húmeda



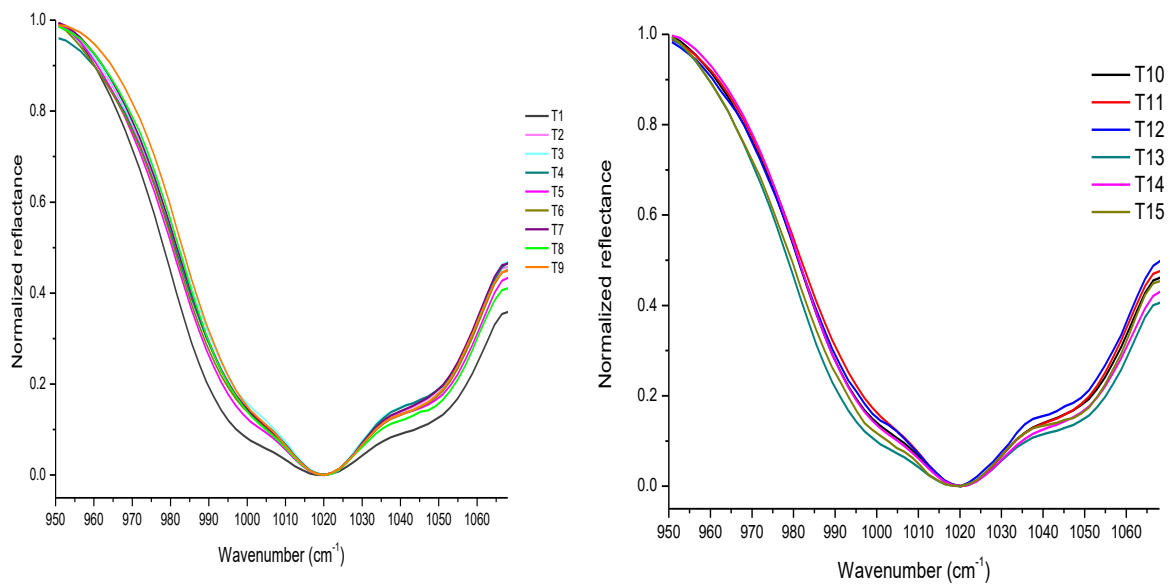
Fuente. Origin pro 8.

Figura 33. Espectros FTIR de los tratamientos (T11-T15) obtenidos por molienda húmeda



Fuente. Origin pro 8.

Figura 34. Espectros FT-IR de todos los tratamientos obtenidos por molienda abrasiva, acercados a 950 cm^{-1} hasta 1068 cm^{-1} región del almidón



Fuente. Origin pro 8.

En la figura 34 se observa una zona comprendida entre 950 cm^{-1} hasta 1068 cm^{-1} , en la que los tratamientos presentan formas e intensidades diferentes, lo que evidencia un cambio en la estructura interna del gránulo de almidón, debido principalmente al efecto de la temperatura de maceración. A continuación se presentan las intensidades de las bandas 1002 cm^{-1} y 1037 cm^{-1} , que corresponden a posibles cambios dentro de la estructura interna al gránulo de almidón debido a las condiciones de maceración; la banda 1002 cm^{-1} indica un cambio en las intensidades, que varían entre 0.06753 hasta 0.13891, mientras que la banda 1037 cm^{-1} genera un cambio entre 0.08343 hasta 0.1489, ya descritos.

Tabla 14. Intensidad relativa de las bandas 1002 cm^{-1} y 1037 cm^{-1} usando la banda de almidón (1020 cm^{-1}) como referencia para los diferentes tratamientos

| Tratamiento | 1002 | 1037 | Tratamiento | 1002 | 1037 |
|-------------|---------|---------|-------------|---------|---------|
| T1 | 0.06753 | 0.08343 | T9 | 0.12624 | 0.12543 |
| T2 | 0.12426 | 0.12933 | T10 | 0.12067 | 0.12955 |
| T3 | 0.1358 | 0.13971 | T11 | 0.13891 | 0.12884 |
| T4 | 0.12536 | 0.13831 | T12 | 0.13576 | 0.14895 |
| T5 | 0.10563 | 0.12469 | T13 | 0.08334 | 0.10716 |
| T6 | 0.11894 | 0.12377 | T14 | 0.11476 | 0.11544 |
| T7 | 0.12263 | 0.1314 | T15 | 0.09889 | 0.12833 |
| T8 | 0.11509 | 0.11299 | | | |

De acuerdo a lo observado en las curvas de empastamiento, calorimetría diferencial de barrido y espectroscopia FT IR, se evidencia que los tratamientos a los cuales se sometió una muestra de amaranto para la extracción del almidón, confieren propiedades diferentes en los almidones y posiblemente en los subproductos derivados de la extracción. Los anteriores métodos de análisis resultaron apropiados para hacer el seguimiento y determinar los cambios en las propiedades reológicas, térmicas y estructurales.

4. CONCLUSIONES

El comportamiento de la hidratación del grano de amaranto durante el ensayo realizado, se pudo modelar satisfactoriamente a través del modelo de Peleg, que permitió determinar las constantes de capacidad y velocidad de hidratación obteniendo valores del coeficiente alto, indicando que esta ecuación ajusta adecuadamente con los datos experimentales. De esta manera se llegó a concluir que la temperatura de 51°C permitió una velocidad de hidratación mayor respecto a las temperaturas de 24°C y 37°C.

El modelo de Michaelis – Menten permitió determinar la humedad de saturación de los granos de amaranto, los valores del coeficiente fueron altos y de igual manera este modelo se ajusta adecuadamente a los datos experimentales. Durante la modelación de los datos se obtuvo que el tiempo de hidratación es reducido, si se incrementa la temperatura.

A través de las cinéticas de hidratación para diferentes tiempos y temperaturas con varias concentraciones de NaOH y LDS, se establece que los modelos matemáticos de Peleg, Michaelis- Menten y Fick, se ajustan adecuadamente. Se observa un efecto de sinergia entre la temperatura y concentraciones de NaOH/LDS para los resultados de hidratación su velocidad, capacidad, velocidad máxima y coeficientes de difusión, los cuales muestran un efecto favorable de las variables sobre la hidratación del grano.

Las curvas de empastamiento mostraron una gran variabilidad entre sí, lo que se debe a las diversas condiciones de extracción del almidón; este comportamiento se genera debido a posibles cambios en la estructura interna del gránulo de almidón, por el rompimiento de las cadenas de amilosa y amilopectina. Los amilogramas presentaron dos picos de viscosidad, los cuales pertenecen generalmente a almidones nativos asociado y se asocian con la variabilidad de los gránulos de almidón; el tratamiento T3 tuvo un comportamiento de almidón hidroxipropilado. Mediante el análisis de las superficies de respuesta en el Peak viscosity, Breakdown y Set back, se determinó un efecto de la temperatura de extracción de almidón sobre estos parámetros obteniendo picos de viscosidad menores respecto a lo reportado para otros granos. Además, en el proceso de molienda húmeda, la temperatura y concentración de hidróxido de sodio posibilitan una gelatinización parcial del almidón, modificando sus propiedades reológicas.

Mediante el análisis de los almidones por espectroscopía FT IR con KBr, se identificaron los picos FT-IR característicos del almidón de amaranto obtenidas mediante la molienda, por su relación con el pico 996 cm^{-1} correspondiente al enlace glucosídico C–O–C del almidón.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) mostró cambios en la entalpía de gelatinización, retrogradación y sobre las intensidades, debidos a cambios estructurales en sus zonas amorfas y cristalinas. Estas modificaciones fueron atribuidas a los cambios

ocasionados por las variables de proceso (temperatura, hidróxido de sodio y lauril sulfato de sodio).

Las condiciones operativas a las cuales se extrajo el almidón, confieren propiedades reológicas, estructurales y térmicas diferentes que confieren características útiles en la industria manufacturera, puesto que por medio de la calorimetría diferencial de barrido, se observó que las condiciones de maceración afectan la entalpía de gelatinización. Se encontró que la temperatura y la concentración de tensoactivo, tienen un efecto cuadrático en la entalpía, por lo cual se puede afirmar que hay un punto óptimo de temperatura y LDS en el cual se obtiene un almidón con baja entalpía de gelatinización, dato importante para la industria, ya que a menor entalpía, menor gasto energético en el proceso.

5. RECOMENDACIONES

Determinar los sólidos solubles y el contenido de almidón en las aguas de proceso, con el fin de mejorar el análisis de las variables en el proceso de extracción.

Evaluar el cambio de las propiedades estructurales de las fracciones obtenidas a nivel superficial e interno del gránulo de almidón mediante la molienda húmeda, usando técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX).

Optimizar el proceso de extracción de almidón de amaranto mediante el uso de hidrocuciones, con el fin de recuperar el almidón si es necesario para un escalamiento industrial.

Realizar un análisis proximal, propiedades reológicas, térmicas y estructurales al subproducto obtenido por medio de la molienda húmeda del grano de amaranto y determinar sus propiedades bioactivas debido al alto contenido de fibra y proteínas.

Realizar productos que requieran baja viscosidad como bebidas lácteas, avenas con los tratamientos T2 y T6 y observar su vida útil y estabilidad en el tiempo; el tratamiento T3 puede usarse en compotas, jarabes o alimentos que requieran una viscosidad mayor.

Realizar pruebas para determinar el potencial encapsulante de los almidones obtenidos y su potencial uso en la industria farmacéutica.

BIBLIOGRAFÍA

ALCALDIA MUNICIPAL DE POPAYÁN. Geografía territorial de la ciudad de Popayán. [en línea]. Popayán, Colombia: 2018 [citado Junio, 2018]. Disponible en internet en <<http://www.popayan.gov.co/ciudadanos/popayan/nuestra-geografia>>.

ABIDI, Noureddine; CABRALES, Luis; HAIGLER, Candace. Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. En: Carbohydrate Polymers, 2014, vol. 100, pág. 9-16.

ACOSTA D. Annie Paulina; BLANCO SANTANDER. Catherine. Obtención y caracterización de almidones nativos colombianos para su evaluación y posibles alternativas en la industria alimentaria. Trabajo de investigación desarrollado por el grupo de investigación en Tecnología Farmacéutica, Cosmética y de Alimentos (GITFCA). Universidad de Cartagena. 2013.

ACOSTA, A.P. y BLANCO, C. Obtención y caracterización de almidones nativos colombianos para su evaluación como posibles alternativas en la industria alimentaria. En: almidones nativos colombianos. Tesis Ingeniería de Alimentos. Universidad de Cartagena. Cartagena de indias, Colombia: 2013, pág. 15-17.

AGUDELO OSPINA, J. y FRANCO CASTRO R. Aplicación de la ley de Fick y el modelo de Peleg para estudiar la absorción de agua en el frijol cargamento ombligo amarillo (*Phaseolus vulgaris L.*) y la arveja seca (*Pisan sativa*) durante la rehidratación. En: Revista Publicaciones e Investigación, 2009, vol. 3, no. 1. ISSN: 1900-6608.

AGUILAR. L.; GASTÓN. C.; LLOPIZ. J. y JÉREZ. A. Estudio de termoestabilidad de goma xantano por análisis térmico y viscosimetría. En: Revista de Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA), 2005, vol. 39, no. 3, pág. 52- 57.

ALEMAN, Carlos y MUÑOZ GUERRA, Sebastián. Aplicación de los métodos computacionales al estudio de la estructura y propiedades de polímeros. En: Revista Scientific Electronic Library Online (SciELO), 2003, vol.13, no. 4. ISSN 1678-5169.

ALPERT L. Nelson; KEISER E., William y SZYMANSKY A., Herman. IR: Theory and Practice of infrared spectroscopy. Editorial Plenum Press, New York. 1970. ISSN 978-1-4684-8164-4.

ARIZA ORTEGA J.A. y col. Cuantificación de escualeno en el aceite de amaranto crudo y refinado: En: Revista Educación y Salud ICSA, 2016, vol. 4, no. 8.

ARVANITOYANNIS I. & VAN HOUWELINGEN-KOUKALIAROGLU A. Functional Foods: A Survey of Health Claims, Pros and Cons, and Current Legislation. En: Critical reviews, 2005, vol. 45, pág. 385- 404.

ARZAPALLO, Doyla; HUAMAN, Katty y QUISPE S. Miguel. Extracción y caracterización de tres variedades de quinua (*Chenopodium quinua Wild*) negra collona, pasankala roja y blanca Junín. En: Revista sociedad química, 2015, pág. 46-49.

AVALY S. Thermoplastic Starch: A Green Material for Various Industries. 2003. ISSN 978-3-527-32528-3.

AVANZA, M.V.; PUPPO. M.C. y AÑON, M.C. Propiedades reológicas de los geles de proteínas de amaranto. Universidad Nacional de Noedeste, comunicaciones Científicas y tecnológicas, 2004, pág. 1- 4.

AWIKA, Joseph; MCDONOUGH, Casandra & ROONEY, Lloyd. Decorticating sorghum to concentrate healthy phytochemicals. En: Journal of agricultural and food chemistry, 2005, vol. 53, no 16, pág. 6230-6234.

AYALA NUÑEZ, Omar. Carboximetilación de almidón de yuca en medio isopropanol-agua. Universidad Central Marta Abreu de las Villas. 2016, pág. 12-17.

BACERRA, R. Amaranto: nuevas tecnológicas para un antiguo cultivo. En: Revista biodiversidad, vol. 30, pág 1-6.

BAKER. L.A. y RAYAS-DUARTE. P. Retrogradation of Amaranth starch at different storage temperatura and the effects of salts and sugars. En: Cereal chemical, 1998, vol. 75, no. 3, pág. 308.

BARRAZA. Guillermo; DE LA ROSA. Laura; MARTINEZ, Alejandra; CASTILLO, Hiram; COTTE, Marine y ALVAREZ PARRILLA. Emilio. La microespectroscopía de infrarrojo con transformada de furier (FTIRM) en el estudio de sistemas biológicos. En: Revista Scientific Electronic Library Online (SCIELO). Septiembre, 2013.

BARTOSIK, Ricardo. Calidad del grano de maiz para la industria: Secado y calida del maíz. 2013. pág. 40- 43.

BELEM ARCE, Maria. Uso integral del almidón de amaranto (*Amaranthus hypochondriacus.*) en la producción de CGTasa para la síntesis de ciclodextrinas. Tesis doctoral. Facultad de Biotecnología. México: 2017, pág. 33-47.

BELÉN SAINZ, Romina. Maceración enzimática de tejidos vegetales: Acción de protopectinasa de *Geotrichum klebahnii* sobre cáscara de pomelo. Seminario de investigación. Bernal, Argentina: 2008. Centro de Investigación y Desarrollo en Fermentaciones Industriales (CINDEFI -CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

BELLO, Marcelo Oscar. Procesamiento hidrotérmico de arroz cáscara. Efecto de las condiciones de hidratación y cocción en el rendimiento, textura y propiedades térmicas del grano elaborado. Capítulo II: Cinética de hidratación. Tesis doctoral Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires: 2009.

BEMILLER, James y WHISTLER, Roy. Starch: Chemistry and Technology. Third Edition. USA: Academic Press, 2009.

BERK, Zeki. Size Reduction. En: Food Process Engineering and Technology. Primera edición: Elsevier Inc, 2009, pág. 165-170.

BERMUDEZ N, Diego. Evaluación tecnológica de la harina de quinua (*Quenopodium quinoa*) variedad piartal como espesante alimentario obtenida bajo diferentes condiciones de proceso. Universidad de la Salle: 2017, pág. 49-62.

BOLETIN DE JENCK. Comparación de técnicas de espectroscopia vibraciones para la verificación de materiales: FT-IR, NIR y RAMAN [en línea]. Buenos Aires, Argentina: septiembre, 2010 [citado 1, junio, 2018]. Disponible en internet en <<https://www.notijenck.com.ar/notas/comparacion-de-tecnicas-de-espectroscopia-vibracional-para-la-verificacion-de-materiales>>.

BREENE, W.M. Food uses of grain amaranth. En: Cereal Foods World, 1991, vol. 6, pág. 426- 430.

BRENNAN, James. Mixing, Emulsification and Size Reduction. En: Food Processing Handbook. Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim: 2006, pág. 557-570. ISSN 3-527-30719-2.

BRESSANI, Ricardo y RODAS, Brenda. Caracterización química y nutricional de variedades de amaranto y algunas aplicaciones. En: Revista 16 de la Universidad del Valle de Guatemala, 1989, pág. 44.

BURGOS Veronica y ARMADA Margarita. Caracterización and nutritional value of precooked products of kiwicha grains (*Amaranthus caudatus*). En: Revista Food Science and Technology, 2015, vol. 35, no.3, pág. 521-538. ISSN 0101-2061.

CALZETTA RESIO, A. et al. Hydration kinetics of amaranth grain. En: Revista Elsevier. Journal of Food Engineering, 2006, vol. 72, pág. 247-253.

CALZETTA, N.; TOLABA, M. y SUAREZ, C. Effects of steeping conditions on wet-Milling attributes of Amaranth. En: International Journal of Food Science and Technology, 2006, vol. 41, no. 2, pág. 70–76.

CANO, D; VILLA, H. y NICOLETTI. R. Microencapsulation of turmeric oleoresin in binary and ternary blends of gum arabic, maltodextrin and modified starch. En: Revista Ciencia y Agrotecnología, 2015, vol. 39, no. 2, pág. 2. ISSN 1413-7054.

CHOI, Hunjai; KIM, Wansoo; SHIN, Malshick. Properties of korean amaranth starch compared to waxy millet and waxy sorghum starches. En: Starch Journal, 2004, vol. 56, pág. 469 – 477.

CONDÉS, María C. Películas compuestas y nano compuestas, biodegradables y/o comestibles, en base a proteínas de amaranto y almidones de distinto origen botánico. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Exactas. Departamento de Ciencias Biológicas. Universidad Nacional de La Plata. La Plata, Argentina: 2012, p. 25 – 31.

CORPORATION NORIA. Espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier [en línea]. Agosto: 2014 [ctado 20, junio, 2008]. Disponible en internet en <<http://noria.mx/lublearn/espectrometria-infrarroja-por-transformadas-de-fourier/>>.

CREMER, D., & KALETUNÇ, G. Fourier transform infrared microspectroscopy study of the chemical microstructure of corn and oat flour-based extrudates. En: Carbohydrate Polymers, 2003, vol. 53, pág. 54–65.

ENRIQUEZ, Mario; VELASCO, Reinaldo y FERNANDEZ, Alejandro. Caracterización de almidones de yuca nativos y modificados para la elaboración de empaques biodegradables. En: Revista Biotecnología en el sector Agropecuario y Agroindustrial 2013, Edición especial, no. 2, pág. 21-30.

ENRIQUEZ, Mario. Obtención y caracterización de películas activas obtenidas por extrusión de almidón modificado de yuca (*Manihot sculenta Crantz*). Tesis Maestría. Universidad del Valle. Cali: 2012.

EVANS, I.D.; HAISMAN, D.R. The effect of solutes on the Gelatinization Temperature range of potato starch. En: Starch, 1982, vol. 34, no. 7, pág. 224- 231.

FAN, Zhu. Structure, physicochemical properties, and applications of amaranth starch. En: Food Science and Nutrition, 2015, pág. 1-59, ISSN 1072954.

FERNANDEZ, J.L; GRUINTAL, M.A.; HERNANDEZ, I.; SAN MARTIN, E.; CALDERON, A.; DIAZ, J.A.I. y AGUILAR, M.A. Modelo matemático de la cinética y velocidad de hidratación del grano de maíz blanco dentado dentro de cocción alcalina. Superficies y Vacio. En: Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de superficies y materiales, 2007, vol. 20, no.4-9.

FERNANDEZ, J. y col. Modelo matemático de la cinética y velocidad de hidratación del grano de maíz blanco dentado durante la cocción alcalina. En: Sociendad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, 2007, vol. 20, no. 4.

GARCIA RODRIGUEZ, Ana Priscila. Obtención y caracterización de almidones modificados y su aplicación como agentes encapsulantes del bioinsecticida *Bacillus thuringiensis*. Tesis Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Querétaro. Venezuela.

GARCIA ROMAN, Miguel. Technologic en cereales, pág. 24- 28.

GUEVARA, César; ROBLES, Vlaxmir; LEON, Luis y PUPO, Nestor. Influence of relationship amilose/amilopectin resistance of adhesives made from native starches yecca and yams. En: Revista Ciencia Sociedad y ambiente, 2016, vol. 7, no. 12.

GÜLER, Günnur *et al.* Real time observation of proteolysis with Fourier transform infrared (FT-IR) and UV circular dichroism spectroscopy: watching a protease eat a protein. En: Spectrochimica Acta, 2011, vol. 79, no 1, pág.104-111.

HAROS, Claudia. Molienda húmeda de Maíz: Optimización del proceso y desarrollo de nuevas técnicas tendientes a mejorar la calidad de sus productos. Tesis doctoral. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. 1999.

HELL, Johannes. A comparison between near-infrared (NIR) and mid-infrared (ATR-FTIR) spectroscopy for the multivariate determination of compositional properties in wheat bran samples. En: Food Control, 2016, vol. 60, pág. 365-369.

HERNÁNDEZ GARCIA, R. y HERRERÍAS GUERRA, G. Amarantho: historia y promesa. En: Tehuacan: horizonte del tiempo, 1998, vol. 1, pág. 1- 18.

HERNANDEZ *et al.* Caracterización de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. En: Ciencia y Tecnología de alimentos, 2008, vol. 28, no. 3, pág. 718-726.

