

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL



**“DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE SORCIÓN DE
AGUA, PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES Y TÉRMICAS
DE DOS VARIETADES DE GRANOS DE CAÑIHUA (*Chenopodium
pallidicaule* Aellen) CON Y SIN PERIGONIO”**

TESIS

PRESENTADA POR:

AMPARO LILLIAM GISELLA HUICHE MAMANI

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO AGROINDUSTRIAL

PUNO – PERÚ

2018

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL



“DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE SORCIÓN DE AGUA,
PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES Y TÉRMICAS DE DOS VARIEDADES
DE GRANOS DE CAÑIHUA (*Chenopodium pallidicaule* Aellen) CON Y SIN
PERIGONIO”

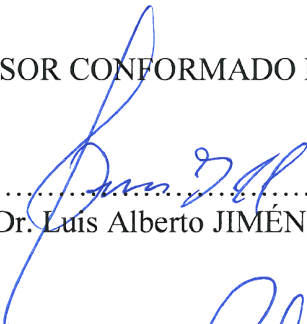
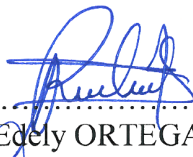
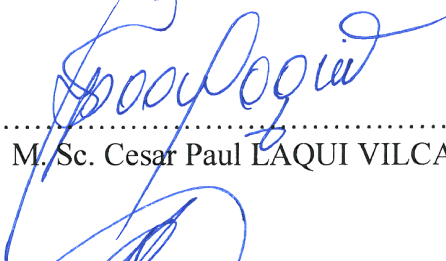
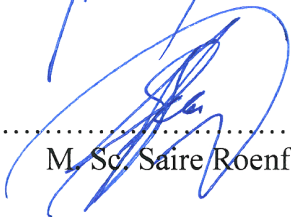
TESIS PRESENTADA POR:

AMPARO LILLIAM GISELLA HUICHE MAMANI

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO AGROINDUSTRIAL

APROBADO POR EL JURADO REVISOR CONFORMADO POR:

PRESIDENTE	:	 Dr. Luis Alberto JIMÉNEZ MONROY
PRIMER MIEMBRO	:	 Dra. Rosario Edecy ORTEGA BARRIGA
SEGUNDO MIEMBRO	:	 M. Sc. Cesar Paul LAQUI VILCA
DIRECTOR / ASESOR	:	 M. Sc. Saïre Roenfi GUERRA LIMA

Área : INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA
Tema : PROPIEDADES FÍSICAS Y ESTRUCTURALES

FECHA DE SUSTENTACIÓN 26 DE JULIO DEL 2018

DEDICATORIA

Al proyecto de Investigación Científica y Tecnológica e Innovación a nivel individual/Multidisciplinario con Res. Rec. N° 3261-2015-R-UNA con título “Identificación del potencial de transformación agroindustrial de 20 variedades de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd) y dos variedades de cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen) cultivadas en la región Puno” por el financiamiento de este trabajo de investigación.

Amparo Huiche Mamani

AGRADECIMIENTO

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi Director de tesis M. Sc. Roenfi Guerra Lima y mi Asesor M. Sc. José Manuel Prieto por haber confiado en mí y haberme animado a emprender la elaboración de la tesis. A veces, en los proyectos interfieren factores que los dilatan en el tiempo y sin su apoyo incondicional, su dedicación y sus consejos este trabajo no habría podido hacerse realidad

Agradezco también a mis padres Gerónimo y Benigna, que siempre han estado cuando los he necesitado, en los buenos y malos momentos, por darme una carrera para mi futuro y por creer en mí. El logro también es de ellos. Y sin olvidar a mis hermanos Vicky, Lisbeth, Lucero, Christian y Valeria gracias por su apoyo.

A mis jurados de tesis, Dr. Luis Alberto Jiménez Monroy, Dr. Rosario Ortega Barriga, M. Sc. César Laqui Vilca; por la dedicación, coordinación, orientación, consejos y apoyo, siempre los tendré presente.

Al Sr. Rufino Aroni Acero encargado del laboratorio de Ingeniería de Alimentos por poner a mi disposición todos los medios necesarios para la realización de la presente tesis.

A mis amigos tesistas del Laboratorio de Ingeniería de los Alimentos Deylith, Pamela, Yeltsin, Franklyn y Gledy que durante la realización de nuestras investigaciones siempre estuvimos apoyándonos.

A Elvis, porque siempre estás ahí para apoyarme y escucharme, por tu paciencia, tu cariño y por comprenderme, gracias mi vida.

Por último, gracias a todas las personas que me han animado en este largo camino, soportando y comprendiendo con estoica paciencia la dedicación que requiere la realización de una tesis.

Muchas gracias a todos.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	13
ABSTRACT.....	14
I. INTRODUCCIÓN	15
1.1 Objetivo general.....	16
1.1.1 Objetivos específicos.....	16
1.2 Hipótesis general.....	16
1.2.1 Hipótesis específicas	16
II. REVISIÓN DE LITERATURA.....	17
2.1 ACTIVIDAD DE AGUA.....	17
2.2 ISOTERMAS DE SORCIÓN DE AGUA	18
2.2.1 Clasificación de las isotermas de sorción.....	20
2.3 MODELOS MATEMATICOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	22
2.3.1 GAB (Anderson, de Boer e Guggenheim)	22
2.3.2 Oswin.....	23
2.3.3 Henderson.....	23
2.3.4 Halsey	23
2.4 PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES	24
2.4.1 Los sistemas alimentarios: complejidad y Funcionalidad	24
2.5 PROPIEDAD TERMICA	29
2.5.1 Propiedades térmicas de los alimentos	30

2.5.2 Calor específico	30
2.5.3 Entalpia.....	31
2.5.4 Transferencia de calor en los alimentos	31
2.5.5 Relación entre la conductividad termas y la composición	32
2.6 CALORIMETRÍA.....	32
2.7 CAÑIHUA	35
2.6.1 Almidón de cañihua.....	36
2.6.2 Fibra dietaría y lípidos.....	38
2.6.3 Perigonio.....	38
III. MATERIALES Y MÉTODOS	39
3.1 Lugar de Ejecución	39
3.2 Materia prima.....	39
3.3 Materiales.....	39
3.4 Reactivos e insumos.....	40
3.5 Equipos.....	40
3.6 Software	40
3.7 Determinación de las Propiedades Físico – Químicas	41
3.7.1 Determinación de las Isotermas de sorción de agua.....	41
3.7.2 Determinación de la humedad de equilibrio.....	41
3.7.3 Modelamiento de las isotermas de adsorción.....	41
3.8 Observaciones Microestructurales mediante SEM	42
3.9 Análisis calorimétrico	42

IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES	43
4.1 Isotermas de Sorción de granos de Cañihua.....	43
4.2 Análisis de estructura del grano de Cañihua – Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	48
4.3 Análisis de las transiciones de fase de granos de cañihua mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	56
V. CONCLUSIONES	61
VI. RECOMENDACIONES	62
VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
ANEXOS	72
ANEXO 1: Isotermas de sorción de agua	72
ANEXO 2: Microscopia electrónica de barrido - SEM	74
ANEXO 3: Calorimetría diferencial de barrido DSC	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Isotermas de adsorción de adsorción y desorción e histéresis.....	19
Figura 2. Isotermas de adsorción de Van Der Walls.	21
Figura 3. Complejidad de los sistemas alimentarios pertenecen al sistema más alto de complejidad (sistemas coloidales y celulares).	24
Figura 4. Análisis de mecanismos de transferencia de materia en estructuras celulares.	27
Figura 5. Diferentes modelos de comportamiento del conjunto pared – membrana en células vegetales (aisladas o incluidas en tejidos) durante la perdida de agua, en función de los fenómenos de deformación – rotura acoplados.	28
Figura 6. Granos de cañihua	35
Figura 7. Gránulos de almidón de cañihua (a) y quinua (b)	37
Figura 8. SEM de granos de Cañihua, (A) grano de Cañihua (B, C y D) aumentos de 30x, 1kx, 3kx e 10kx.....	37
Figura 9. Isoterma de sorción experimental de cañihua Cupi con perigonio (◆) Cupi sin perigonio (▲) e Illpa con perigonio (■) Illpa sin perigonio (●).....	43
Figura 10. Isoterma de sorción Cupi e Illpa con perigonio	44
Figura 11. Isoterma de sorción de cañihua Cupi e Illpa sin perigonio	44
Figura 12. Corte longitudinal donde se observa al pericarpio (PE) compuesto por glóbulos grasos. Aumento 100x.....	46
Figura 13. Imagen SEM Grano entero de cañihua con perigonio. Variedad Illpa (A), Variedad Cupi (B). Aumentos de 80x.....	49
Figura 14. SEM cañihua sin perigonio, Perisperma (PR) y Endospermo (ED). Variedad Illpa (A) y Variedad Cupi (B). Aumentos de 100x.....	49

Figura 15. Fraccionamiento de los granos de cañihua (húmedos) SEM de la sección longitudinal de un grano de cañihua. Perisperma (PR), cotiledones (C), radícula (R), funículo (F) y pericarpio (PE), Variedad Illpa (A), Variedad Cupi (B). Aumentos de 100x.	50
Figura 16. Corte longitudinal cañihua variedad Cupi con perigonio a tres niveles de a_w	51
Figura 17. Corte longitudinal cañihua variedad Cupi sin perigonio a tres niveles de a_w	52
Figura 18. Corte longitudinal cañihua variedad Illpa con perigonio a tres niveles de a_w	53
Figura 19. Corte longitudinal cañihua variedad Illpa sin perigonio a tres niveles de a_w	54
Figura 20. Micrografías electrónicas de barrido SEM de granos de cañihua Cupi e Illpa con y sin perigonio después de la exposición a tres niveles de a_w a T° ambiente en un tiempo de 30 días. Aumentos de 800x.	55
Figura 21. Termograma de grano de cañihua Cupi con perigonio a una $a_w=0.756$	57
Figura 22. Termograma de grano de cañihua Illpa con perigonio a una $a_w=0.756$	57
Figura 23. Termograma de grano de cañihua Cupi sin perigonio a una $a_w=0.756$	58
Figura 24. Termograma de grano de cañihua Illpa sin perigonio a una $a_w=0.756$	58
Figura 25. Calor Específico (C_p) para dos variedades de cañihua Cupi e Illpa con y sin perigonio.	59
Figura 26. Termogramas de las cuatro variedades de cañihua Cupi e Illpa con y sin perigonio.	60
Figura 27. Recipiente hermético conteniendo granos de cañihua, sal saturada y timol.	72

Figura 28. Materiales de microscopia.....	74
Figura 29. Microscopio Electrónico de Barrido SEM.....	75
Figura 30. Calorímetro Diferencia de Barrido DSC.....	76

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición química de granos de cañihua Cupi e Illpa INIA	36
Tabla 2. Contenido de amilosa en granos de cañihua Illpa y Cupi	38
Tabla 3. Resultados del contenido de porcentaje de grasa de perigonio de cañihua Cupi e Illpa.	45
Tabla 4. Valores estimados de los diferentes modelos para la presentación del comportamiento de sorción de granos de cañihua Cupi e Illpa con y sin perigonio.	47
Tabla 5. Valores obtenidos del (DSC) para granos de cañihua Cupi e Illpa con y sin perigonio.	58
Tabla 6. Preparación de soluciones de sales	73
Tabla 7. Modelos de isotermas empleados al establecer los datos de humedad de equilibrio de dos variedades de granos de cañihua con y sin perigonio.	73

ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

• DSC	: Differential Scanning Calorimetry
• SEM	: Electronic Scanning Microscope
• Cp	: Capacidad calorífica
• H	: Entalpia
• T	: Temperatura
• a_w	: Actividad de agua
• GAB	: Anderson, de Boer e Guggenheim
• BET	: Brunauer, Emmett e Teller
• H_{bs}	: Humedad en base seca
• LiCl	: Cloruro de litio
• CH₃COOK	: Acetato de potasio
• MgCl₂	: Cloruro de magnesio
• NaNO₃	: Nitrato de sodio
• SrCl₂	: Cloruro de estroncio
• NaCl	: Cloruro de sodio
• (NH₄)₂SO₄	: Sulfato de amonio
• KCl	: Cloruro de potasio
• BaCl₂	: Cloruro de bario
• K₂S₂O₈	: Sulfato de potasio
• P	: Perispermo
• C	: Cotiledones
• R	: Radícula
• F	: Funículo
• PE	: Pericarpio
• KCP	: Cañihua con perigonio
• KSP	: Cañihua sin perigonio
• I	: Illpa
• C	: Cupi
• T_o	: Temperatura inicia
• T_p	: Temperatura pico

- **Te** : temperatura final
- **Xm** : Humedad de monocapa molecular (g de agua/g masa seca)
- **X** : Contenido de humedad (Kg agua/Kg de sólido seco)
- **E%** : Porcentaje de error.

RESUMEN

Se determinó las isotermas de sorción de agua, propiedades microestructurales (almidón) y propiedades térmicas (C_p y Entalpia) de granos de cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen) de la variedad Cupi e Illpa con y sin perigonio; a fin de demostrar el potencial de tostado de estas dos variedades. Se evaluó la actividad de agua con ajustes de regresión no lineal a los modelos matemáticos GAB, OSWIN, HENDERSON y HALSEY; el mejor modelo fue para GAB el cual representa mejor los valores experimentales de las isotermas de sorción de ambas variedades, también se observó que la variedad Cupi con y sin perigonio presentan mayor absorción de agua. La microestructura de la cañihua en ambas variedades sufren una separación pared – membrana, a altos niveles de contenido de agua y sin la presencia de perigonio los amiloplastos (almidones) sufren un drástico colapso en su estructura interna. La variedad Illpa con perigonio presento el más bajo valor de C_p siendo $0.54 \text{ kJ/Kg } ^\circ\text{C}$ y una entalpia de 72.74 (J/g) , la menor capacidad calorífica permite optimizar los flujos de calor en operaciones de calentamiento y transiciones de fase como el tostado, se puede concluir que la estructura (con y sin perigonio) así como la a_w y el C_p , definen los proceso de transformación de los granos de Cañihua.

Palabras Clave: Cañihua, Isotermas, microestructura, propiedad térmica.

ABSTRACT

This research determine the isotherms of water sorption, microstructural properties (starch) and thermal properties (C_p and Entalpia) of cañihua seed (*Chenopodium pallidicaule* Aellen) of the Cupi and Illpa varieties with and without perigonium; in order to demonstrate the roasting potential of these two varieties. The water activity was evaluated with non-linear regression adjustments to the mathematical models GAB, OSWIN, HENDERSON and HALSEY; the best model was for GAB which represents the experimental values of sorption isotherms of both varieties, also observed that the Cupi variety with and without perigonium present greater water absorption. The microstructure of the cañihua in both varieties suffer a separation wall - membrane, to high levels of water content and without the presence of perigonio the amyloplasts (starches) suffer a drastic collapse in their internal structure. The Illpa variety with perigonio presented the lowest value of C_p being 0.54 kJ/Kg °C and an enthalpy of 72.74 (J/g), the lower heat capacity allows optimizing heat flows in heating operations and phase transitions such as toasting, In conclusion the structure (with and without perigonio) as well as the a_w and C_p , define the transformation process of Cañihua grain.

Keywords: Cañihua, Isotherms, microstructure, thermal property.

I. INTRODUCCIÓN

La Ingeniería de Alimentos se plantea como objetivo el controlar los cambios del sistema (cambios internos en el alimento e interacciones alimento-entorno) durante los procesos de transformación o conservación. Dentro de los diferentes niveles de complejidad de la materia, los alimentos se encuentran entre los niveles más complejos (Fito, 2009).

El comportamiento de la sorción de agua es importante para los fenómenos de transporte de masa y calor durante su procesamiento; asimismo, permite determinar el punto máximo de deshidratación para obtener un producto estable y con una humedad óptima (Rao y Rizvi, 2005).

Cuando los alimentos se someten a procesos y operaciones sufren cambios microestructurales y macroestructurales que en algunos casos son irreversibles. Estos cambios implican asimismo cambios en sus características y propiedades (valor nutricional, olor, sabor), apariencia (forma, tamaño y color) y textura.

La determinación de las propiedades térmicas en los alimentos, es de vital importancia en los procesos industriales, ya que estas propiedades determinan la velocidad de transferencia de calor de un producto, el calor específico es representativo de cada materia, cuanto mayor sea el calor específico, más energía calorífica se necesita para incrementar la temperatura.

Una de las formas más comunes de consumo de la Cañihua es el Cañihuaco (granos tostados y molidos) el cual es consumido como un polvo instantáneo por la población andina (Mamani, 2010), para conocer mejor sus propiedades para su transformación se planteó la siguiente investigación:

1.1 Objetivo general

Determinar las isotermas de sorción de agua, las propiedades microestructurales y térmicas de granos de cañihua con perigonio y sin perigonio.

1.1.1 Objetivos específicos

- Determinar las isotermas de sorción de agua de dos variedades de granos de cañihua Cupi e Illpa con y sin perigonio con ecuaciones matemáticas.
- Relacionar la actividad de agua de dos variedades de granos de cañihua Cupi e Illpa con y sin perigonio con el comportamiento del almidón frente a la adsorción de agua.
- Determinar las propiedades térmicas (calor específico, entalpía de gelatinización) de dos variedades de granos de cañihua Cupi e Illpa con y sin perigonio.

1.2 Hipótesis general

La determinación de las isotermas de sorción, variará en sus propiedades térmicas y microestructurales de dos variedades de granos de cañihua con perigonio y sin perigonio.

1.2.1 Hipótesis específicas

- Se encontrará variabilidad en los niveles de retención de agua y humedad entre las dos variedades de granos de cañihua con perigonio y sin perigonio.
- La relación de la actividad de agua con la estructural de los almidones de dos variedades de granos de cañihua con perigonio y sin perigonio variarán según los niveles de actividad de agua.
- La determinación las propiedades térmicas (calor específico, entalpía) de dos variedades de granos de cañihua varía al estar con perigonio y sin perigonio.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1 ACTIVIDAD DE AGUA

El agua, es el componente más abundante de los alimentos naturales, desempeña muchas funciones en la elaboración de los alimentos y, si bien la química es sencilla, su impacto en las reacciones y la calidad de los alimentos es mayor que el de cualquier otro componente químico (Valentas *et al.*, 1977).

