



(12) **SOLICITUD de PATENTE**

(43) Fecha de publicación: **17/02/2005** (51) Int. Cl.⁷: **G01K 00/00, G01N 00/00**
(22) Fecha de presentación: **19/04/2002**
(21) Número de solicitud: **PA02003922**

(71) Solicitante:
**CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL I.P.N.
Av. Instituto Politécnico Nacional, No.
2508 07360 Distrito Federal MX**

(72) Inventor(es):
**JOSE DE LA LUZ MARTINEZ MONTES.
Av. I.P.N. 2508 Distrito Federal 07360 MX**

(74) Representante:
**MARTHA FIGUEROA PEREZ
Av. Instituto Politécnico Nacional numero
2508 Distrito Federal 07360 MX**

(54) Título: **METODO Y EQUIPO PARA DETERMINAR LA TEMPERATURA Y EL GRADO DE GELATINIZACION EN
ALMIDONES.**

(54) Title: **METHOD AND EQUIPMENT FOR DETERMINING THE TEMPERATURE AND GELATINISATION DEGREE IN
STARCHES.**

(57) **Resumen**

La presente invención describe un método y el equipo para el análisis térmico para la determinación de cambios de fase, estructura y otras propiedades de un material que lleva a cabo una transición dependiendo de la temperatura u otras variables, y específicamente describe el uso de este invento para medir el grado y temperatura de gelatinización de almidones de cereales y otros granos. La invención utiliza las propiedades de conductividad eléctrica de almidón nativo, almidones modificados, cereales, almidón de tubérculos y el agua. El método puede ser usado con cereales sin cocer, o almidones gelatinizados, en forma de grano entero, molido y harinas. El aparato preferido para el análisis térmico comprende una cavidad de nylamin con dos electrodos de Ni-Cu donde la muestra en medio de los dos electrodos es monitoreada para medir las propiedades de gelatinización. Los otros elementos del aparato son un generador de funciones, un amplificador de señales de energía, un convertidor de AC a DC, un termopar con un rango lineal de temperaturas y una computadora en interfase en el rango selecto. El método utiliza una fuente de electricidad AC de voltaje variable o constante y una frecuencia constante. La corriente eléctrica genera calor (efecto Joule) cuando la electricidad pasa a través de la muestra, disipando energía térmica donde esta se necesita para llevar a cabo un grado deseado de gelatinización y medir estas propiedades. Durante la evolución de la prueba es posible monitorear indirectamente el cambio de fase o cambios estructurales en la muestra. Esta reacción puede ser medida in situ midiendo la evolución de la corriente eléctrica en función del tiempo, o midiendo la evolución de la temperatura vs. el tiempo. Los perfiles de flujo de corriente monitoreados en la medición de tiempo son llamados diagramas dieléctricos de gelatinización o conductigramas. Los perfiles térmicos o conductigramas pueden representar los cambios de fase durante la gelatinización y pueden tener información de la temperatura de gelatinización y la energía requerida durante ese evento. La condición de corriente decrece conforme aumenta la gelatinización del almidón.

(57) **Abstract**

The present invention relates to a method and equipment for a thermal analysis that determines the structure, phase changes and further properties of a material carrying out a transition which depends on temperature and additional variants. More particularly, the invention describes the use of the same for measuring the gelatinisation and temperature degree of cereal and grain starches. The disclosure uses the electric conductivity properties of native starches, modified starches, cereals, the starch of tubers and water. The method may be used for uncooked cereals or

gelatinised starches such as whole or milled grains and flours. The preferred device for carrying out the thermal analysis is characterized in that it comprises a nylon cavity having two Ni-Cu electrodes where the sample is placed therebetween and monitored so as to measure the gelatinisation properties thereof. The remaining elements of the device are a function generator, a signal and energy amplifier, an alternating- direct current converter, a thermocouple having a linear range of temperatures, and a computer embodying an interface in the selected range. The method uses an AC power supply having a ranging or constant voltage and a constant frequency. The electric current generates heat (Joule effect) when the electricity passes through the sample, thereby dissipating steam-generated-power, which is useful for achieving a desired degree of gelatinisation and measuring the said properties. During the process of the test, the phase change or structural changes can be indirectly monitored in the sample. The aforesaid reaction can be in-situ measured upon measuring the evolution of the electric current depending on the time or by measuring the evolution of the temperature vs time. The profiles of the current flow monitored during the time measurement are known as dielectric diagrams of gelatinisation or ohmic diagram, which may represent the phase changes during the gelatinisation and obtain information related to the gelatinisation temperature and the required energy during said event. The current conduction decreases as the starch gelatinisation increases.