HERRERA, S. y MONTENEGRO, A. El amaranto: prodigioso alimento para la longevidad de vida. En: Kalpana, 2012, no. 8. ISSN: 1390-5775.

HERRERO, José; SCHOENMAKERS, Peter y KOK, Win. Determination of the amylose-amylopectin ratio of starches by iodine- affinity capillary electrophoresis. En: Revista Elsevier, 2004, vol. 1053, pág. 227-234.

HERRERO, A.M. *et al.* Infrared spectroscopy used to determine effects of chia and olive oil incorporation strategies on lipid structure of reduced-fat frankfurters. En: Food Chemistry, 2017, vol. 221, pág. 1333-1339.

INSTITUTO NACIONAL DE DESARROLLO SOCIAL (México). Manual para la producción de amaranto: cultivo, cosecha y post cosecha. En: Programa eco- amaranto, octubre, 2014. pág. 3 – 4.

IRVING, D.W.; BETSCHART, A. and SAUDERS. R.M. Morphological Studies on *Amaranthus cruentus*. En: Journal of Food Science, vol. 46, pág. 1170 -1174.

JAN, Khan *et al.* Structural, thermal and rheological properties of starches isolated from Indian quinoa varieties. En: International Journal of Biological Macromolecules, 2016, vol. 102, pág. 315-322.

JAN, Romee; SAXENA, D.C. & SINGH, Sukhcharn. Pasting, thermal, morphological, rheological and structural characteristics of *Chenopodium album* starch. En: LWT - Food Science and Technology, 2016, vol. 66, pág. 267-274.

JIMÉNEZ, A. y BELTRÁN, Y.G. Aplicación de la Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) en la caracterización del aceite de oliva virgen. En: Revista Grasas y aceites, 2003, vol. 54, pág. 403-409.

JUAN, R.*et al.* Caracterización proteica de las semillas de once especies de amaranto. En: Revista Grasas y aceites, 2007, vol. 58, no. 1, 50 p. ISBN 0017-3495.

KHAZAEI, J. & MOHAMMADI, N. Effect of temperature on hydration kinetics of sesame seeds (*Sesamum indicum* L.). En: Revista Elsevier, 2009, pág. 542-552.

KONISHI, Otarō; SALAS, Inés y CALIXTO, María. Caracterización del almidón de *Amaranthus caudatus* por barrido calorimétrico diferencial. En: Revista de la Sociedad Química del Perú, 2006, vol. 72, no. 1. ISSN 1810- 634X.

LARA VALDEZ, Nelly V. Estudio del efecto de la expansión por aire caliente en las propiedades físico químicas, nutricionales y sensoriales de la semilla de amaranto (*Amaranthus caudatus*). Tesis Maestría en Ciencia de Alimentos. Escuela politécnica Nacional. Instituto de investigación tecnológica. Quito, Ecuador: 1999. pág. 9- 10.

LI, Guantian & ZHU, Fan. Amylopectin molecular structure in relation to physicochemical properties of quinoa starch. En: Carbohydrate Polymers, 2017b, vol. 164, pág. 396-402.

LOPEZ. A. Xantanos biopoliméricos: propiedades reológicas y aplicaciones. En: Cienciabierta, 2011, vol. 25.

MADENE, A.; JACQUOT, M.; SCHER, J. y DESOBRY, S. Flavour encapsulation and controlled release – a review. En: International Journal of Food Science and Technology, 2006, vol 41, pág. 1–21.

MAPES, Emma Cristina. El amaranto. En: Revista Ciencia, 2015.

MARCONE. Massimo. Starch properties of *Amaranthus pumilus* (seabeach amaranth): a threatener plant species with potential benefits for the breeding/amelioration of present *Amaranthus cultivars*. En: Food chemistry, 2001, vol. 73, pág. 61- 66.

McCABE, W.; SMITH, J. y HARRIOTT, P. Operaciones unitarias en Ingeniería Química. 4a Ed. Editorial McGraw Hill, 1991. pág. 890-893. ISBN 0-07-044828-0.

MEDINA, Marilyn y col. Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. En: Revista de ciencia y tecnología de alimentos, 2008, vol. 28. ISSN: 0101 -2061.

MENESES, J.; CORRALES, M.C. y VALENCIA, M. Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. En: revista EIA, 2007, vol. 8, pág. 59-60. ISSN 1794-1237.

MIRANDA, P.; MARRUGO, Y. y MONTERO, P. Caracterización funcional del almidón de frijol zaragoza (*Phaseolus Lunatus* L.) y cuantificación de su almidón resistente. En: Revista Tecno.Logicas, 2013, vol. 30, pág. 17-32. ISSN 0123-7799.

NAOYOSHI, I y col. Characterization of Amaranth and Quinoa Starches. En: J. appl glycosci, 1999, vol. 46, no. 3, pág. 233- 239.

OSPINA, J.F.A. & CASTRO, R.A.F. Aplicación de la ley de fick y el modelo de Peleg para estudiar la absorción de agua en el frijol cargamanto ombligo amarillo (*phaseolus vulgaris* l.) y la arveja seca (*pisan sativa*) durante la rehidratación. En: Publicaciones e Investigación, 2009, vol. 3, no. 1, pág. 15-28.

OSPINA. M. *et al.* Influencia de goma xantan y goma guar sobre las propiedades reológicas de leche saborizada con cocoa. En: Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial, 2012, vol. 10, no. 1, pág. 51 – 59.

PALABIYIK, Ibrahim *et al.* A modeling approach in the interpretation of starch pasting properties. En: Journal of Cereal Science, 2017, vol. 74, pág. 272-278.

PELEG. M. An Empirical Model for the description of Moisture Sorotion Curves. En: Journal of Food Science, 1988, vol. 53, no. 4.

PEÑARANDA, O.I.; PERILLA, J.E. y ALGECIRA, N.A. Revisión de la modificación química del almidón con ácidos orgánicos. En: Revista Ingeniería e Investigación, 2008, vol. 28, no. 3, pág. 47-52.

PEREZ, E. y EMALDI, U. Evaluacion de las características químicas y propiedades físicas y reológicas del almidón extraído de dos especies de amaranto (*Amaranthus cruentus* y *Amaranthus hypochondriacus*). En: Biblioteca virtual de Saude, 1998, vol 49, pág. 57 – 61.

PETRAS, R.; VENSKUTONIS, N. and KRAUJALIS, P. Nutritional Components of Amaranth Seeds and Vegetables: A Review on Composition, Properties, and Uses. En: Comprehensive reviews in Food Science and Food Safety, 2013, vol. 12, no. 4.

PETRAS. R. The proteins of grain amaranth. Instituto de Nutricion de America central y panama (INCAP). En: Food Reviews International, 1989, vol. 5, pág. 15-18.

PUMACAHA, A. y col. Hydration kinetics of four quinoa (*Chenopodium quinoa* Wild) varieties En: Revista Colombia investigaciones agroindustriales. Biotecnología y Ciencias Agropecuarias, 2016, pág. 23-33.

QUINTERO, V. y LUCAS, C. Caracterización reológica de almidón y evaluación morfológica de 20 variedades de musáceas (*Musa* sp.), del banco de germoplasma Fedeplátano, Chinchiná. En: Revista Unal, 2016, vol. 65, no. 3, pág. 218-225.

ROA, Diego. Métodos de molienda seca y húmeda en molino planetario para la obtención y caracterización de fracciones de amaranto y su aplicación como agente encapsulante.

Tesis doctoral. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Buenos Aires: 2015, pág. 12, 15- 21.

ROA, D.; ORTIZ, V. y TOLABA, M. Comportamiento Reológico de la fracción proteica del grano de amaranto extraída mediante molienda húmeda ácida. En: Revista de Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial, 2017, vol. 15, no. 1.

ROA, Diego *et al.* Amaranth Milling Strategies and Fraction Characterization by FT-IR. En: Revista Springer food Bioprocess technol, 2013.

ROBLES O., Macarena. Relación entre algunas propiedades fisicoquímicas y térmicas de gelatinización y retrogradación en almidón de papa nativa de Chiloé. Universidad Austral de Chile. Facultad de Ciencias Agrarias. Santiago: 2012, pág. 12-27.

RODRIGUEZ, E.; SANDOVAL, A. y FERNANDEZ, A. Evaluación de la retrogradación del almidón en harina de yuca precocida. En: Revista Colombiana de Química, 2007, vol. 36, no. 1.

SANDOVAL, A. *et al.* Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización de las modificaciones del almidón. En: Revista Dyna, 2005, vol. 72, no. 146, pág. 45-53. ISSN 0012-7353.

SCHMIDT- HEBBEL, Hermann. Aditivos alimentarios y la reglamentación de alimentos. Aplicaciones y comentarios de orden químico y tecnológico. Editorial Universitaria. Santiago de Chile: 1990, pág. 53 - 54.

SEPULVEDA PERÉZ, Tamara Andrea. Diseño de proceso enzimático de elaboración de leche de avena con características funcionales. Tesis Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile. 2016, pág. 15-16.

SHRESTHA, A.K.; CHIN, N.; LOPEZ, A.; BLAZEK, J.; GIDLEY, E. & GILDLEY, M. Enzyme resistance and structural organization in extruded high amylose. En: Carbohydrate Polymers, 2010, vol. 80, pág. 699–710.

SILVA, N. y col. Nutrition value and use of grain amaranth: potential future application in bread making. En: Pivola, 2009, vo 6, pág. 43- 53.

SRICHUWONG *et al.*, Physicochemical properties and starch digestibility of whole grain sorghums, millet, quinoa and amaranth flours, as affected by starch and non-starch constituents. En: Food Chemistry, 2017, vol. 233, pág. 1-10.

STONE, L.A.; LORENZ, K. & FORT, C. The Starch of Amaranthus Physico – Chemical Properties and Funtional Characteristics. 1984.

SUÁREZ, C.; TOLABA, M.; ZANARO, N. y ROA, D. Características visco elásticas de aislados proteicos de amaranto obtenidos por molienda húmeda en medio ácido. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA. 2017.

SURIÑACH, S.; BARO, M.D.; BORDAS, S.; CLAVAGUERA, M.T. & CLAVAGUERA, N. Calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. En: Boletín Sociedad Especialista en Cerámica, vidrio, 1992, vol. 31, pág. 11-17.

TANG, H.; WATANABE, K. & MITSUNAGA, T. Characterization of storage starches from quinoa, barley and adzuki seeds. En: Rev. Carbohydrate Polymers, 2002, vol. 49, pág. 13–22.

TESTER, R.; XIN QI, J.K. Starch composition, fine structure and architecture. En: Journal of Cereal Science. Food Research laboratorios, 2004, vol. 39, pág. 151-165.

TOVAR, Tomás. Caracterización morfológica y térmica de almidón de maíz (*Zea mays L*) obtenido por diferentes métodos de aislamiento. Tesis Licenciatura en química de alimentos. Hidalgo, México: 2008, pág. 15- 25.

ULLOA. José *et al*. Modelacion matemática de las cineticas de hidratación a diferentes emperaturas de cuatro variedades de frijol (*Phaseolus vulgaris L*) producidas en México. En: Revista biotecnología y ciencias agropecuarias, 2016, pág. 52-62. ISSN 2007-7521.

URANGO, L. *et al*. Efecto de los compuestos bioactivos en algunos alimentos en la salud. En: Perspectivas en nutrición humana, 2009, vol. 11, no. 1, pág. 28-29.

URIYAPONGSON, J. & RAYAS, P. Cmpparison of yield and properties of amaranth starches using wet and dry – wet milling processes. En: Cereal chemistry, 1994, vol. 71, no. 6, pág. 571- 577.

VÁSQUEZ, Lilia y VIZCARRA Mario. Secado de granos por lecho fluidizado. En: Revista Contactos, 2004, vol. 53, pág. 61-67.

VÁSQUEZ, Lilia y VIZCARRA Mario. Secado por lecho fluidizado del trigo y su calidad. En: Revista mexicana de ingeniería química, 2008, vol. 7, no. 2, pág. 131-137.

VENTUREIRA, J.L. Propiedades estructurales y funcionales de preparados proteicos de amaranto modificados y soja-amaranto. Tesis doctoral. Universidad Nacional de la Plata. Facultad de Ciencias Biológicas. 2010. pág. 4- 7.

VILLADA, H.; ACOSTA, H. y VELASCO, R. Investigación de Almidones Termoplásticos, Precursores de Productos Biodegradables. En: Información Tecnológica, 2008, vol. 19, no. 2, pág. 3-14.

VILLAREAL, E.; RIBOTTA, P. e ITURIAGA, L. Comparing methods for extracting amaranthus starch and the properties of the isolated starches. En: Revista Food Science and Technology, 2013, vol. 51, pág. 441-447.

VOS, P.; FAS, M.; SPASOJEVIC, M. & SIKKEMA, J. Encapsulation for preservation of functionality and targeted delivery of bioactive food components. En: International Dairy Journal, 2010, vol. 20, pág. 292–302.

WANG, S. & COPELAND, L. Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility. A review. En: Food & Function, 2013, vol. 4, pág. 1564–1574.

WANG, S.; SOSULSKI, K.; SOSULSKI, F. & INGLEDEW, M. Effect of sequential abrasion on starch composition of five cereals for ethanol fermentation. En: Food Research International, 1997, vol. 30, no. 8, pág. 603-608.

ANEXOS

ANEXO A. Análisis estadístico modelo de Peleg, Michaelis- Menten.

Tabla 1. Análisis estadístico ANOVA para modelado de Peleg.

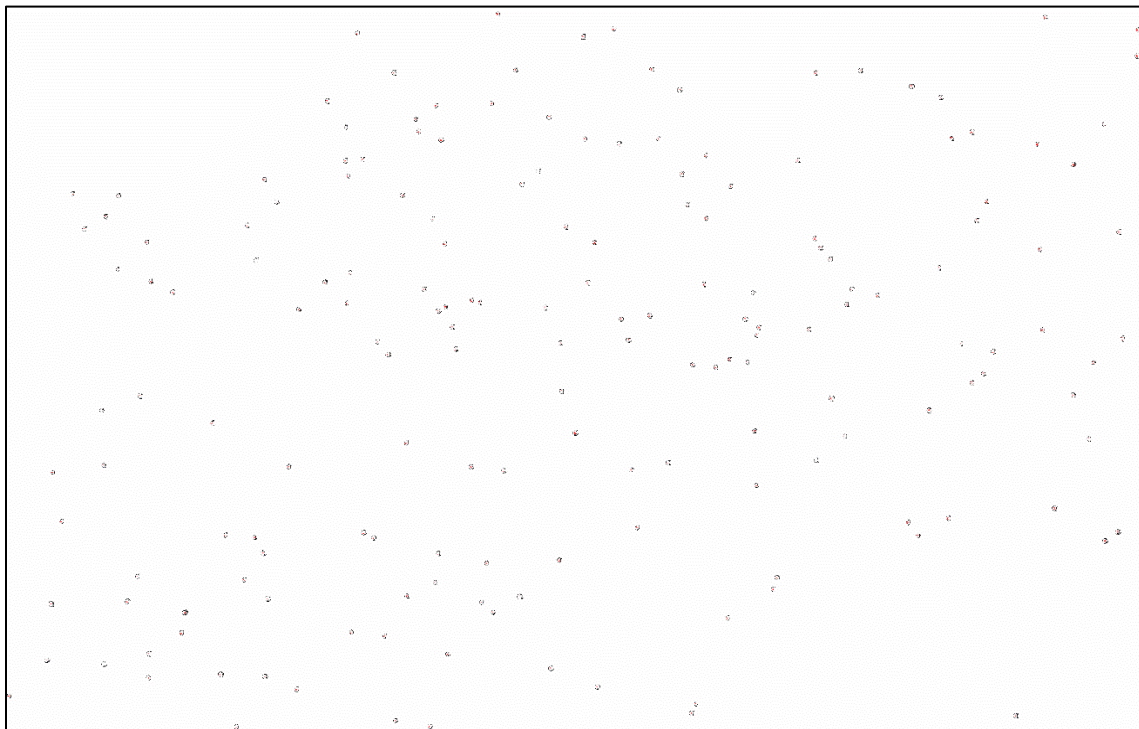
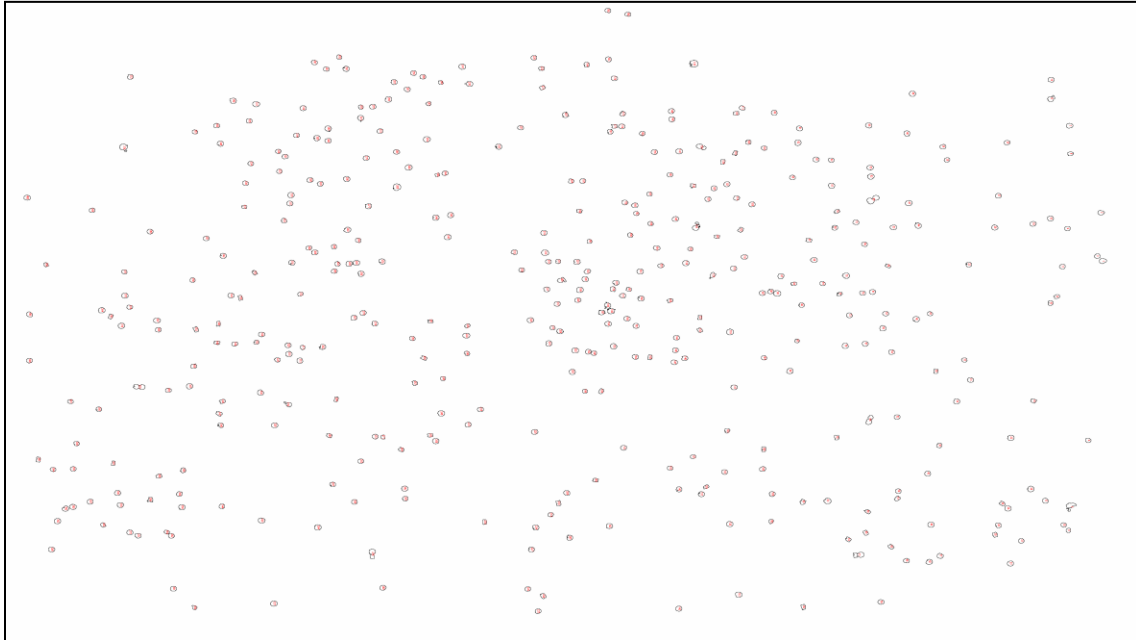
| Fuente | SS | DF | MS | F (DFn, DFd) | P value |
|-----------------------------------|-------|----|-------|-------------------|------------|
| Tratamiento (entre columnas) | 20,72 | 2 | 10,36 | F (2, 27) = 1,480 | P = 0,2455 |
| Residual (dentro de las columnas) | 189,0 | 27 | 6,999 | | |
| Total | 209,7 | 29 | | | |

Tabla 2. Análisis estadístico ANOVA para modelado de Michaelis – Menten.

| Fuente | SS | DF | MS | F (DFn, DFd) | P value |
|-----------------------------------|-------|----|-------|-------------------|------------|
| Tratamiento (entre columnas) | 20,72 | 2 | 10,36 | F (2, 27) = 1,480 | P = 0,2455 |
| Residual (dentro de las columnas) | 189,0 | 27 | 6,999 | | |
| Total | 209,7 | 29 | | | |

ANEXO B. Análisis de imagen para determinar radio usando image j.

Figura 1. Análisis de imagen del grano de amaranto



Fuente. Image J.

