



**IMPACTO DEL TRATAMIENTO
HIDROTÉRMICO ASISTIDO POR
MICROONDAS DE GRANOS DE QUINOA
SOBRE LAS PROPIEDADES TECNO-
FUNCIONALES DE LAS HARINAS
RESULTANTES**

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Curso: 2020/21

Alumno: Esther López Alonso
Tutores: Ainhoa Vicente Fernández
Felicidad Ronda Balbás
Pedro Antonio Caballero Calvo

Máster en Calidad, Desarrollo e Innovación de Alimentos
E.T.S. Ingenierías Agrarias, Campus de la Yutera (Palencia)
Universidad de Valladolid

ÍNDICE

Resumen	1
Abstract	1
1 Introducción	2
1.1 Celiaquía: nuevas materias primas de interés nutricional	2
1.2 Tratamientos hidrotérmicos de harinas	3
1.3 Tratamiento microondas de harinas	4
2 Objetivos	6
3 Materiales y métodos	6
3.1 Materiales	6
3.2 Métodos	7
3.2.1 Determinación de la humedad	7
3.2.2 Obtención de las muestras tratadas	7
3.2.3 Parámetros cromáticos y granulometría de la harina	8
3.2.4 Propiedades funcionales de las harinas	9
3.2.5 Propiedades de empastado de las harinas	11
3.2.6 Comportamiento reológico de los geles	12
3.2.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	13
3.2.8 Difracción de rayos X	13
3.2.9 Análisis estadístico	13
4 Resultados y discusión	14
4.1.1 Parámetros cromáticos y granulometría de la harina	14
4.1.2 Propiedades funcionales de las harinas	16
4.1.3 Propiedades de empastado de las harinas	18
4.1.4 Comportamiento reológico de los geles	20
4.1.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	22
4.1.6 Difracción de rayos X	23
5 Conclusiones	24
Agradecimientos	26
Bibliografía	26

Resumen

En este estudio se aplicaron tratamientos microondas sobre granos de quinoa, un pseudocereal sin gluten, como alternativa a los tratamientos hidrotérmicos (HMT) tradicionales. El objetivo fue modificar las propiedades de las harinas resultantes y adecuarlas a la fabricación de productos sin gluten. Para ello, se trataron granos de quinoa a distintas humedades iniciales (10, 20 o 30%) en dos sistemas (cerrado -a humedad constante- y abierto -a humedad variable-). Se estudiaron las propiedades tecno-funcionales, reológicas y térmicas de las harinas resultantes, observándose modificaciones en las mismas. Las muestras tratadas a humedades iniciales del 20 y 30% fueron las que registraron mayores cambios. En cuanto al color de las harinas, éstas aumentaron su saturación tras el tratamiento, y adquirieron una tonalidad más rojiza que solo fue perceptible en la muestra tratada al 30% en el sistema cerrado (C30). Se incrementó su capacidad de absorción de agua, mientras el índice de absorción de agua y el poder de hinchamiento disminuyeron. Su capacidad para formar espuma y emulsiones se vio también reducida. Todas las curvas de empastado presentaron un perfil viscosimétrico más alto que la nativa, excepto la muestra C30, que presentó un perfil mucho más bajo. Esta muestra mostró cierto grado de pregelatinización. Los geles formados con las harinas tratadas, excepto C30, resultaron más consistentes y con un comportamiento más elástico que el nativo. Estos cambios observados sugieren que el uso de tratamientos microondas para la modificación física de granos de quinoa podría resultar útil para adecuarse a los requerimientos tecno-funcionales asociados a la elaboración de productos sin gluten.

Abstract

Microwave treatments of quinoa grains, a gluten-free pseudocereal, were performed in this study as an alternative to traditional heat-moisture treatments (HMT). The objective was to modify properties of the resulting flours and adapt them to the manufacture of gluten-free products. For this purpose, quinoa grains were treated at different initial moisture content (10, 20 or 30%) in two systems (closed -at constant moisture- and open -at variable moisture-). The techno-functional, rheological and thermal properties of the resulting flours were studied, and several modifications were observed. Samples treated at initial moisture of 20 and 30% registered the most modified. As for the color of the flours, their saturation increased and they tended to reddish tones. Their water absorption capacity increased, while the water absorption index and swelling power decreased. Its ability to form foam and emulsions was also reduced. All the pasting

curves presented a higher pasting profile than the native one, except for the sample treated at 30% in the closed system (C30), which presented a lower profile. This sample showed some degree of pregelatinization. The gels formed with the treated flours, except C30, resulted more consistent and with higher elastic behaviour than the native one. These observed changes suggest that the use of microwave treatments for the physical modification of quinoa grains could be useful to adapt the techno-functional requirements associated with the production of gluten-free products.

1 Introducción

1.1 Celiaquía: nuevas materias primas de interés nutricional

La enfermedad celiaca es una enteropatía autoinmune desencadenada por la ingesta de cereales que contienen gluten (trigo, cebada y centeno, así como sus híbridos) en individuos genéticamente susceptibles (Catassi y Fasano, 2008; Suárez-Gonzalez et al., 2021). El consumo de gluten provoca en este colectivo un daño autopropagante en la mucosa intestinal lo que afecta severamente a la funcionalidad de ésta (Fasano y Catassi, 2001).

La enfermedad celiaca presenta una prevalencia media estimada del 1% de la población, siendo su único tratamiento disponible actualmente la completa eliminación del gluten de la dieta de por vida (Catassi y Fasano, 2008; Suárez-Gonzalez et al., 2021). Esto supone un gran cambio en la dieta de las personas celiacas, puesto que deben suprimir alimentos básicos en la dieta de muchas culturas, como el pan o la pasta, al estar realizados con cereales con gluten, principalmente trigo. Además, sus componentes se añaden en comidas preparadas e incluso en algunos medicamentos por sus funciones tecnológicas, ya que actúan como espesantes, aglutinantes o estabilizadores (Alvarez-Jubete et al., 2010).

Para la mayoría de los pacientes una dieta sin gluten estricta supone una mejora clínica progresiva junto con la curación de la mucosa intestinal (Alvarez-Jubete et al., 2010). Sin embargo, esta dieta a largo plazo conduce a los pacientes a una ingesta desequilibrada de carbohidratos, proteínas y grasas, así como a una limitación en la ingesta de algunos nutrientes esenciales (Bardella et al., 2000; Suárez-Gonzalez et al., 2021). Es por esto, sumado a la mayor prevalencia de esta enfermedad, que el mercado de alimentos sin gluten está en aumento, siendo los pseudocereales (como amaranto, quinoa o trigo sarraceno) alternativas prometedoras (Suárez-Gonzalez et al., 2021).

La quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) es un pseudocereal sin gluten que, botánicamente, pertenece a la clase Dicotyledoneae, familia Chenopodiaceae, género *Chenopodium* y especie *quinoa*. Originaria de los Andes, la quinoa se remonta a más de 5.000 años. Su cultivo fue un alimento importante para los Incas y sigue siendo un cultivo alimenticio importante para los pueblos Quechuas y Aymaras de las regiones rurales (Abugoch, 2009).

El creciente interés por esta semilla reside en su calidad nutricional que, junto con la ausencia de gluten, hace que sea una buena alternativa para incluir en las dietas sin gluten. En cuanto a la composición, contiene un 12 - 23% de proteína, siendo rica en el aminoácido esencial lisina (54,2 mg/g de proteína) (Abugoch, 2009). La quinoa es rica en hierro, magnesio, potasio, zinc, cobre, fósforo, vitamina E (0,59 - 2,6 mg/100 g) así como algunas vitaminas del grupo B (tiamina 0,29 - 0,36 mg/100 g; riboflavina 0,3 - 0,32; niacina 1,24 - 1,52; B₆ 0,487 mg/100 g) (Konishi et al., 2004; Ranhotra, Gelroth, Glaser, 1993; Ryan et al., 2007). La quinoa tiene una capa exterior recubriendo la semilla que contiene saponinas, las cuales son tóxicas y de sabor amargo, por lo que es necesaria su eliminación antes de consumirla o procesarla para la elaboración de productos alimenticios (Abugoch, 2009).

1.2 Tratamientos hidrotérmicos de harinas

Los tratamientos hidrotérmicos (HMT – Heat-Moisture Treatment) producen modificaciones físicas que dan lugar a cambios en las propiedades de las harinas, lo que permite adecuarlas a diferentes usos en el procesado de alimentos (Román et al., 2015; Sun et al., 2014). Las modificaciones físicas presentan la ventaja de evitar el uso de sustancias químicas, obteniéndose alimentos seguros y con menor impacto ambiental (Mhaske et al., 2021; Sun et al., 2014; Zavareze y Dias, 2011). Además, en el caso de los almidones modificados físicamente estos, no se consideran aditivos según el Reglamento 1333/2008 (DOUE, 2008), por lo que no se ha de señalar en el etiquetado que han sido modificados permitiendo así una etiqueta limpia. Aunque no se especifique en dicha legislación, esto será probablemente aplicable también a harinas con modificaciones físicas.

Los tratamientos HMT se llevan a cabo a humedades entre el 10 y 30% y durante un tiempo variable que suele ir entre 5 minutos y 16 horas (Hoover, 2010; Zavareze y Dias, 2011).

Los tratamientos HMT modifican los distintos componentes de las harinas, siendo hasta ahora lo más estudiado las modificaciones que ejercen estos tratamientos sobre el almidón. El almidón está compuesto por macromoléculas de amilosa y amilopectina

formando gránulos semicristalinos de tamaño variable. El tamaño, la forma y la disposición de los gránulos varía en función de la fuente botánica del almidón. La funcionalidad del almidón se debe a la proporción de estas macromoléculas, así como la organización física dentro de la estructura granular. Los gránulos de almidón presentan regiones cristalinas y amorfas. Las regiones cristalinas están formadas por cadenas ramificadas de moléculas de amilopectina y se alternan con capas amorfas de amilosa (Zavareze y Dias, 2011). Cuando el almidón se somete a tratamientos HMT, el grado de modificación está influenciado por su composición, el origen botánico y la proporción de amilosa y amilopectina, así como por la disposición de las cadenas de almidón dentro de los dominios amorfos y cristalinos de los gránulos de almidón nativo (Zavareze y Dias, 2011). Los almidones con tratamiento hidrotérmico tienen aplicaciones importantes en la industria alimentaria, especialmente debido a su estabilidad térmica mejorada y al grado de retrogradación reducido (Adebowale et al., 2005).

