



Comportamiento térmico en variedades de harina de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd) germinada

Thermal behavior in varieties of germinated quinoa (Chenopodium quinoa Willd) flour

Comportamiento térmico en variedades de harina de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd) germinada

Rosa Huaraca Aparco

rhuaraca@unajma.edu.pe
<https://orcid.org/0000-0003-4493-7754>

Fidelia Tapia Tadeo

ftapia@unajma.edu.pe
<https://orcid.org/0000-0003-4892-941X>

María Del María Delgado Laime

mcdelgado@unajma.edu.pe
<https://orcid.org/0000-0002-7911-8647>

Aydee Kari Ferro

akari@unamba.edu.pe
<https://orcid.org/0000-0001-7598-7450>

Juan Alarcón Camacho

jalarconcamacho@yahoo.com
<https://orcid.org/0000-0002-4911-7440>

Universidad Nacional José María Arguedas, Andahuaylas-Perú

Artículo recibido el 31 de enero 2022 / Arbitrado el 23 de febrero de 2022 / Publicado el 30 de marzo 2022

RESUMEN

Las propiedades térmicas son parámetros requeridos para cálculos de transferencia de calor en los procesos de alimentos. Los granos andinos presentan fuentes nutricionales importantes que facilitan la elaboración de diferentes alimentos procesados. El objetivo de esta investigación fue evaluar el comportamiento térmico en harinas de tres variedades de quinua germinada, el análisis de las muestras se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA), las muestras de quinua fueron inducidas a germinación en condiciones controladas. Los resultados en el DSC presentaron temperaturas de gelatinización de 96,85 °C y 99,13 °C, las entalpías de gelatinización fueron 1378,4 y 731,11 J/g, con una tendencia a la retrogradación. El análisis de TGA en cada variedad de quinua germinada mostraron temperaturas de descomposición de los compuestos de bajo peso molecular a los 286,1°C y 230°C. Los resultados muestran que cada variedad de quinua presenta una transición térmica y entalpia de gelatinización diferente, al igual que las modificaciones térmicas por efecto del calor y humedad cambian las propiedades físicoquímicas de sus almidones.

Palabras clave: Quinoa; Calorimetría; Transición térmica

ABSTRACT

The thermal characteristics of phase transition in the field of food have significantly influenced consequently have attracted interest in their studies in different types of food products. Andean grains have important nutritional sources, which facilitate their preparation of different processed foods. The objective was to evaluate the thermal behavior in flour of two varieties of germinated quinoa, the analysis of the samples was carried out by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), the quinoa samples were induced to germinate under controlled conditions. The results in the DSC presented gelatinization temperatures of 96.85 C and 99.13 C, the enthalpies of gelatinization were 1378.4 and 731.11 J/g, with a tendency to retrogradation. The TGA analysis in both varieties of germinated quinoa showed decomposition temperatures of the low molecular weight compounds at 286.1°C and 230°C. The results show that each variety of quinoa presents a different thermal transition and enthalpy of gelatinization, just as thermal modifications due to the effect of heat and humidity change the physicochemical properties of their starches.

Key words: Quinoa; Calorimetry; Thermal transition

RESUMO

As características térmicas de transição de fase na área de alimentos influenciaram significativamente consequentemente têm despertado interesse em seus estudos em diferentes tipos de produtos alimentícios. Os grãos andinos possuem importantes fontes nutricionais, que facilitam o preparo de diferentes alimentos industrializados. O objetivo foi avaliar o comportamento térmico em farinhas de duas variedades de quinua germinadas, a análise das amostras foi realizada por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA), as amostras de quinua foram induzidas a germinar em condições controladas. Os resultados no DSC apresentaram temperaturas de gelatinização de 96,85 C e 99,13 C, as entalpías de gelatinização foram 1378,4 e 731,11 J/g, com tendência à retrogradação. A análise de TGA em ambas as variedades de quinua germinada mostrou temperaturas de decomposição dos compostos de baixo peso molecular em 286,1°C e 230°C. Os resultados mostram que cada variedade de quinua apresenta uma transição térmica e entalpia de gelatinização diferentes, assim como modificações térmicas. Devido ao efeito do calor e da umidade alteram as propriedades físicoquímicas de seus amidos.