ANEXO C. Análisis estadístico de las propiedades reológicas del almidón obtenidas mediante molienda húmeda

Tabla 1. Análisis estadístico ANOVA para Peak viscosity.

| Fuente | GL | SC Ajust. | MC Ajust. | Valor F | Valor p |
|--------|----|-----------|-----------|---------|---------|
| Factor | 14 | 1,94761 | 0,139115 | 22,01 | 0,000 |
| Error | 15 | 0,09482 | 0,006321 | | |
| Total | 29 | 2,04243 | | | |

Tabla 2. Método de Tukey aplicado al peak viscosity con una confianza del 95%

| Factor | N | Media | Agrupación | | | | | | |
|--------|---|---------|------------|---|---|---|---|---|--|
| T3 | 2 | 1,1635 | A | | | | | | |
| T14 | 2 | 1,0280 | A | B | | | | | |
| T4 | 2 | 0,9068 | A | B | C | | | | |
| T1 | 2 | 0,7459 | | B | C | D | | | |
| T10 | 2 | 0,72740 | | B | C | D | | | |
| T13 | 2 | 0,7116 | | B | C | D | E | | |
| T6 | 2 | 0,595 | | | C | D | E | F | |
| T12 | 2 | 0,5464 | | | | D | E | F | |
| T15 | 2 | 0,4612 | | | | D | E | F | |
| T11 | 2 | 0,45685 | | | | D | E | F | |
| T8 | 2 | 0,4292 | | | | D | E | F | |
| T7 | 2 | 0,39985 | | | | | E | F | |
| T9 | 2 | 0,3536 | | | | | | F | |
| T5 | 2 | 0,33620 | | | | | | F | |
| T2 | 2 | 0,3024 | | | | | | F | |

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

Tabla 3. Análisis estadístico ANOVA para Breakdown

| Fuente | GL | SC Ajust. | MC Ajust. | Valor F | Valor p |
|--------|----|-----------|-----------|---------|---------|
| Factor | 14 | 0,30335 | 0,021668 | 19,80 | 0,000 |
| Error | 15 | 0,01642 | 0,001095 | | |
| Total | 29 | 0,31977 | | | |

Tabla 4. Método de Tukey aplicado al breakdown con una confianza del 95%.

| Factor | N | Media | Agrupación | | | | | | |
|--------|---|---------|------------|---|---|---|---|---|--|
| T8 | 2 | 0,4292 | A | | | | | | |
| T3 | 2 | 0,3360 | A | B | | | | | |
| T14 | 2 | 0,3176 | A | B | C | | | | |
| T4 | 2 | 0,27385 | | B | C | D | | | |
| T1 | 2 | 0,2705 | | B | C | D | | | |
| T10 | 2 | 0,22440 | | B | C | D | E | | |
| T12 | 2 | 0,2045 | | B | C | D | E | F | |
| T13 | 2 | 0,2017 | | | C | D | E | F | |
| T6 | 2 | 0,1732 | | | | D | E | F | |
| T11 | 2 | 0,12905 | | | | | E | F | |
| T15 | 2 | 0,12270 | | | | | E | F | |
| T7 | 2 | 0,12020 | | | | | E | F | |

Tabla 4. (Continuación)

| Factor | N | Media | Agrupación |
|--------|---|----------|------------|
| T2 | 2 | 0,09110 | F |
| T5 | 2 | 0,088350 | F |
| T9 | 2 | 0,0831 | F |

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

Tabla 5. Análisis estadístico ANOVA para Setback

| Fuente | GL | SC Ajust. | MC Ajust. | Valor F | Valor p |
|--------|----|-----------|-----------|---------|---------|
| Factor | 14 | 0,21392 | 0,015280 | 17,37 | 0,000 |
| Error | 15 | 0,01319 | 0,000879 | | |
| Total | 29 | 0,22711 | | | |

Tabla 6. Método de Tukey aplicado al setback con una confianza del 95%

| Factor | N | Media | Agrupación | | | | | | |
|--------|---|----------|------------|---|---|---|---|---|--|
| T3 | 2 | 0,27265 | A | | | | | | |
| T14 | 2 | 0,2632 | A | B | | | | | |
| T1 | 2 | 0,2165 | A | B | C | | | | |
| T4 | 2 | 0,18985 | A | B | C | D | | | |
| T13 | 2 | 0,1554 | A | B | C | D | E | | |
| T10 | 2 | 0,15360 | | B | C | D | E | | |
| T12 | 2 | 0,1317 | | | C | D | E | F | |
| T6 | 2 | 0,1285 | | | C | D | E | F | |
| T11 | 2 | 0,07220 | | | | D | E | F | |
| T8 | 2 | 0,04595 | | | | | E | F | |
| T7 | 2 | 0,045250 | | | | | E | F | |
| T15 | 2 | 0,03960 | | | | | E | F | |
| T2 | 2 | 0,03105 | | | | | | F | |
| T9 | 2 | 0,02580 | | | | | | F | |
| T5 | 2 | 0,021200 | | | | | | F | |

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

ANEXO D. Análisis reológico del almidón obtenidas mediante molienda húmeda por medio de curvas de empastamiento