Se ha demostrado que los tratamientos HMT alteran significativamente la estructura molecular y las propiedades fisicoquímicas de almidones y harinas. Se han observado cambios en las propiedades de empastado, la morfología de los gránulos, la lixiviación de amilosa, el factor de hinchamiento, la distribución de la longitud de la cadena de almidón, la estructura cristalina, la hidrólisis de enzimas, las propiedades de textura y las propiedades térmicas (Sun et al., 2014).

1.3 Tratamiento microondas de harinas

Aunque las modificaciones físicas se pueden realizar mediante el uso de tecnologías tradicionales, aunque cada vez son más las tecnologías emergentes e innovadoras que se están estudiando para lograr la mejora de la calidad de productos de panadería sin gluten a base de cereales y pseudocereales. Algunas de estas tecnologías son las presiones hidrostáticas (Liu et al., 2016; Vallons et al., 2011), los ultrasonidos (Vela et al., 2021; Zhu y Li, 2019) y los tratamientos con microondas (Sun et al., 2018; Villanueva et al., 2018b).

Los tratamientos con microondas son un tipo de tratamiento físico hidrotérmico. Las microondas son ondas electromagnéticas con frecuencias entre 300 y 300.000 MHz. Las moléculas polares absorben energía de microondas y se orientan con respecto al campo eléctrico. El cambio rápido en su orientación genera calor por fricción molecular (Sumnu, 2001). Como resultado se produce un calentamiento en toda la muestra a una velocidad superior que la obtenida con un calentamiento convencional (Luo et al., 2006).

El tratamiento microondas de alimentos ofrece muchas ventajas en el procesamiento, como son el menor tiempo de arranque, un calentamiento más rápido, mayor eficiencia energética, ahorro de espacio, control preciso del proceso y calentamiento selectivo (Colman et al., 2014).

El uso de este tratamiento parece aplicable en procesos industriales para la modificación de harinas y almidones, aunque todavía no se ha llevado a cabo a escala industrial. Para ello son necesarios estudios que permitan conocer detalladamente los efectos de estos tratamientos (Colman et al., 2014). Hasta el momento se ha estudiado el efecto de los tratamientos microondas sobre varios tipos de harina. Román et al. (2015) trataron harina de maíz con microondas a 400 W durante 0,5, 1, 2 y 4 minutos. La harina tratada presentaba partículas menos compactas y granos de almidón más hinchados. En harina de arroz, Villanueva et al. (2018) estudiaron el impacto del contenido de humedad inicial (20 y 30%) sobre las características físicas y estructurales de las harinas, realizando tratamientos durante 2, 4, 6, 8, 12 y 16 minutos. La estructura morfológica de las partículas de harina, así como la cristalinidad cambiaron después del tratamiento. También se observaron menores viscosidades de pico, retrogradación y caída, así como mayores temperaturas de empastado de las harinas resultantes. En harina de sorgo integral, Adebawale et al. (2020) llevaron a cabo tratamientos microondas en harina acondicionada a 14% de humedad, aplicando cuatro niveles de energía que iban de 36 kJ/100 gramos a 90 kJ/100 gramos. El tratamiento inactivó parcialmente las lipasas de las harinas, retrasando la oxidación de los ácidos grasos libres y por tanto aumentó su vida útil. El pico de viscosidad aumentó en las harinas tratadas frente al control. El tratamiento también provocó cambios significativos en el color de las harinas tratadas.

Hasta la fecha la mayoría de los estudios de tratamientos microondas se han aplicado sobre almidones y harinas, pero también se pueden encontrar algunos estudios realizados sobre grano. La mayoría de éstos están orientados a la desinfección de los granos, como los de Barba et al. (2020) en trigo y maíz, o Almainan et al. (2021) en sorgo. Sharanagat et al. (2019), evaluaron el efecto del tostado con microondas en las propiedades físicas, térmicas, funcionales, de empastado y antioxidantes del sorgo. Por su parte, Sun et al. (2018) estudiaron las propiedades microestructurales, fisicoquímicas, nutricionales, funcionales y proteicas de las harinas de trigo sarraceno pregelatinizado mediante distintos tratamientos, entre ellos el tratamiento con microondas.

Como se puede comprobar, la literatura científica relativa a la aplicación de tratamientos microondas sobre granos para promover la modificación física de sus harinas es aún escasa, no habiéndose encontrado ningún estudio en el que se plantee el tratamiento

HMT mediante microondas sobre grano de quinoa. La aplicación de los tratamientos en grano podría resultar de especial interés para modular el tratamiento y hacerle más homogéneo, lo que podría facilitar la industrialización del mismo.

2 Objetivos

El objetivo principal de este estudio es evaluar el impacto de los tratamientos microondas aplicados sobre granos de quinoa en las propiedades tecno-funcionales, reológicas y térmicas de las harinas resultantes.

Este objetivo principal se puede dividir en los siguientes objetivos específicos:

- Evaluar el efecto del sistema de tratamiento utilizado (cerrado -humedad constante- y abierto -humedad variable-) en las propiedades de las harinas obtenidas a partir de los granos de quinoa.
- Analizar el efecto de la humedad inicial (10, 20 y 30%) de los granos en las propiedades de las harinas resultantes.
- Evaluar el impacto de las distintas condiciones y sistemas de tratamiento en la modificación de las propiedades tecno-funcionales de las harinas resultantes.
- Evaluar el impacto de las distintas condiciones y sistemas de tratamiento en la modificación de las propiedades reológicas de las harinas resultantes.
- Evaluar el impacto de las distintas condiciones y sistemas de tratamiento en la modificación de las propiedades térmicas de las harinas resultantes.

3 Materiales y métodos

3.1 Materiales

Los granos de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) cv. Titicaca fueron proporcionados por Extremeña de Arroces (Cáceres, España). Las saponinas fueron eliminadas previamente por el proveedor mediante pulido por abrasión. La composición de la quinoa empleada fue de $11,0 \pm 0,1\%$ de humedad determinada con el método oficial AACC 44-19 (AACC, 2010a), $15,6 \pm 0,9\%$ de proteína determinada mediante el método Kjeldahl, $6,14 \pm 0,62\%$ de lípidos determinados con el método Soxhlet, $2,4 \pm 0,3\%$ de cenizas determinadas usando el método de incineración y un $63,2 \pm 1,0\%$ de almidón medido siguiendo el método descrito por Englyst et al. (2006).

3.2 Métodos

3.2.1 Determinación de la humedad

La humedad de las harinas se determinó con el método oficial AACC 44-19 (AACC, 2010a). Éste se basa en secar 2 gramos de muestra en una estufa de secado por convección durante 1 hora a 130 °C. La humedad se calcula como la pérdida de peso con relación al peso inicial de la muestra.

Para la humedad de los granos, se llevó a cabo una modificación del método oficial (AACC, 2010a). Esta modificación consistió en moler el grano mediante un molinillo, y aumentar el tiempo de secado a 2 horas debido al mayor tamaño de las partículas obtenidas con la molienda propuesta. Previamente se comprobó que en este tiempo se obtenía peso constante de la muestra desecada.

3.2.2 Obtención de las muestras tratadas

Preparación y acondicionamiento del grano

A partir del grano nativo de humedad 11% se preparó grano al 10, 20 y 30% (p/p). Las muestras del 20 y 30% se obtuvieron mediante la adición de agua destilada a los granos. La mezcla se realizó en botes de polietileno que se mantuvieron en un sistema rotatorio durante 1 hora para lograr el reparto homogéneo de agua; después se almacenaron en refrigeración (4 ± 2 °C) para equilibrar la humedad durante 12 - 24 horas hasta su uso. Las muestras de 10% de humedad, se obtuvieron mediante secado de los granos nativos en una incubadora Memmert ICP260 (Schwabach, Alemania). Las muestras se almacenaron en refrigeración (4 ± 2 °C) hasta su uso.

Tratamiento microondas

Los tratamientos se realizaron en un microondas modificado SHARP modelo R342INW (Sakai, Japón), a una potencia de 900W y frecuencia 2450 MHz.

Los tratamientos aplicados en el microondas se realizaron en dos sistemas diferentes: i. Sistema a humedad variable (abierto, A): compuesto por un recipiente cilíndrico de PTFE (politetrafluoroetileno o teflón) con pequeños agujeros situados en una de las bases del cilindro que permiten la salida de agua durante el tratamiento; ii: Sistema a humedad constante (cerrado, C): compuesto por un recipiente cilíndrico de PTFE (politetrafluoroetileno o teflón) con una tapa que proporciona un cierre hermético que impide la salida de agua. Ambos sistemas se mantuvieron en giro continuo mediante un equipo externo que proporcionaba una velocidad constante de 60 rpm.

Para ambos sistemas, se introdujeron $100,00 \pm 0,05$ gramos de grano a humedades de 10, 20 o 30% p/p y a temperatura ambiente. Se realizó un tratamiento con una duración

total de 48 minutos, en el cual se intercalaron ciclos de encendido y apagado de 10 segundos de exposición y 50 segundos de reposo, lo que supuso un tiempo de tratamiento efectivo microondas de 8 minutos.

Se realizaron dos tratamientos microondas para cada combinación de variables seleccionada, que se juntaron posteriormente y se molturaron mezclados.

Se midió la temperatura máxima alcanzada en cada tratamiento mediante tiras de temperatura introducidas dentro de los recipientes de teflón, así como la pérdida de humedad durante el tratamiento (humedad final – humedad inicial). Los valores experimentales de estas variables se muestran en la Tabla 1.

Las muestras resultantes se identificaron con la sigla del sistema (A -abierto- y C-cerrado-), y el porcentaje de humedad de tratamiento (10, 20 o 30).

Tabla 1. Condiciones de los tratamientos microondas.

Muestra	Sistema	Humedad inicial (%)	Temperatura máxima (°C)	Pérdida de humedad (%)
A10	Abierto	10	77 ± 0	1,9 ± 0,7 %
A20		20	82 ± 0	5,8 ± 0,8 %
A30		30	88 ± 0	5,9 ± 2,0 %
C10	Cerrado	10	80 ± 12	0,1 ± 0,1 %
C20		20	88 ± 0	0,1 ± 0,1 %
C30		30	101 ± 13	0,6 ± 0,1 %

Acondicionamiento y molturado de los granos tratados

Tras la aplicación de los tratamientos se acondicionaron los granos al 11% de humedad. En función de la humedad de las muestras tras el tratamiento éstas se secaron en una incubadora Memmert ICP260 (Schwabach, Alemania) a 35°C, o fueron sometidas a humectación mediante la adición de agua destilada. Los granos acondicionados se mantuvieron en refrigeración (4 ± 2 °C) hasta su molturación.