Palavras-chave: Quinoa; Calorimetria; Transição térmica

INTRODUCCIÓN

La Quinua (*Chenopodium quinoa* Willd.), es un grano andino consumido un alto contenido rico en proteínas y la diversidad de aminoácidos esenciales (1,2). Las semillas y las hojas de quinua son comestibles para los humanos, pero las semillas son las que se investigan principalmente en los campos económicos y académicos.

La quinua es una buena fuente de nutrientes con alto contenido proteico (12-16%) y con buen contenido de lípidos (contenido de lípidos entre 5% y 10%). La fracción dietética de fibras varía de 12 a 14% en las variedades de quinua. Además, estos cultivos tienen importantes cantidades de vitaminas, minerales y compuestos antioxidantes (3,4,5).

La germinación es un proceso biológico que se puede aplicar de manera fácil y económica para obtener nuevos productos alimenticios procesados biotecnológicamente. El consumo de productos germinados está aumentando porque numerosos estudios indican sus ventajas y beneficios para la salud (6,7). Durante el proceso de germinación se activan enzimas hidrolíticas y también son las enzimas más novedosas sintetizadas que, junto con las sustancias de reserva en la semilla, se movilizan para ser utilizadas en el crecimiento inicial de la plántula (8). Este proceso provoca cambios en el contenido y composición de proteínas, carbohidratos y lípidos. Las proteínas se hidrolizan y consecuentemente su digestibilidad por lo cual la quinua germinada representa un interés en la investigación sobre todo en sus harinas, sin embargo, sus propiedades termales en cuanto

a los valores caloríficos aun requieren de una caracterización térmica.

El conocimiento de las propiedades térmicas es esencial para diseñar el procesamiento de parámetros para preservar la calidad deseada del producto. El análisis térmico puede proporcionar información útil relacionada con la calidad del alimento y su estabilidad a temperaturas de almacenamiento, duración de la vida útil, cambios que ocurren durante el procesamiento posterior a temperaturas elevadas, etc. (9).

El estudio de las transiciones de fase tiene un gran impacto en el campo de la industria alimentaria, la industria farmacéutica y los polímeros. En productos alimenticios, los análisis termogravimétricos es un indicador útil para comprender el mecanismo de procesamiento de alimentos y para predecir la vida de los productos alimenticios durante el almacenamiento (10).

Caracterización de transición de fase mediante análisis térmico

La Calorimetría diferencia de barrido (DSC) proporciona información cualitativa y cuantitativa de las propiedades térmicas de los materiales sólidos, como las temperaturas de fusión y degradación, la temperatura de transición vítrea, la entalpía de fusión y cristalización, los calores específicos y latentes, el polimorfismo y la pureza de los materiales (11). La termogravimetría se emplea principalmente para determinar la pérdida de masa cuando una muestra se calienta, enfría o mantiene a una temperatura constante en una atmósfera controlada. Su aplicación

está dedicada al análisis de productos, en la cuantificación de volátiles, degradación de materia, reacciones de combustión y materia residual.

El análisis (TGA) es una herramienta útil y ampliamente utilizada para caracterizar la descomposición térmica (cantidad y tasa de pérdida de masa), la estabilidad térmica y el comportamiento de los materiales poliméricos a lo largo del tiempo (12). Termograma es el nombre que se le da a la curva obtenida después de realizar un análisis térmico. Con el TGA-DSC simultáneo, es posible diferenciar la fusión de la degradación cuando estos eventos ocurren en un rango estrecho de temperaturas (por ejemplo, en sistemas ricos en azúcar); las temperaturas de fusión y degradación son en gran medida un afectado por la cantidad de agua adsorbida (13).