METODO Y EQUIPO PARA DETERMINAR LA TEMPERATURA Y EL GRADO DE GELATINIZACION EN ALMIDONES.

CAMPO DE LA INVENCION.

5 La presente invención se desarrolla en el área del desarrollo de equipo y metodologías para el procesamiento de alimentos donde el principal constituyente es el almidón, específicamente en la medición de las propiedades térmicas y determinar el cambio de fase y otras propiedades de materiales, tales como la temperatura inicial y final de gelatinización y de cualquier clase de
10 almidones

ANTECEDENTES DE LA INVENCION.

La gelatinización del almidón es un fenómeno el cual se manifiesta por el cambio estructural en los gránulos de almidón. Esos cambios consisten principalmente en
15 una disgregación y rompimiento del orden molecular del almidón. La gelatinización del almidón se manifiesta como una propiedad irreversible tal como la absorción de agua en los gránulos, hinchamiento de los gránulos de almidón fusión de cristales, pérdida de birrefringencia, incremento de viscosidad y solubilidad de los gránulos (Atwell et al. 1988). Existen muchos métodos que se utilizan para
20 determinar la temperatura de gelatinización y la gelatinización del almidón. Todos ellos están basados en cambios observados en varias propiedades de los gránulos de almidón y suspensiones los cuales ocurren cuando el almidón es calentado en agua. Varias técnicas ópticas son empleadas con microscopios para observar los cambios en los gránulos, e.g. crecimiento y hinchamiento o pérdida
25 de birefringencia en luz polarizada (Liu, 1991); teñido con yodo y otros colorantes; reflexión de luz, etc., Los cambios en viscosidad de suspensiones acuosas de almidón medidas durante el calentamiento por medio de métodos viscosimétricos usan diferentes tipos de viscosímetros para la determinación de temperaturas de gelatinización han sido reportadas por (Doublie et al. 1987). Ellos han informado
30 de varios problemas de los métodos viscosimétricos, principalmente debido a que los resultados obtenidos con tales métodos son muy dependientes del tipo de equipo, velocidad de agitación, rango de temperaturas y concentración del

almidón. La pérdida de cristalinidad utilizando la difracción de rayos-X utiliza un equipo muy costoso (Zobel et al 1988; Liu et al. 1991; Jekins et al., 1994); (Billiaderis et al. 1980) y cambios en la resistividad durante el calentamiento del almidón (Leszczynski, 1987). Los resultados obtenidos por varios métodos

5 mostraron una gran discrepancia. La mayoría de los métodos mencionados no son objetivos, requieren mucho tiempo y producen resultados erráticos (Leszczynski, 1987). Por otra parte los pocos métodos objetivos que se mencionaron requieren equipo muy costosos, e.g. los cambios en la absorción de calor, medido por el calorímetro diferencial de barrido (DSC). El DSC es un

10 calorímetro donde el calor necesario para transferirse de la fuente de calor a la muestra y la diferencia de la energía térmica entre la referencia y la muestra necesita ser medida. Algunos aditamentos para medir esa diferencia incluyen por ejemplo elementos resistivos en un circuito puente Patente USA No. 5,098,196, el cual mide el diferencial de voltaje AC entre los elementos. La Patente USA

15 No.4,838,706 presenta un aditamento donde la presión de un gas es continuamente monitoreada por medio de sensores temperatura y presión que miden la temperatura de la muestra y la presión del gas que son colectados en el procesador de datos el cual controla el cambio de temperatura en la muestra. Aunque el calorímetro diferencial de barrido reportado ha mostrado ser muy

20 exacto, existen algunos aspectos que se pueden mejorar. Por ejemplo, el calor es transferido por conducción, esto es el calor es transferido a la muestra a través del calentamiento superficial de la muestra desde una fuente externa.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS.

