

Determinación experimental mediante DSC de las estabilidades térmicas y las capacidades caloríficas: quinua, kiwicha y cañihua

Experimental determination using DSC of the thermal stabilities and the calorific capacities: quinua, kiwicha and cañihua

Recibido: enero 13 de 2015 | Revisado: febrero 18 de 2015 | Aceptado: marzo 24 de 2015

VIOLETA ROMERO CARRIÓN¹
ARMINDA TIRADO RENGIFO²
JUAN DÁVALOS PRADO²

ABSTRACT

The target was determined by differential scanning calorimetry (“Differential Scanning Calorimetry”, DSC) and specific heat parameters of the thermo decomposition and full gelatinization of quinoa (*Chenopodium quinoa*, amaranth (*Amaranthus caudatus*) and cañihua (*Chenopodium pallidicaule*). For the determination of specific heat, aluminum capsules are used and taking reference sapphire ce observed peaks in the thermogram, between 50 and 60 °C and specific heats approximate to 1.8 J / g °C they being of slightly more pronounced quinoa. Regarding the decomposition products, intense endothermic peaks were observed with maximum temperature T_m between 203 and 217 oC, which would be related to the complete degradation of the samples studied. For gelatinization process stainless steel capsules are used with maximum volume of 30 .mu.l and lids coated with gold, being the enthalpy of gelatinization ΔH_{gel} 288 (J / g) for quinoa 6.8 (J / g) for kiwicha and 3.3 for cañihua; the values found for quinoa and amaranth both are comparable to those reported by JY Qian and M. Kuhn. This research was sponsored by the CONCYTEC, UNFV and CSIC of Spain, whom we thank.

Keywords: DSC, thermophysical parameters, quinoa, amaranth, cañihua.

RESUMEN

El objetivo fue determinar mediante Calorimetría diferencial de barrido (“*Differential Scanning Calorimetry*”, DSC) el calor específico y los parámetros termofísicos de la descomposición completa y la gelatinización, de la quinua (*Chenopodium quinoa*, kiwicha (*Amaranthus caudatus*) y la cañihua (*Chenopodium pallidicaule*). Para la determinación del calor específico se usaron cápsulas de aluminio y tomando de referencia el c.e del zafiro, observándose 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 pronunciado. 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 usaron cápsulas de acero inoxidable con volumen máximo de 30 μ L y tapas recubiertas de oro, encontrándose 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; los valores encontrados tanto para la quinua como la kiwicha son comparables a los reportados por J.Y. Qian y M. Kuhn. Esta investigación fue auspiciada por el CONCYTEC, la UNFV y el CSIC de España, a quienes agradecemos.

Palabras clave: DSC, parámetros termofísicos, quinua, kiwicha, cañihua.

1 Universidad Nacional
Federico Villarreal. Lima - Perú
2 Instituto de Química-Física
“Rocasolano” CSIC. Madrid – España.

Introducción

Según, Suriñach (1992), como regla general, puede decirse que todas las transformaciones o reacciones donde se produce un cambio de energía, pueden medirse por Calorimetría Diferencial de Barrido (en inglés: *Differential Scanning Calorimetry* o DSC). Entre las diversas utilidades de la técnica de DSC podemos destacar, medidas de capacidad calorífica, determinación de temperaturas características de transformación o de transición.

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).

Utilizar métodos térmicos para estudiar la muestra evita preparaciones laboriosas, como el agregado de soluciones, no hay cambio de la historia térmica y molecular de la muestra, brinda información sobre el comportamiento de dicha muestra que puede extrapolarse al proceso industrial, ya que presentaría la misma caracterización. Asimismo, ofrece la posibilidad de trabajar con muestras de unos pocos miligramos y tiempos de análisis de pocas horas (Mettler-Toledo, 2013)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) mide las entalpías asociadas con las transiciones y las reacciones, así como las temperaturas a las que se producen estos procesos; siendo la entalpía, la cantidad de calor a presión constante que transfiere una sustancia (Sears, 2009).