Para productos alimenticios con bajo contenido de agua o alto contenido de sólidos, las transiciones de fase en proteínas, carbohidratos y lípidos también juegan un papel importante en las propiedades de estos productos (14,15). La gelatinización es una transición irreversible que sufren los gránulos de almidón cuando son sometidos a calentamiento en presencia de altos contenidos de agua (>35 % p/p). Su importancia radica en que transforma la estructura semicristalina del gránulo de almidón en una estructura mayoritariamente amorfa que es más fácil de digerir por el organismo humano. Esta transición puede ser estudiada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y se caracteriza por un pico endotérmico en el termograma en un rango de temperatura entre

60 y 75 °C dependiendo de la fuente botánica del almidón (16,17).

El objetivo de la investigación fue evaluar el comportamiento térmico en harinas de quinua germinada de diferentes variedades mediante TGA y DSC.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las semillas de quinua fueron adquiridas de la Cooperativa Machupichu, con certificación orgánica, en la provincia de Andahuaylas, Apurímac, Perú. Se utilizaron quinua de tres variedades blanca Junín, negra Collana y pasankalla, las muestras fueron almacenadas en bolsas de plástico hasta su posterior germinación.

Germinación de las semillas de quinua

Las muestras de semilla de quinua se llevaron a un proceso de lavado manual con agua para eliminar las impurezas y saponinas. Una vez lavados y sin saponina se remojaron en una proporción de 1 a 5 (1:5) durante 6 h a temperatura ambiente. Se escurrió el agua y los granos húmedos se esparcieron en una capa delgada en bandejas de plástico cubiertas con filtros de papel e incubados en condiciones controladas: 22-24 °C de temperaturas y 80-90% de humedad relativa en oscuridad, con un tiempo de 48 horas en el cual los germinados alcanzaron la misma longitud de radical (1 a 1,5 cm). La capacidad germinativa se determinó (19), contando los granos germinados y expresándolo como porcentaje del número total de granos. Los granos germinados se secaron en un horno de circulación forzada a 40 °C hasta peso constante. Los granos secos se

molieron en un molino centrífugo MJ-W176P, marca (Panasonic, Japón) luego se tamizaron a través de un tamiz de malla de 60 mm. Las harinas se envasaron en bolsas de polietileno y almacenadas a temperatura ambiente.

Comportamiento térmico

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para determinar la temperatura de gelatinización (T_p) y entalpía de gelatinización (ΔH) se llevó a cabo por un medio de calorimetría diferencial de barrido (TA Instruments DSC-2500), previamente calibrado con indio de 99.99 % de pureza. Las muestras fueron analizadas en cápsula de aluminio hermética y la medida se realizó comparando con el flujo de calor de una cápsula similar y vacía. La masa de la muestra fue de 10.0 ± 0.1 mg, de los cuales el 80 % corresponde al agua y el restante 20 % corresponde a la harina. Después de sellar la cápsula la muestra se dejó reposar por 30 minutos para homogeneizar la mezcla. El calentamiento se realizó a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, desde temperatura ambiente hasta 120°C , en atmosfera de Nitrógeno [3].

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los análisis de termogravimetría se realizaron para determinar la estabilidad térmica de las harinas. Los análisis fueron hechos teniendo en cuenta los procedimientos estándar de mediciones TGA ASTM E1131-03 (18). Se utilizó un equipo TGA Q500 de TA Instruments, previamente calibrado con níquel

de alta pureza. La masa de la muestra fue de 10.0 ± 0.1 mg, y se analizaron en platillos de platino para TGA. El calentamiento se realizó controladamente desde 25°C hasta 600°C a una velocidad constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, en atmosfera de nitrógeno. El porcentaje de humedad (Hm), porcentaje de carbohidratos (Etapa 1 y Etapa 2) y cantidad final de residuos (Rs) se desarrolló para cada muestra.

Análisis estadístico

Los resultados se expresaron como media. Se utilizó el análisis de varianza con el propósito de determinar la significancia de las propiedades entre las diferentes muestras, mediante la prueba de Pearson con un nivel de significancia ($p < 0.01$). Todos los análisis se realizaron por triplicado. Los datos se informaron como la media \pm desviación estándar (DE). A los datos analíticos obtenidos se les aplicó un ANOVA unidireccional, así como la prueba de rangos múltiples de Duncan, con el fin de establecer las diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Calorimetría diferencial de barrido

En la Tabla 1 Se muestran los datos registrados para tres variedades de harinas de quinua germinada. Se puede observar que la Temperatura del pico (T_p) de gelatinización es mayor para la muestra H.Q. Pasankalla. De otro lado, el intervalo en el cual ocurre la transición es menor para las muestras H.Q. Negra Ccollana y H.Q. Blanca Junín

Tabla 1. DSC obtenidos para cada variedad de quinua germinada.