25 **Figura 1.** Se observa un diagrama del cocedor ohmico de la presente invención donde se distingue computadora en interfase (1), transformador (2), circuito convertidor de AC a DC (3), porta muestras (4), generador de funciones (5), amplificador de señales (6) y termopar (7).

DESCRIPCION DE LA INVENCION.

La presente invención describe un método y el equipo para el análisis térmico para la determinación de cambios de fase, estructura y otras propiedades de un material que lleva a cabo una transición dependiendo de la temperatura u otras variables, y específicamente describe el uso de este invento para medir el grado y temperatura de gelatinización de almidones de cereales y otros granos. La invención utiliza las propiedades de conductividad eléctrica de almidón nativo, almidones modificados, cereales, almidón de tubérculos y el agua. El método puede ser usado con cereales sin cocer, o almidones gelatinizados, en forma de grano entero, molido y harinas. El aparato preferido para el análisis térmico comprende una cavidad de nylamin con dos electrodos de Ni-Cu dónde la muestra en medio de los dos electrodos es monitoreada para medir las propiedades de gelatinización.

Los otros elementos del aparato son un generador de funciones, un amplificador de señales de energía, un convertidor de AC a DC, un termopar con un rango lineal de temperaturas y una computadora en interfase en el rango selecto. El método utiliza una fuente de electricidad AC de voltaje variable o constante y una frecuencia constante. La corriente eléctrica genera calor (efecto Joule) cuando la electricidad pasa a través de la muestra, disipando energía térmica donde esta se necesita para llevar a cabo un grado deseado de gelatinización y medir estas propiedades.

Durante la evolución de la prueba es posible monitorear indirectamente el cambio de fase o cambios estructurales en la muestra. Esta reacción puede ser medida *in situ* midiendo la evolución de la corriente eléctrica en función del tiempo, o midiendo la evolución de la temperatura vs. el tiempo.

Los perfiles de flujo de corriente monitoreados en la medición de tiempo son llamados diagramas dieléctricos de gelatinización o conductigramas. Los perfiles térmicos o conductigramas pueden representar los cambios de fase durante la gelatinización y pueden tener información de la temperatura de gelatinización y la energía requerida durante ese evento: La conducción de corriente decrece conforme aumente la gelatinización del almidón.

En el nuevo método resistivo inventado el calor es generado localmente dentro de la muestra y el cambio de fase es monitoreado por el cambio en la conductividad eléctrica o resistividad. En este invento, no es necesario el uso de muestras de referencia como sucede con el DSC, porque en este invento la cantidad de calor es medida en valores absolutos. Hasta ahora, ni el DSC ni otro de los métodos o técnicas descritas sugieren el empleo de un cocedor óhmico o dieléctrico en el cual una corriente eléctrica dentro de la misma muestra genere el calor (Efecto Joule) cuando la electricidad pasa a través de la muestra. Durante el calentamiento dieléctrico es posible monitorear indirectamente el cambio de fase o cambios estructurales en la muestra. Las manifestaciones térmicas pueden ser medidas *in situ* por medio de la evolución de los perfiles térmicos que son dependientes de aspectos térmicos y tiempo durante el proceso o de cualquier material o materiales susceptibles a cambios térmicos de procesamiento.