Figura 1. Curva de empastamiento al 8 % del tratamiento 1

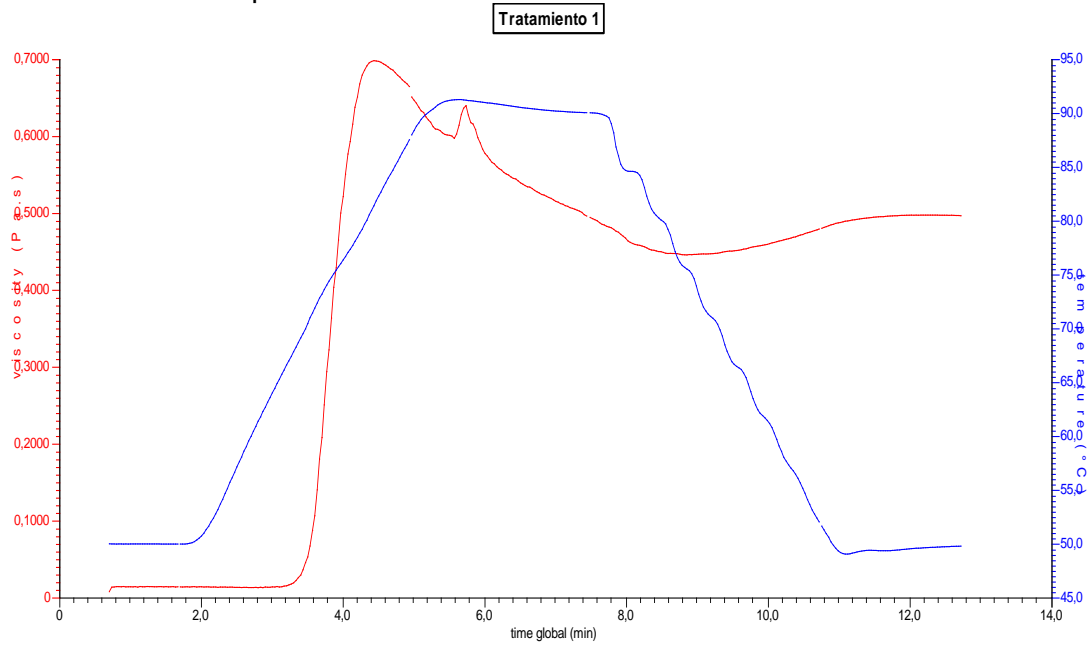


Figura 2. Curva de empastamiento al 8 % del tratamiento 2

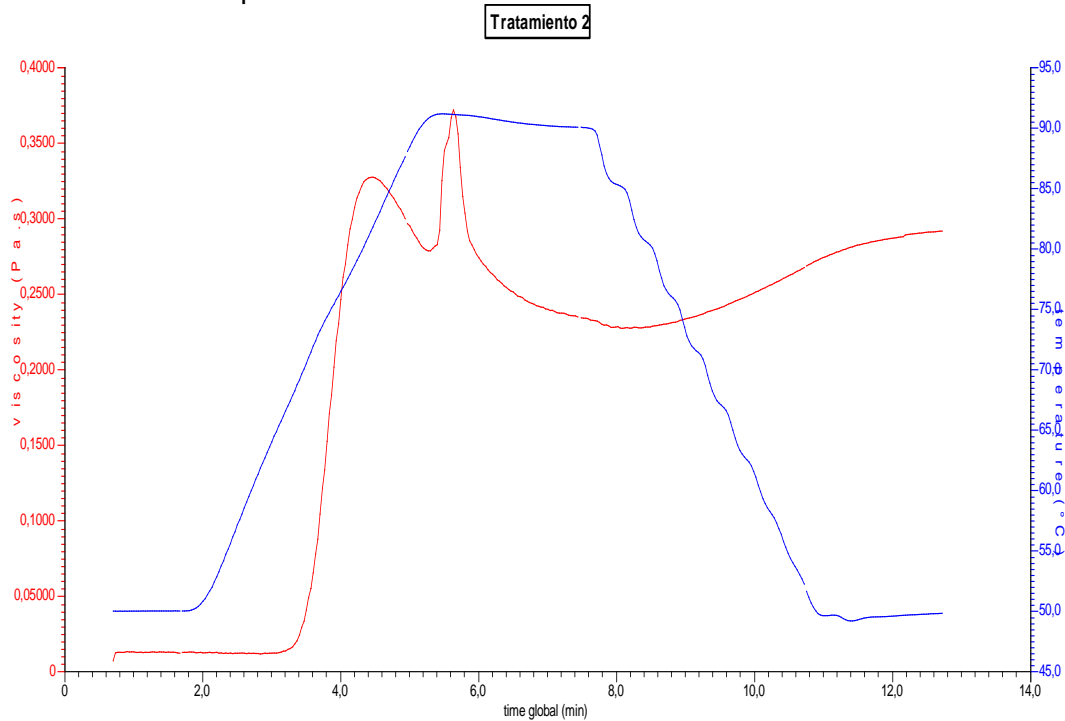


Figura 3. Curva de empastamiento al 8 % del tratamiento 3

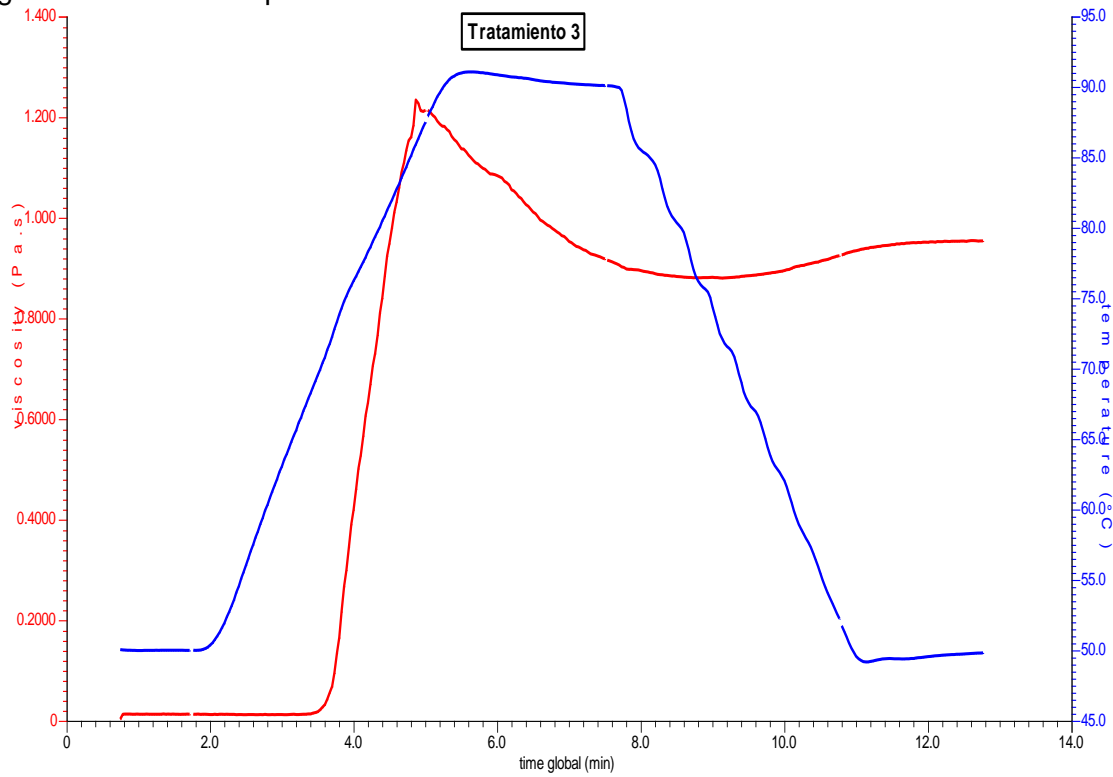


Figura 4. Curva de empastamiento al 8 % del tratamiento 4

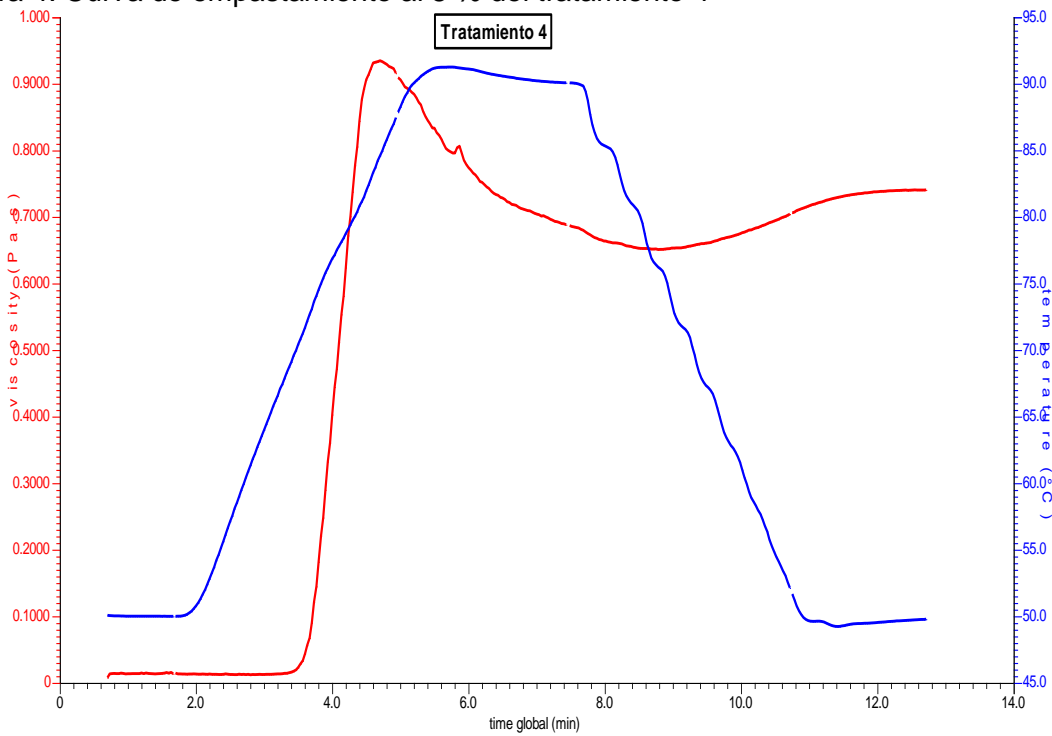


Figura 5. Curva de empastamiento al 8 % del tratamiento 5

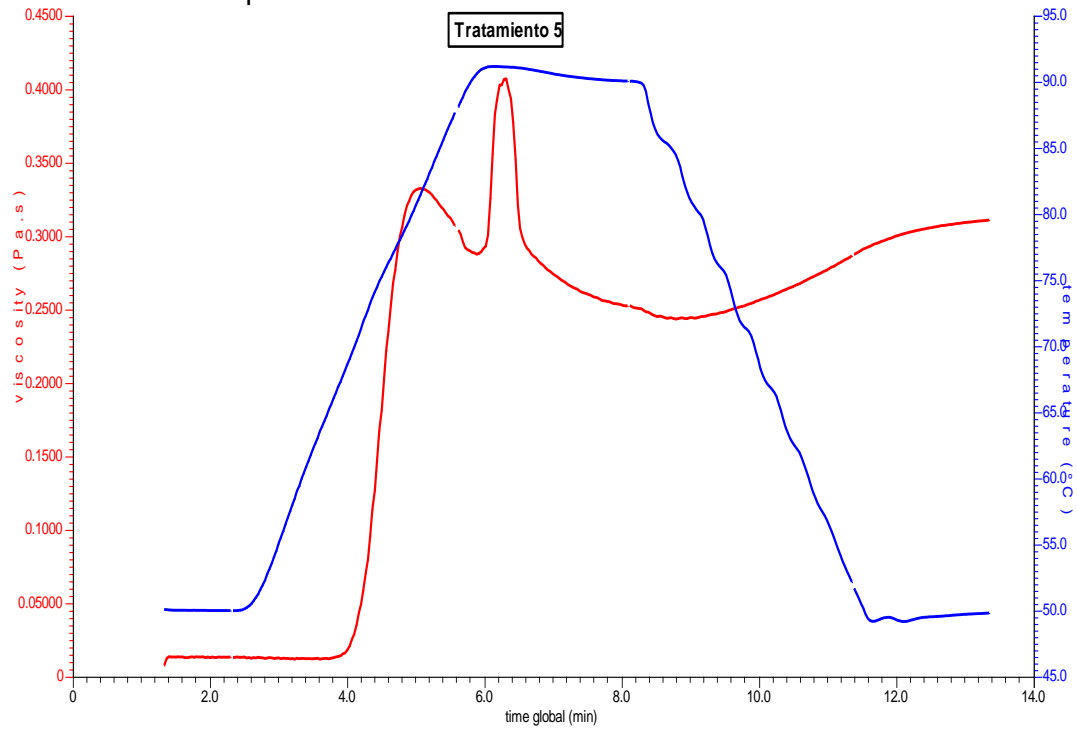


Figura 6. Curva de empastamiento al 8 % del tratamiento 6

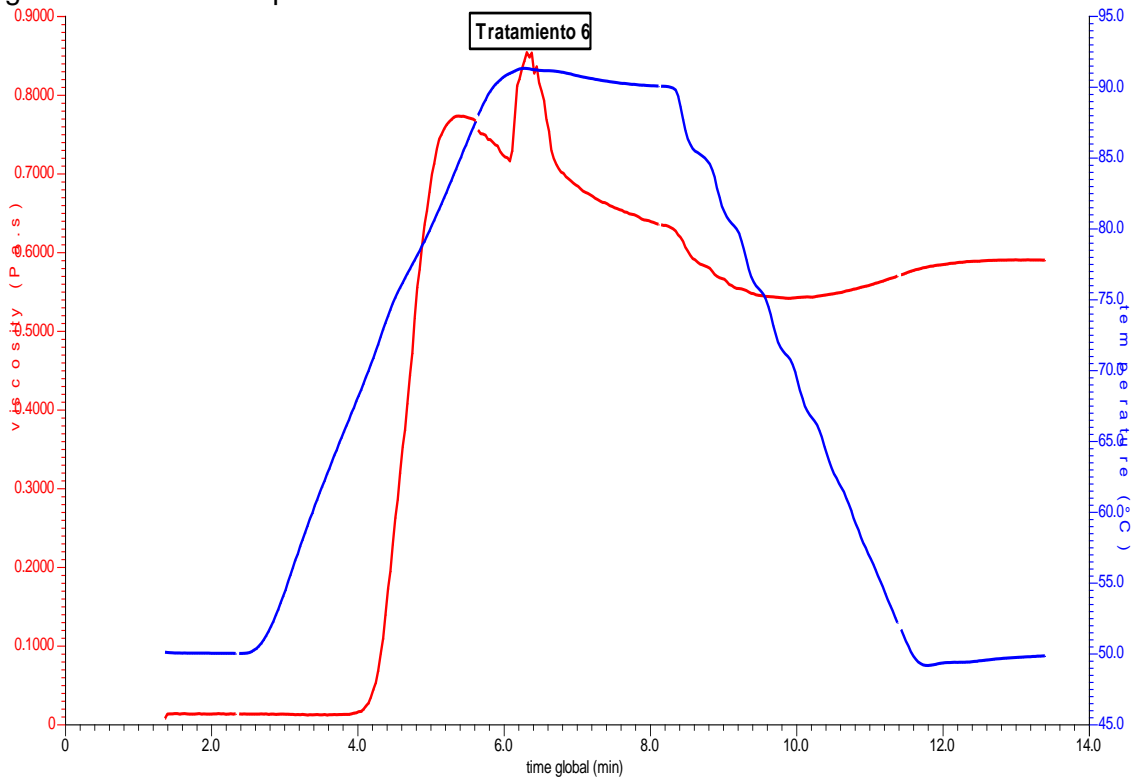


Figura 7. Curva de empastamiento al 8 % del tratamiento 7

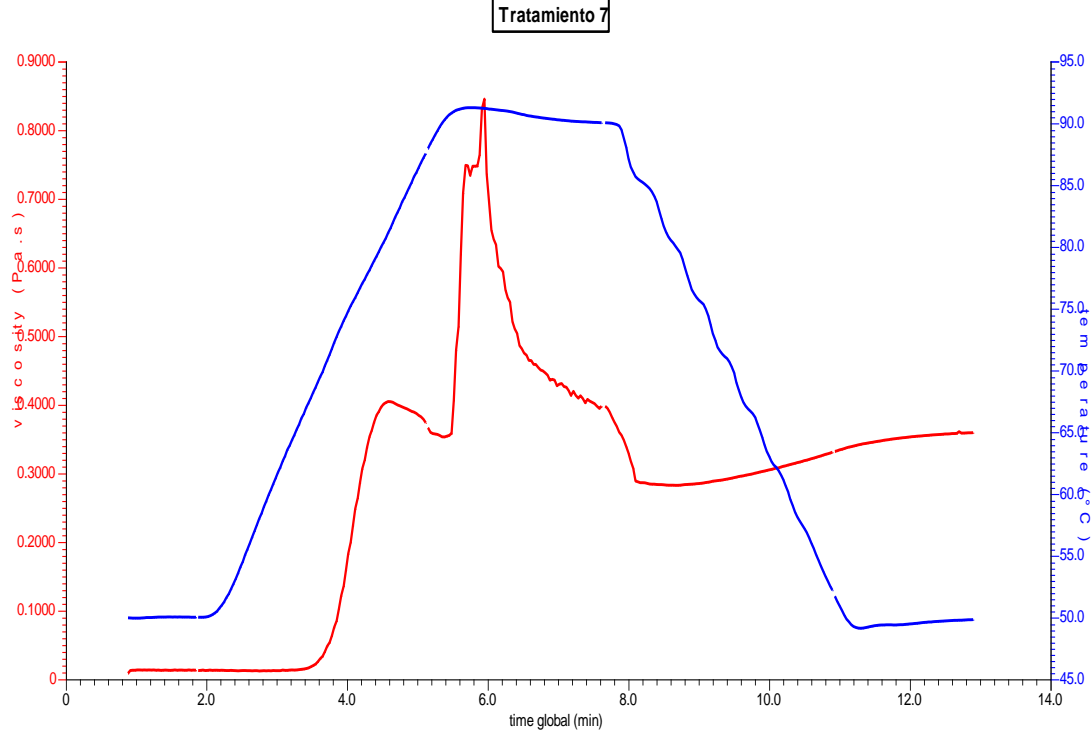


Figura 8. Curva de empastamiento al 8 % del tratamiento 8

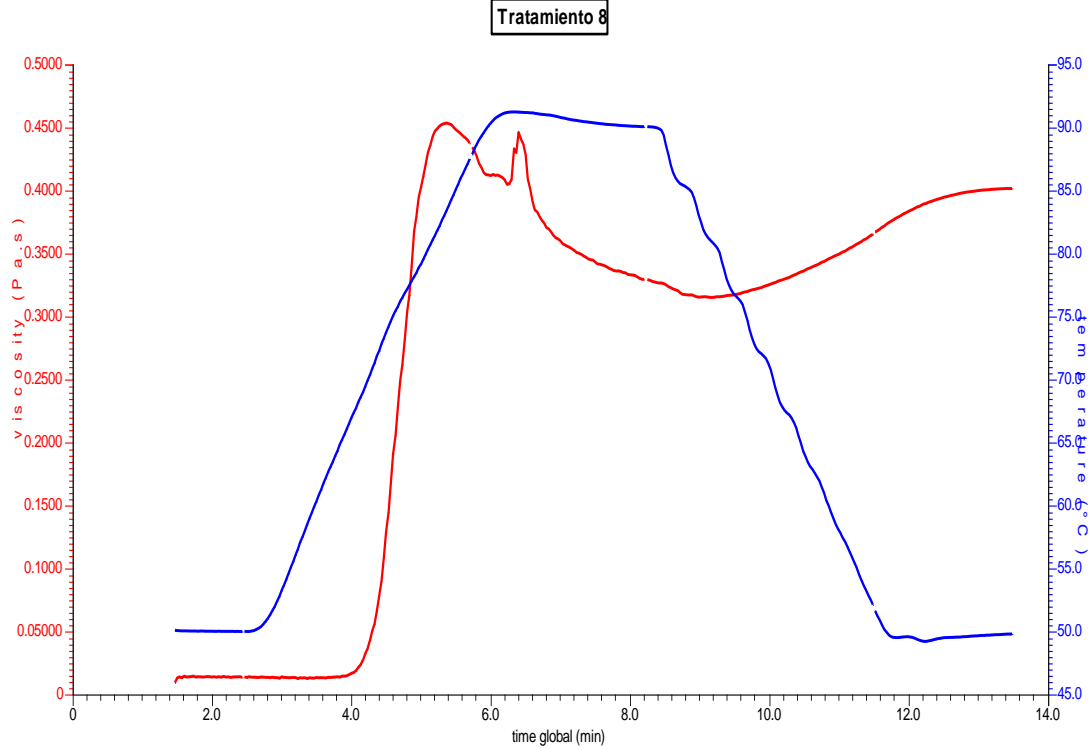


Figura 9. Curva de empastamiento al 8 % del tratamiento 9

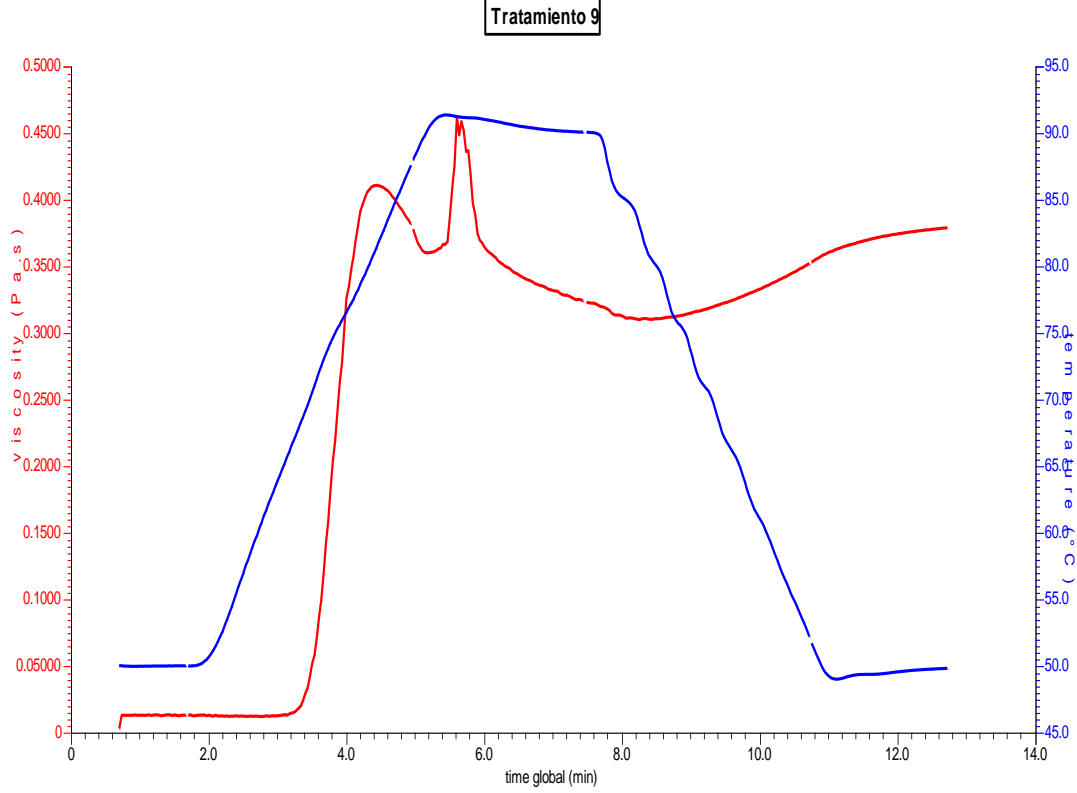


Figura 10. Curva de empastamiento al 8 % del tratamiento 10

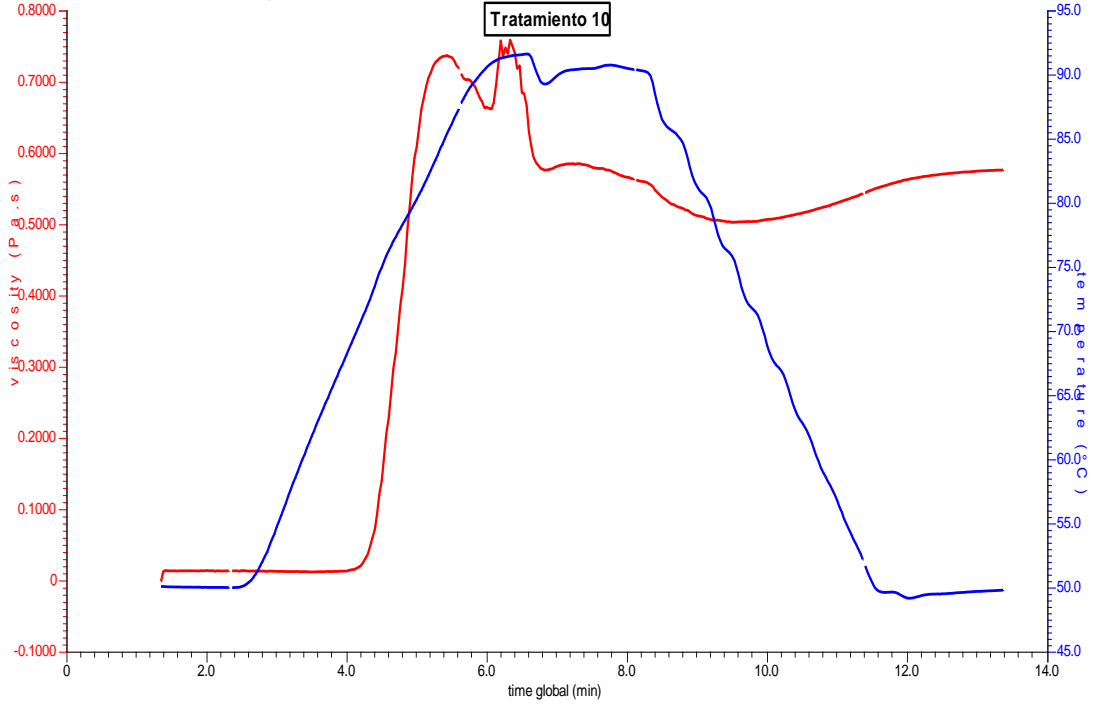


Figura 11. Curva de empastamiento al 8 % del tratamiento 11

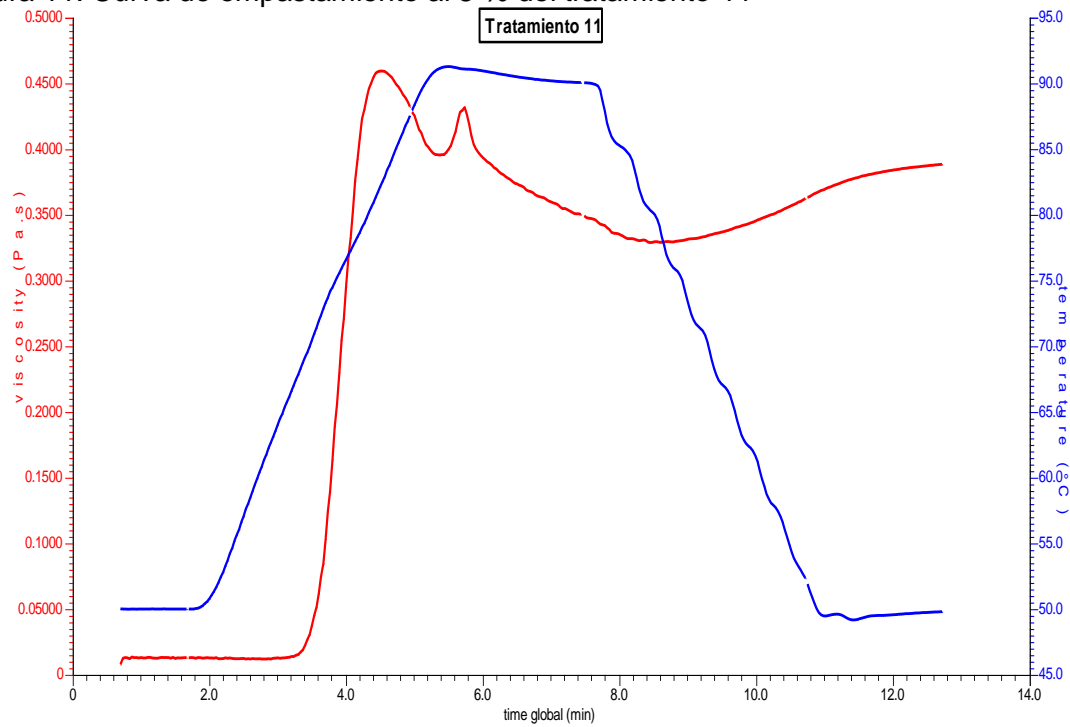


Figura 12. Curva de empastamiento al 8 % del tratamiento 12

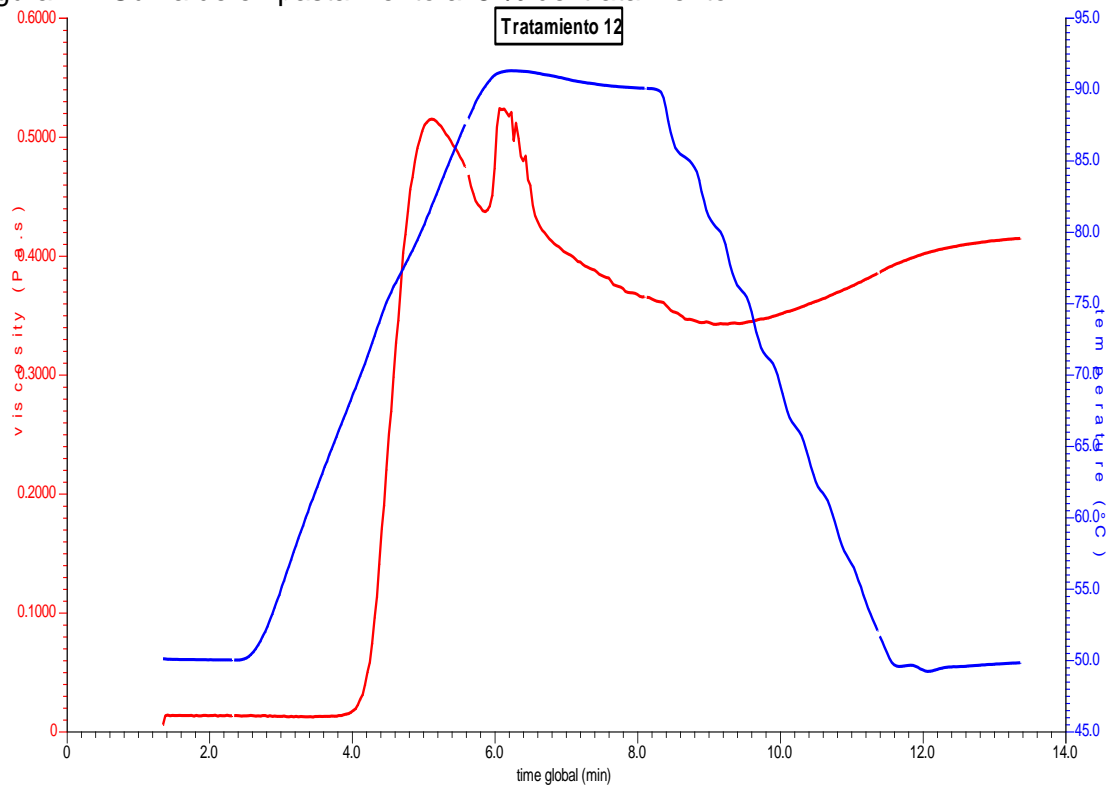


Figura 13. Curva de empastamiento al 8 % del tratamiento 13

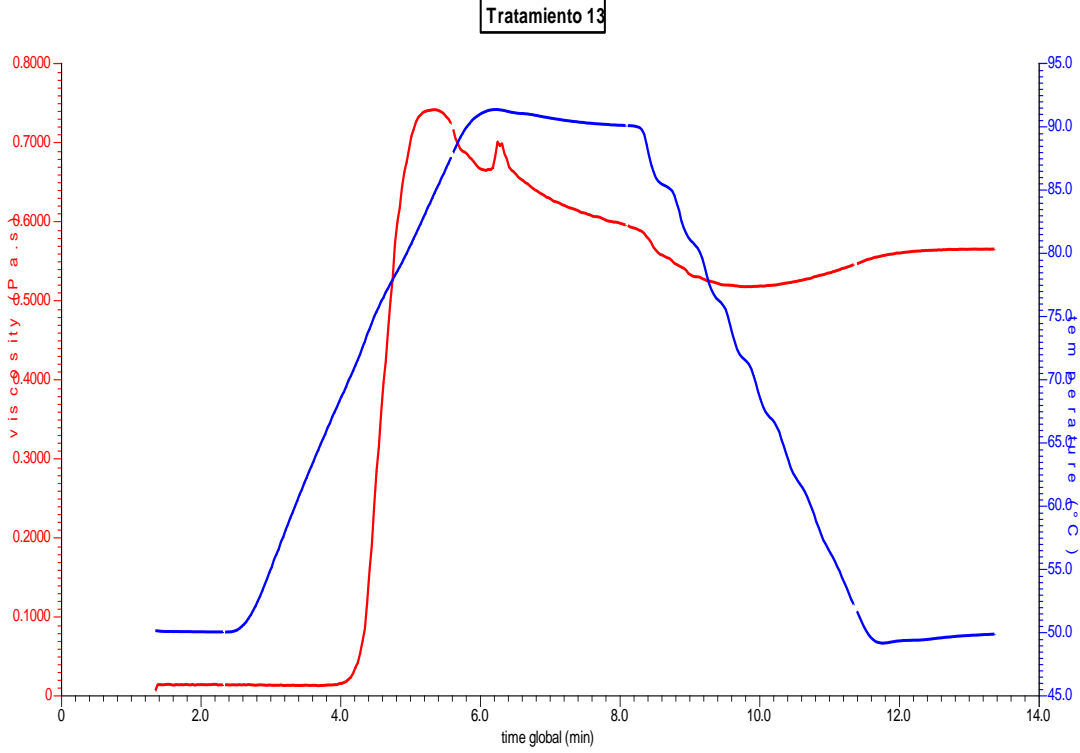


Figura 14. Curva de empastamiento al 8 % del tratamiento 14

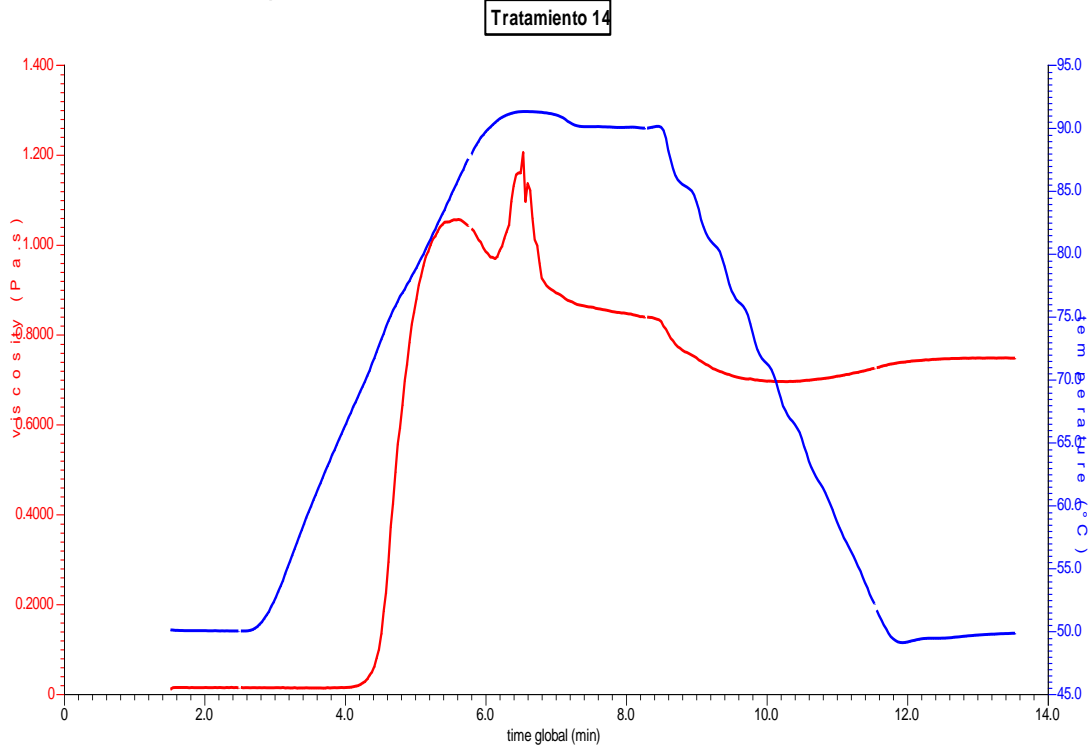
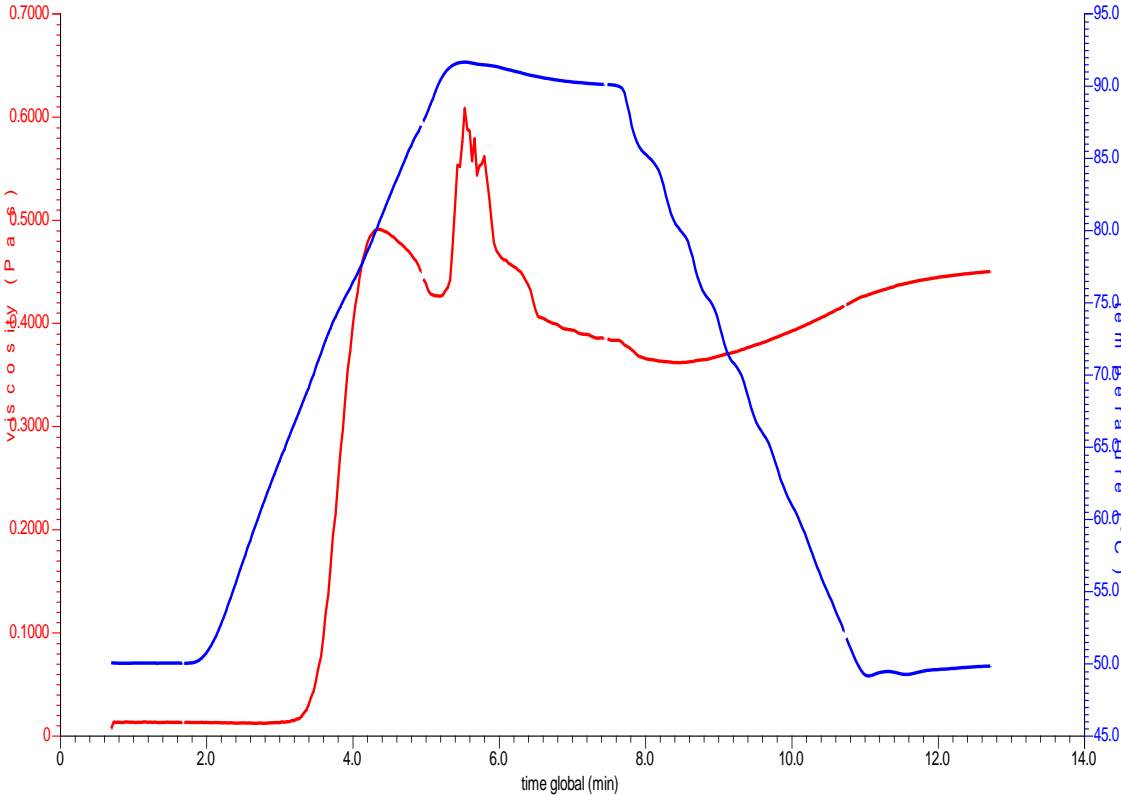