Variedad	T0 (°C)	TP (°C)	Tf (°C)	Δ H(J/g)
H.Q. Pasankalla	165,80	169,97	176,29	169,97
H.Q. Negra Ccollana	96,49	99,13 C	109,40	731,11
H.Q. Blanca Junin	94,28	95,84	104,57	1378,4

Los valores obtenidos para la desviación estándar de los parámetros de la gelatinización indican que la Tp para las harinas de quinua

germinada asume un valor medio de $112,48 \pm 0,234$ °C y ΔT toma un valor medio de $11,16 \pm 0,652$ °C.

Tabla 2. Valores de la desviación estándar en la medición de la temperatura pico y del intervalo de temperatura (ΔT) de las muestras de harina de quinua germinada.

Parámetro	Promedio (°C)	DS
Temperatura de pico (Tp)	112,48	$\pm 0,234$
Intervalo de temperatura (ΔT)	11,16	$\pm 0,652$

En la Figura 1, 2 y 3 se muestran el termograma DSC de harinas de quinua de las tres variedades en estudio. Donde la transición térmica de gelatinización se puede observar como un pico endotérmico en la curva de flujo de calor para cada variedad de quinua germinada. De acuerdo a los análisis del estudio en las muestras, se encontró que en la variedad Pasankalla el proceso empieza a una temperatura inicial $T_0=165,80$ °C, mientras que la temperatura de pico (Tp) se encuentra a $169,97$ °C, entiéndase que es la temperatura donde se registran los valores más altos de absorción de calor (19). Los resultados también muestran que la transición ocurre en un intervalo diferencial de temperatura

($\Delta T=T_f-T_0$) de $10,49$ °C. La entalpia, calculada con el área bajo la curva del pico representa la energía necesaria para llevar a cabo el proceso de gelatinización es de $175,95$ J/g.

La entalpia determina cuanta energía es requerida para producir la disrupción de la estructura del almidón (20) y depende de factores como el tipo de almidón, el tipo de solvente y la humedad durante su determinación (21,22) adicionalmente de la integridad granular y procedimientos a los que son sometidos antes de la determinación en DSC (23). El almidón de las harinas derivadas de su tratamiento presenta entalpía bastante baja en virtud de la medicación por tratamiento térmico-alcalino y molienda.

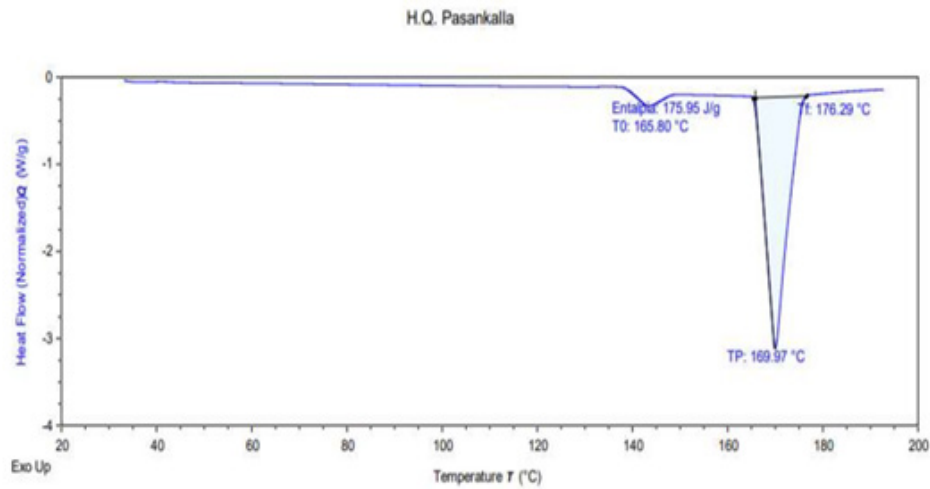


Figura 1. Termograma de harina de quinua germinada variedad Pasankalla.