Este método sirve para identificar y caracterizar los distintos materiales, si bien es cierto que inicialmente el DSC, fue aplicado fundamentalmente en la industria de los cerámicos, plásticos, la petroquímica y los productos farmacéuticos, posteriormente la precisión de estos equipos y la información computarizada

que brinda, han ampliado su aplicación a la industria alimentaria, siendo dos los campos en los que se realizan investigaciones en la industria alimentaria, grasas y almidones (Sandoval, 2005).

Es importante mencionar que la gelatinización es un proceso asociado con el calentamiento en agua del almidón (polímero de glucosas con arreglo semicristalino incluido dentro de gránulos) de los cereales y está relacionado con la pérdida de su ordenamiento molecular [W.A. Atwell *et al.* Cereal Foods World 1988, 33, 306–311]. El paso del ordenamiento semi-cristalino del almidón (no digerible), a una forma eventualmente amorfa (digerible) va acompañada de cambios estructurales (varios irreversibles) como: absorción de agua, hinchazón del grano, fusión de la parte cristalina, pérdida de la birrefringencia, aumento en la viscosidad y la solubilidad del gránulo, entre otros cambios.

En este contexto, es conveniente resaltar el aporte de productos y derivados alimenticios que nuestro país y la zona andina han legado a la humanidad, como es el caso de la papa, olluco, oca, maca, yacón, quinua, kiwicha, cañihua, lúcuma, entre otros. Si bien es cierto que existen investigaciones sobre estos productos, en cuanto a sus propiedades alimenticias y es reconocido el alto valor nutricional que estos poseen, es necesario incidir en un estudio más específico, basado en procesos científicos y tecnología actualizada, que permita caracterizar a estos alimentos según sus estabilidades térmicas, en este contexto nos proponemos determinar, experimentalmente mediante Calorimetría diferencial de barrido (“*Differential Scanning Calorimetry*”, DSC) las estabilidades térmicas y calor específico de la quinua (*Chenopodium quinoa*), kiwicha (*Amaranthus caudatus*) y la cañihua (*Chenopodium pallidicaule*).

Método

Muestras:

(Pseudo-)Cereales estudiados

1/ Quinoa (*Chenopodium quinoa*), variedad Rosada de Huancayo.

2/ Kiwicha (*Amaranthus caudatus*), variedad Centenario

3/ Cañihua (*Chenopodium pallidicaule*), variedad Cupi.

Material de laboratorio:

- Cápsulas DSC de aluminio y de acero inoxidable (con tapa recubierta de oro)
- Prensa selladora de cápsulas DSC. Prensa de pastillas de combustión
- Molinillo eléctrico de “bolas”
- Campana de secado al vacío (aprox. 10^{-2} mbar), con bomba rotatoria
- Microbalanza Metler AT 20 con precisión de $\pm 1 \mu\text{g}$
- Micropipeta con volúmenes en el rango 10-100 μL
- Disolución de valoración ácida NaOH 1N. Disolventes orgánicos de limpieza (etanol, éter-dietílico, acetona). Agua destilada *Milli-Q*.
- Sustancias de referencia: indio metálico, zafiro, ácido benzoico.

Equipo de laboratorio:

Calorímetro diferencial de barrido (“*Differential Scanning Calorimetry*”, DSC), Perkin Elmer Pyris 1 con sistema criogénico cerrado (*intra-cooler*) en el rango de -20°C a 450°C ; atmósfera de N_2

Descripción del calorímetro diferencial de barrido (DSC)

Un calorímetro diferencial de barrido es un sistema altamente termorregulado y como se puede apreciar en el esquema de la Figura 1, incluye dos celdas (una de trabajo, S, y otra

de referencia, R) con elementos de calefacción y dispositivos de compensación de potencia que hacen variar la temperatura del sistema a una velocidad predeterminada, manteniendo siempre ambas celdas a la misma temperatura. El sistema funciona bajo atmósfera inerte de N_2 ; la celda S contiene una cápsula con la **muestra** a ser analizada; mientras la celda R otra cápsula idéntica pero vacía. En un termograma DSC se registra la diferencia de potencia calorífica generada entre las celdas S y R, en función de la temperatura (o tiempo) de barrido.