Figura 15. Curva de empastamiento al 8 % del tratamiento 15

Tratamiento 14



ANEXO E. Análisis estructural del almidón de amaranto obtenida mediante molienda húmeda por medio de espectroscopia FTIR por KBr

Figura 1. Espectro FT- IR del almidón del tratamiento 1

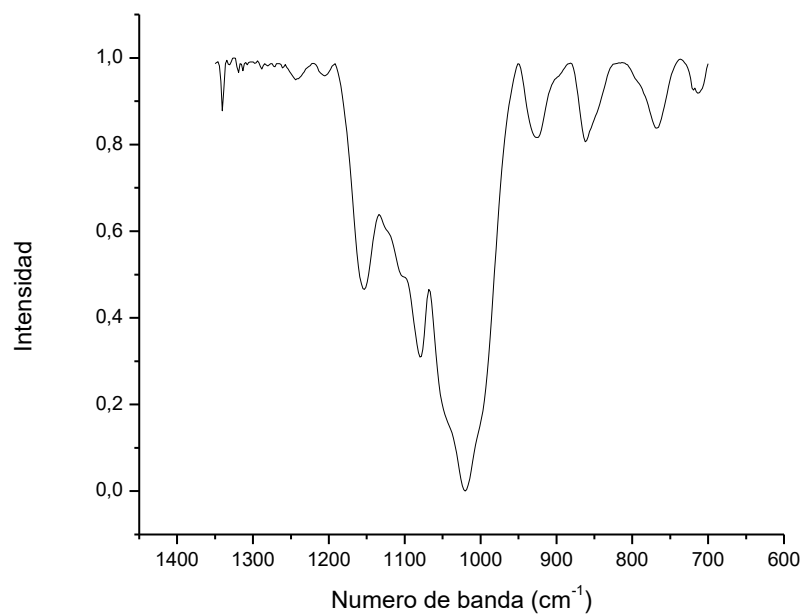


Figura 2. Espectro FT- IR del almidón del tratamiento 2

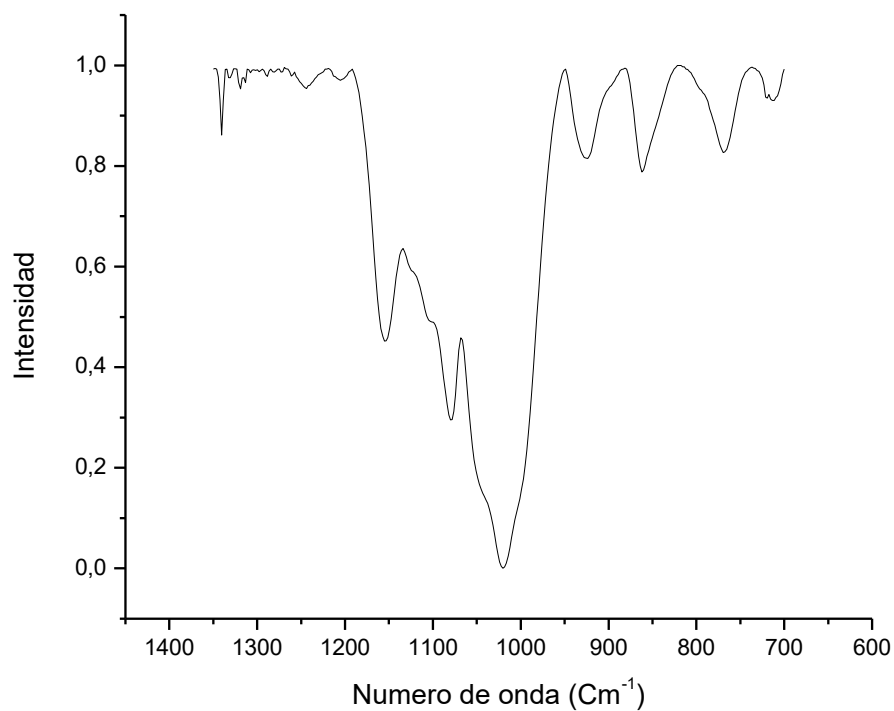


Figura 3. Espectro FT- IR del almidón del tratamiento 3

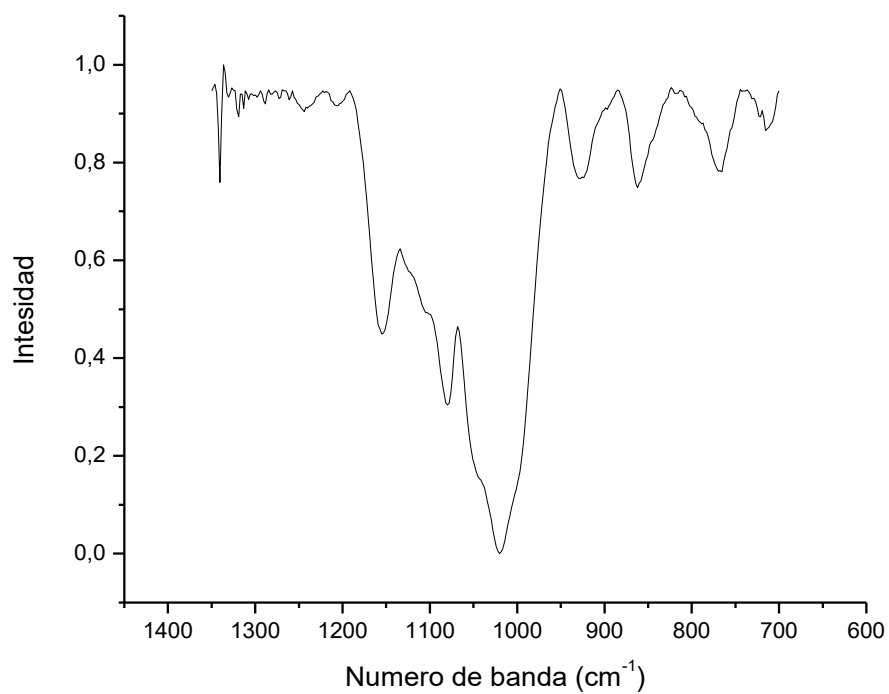


Figura 4. Espectro FT- IR del almidón del tratamiento 4

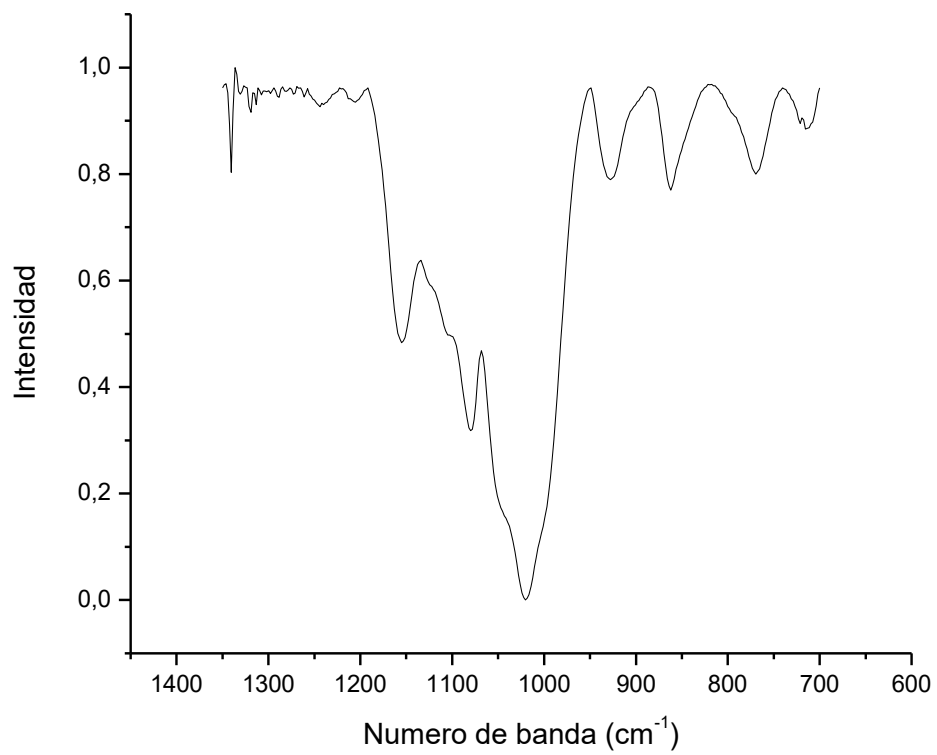


Figura 5. Espectro FT- IR del almidón del tratamiento 5

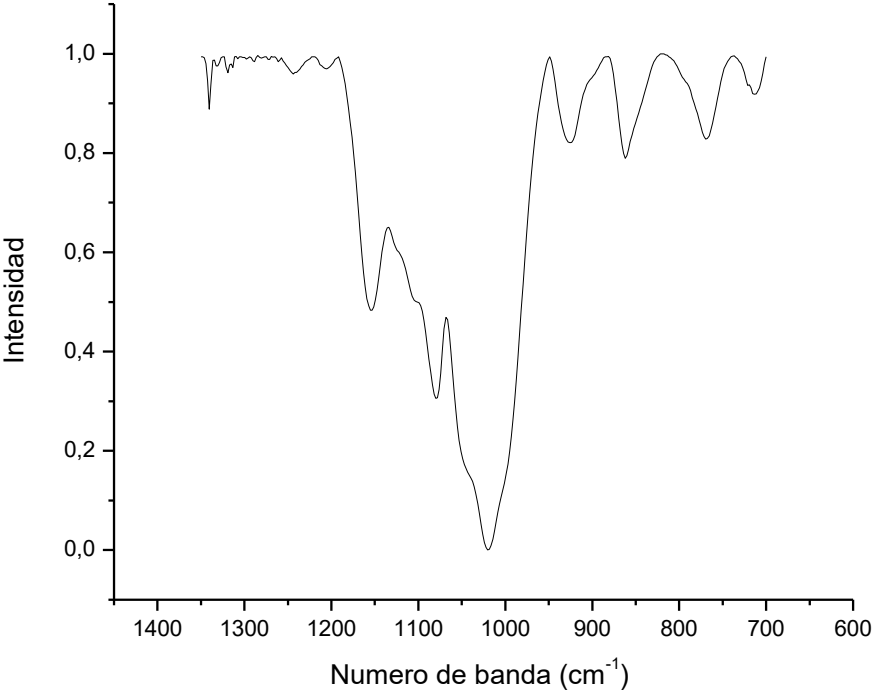


Figura 6. Espectro FT- IR del almidón del tratamiento 6

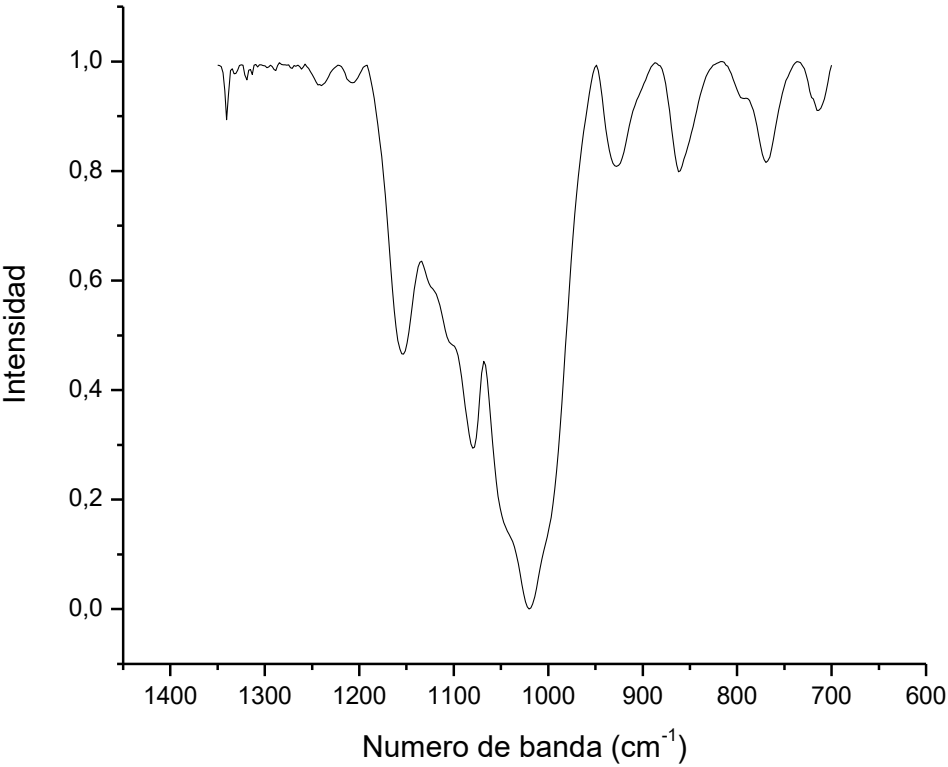


Figura 7. Espectro FT- IR del almidón del tratamiento 7

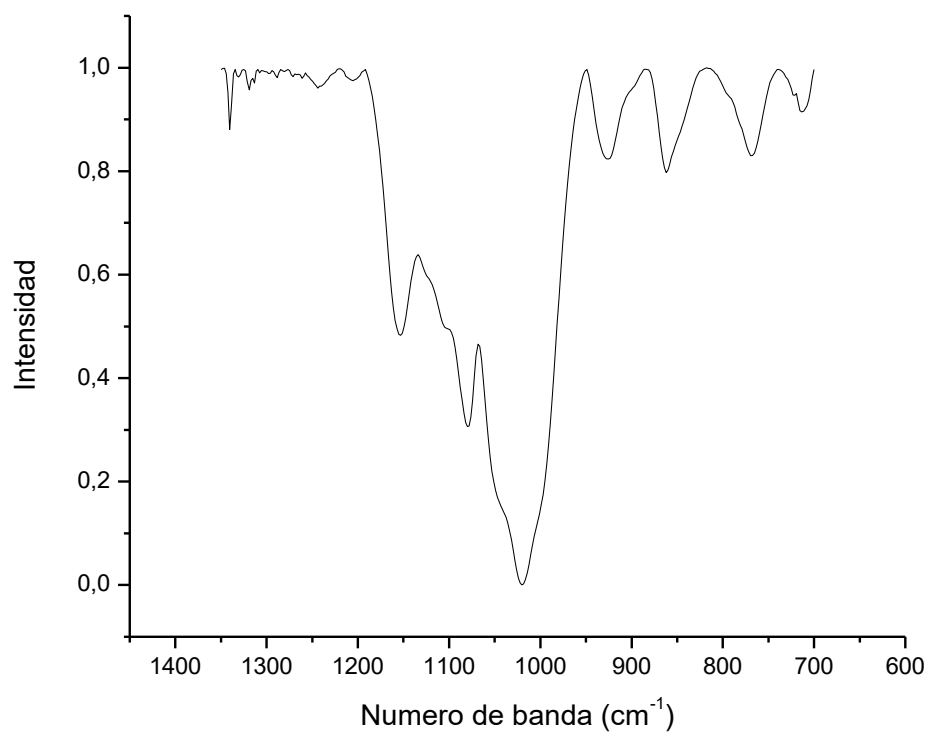


Figura 8. Espectro FT- IR del almidón del tratamiento 8

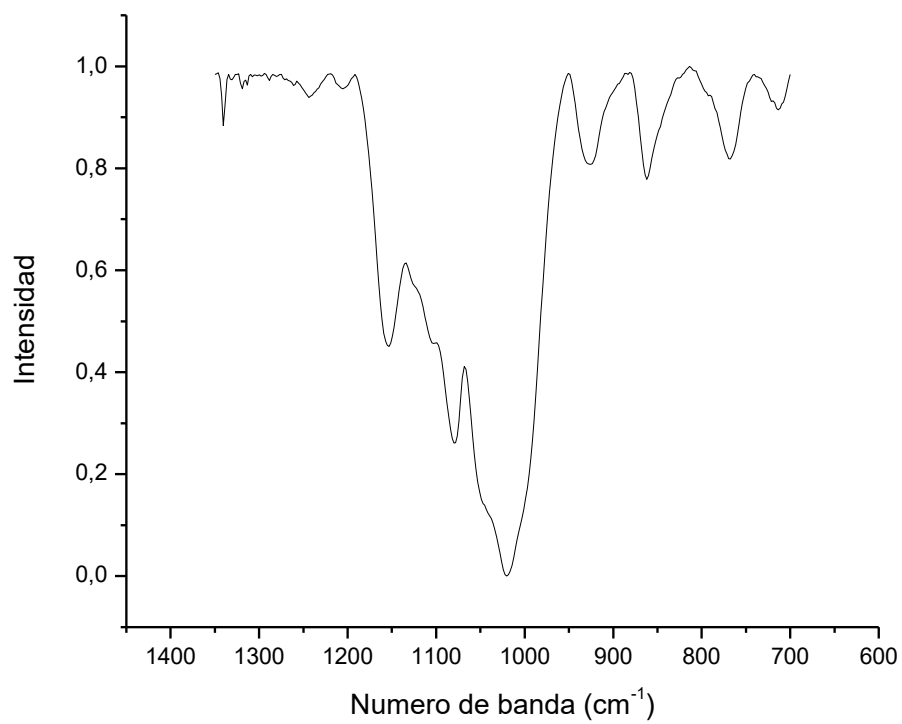


Figura 9. Espectro FT- IR del almidón del tratamiento 9

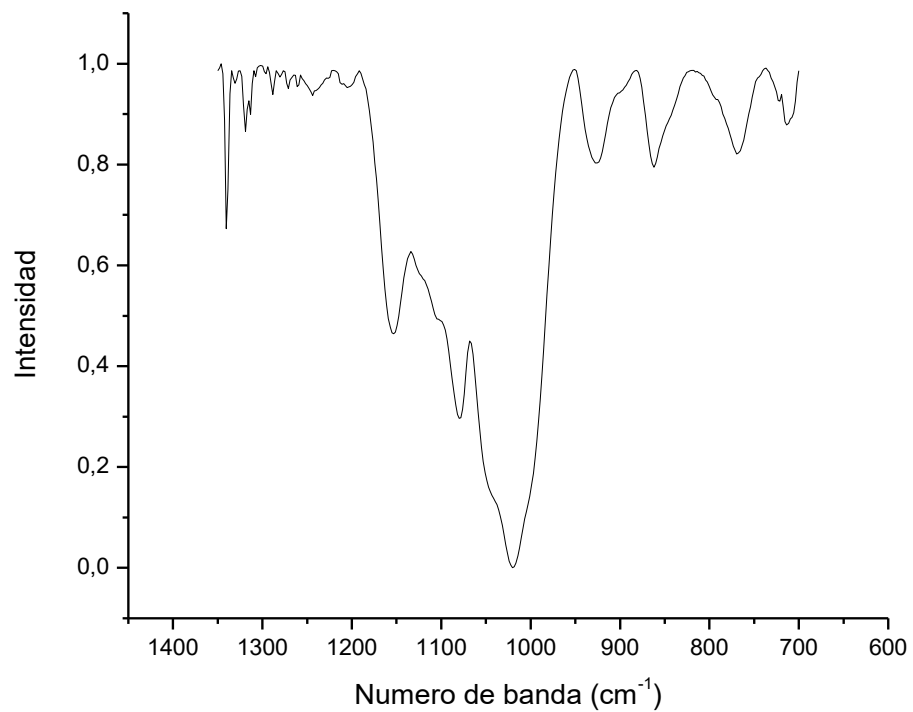