En los sistemas biológicos, como los alimentos, se cree que el agua existe con una movilidad sin obstáculos o con obstáculos, lo que se conoce como agua libre y agua ligada, respectivamente (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002).

La cantidad de agua que contiene el producto alimenticio, bajo un conjunto específico de condiciones, se denomina tradicionalmente capacidad de retención de agua o capacidad de retención de agua del material. El término "agua ligada", a menudo mal definido, se suele considerar como la porción de agua contenida en el material que presenta propiedades físicas significativamente diferentes de las del agua libre o a granel (Berlin, 1981).

El concepto de actividad del agua, que es el más utilizado por los investigadores de la industria alimentaria, puede definirse como:

$$a_w = \frac{P}{P_0} = \frac{\text{Humedad relativa}}{100}$$

Donde P es la presión parcial del agua en el alimento (atm), y P₀ la presión de vapor del agua pura a la misma temperatura (atm).

2.2 ISOTERMAS DE SORCIÓN DE AGUA

Las isotermas de sorción de agua representan, de una manera gráfica, la relación entre la a_w de un material y su contenido en agua a una temperatura dada, o dicho de otro modo, relacionan la cantidad de agua presente con la disponibilidad de ésta (Chenoll, 2008).

El conocimiento de las propiedades del agua en relación a un sistema biológico, puede llevarse a cabo a tres niveles: estructural, dinámico y termodinámico (McMinn *et al.*, 2005).

Las propiedades termodinámicas de un alimento son cruciales en el análisis del fenómeno de transferencia tanto de masa como de calor durante la deshidratación (Arslan y Togrul, 2005). Estas, determinan el punto final hasta el cual el alimento debe ser deshidratado para alcanzar la estabilidad y permite calcular la cantidad teórica de energía requerida para eliminar una cantidad de agua determinada del alimento (Arslan y Togrul, 2005). Estas propiedades, además, proveen una mejor comprensión de la microestructura asociada con la interfase alimento-agua (Aviara y Ajibola, 2002).

La adsorción de agua ocurre inicialmente por formación de una monocapa en la superficie del producto seguida de una adsorción en multicapa. La adsorción en multicapa de agua consiste en la captación de agua en los poros y espacios capilares, disolución de solutos y finalmente en el atrapamiento mecánico de agua, estas fases difieren entre los distintos tipos de alimentos, dependiendo de su composición y estructura (Barbosa, 1997).

Las isotermas de sorción de alimentos se construyen para conocer la actividad de agua de un alimento a una determinada temperatura según su contenido de humedad (Peralta, 2014). Una isoterma es la expresión de la relación funcional existente entre el contenido de humedad de un alimento (expresado como gramos de agua por 100 gramos

de sólidos secos) y la actividad acuosa desde el mismo alimento ver Figura 1. La isoterma se puede presentar en forma gráfica o bien en forma de ecuación (Ramírez, 2012).

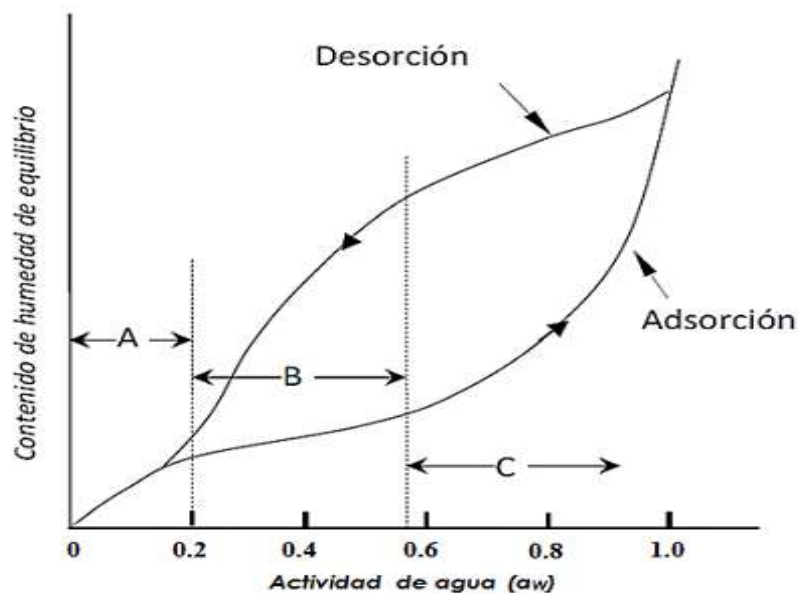


Figura 1. Isotermas de adsorción de adsorción y desorción e histéresis.

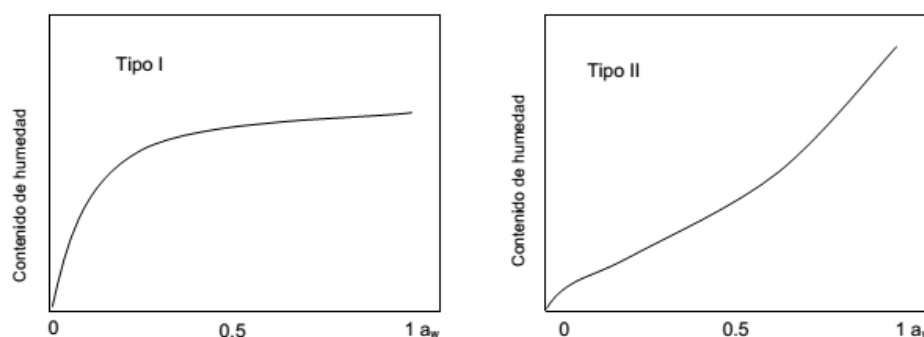
Fuente: Brennan, (2008).

La primera parte, correspondiente a un rango de a_w bajo (0.05 – 0.20) representa a las moléculas de agua más fuertemente ligadas a los grupos hidrofílicos polares cargados, con una entalpía de vaporización considerablemente mayor que la del agua pura. El límite mayor de esta zona corresponde a la humedad de monocapa de B.E.T. En la monocapa, la adsorción de agua por parte de la superficie implica la unión de moléculas de agua con grupos polares (unión iónica y de hidrógeno) y no polares en la superficie. A valores intermedios de a_w (0.25 – 0.70) (zona B), la absorción de agua es gradual y lineal. En esta región, las moléculas de agua completan la cobertura de la monocapa mayormente por puentes de hidrógeno con agua retenida pre-existente y por condensación se forman capas adicionales por encima de estas capas de agua pre-existentes o penetran dentro de huecos creados en la estructura que ya está hinchada. En la región C, que corresponde a una a_w entre 0,75-1, la absorción de agua es más rápida y representa mayoritariamente agua en

multicapas. Esta agua es más o menos agua libre, con casi todas sus propiedades similares a ésta. Esta alta absorción de agua a altas a_w indica la disolución de componentes principales del sistema y constituye más del 95% del total del agua en un alimento de alta humedad (Singh *et al.*, 2006).

2.2.1 Clasificación de las isotermas de sorción

Sobre la base de la adsorción de gases de van der Waals en diversos sustratos sólidos, Brunauer *et al.*, 1940 clasificaron las isotermas de adsorción en cinco tipos generales (ver Figura 2). El Tipo I es el Langmuir, y el Tipo II es la isoterma de adsorción en forma de sigmoide; sin embargo, no se han asignado nombres especiales a los otros tres tipos. Los tipos II y III están estrechamente relacionados con los tipos IV y V, salvo que la máxima adsorción se produce a una presión inferior a la presión de vapor del gas. Sin embargo, si el sólido es poroso, de modo que tiene una superficie interna, entonces el espesor de la capa adsorbida en las paredes de los poros está necesariamente limitado por el ancho de los poros. La forma de la isoterma se modifica en consecuencia; en lugar de los tipos II y III, existen los tipos IV y V (Gregg *et al.*, 1967). Las dos isotermas encontradas con más frecuencia en los productos alimenticios son los tipos 2 y 4 (Blahovec & Yanniotis, 2009; Mathlouthi & Rogé, 2003).



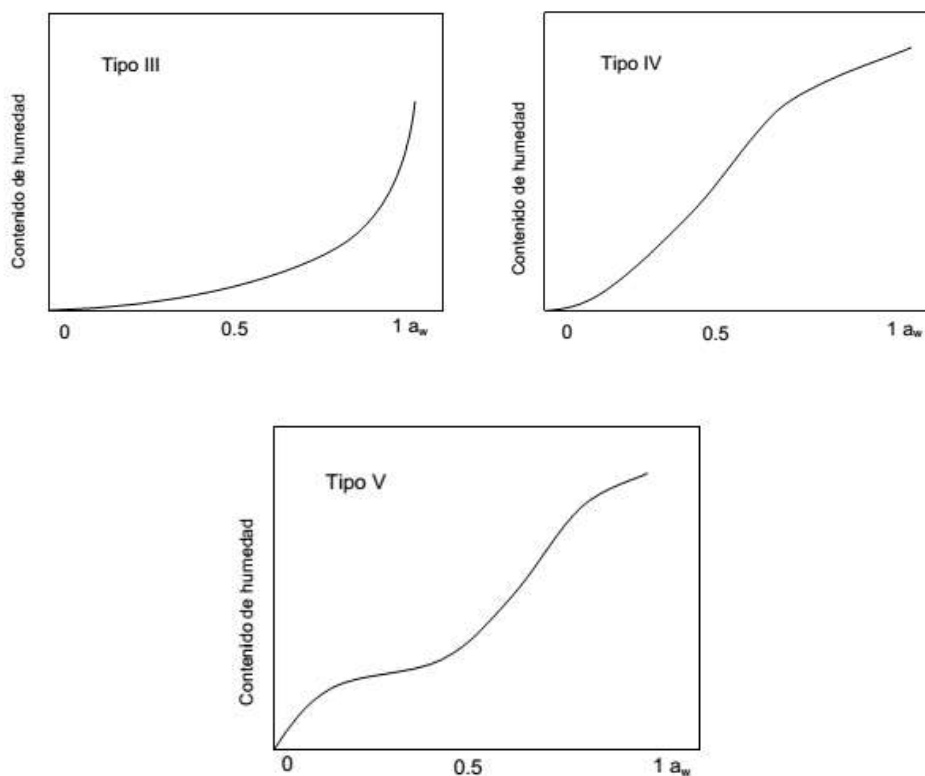


Figura 2. Isotermas de adsorción de Van Der Walls.

Fuente: Mathlouthi y Roge (2003).

Samapundo *et al.*, (2007); Tunç y Duman (2007), mencionan que los cereales, granos y semillas presentan la forma sigmoidea correspondiente al tipo II. La intercepción de las isotermas a diferentes temperaturas para $a_w > 0.07$ va asociada con el incremento de la solubilidad de carbohidratos, actividad enzimática y las moléculas de agua llevan a la modificación de las interacciones químicas entre el agua y la matriz sólida (Moreira *et al.* 2005; Perdomo *et al.* 2009).

Peralta, (2014), observó el comportamiento de la isoterma de sorción de granos de Kiwicha de la variedad Oscar Blanco y Centenario, donde se aprecia que ésta corresponde a una isoterma del tipo II. Este comportamiento también fueron observados en diversas variedades de quinua (Tolaba *et al.*, 2004; Miranda *et al.*, 2012)

2.3 MODELOS MATEMATICOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Para la mayoría de los fines prácticos, las isothermas se presentan como un modelo matemático empírica o teórica (Shafiur, 2003).

2.3.1 GAB (Anderson, de Boer e Guggenheim)

Van den Berg (1985) modificó la ecuación BET asumiendo que el calor de adsorción en el segundo a novena capas es menor que el calor de licuefacción. La ecuación de Anderson fue luego derivada cinética y estadísticamente por Guggenheim (1966); el modelo describe el comportamiento de sorción en una amplia gama de a_w (0 - 0,9). Por lo tanto, fue encontrado ser adecuado para analizar diversos productos alimenticios, la ecuación es la siguiente:

$$X = \frac{X_{wo} C k A_w}{(1 - k A_w)(1 - k A_w + C k A_w)}$$

Donde X es el contenido de agua en la monocapa (Kg/Kg sólido seco), X_{wo} es el contenido de humedad monocapa; C y k son constantes relacionadas con las energías de interacción entre la primera y otras moléculas en los sitios de absorción individual. Teóricamente están relacionados con las entalpías de sorción (Van den Berg y Bruin, 1981).

$$C = C_0 \exp\left(\frac{H_m - H_n}{RT}\right)$$

$$k = k_0 \exp\left(\frac{H_1 - H_n}{RT}\right)$$

Donde C_0 y K_0 son factores de acomodación entrópicos; H_m , H_n y H_1 son las entalpías de sorción molar de la monocapa, multicapas y líquido a granel, respectivamente (kJ mol^{-1}), R es la constante de gas ideal y T es la temperatura absoluta.

2.3.2 Oswin

Es un modelo empírico que radica en el desarrollo de una serie de curvas en forma sigmoidea y fue desarrollado por Oswin en 1946.

$$X = A \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B$$

Donde A y B son constantes. Boquet *et al.*, (1978) afirmaron que la ecuación de Oswin es aplicable a alimentos ricos en proteínas y almidones.

2.3.3 Henderson

El modelo de Henderson 1952, es un modelo empírico y es uno de los más empleados, que describe el comportamiento de alimentos tales como granos, cereales y frutas, en amplio rango de actividad agua (0,10 a 0,75). La ecuación es expresada como:

$$X = \left(\frac{-\ln(1 - a_w)}{C} \right)^{1/n}$$

Dónde: C y n son constantes de cada alimento.

2.3.4 Halsey

Halsey, (1948), desarrolló un método en base al de B.E.T., es muy versátil y se ajusta muy bien entre 0,1 a 0,8 de a_w . Esta ecuación describe el comportamiento de los productos alimenticios que contienen almidón. Este modelo se presenta de la siguiente manera.

$$m = \left[-\frac{A}{\ln a_w} \right]^{1/B}$$

Donde:

m = Contenido de humedad (g/100 gramos de materia seca).

a_w = Actividad de agua.

A y B = parámetros característicos del producto.

2.4 PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES

2.4.1 Los sistemas alimentarios: complejidad y Funcionalidad

Se define un sistema alimentario como el conjunto formado por un alimento y su entorno (gas o líquido) con el que interacciona. La ingeniería de los alimentos se plantea como objetivo el controlar los cambios del sistema (cambios internos en el alimento e interacciones alimento – entorno) durante los procesos de transformación o conservación (Fito, 2009).

Dentro de los diferentes niveles de complejidad de la materia blanda condensada, los alimentos se encuentran entre los niveles más complejos (Figura 3). En los sistemas alimentarios algunos de los alimentos son líquidos (agua, aceites, zumos, clarificados, etc.) o cristales (azúcar, sal, etc.) pero la mayoría muestran estructuras con diferentes niveles de complejidad, como los alimentos coloidales (suspensiones, emulsiones, espumas y geles) o los alimentos celulares (células aisladas, agrupaciones celulares, tejidos, órganos y finalmente plantas o animales completos) (Fito, 2009).

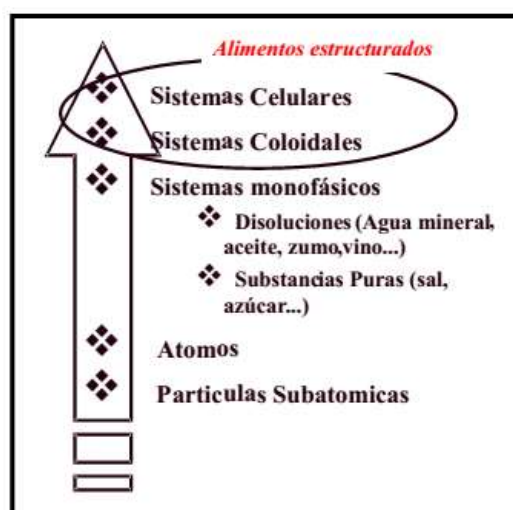


Figura 3. Complejidad de los sistemas alimentarios pertenecen al sistema más alto de complejidad (sistemas coloidales y celulares).

Fuente: Fito y Chiralt (2003).

Los alimentos celulares, cuando mantienen su actividad biológica, constituyen sistemas disipados, según la definición de Nicolis y Prigogine (1977), son sistemas muy alejados del equilibrio termodinámico que consumen energía para mantener sus características específicas, esto es su funcionalidad (Fito, 2009). Cuando se someten a las operaciones y procesos, sufren cambios relacionados con:

- Generación, transformación o desaparición de fases y componentes.
- Generación, transformación o desaparición de estructuras.
- Cambios en el valor de las variables de estado.
- Transporte de materia y energía e intercambio de información en el interior del alimento y entre el alimento y su entorno (Fito, 2009).

Estos cambios en su complejidad implican asimismo cambios en su funcionalidad es decir en sus características y propiedades. Algunas de estas características y propiedades son percibidas por los consumidores como factores de calidad (valor nutricional, olor, sabor, apariencia, forma, tamaño, color, textura, etc.) (Fito, 2009).

La complejidad de los sistemas alimentarios es el resultado de:

- Su composición química (son sistemas multicomponentes, en los que existen frecuentemente gran número de macromoléculas con funcionalidades específicas).
- Sus diferentes niveles estructurales (elementos sub y supracelulares).
- Su compleja descripción termodinámica, consecuencia de los dos aspectos anteriores (son sistemas polifásicos, muy alejados del equilibrio). Prigogine los define como estructuras disipativas porque necesitan consumir mucha energía para mantener su identidad, lejos del equilibrio y por tanto amenazadas por procesos degradativos espontáneos (Fito, 2009).

Esta complejidad confiere a estos sistemas una rica funcionalidad en la que con frecuencia radican algunas de las características que son percibidas como factores de calidad para el consumidor (Fito, 2009). La funcionalidad en los sistemas alimentarios tiene que ver con:

a. Propiedades internas

- Propiedades físicas.
- El equilibrio interno y las situaciones de pseudo equilibrio.
- Las transiciones de fase.
- Las reacciones químicas y los procesos metabólicos.
- Los mecanismos de transporte de materia y calor.
- **Los mecanismo de cambios micro y macroestructurales.**

b. Las interacciones con el entorno

- El transporte de materia (agua, solutos, gas, etc.).
- El transporte de energía (mecánica y electromagnética, etc.).
- Las interacciones con los microorganismos.

c. Las interacciones con el consumidor

- la apariencia (tamaño, forma, color, etc.).
- los aromas y sabores.
- La calidad y seguridad
- Los aspectos nutricionales
- La relación alimento – salud – bienestar (Fito, 2009).