La molturación de los granos para la obtención de harina se realizó en un molino de martillos Perten LM 3100 provisto con un tamiz de 1000 µm (Perten Instruments, Suecia). Las harinas resultantes se introdujeron en tarros de plástico cerrados a temperatura de refrigeración (4 ± 2 °C) hasta su uso en análisis.

3.2.3 Parámetros cromáticos y granulometría de la harina

El color de las harinas se determinó mediante el colorímetro PCE-CSM5 (Tobarra, Albacete) y el software CQCS3. Para realizar la medición se usó el espacio de color CIELAB, definido por la Comisión Internacional de la Iluminación (CIE), con un

iluminante patrón D65 y observador 10°. Se midieron los valores de L* (luminosidad de 0 (negro) a 100 (blanco)), y las coordenadas cromáticas a* (de verde (-) a rojo (+)) y b* (de azul (-) a amarillo (+)). Los valores de tono (h) y saturación (C*) se obtuvieron a partir de las coordenadas CIELAB mediante las siguientes ecuaciones:

$$C^* = \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})}$$

$$h = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right)$$

Además, se calculó la diferencia de color (ΔE^*) de las muestras tratadas respecto al control a través de la siguiente fórmula:

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

Para tomar las mediciones se colocó la muestra en un cilindro de 2 cm de diámetro y 1 cm de espesor, y se realizaron 6 mediciones por muestra.

La granulometría de las muestras se estudió empleando un analizador de tamaño de partículas por difracción láser Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd, Reino Unido). La distribución del tamaño de partícula se caracterizó siguiendo la metodología descrita por Abebe et al. (2014), determinando el diámetro medio (D_{50}), que representa el diámetro de partícula para el que el 50% del volumen de la muestra presenta un diámetro inferior, el valor D_{10} que representa el diámetro de partícula para el que el 10% del volumen de la muestra presenta un diámetro inferior, el valor D_{90} que representa el diámetro de partícula para el que el 90% del volumen de la muestra presenta un diámetro inferior y la dispersión del tamaño de partículas $((D_{90}-D_{10})/D_{50})$.

3.2.4 Propiedades funcionales de las harinas

Las propiedades funcionales se analizaron sobre la harina de quinoa obtenida. Para los ensayos de las propiedades funcionales se utilizó agua destilada obtenida con el equipo Milli RO de Millipore, (Madrid, España) y aceite refinado de germen de maíz Koipe Assua (Deoleo, Córdoba, España).

Capacidad de absorción de agua (WAC – Water absorption capacity) y aceite (OAC – Oil absorption capacity)

Las capacidades de absorción de agua y de aceite se determinaron por triplicado siguiendo el método descrito por Abebe et al. (2014) con ligeras modificaciones. Para llevar a cabo la determinación se pesaron $2,00 \pm 0,01$ gramos de muestra en materia seca (M_0) (se ajustó el peso en materia fresca según la humedad de la muestra) en tubos Falcon de 50 mL (pesados previamente, P_R), añadiendo a continuación 20 mL de

agua / aceite y agitando con vórtex a baja velocidad para que se mezclase. Se dejaron reposar los tubos 10 minutos, tras los cuales se agitaron con vórtex a alta velocidad durante 30 segundos. Posteriormente se centrifugaron durante 25 minutos a 3000 g. Se desechó el sobrenadante y se pesó el tubo con la muestra (P_T). Se calculó el WAC/OAC como los gramos de agua o aceite retenidos por gramo de harina en materia seca:

$$WAC / OAC \left[\frac{g}{g} \right] = \frac{(P_T - P_R) - M_0}{M_0}$$

Índice de absorción de agua (WAI – Water absorption index), índice de solubilidad de agua (WSI – Water solubility index) y poder de hinchamiento (SP – Swelling power)

La determinación del WAI, WSI y SP se llevó a cabo por triplicado. Para ello, se pesaron $2,00 \pm 0,01$ gramos de muestra en materia seca (M_0) (se ajustó el peso en materia fresca según la humedad de la muestra) en tubos Falcon de 50 mL (pesados previamente, P_R), se añadió a continuación 20 mL de agua y se agitó con vórtex. Se calentaron las muestras al baño maría durante 15 minutos, tras los cuales se dejaron atemperar. Cuando se alcanzó la temperatura ambiente se centrifugaron durante 10 minutos a 3000g. El sobrenadante se volcó sobre cápsulas previamente pesadas (P_C), y se introdujeron en la estufa 24 horas a 110°C , tiempo tras el cual se anotó el peso (P_{SL}). Por otro lado, se pesó el tubo Falcon con el sedimento (P_S). Los índices se calcularon del siguiente modo:

$$WAI \left[\frac{g}{g} \right] = \frac{P_S - P_R}{M_0}$$

$$WSI \left[\frac{g}{100g} \right] = \frac{P_{SL} - P_C}{M_0}$$

$$SP \left[\frac{g}{g} \right] = \frac{P_{SL} - P_C}{M_0 - (P_{SL} - P_C)}$$

Actividad emulsionante (EA – Emulsifying activity) y estabilidad de la emulsión (ES – Emulsion stability)

Para determinar las propiedades emulsionantes se utilizó el método descrito por Kaushal et al. (2012) con ligeras modificaciones y se llevó a cabo por cuadruplicado. Éste consistió en introducir $7,00 \pm 0,01$ gramos de materia seca de cada muestra (P_M) en vasos de precipitados de 250 mL y dispersarlos con 100 mL de agua destilada. Después se añadieron 100 mL de aceite de maíz y se mezcló durante 1 minuto a 1000 rpm en un homogeneizador Ultra-Turrax, modelo T25 digital de la marca IKA (Staufen, Alemania). A continuación, se pasó la mezcla a 4 tubos Falcon de 50 mL, añadiendo aproximadamente 45 mL (V_T) a cada uno. Se centrifugó a 1300 g durante 5 minutos tras los cuales se cuantificó el volumen de la capa de emulsión (V_{E1}).

Para poder obtener la ES, se calentaron los tubos en un baño de agua a 80 °C durante 30 minutos, tras los cuales se dejaron atemperar. Después se volvió a centrifugar 5 minutos a 1300 g y se cuantificó el volumen de emulsión (V_{E80}).

Las variables EA y la ES se calcularon del siguiente modo:

$$EA[\%] = \frac{V_{E1}}{V_T} \times 100$$

$$ES[\%] = \frac{V_{E80}}{V_T} \times 100$$

Capacidad de formación de espuma (FC – Foam capacity) y estabilidad de la espuma (FS – Foam stability)

Para determinar la capacidad que tiene la muestra para formar espuma (FC) y la estabilidad de la espuma formada (FS), se siguió el método descrito por Abebe et al. (2014) con ligeras modificaciones. Para ello, previamente se calentaron 30 mL de agua destilada en baño termostático a 30 °C. Sobre el agua se vertió cuidadosamente $1,5 \pm 0,01$ gramos de materia seca de muestra (P_M), dejando que cayera al fondo y apuntando el volumen total inicial (V_{T1}). A continuación, se agitó la muestra durante un minuto y se apuntó el volumen de espuma (V_{E0}). Se dejó reposar 60 minutos y se volvió a medir el volumen de espuma (V_{E60}).

Los parámetros FC y FS se calcularon como:

$$FC \left[\frac{mL}{g} \right] = \frac{V_{E0}}{P_{MT}}$$

$$FS[\%] = \frac{V_{E60}}{V_{E0}} \times 100$$

3.2.5 Propiedades de empastado de las harinas

Las propiedades de empastado de las harinas se determinaron usando un reómetro Kinexus Pro+ (Malvern Instruments Ltd, Malven, Reino Unido) equipado con el accesorio para medida de almidón (35 mm diameter 2 blade paddle (M4)) siguiendo el método Standard 2 76-21.01 (AACC, 2010b). Las muestras se analizaron por duplicado.

Los parámetros obtenidos de la realización de este ensayo fueron los siguientes: temperatura de empastado (PT, pasting temperature), que es la temperatura a la cual los gránulos de almidón comienzan a hincharse y gelatinizar; viscosidad máxima o de pico (PV, peak viscosity), siendo ésta la viscosidad máxima en la etapa de calentamiento; viscosidad de caída (TR, trough viscosity) que es la viscosidad mínima durante la meseta a 95°C; la estabilidad (BR, breakdown) que es la diferencia entre PV y TR; la viscosidad final (FV, final viscosity), siendo el valor de la viscosidad de la

muestra al final del ciclo aplicado, y la retrogradación (SV, o setback) que es la diferencia entre FV y TR.

3.2.6 Comportamiento reológico de los geles

Los geles resultantes de la medida de las propiedades de empastado se caracterizaron reológicamente mediante ensayos dinámicos oscilatorios de barrido de deformación y barrido de frecuencias. Estos ensayos se realizaron por duplicado con un reómetro Kinexus Pro+ (Malvern Instruments Ltd, Malven, Reino Unido), equipado con una geometría de placas paralelas y superficie serrada de 40 mm de diámetro, con una separación de 1 mm entre placas.

El gel obtenido de la prueba de empastado se situó, justo después de obtenerlo, entre las placas, llevando posteriormente éstas a la separación previamente indicada. Se dejó un tiempo de reposo de 5 minutos a 25 °C antes de comenzar la prueba, permitiendo así la relajación del gel para disipar las tensiones residuales normales características de los materiales viscoelásticos cuando se deforman. La temperatura se controló y mantuvo a 25 °C durante los ensayos mediante un módulo Peltier KNX2002 C25P, apoyado por un baño de recirculación KNX2002 de la misma casa comercial que el reómetro.

El ensayo de barrido de deformación se realizó en el rango de 0,1 a 1000% de deformación a una frecuencia constante de 1 Hz. El resultado de este ensayo permitió establecer la región viscoelástica lineal (LVR) mediante la localización del esfuerzo máximo (τ_{max}) que es capaz de soportar la estructura del gel antes de romperse.