Figura 10. Espectro FT- IR del almidón del tratamiento 10

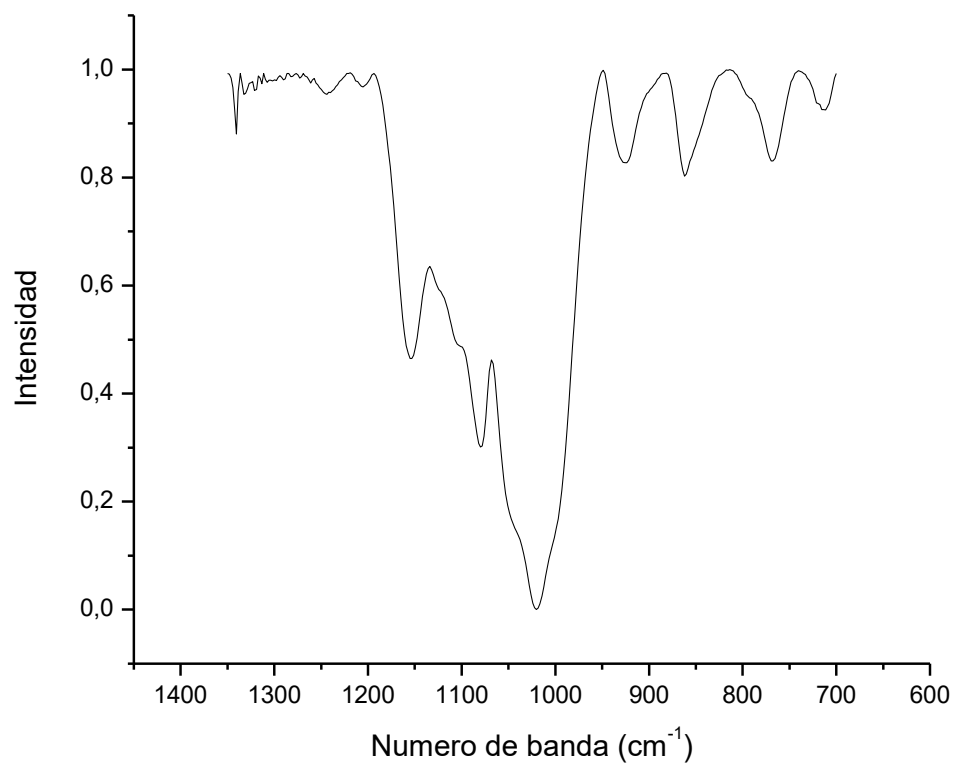


Figura 11. Espectro FT- IR del almidón del tratamiento 11

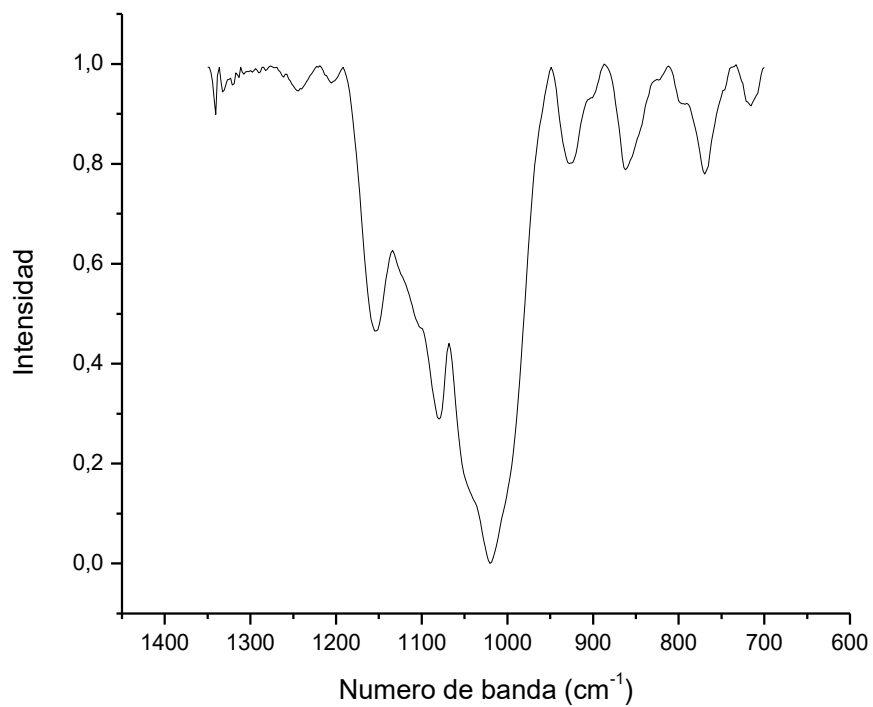


Figura 12. Espectro FT- IR del almidón del tratamiento 12

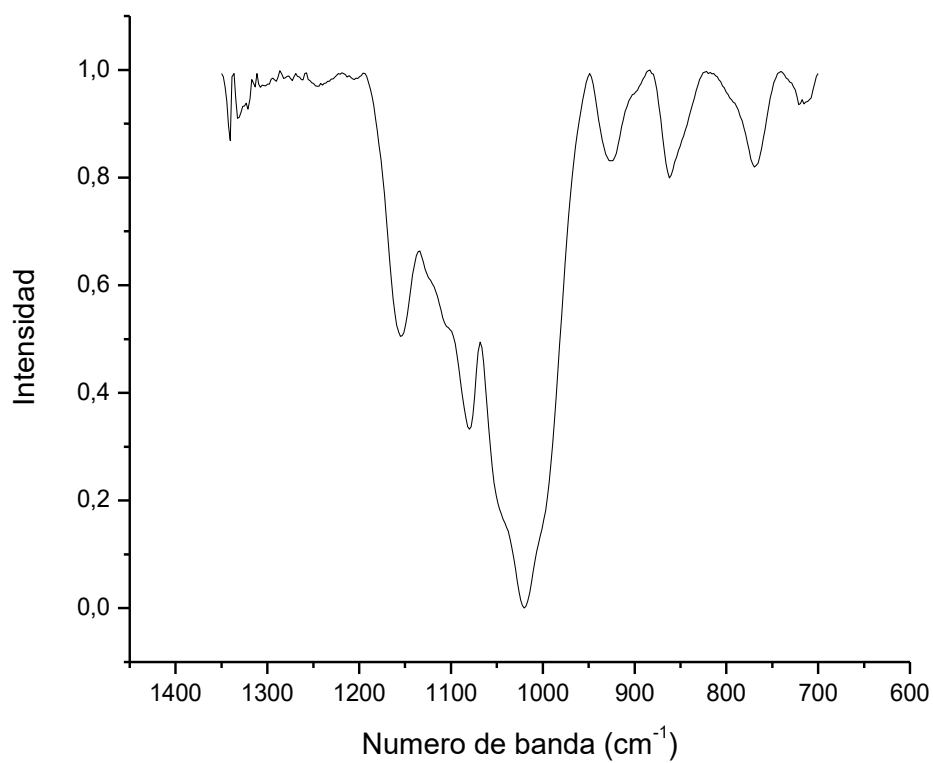


Figura 13. Espectro FT- IR del almidón del tratamiento 13

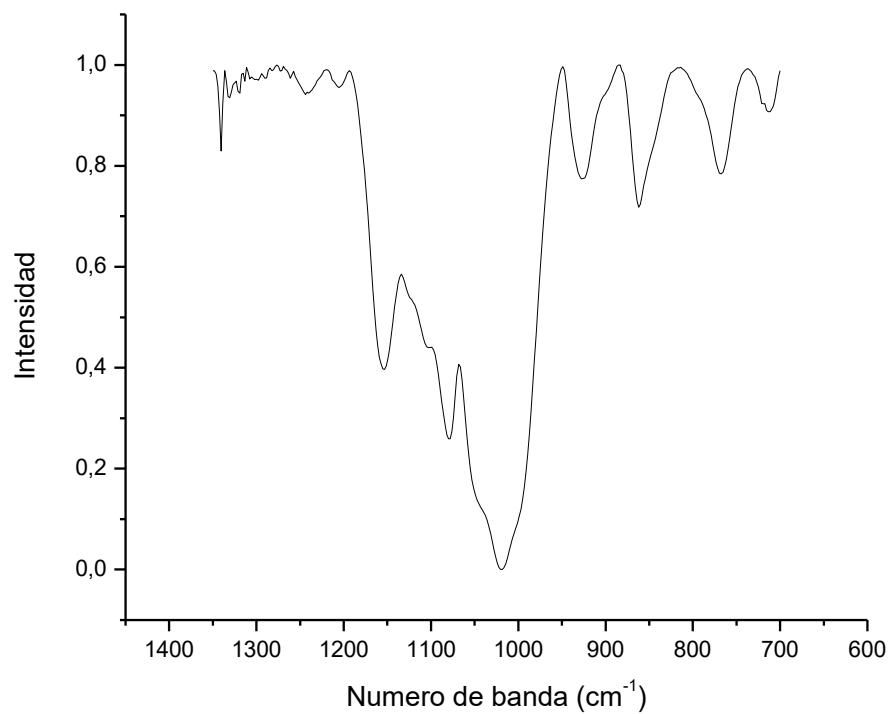


Figura 14. Espectro FT- IR del almidón del tratamiento 14

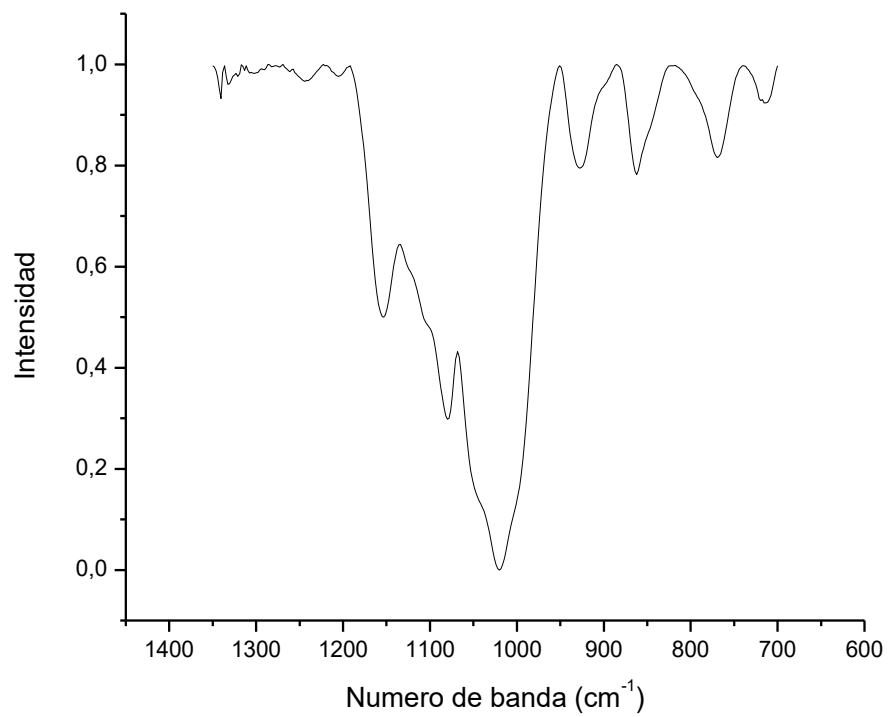
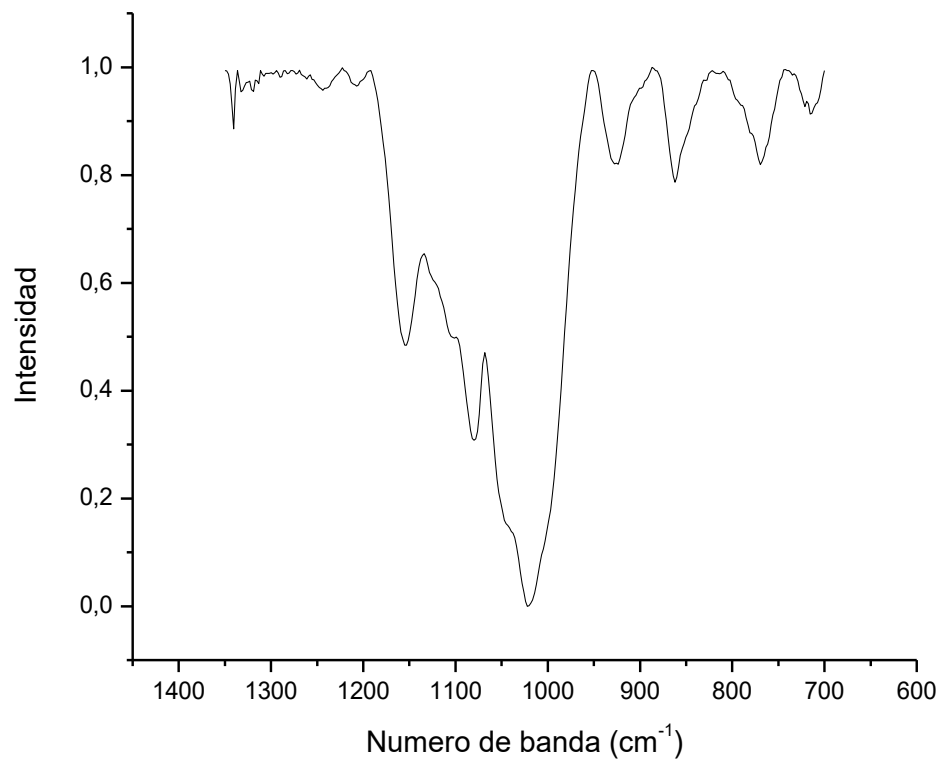


Figura 15. Espectro FT- IR del almidón del tratamiento 15



ANEXO F. Análisis térmico del almidón de amaranto obtenida mediante molienda húmeda por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Figura 1. DSC tratamiento 1 entalpía de gelatinización

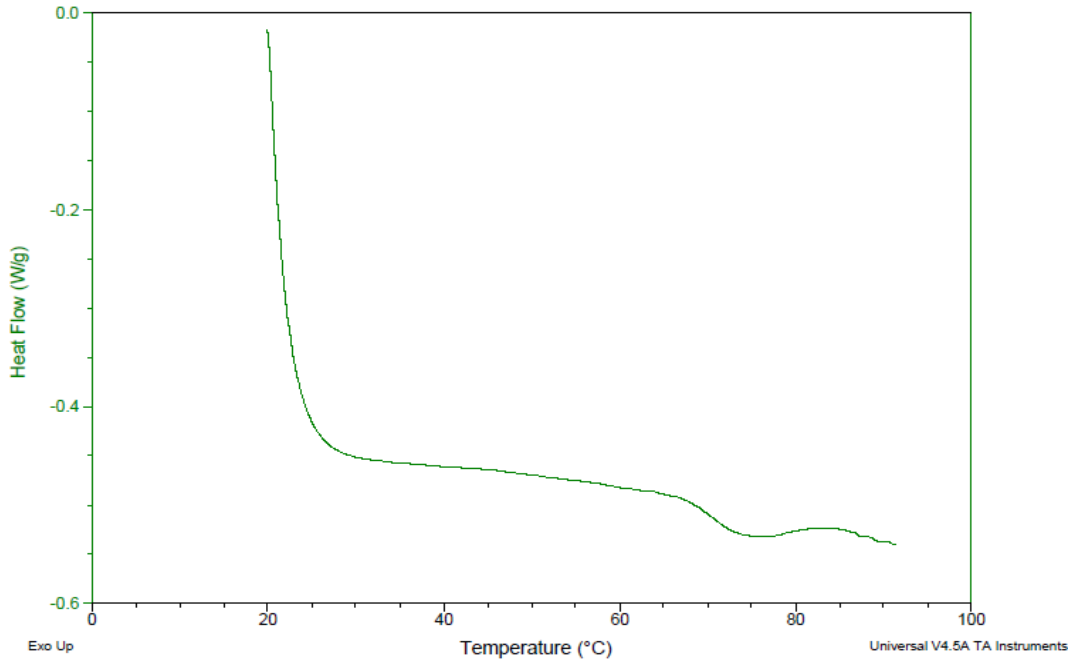


Figura 2. DSC tratamiento 2 entalpía de gelatinización

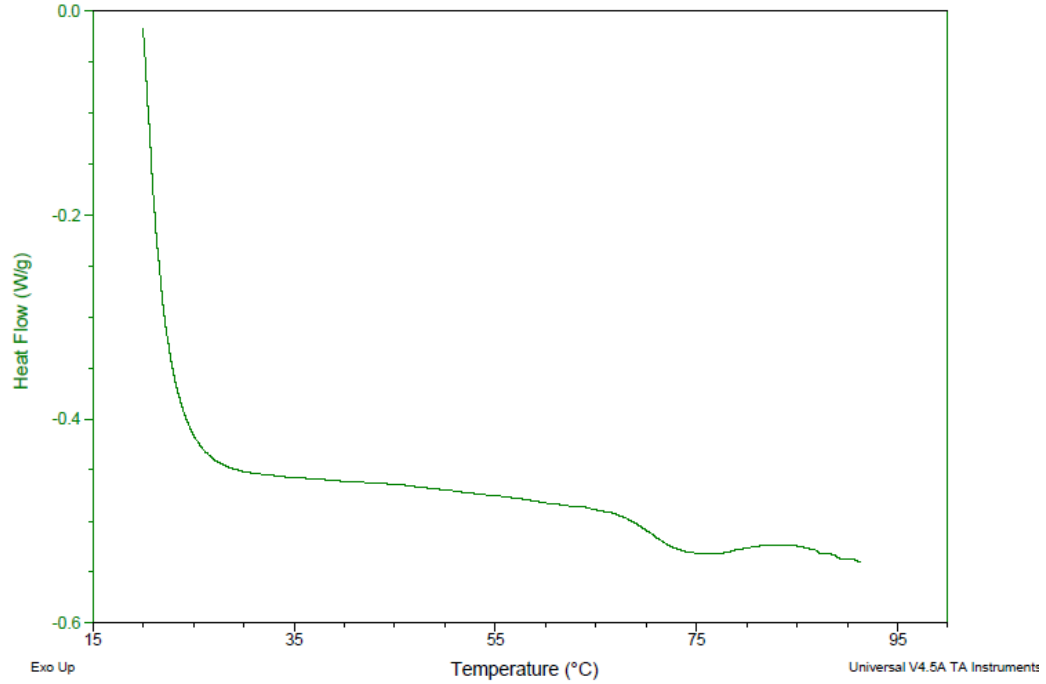


Figura 3. DSC tratamiento 3 entalpia de gelatinización

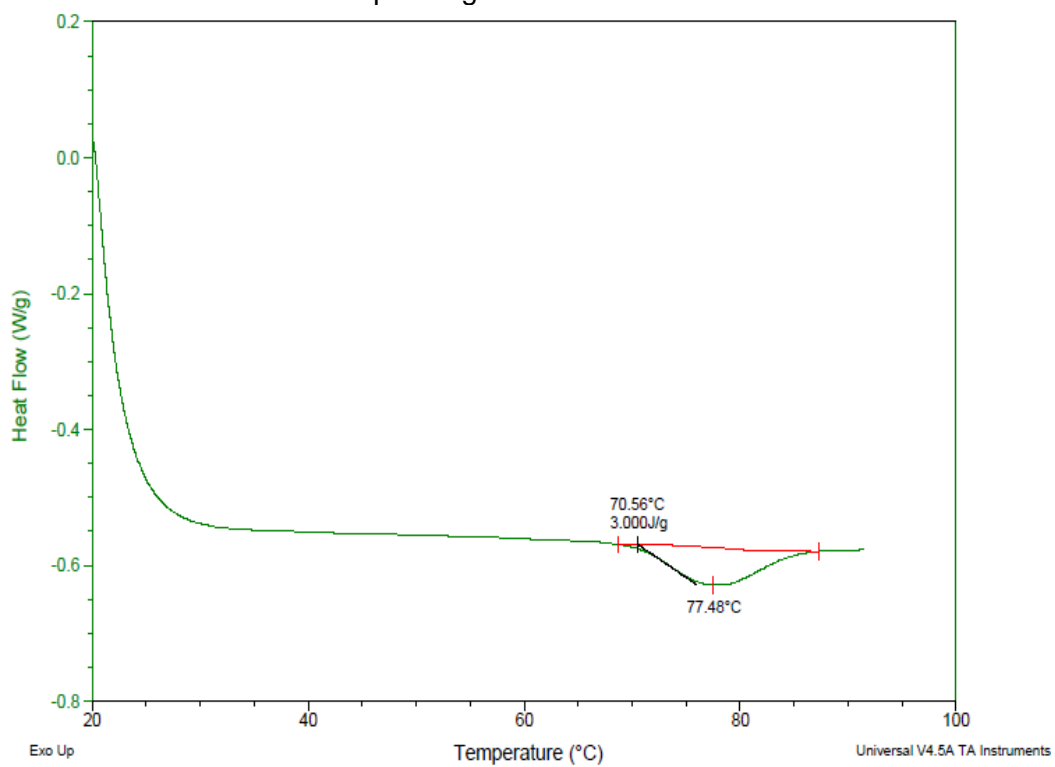


Figura 5. DSC tratamiento 5 entalpia de gelatinización.