Los perfiles del flujo de corriente y temperatura computados de las mediciones de distribución del tiempo pueden representar los cambios de fase durante por ejemplo la gelatinización del almidón. La presente invención describe un método preciso, simple y de bajo costo y su equipo para la determinación de temperatura de gelatinización del almidón. Para demostrar el uso del presente invento se empleo maíz blanco comercial como fuente de materia prima (cosechado en 1995 en el noreste de México) pero se pueden emplear cualquier clase de genotipos. Las muestras fueron preparadas utilizando maíz limpio libre de material extraño. El maíz fue molido in un molino PULVEX de martillos de capacidad de 10 Kg/h y el polvo pasado sobre la malla que en este caso particular fue de 0.5 mm

Este tipo de tamiz permite obtener un tamaño de partícula uniforme. En general el contenido de humedad de las harinas sin cocer obtenidas en este tipo de molino es de 10-12% (w/w). Para mezclar la harina con el agua destilada se puede utilizar cualquier tipo de mezcladora comercial. En este ejemplo se uso una mezcladora con capacidad de 2 Kg (Kitchen Aid) para preparar las muestras en porciones de 1 Kg. Porciones más pequeñas también se pueden utilizar.

Varias muestras fueron preparadas con diferentes contenidos de humedad. En este ejemplo se usaron de 0.7 a 1.1 L de agua destilada por cada kilogramo de harina sin cocer, entonces la muestra se coloca en el porta muestras y se aplica una corriente eléctrica por un tiempo y voltajes determinados.

- 5 La energía eléctrica aplicada al cocedor con la muestra es por medio de un generador de potencia diseñado para ese objetivo. El diagrama del cocedor dieléctrico es mostrado en (Figura 1) y consiste de un cocedor tipo batch o se puede hacer también continuo. El arreglo del equipo óhmico es integrado de un generador de funciones, un amplificador de señales de energía, un convertidor de corriente alterna AC a corriente directa DC, un termopar y una computadora en
- 10 interfase con el equipo para monitorear y controlar el proceso de cocimiento. El compartimiento de la muestra es construido de nylamin con electrodos de una aleación de Ni-Cu (46M7,INT). En este ejemplo se uso un voltaje AC de 10 KHz. Donde la muestra absorbe más eficiente la energía electromagnética (efecto
- 15 Joule) y una amplitud de voltaje con picos de 60 a 100 voltios. Otras frecuencias de oscilación probablemente mejoren la eficiencia en el tiempo y la generación de calor. Para detectar la conducción de la corriente a través de la celda con la muestra se utilizó un transformador de voltaje con una relación de transformación de 20:1. El generador de voltaje en el secundario del transformador fue rectificado
- 20 con un diseño especial de un circuito (voltaje DC), éste es conectado a la entrada del eje Y del graficador. El graficador fue un graficador comercial Modelo MOSLEY 7035 A. La detección de la temperatura dentro de la cavidad del cocedor donde se coloca la muestra se llevó a cabo por medio de un tipo de termocople y esta señal se convirtió en unidades de temperatura digitalizadas por
- 25 medio de un sensor Cole Palmer, Digi-sense, model 8528-10. El voltaje representativo de la temperatura dentro del portamuestras fue conectado al eje X del graficador. En este caso, al final del cocimiento del cereal se obtuvo una gráfica de corriente vs temperatura o tiempo donde se muestran los valores de la corriente para la temperatura inicial y temperatura final de gelatinización
- 30 respectivamente.

La invención se ha descrito con referencia a varios arreglos preferidos, aquellos
 conocedores del arte podrán hacer fácilmente varias sustituciones, omisiones,
 modificaciones o cambios sin apartarse del espíritu general de este trabajo. Por
 tanto los ejemplos que se han dado han sido meramente para explicaciones y no
 5 se deben de interpretar como una limitación de este invento.