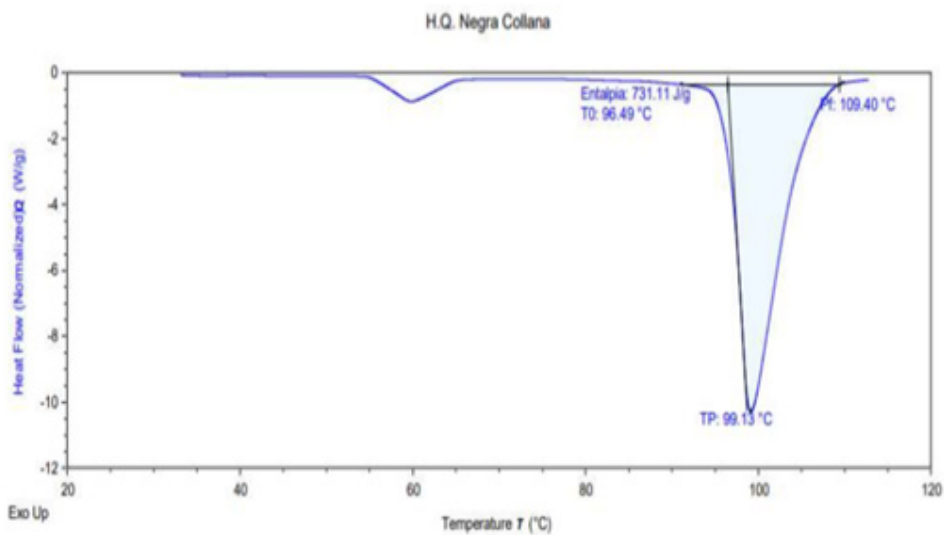


Figura 2. Termograma de harina de quinua germinada variedad Negra Collana.

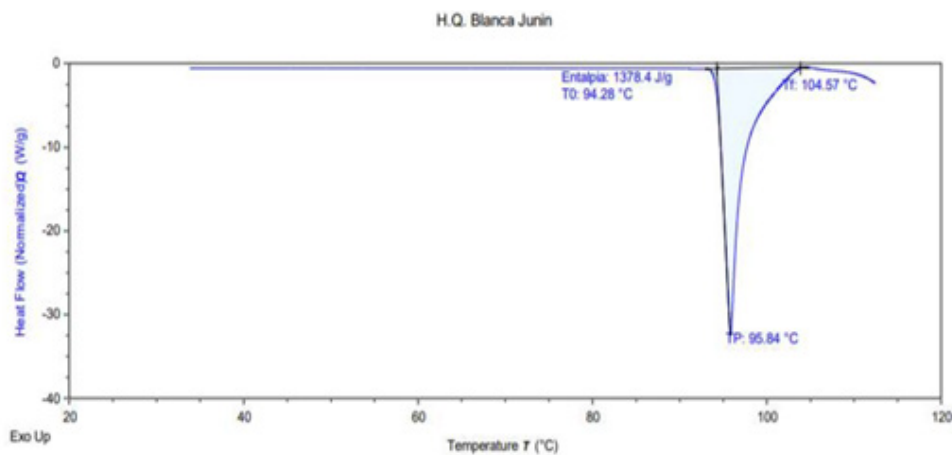


Figura 3. Termograma de harina de quinua germinada variedad blanca Junín.

Análisis termogravimétrico

En la Tabla 3, se muestra el porcentaje de pérdida de masa para cada variedad de harina de quinua germinada. La variedad H.Q. Pasankalla, muestra una pérdida de masa de 9,378 % en la fase 1, en comparación con

las variedades H.Q. Negra collana y H.Q. Blanca Junín de 4,95% a 5,12%. Mientras en la segunda fase se observó que la H.Q. Blanca Junin presentó una pérdida de masa de 67,33% en comparación a las variedades de estudio.