2.4.2 Los sistemas celulares: Relación entre transporte de agua y funcionalidad

Cuando los alimentos con estructura celular pierden o ganan agua durante los procesos, que nos pueden ayudar a entender el tipo de información que necesitamos. En

la aproximación borrosa todo el sistema se supone isótropo y homogéneo en la Figura 4 se presenta un esquema de los diferentes mecanismo de transferencia de materia que pueden presentarse en las estructuras celulares vegetales (Fito, 2009).

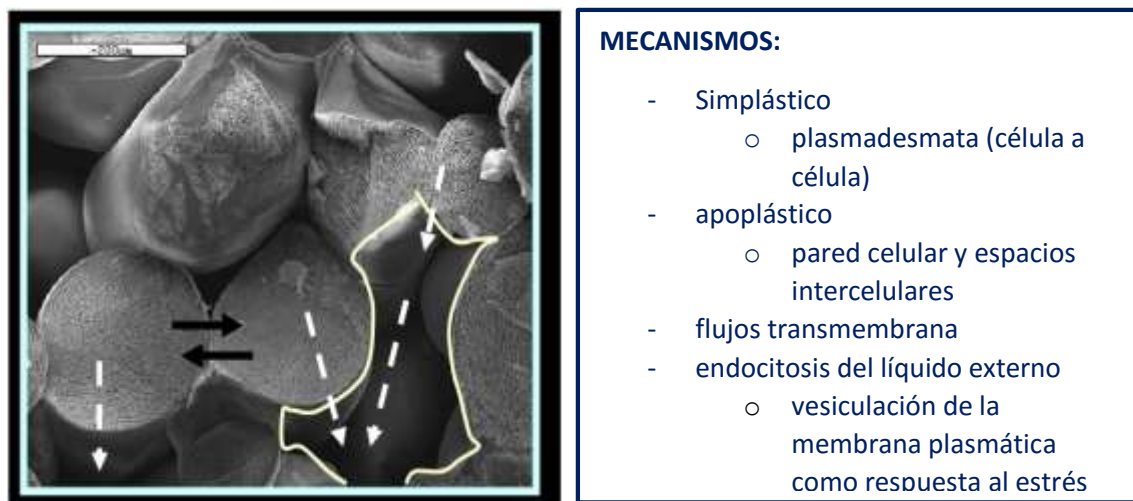


Figura 4. Análisis de mecanismos de transferencia de materia en estructuras celulares.

Fuente: Fito, (2009).

En la aproximación borrosa todo el sistema se supone isótropo y homogéneo. En la figura 4 se presenta un esquema de los diferentes mecanismos de transferencia de materia que pueden presentarse en las estructuras celulares vegetales. Los equilibrios fuerzas impulsoras y ecuaciones cinéticas son diferentes a los del mecanismo Fickiano (Fito, 2009). Esta situación y la evidencia experimental de la existencia de mecanismos de deformación – relajación de estructuras viscoelásticas, acoplados con los anteriores obliga a programar una aproximación sistemática a los sistemas celulares: Protoplastos – células aisladas – agrupaciones funcionales de células – proporciones macroscópicas de tejidos (Fito, 2009).

En la figura 5 se presenta una hipótesis sobre el mecanismo responsable del fenómeno de separación pared membrana. Como resultado de la investigación planteada

por Fito, (2009) pudo proponer un modelo de pauta de comportamiento celular frente al stress osmótico generados por los tratamientos de deshidratación.

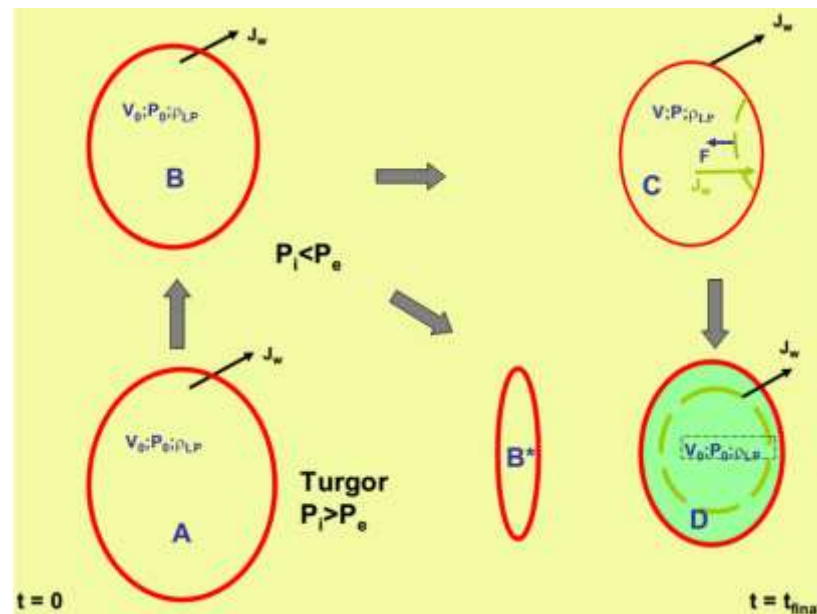


Figura 5. Diferentes modelos de comportamiento del conjunto pared – membrana en células vegetales (aisladas o incluidas en tejidos) durante la pérdida de agua, en función de los fenómenos de deformación – rotura acoplados.

Fuente: Fito, (2009).

Así desde la situación de turgor inicial (A), la forma en que se acoplan los diferentes mecanismos de transporte de masa y de deformación relajación, da lugar a muy diferentes situaciones finales:

- La célula B puede acabar completamente colapsada (B*), con una importante disminución de volumen, pero manteniendo la unión pared membrana, y por tanto con posibilidades de una posterior rehidratación reversible en cierta medida.
- La célula B puede sufrir una separación pared – membrana (C), disminuir el contenido de agua en el interior del protoplasto, pero mantener prácticamente intacto el volumen definido por la pared (D). En este caso el fenómeno irreversible

(rotura de la unión pared – membrana) compromete la reversibilidad de la rehidratación (Fito, 2009).

Ambos fenómenos afectan a nivel macroscópico a cambios en forma, tamaño, color.

2.5 PROPIEDAD TERMICA

Las propiedades térmicas de alimentos se deben de conocer para desarrollar los cálculos de transferencia de calor involucrados en el diseño del almacén y equipos de refrigeración; también son necesarios para estimar procesos de calentamiento, refrigeración, congelamiento o secado de alimentos (Zegarra, 2014)

Las propiedades termo físicas a menudo se requieren para cálculos de transferencia de calor (incluyen densidad, calor específico, conductividad térmica y difusividad térmica). Adicionalmente, si el alimento es un organismo vivo como fruta fresca o vegetales (hortalizas), estos generan calor a través de la respiración y pierden humedad por la transpiración. Ambos procesos se deben de incluir en los cálculos de transferencia de calor y se debe usar como referencia tablas de propiedades termo físicas medidas para alimentos (Zegarra, 2014). El agua es el componente predominante en la mayoría de los alimentos, el contenido en agua influencia perceptiblemente las características termofísicas de alimentos.

El calor específico es otra propiedad física de la materia que mide la cantidad de energía térmica, que se necesita para aumentar una unidad de grado de temperatura por unidad de masa de sustancia ($J/Kg^{\circ}C$).

Las principales propiedades termofísicas utilizadas en un proceso de ingeniería de alimentos son:

- Densidad
- Calor específico

- Conductividad térmica
- Entalpia
- Difusividad térmica

2.5.1 Propiedades térmicas de los alimentos

Los alimentos son sistemas complejos, siendo de origen biológico están sujetos a una gran variabilidad en su composición y estructura; sumado a lo anterior existen cambios en la composición que ocurren durante los procesos típicos de la industria alimentaria, tales como, congelación, evaporación, deshidratación, etc. Esto hace que se dificulte el conocer su comportamiento y sus propiedades físicas. Entre las propiedades de alimentos más recurrentes, están las propiedades térmicas, íntimamente ligadas a los procesos térmicos (Toledo, 1991)

2.5.2 Calor específico

Es la cantidad de energía, en forma de calor, que gana o pierde un sistema por unidad de masa, para que se produzca en él un cambio de temperatura de un grado, sin que haya cambio de estado.

$$C_p = \frac{q}{m \cdot \Delta T}$$

Donde:

q: es el calor ganado o perdido en joulios o kilojoulios (KJ)

m: masa en Kg

ΔT° : es el cambio en la Temperatura ($^\circ\text{C}$ o $^\circ\text{K}$)

Cp: es el calor específico (KJ/Kg $^\circ\text{C}$ ó J/Kg $^\circ\text{C}$)

El valor del calor específico de un alimento se obtiene mediante la experimentación; varía ligeramente con la temperatura (Toledo, 1991).

2.5.3 Entalpia

Es el contenido calórico o nivel de energía de un material, referido al que tiene a una temperatura arbitraria en el que asigna nivel cero. Se utiliza mucho este concepto para el estudio de los fenómenos térmicos de sustancias puras o gases como vapor y aire; en el caso de los alimentos tiene su mayor aplicabilidad para los productos congelados. Sus unidades en el sistema SI son J/kg (Lewis, 1993) La cantidad de calor para calentar o enfriar un material desde una temperatura T_1 hasta T_2 es para m la masa del material; H_2 y H_1 las entalpías a las temperaturas T_1 y T_2 respectivamente.

$$q = m(H_2 - H_1)$$

2.5.4 Transferencia de calor en los alimentos

La conductividad térmica y la difusión térmica describen la transmisión de calor característica de sustancias alimenticias y la rapidez con que el producto se calienta o se enfría durante el tratamiento térmico (Ibraz y Barboza, 2005).

La conducción es el principal mecanismo de transmisión de calor en materiales sólidos, mientras que la convección es apropiada principalmente para fluidos. En los procesos de transmisión de calor por radiación, la energía se transmite por medio de ondas electromagnéticas, es decir, infrarrojo, ultravioleta o microondas (Ibraz y Barboza, 2005).

Por otra parte, aceites y grasas tienen valores del calor específico aproximadamente la mitad que el del agua. Grano seco y alimentos en polvo también tienen valores muy bajos del calor específico. Los calores específicos son dependientes de la temperatura; para muchas sustancias hay un ligero incremento en el calor específico cuando la temperatura se eleva. En vista de que los calores específicos son dependientes del contenido en humedad y la temperatura, conviene a menudo expresarlos con más detalle (Rao y Rizvi, 2005).

2.5.5 Relación entre la conductividad termas y la composición

Es posible predecir el calor específico de un alimento conociendo su composición. Por ejemplo, la conductividad térmica aumenta con el contenido de humedad y disminuye con el contenido de grasas y proteínas (Tavman y Tavman, 1999) entre todos los componentes básicos de los alimentos el agua es el componente alimentario que más contribuye al aumento de la conductividad térmica. Varios estudios (Reddy y Datta, 1994; Tavman y Tavman, 1999; Minim *et al.*, 2002; Pereira *et al.*, 2013) han confirmado la fuerte correlación entre la conductividad térmica y el contenido de agua.

2.6 CALORIMETRÍA

La calorimetría diferencial de barrido es la técnica más común para determinar transiciones de fase de primer y segundo orden en compuestos inorgánicos, polímeros y alimentos, además, se han aplicado extensivamente en el estudio de la estructura y las transiciones de fase del almidón puro, y en sistemas alimenticios complejos (Sandoval *et al.*, 2005)

El método de calorimetría diferencial de barrido consiste en proporcionar un flujo de calor, a velocidad constante, a la muestra y a un material de referencia de composición conocida que se sabe que no sufre cambios en el intervalo de temperaturas en que se van a hacer las determinaciones. De esta manera, se puede medir directamente la diferencia en el flujo de calor para mantener una temperatura igual en ambas. Los datos se obtienen en forma de entradas diferenciales de calor (dH/dt) en función de la temperatura (Sandoval *et al.*, 2005).

La información fundamental que proporciona el DSC es la capacidad calorífica relativa de un sistema en función de la temperatura. En general, hay dos tipos de información que se puede obtener a partir del DSC:

1. Capacidad calorífica parcial absoluta del compuesto de interés.
2. Los parámetros termodinámicos globales (los cambios de entalpía, ΔH ; de entropía, ΔS ; de energía de Gibbs, ΔG ; y de la capacidad calorífica, ΔC_p) asociados a la transición inducida por temperatura.

Las muestras de forma y tamaño adecuado son encapsuladas en crisoles de aluminio sellados herméticamente, lo que impide que se produzcan cambios de humedad. La transmisión de calor tiene que ser instantánea, por eso se trabaja con muestras muy pequeñas. Es muy importante que el contenido en agua de las muestras permanezca constante durante la determinación de la transición, puesto que la cantidad de agua tiene una gran influencia sobre la temperatura a la cual se produce (Sandoval *et al.*, 2005).

Los termogramas, normalmente, se obtienen calentando, aunque si lo que interesa es determinar la temperatura a la que se inicia una transición que ocurre al enfriar la muestra, como la congelación, habrá que operar al revés. La velocidad a la que se realiza el barrido de temperaturas es importante, puesto que las transiciones de fase suponen cambios en la movilidad y ordenación molecular y, por lo tanto, los barridos programados han de permitir que se produzcan y observen los cambios deseados (Sandoval *et al.*, 2005)

Las aplicaciones más comunes de esta técnica en la determinación de transiciones de fase en alimentos incluyen cambios de primer orden como la cristalización y fusión de agua, lípidos y otros componentes, desnaturalización de proteínas y gelatinización y retrogradación del almidón. El cambio de segundo orden más frecuentemente analizado es la transición vítrea que ocurre en la matriz amorfa formada cuando se separa (por congelación o evaporación) parte del agua que compone la fracción líquida de alimentos (Sandoval *et al.*, 2005). Las transiciones de primer orden producen picos (llamados comúnmente endotermos) y las de segundo orden saltos en el flujo de calor. La

integración de los picos, corregida teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento y la cantidad de muestra analizada, proporciona el calor latente de la transición, además, a partir del termograma se puede determinar la temperatura a la que esta transición ocurre (Sandoval *et al.*, 2005).

La determinación de la estabilidad térmica es imprescindible en amplios sectores industriales, tanto en el campo de la investigación y desarrollo como en el control de calidad. Su uso permite conocer el comportamiento térmico de la materia, determinar su estabilidad y estudiar los cambios en sus características, sea cual sea su naturaleza y constitución (Sáez, 2013).

(Romero, C; Tirado, A; Dávalos, 2015), determinó experimentalmente mediante DSC de las estabilidades térmicas y las capacidades caloríficas: quinua, kiwicha y cañihua, donde se observaron picos en el termograma, entre 50 y 60°C y calores específicos aproximados a 1,8 J/g °C, siendo el de la quinua ligeramente más pronunciada. En cuanto a la descomposición de los productos, se observaron picos endotérmicos intensos con máximos de temperatura T_m entre 203 y 217 °C, los que estarían relacionados con la completa degradación de las muestras estudiadas. Para el proceso de gelatinización se encontró la entalpía de gelatinización ΔH_{gel} de 288 (J/g) para la quinua 6,8 (J/g) para la kiwicha y 3,3 para la cañihua.

(Pumacahua, 2014), determinó algunas propiedades físicas y térmicas del almidón de Cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen) el análisis de termogravimetría mostró tres picos descomposición y una estabilidad térmica a 251°C. La temperatura fue 62,7°C y entalpía de gelatinización fue de 3,64 J/g, respectivamente.

2.7 CAÑIHUA

La cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Allen.), es un grano andino originario de los andes de Perú y Bolivia (Mamani, 2010) en la Figura 6 se puede apreciar la imagen de un grano de cañihua el cual se distribuye en regiones semiáridas más altas con altitudes de 3600 a 4400 m.s.n.m (Abderrahim *et al.*, 2012). En el Perú la mayor concentración de producción de cañihua se encuentra en el Altiplano de la Región de Puno, principalmente en las provincias de Melgar (Distritos de Llalli, Macari, Ayaviri, Nuñoa), Azángaro, Huancané, San Román, Puno (Distrito de Acora) y Chucuito (Distrito de Pomata y Kelluyo) (Mamani, 2010).

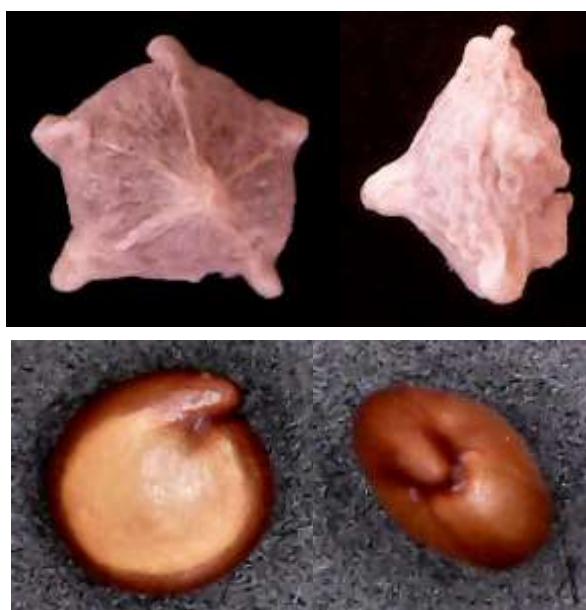


Figura 6. Granos de cañihua

Fuente: Fotos tomadas en esta investigación

Los granos de cañihua son una buena fuente de proteínas, lípidos y especialmente fibra alimentaria (Repo-Carrasco, Espinoza, & Jacobsen, 2003). En la tabla 1, se muestra la Composición química de granos de cañihua Cupi e Illpa INIA.