En el DSC utilizado se pueden analizar muestras en cantidades del orden de los miligramos (entre 3 y 7 mg), fijando velocidades de calentamiento/enfriamiento desde rápidas (decenas de $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) hasta muy lentas (milésimos de $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), en un rango de temperaturas incluidas dentro del intervalo -20 y 450°C .

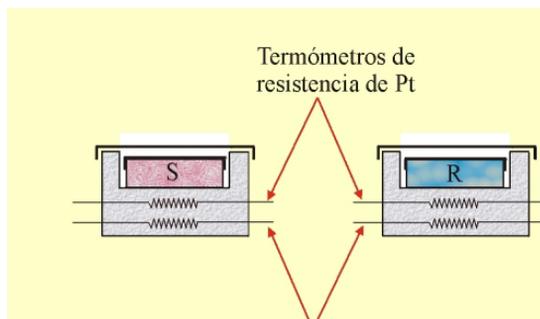


Figura 1. Esquema del equipo de DSC Perkin Elmer Pyris 1

Procedimiento:

- Para su estudio por DSC todas las muestras fueron molidas, secadas al vacío y tamizadas.
- Determinación de la pérdida de masa por secado al vacío.

Los productos (sin secar) previamente molidos y tamizados fueron llevados a la campana de vacío durante dos horas y a temperatura ambiente (secado). La pérdida de peso registrado se describe en la siguiente tabla.

Tabla 1
Masas de productos antes y después del proceso de secado

Masa (g)	Quinua	Kiwicha	Cañihua
Sin secar	2,4943	2,9076	1,9514
Secado al vacío	2,2839	2,7622	1,8143
Pérdida de masa	0,2104 (8,4%)	0,1454 (5%)	0,1371 (7%)

- La precisión en las mediciones de los productos estudiados es fundamental para la obtención de resultados contrastados y reproducibles. Es el caso de la determinación de masas utilizadas, del orden de unos pocos miligramos, mediante balanzas con una precisión de hasta un micro-gramo; asimismo el uso de micropipetas para incorporar, por ejemplo, agua en el estudio de procesos de gelatinización.
- La selección de las cápsulas que contendrán los productos deberá realizarse en función al tipo de análisis y el rango de temperatura a la que serán sometidas. Así se utilizaron cápsulas de aluminio para determinar calores específicos y cápsulas de acero inoxidable con tapa de oro y cierre hermético para procesos de gelatinización.
- Puesta a punto del DSC.

Calibrado del equipo: utilizamos indio metálico como material específico de referencia, cuya temperatura y entalpía de fusión son conocidas. Verificamos (Figura 2) que estos parámetros térmicos son consistentes con los establecidos en la bibliografía: Temperatura de fusión $T_{fus} = 161^{\circ}\text{C}$ y entalpía de fusión $\Delta H_{fus} = 28.8 \text{ J/g}$. Valores muy próximos a los establecidos como estándares.

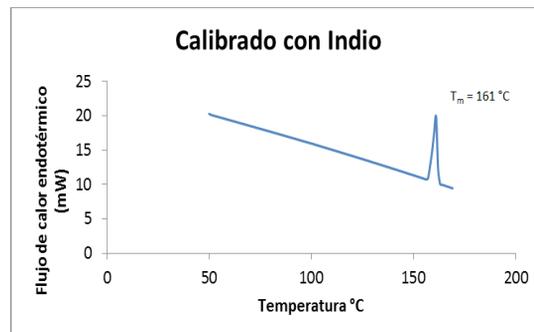


Figura 2. Termograma DSC del calibrado con Indio (masa = 5,497 mg)

Resultados

1. Determinación de calores específicos, c.e.

Uso de cápsulas de aluminio, en un rango de -10 a 70°C ; velocidad de barrido de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Los valores de calor específico, c.e. (en $\text{J}/\text{g}\cdot^{\circ}\text{C}$), representados en la Figura 3 son una media de tres medidas; cada una de ellas fue determinada teniendo como referencia los valores conocidos de calor específico c.e.(T) del zafiro, los que fueron registrados previamente con la misma cápsula usada para el producto analizado.