Tabla 3. Descomposición térmica de cada muestra.

Variedad	Porcentaje de pérdidas de masa en cada fase		
	Fase 1 (%)	Fase 2 (%)	Fase 3 (%)
H.Q. Pasankalla	9,378	63,35	6,68
H.Q. Negra Ccollana	4,95	59,97	7,05
H.Q. Blanca Junin	5,12	67,33	6,31

Las Figuras 4, 5 y 6 han sido divididas en tres regiones, relacionadas con las pérdidas de masa pronunciadas en las gráficas para cada muestra; la zona 1 corresponde a la pérdida de masa por la humedad presente en la muestra donde la cantidad de agua disponible fue de 9,37% para la variedad de quinua H.Q. Pasankalla; esta disminución se presenta entre los 100 y 200 °C. La pérdida de peso de masa representativa se presenta en la zona 2 en un rango de temperaturas entre 200 °C y 400 °C, en este punto se descomponen carbohidratos,

péptidos de bajo peso molecular y la cantidad total de almidón presente en la muestra ya que está perdida de peso se encuentra en el rango de temperaturas donde se da la degradación del almidón; en esta fase la pérdida de peso fue de 67,33 % para la quinua variedad H.Q. Blanca Junín. En la zona 3 con un rango de temperaturas entre 400 °C a 600 °C se descomponen polisacáridos de alto peso molecular como proteínas, lípidos entre otros compuestos orgánicos.

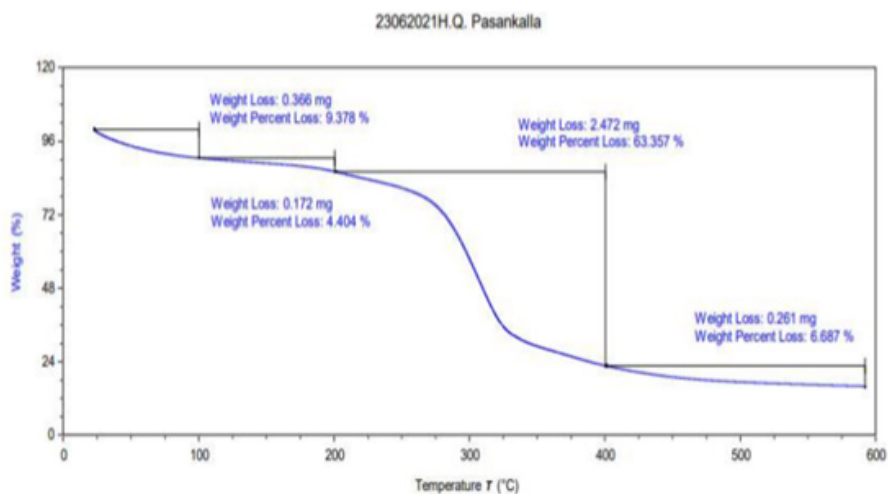


Figura 4. Termograma TGA de harina de quinua germinada variedad Pasankalla.

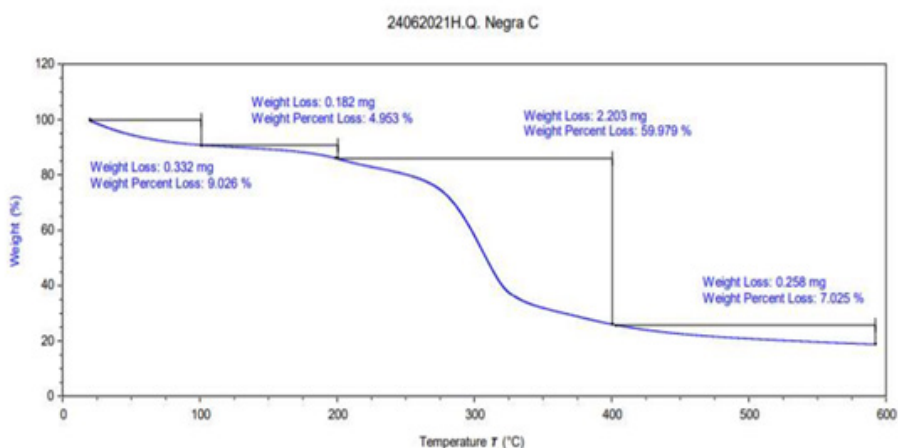


Figura 5. Termograma TGA de harina de quinua germinada variedad Negra Ccollana.