Tabla 1. Composición química de granos de cañihua Cupi e Illpa INIA

COMPOSICIÓN	CAÑIHUA CUPI	CAÑIHUA ILLPA
Humedad*	6.43	5.98
Carbohidratos	58.69	58.43
Lípidos	0.62	3.67
Proteína bruta	20.77	19.67
Fibra bruta	11.83	9.77
Cenizas	4.30	4.97

Fuente: Ramírez, (2016) *Humedad en base húmeda

Entre los hidratos de carbono, polisacáridos, tales como almidón, y azúcares simples (glucosa, fructosa, sacarosa y maltosa), el almidón es el carbohidrato más abundante en la cañihua (Ahamed *et al.*, 1998).

2.6.1 Almidón de cañihua

Los gránulos de almidón de cañihua tienen forma poliédrica similar a los almidones de la quinua, amaranto y arroz (Kong *et al.*, 2009), típica de cereales, pero con diámetros cercanos o inferiores a 1 μm (Figura 7 y 8). La relación amilosa/amilopectina es más bajo que el trigo, la cañihua contiene aproximadamente 15% de amilosa y 85% de amilopectina, aunque en los diferentes ecotipos pueden presentar del 14 al 18% de amilosa (Steffolani *et al.*, 2013). Estos gránulos son de 2 a 100 veces menores comparados con los almidones de cereales, raíces y tubérculos (Leonel, 2007) y (Le Corre *et al.*, 2010)

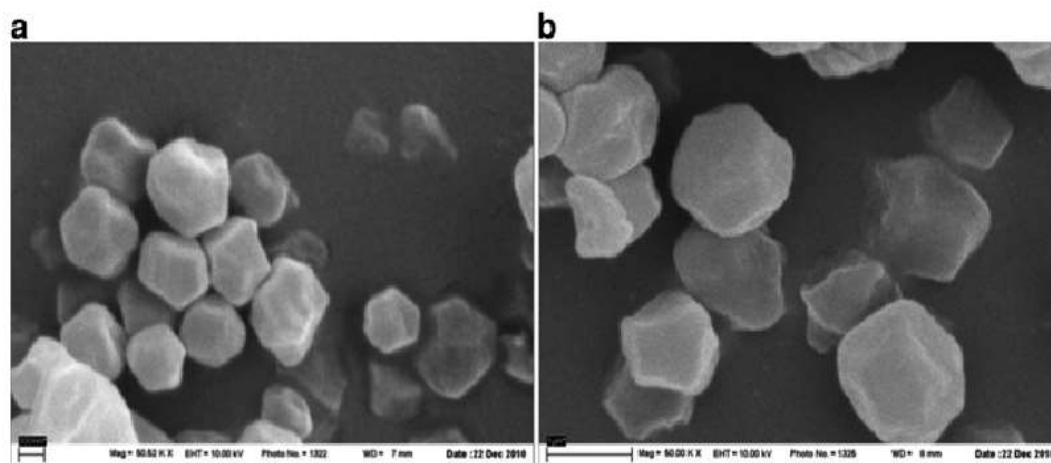


Figura 7. Gránulos de almidón de cañihua (a) y quinua (b)

Fuente: Pumacahua, (2014).

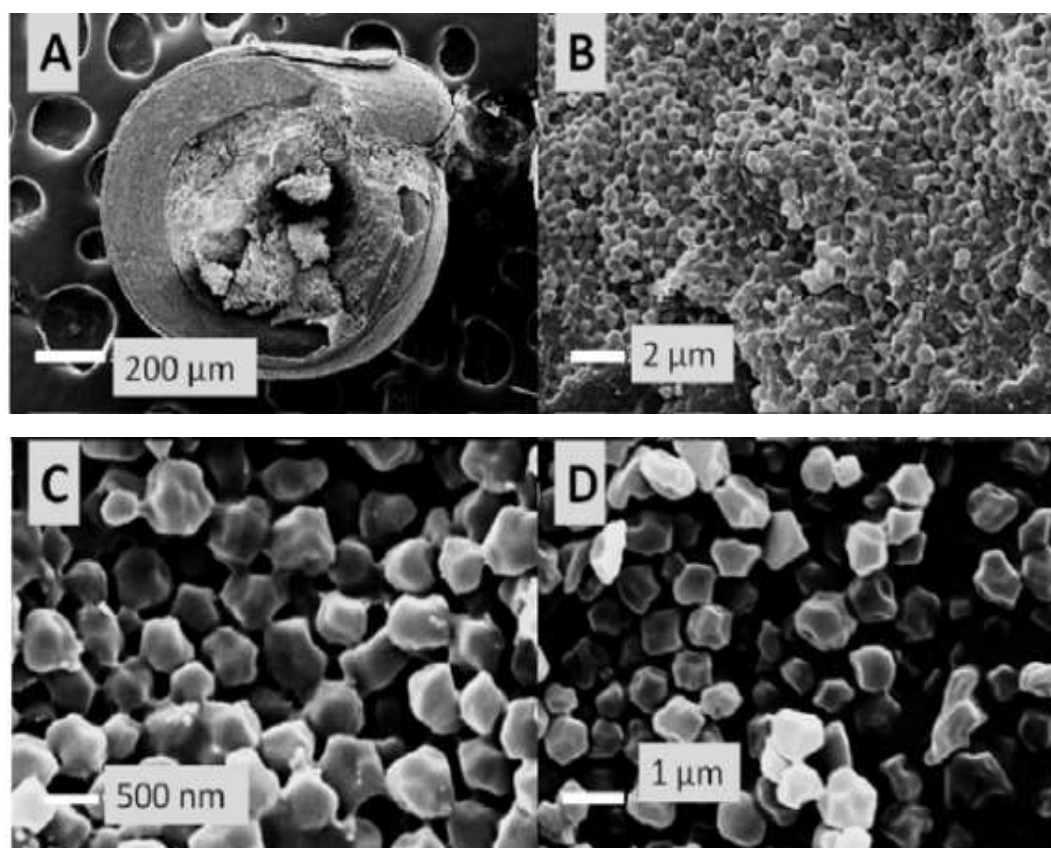


Figura 8. SEM de granos de Cañihua, (A) grano de Cañihua (B, C y D) aumentos de 30x, 1kx, 3kx e 10kx.

Fuente: Pumacahua, (2014).

Tabla 2. Contenido de amilosa en granos de cañihua Illpa y Cupi

ANÁLISIS	C. ILLPA	C. CUPI
Humedad	10.73	10.93
Fibra cruda	0.23	0.61
Contenido de amilosa aparente	11.85	13.90

Fuente: Rámirez, (2016).

2.6.2 Fibra dietaría y lípidos

La Cañihua tiene un mayor contenido fibra dietética que los cereales comunes, presenta aproximadamente el 25% del total de fibra dietética, aunque la mayor parte corresponde a fibra insoluble, y sólo el 3% es fibra soluble (Repo-Carrasco *et al.*, 2009). Los granos de Cañihua son especialmente ricos en lípidos diferentes ecotipos pueden contener del 7 al 11% (Steffolani *et al.*, 2013).

2.6.3 Perigonio

El perigonio (pericarpio) es la envoltura exterior del grano de cañihua, es rica en fibra dietaría, que fácilmente puede desprenderse con el calor (Mamani, 2010).

III. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Lugar de Ejecución

El trabajo de investigación se llevó a cabo en los siguientes laboratorios:

- Laboratorio de Ingeniería de los Alimentos de la E. P. de Ingeniería Agroindustrial de la Universidad Nacional del Altiplano – Puno.
- Laboratorio de análisis de materiales de la Pontificia Universidad Católica del Perú – Lima.
- Laboratorio de propiedades físicas del Instituto Universitario de ingeniería de alimentos para el desarrollo IUIAD – Universidad Politécnica de Valencia – España.

3.2 Materia prima

Los granos de cañihua fueron adquiridos del Instituto Nacional de Innovación Agraria (INIA) localizado en el departamento de Puno, fueron seleccionadas las variedades: Cupi e Illpa las cuales se usaron con y sin perigonio para este trabajo de investigación.

3.3 Materiales

- Vasos de precipitados pirex (50ml, 500ml y 1000ml) (Marca Boeco Germany)
- Probeta graduada (100 ml) (marca Boeco Germany)
- Pipetas graduadas Pirex
- Placas Petri pirex marca Esteriplan
- Envases Hermético de vidrio de medio litro
- Vasos de vidrio pirex
- Cinta de doble contacto

- Bisturí N° 15
- Pinzas metálicas

3.4 Reactivos e insumos

- Cloruro de litio LiCl (M.W=60.41 g/mol)
- Acetato de Potasio CH_3COOK (M.W=98.14 g/mol)
- Cloruro de magnesio $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M.W=203.30 g/mol)
- Nitrato de sodio NaNO_3 (M.W=84.99 g/mol)
- Cloruro de estroncio SrCl_2 (M.W=158.53 g/mol)
- Cloruro de sodio NaCl (M.W=58.44 g/mol)
- Sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (M.W=132.14 g/mol)
- Cloruro de potasio KCl (M.W=74.55 g/mol)
- Cloruro de bario BaCl_2 (M.W=244.26 g/mol)
- Sulfato de potasio $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (M.W= 270.32 g/mol)
- Timol Marca SOLUtest, FV. 2018
- Agua destilada

3.5 Equipos

- Balanza analítica Mettler Toledo (0.001 g) PB3002-S
- Estufa modelo DHG-9023A, Marca ICSA
- Microscopio Electrónico de Barrido SEM QUANTA 650
- Calorímetro Diferencial de Barrido START SYSTEM – Mettler Toledo

3.6 Software

- Microsoft Office Excel 2013

3.7 Determinación de las Propiedades Físico – Químicas

3.7.1 Determinación de las Isotermas de sorción de agua

Para las isotermas de sorción de agua en granos de cañihua Cupi e Illpa (con y sin perigonio), se usó la metodología de preparación de sales de (Spiess, W.E.L. Y Lobo, W, 1987 y Palipane y Driscoll, 1992) detalladas en el Anexo 1 – Tabla 6, a temperatura ambiente.

3.7.2 Determinación de la humedad de equilibrio

La humedad de equilibrio (X_e) fue calculada por la diferencia entre la masa de la muestra que presentó equilibrio y la masa seca, de acuerdo a la ecuación utilizada por (Soleimani *et al.*, 2006).

$$X_e = \frac{m_{eq} - m_s}{m_s}$$

Dónde:

X_e = humedad de equilibrio en base seca

m_{eq} = masa de la muestra en el equilibrio, (g).

m_s = masa de la muestra seca, (g).

3.7.3 Modelamiento de las isotermas de adsorción

Los datos experimentales se modelaron con las ecuaciones de G.A.B, Henderson, Oswin, Halsey (Anexo - Tabla 7)

La calidad del ajuste de los modelos propuestos se evaluó por medio del coeficiente de determinación (R^2), para conseguir un buen modelado de los datos experimentales y por el porcentaje de error medio relativo (E%) parámetro estadístico ampliamente

utilizado en isotermas de alimentos (Toloaba *et al.*, 2004) por medio de la siguiente ecuación:

$$\%E = \frac{100}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{x_{ei} - x_{ci}}{x_{ei}}$$

Donde:

x_{ei} = contenido de humedad experimental (g agua/g m.s)

x_{ci} = contenido de humedad calculada a partir de cada modelo (g agua/g m.s)

n= número de observaciones

Para la resolución de las ecuaciones de los modelos matemáticos y para el cálculo de los diferentes parámetros se utilizó el programa Excel 2013.

3.8 Observaciones Microestructurales mediante SEM

La morfología de los granos de cañihua fueron obtenidas por medio de un microscopio electrónico de barrido SEM QUANTA 650 a 30 kV con ampliaciones hasta 800x. Las muestras fueron colocadas sobre una fina cinta de doble contacto fija sobre un porta muestras de acero inoxidable. Las micrografías obtenidas determinan la morfología de los granos, la superficie externa, forma y tamaño de los mismos, detalladas en el Anexo 2.

3.9 Análisis calorimétrico

Para la realización del análisis calorimétrico se utilizó un calorímetro Start System de Mettler Toledo, provisto de una unidad de control automático de temperatura, nitrógeno líquido como medio de refrigerante y aire como material de referencia. Los ensayos se llevaron a cabo mediante barridos de temperatura entre 25°C y 200°C a una velocidad de 16°C/min (Sriroth *et al.*, 1999; Gunaratne y Hoover, 2002). En cada una de las muestras se determinó la capacidad calorífica C_p (kJ/°C) y las variaciones de entalpia Δh (kJ/kg), utilizando el software DSC Analysis System, Mettler Toledo ver Anexo 3.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados están organizados de acuerdo a los objetivos planteados: isoterma de sorción, propiedades microestructurales y propiedades térmicas de granos de cañihua con y sin perigonio.

4.1 Isotermas de Sorción de granos de Cañihua

En la Figura 9 exponen las isotermas de sorción establecidas en granos de cañihua Cupi e Illpa con y sin perigonio respectivamente.

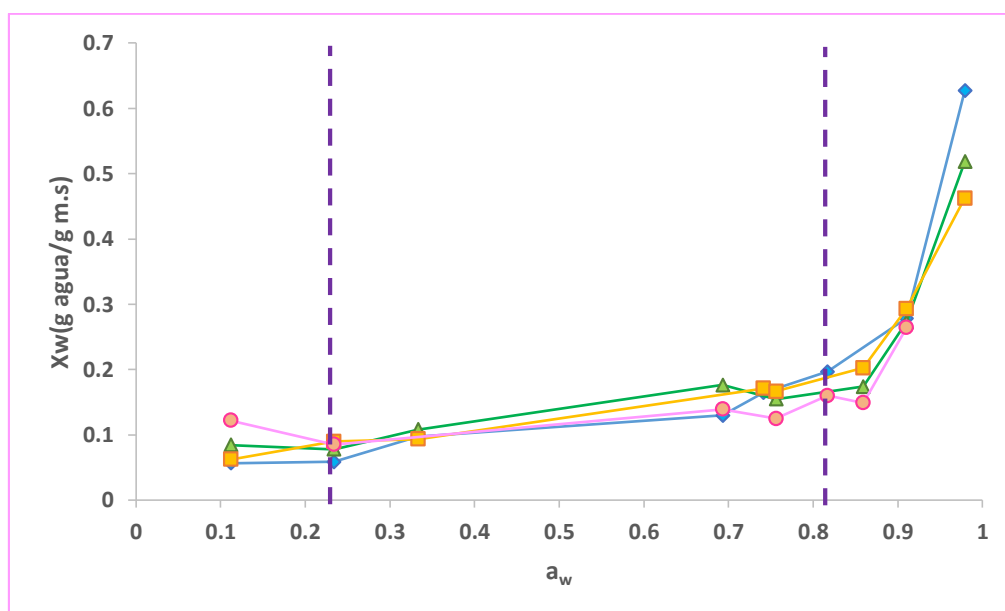


Figura 9. Isoterma de sorción experimental de cañihua Cupi con perigonio (◆) Cupi sin perigonio (▲) e Illpa con perigonio (■) Illpa sin perigonio (●).

Las isotermas de sorción obtenidas experimentalmente presentan la forma sigmoidea correspondiente al tipo II, dentro de la clasificación realizada por Brunauer *et al.* (1938). Este tipo de isotermas se encuentra con frecuencia en cereales, granos y semillas (Samapundo *et al.*, 2007; Tunc y Duman 2007), esta forma sigmoidea es corroborada por Peralta (2014) quien observó el comportamiento de la isoterma de sorción de granos de Kiwicha de la variedad Oscar Blanco y Centenario, donde se aprecia

que ésta corresponde a una isoterma del tipo II. Este comportamiento también fueron observados en diversas variedades de quinua (Tolaba *et al.*, 2004; Miranda *et al.*, 2012).

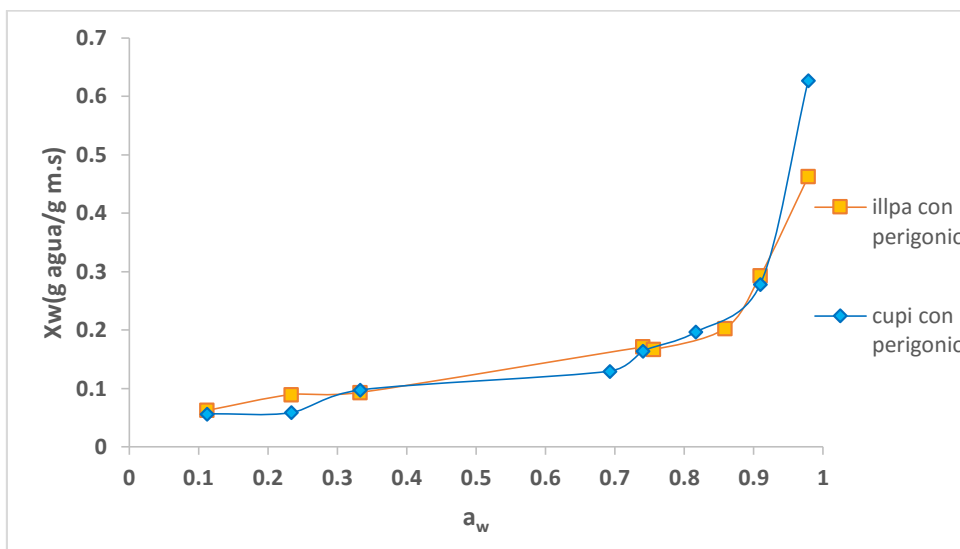


Figura 10. Isoterma de sorción Cupi e Illpa con perigonio

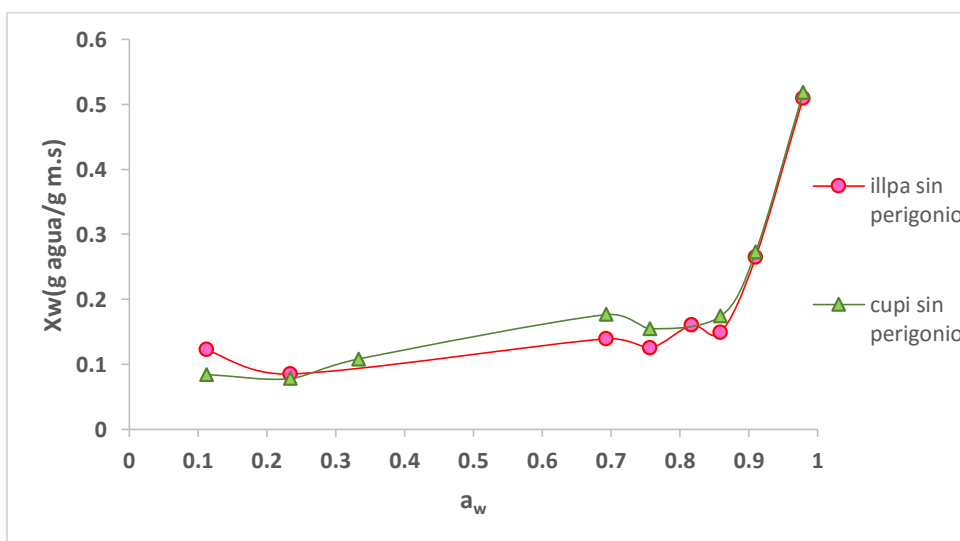


Figura 11. Isoterma de sorción de cañihua Cupi e Illpa sin perigonio

En la figura 10 y 11 se observa que a una $a_w > 0.70$ existe un cierto tipo de intercepción entre ambas variedades de cañihua con y sin perigonio, Moreira *et al.*, (2005) y Perdomo *et al.*, (2009) mencionan que la intercepción en las isotermas a $a_w > 0.70$ están

asociadas al incremento de la solubilidad de los carbohidratos, actividad enzimática y movilidad de moléculas de agua que conducen a la modificación de las interacciones químicas entre el agua y la matriz sólida.