A continuación, se realizó el barrido de frecuencias, en el intervalo de 10 Hz hasta 1 Hz, con una deformación constante del 1%. Los módulos elástico (G') y viscoso (G'') y la tangente del ángulo de desfase ($\tan \delta$), obtenidos en los barridos de frecuencias, se ajustaron a las ecuaciones potenciales descritas por Ronda et al. (2014):

$$G'(\omega) = G'_1 \times \omega^a$$

$$G''(\omega) = G''_1 \times \omega^b$$

$$\tan \delta (\omega) = \frac{G'(\omega)}{G''(\omega)} = \frac{G'_1}{G''_1} \times \omega^{b-a} = (\tan \delta)_1 \times \omega^c$$

Los coeficientes G'_1 y G''_1 y $(\tan \delta)_1$, representan, respectivamente, los módulos elástico y viscoso, y la tangente de pérdida a la frecuencia de 1 Hz. Los parámetros “a”, “b” y “c” representan constantes experimentales que cuantifican el grado de dependencia de estos módulos y de la tangente de pérdida con la frecuencia angular, ω (rad^{-1}).

El módulo complejo (G_1^*) se obtiene a partir de G'_1 y G''_1 :

$$G^* = \sqrt{(G'_1)^2 + (G''_1)^2}$$

3.2.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las propiedades térmicas de las muestras se midieron con un calorímetro diferencial de barrido DSC3 (Mettler Toledo, España) siguiendo el método descrito por Vela et al. (2021). Para ello se pesaron con exactitud en una cápsula de aluminio de 40 μ L de capacidad aproximadamente 6 mg de muestra. Se añadió agua destilada hasta alcanzar una concentración de 70:30% p/p agua:harina. Las cápsulas fueron selladas y se dejaron reposar durante 30 minutos a temperatura ambiente antes de realizar la medida. El estudio se llevó a cabo de 0 a 110 °C, a una velocidad de calentamiento de 5 °C / minuto, utilizando una cápsula sellada vacía como referencia. Los valores medidos fueron las temperaturas de inicio (T_o gel), pico (T_p gel), final (T_e gel), el ancho del pico ($(T_e - T_o)$ gel) y la entalpía de gelatinización (ΔH gel) para el primer pico (gelatinización). En el segundo pico (complejo amilosa-lípidos) se midió la entalpía (ΔH am-lip) y la temperatura del pico (T_p am-lip).

3.2.8 Difracción de rayos X

El ensayo de difracción se realizó usando un difractómetro Bruker-D8-Discover-A25 (Bruker AXS, Rheinfelden, Alemania) equipado con tubo de cobre operando a 40kV y 40 mA, con radiación Cu-K α ($\lambda=0,154$ nm). Las muestras, fueron humedecidas previamente a un 15% (p/p). Los difractogramas de las muestras se obtuvieron escaneando en un ángulo 2θ de 5 ° a 40 °. Los parámetros de proceso establecidos fueron: ritmo de 1,2 ° / 60 segundos, tamaño de paso del escaneo de 0,02 °, ancho de corte de divergencia variable de 5 mm y un ancho de corte de dispersión de 2,92 °. Se utilizó un filtro de níquel de 0,02 nm para excluir la radiación Kb.

La cristalinidad de las muestras se determinó a partir de los difractogramas basándose en la relación entre el área global de los picos y al área reducida de picos asignada a la parte cristalina de la muestra, expresando el resultado como un porcentaje. Para este proceso se utilizó el software “searchmatch” (búsqueda de coincidencias) de DifracEVA con PDF2-2004 y la base de datos Crystallography Open Database.

3.2.9 Análisis estadístico

Los resultados obtenidos de las pruebas realizadas fueron analizados estadísticamente con el programa Statgraphics Centurion XVIII (StatPoint Technologies Inc, Warrenton, USA). Todos los datos se han presentado como valores medios y han sido analizados mediante el análisis de varianza paramétrico unidireccional (ANOVA) utilizando la prueba LSD de Fisher ($p < 0,05$) para detectar diferencias significativas entre las medias

con un nivel de confianza del 95% ($p < 0,05$). Asimismo, se realizó un análisis de varianza multifactorial para evaluar el efecto de los tratamientos según el sistema utilizado (abierto o cerrado) y la humedad inicial de tratamiento (10, 20 o 30%).

4 Resultados y discusión

4.1.1 Parámetros cromáticos y granulometría de la harina

Los parámetros de color de las harinas de quinoa resultantes tras los diferentes tratamientos microondas y de la harina control se representan en la Tabla 2. La humedad inicial de los granos tratados (10, 20 o 30%) y el sistema de tratamiento aplicado (abierto o cerrado) ejercieron un efecto significativo ($p < 0,05$) sobre todos los parámetros de color estudiados., tanto de manera individual como su interacción.

Solamente se observaron diferencias de color perceptibles por el ojo humano ($\Delta E > 5$), en la muestra C30 con respecto a la harina nativa, observándose cambios de color más ligeros en el resto de las harinas tratadas.

Tabla 2. Parámetros cromáticos y granulometría de las muestras de harina de quinoa obtenidas a partir de granos tratados con radiación microondas.

S	Nativa	Abierto			Cerrado			SE	p-valores		
		10%	20%	30%	10%	20%	30%		H	S	H * S
L*	83,1 bc	83,7 c	83,5 c	82,2 b	83,2 bc	82,9 bc	76,6 a	0,4	0,000	0,000	0,000
a*	3,65 a	3,78 ab	3,87 bc	3,97 cd	3,91 bcd	4,04 d	7,36 e	0,06	0,000	0,000	0,000
b*	11,8 a	12,4 b	12,4 b	12,4 b	12,7 b	12,6 b	17,9 c	0,1	0,000	0,000	0,000
C*	12,3 a	13,0 b	13,0 b	13,0 b	13,3 b	13,2 b	19,4 c	0,1	0,000	0,000	0,000
h	72,8 cd	73,0 d	72,6 c	72,3 b	72,8 cd	72,2 b	67,7 a	0,1	0,000	0,000	0,000
ΔE	-	1,2 ab	1,0 a	1,5 b	1,8 b	1,3 ab	9,8 c	0,2	0,000	0,000	0,000
D ₁₀	17 b	17 b	14 a	18 b	20 c	18 bc	18 bc	1	0,004	0,000	0,027
D ₅₀	157 e	135 c	122 a	128 ab	150 d	134 bc	129 bc	2	0,000	0,000	0,004
D ₉₀	371 d	328 b	314 a	321 ab	352 c	324 b	327 b	3	0,000	0,000	0,054
A	2,25 a	2,33 abc	2,43 c	2,37 bc	2,23 a	2,27 ab	2,40 c	0	0,019	0,009	0,019

S: Sistema; H: Humedad; L*, a*, b*: coordenadas de color CIELAB; C*: saturación; h= tono; ΔE =diferencia de color respecto al control. D₁₀: diámetro de partícula para el que el 10% del volumen de la muestra presenta un diámetro inferior (μm); D₅₀: diámetro de partícula para el que el 50% del volumen de la muestra presenta un diámetro inferior (μm); D₉₀: diámetro de partícula para el que el 90% del volumen de la muestra presenta un diámetro inferior (μm); A: amplitud de la dispersión $[(D_{90}-D_{10}) / D_{50}]$; SE: Error estándar agrupado obtenido de ANOVA. Los valores medios con letras minúsculas diferentes para el mismo parámetro implican diferencias significativas entre las medias ($p < 0,05$). En el análisis de varianza y significancia se resaltan en negrita los p-valores $< 0,05$, que indican que los efectos son significativos con un nivel de confianza $> 95\%$.

En cuanto a la luminosidad, solo hubo cambios significativos para la muestra C30, que mostró un descenso significativo respecto a la harina control (7,8%), siendo con ello más oscura. Los parámetros a^* y b^* fueron ambos positivos, indicando que el color se situó en el primer cuadrante del diagrama cromático. El parámetro a^* presentó un aumento en las harinas tratadas frente a el control, resultando significativo este aumento en todas las muestras, salvo para A10. Para el parámetro b^* también se registró un aumento significativo, en este caso para todas las muestras tratadas, siendo más acusado para la muestra C30 (51,7%). La saturación de las muestras (C^*) aumentó significativamente en todos los tratamientos, especialmente para C30 (57,7%). Mientras que el tono (h) solo mostró un descenso significativo, para las muestras A30, C20 y C30, lo cual supone que estas muestras presentaron tonos más rojizos que la nativa.

El aumento de los parámetros a^* y b^* así como la disminución de la luminosidad fue observado también en tratamientos microondas sobre granos de sorgo (Adebowale et al., 2020; Sharanagat et al., 2019), granos de trigos sarraceno (Sun et al., 2018) y garbanzos (Jogihalli et al., 2017). En estos estudios se asociaron estos cambios a la formación de pigmentos marrones durante las reacciones de Maillard y/o caramelización en los tratamientos, así como la oxidación de los polifenoles. Dadas las menores temperaturas que se alcanzaron en este estudio, se considera más probable que las diferencias observadas en el color de las muestras se deban principalmente a la oxidación de los polifenoles. No obstante, en la muestra C30 se pudieron haber dado también algunas reacciones precursoras de reacciones de Maillard, explicando con ello el color significativamente más rojizo y oscuro de esta harina.

En la Tabla 2 se recogen también los resultados de la distribución de tamaño de partícula de las muestras de harina. La humedad inicial de los granos tratados (10, 20 o 30%) y el sistema de tratamiento aplicado (abierto o cerrado) ejercieron un efecto significativo ($p < 0,05$) sobre todos los parámetros estudiados. La interacción de la humedad y el sistema ejerció un efecto significativo para los parámetros estudiados salvo para el valor D_{90} . Se observó una ligera disminución del tamaño de partícula para las muestras tratadas, especialmente notable en el diámetro medio (D_{50}) que disminuyó para todas las muestras frente al control. Así mismo la amplitud de dispersión aumentó significativamente en las muestras A20, A30 y C30. Por lo tanto, con el tratamiento microondas se obtuvieron muestras con granulometría más fina, especialmente para las humedades del 20 y 30%, lo que podría indicar que durante el tratamiento microondas tienen lugar modificaciones físicas en los componentes del grano que reducen la resistencia del endospermo a la molienda, dando lugar a partículas de menos tamaño.

4.1.2 Propiedades funcionales de las harinas

En la Tabla 3 se recogen los resultados de las propiedades funcionales de las muestras de harina. La humedad inicial de los granos tratados (10, 20 o 30%) ejerció un efecto significativo ($p < 0,05$) sobre todos los parámetros de estudio. El sistema de tratamiento aplicado (abierto o cerrado) ejerció un efecto significativo sobre los parámetros, salvo para FS, OAC y WSI. La interacción de la humedad y el sistema ejerció un efecto significativo para los parámetros estudiados salvo para WAI y SP.

Tabla 3. Propiedades funcionales de las muestras de harina obtenidas a partir de granos de quinoa tratados con radiación microondas.