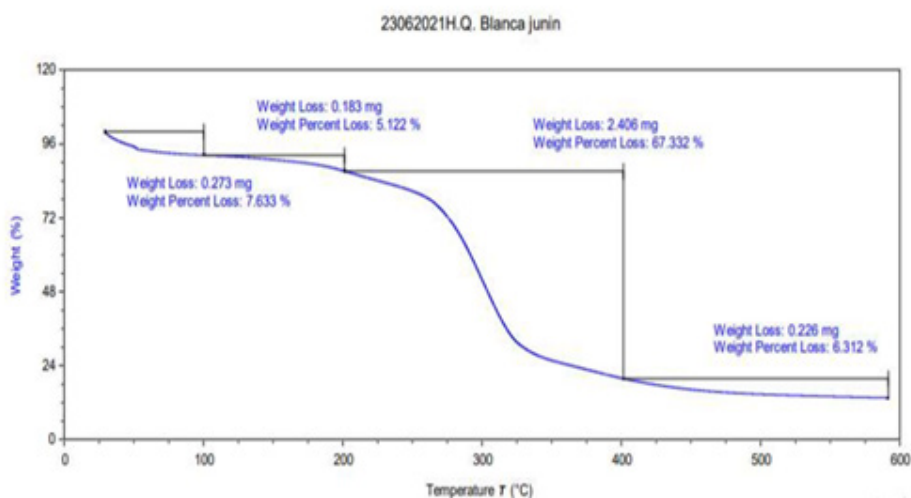


Figura 6. Termograma TGA de harina de quinua germinada variedad blanca Junín.

Las Figuras 4, 5 y 6 han sido divididas en tres regiones, relacionadas con las pérdidas de masa pronunciadas en las gráficas para cada muestra; la zona 1 corresponde a la pérdida de masa por la humedad presente en la muestra donde la cantidad de agua disponible fue de 9,37% para la variedad de quinua H.Q. Pasankalla; esta disminución se presenta entre los 100 y 200 °C. La pérdida de peso de masa representativa se presenta en la zona 2 en un rango de temperaturas entre 200 °C y 400 °C, en este punto se descomponen carbohidratos, péptidos de bajo peso molecular y la cantidad total de almidón presente en la muestra ya que está perdida de peso se encuentra en el rango de temperaturas donde se da la degradación del almidón; en esta fase la pérdida de peso fue de 67,33 % para la quinua variedad H.Q. Blanca Junín. En la zona 3 con un rango de temperaturas entre 400 °C a 600 °C se descomponen polisacáridos de alto peso molecular como proteínas, lípidos entre otros compuestos orgánicos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abderrahim F, Huanatico E, Segura R, Arribas S, Carmen Gonzalez M, y Condezo-Hoyos L. Physical features, phenolic compounds, betalains and total antioxidant capacity of coloured quinoa seeds (*Chenopodium quinoa* Willd.) from Peruvian Antiplano. *Food chemistry*. 2015; 183:83-90.
2. Wang y Zhu F. Formulation and quality attributes of quinoa food products. *Food and Bioprocess Technology*. 2016;9:49-68.
3. Repo-Carrasco-Valencia, R., Serna, AL. Quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willd.) como un fuente de fibra dietética y otros componentes funcionales. *Sci. Technol. Alimentos*. 2011; 31(1):225 -230.
4. Valcárcel-Yamani B, da Silva Lannes SC. Aplicaciones de la quinua (*Chenopodium quinoa* willd.) y el amaranto (*Amaranthus* spp.) y su influencia en el valor nutricional de los alimentos a base de cereales. *Salud Pública Alimentaria*. 2012;2(6):265-275.
5. Carciochi RA, Manrique GD, Dimitrov K. Cambios en la composición fenólica y actividad antioxidante durante la germinación de semillas de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd). 2014.
6. Moongngarm A, Saetung N. Comparación de composiciones químicas y bioactivas compuestos de arroz en bruto germinado y arroz integral. 2010.
7. Murugkar DA. Efecto de diferentes parámetros del proceso sobre la calidad de la leche de soja y tofu de soja germinada. *J. Food Sci. Technol*. 2015;52 (5):2886-2893.
8. Bedón Gómez M, Nolasco Cárdenas O, Santa Cruz Carpio C, Gutiérrez Román A. Puri parcialficación y caracterización de alfa amilasa de granos germinados de *Chenopodium quinoa* (Quinoa). *J. Int. Sci. Reunirse*. 2013;10(1):51-57.
9. Rahman MS Diagrama de estado de los alimentos: su uso potencial en el procesamiento de alimentos y la estabilidad del producto. *Trends Food Sci. Technol*. 2006, 17, 129-141.
10. Saavedra-Leos MZ, et al. Towards an improved calorimetric methodology for glass transition temperature determination in amorphous sugars. *CyTA-Journal of Food* 2012;10(4) 258-267.
11. Suriñach S, Bar Oh, MARYLAND Bordas AS; Clavaguera N, Clavaguera-Mora MT El calorímetro I para barrer diferencial y su aplicación ó en Ciencia de Materiales. *Bol. Soc. Ceram español. Vidr*. 1992; 31:11-17. Toxqui- Ter a n / A.
12. Verdonck E, Schaap K, Thomas LC. Una discusión de los principios y aplicaciones de DSC de temperatura modulada (MTDSC). *En t. J. Pharm*. 1999; 192: 3-20.
13. Forssell PM; Mikkilä, JM; Moates, GK; Parker, R. Comportamiento de fase y transición vítrea de mezclas concentradas de almidón de cebada-glicerol-agua, un modelo para