En la figura 10 y 11 también se observa que la variedad Cupi con y sin perigonio tiene mayor capacidad de retención de agua en comparación con la variedad Illpa con y sin perigonio, Shafiur (2003), indica que se debe a la composición de los granos, sobre todo en la superficie referidos a la fibra, grasas (como ceras) y carbohidratos.

En la tabla 3 se muestra los datos obtenidos del análisis de contenido de grasa del perigonio (pericarpio) de granos de cañihua en donde la variedad Illpa con Perigonio presenta un contenido mayor de 3.564% de grasa, mientras que la variedad Cupi con perigonio presenta un contenido de 3.103% de grasa ver Tabla 3 y Figura 12, este hecho demuestra que existe poca disposición de enlazar moléculas de agua hacia la fibra y grasas de la superficie externa del grano (pericarpio-perigonio).

Tabla 3. Resultados del contenido de porcentaje de grasa de perigonio de cañihua Cupi e Illpa.

COMPOSICIÓN	CUPI	ILLPA
% de grasa cruda	3.103	3.564
% de grasa cruda en base seca	3.350	3.892

Fuente: Elaboración propia

Tal y como se ha comentado anteriormente, la grasa puede tener un efecto importante en cuanto a la forma de la isoterma de sorción de agua en los alimentos (Chenoll, 2008).

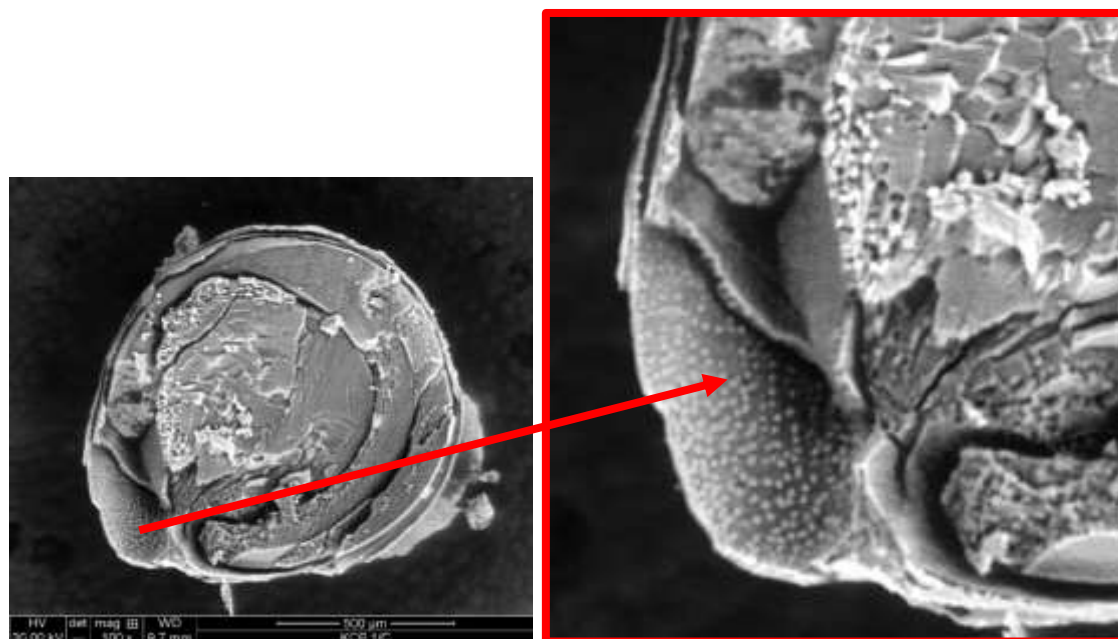


Figura 12. Corte longitudinal donde se observa al pericarpio (PE) compuesto por glóbulos grasos. Aumento 100x.

4.1.1 Modelamiento de las isotermas de sorción

La tabla 4 muestra los resultados del análisis de regresión de las ecuaciones matemáticas utilizadas para modelar los datos experimentales de las isotermas de sorción de cañihua Cupi e Illpa con y sin perigonio.

Tabla 4. Valores estimados de los diferentes modelos para la presentación del comportamiento de sorción de granos de cañihua Cupi e Illpa con y sin perigonio.

G.A.B	X_m	C	K	R²	E (%)
KCP-C	0.0520	43.7045	0.9119	0.8407	1.4571
KSP-C	0.0599	31.6719	0.8539	0.8327	1.5737
KCP-I	0.0598	63.4923	0.8652	0.8952	1.6678
KSP-I	0.0409	11.8009	0.9103	0.8555	1.5431
OSWIN	B	A		R²	E (%)
KCP-C	0.408	0.1119		0.9697	9.6975
KSP-C	0.3074	0.1289		0.9247	9.8113
KCP-I	0.334	0.1228		0.9881	9.6293
KSP-I	0.244	0.1296		0.9645	9.5826
HENDERSON	A	K		R²	E (%)
KCP-C	0.6347	1.4412		0.8829	10.631
KSP-C	0.4712	1.4047		0.8184	10.6448
KCP-I	0.5262	1.4154		0.929	10.6612
KSP-I	0.333	1.3323		0.5043	10.6500
HALSEY	A	B		R²	E (%)
KCP-C	1.2553	2.6813		0.4119	41.4595
KSP-C	1.4014	3.5456		0.4228	33.8950
KCP-I	4.4497	1.5561		0.5461	30.5897
KSP-I	1.1173	2.6889		0.22	33.6504

Según Gutiérrez y de la vara (2007), el mejor método iterativo para la evaluación de un modelo matemático, está determinado por: la menor diferencia mínima de cuadrados, y cuanto más alto sea el valor de R^2 , Soleimani *et al.*, (2006), consideran que tiene mejor ajuste aquel modelo que tiene un error medio relativo menor (E) al 10%, es decir que un modelos matemático se ajusta para todos los datos de un experimento y no sigue ningún patrón que conlleve a un error (Gutiérrez y de la Vara, 2007).

La ecuación de GAB, la cual es muy usada en alimento, especialmente debido a la interpretación de sus parámetros X_m que están relacionadas con la estabilidad máxima de los alimentos en las condiciones de proceso (Vega-gálvez *et al.*, 2014) (Iguedjtal *et al.*, 2008). En el modelamiento de las isotermas de adsorción a temperatura ambiente se observa que el modelo de G.A.B se ajusta de mejor manera (tabla 4) en ambas variedades, ya que presentan mejores valores de E y R^2 así mismo presentan ajustes considerables.

Así mismo el valor de la monocapa de GAB (X_m) que se observa en la tabla 4, para el grano de cañihua Cupi e Illpa con y sin perigonio se encuentra entre 0.0409 a 0.0599 g agua/g materia seca Lara *et al.*, (2009), obtiene valores de monocapa de GAB para la Quinua (*Chenopodium quinoa* Willd) que oscila entre 0.073 a 0.032 g agua/g materia seca para un rango de temperatura de 20°C a 35°C. (Pumacahua, 2014) obtiene valores de monocapa de GAB de dos variedades de quinua Blanca de Juli y Pasankalla la cual oscila entre 0.0471 a 0.0877 para un rango de temperatura de 40°C a 70°C (Peralta, 2014) obtiene valores de monocapa de GAB de dos variedades de Kiwicha Centenario y Oscar blanco las cuales oscilan entre 0.0541 a 0.0673 en donde observa que el valor de la monocapa es directamente proporcional a la temperatura.

El valor del parámetro C del modelos de GAB, es mucho mayor que 1 (varía entre 11.80 y 63.49) y la constante k tiene valores menores que 1 (varía entre 0.85 a 0.91) que considera las propiedades modificadas del sorbato en la región de la multicapa y las propiedades del líquido. Para valores de k menores a la unidad, la adsorción es más baja que la predicha en el modelo de BET y la isoterma de GAB es buena para valores por encima de 0.9 de a_w (Ramírez, 2012).

4.2 Análisis de estructura del grano de Cañihua – Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La Figura 13 muestra una micrografía de SEM de un grano de cañihua. En esta figura se aprecia el grano entero cubierto por el Pericarpio - perigonio (PE).

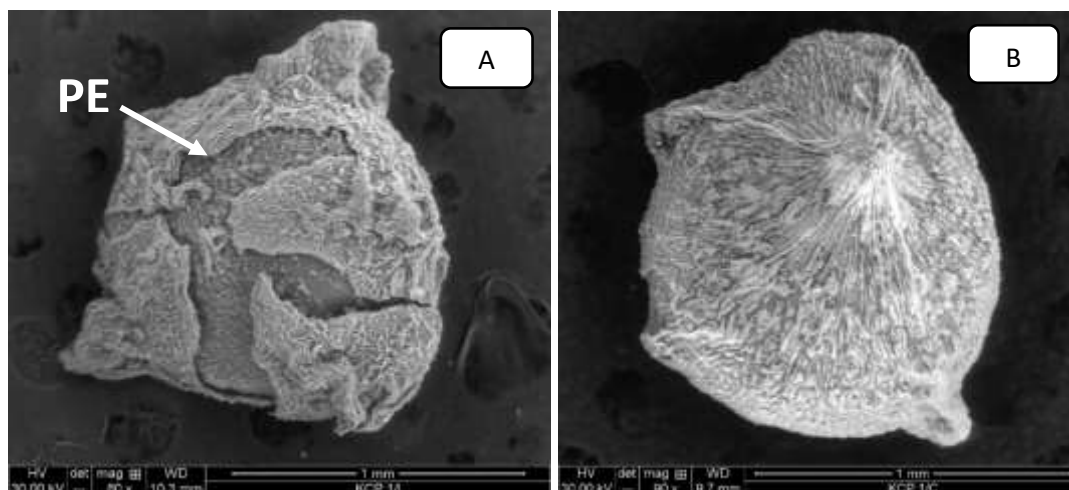


Figura 13. Imagen SEM Grano entero de cañihua con perigonio. Variedad Illpa (A), Variedad Cupi (B). Aumentos de 80x

En la Figura 14 se aprecia el grano entero de cañihua el cual está compuesto por el endospermo (ED) este anillo rodea al perisperma (PR) y contiene en su interior amiloplastos y gránulos de almidón.

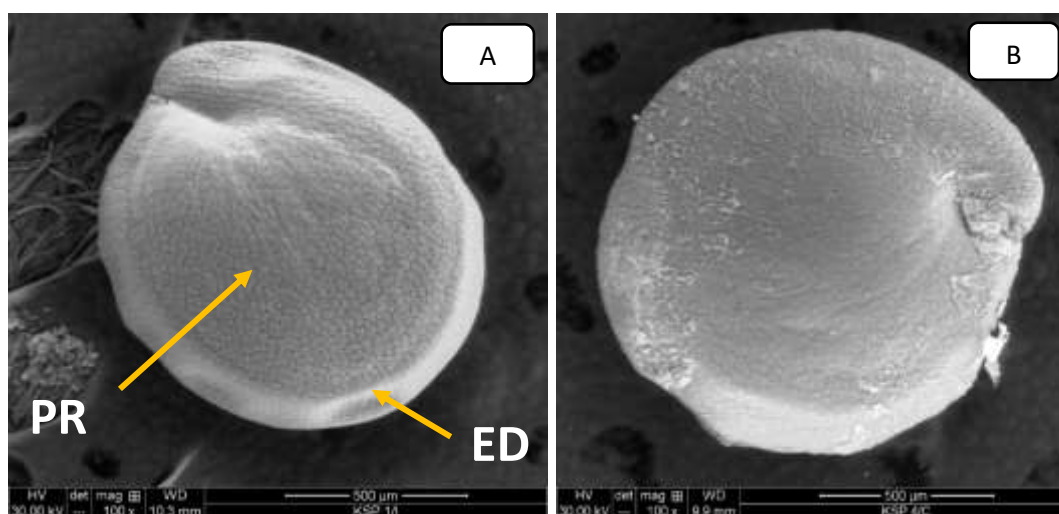


Figura 14. SEM cañihua sin perigonio, Perisperma (PR) y Endospermo (ED). Variedad Illpa (A) y Variedad Cupi (B). Aumentos de 100x.

En la figura 15 se puede observar el grano de cañihua fraccionado longitudinalmente pudiéndose distinguir toda sus partes.

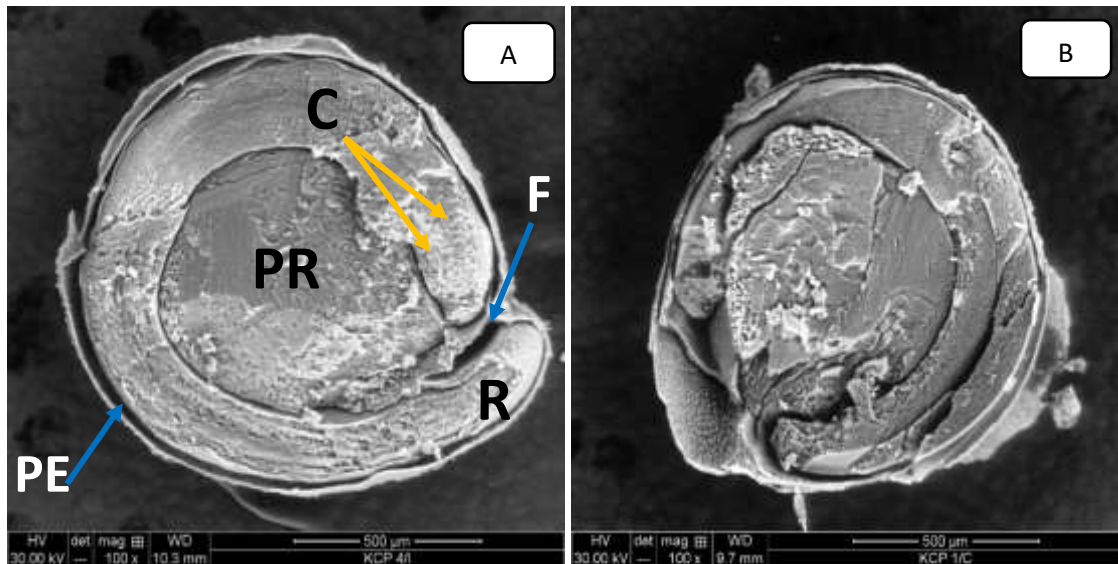


Figura 15. Fraccionamiento de los granos de cañihua (húmedos) SEM de la sección longitudinal de un grano de cañihua. Perisperma (PR), cotiledones (C), radícula (R), funículo (F) y pericarpio (PE), Variedad Illpa (A), Variedad Cupi (B). Aumentos de 100x.

Cuando los alimentos con estructura celular pierden o ganan agua como se observa en las Figuras 16, 17, 18 y 19 como lo menciona Fito, (2009) las células sufren una separación (pared – membrana) a bajos niveles de contenido de agua en el interior del protoplasto pero manteniendo prácticamente intacto el volumen definido por la pared, a altos niveles de contenido de agua las células también sufren una rotura de la unión pared – membrana ver Figura 17 y 19. En estos casos el fenómeno es irreversible compromete la reversibilidad de la rehidratación. Fito, (2009) también menciona que los fenómenos que afectan a nivel macroscópico a cambios en forma, tamaño y color.

Obsérvese también que las cañihua sin perigonio de ambas variedades a una a_w de 0.979 existe una ruptura completa (pared – membrana) y en el interior un colapso completo de los amiloplastos (almidones), lo cual no ocurre tan drásticamente en las cañihua con perigonio de ambas variedades.