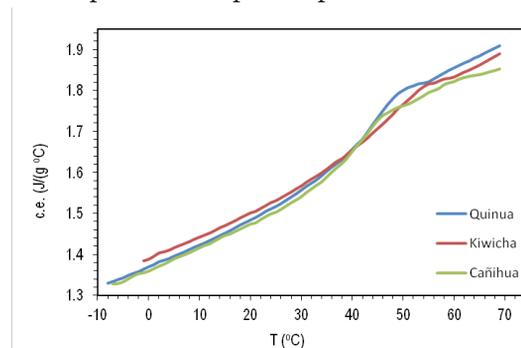


Figura 3. Curvas de calores específicos c.e. en función de la temperatura, T

2. Parámetros termofísicos de la descomposición completa

Uso de cápsulas de aluminio, en un rango de 50 a 230°C ; velocidad de barrido de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El termograma DSC representado en la Figura 4 muestra 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. Los valores

T_m y las correspondientes entalpías de los procesos registrados (incluida la fusión) vienen descritos en la Tabla 2.

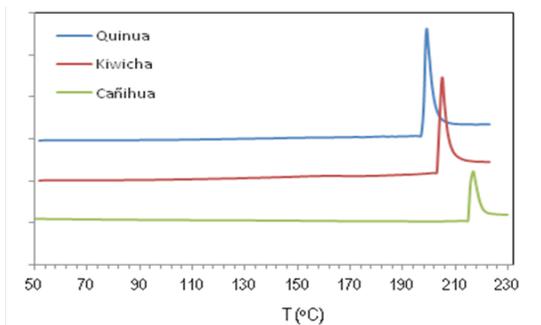


Figura 4. Termograma DSC mostrando picos intensos de la descomposición de los productos estudiados

Tabla 2

Temperaturas máximas T_m y entalpías del proceso de descomposición, ΔH , de los productos estudiados

	Quinoa	Kiwicha	Cañihua
T_m (°C)	203.9	205.9	216.6
ΔH (J/g)	135.7	137.8	101.3

3. Parámetros termofísicos del proceso de gelatinización

Uso de cápsulas de acero inoxidable con volumen máximo de 30 μ L y tapas recubiertas de oro. A cada producto (entre 5 y 7 mg) se le agregó agua, aproximadamente el triple de la masa consignada. La cápsula incluyendo la mezcla agua-producto fue sellada herméticamente y después sometida a un baño de ultrasonidos por cortos periodos de tiempo (menos de un minuto); este procedimiento nos garantiza la uniformidad e hidratación de la mezcla formada. Finalmente, dejamos reposar las cápsulas de trabajo durante al menos 12 horas. Los termogramas se registraron en un rango de temperaturas de 0 a 130 °C con una velocidad de barrido de 10 °C/min. La Fig. 5 representa termogramas que muestran picos “anchos” del proceso de gelatinización de los productos estudiados con máximos entre 65 y 70 °C. En la Tabla 3 se consignan temperaturas asocia-

das al proceso antes mencionado.

Tabla 3

Parámetros termofísicos del proceso de gelatinización de los productos estudiados.