REFERENCIAS

- Atwell A. W., Hood F. L., Lineback R. D., Varriano-Martson E., and Zobel F. H.
 1988. The terminology and methodology associated with basic starch
 10 phenomena. *Cereal Foods World*, 33 (3)- 306-311.
- Billiaderis G. C., Maurice J. T. and Vose R. J. Starch gelatinization phenomena
 studied by differential scanning calorimetry. *Journal of Food Sci.*, 45: 1669-1674.
- Liu H., Lievre J., and Ayoung-Chee W., 1991. A study of starch gelatinization
 using differential scanning calorimetry, X-ray, and birefringence
 15 measurements. *Carbohydr. Res.* 210:79-97.
- Doublier J. L., Llamas G., and Le Meur M. 1987. A rheological investigation of
 cereal starch pastes and gels. Effect of pasting procedures. *Carbohydr. Polym.* 7:
 251-275.
- Leszczynski, W. 1987. New methods for determination of starch gelatinization
 20 temperaturas. *Starch/Stärke*, 39 (11):375-378.
- Zobel F. H., Young N. S., and Rocca A. L. 1988. Starch gelatinization: An X-ray
 diffraction study. *Cereal chem.* 65 (6): 443-446.
- Jenkins P. J., Cameron R. E., Donald A. M., Bras W., Derbyshire G. E., Mant G.,
 Ryan A. J. 1994. In situ simultaneous small and wide angle x-ray scattering: A
 25 new technique to study starch gelatinization,. *J.Polymer Science: Part B: Polymer
 Physics.* 32:1579-1583.
- US Patent No. 5,098,196, O'Neill, 1992.
- US Patent No. 4,838,706, Coey, et al, 1989:

REIVINDICACIONES:

1. Un aparato para determinar la temperatura y el grado de gelatinización de almidones que consiste de:
 - 5 a) cubiertas para llevar a cabo los contactos eléctricos y sellado contra fugas del material para ser calentado o cocido, podríamos decir de forma tubular con un orificio central para insertar el sensor de temperatura a través del para poder monitorear la temperatura de la muestra. El orificio con el sensor de temperatura es sellado contra fugas del material que se desea calentar o cocer,
 - 10 b) un compartimiento de muestra construido de nylamin con dos electrodos de una aleación de Ni-Cu (46M7,INT).
 - c) un generador de funciones,
 - d) un amplificador de señales de energía,
 - e) un convertidor de corriente alterna AC a corriente directa DC,
 - 15 f) un termopar y
 - g) una computadora en interfase con el equipo para monitorear y controlar el proceso de cocimiento.
2. El método para medir la temperatura y el grado de gelatinización de almidones de granos de cereales, tubérculos y vegetales, cereales procesados, derivados de almidón, y almidones modificados, cereales crudos, cereales quebrados o aplastados, cereales precocidos mezclados con agua u otro líquido polar a concentraciones específicas, caracterizado porque consiste de .
 - 20 a) Colocar la muestra en un compartimiento,
 - b) Adicionar una corriente eléctrica,
 - 25 c) Detectar el cambio en la conductividad eléctrica del material,
 - d) Registrar los datos obtenidos en una pantalla,
 - e) Seleccionar los resultados y
 - f) Medir las temperaturas de gelatinización o de cocimiento.
3. El método de la reivindicación 2, caracterizado porque el cocimiento de los materiales por medio de conducción eléctrica a predeterminada temperatura, o cocimiento parcial o total llevado a cabo en un dispositivo o cavidad especial
30

diseñado para tal objetivo dónde el cocimiento puede ser continuo o en forma continua.

4. El método de la reivindicación 2, caracterizado porque en la pantalla de resultados los datos pueden ser presentados en forma de tabla, gráfica, forma electrónica, o almacenados por cualquier método disponible que pudieran ser valores de corriente eléctrica y temperaturas almacenados o presentados durante el intervalo de tiempo en el cual el cocimiento se lleve a efecto.
5. El método de la reivindicación 2, caracterizado porque la selección de los resultados son los valores de corriente máximos o mínimos que son asociados respectivamente a la temperatura inicial y final de gelatinización de la mezcla de almidón y otros constituyentes presentes.
6. El método de la reivindicación 2, caracterizado porque las mediciones de temperaturas de gelatinización o de cocimiento, dónde los valores de temperatura asociados al máximo y mínimo de corriente eléctrica son la temperatura inicial de gelatinización si el valor de la conductividad eléctrica corresponde a un máximo y la temperatura final de gelatinización será cuando el valor de la conductividad eléctrica corresponda a un valor mínimo.