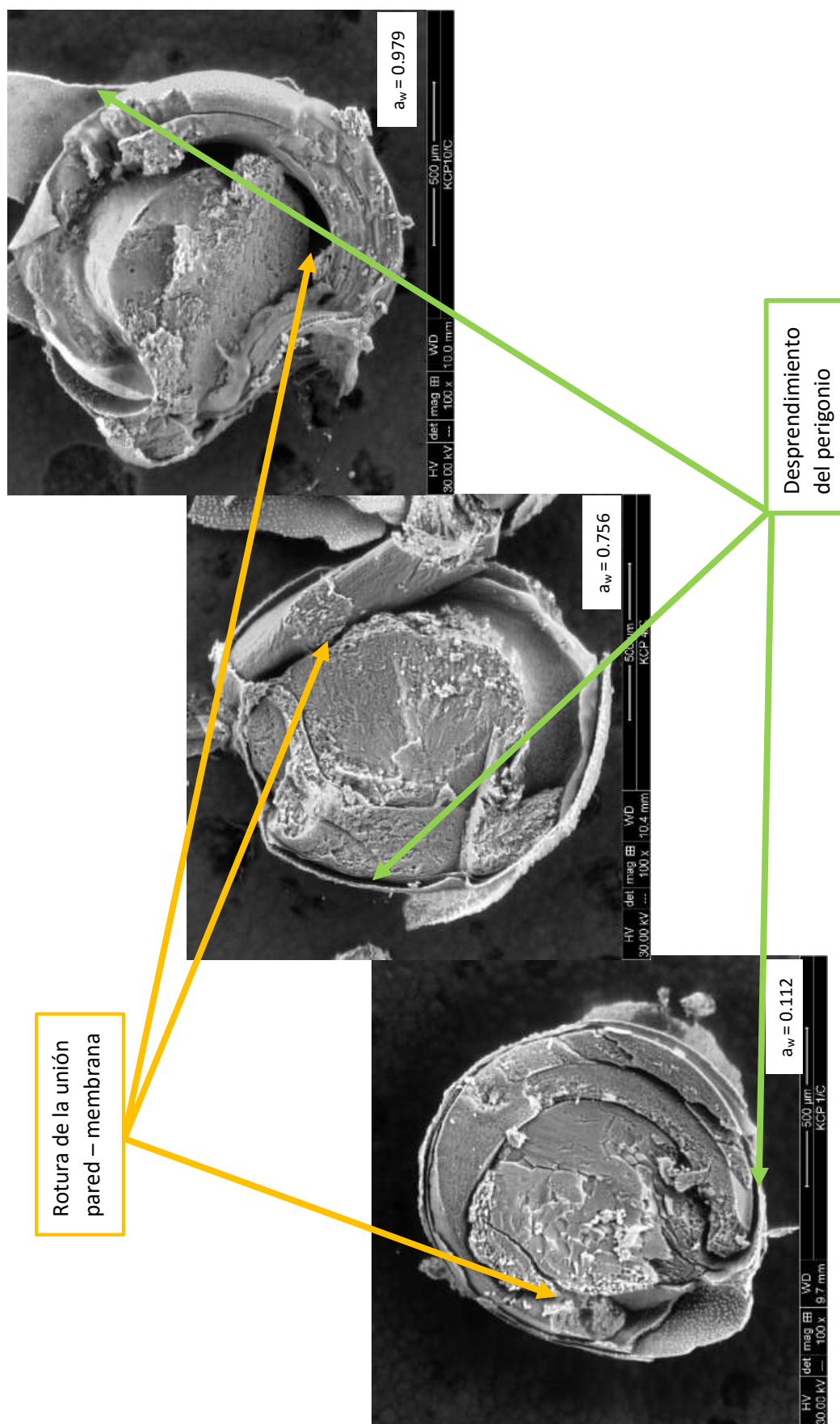


Figura 16. Corte longitudinal cañihua variedad Cupi con perigonio a tres niveles de a_w .

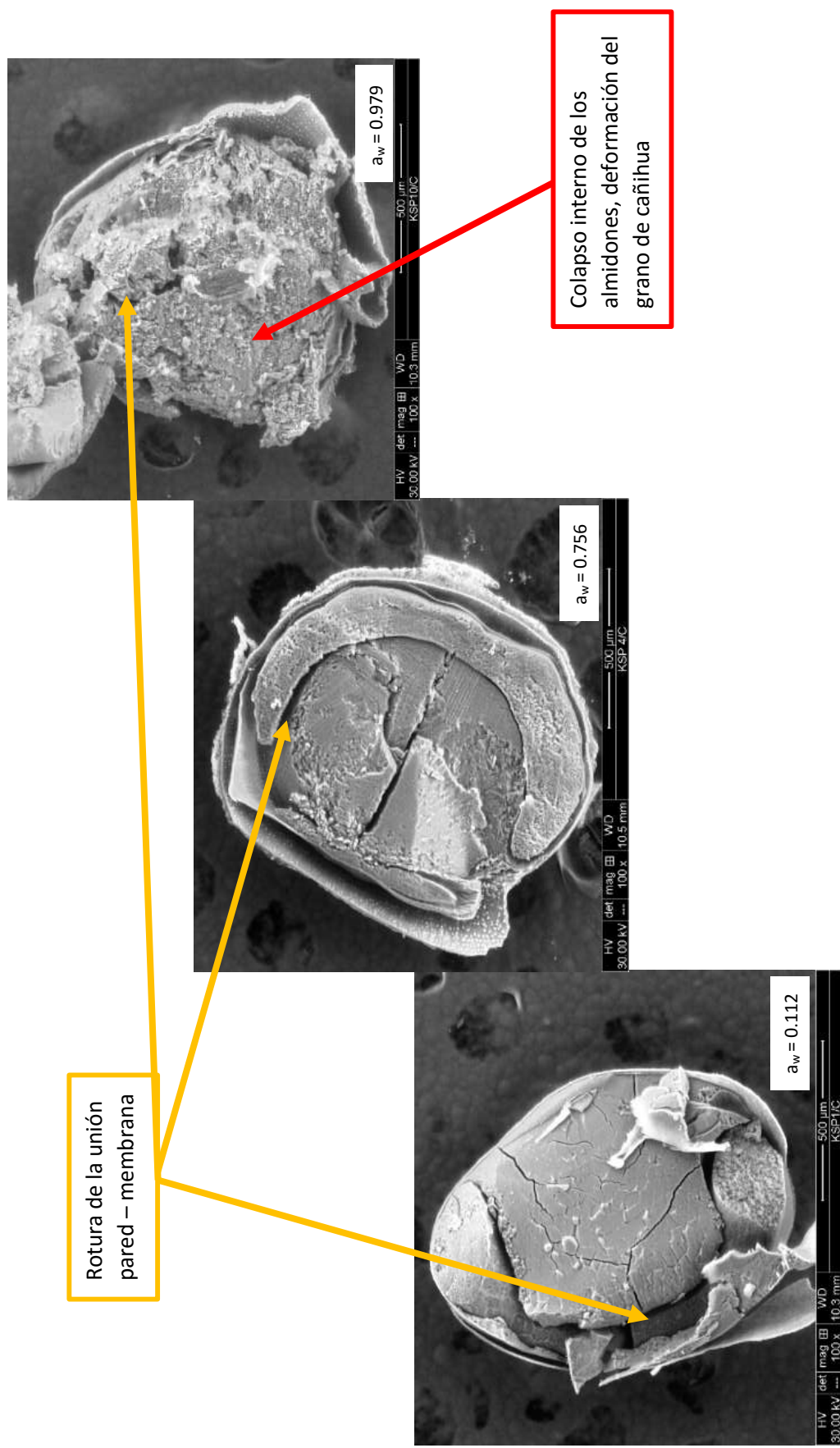


Figura 17. Corte longitudinal cañihua variedad Cupi sin perigonio a tres niveles de a_w .

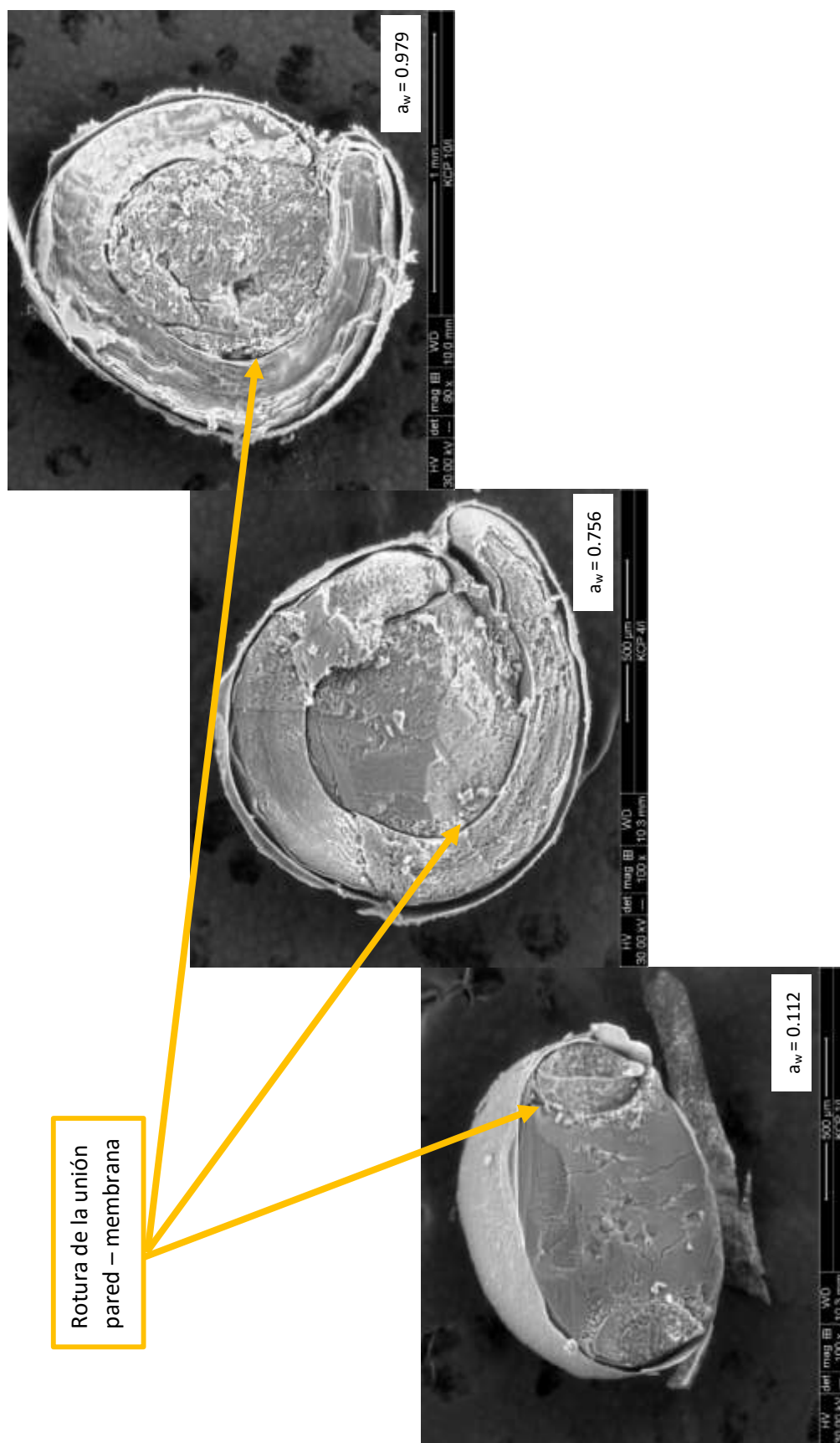


Figura 18. Corte longitudinal cañihua variedad Illpa con perigonio a tres niveles de a_w .

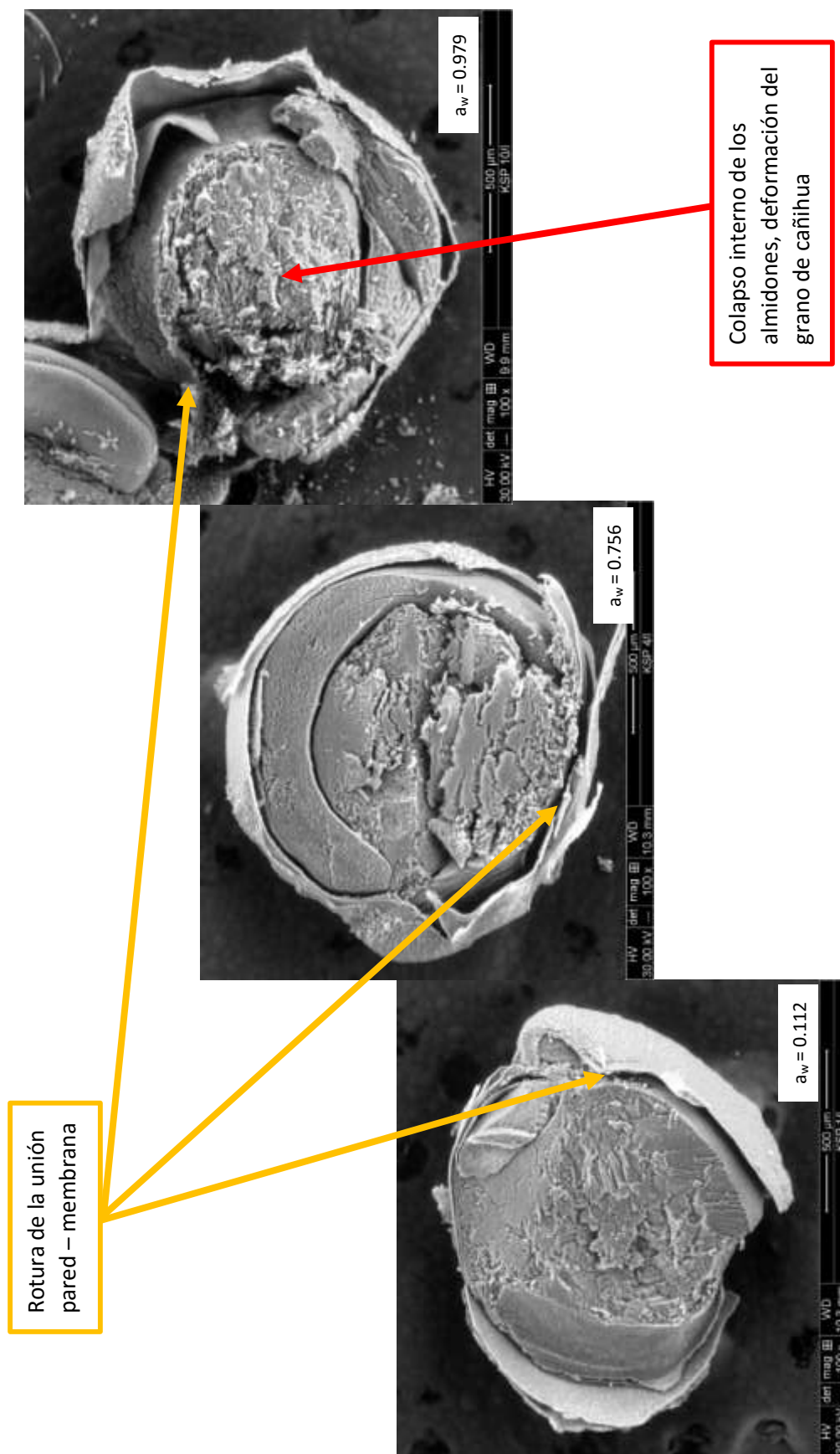


Figura 19. Corte longitudinal cañihua variedad Illpa sin perigonio a tres niveles de a_w .

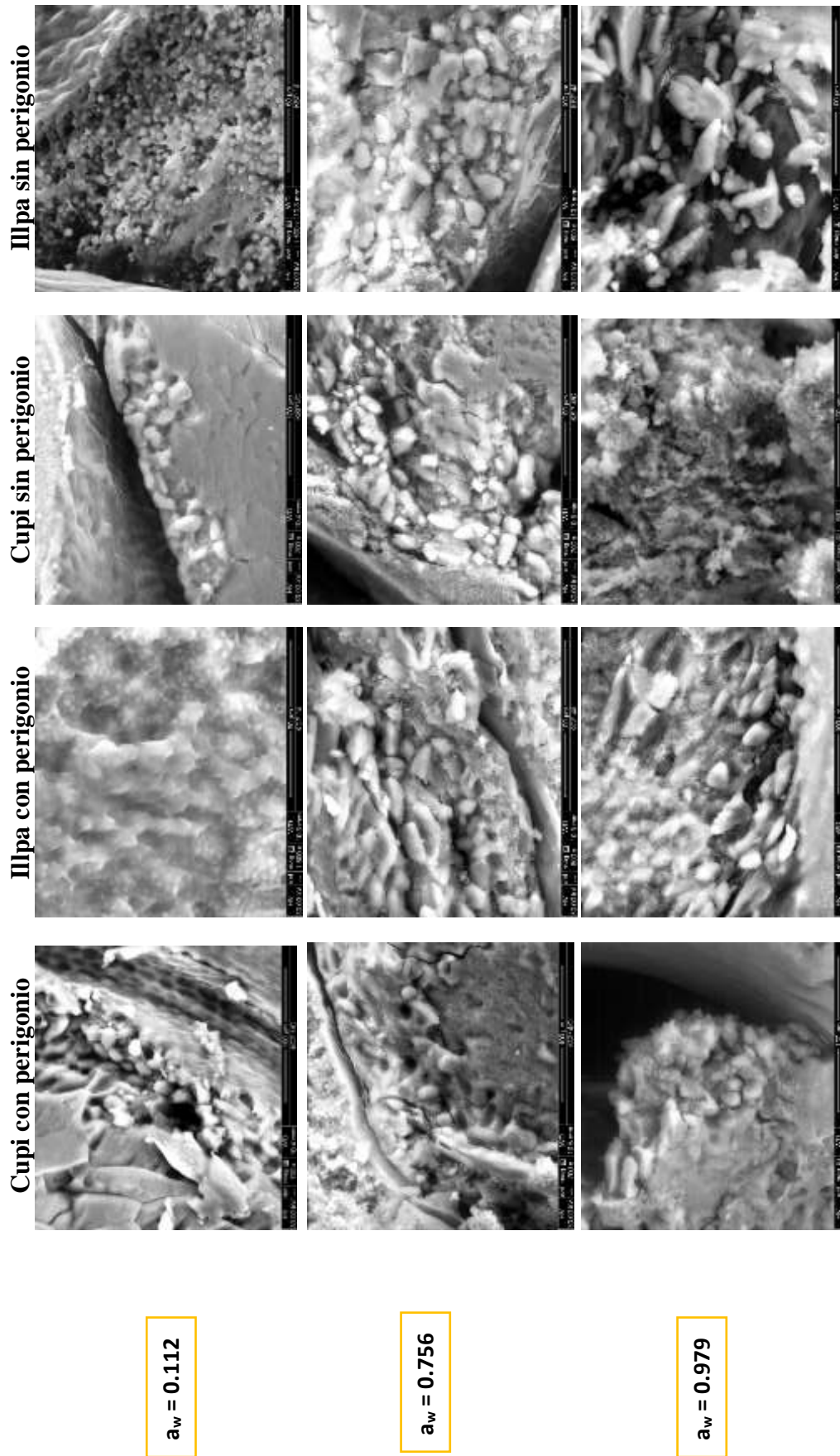


Figura 20. Micrografías electrónicas de barrido SEM de granos de cañihua Cupi e Illpa con y sin perigonio después de la exposición a tres niveles de a_w a T° ambiente en un tiempo de 30 días. Aumentos de 800x.