	Quinoa	Kiwicha	Cañihua
T_o (°C), temperatura inicial	46.5	65.0	57.3
T_m (°C), temperatura de pico máximo	71	66	67
T_f (°C), temperatura final	83	79	75.3
ΔH_{gel} (J/g), entalpía de gelatinización	288	6.8	3.3

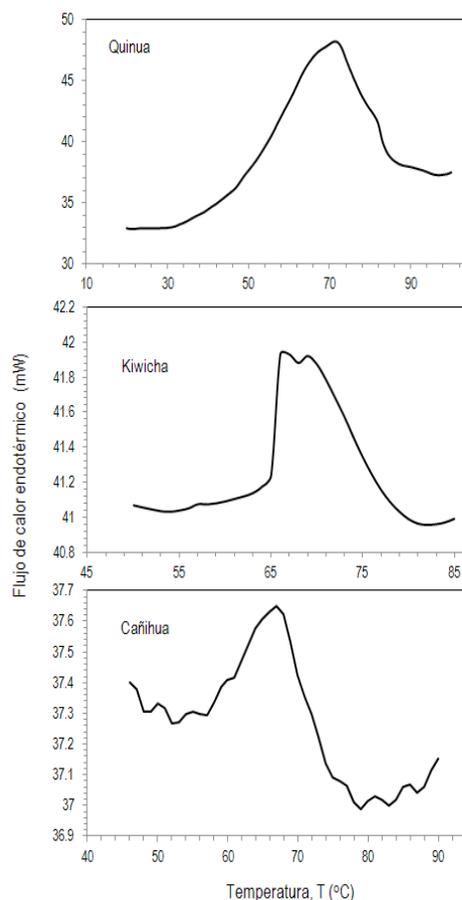


Figura 5. Termogramas de procesos de gelatinización de las muestras estudiadas

Discusión

Queremos destacar que el calor específico a 25 °C de los productos estudiados (1.5 J/g.°C) es comparable al correspondiente c.e. del trigo (con humedad entre el 0 y el 6.23%) reportado por Y. Cao *et al.* [10th Int. Working Conf. Stored Product Protec. Julius-Kühn-Archiv, 425, 2010].

En cuanto a los parámetros termofísicos del proceso de gelatinización, los valores encontrados tanto para la quinua como la kiwicha son comparables a los reportados por J.Y. Qian y M. Kuhn [Starch/Stärke 1999, 51, 116–120].

Finalmente, la quinua, kiwicha y cañigua son denominadas “*pseudo-cereales*”, porque a diferencia de los cereales, sus contenidos de gluten y grasa, entre otros, son mucho menores; lo cual les confiere una notable ventaja. Nuestra **recomendación** es que, se acuñe otra denominación, **que podría ser “allincereal”** (“buen cereal”, allin en quechua es bueno) ya que *pseudo-cereal* puede interpretarse en un sentido peyorativo.

Se debe continuar con el trabajo de **caracterización** de nuestros “*allincereales*” para conocer, mediante mediciones directas, cada una de sus características y propiedades, de ese modo, preservar su origen andino y regional oportunamente, evitando que otros se atribuyan tal origen y logren ventajas competitivas. Proponemos específicamente intensificar el estudio de procesos como la gelatinización.

Esta transición estructural orden-desorden que sufren los gránulos de almidón en suspensión acuosa es materia de estudio de numerosos grupos de investigación, pese a ello el proceso de gelatinización no está completamente dilucidado a nivel molecular. La experiencia del grupo del Dr. Dávalos (IQFR - CSIC - España) en el estudio de procesos moleculares será de gran utilidad.

Referencias

- Atwell WA, Hood LF, Lineback, Varriano-Marston.(1988). *Cereal Foods World* 1988;33:306-311.
- J.Y. Qian y M. Kuhn (1999) [Starch/Stärke 1999, 51, 116–120].
- Mettler – Toledo. (2013) *Aplicaciones de DSC en distintas industrias*. <http://pe.mt.com/lac/es/home.html> Leído 03-09-14.
- 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*. [Fecha de consulta: 11 de septiembre de 2014] Disponible en:<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49614604> ISSN 0012-7353
- Sears, Zemansky, Young y Freedman (2009) *Física Universitaria*. México: Pearson.
- Suriñach, D., Baro. M., Bordas, S, Clavaguera, N. (1992) *la Calorimetría Diferencial de Barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales*. Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona.
- Y. Cao (2010) [10th Int. Working Conf. Stored Product Protec. Julius-Kühn-Archiv, 425.