almidón termoplástico. Carbohidratos. Polym. 1997; 34:275–282.

14. Kasapis S. Definición y aplicaciones de la temperatura de transición vítrea de la red. Alimentos Hydrocoll. 2006; 20:218-228.

15. Kasapis S. Sobre la base del marco WLF / volumen libre: Utilización del modelo de acoplamiento en la dinámica de relajación del sistema gelatina/cosoluto. Biomacromoléculas 2006, 7, 1671-1678.

16. D.F. Coral P, Pineda-Gomez A. Rosales-Rivera and M.E. Rodríguez-García. Determination of the Gelatinization Temperature of Starch Presented in Maize. 2009.

17. Flours, Journal of Physics: Conferences Series. ISSN 1742–6596, 167, 012057– 012061 doi:10.1088/1742-6596/167/1/012057. Referenciado en 121, 122 2009;3(7):14-139

18. W.S. Ratnayake and D.S. Jackson. A New Insight Into the Gelatinization Process of the Native Starches, Carbohydrate Polymers, 2007. ISSN 0144–8617, 67, 511–529. Referenciado en 122, 126.

19. ASTM International. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry, E 1131–03. 2003. Referenciado en 126.

20. D. Fessas and A. Schiraldi. Water Properties in Wheat Flour Dough II: Classical and Knudsen Thermogravimetry Approach, Food Chemistry. 2005. ISSN 0308–8146,90, 61–68. Referenciado en 122.

21. I. Tan, CC, Wee PA, Sopade and Halley PJ. Investigation of the starch gelatinisation phenomena in water-glycerol systems: application of modulated temperature differential scanning calorimetry, Carbohydrate Polymers, ISSN 0144–8617, 2004:58, 191–204. Referenciado en 133.

22. Pineda-Gómez DF. Coral ML. Arciniegas, A. Rosales-Rivera and M.E. Rodríguez-García. Papel del Agua en la Gelatinización del Almidón de Maíz: Estudio por Calorimetría Diferencial de Barrido, Revista Ingeniería y Ciencia, ISSN 1794–9165, 2010;6(11):129–141.

23. K.D. Nishita and M.M. Bean. Grinding methods: Their impact on rice flour properties, Cereal Chemistry, ISSN 0009–0352, 1982;59: 46-49.