Una consideración de los fenómenos de sorción de agua y su relación con la microestructura es esencial para comprender su papel en la deshidratación y en productos secos (Aguilera y Stanley, 1999), en la figura 20 se muestra el efecto de la a_w sobre los almidones en donde se observa el cambio dramático en la estructura a medida que aumenta la a_w (0.979) los almidones sufren un colapso, pegajosidad de las partículas de almidón (Aguilera y Stanley, 1999).

La capacidad de los almidones y el sistema empaquetado de granos de cañihua revelan su capacidad para reaccionar a diferentes actividades de agua lo que muestra la importancia del agua como elemento determinante de las propiedades de procesamiento asociadas como son las propiedades mecánicas, térmicas ópticas, dieléctricas y otras que permiten poder trazarlas a través de sensores o conocer su comportamiento de conservación y procesamiento específico como el de tostado, que se realiza tradicionalmente.

4.3 Análisis de las transiciones de fase de granos de cañihua mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En las figuras 21, 22, 23 y 24 en la tabla 5, se presenta el termograma DSC y datos arrojados de granos de cañihua con y sin perigonio, donde se presenta la transición térmica de gelatinización, comenzando por un suave pico endotérmico sobre la línea base del termograma. El proceso aquí representado por una T_o (temperatura inicial), T_p (temperatura de pico) que es la temperatura donde se registran los valores más altos de absorción de calor para los granos de cañihua con y sin perigonio y (T_e) temperatura de finalización que se representa a medida que el proceso finaliza, el sistema regresa a un estado en el cual no hay cambios en la fase ni en la composición de la muestra.

La energía necesaria para completar el proceso se conoce como entalpía de gelatinización, que se calcula como el área bajo la curva del pico de gelatinización, (ΔH_p) donde además se analizan los cambios estructurales y químicos que influirán en la calidad de los productos que se derivan de esta materia prima (Biliaderis, 1992).

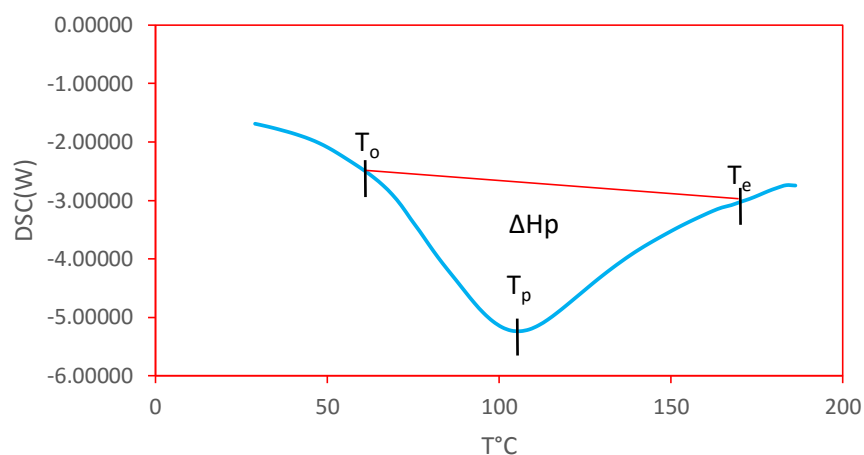


Figura 21. Termograma de grano de cañihua Cupi con perigonio a una $a_w=0.756$

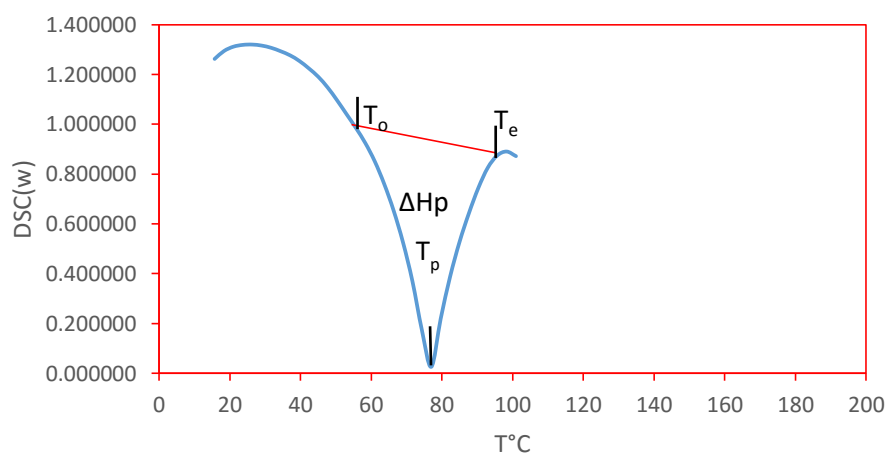


Figura 22. Termograma de grano de cañihua Illpa con perigonio a una $a_w=0.756$

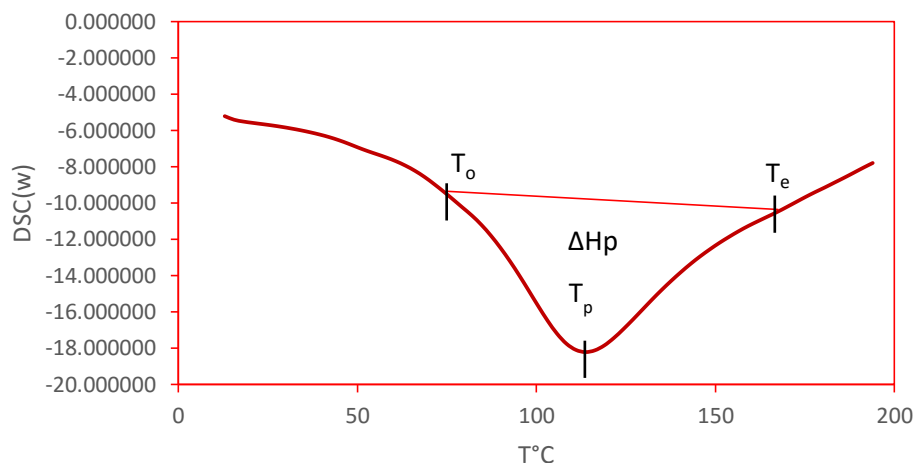


Figura 23. Termograma de grano de cañihua Cupi sin perigonio a una $a_w=0.756$

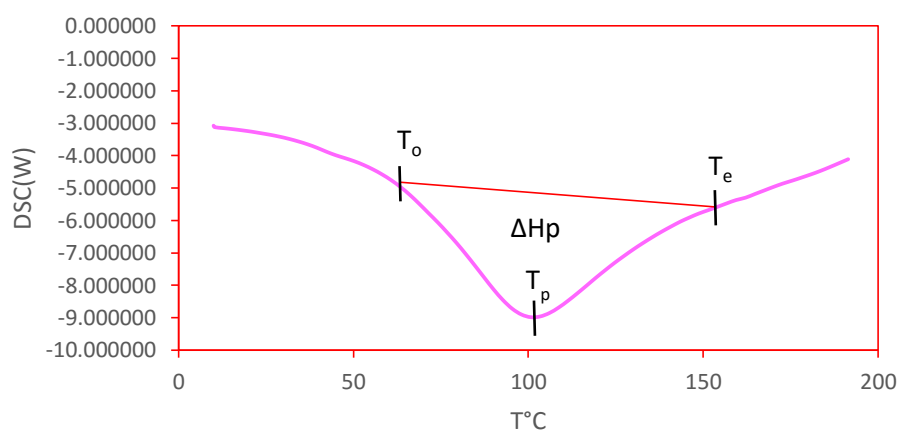


Figura 24. Termograma de grano de cañihua Illpa sin perigonio a una $a_w=0.756$

Tabla 5. Valores obtenidos del (DSC) para granos de cañihua Cupi e Illpa con y sin perigonio.

	a_w	Hbs	C_p (kJ/Kg °C)	ΔH (J/g)	T_o	T_p	T_e
KCP-C	0.756	16.43	1.50	40.29	66	103	136
KSP-C	0.756	15.29	1.41	94.05	82	119	165
KCP-I	0.756	16.67	0.54	72.74	58	80	101
KSP-I	0.756	16	1.83	62.97	66	109	154

La temperatura inicial de las dos variedades de cañihua Cupi e Illpa con y sin perigonio oscila entre 58 a 66 °C, por otra parte (Romero, C; Tirado, A; Dávalos, 2015) indica que el T_0 es comparable al estudio de la Quinua, Kiwicha y Cañihua siendo (46.5; 65.0 y 57.3) respectivamente. Además los C_p encontrados en esta investigación se encuentran entre 0.54 a 1.83 (kJ/Kg) (Romero, C; Tirado, A; Dávalos, 2015) encontró un C_p aproximado a 1.8 (J/g °C) para la quinua entre una temperatura de 50 y 60°C, valores de ΔH_p de 288 (J/g) para la quinua 6.8 (J/g) para la kiwicha y 3.3 (J/g) para la cañihua.

En la figura 25, se puede observar el C_p para las dos variedades de cañihua Cupi e Illpa con y sin perigonio, demostrándose que cada C_p es diferente.

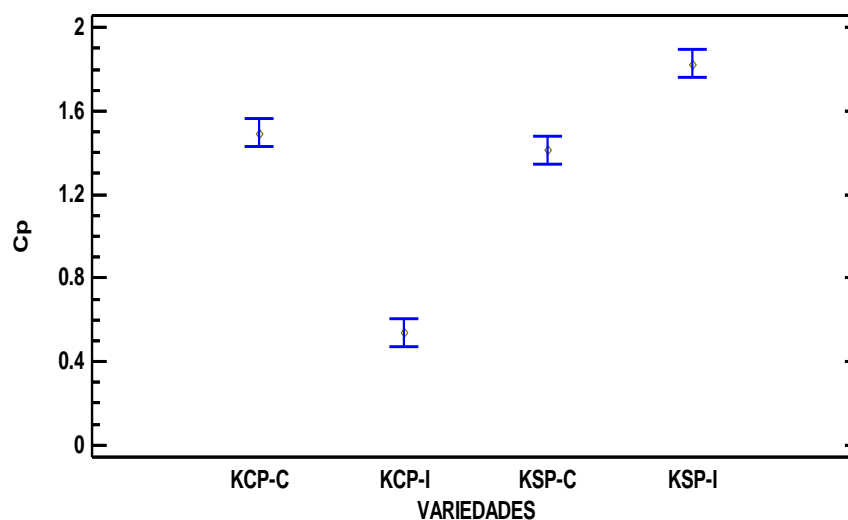


Figura 25. Calor Específico (C_p) para dos variedades de cañihua Cupi e Illpa con y sin perigonio.

El C_p es la cantidad de energía en forma de calor, que gana o pierde un sistema por unidad de masa, para que se produzca en él un cambio de temperatura de un grado, así se indica que cuanto mayor sea el calor específico que en este caso sería para la variedad KSP-I (1.83 kJ/Kg °C) seguida por la variedad KCP-C (1.50 kJ/Kg °C) mayor cantidad de calor podrá absorber esa sustancia sin calentarse significativamente, es debido a esto que para el proceso transformación (tostado) la variedad Illpa con Perigonio KCP – I

(0.54 kJ/Kg °C) es la adecuada. Además en la tabla 3 se muestran los resultados del contenido de grasa del perigonio en donde la variedad KCP – I muestra un contenido de grasa del 3.892%, (Tavman y Tavman, 1999) indican que la conductividad térmica disminuye con el contenido de grasas y proteínas y aumenta con el contenido de humedad.

En la Figura 26, se muestra el resumen de las cuatro variedades de cañihua Cupi e Illpa con y sin perigonio.

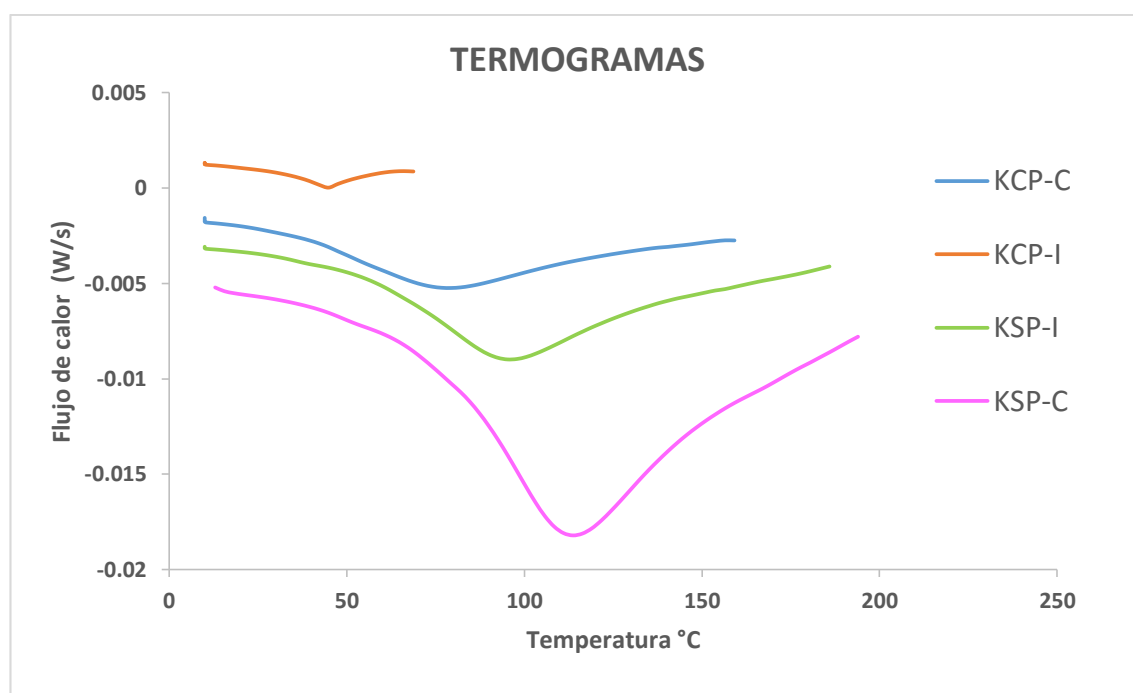


Figura 26. Termogramas de las cuatro variedades de cañihua Cupi e Illpa con y sin perigonio.

Como se observa en la figura 26 los termogramas de las dos variedades de granos de cañihua sin perigonio presentan una mayor entalpia de gelatinización en comparación con las cañihua que si presentan perigonio este efecto se debe a la composición del perigonio y su capacidad de impermeabilizar los granos efecto que también se ha observado en las isotermas de sorción y en la microestructura interna como menciona (Castro-Giráldez *et al.*, 2012) en el estudio desarrollado en granos de amaranto.

V. CONCLUSIONES

A partir de los datos obtenidos es posible concluir que:

- El modelo de GAB representa mejor los valores experimentales de las isotermas de sorción de ambas variedades, también se observó que la variedad Cupi con perigonio y sin perigonio presentan mayor absorción de agua.
- En el análisis microestructural SEM cuando la cañihua en ambas variedades ganan o pierden agua las células sufren una separación pared – membrana, y a altos niveles de contenido de agua y sin la presencia de perigonio los amiloplastos (almidones) sufren un drástico colapso en su estructura interna.
- La variedad Illpa con perigonio presento el más bajo valor de C_p siendo 0.54 KJ/Kg °C y una entalpia de 72.74 (J/g). La menor capacidad calorífica permite optimizar los flujos de calor en operaciones de calentamiento y transiciones de fase como el tostado donde se busca eliminar la mayor cantidad de agua y generar nuevas estructuras como en el caso de productos expandidos o extruidos.

VI. RECOMENDACIONES

- Investigaciones con la metodología SAFES (termodinámica, transiciones de fases, propiedades físicas de los alimentos, microbiología, reacciones químicas y bioquímicas, transporte y deformación (fenómenos de relajación), calidad y seguridad en los alimentos, alimentos coloidales y estructura celular).

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-Muhtaseb, A.H; McMinn, W. A. M; Magee, T. R. A. (2002), Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. *Institution of Chemical Engineers*. Trans IChemE, Vol 80, Part C.
- Al-Muhtaseb, A.H., McMinn, W.A.M. y Magee, T.R.A., (2004). Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics, *Journal of Food Engineering*, 62, (2), 135-142.
- Abderrahim, F., Huanatico, E., Repo-carrasco-valencia, R., Arribas, S. M., & Gonzalez, M. C. (2012). Effect of germination on total phenolic compounds , total antioxidant capacity , Maillard reaction products and oxidative stress markers in canihua (*Chenopodium pallidicaule*). *Journal of Cereal Science*, 56(2), 410–417.
- Aguilera, J. M., & Stanley, D. W. (1999). *Microstructural Principles of Food Processing and Engineering* , *Second Edition*. Aspen Publishers, Inc. Gaithersburg, Maryland.
- Ahamed, N. T., Singhal, R. S., Kulkarni, P. R., & Pal, M. (1998). A lesser-known grain , *Chenopodium quinoa* : *Review of the chemical composition of its edible parts*.
- Arslan, N. y Togrul, H., (2005), Moisture sorption isotherms for crushed chillies, *Biosystems Engineering*, 90, (1), 47-61.
- Aviara, N.A. y Ajibola, O.O., (2002), Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava, *Journal of Food Engineering*, 55, (2), 107-113.
- Barbosa, (1997). *Manual de Laboratorio de Ingeniería en Alimentos*. Editorial Acriba, S.A. Zaragoza, España. p. 71-88

- Berlin, E., (1981), Hydration of milk proteins, *Water Activity: Influence on Food Quality*, Rockland, L. B. and Stewart, G. F. (ed) (Academic Press, New York, USA), pp 467–488.
- Biliaderis, C.G., (1992), Structures and phase transitions of starch in food system, *Food Technology*, 46, 98-109,145.
- Blahovec, J., & Yanniotis, S. (2009). Modified classification of sorption isotherms. *Journal of Food Engineering*, 91(1), 72 - 77.
- Brennan, J. G. (2008). Manual del Procesado de los alimentos. Edit. ACRIBIA. España.
- Boquet, R., Chirife, J., & Iglesias, H. A. (1978). Equations for fitting water sorption isotherms of foods. II. Evaluation of various two - parameter models. *International Journal of Food Science & Technology*, 13, 319 - 327.
- Brunauer, S., Emmet, P.H. y Teller, E., (1938), Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60, (2), 309- 319.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E. y Teller, E., (1940), On a theory of the Van der Waals adsorption of gases, *Journal of the American Chemical Society*, 62, (7), 1723-1732.
- Castro-Giráldez, M; Fito, P. J; Prieto, J. M; Andrés, A; Fito, P. (2012). Study of the puffing process of amaranth seeds by dielectric spectroscopy. *Journal of Food Engineering*, 110(2), 298–304.
- Chenoll, M. C. (2008). Relaciones agua-solutos- matriz insoluble en algunos sistemas alimentarios. *Universidad Politécnica de Valencia*.