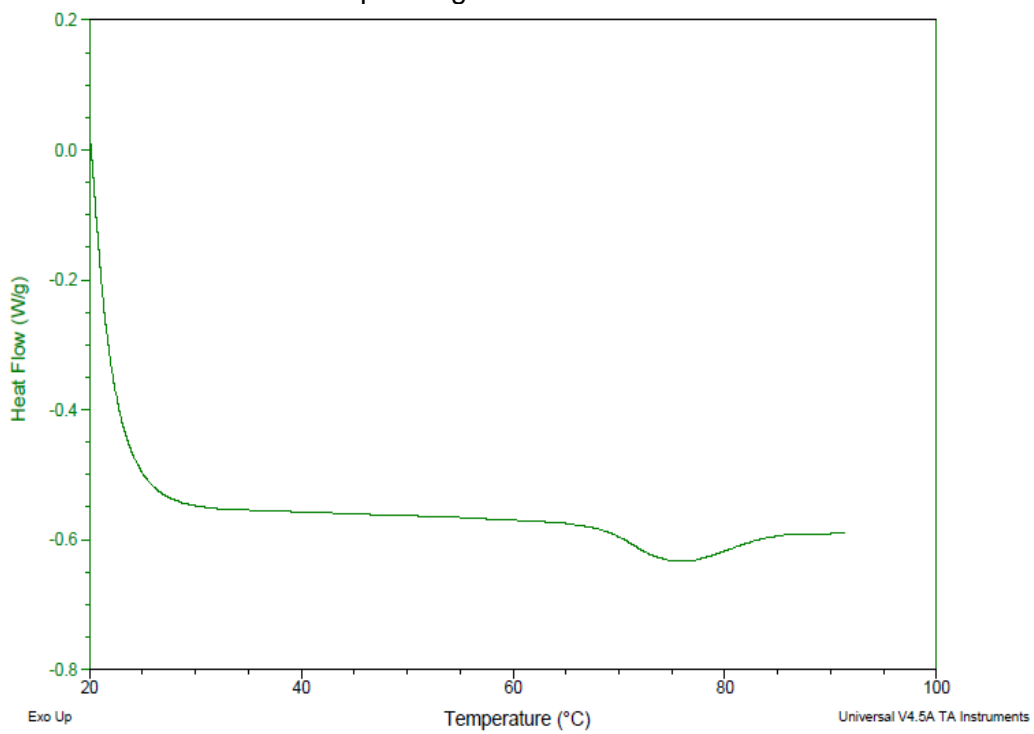


Figura 6. DSC tratamiento 6 entalpía de gelatinización

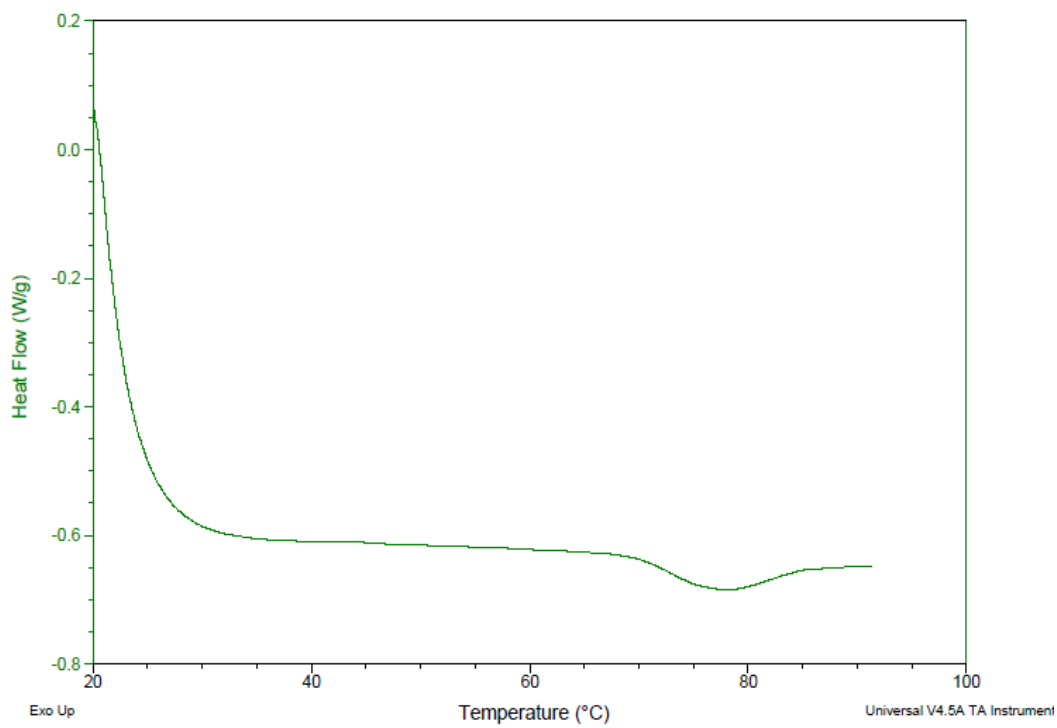


Figura 7. DSC tratamiento 7 entalpía de gelatinización

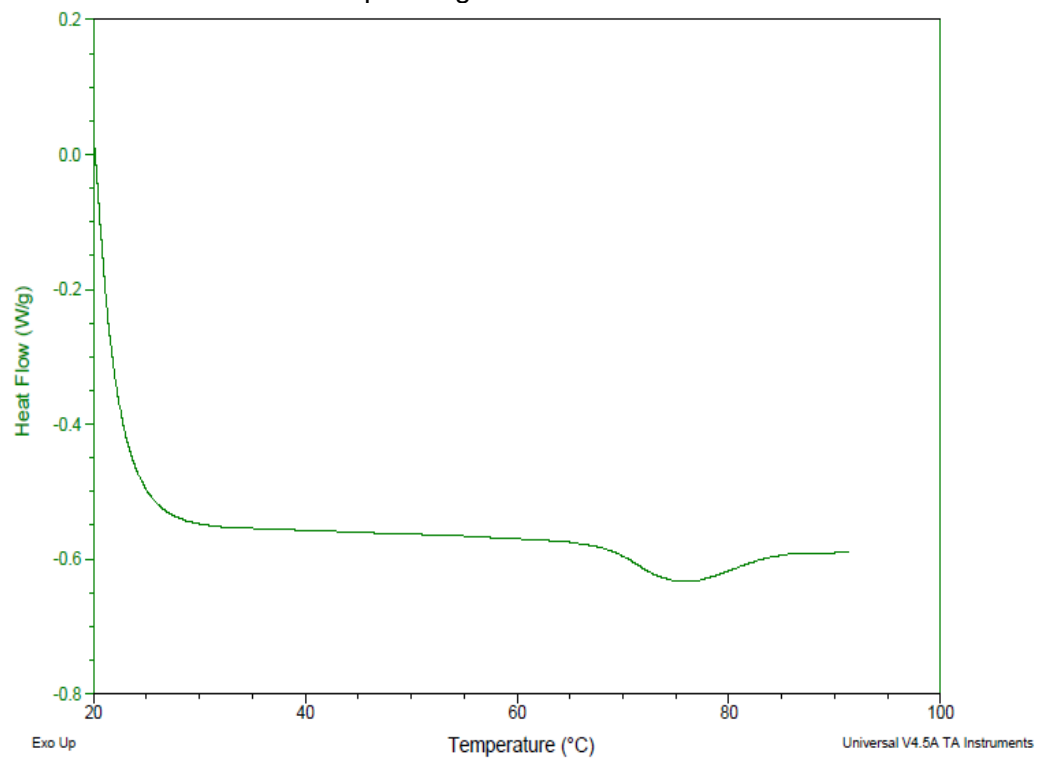


Figura 8. DSC tratamiento 8 entalpía de gelatinización

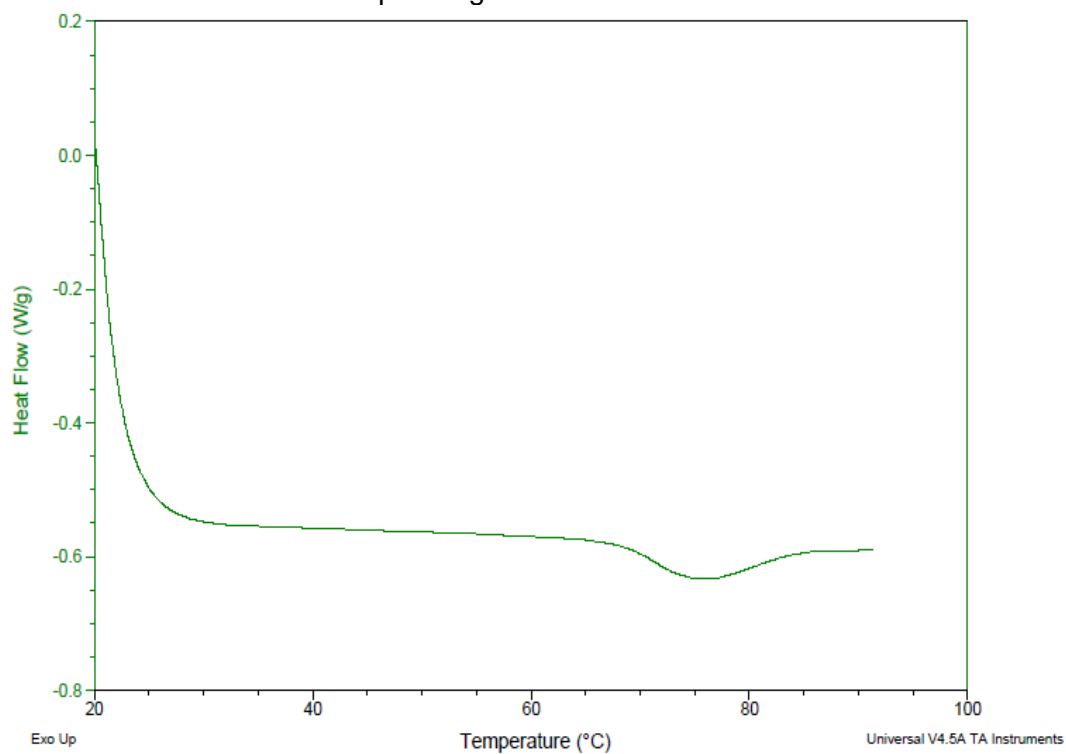


Figura 8. DSC tratamiento 13 entalpía de gelatinización

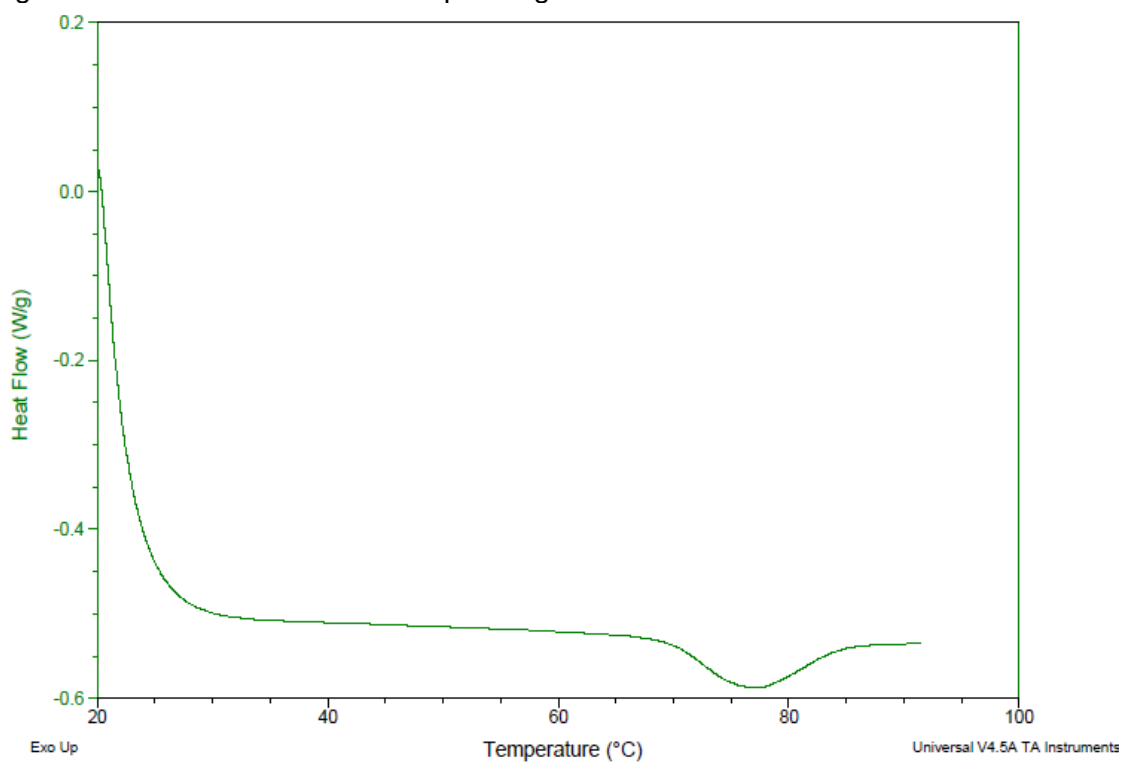


Figura 10. DSC tratamiento 14 entalpía de gelatinización

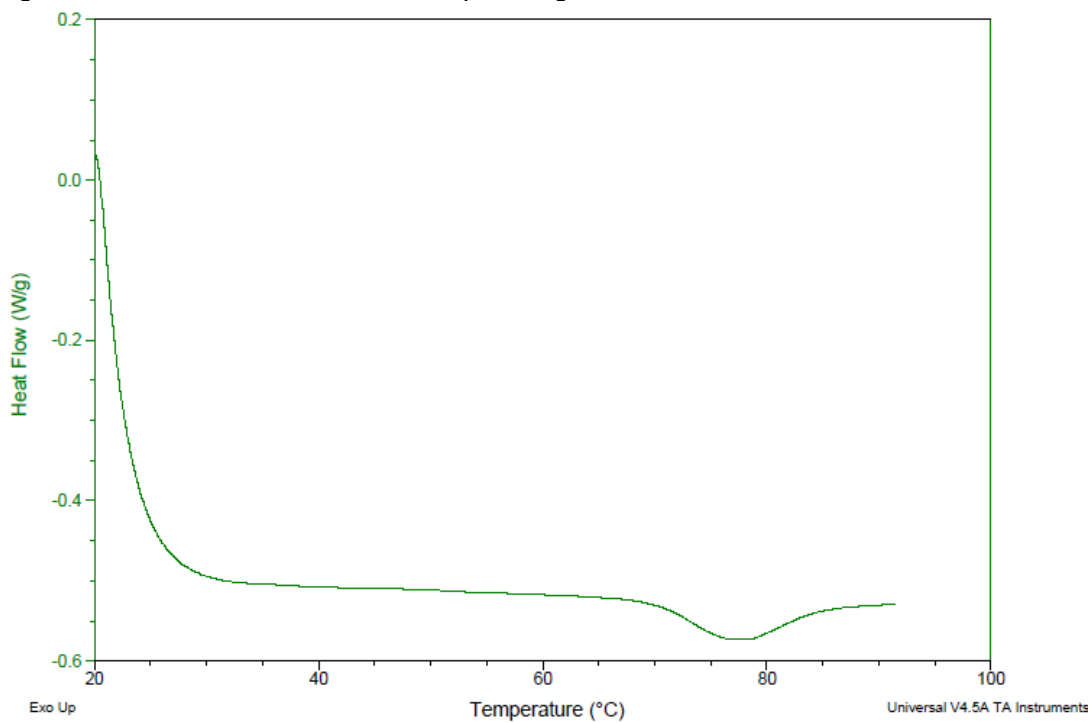


Figura 11. DSC tratamiento 15 entalpía de gelatinización

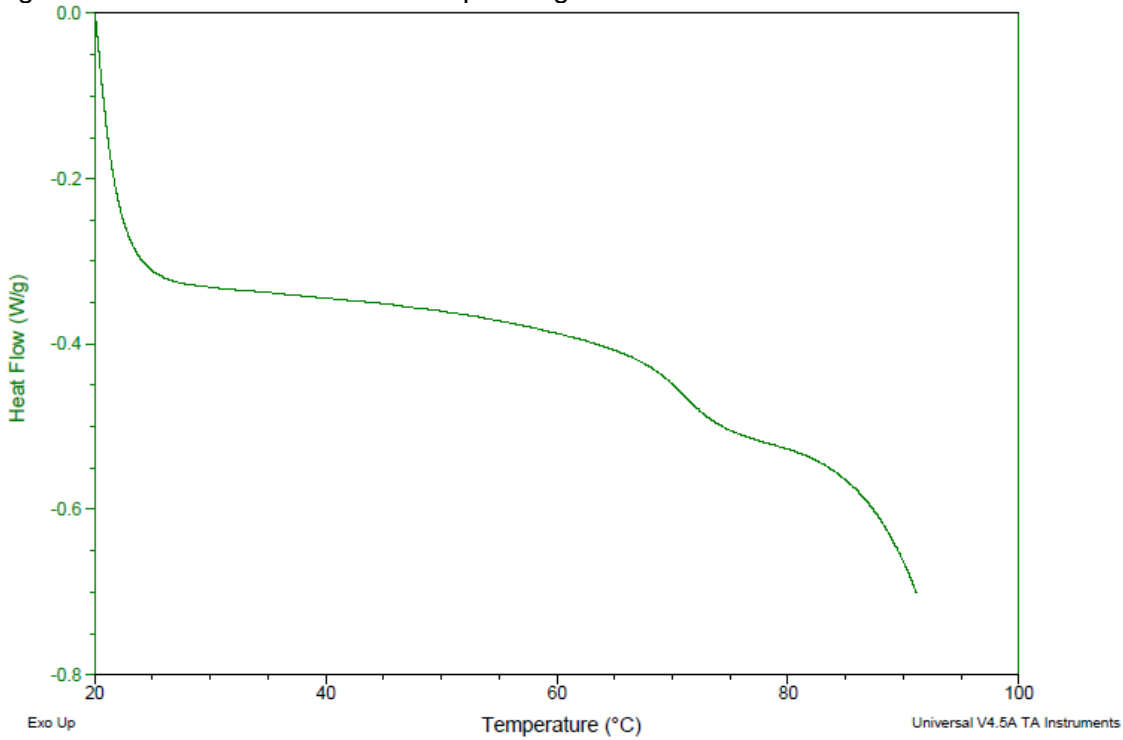


Figura 12. DSC tratamiento 1 entalpía de retrogradación

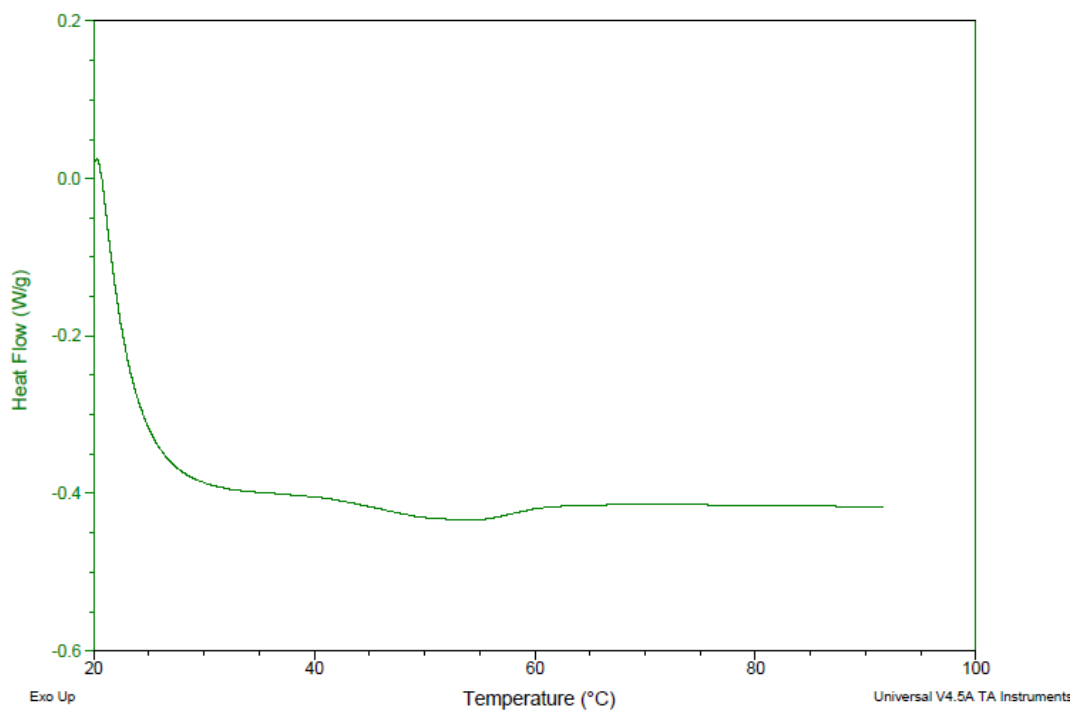


Figura 13. DSC tratamiento 2 entalpía de retrogradación

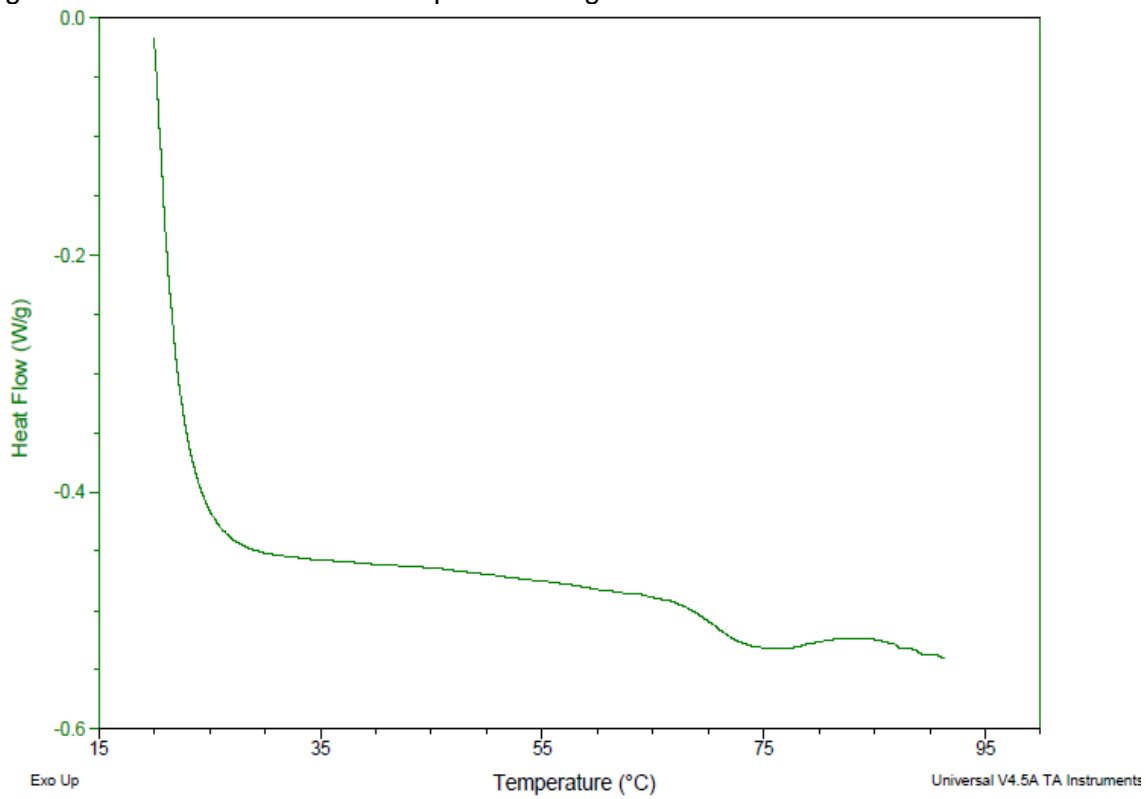


Figura 14. DSC tratamiento 3 entalpía de gelatinización

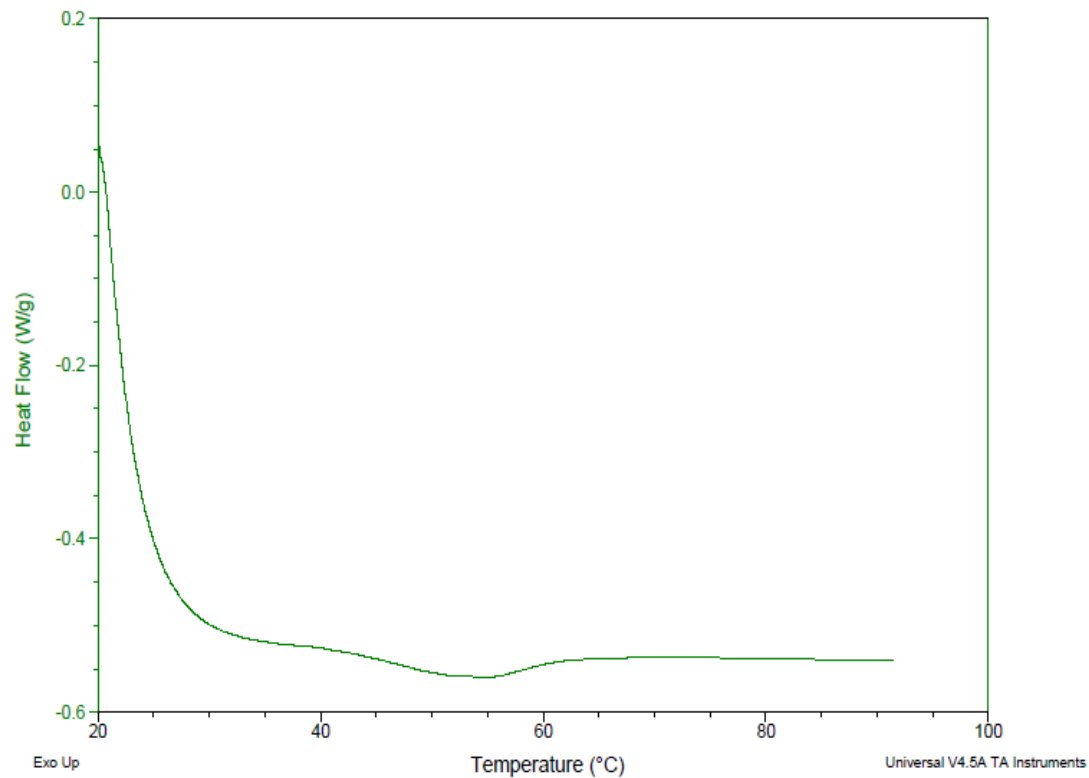


Figura 15. DSC tratamiento 5 entalpía de retrogradación

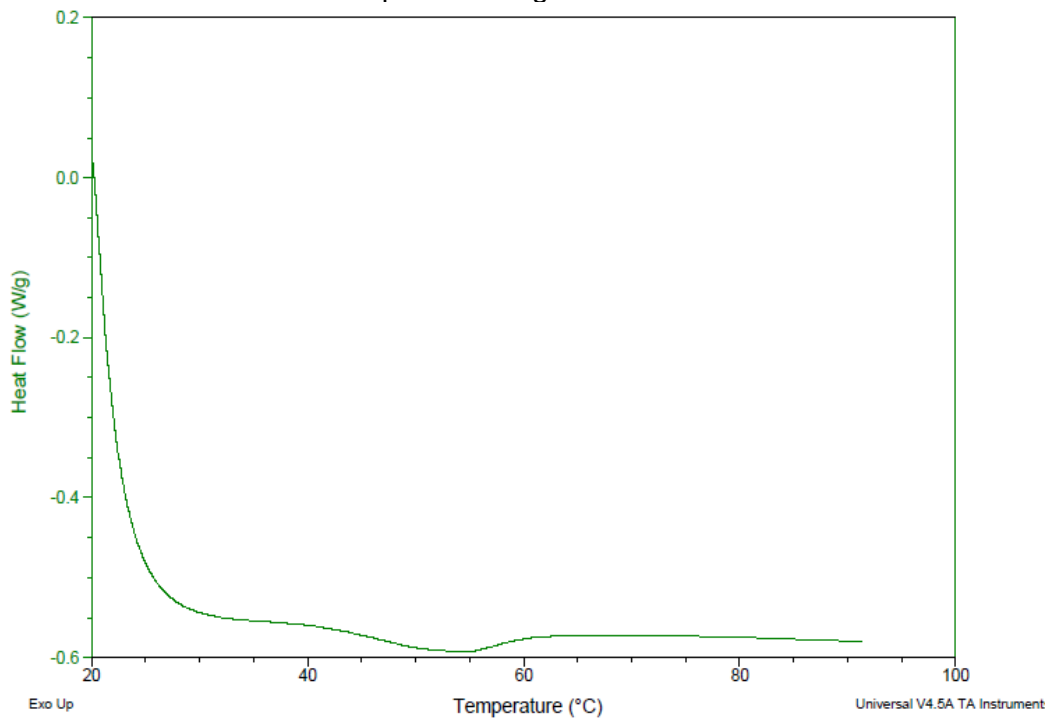


Figura 16. DSC tratamiento 6 entalpía de retrogradación

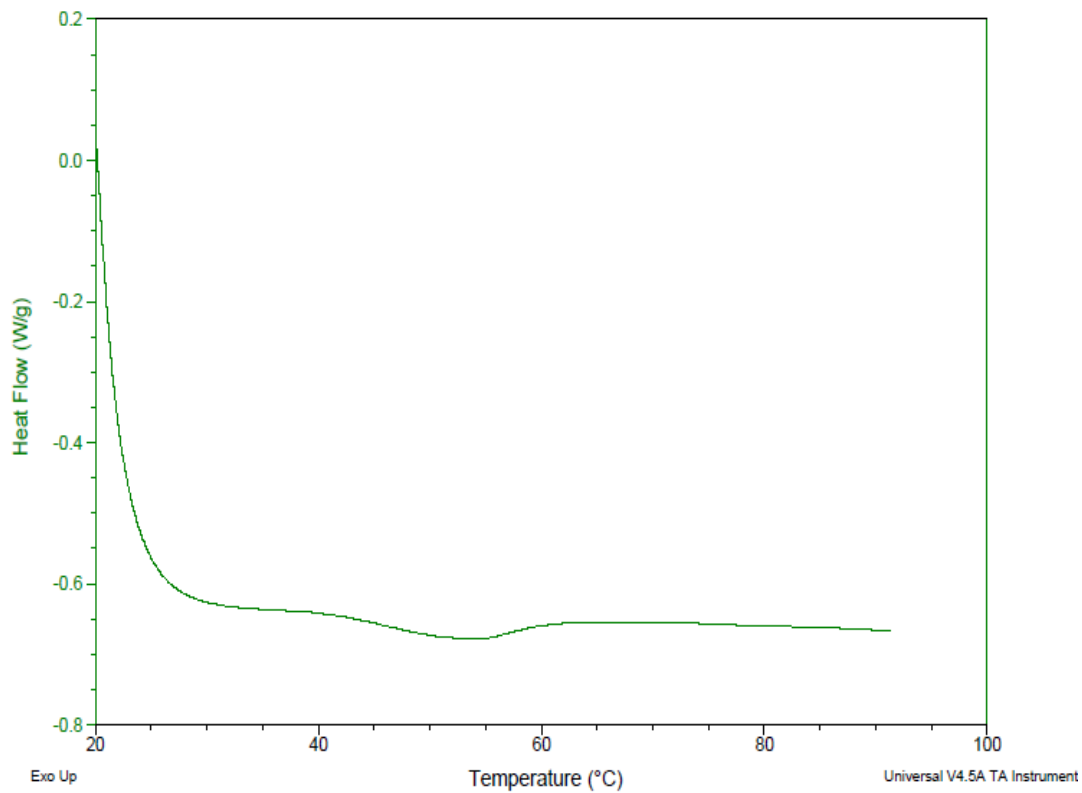


Figura 17. DSC tratamiento 8 entalpía de retrogradación

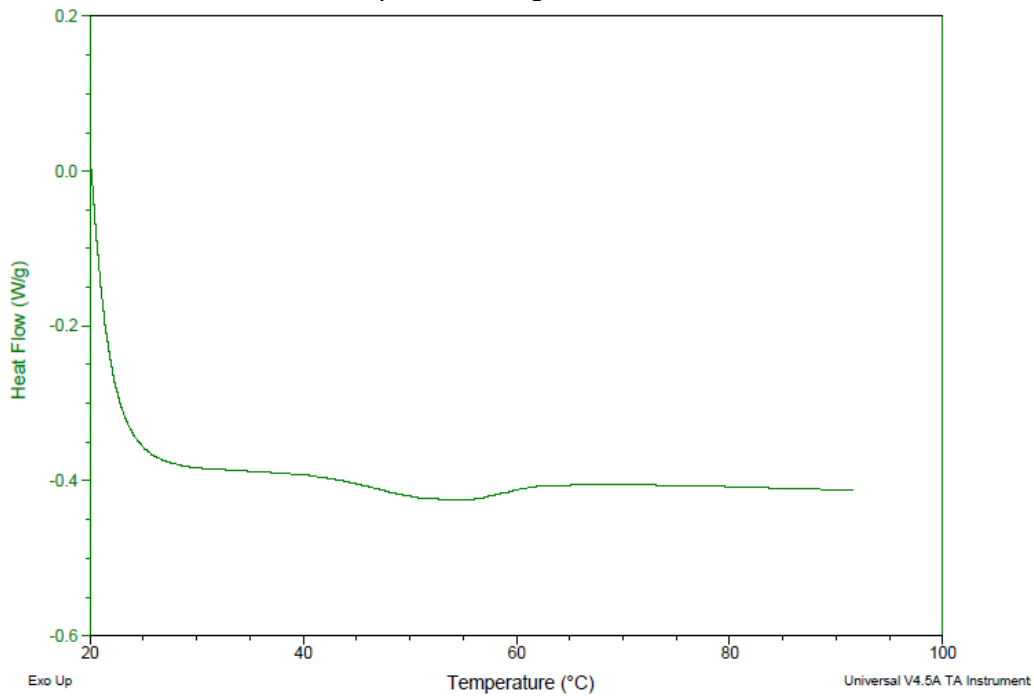


Figura 18. DSC tratamiento 8 entalpía de retrogradación

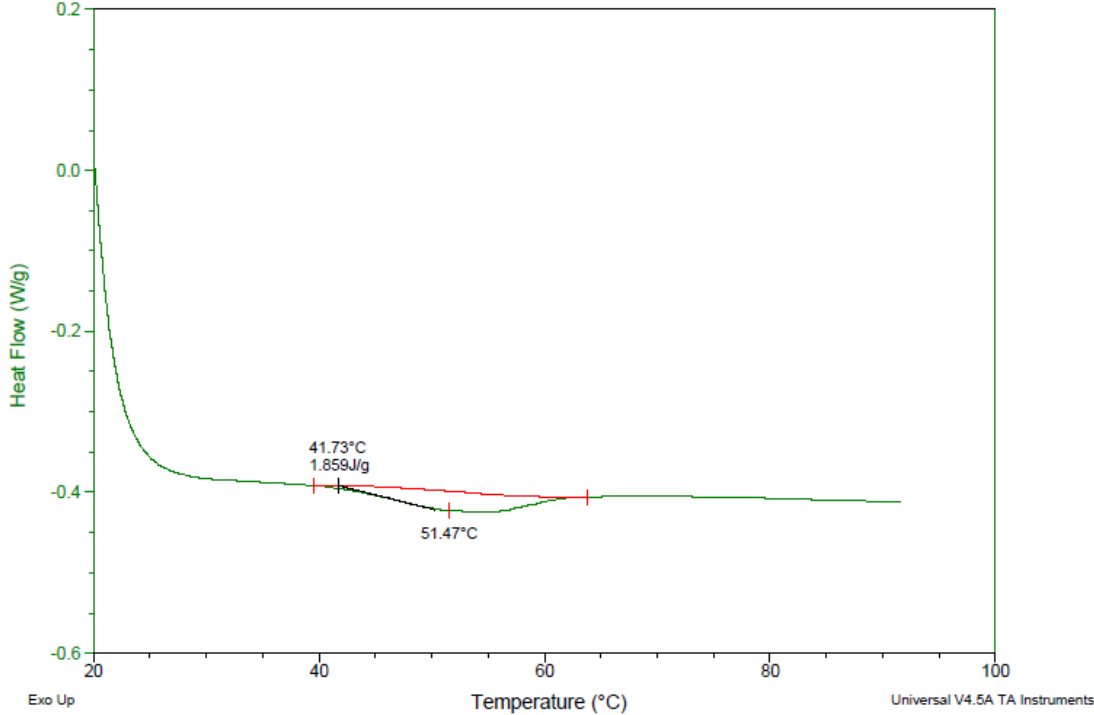