Sistema	Humedad	EA (g/g)	ES (%)	FC (mL/g)	FS (%)	WAC (g/g)	OAC (g/g)	WAI (g/g)	WSI (g/100g)	SP (g/g)
Nativa		50 ef	17 d	6,0 d	17 b	0,96 a	1,17 b	11,5 c	7,9 c	12,5 d
Abierto	10%	47 e	17 d	5,5 cd	14 b	0,97 a	1,17 b	11,8 d	7,7 bc	12,8 e
	20%	38 d	6 b	4,5 c	0 a	1,21 b	1,11 a	10,8 ab	7,2 a	11,6 ab
	30%	18 c	6 b	2,0 b	0 a	1,58 c	1,11 a	10,6 a	7,8 c	11,5 a
Cerrado	10%	53 f	14 c	7,5 e	3 a	0,96 a	1,21 b	12,2 e	7,3 ab	13,2 f
	20%	11 b	6 b	1,8 b	0 a	1,61 d	1,19 b	11,0 b	7,0 a	11,8 bc
	30%	6 a	2 a	0,3 a	0 a	2,04 e	1,08 a	11,0 b	8,5 d	12,1 c
SE		1	1	0,4	2	0,01	0,02	0,1	0,2	0,1
Análisis de varianza y significancia (p-valores)										
Humedad		0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sistema		0,000	0,001	0,037	0,063	0,000	0,060	0,001	0,888	0,000
Humedad* sistema		0,000	0,044	0,002	0,049	0,000	0,026	0,596	0,024	0,191

EA: actividad emulsionante; ES: estabilidad de la emulsión; FC: capacidad de formación de espuma; FS: estabilidad de la espuma; WAC: capacidad de absorción de agua; OAC: capacidad de absorción de aceite; WAI: índice de absorción de agua; WSI: índice de solubilidad de agua; SP: poder de hinchamiento. SE: Error estándar agrupado obtenido de ANOVA. Los valores medios con letras minúsculas diferentes para el mismo parámetro implican diferencias significativas entre las medias ($p < 0,05$). En el análisis de varianza y significancia se resaltan en negrita los p-valores $< 0,05$, que indican que los efectos son significativos con un nivel de confianza $> 95\%$.

La actividad emulsionante (EA) disminuyó de forma significativa en las muestras con humedad inicial del 20 y 30%, siendo más acusado este descenso en el sistema cerrado. La estabilidad de la emulsión (ES) disminuyó significativamente en todas las muestras, excepto en A10. Almaiman et al. (2021) observaron también descensos en estos parámetros en granos de sorgo tratados con microondas. Lo asociaron a que durante los tratamientos se produjo la desnaturalización de las proteínas debido al calor alcanzado, lo que dio lugar a la disminución de las propiedades emulsionantes.

La capacidad de formación de espuma (FC) disminuyó significativamente en las muestras A20, A30, C20 y C30. En el caso de la muestra C10 aumentó significativamente (25%) frente al control. La estabilidad de la espuma (FS) disminuyó

en todas las muestras, siendo nula en las muestras tratadas al 20 y 30% de humedad. Las mejoras en la formación de espuma de la muestra C10 podrían atribuirse al despliegue de las proteínas durante el tratamiento, mejorando la capacidad de adsorción de su superficie (Almaiman et al., 2021). Por otro lado, Almaiman et al. (2021) y Sharanagat et al. (2019) atribuyeron los descensos a la reducción de los aminoácidos polares, el cambio de su polaridad o a la desnaturalización de las proteínas durante los tratamientos.

La capacidad de absorción de agua (WAC) aumentó significativamente en las muestras con humedad del 20 y 30%, siendo más acusado este aumento en el sistema cerrado. Villanueva et al. (2018a) observaron este aumento en arroz tratado con microondas, el cual lo relacionaron con el aumento de almidón dañado provocado por la temperatura alcanzada durante el tratamiento y por el colapso de la estructura de los gránulos de almidón.

La capacidad de absorción de aceite (OAC) disminuyó significativamente para las muestras A20, A30 y C30. Al igual que con las propiedades espumantes, esta disminución pudo deberse a cambios en la polaridad de las proteínas (Sharanagat et al., 2019), lo cual daría lugar a un cambio en las propiedades surfactantes de las harinas.

El índice de absorción de agua (WAI) aumentó significativamente en las muestras tratadas con el 10% de humedad y disminuyó para las muestras del 20 y 30%. La disminución del WAI pudo deberse a una mayor cristalinidad e interacciones entre la amilosa y la amilopectina que fortalecieron los enlaces intramoleculares, la formación de complejos amilosa-lípidos y el reordenamiento de la región cristalina como resultado de los tratamientos microondas (Villanueva et al., 2018a; Zavareze y Dias, 2011).

El índice de solubilidad (WSI) aumentó significativamente para la muestra C30 y disminuyó en las muestras A20, C10 y C20. Villanueva et al. (2018), en almidón de patata tratada con microondas, observaron esta reducción y la atribuyeron a la interacción entre amilosa y amilopectina que da lugar a una estructura más densa de los gránulos de almidón.

El poder de hinchamiento (SP) aumentó en las muestras tratadas con humedad al 10%, mientras que disminuyó para las muestras tratadas al 20 y 30%. Esta disminución fue también observada por Singh et al. (2011) en tratamientos HMT en almidón de sorgo, quienes indicaron que puede deberse a interacciones entre amilosa y amilosa o amilosa y amilopectina durante el tratamiento.

4.1.3 Propiedades de empastado de las harinas

En la Tabla 4 se representan las propiedades de empastado de las muestras de harina. Además, en la Figura 1 se representan sus curvas de empastado. La humedad inicial de los granos tratados (10, 20 o 30%) y el sistema de tratamiento aplicado (abierto o cerrado) ejercieron un efecto significativo ($p < 0,05$), tanto de manera individual como su interacción, sobre todos los parámetros estudiados.

Tabla 4. Propiedades de empastado de las muestras de harina de quinoa obtenidas a partir de granos tratados con radiación microondas.

Sistema	Humedad	PT (°C)	PV (Pa·s)	TR (Pa·s)	BR (Pa·s)	FV (Pa·s)	SV (Pa·s)
Nativa		75,63 a	1,11 b	1,10 b	0,013 b	1,29 b	0,193 b
Abierto	10%	75,48 a	1,36 e	1,35 e	0,014 b	1,58 d	0,229 c
	20%	77,63 b	1,66 f	1,66 f	0,000 a	2,04 e	0,386 e
	30%	79,22 d	1,22 c	1,22 c	0,000 a	1,54 c	0,313 d
Cerrado	10%	75,62 a	1,30 d	1,30 d	0,004 a	1,52 c	0,222 c
	20%	78,31 c	1,62 f	1,62 f	0,000 a	2,02 e	0,398 e
	30%	86,07 e	0,30 a	0,30 a	0,000 a	0,46 a	0,165 a
SE		0,01	0,01	0,01	0,003	0,01	0,005

Análisis de varianza y significancia (p-valores)

Humedad	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sistema	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Humedad*Sistema	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

PT: temperatura de empastado; PV: viscosidad de pico; TR: viscosidad de caída; BR: estabilidad; FV: viscosidad final; SV: retrogradación. SE: Error estándar agrupado obtenido de ANOVA. Los valores medios con letras minúsculas diferentes para el mismo parámetro implican diferencias significativas entre las medias ($p < 0,05$). En el análisis de varianza y significancia se resaltan en negrita los p-valores $< 0,05$, que indican que los efectos son significativos con un nivel de confianza $> 95\%$.

La temperatura de empastado (PT) aumentó significativamente en las muestras tratadas con humedades del 20 y 30%. Román et al. (2015) observaron este aumento en harinas de maíz tratadas con microondas, así como Sun et al. (2014) en harina de sorgo. En ambos estudios lo atribuyeron a la interacción de las proteínas con el almidón dando lugar a un retraso en la gelatinización. Además, el tratamiento con microondas tiende a aumentar la región cristalina del almidón debido a la reorientación de los gránulos de almidón, lo que puede dar también lugar al aumento de la temperatura de empastado (Sun et al., 2014; Zavareze y Dias, 2011).

La viscosidad de pico (PV) aumentó de forma significativa en todas las muestras frente al control, salvo en la muestra C30 para la cual disminuyó drásticamente (73%). Para las muestras con humedad del 20% se registró el mayor incremento, tanto para el

sistema abierto (49,5%) como para el sistema cerrado (45,9%). Shih et al. (2007) y Singh et al. (2011), observaron disminuciones en la viscosidad de pico de muestras de harinas de arroz y sorgo sometidas a tratamientos HMT a elevadas humedades (30 y 40 %) y lo atribuyeron al aumento de los enlaces intramoleculares en las cadenas de almidón durante los tratamientos HMT.

Las curvas de empastado de la harina quinoa no presentaron la forma característica propia de las harinas de los cereales, con un pico claro y una caída de viscosidad en la meseta de temperatura a 95 °C. En estas harinas, las curvas presentaron un cambio de pendiente en la zona de la meseta, pero no se observó una caída, resultando nulo o prácticamente despreciable la pérdida de viscosidad o breakdown (BR). Por ello la viscosidad de caída (TR) asignada a estas muestras fue la misma que la del pico (PV). Este comportamiento es típico en harinas que presentan una gran estabilidad durante el calentamiento y la agitación (Zavareze y Dias, 2011).