- Fito, P. (2009). “ La complejidad y la funcionalidad en los alimentos con estructura celular : Una nueva metodología en la Ingeniería de Alimentos .” *Instituto de Ingeniería de Alimentos Para El Desarrollo Universidad Politécnica de Valencia*.
- Fito, P. Chiralt. A. (2003). Food Science and Technology International Food Matrix Engineering : The Use of the. *Food Science and Technology International* 9: 151.
- Guggenheim, E. A. (1966). Applications of statistical mechanics. Oxford: Clarendon Press.
- Gunaratne, A. y Hoover, R., (2002), Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches, *Carbohydrate Polymers*, 49, (4), 425-437.
- Gutierrez, H.; De la Vara, R. (2007). Análisis y diseño de experimentos, 2da edición, edit. Mc Graw Hill, Mexico.
- Gregg, S. J. and Sing, K. S. W., (1967). *Adsorption Surface Area and Porosity* (Academic Press, New York, USA).
- Halsey, G. (1948). Physical adsorption on non-uniform surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 16(10), 931 - 937.
- Henderson, S. M. (1952). A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural engineering*, 33, 29 - 32.
- Ibraz, A; Barboza-Canovas. G. (2005). Operaciones Unitarias en la Industria Alimentaria, Ediciones Mundi-Presa, Pp. 339 – 347.
- Iguedjal, T., Louka, N., & Allaf, K. (2008). Sorption isotherms of potato slices dried and

texturized by controlled sudden decompression, 85, 180–190.

Kong, X; Bao, J; Corke, H. (2009). Physical properties of Amaranthus starch. *Food Chemistry*, 113(2), 371–376. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.06.028>

Lara A.; Vega G.; Sanders M.; Martínez A. 2009. Estudio de secado industrial de la quinua (*Chenopodium quinoa willd*) cultivada en Chile departamento de ingeniería de los alimentos, la Serena Chile.

Le Corre, D; Bras, J; Dufresne, A. (2010). Starch Nanoparticles : A Review. *Biomacromolecules*, 1139–1153.

Leonel, M. (2007). Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. *Cienc. Tecnol. Aliment. Campinas*, 27(3), 579–588.

Lewis. (1993). Propiedades físicas de los alimentos y de los sistemas de procesado. Editorial ACRIBIA S.A. Zaragoza.

Mamani, V. (2010). Manejo y mejoramiento de kañiwa. *Instituto Nacional de Innovación Agraria INIA - Puno*.

Mathlouthi, M., & Rogé, B. (2003). Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. *Food Chemistry*, 82(1), 61 - 71.

McMinn, W.A.M., Al-Muhtaseb, A.H. y Magee, T.R.A., (2005), Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials, *Food Research International*, 38, (5), 505-510.

Minim, L. A., J. S. R. Coimbra, V. P. Minim, and J. Telis-Romero. 2002. Influence of temperature and water and fat contents on the thermophysical properties of milk. *J. Chem. Eng. Data* 47:1488–1491.

- Miranda, M., Vega-Gálvez, A., Sanders, M., López, J., Lemus-Mondaca, R., Martínez, E., & Di Scala, K. (2012). Modelling the Water Sorption Isotherms of Quinoa Seeds (*Chenopodium quinoa* Willd.) and Determination of Sorption Heats. *Food and Bioprocess Technology*, 5(5), 1686–1693.
- Moreira, M., Chenlo, F., Vazquez, M. J., & Camean, P. (2005). Sorption isotherms of turnip top leaves and ítems in the temperature range from 298 to 328 K. *Journal of Food Engineering*, 71(2), 193–199.
- Nicolis G, Prigogine I. (1977). *Self Organisation in Non-Equilibrium Systems* (New York: Wiley)
- Oswin, C. R. (1946). The kinetics of package life. III. The isotherm. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 65(12), 419 - 421.
- Palipane, K.B., Driscoll, R.H., and Sizednicki, G. (1992). Density, porosity, and composition of macadamia in shell nuts. *Food Australia*, 44(6): 276–280.
- Peralta, D. (2014). Condiciones de almacenamiento de dos variedades de granos de Kiwicha (*Amaranthus caudatus*) a través de modelos matemáticos de isothermas de adsorción. *Universidad Nacional José María Arguedas*.
- Perdomo, J., Cova, A., Sandoval, A. J., Laredo, E., & Müller, A. J. (2009). Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 76, 305–313.
- Pereira, C. G., J. V. Resende, T. M. O. Giarola, S. M. Pinto, and L. R. Abreu. (2013). Thermal conductivity of milk with different levels of moisture and fat: experimental measures and prediction models. *Sem. Ciênc. Agrárias* 34:1153–1166.

- Pumacahua, A. (2014). Extração e caracterização de amido de quinoa , cañihua e Mirabilis jalapa. *Universidades Estadual Paulista. São José Do Rio Preto.*
- Ramírez, M. (2012). Determinación de Isotermas de sorción en harina de Maiz a tres temperaturas y su ajuste a modelos matemáticos. *Instituto Politecnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biologicas. México.*
- Ramírez, S. (2016). Amido e farinha de cañihua (*Chenopodium pallidicaule*): extração, caracterização e desenvolvimento de filmes biodegradáveis.
- Rámirez, S. (2016). Amido e farinha de cañihua (*Chenopodium pallidicaule*): Extração, caracterização e desenvolvimento de filmes biodegradáveis. *Universidade de São Paulo. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. Pirassununga.*
- Rao, M. A; Rizvi, S. S. (2005). *Engineering Properties of Foods*, Third Edition, Taylor
- Repo-Carrasco-Valencia, R., de La Cruz, A. A., Alvarez, J. C. I., & Kallio, H. (2009). Chemical and functional characterization of kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) grain, extrudate and bran. *Plant Foods for Human Nutrition*, 64(2), 94–101.
- Repo-Carrasco, R., Espinoza, C., & Jacobsen, S. E. (2003). Nutritional value and use of the andean crops quinoa (*Chenopodium quinoa*) and kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*). *Food Reviews International*, 19(1–2), 179–189. <https://doi.org/10.1081/FRI-120018884>
- Reddy, Ch. S., and A. K. Datta. 1994. Thermophysical properties of concentrated reconstituted milk during processing. *J. Food Eng.*21:31–40.
- Repo-Carrasco, R., Espinoza, C., & Jacobsen, S. E. (2003). Nutritional value and use of the andean crops quinoa (*Chenopodium quinoa*) and kañiwa (*Chenopodium*

pallidicaule). *Food Reviews International*, 19(1–2), 179–189.

- Romero, C; Tirado, A; Dávalos, J. (2015). Determinación experimental mediante DSC de las estabilidades térmicas y las capacidades caloríficas : quinua , kiwicha y cañihua. *Universidad Nacional Federico Villareal. Lima - Perú. Instituto de Química - Física “Rocasolano” CSIC MADrid - España.*, 47–52.
- Samapundo, S., Devlieghere, F., De Meulenaer, B., Atukwase, A., Lamboni, X., & Debevere, J. M. (2007). Sorption Isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. *Journal of Food Engineering*, 79, 168–175.
- Sáez, A. (2013). Técnicas de Análisis Térmico y sus Aplicaciones. Libro electrónico ISBN: 978-84-16048-28-1.
- Sandoval, A; Rodriguez, E; Fernandez, A. (2005). Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización de las modificaciones del almidón, 72, 45–53.
- Shafiur, R. (2003). Manual de Conservación de los Alimentos. Editorial ACRIBIA – España.
- Singh, R. R. B; Rao, K. H; Anjaneyulu, A. S. R; Patil, G. R. (2006). Water desorption characteristics of raw goat meat: Effect of temperature. *Journal of Food Engineering*, 75, 228–236. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.04.013>
- Steffolani, M. E; León, A. E; Pérez, G. T. (2013). Study of the physicochemical and functional characterization of quinoa and kañiwa starches. *Starch/Staerke*, 65(11–12), 976–983. <https://doi.org/10.1002/star.201200286>.
- Spiess, W.E.L. and Wolf, W. (1987). Critical evaluation of methods to determine moisture sorption isotherms, In: *Water Activity: Theory and Applications to Food*,

- Rockland, L.B. and Beuchat, L.R. (eds.). Marcel Dekker, New York, pp. 215–233.
- Sriroth, K., Santisopasri, V., Petchalanuwat, C., Kurotjanawong, K., Piyachomkwan, K. y Oates, C.G., (1999), Cassava starch granule structurefunction properties: influence of time and conditions at harvest on four cultivars of cassava starch, *Carbohydrate Polymers*, 38, (2), 161-170
- Tavman, I. H; Tavman, S. (1999). Measurement of thermal conductivity of dairy products. *J Food Eng* 41:109–114.
- Tolaba, M. P.; Peltzer, M.; Enriquez, N.; Pollio, M. L. (2004). Grain Sorption Equilibrium of Quinoa Grains. *Journal of Food Engineering*, V. 61, N. 3: 365-371
- Toledo, Romeo, (1991). *Fundamentals of Food Process Engineering*, Second edition, Chapman & Hall, New York, 132-139.
- Tunç, S., & Duman, O. (2007). Thermodynamic properties and moisture adsorption isotherms of cottonseed protein isolate and different forms of cottonseed samples. *Journal of Food Engineering*, 81, 133–143.
- Valentas, K. J., Rotstein, E. and Singh, P. R., (1997), *Handbook of Food Engineering Practice* (CRC Press, New York, USA).
- Van den Berg, C. (1985). Development of B.E.T.-Like Models for Sorption of Water on Foods, Theory and Relevance. *Properties of Water in Foods*, 119–131.
- Van den Berg, C. and Bruin, S., (1981). Water activity and its estimation in food systems, *Water Activity: Influences on Food Quality*, Rockland, L.B. & Stewart, G. F. (ed) (Academic Press, New York, USA), pp147–177.

Vega-Gálvez, A; López, J; Ah-Hen, K; Torres, M; Lemus-Moncada, R. (2014).

Thermodynamic Properties , Sorption Isotherms and Glass Transition Temperature of Cape Gooseberry (*Physalis peruviana* L.). *Food Technol. Biotechnol.*, 52(1), 83–92.

Zegarra, G. M. (2014). Propiedades térmicas de los alimentos – balance de masay otras variables en la industria fruticola – factores que influyen en la evaluacion sensorial de los alimentos. Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.

ANEXOS

ANEXO 1: Isotermas de sorción de agua

La determinación de las isotermas de sorción de agua se siguió el método propuesto por Spiess, W.E.L. Y Lobo, W, 1987 y Palipane y Driscoll, 1992) que consiste en colocar una muestra por triplicado en el interior de un frasco herméticamente cerrado junto con una disolución saturada de una sal con a_w conocida. En este caso, se colocó en el recipiente cinco gramos de cañihua y otro recipiente con timol como agente fúngico tal y como se muestra en la Figura 26. En el espacio libre que queda por encima de la dilución se origina un ambiente cuya humedad relativa en el equilibrio, a una temperatura dada será la actividad de agua de la sal a esa temperatura. Las muestras de cañihua irán ganando o perdiendo agua hasta llegar al equilibrio cuando la diferencia de peso entre dos pesadas consecutivas es menor de 1mg/g. Para verificar la condición de equilibrio muestra – ambiente se controló semanalmente el peso de las muestras con una balanza analítica de precisión. Las sales utilizadas, así como su actividad de agua y dilución se presentan en la tabla 6.



Figura 27. Recipiente hermético conteniendo granos de cañihua, sal saturada y timol.

Tabla 6. Preparación de soluciones de sales

SAL	a_w	Sal (g)	Agua (mL)
Cloruro de litio (LiCl)	0.112	15	8.5
Acetato de potasio (CH ₃ COOK)	0.234	20	6.5
Cloruro de magnesio (MgCl ₂)	0.333	20	2.5
Carbonato de potasio (K ₂ CO ₃)	0.693	20	7
Nitrato de Magnesio (Mg(NO ₃) ₂)	0.741	20	6
Nitrato de sodio (NaNO ₃)	0.756	20	6
Cloruro de sodio (NaCl)	0.817	20	8
Cloruro de potasio (KCl)	0.859	20	8
Cloruro de bario (BaCl ₂)	0.910	25	7
Sulfato de potasio K ₂ SO ₄	0.979	20	9

Fuente: Spiess y Wolf, (1987).

Tabla 7. Modelos de isotermas empleados al establecer los datos de humedad de equilibrio de dos variedades de granos de cañihua con y sin perigonio.

AÑO	MODELO	ECUACIÓN	PARÁMETROS
1985	GAB	$X = \frac{X_{wo} C k A_w}{(1 - k A_w)(1 - k A_w + C k A_w)}$	X_{wo} = humedad de monocapa $C = C_0 \exp\left(\frac{H_m - H_n}{RT}\right)$ $k = k_0 \exp\left(\frac{\lambda - H_n}{RT}\right)$
1948	HALSEY	$m = \left[-\frac{A}{\ln a_w}\right]^{1/B}$	m = contenido de humedad a_w = actividad de agua A y B = parametros característicos del producto
1946	OSWIN	$X = A \left(\frac{a_w}{1 - a_w}\right)^B$	A, B = constantes
1952	HENDERSON	$X = \left(-\frac{\ln(1 - a_w)}{n}\right)^{1/C}$	n y C = constantes

Fuente: Elaboración propia

ANEXO 2: Microscopia electrónica de barrido - SEM

Las observaciones microestructurales se realizaron en tres puntos de actividad de agua ($a_w=0.112$; $a_w=0.756$ y $a_w=0.979$). Cada muestra fue fracturada longitudinalmente con un bisturí y montada sobre la cinta de doble contacto y porta muestras de acero inoxidable.



Figura 28. Materiales de microscopia.



Figura 29. Microscopio Electrónico de Barrido SEM

ANEXO 3: Calorimetría diferencial de barrido DSC

Las propiedades térmicas fueron obtenidas usando un Calorímetro Start System, se puso una muestra de 2mg la cual se colocó directamente en el porta muestras de aluminio junto con 6 μ l de agua y se cerró herméticamente. Un porta muestras vacío se usó como referencia. Las muestras se mantuvieron a temperatura ambiente por dos horas antes de los análisis. Se realizaron ciclos de calentamiento y enfriamiento de 25 a 200 °C por 16 minutos.

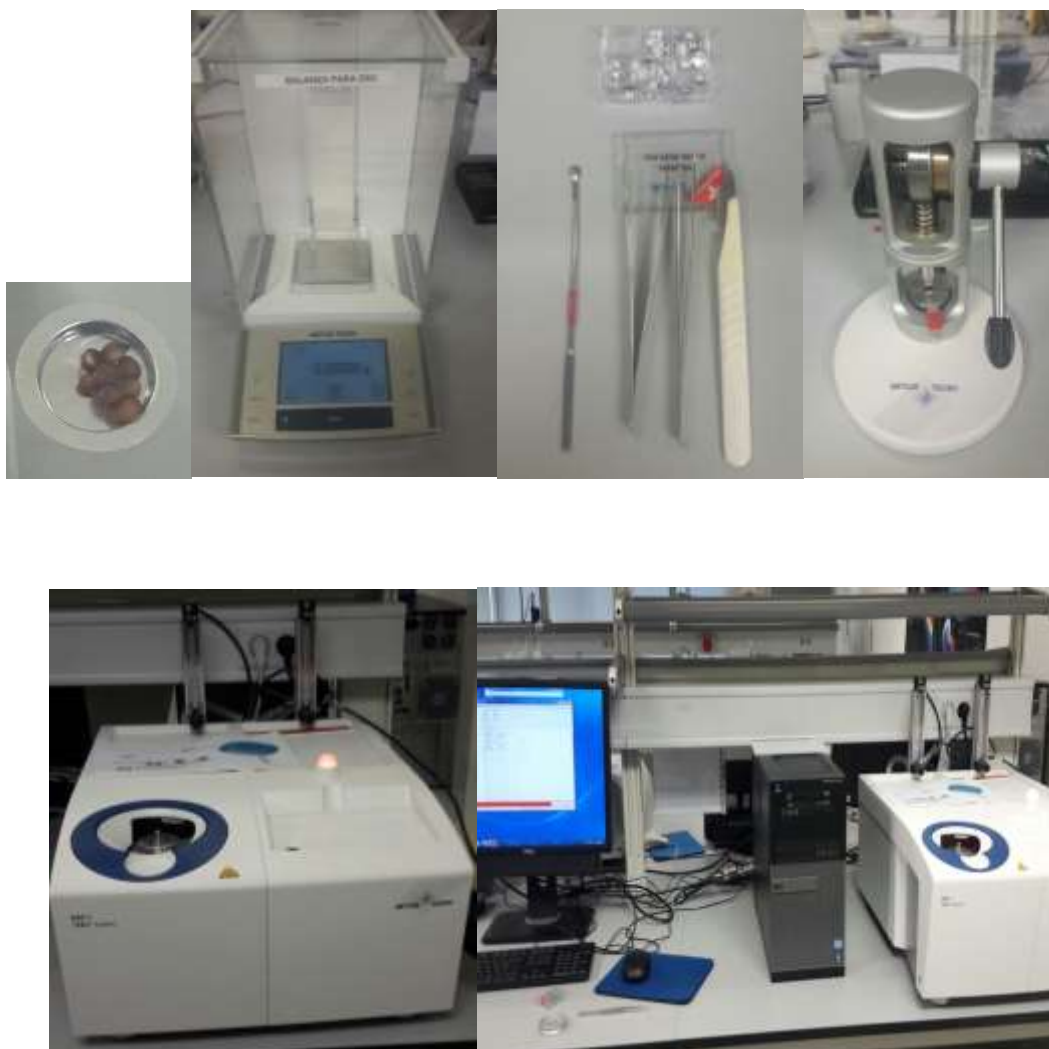


Figura 30. Calorímetro Diferencia de Barrido DSC.