Figura 19. DSC tratamiento 13 entalpía de gelatinización.

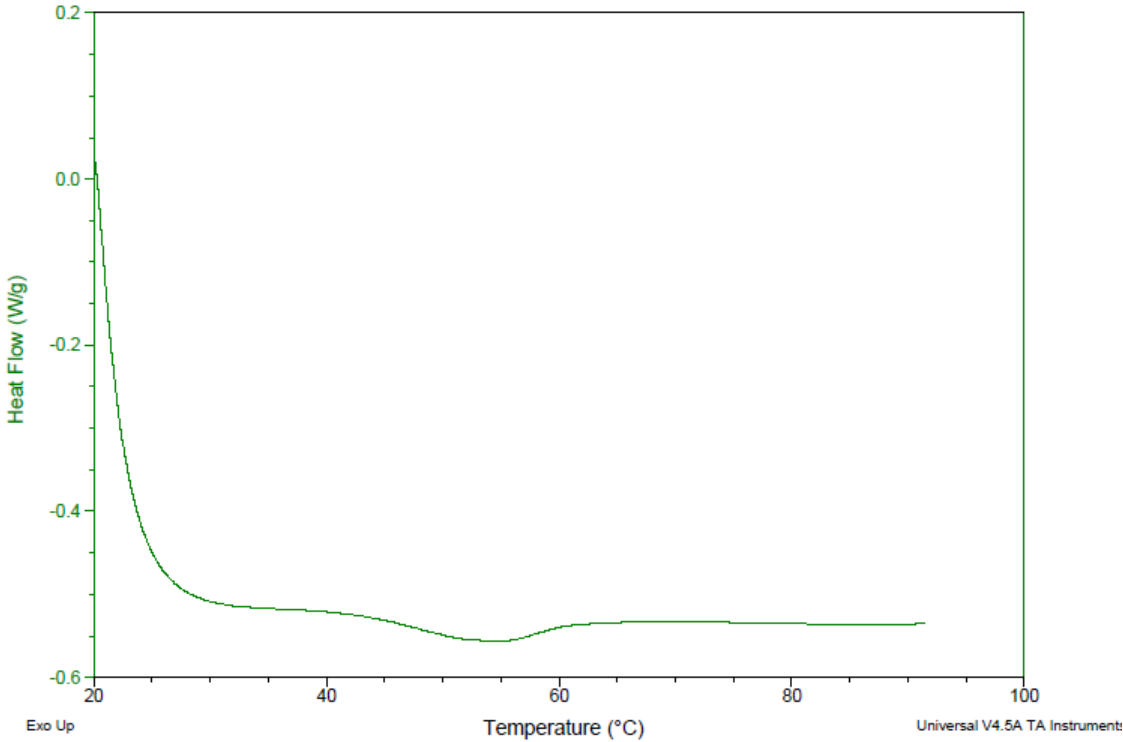
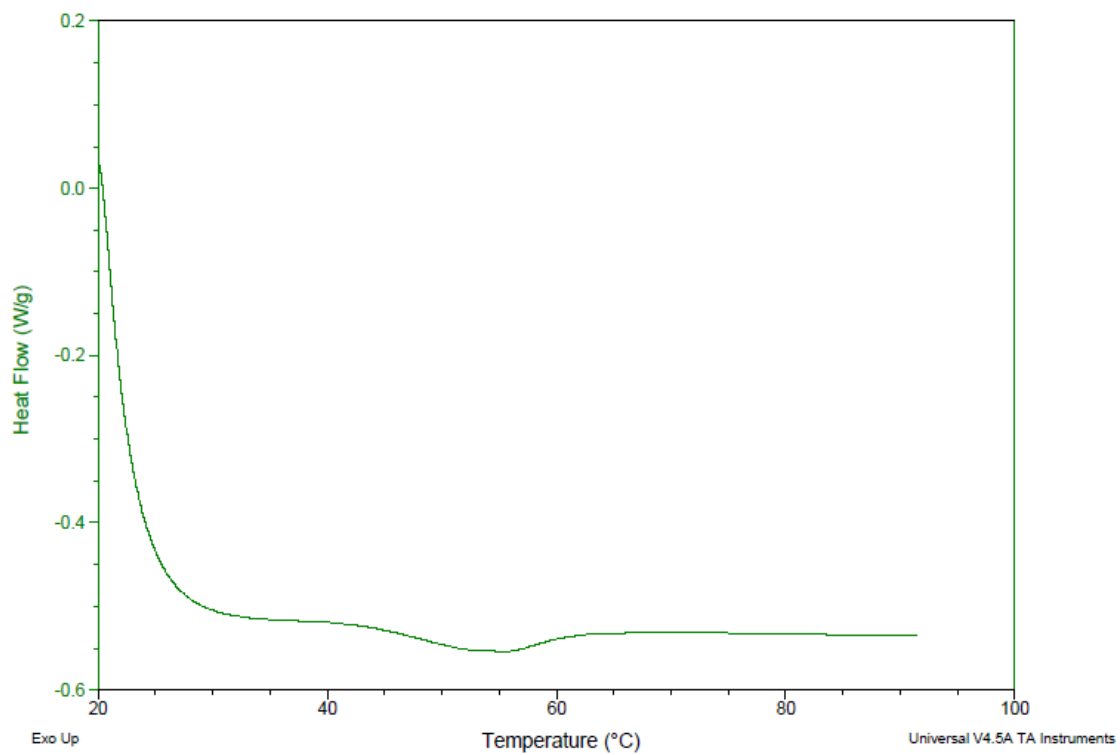


Figura 20. DSC tratamiento 14 entalpía de retrogradación



ANEXO G. REGISTRO FOTOGRÁFICO

Figura 1. Grano de amaranto



Figura 2. Incubadora utilizada durante el ensayo



Figura 3. Muestra de amaranto hidratada en la cual no se observa desprendimiento de germen temperaturas bajas

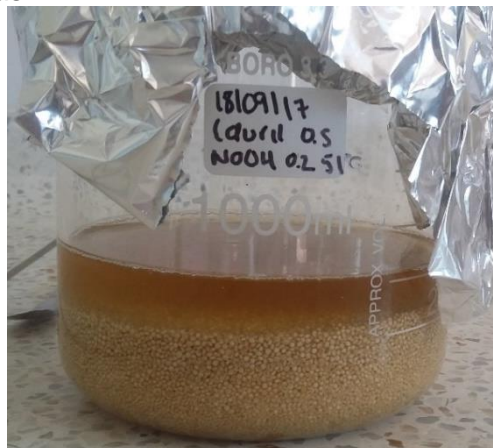


Figura 4. Muestra de amaranto hidratada en la cual se observa desprendimiento de germen a temperatura 37 °C



Figura 5. Muestra de amaranto hidratada en la cual se observa desprendimiento de germen a temperaturas altas



Figura 6. Muestra de amaranto tras la reducción de tamaño y posterior filtración.

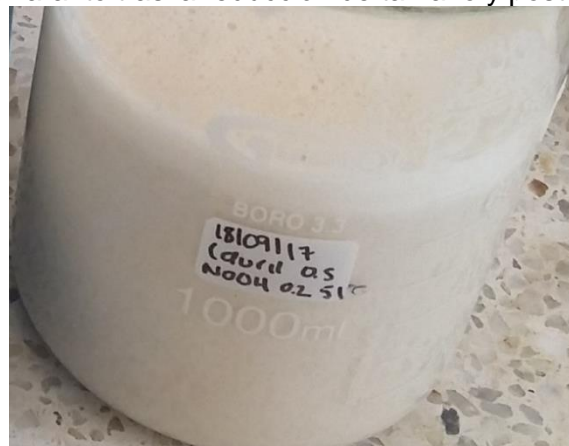


Figura 6. Neutralización de la muestra tras proceso de licuado



Figura 7. Muestras de solución de almidón tras centrifugación



Figura 8. Muestras de almidón obtenida tras varias centrifugaciones.



Figura 9. Muestras de almidón, fracciones retenidas por tamices y germen secadas en horno Dies



Figura 10. Germen y almidón obtenido en ensayos preliminares



Figura 11. Balanza de humedad



Figura 12. Molino de cuchillas usado en las muestras



Figura 13. Muestras de almidones obtenidas tras molienda y tamizado