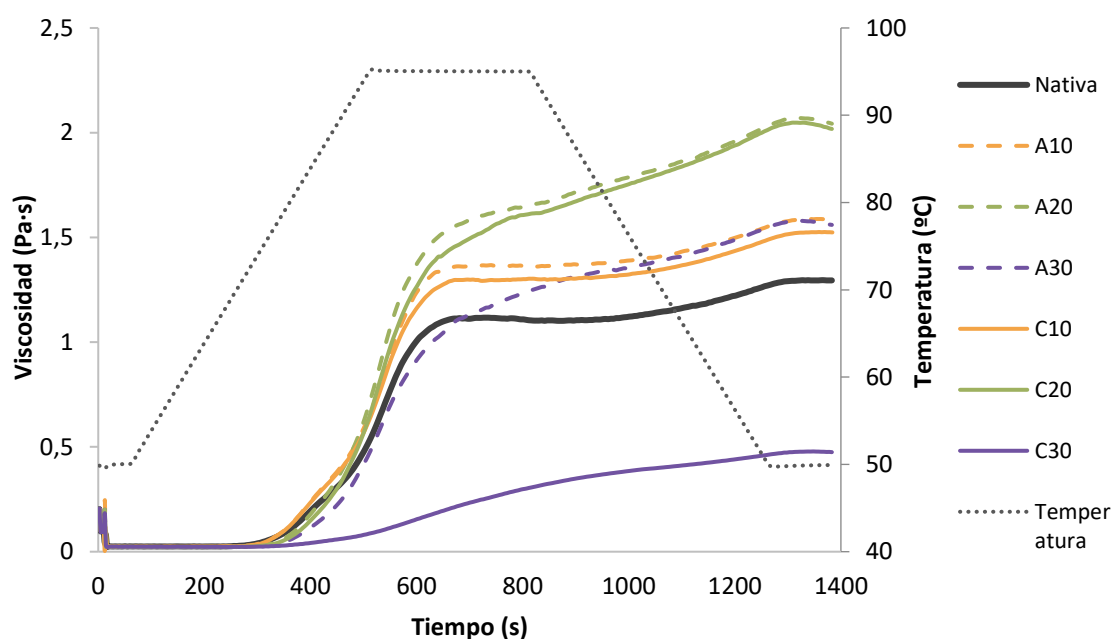


Figura 1. Curvas de empastado de las muestras de harina de quinoa obtenidas a partir de granos tratados con radiación microondas en sistema abierto (A) y sistema cerrado (C), cada uno a diferentes humedades iniciales (10, 20 y 30%). Se compara con un control sin tratamiento (Nativa). El perfil de temperatura se representa en el segundo eje.

La viscosidad final (FV) resultó superior para todas las muestras tratadas con microondas, con incrementos de hasta un 58,1 y 56,6% para las harinas procedentes de los tratamientos A20 y C20 respectivamente, excepto para la muestra C30 que disminuyó un 64,3%. Este comportamiento fue observado también por Román et al. (2015) en harina de maíz tratada con microondas, quienes revelaron que a tratamientos

suaves la viscosidad final aumentaba frente al control mientras que a tratamientos fuertes observaron una disminución. Román et al. (2015) atribuyeron esta disminución pudo deberse a la formación de complejos amilosa-lípidos, en los tratamientos a humedades más altas, lo que reduce la disponibilidad de la amilosa para su recristalización. El aumento de la viscosidad final ya fue observada en harina de arroz tratado con HMT, pudiéndose deber al aumento de la estabilidad de los gránulos de almidón y a la disminución de las cadenas de amilopectina (Bian y Chung, 2016). En cuanto a la retrogradación (SV) las muestras tratadas presentaron valores significativamente superiores al control, siendo el aumento más acusado en las del 20% de humedad. Este comportamiento no se produjo en la muestra C30 que presentó una disminución significativa frente al control. El aumento de este parámetro puede evidenciar que haya tenido lugar una mayor reagrupación de los gránulos de almidón tras el tratamiento microondas (Anderson y Guraya, 2006).

4.1.4 Comportamiento reológico de los geles

En la Tabla 5 se recogen los resultados del comportamiento reológico de los geles obtenidos a partir de las muestras de harina. La humedad inicial de los granos tratados (10, 20 o 30%) y el sistema de tratamiento aplicado (abierto o cerrado) ejercieron un efecto significativo ($p < 0,05$), sobre todos los parámetros estudiados. La interacción de la humedad y el sistema ejerció un efecto significativo para los parámetros estudiados salvo para el parámetro "a".

Tabla 5. Comportamiento reológico de los geles obtenidos de las muestras de harina de quinoa producidas a partir de granos tratados con radiación microondas.

Sistema	H	G ₁ ' (Pa)	a	G ₁ '' (Pa)	b	(tan δ) ₁	c	G ₁ * (Pa)	G' ₁ =G'' (Pa)	T _{max} (Pa)
Nativa		301 b	0,056 ab	36 b	0,253 c	0,121 b	0,197 ^c _d	303 b	60 c	35 b
Abierto	10%	334 c	0,052 a	38 b	0,245 c	0,115 a	0,192 c	336 c	74 e	56 e
	20%	383 d	0,060 b	48 c	0,230 b	0,125 b	0,170 b	386 d	79 f	60 f
	30%	327 c	0,070 c	46 c	0,228 ^a _b	0,141 d	0,157 a	330 c	54 b	38 c
Cerrado	10%	302 b	0,060 b	37 b	0,265 d	0,122 b	0,205 d	304 b	69 d	49 d
	20%	384 d	0,069 c	53 d	0,219 a	0,137 ^c _d	0,150 a	387 d	77 f	61 f
	30%	247 a	0,082 d	33 a	0,299 e	0,133 c	0,217 e	249 a	20 a	13 a
SE		3	0,002	1	0,003	0,002	0,004	3	1	1
Análisis de varianza y significancia (p-valores)										
Humedad		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sistema		0,000	0,001	0,001	0,000	0,018	0,001	0,000	0,000	0,000
Humedad * Sistema		0,000	0,439	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000

H: Humedad; G_1' : Coeficiente de ajuste de la curva de evolución de G' frente a la frecuencia a la ley de la potencia, y que representa el valor del módulo elástico a 1Hz; G_1'' : Coeficiente de ajuste de la curva de evolución de G'' frente a la frecuencia a la ley de la potencia, y que representa el valor del módulo viscoso a una frecuencia de 1Hz; $(\tan \delta)_1$: El coeficiente de ajuste que representa la tangente de pérdida a 1Hz; a, b, c: son los exponentes de los ajustes de G' , G'' y $\tan \delta$, a la ley de la potencia y representan el grado de variación de dichas propiedades viscoelásticas con la frecuencia; G_1^* = Modulo complejo a una frecuencia de 1Hz; $G' = G''$: esfuerzo en el punto de cruce; τ_{max} : esfuerzo máximo. SE: Error estándar agrupado obtenido de ANOVA. Los valores medios con letras minúsculas diferentes para el mismo parámetro implican diferencias significativas entre las medias ($p < 0,05$). En el análisis de varianza y significancia se resaltan en negrita los p-valores $< 0,05$, que indican que los efectos son significativos con un nivel de confianza $> 95\%$.

El módulo elástico (G_1') aumentó significativamente para las muestras A10 (10,9%), A20 (27,2%), A30 (8,6%) y C20 (27,6%) mientras que disminuyó para la muestra C30 (17,94%). El parámetro "a", que indica la dependencia del módulo elástico con la frecuencia angular, aumento significativamente para los tratamientos A30, C20 y C30. El módulo viscoso (G_1'') aumentó significativamente para las muestras A20 (33,3%), A30 (27,7%) y C20 (47,2%) mientras que disminuyó para la muestra C30 (8,33%). El parámetro "b" disminuyó significativamente en las muestras A20, A30 y C20, mientras que aumentó en las muestras C10 y C20. El valor $(\tan \delta)_1$ aumentó significativamente en las muestras A30, C20 y C30 y disminuyó en la muestra A10. El aumento del valor $(\tan \delta)_1$ indica que la componente viscosa de los geles aumentó más que la elástica. El módulo complejo (G_1^*), que indica la resistencia que opone el gel a la deformación, aumentó significativamente en las muestras A10, A20, A30 y C20 mientras que disminuyó en la muestra C30.

Los resultados obtenidos, salvo para la muestra C30, indican que los tratamientos microondas dieron lugar a geles más consistentes, con mayor comportamiento elástico. Zavareze y Dias, (2011) atribuyeron este comportamiento al aumento de la reticulación de las cadenas de amilosa en el almidón, permitiendo la formación de más zonas de unión en la fase continua del gel.

La disminución de todos los parámetros reológicos, observados en la muestra C30, ya fue observada por Zavareze y Dias (2011). En su estudio, estos autores atribuyeron dicho efecto a que durante el tratamiento puede tener lugar una pregelatinización parcial del almidón dando lugar a una menor rigidez del gel debido al colapso parcial de la estructura de los gránulos.

El punto de cruce ($G'=G''$) disminuyó significativamente en las muestras tratadas con humedad al 30%, más acusadamente en C30 (66,6%), mientras que para las muestras tratadas al 10 y 20% aumentó significativamente. El esfuerzo máximo (τ_{max}) aumentó significativamente en las muestras tratadas, salvo en la muestra C30 en la disminuyó significativamente (62,8%). Este aumento también fue observado por Villanueva et al. (2018a) en almidón de patata y arroz tratados con microondas, indicando que los geles obtenidos presentaron una estructura más resistente a la deformación.

4.1.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la Tabla 6 se recogen los resultados de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las muestras de harina. El DSC presentó dos picos. El primero, a una temperatura más baja (69-71°C), está relacionado con la gelatinización del almidón (fusión de los cristales de amilopectina). El segundo pico, a mayor temperatura (91-95°C), representa la ruptura del complejo amilosa-lípidos (Sharanagat et al., 2019). La humedad inicial de los granos tratados (10, 20 o 30%) ejerció un efecto significativo ($p < 0,05$), sobre todos los parámetros estudiados salvo para la temperatura y ancho de pico de la gelatinización. El sistema de tratamiento aplicado (abierto o cerrado) solo ejerció un efecto significativo ($p < 0,05$) sobre la entalpía de la gelatinización y la temperatura de pico del complejo amilosa lípidos. La interacción de la humedad y el sistema ejerció un efecto significativo para las entalpías de ambos picos.

Tabla 6. Propiedades calorimétricas de las muestras de harina obtenidas a partir de granos de quinoa tratados con radiación microondas.

Sistema	Humedad	ΔH gel	T_p gel	T_o gel	T_e gel	$(T_e - T_o)$ gel	ΔH am-lip	T_p am-lip
Nativa		7,6 bc	70,7 c	62,3 ab	78,3 a	16,0 a	0,56 c	95,4 c
A	10%	8,2 d	70,0 b	61,7 a	79,0 a	17,3 ab	0,52 c	94,7 bc
	20%	7,9 cd	69,5 a	61,6 a	79,0 a	17,5 b	0,34 b	94,9 c
	30%	7,3 b	70,8 c	63,1 bc	79,4 a	16,4 ab	0,36 b	93,7 b
C	10%	7,9 cd	69,8 ab	61,8 a	78,9 a	17,2 ab	0,51 c	94,5 bc
	20%	7,7 bc	69,8 ab	62,2 a	79,1 a	16,9 ab	0,38 b	94,5 bc
	30%	5,3 a	71,4 d	63,6 c	80,2 a	16,6 ab	0,22 a	91,2 a
SE		0,1	0,1	0,3	0,5	0,4	0,02	0,3
Análisis de varianza y significancia (p-valores)								
Humedad		0,000	0,001	0,006	0,051	0,052	0,001	0,004
Sistema		0,001	0,110	0,158	0,305	0,478	0,119	0,015
Humedad*sistema		0,002	0,072	0,630	0,432	0,394	0,043	0,057

ΔH gel: entalpía de gelatinización; T_p gel: temperatura de pico; T_o gel: temperatura de inicio; T_e gel: temperatura final; $(T_e - T_o)$ gel: ancho del pico; ΔH am-lip: entalpía de gelatinización de segundo pico; T_p am-lip: temperatura del segundo pico. SE: Error estándar agrupado obtenido de ANOVA. Los valores medios con letras minúsculas diferentes para el mismo parámetro implican diferencias significativas entre las medias ($p < 0,05$). En el análisis de varianza y significancia se resaltan en negrita los p-valores $< 0,05$, que indican que los efectos son significativos con un nivel de confianza $> 95\%$.

La entalpía de gelatinización aumentó significativamente para la muestra A10 (7,9%) mientras que disminuyó para C30 (30,3%). El descenso de la entalpía de gelatinización en humedades del 30% ya fue observado en harina de arroz tratada con microondas, y fue asociado a una gelatinización parcial del almidón como consecuencia del tratamiento (Villanueva et al., 2018b). La temperatura del pico de gelatinización aumentó en la

muestra C30 y disminuyó en las muestras tratadas al 10 y 20% de humedad. Villanueva et al. (2018b), en arroz tratado con microondas observaron también el aumento de la temperatura de gelatinización en muestras con humedades del 30%, y lo atribuyeron a una estructura cristalina más estable y homogénea que requiere más temperatura para fundirla. Las temperaturas iniciales y finales así como la anchura del pico apenas registraron cambios significativos frente al control, salvo la temperatura inicial que aumentó en la muestra C30 (2,1%) y la anchura de pico que aumentó en la muestra A20 (9,8%).

En el segundo pico la entalpía disminuyó para las muestras tratadas a humedades iniciales del 20 y 30%, siendo más acusado este descenso en la muestra C30 (60,7%). Este comportamiento ya fue observado en harina de arroz tratada con microondas (Villanueva et al., 2018b). Esta disminución la relacionaron con una mayor dificultad de lixiviación de la amilosa en los gránulos tratados con microondas, lo cual implicó una menor asociación con lípidos. La temperatura del segundo pico disminuyó significativamente en las muestras tratadas a la humedad inicial del 30%, siendo más acusado en la muestra C30 (4,4%).

4.1.6 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X y la cristalinidad de las harinas de quinoa obtenidas tras los diferentes tratamientos microondas, así como de la muestra control, se representan en la Figura 2.

La harina de quinoa presentó un patrón de difracción tipo A, típico de los cereales (Li y Zhu, 2018), con picos a 15° , 17° , 18° , 20° y 23° , que se mantuvieron tras el tratamiento, aunque la intensidad de los picos registró variaciones respecto al control. Las muestras A20, A30, C10 y C20 manifestaron un incremento en la intensidad de todos los picos, siendo más acusados en los picos a 18° y 23° . El mantenimiento de los patrones con modificaciones en su intensidad ya fue observada en harina de maíz (Román et al., 2015) y en harina de arroz (Villanueva et al., 2018b) tratadas con microondas. Estos resultados podrían indicar un crecimiento de la estructura cristalina fomentado por el tratamiento microondas, los cuales provocan la reorganización de la estructura del almidón, disminuyendo sus regiones amorfas y aumentando las cristalinas (Román et al., 2015). Este crecimiento de la estructura cristalina se vio reflejado también en los valores de cristalinidad obtenidos. La cristalinidad de las harinas aumentó en las muestras A30 (3,2%) y C20 (5,6%), mientras que disminuyó en la muestra C30 (7,6%). Las muestras tratadas presentaron un aumento en la reflexión a 20° , lo cual está relacionado con la cristalinidad tipo V. Este aumento puede estar relacionado con la

formación del complejo amilosa-lípido, habiendo sido ya observado tras el tratamiento microondas de harinas de arroz (Villanueva et al., 2018b) y de maíz (Román et al., 2015).

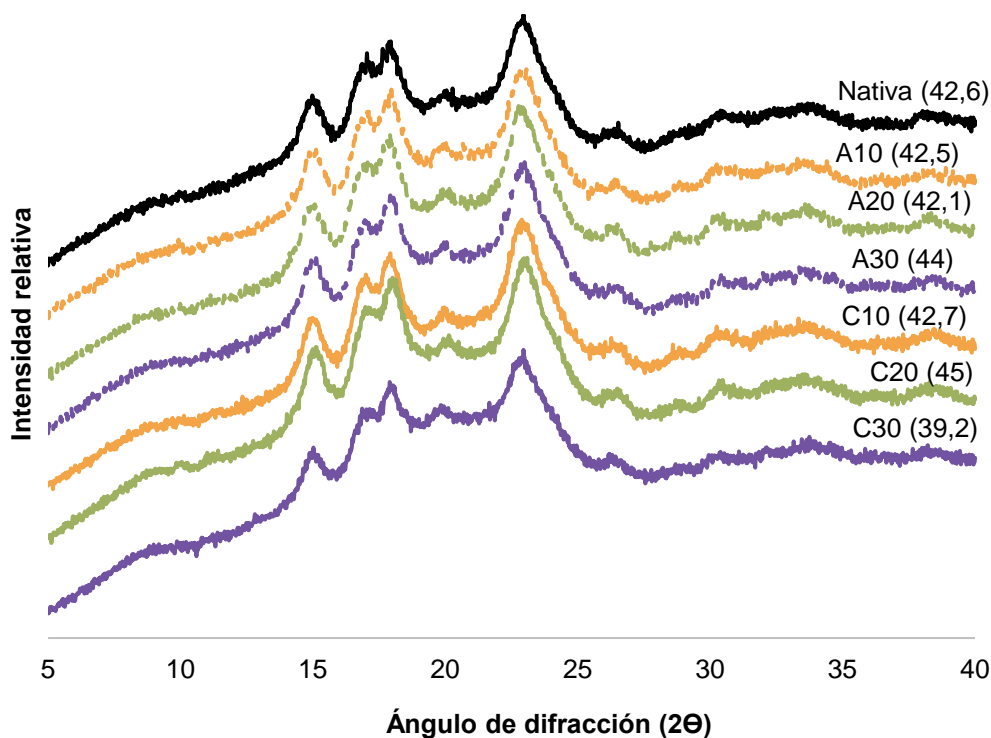


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X y cristalinidad (entre paréntesis) de las muestras de harina de quinoa obtenidas a partir de granos tratados con radiación microondas en sistema Abierto (A) y sistema cerrado (C) cada uno a diferentes humedades iniciales (10, 20 y 30%). Se compara con un control sin tratamiento (Nativa).

5 Conclusiones

Los tratamientos microondas a granos de quinoa modificaron significativamente las propiedades tecnológicas, funcionales, reológicas y térmicas de las harinas resultantes. Las condiciones de los tratamientos estudiadas, humedad inicial del grano y sistema de tratamiento, resultaron determinantes en las distintas modificaciones que tuvieron lugar, obteniéndose modificaciones más intensas a humedades del 20 y 30%, y en el sistema cerrado.

El color de las muestras se vio afectado, presentando las muestras tratadas mayor saturación y tonos más rojizos. Este cambio fue especialmente destacado para la muestra C30, con color más oscuro y rojizo perceptible a simple vista, lo cual podría ser útil en la elaboración de alimentos a los que se les quiera aportar matices cromáticos

más intensos y apariencia de tostado. El tamaño de partícula se vio afectado, presentando granulometría ligeramente más fina las harinas tratadas. El empleo de harinas con un tamaño de partícula reducido resulta adecuado para determinados productos, como es el caso de los bizcochos, por lo que el tratamiento microondas de granos podría contribuir a la mejora de las especificaciones de las harinas utilizadas en este tipo de elaboraciones. Las propiedades emulsionantes y espumantes se redujeron en todos los tratamientos, salvo en la muestra C10 que registró un aumento de su capacidad espumante, probablemente debido al despliegue de las proteínas durante el tratamiento. Este comportamiento abre la puerta a posibles aplicaciones de estas harinas en la elaboración de productos que requieran incorporación de aire en sus matrices. En las muestras tratadas con humedades iniciales al 20 y 30% aumentó su capacidad de absorción de agua y disminuyó el índice de absorción de agua y el poder de hinchamiento. Todo ello podría estar relacionado con modificaciones en la estructura del almidón durante el tratamiento microondas, dando lugar a la formación de complejos amilosa-lípidos, interacciones entre la amilosa y la amilopectina y un aumento en la cristalinidad de las muestras. Los resultados de la difracción de rayos X confirman el aumento de la cristalinidad en las muestras tratadas C20 y A30, aunque esta disminuyó para C30. En cuanto a las propiedades de empastado, las muestras tratadas a humedades iniciales del 20 y 30% aumentaron su temperatura de empastado. El perfil de empastado fue más alto (incremento en las viscosidades de pico y final) que el de la muestra nativa excepto para C30. El aumento de la viscosidad final pudo deberse al aumento de la estabilidad de los gránulos de almidón y a la disminución de las cadenas de amilopectina. La muestra C30 pudo sufrir una pregelatinización parcial durante el tratamiento, lo que se pudo observar en también el DSC con el descenso de la entalpia de gelatinización. El estudio del comportamiento reológico de los geles reveló que, tras los tratamientos, (excepto C30) las harinas formaron geles más consistentes, elásticos y resistentes a la deformación. El aumento de la viscosidad final de las muestras junto con el aumento de la capacidad de absorción de agua y su comportamiento reológico puede resultar útil en la elaboración de productos gelificados, especialmente en las muestras tratadas al 20% de humedad.

Las modificaciones que se observaron revelaron el potencial que pueden tener los tratamientos microondas para adecuar las propiedades tecno-funcionales de las harinas a los requerimientos para la elaboración de productos sin gluten. Las aplicaciones pueden ser diversas, siendo necesario el estudio en profundidad de los tratamientos microondas para ajustar los diferentes parámetros en busca de potenciar las características deseadas en función de la aplicación.

Agradecimientos

Este TFM se ha desarrollado en el marco del proyecto AGL2015-63849-C2-2-R financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad y los Fondos Europeos para el Desarrollo Regional (MINECO/FEDER), el Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2019-110809RB-I00) y la Junta de Castilla y León/FEDER (VA195P20).

Bibliografía

- AACC. (2010a). *Approved methods of Analysis, 11th Ed. Method 44–19*. (Cereals & Grains Association (ed.)). <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1094/AACCIntMethod-44-19.01>
- AACC. (2010b). *Approved methods of Analysis, 11th Ed. Method 76-21.01*. (Cereals & Grains Association (ed.)).
- Abebe, W., Collar, C., Ronda, F., Vela, A. J., Villanueva, M., Solaesa, Á. G., & Ronda, F. (2014). Impact of variety type and particle size distribution on starch enzymatic hydrolysis and functional properties of tef flours. *Carbohydrate Polymers*, 113(September 2014), 260-268. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.080>
- Abugoch James, L. E. (2009). Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.): Composition, chemistry, nutritional, and functional properties. En *Advances in Food and Nutrition Research* (1.ª ed., Vol. 58, Número 09). Elsevier Inc. [https://doi.org/10.1016/S1043-4526\(09\)58001-1](https://doi.org/10.1016/S1043-4526(09)58001-1)
- Adebowale, K. O., Afolabi, T. A., & Olu-Owolabi, B. I. (2005). Hydrothermal treatments of Finger millet (*Eleusine coracana*) starch. *Food Hydrocolloids*, 19(6), 974-983. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2004.12.007>
- Adebowale, O. J., Taylor, J. R. N., & de Kock, H. L. (2020). Stabilization of wholegrain sorghum flour and consequent potential improvement of food product sensory quality by microwave treatment of the kernels. *Lwt*, 132(July). <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109827>
- Almaiman, S. A., Albadr, N. A., Alsulaim, S., Alhuthayli, H. F., Osman, M. A., & Hassan, A. B. (2021). Effects of microwave heat treatment on fungal growth, functional properties, total phenolic content, and antioxidant activity of sorghum (*Sorghum bicolor* L.) grain. *Food Chemistry*, 348(September 2020), 128979. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128979>
- Alvarez-Jubete, L., Arendt, E. K., & Gallagher, E. (2010). Nutritive value of pseudocereals and their increasing use as functional gluten-free ingredients. *Trends in Food Science and Technology*, 21(2), 106-113.

- <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2009.10.014>
- Anderson, A. K., & Guraya, H. S. (2006). Effects of microwave heat-moisture treatment on properties of waxy and non-waxy rice starches. *Food Chemistry*, 97(2), 318-323. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.04.025>
- Barba, A. A., Naddeo, C., Caputo, S., Lamberti, G., D'Amore, M., & Dalmoro, A. (2020). Microwave treatments of cereals: Effects on thermophysical and parenchymal-related properties. *Foods*, 9(6), 1-14. <https://doi.org/10.3390/foods9060711>
- Bardella, M. T., Fredella, C., Prampolini, L., Molteni, N., Giunta, A. M., & Bianchi, P. A. (2000). Body composition and dietary intakes in adult celiac disease patients consuming a strict gluten-free diet. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 72(4), 937-939. <https://doi.org/10.1093/ajcn/72.4.937>
- Bian, L., & Chung, H. J. (2016). Molecular structure and physicochemical properties of starch isolated from hydrothermally treated brown rice flour. *Food Hydrocolloids*, 60, 345-352. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.04.008>
- Catassi, C., & Fasano, A. (2008). Celiac disease. En *Gluten-Free Cereal Products and Beverages* (pp. 1-1). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-012373739-7.50003-4>
- Colman, T. A. D., Demiate, I. M., & Schnitzler, E. (2014). The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115(3), 2245-2252. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2866-5>
- DOUE. (2008). REGLAMENTO (CE) N° 1333/2008 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 16 de diciembre de 2008 sobre aditivos alimentarios. *Diario Oficial de la Unión Europea*, L354, 16-33.
- Englyst, K. N., Hudson, G. J., & Englyst, H. N. (2006). Starch Analysis in Food. En *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a1029>
- Fasano, A., & Catassi, C. (2001). Current approaches to diagnosis and treatment of celiac disease: An evolving spectrum. *Gastroenterology*, 120(3), 636-651. <https://doi.org/10.1053/gast.2001.22123>
- Hoover, R. (2010). The Impact of Heat-Moisture Treatment on Molecular Structures and Properties of Starches Isolated from Different Botanical Sources. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50(9), 835-847. <https://doi.org/10.1080/10408390903001735>
- Jogihalli, P., Singh, L., & Sharanagat, V. S. (2017). Effect of microwave roasting parameters on functional and antioxidant properties of chickpea (*Cicer arietinum*). *LWT - Food Science and Technology*, 79, 223-233. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.01.047>

- Kaushal, P., Kumar, V., & Sharma, H. K. (2012). Comparative study of physicochemical, functional, antinutritional and pasting properties of taro (*Colocasia esculenta*), rice (*Oryza sativa*) flour, pigeonpea (*Cajanus cajan*) flour and their blends. *LWT - Food Science and Technology*, *48*(1), 59-68. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.02.028>
- Konishi, Y., Hirano, S., Tsuboi, H., & Wada, M. (2004). Distribution of minerals in quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) seeds. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, *68*(1), 231-234. <https://doi.org/10.1271/bbb.68.231>
- Li, G., & Zhu, F. (2018). Quinoa starch: Structure, properties, and applications. *Carbohydrate Polymers*, *181*(November 2017), 851-861. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.067>
- Liu, H., Wang, L., Cao, R., Fan, H., & Wang, M. (2016). In vitro digestibility and changes in physicochemical and structural properties of common buckwheat starch affected by high hydrostatic pressure. *Carbohydrate Polymers*, *144*, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.02.028>
- Luo, Z., He, X., Fu, X., Luo, F., & Gao, Q. (2006). Effect of microwave radiation on the physicochemical properties of normal maize, waxy maize and amylomaize V starches. *Starch/Staerke*, *58*(9), 468-474. <https://doi.org/10.1002/star.200600498>
- Mhaske, P., Wang, Z., Farahnaky, A., Kasapis, S., & Majzoobi, M. (2021). Green and clean modification of cassava starch – effects on composition, structure, properties and digestibility. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *0*(0), 1-27. <https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1919050>
- Ranhotra G. S, Gelroth J. A, Glaser B. K, L. K. J. and J. D. L. (1993). Composition and protein nutritional quality of quinoa. *Cereal Chem*, *70*, 303-305. https://doi.org/10.1007/978-3-322-95968-3_10
- Román, L., Martínez, M. M., Rosell, C. M., & Gómez, M. (2015). Effect of Microwave Treatment on Physicochemical Properties of Maize Flour. *Food and Bioprocess Technology*, *8*(6), 1330-1335. <https://doi.org/10.1007/s11947-015-1493-0>
- Ronda, F., Villanueva, M., & Collar, C. (2014). Influence of acidification on dough viscoelasticity of gluten-free rice starch-based dough matrices enriched with exogenous protein. *LWT - Food Science and Technology*, *59*(1), 12-20. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.05.052>
- Ryan, E., Galvin, K., O'Connor, T. P., Maguire, A. R., & O'Brien, N. M. (2007). Phytosterol, squalene, tocopherol content and fatty acid profile of selected seeds, grains, and legumes. *Plant Foods for Human Nutrition*, *62*(3), 85-91. <https://doi.org/10.1007/s11130-007-0046-8>
- Sharanagat, V. S., Suhag, R., Anand, P., Deswal, G., Kumar, R., Chaudhary, A., Singh, L., Singh Kushwah, O., Mani, S., Kumar, Y., & Nema, P. K. (2019). Physico-

- functional, thermo-pasting and antioxidant properties of microwave roasted sorghum [*Sorghum bicolor* (L.) Moench]. *Journal of Cereal Science*, 85(July 2018), 111-119. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2018.11.013>
- Shih, F., King, J., Daigle, K., An, H. J., & Ali, R. (2007). Physicochemical properties of rice starch modified by hydrothermal treatments. *Cereal Chemistry*, 84(5), 527-531. <https://doi.org/10.1094/CCHEM-84-5-0527>
- Singh, H., Chang, Y. H., Lin, J. H., Singh, N., & Singh, N. (2011). Influence of heat-moisture treatment and annealing on functional properties of sorghum starch. *Food Research International*, 44(9), 2949-2954. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.07.005>
- Suárez-Gonzalez, M., Bousño-García, C., Jiménez-Treviño, S., & Díaz-Martin, J. J. (2021). *Gluten-Free Diet : Nutritional Strategies to Improve Eating*. 23-26.
- Sumnu, G. (2001). A review on microwave baking of foods. *International Journal of Food Science & Technology*, 36(2), 117-127. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2621.2001.00479.x>
- Sun, Q., Han, Z., Wang, L., & Xiong, L. (2014). Physicochemical differences between sorghum starch and sorghum flour modified by heat-moisture treatment. *Food Chemistry*, 145, 756-764. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.08.129>
- Sun, X., Li, W., Hu, Y., Zhou, X., Ji, M., Yu, D., Fujita, K., Tatsumi, E., & Luan, G. (2018). Comparison of pregelatinization methods on physicochemical, functional and structural properties of tartary buckwheat flour and noodle quality. *Journal of Cereal Science*, 80, 63-71. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2018.01.016>
- Vallons, K. J. R., Ryan, L. A. M., & Arendt, E. K. (2011). Promoting structure formation by high pressure in gluten-free flours. *LWT - Food Science and Technology*, 44(7), 1672-1680. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.11.024>
- Vela, A. J., Villanueva, M., Solaesa, Á. G., & Ronda, F. (2021). Impact of high-intensity ultrasound waves on structural, functional, thermal and rheological properties of rice flour and its biopolymers structural features. *Food Hydrocolloids*, 113(September 2020). <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106480>
- Villanueva, M., De Lamo, B., Harasym, J., & Ronda, F. (2018). Microwave radiation and protein addition modulate hydration, pasting and gel rheological characteristics of rice and potato starches. *Carbohydrate Polymers*, 201, 374-381. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.052>
- Villanueva, M., Harasym, J., Muñoz, J. M., & Ronda, F. (2018). Microwave absorption capacity of rice flour. Impact of the radiation on rice flour microstructure, thermal and viscometric properties. *Journal of Food Engineering*, 224, 156-164. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.12.030>

- Zavareze, E. D. R., & Dias, A. R. G. (2011). Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 317-328. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.064>
- Zhu, F., & Li, H. (2019). Modification of quinoa flour functionality using ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 52, 305-310. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.11.027>