RESUMEN

La presente invención describe un método dieléctrico y su equipo para medir las propiedades térmicas y determinar el cambio de fase y otras propiedades del material tales como la temperatura inicial y final de gelatinización y de cualquier
5 clase de almidones. Esas determinaciones son muy útiles en la industria y procesamiento de alimentos donde el principal constituyente es el almidón pero puede hacerse extensiva para todos los materiales y combinación de materiales que pueden conducir electricidad.

Figura 1.

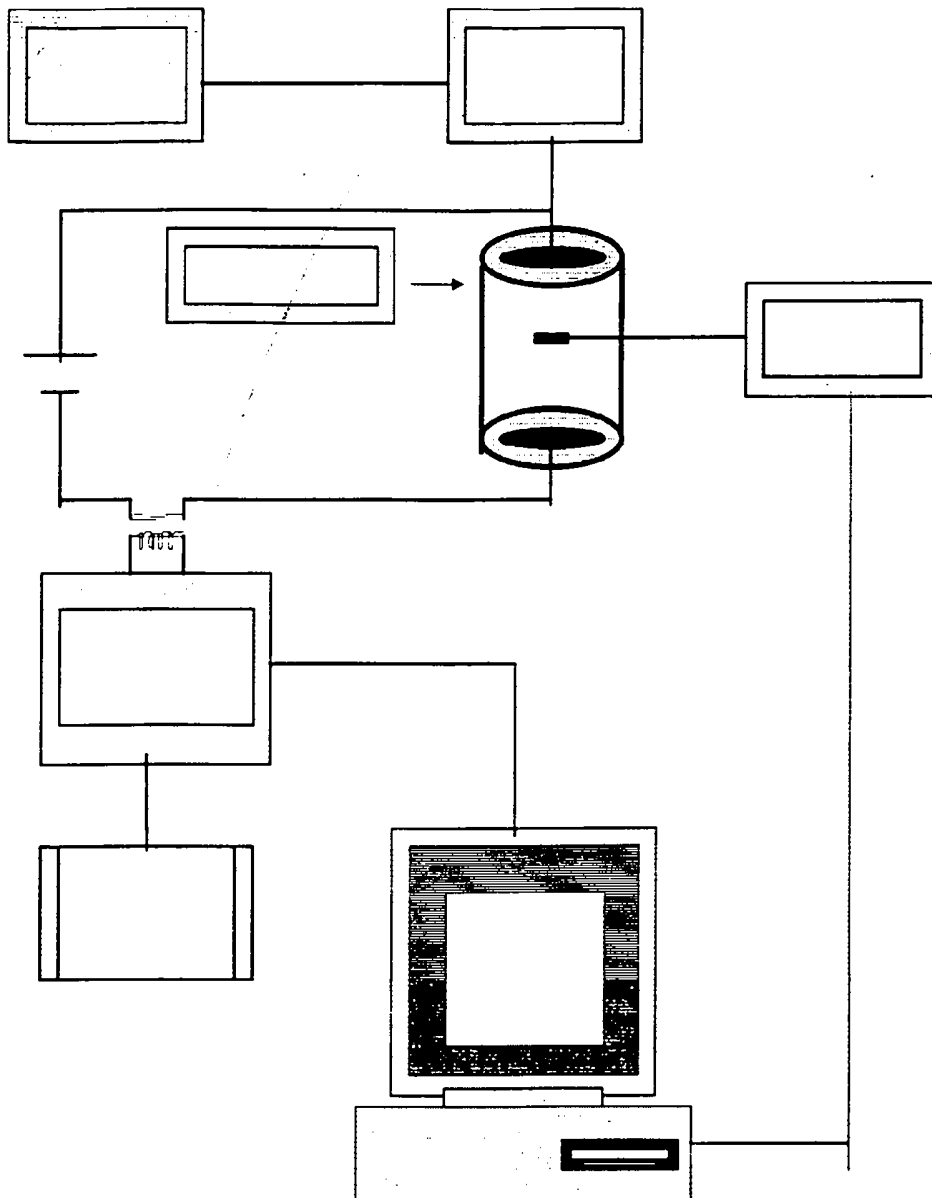
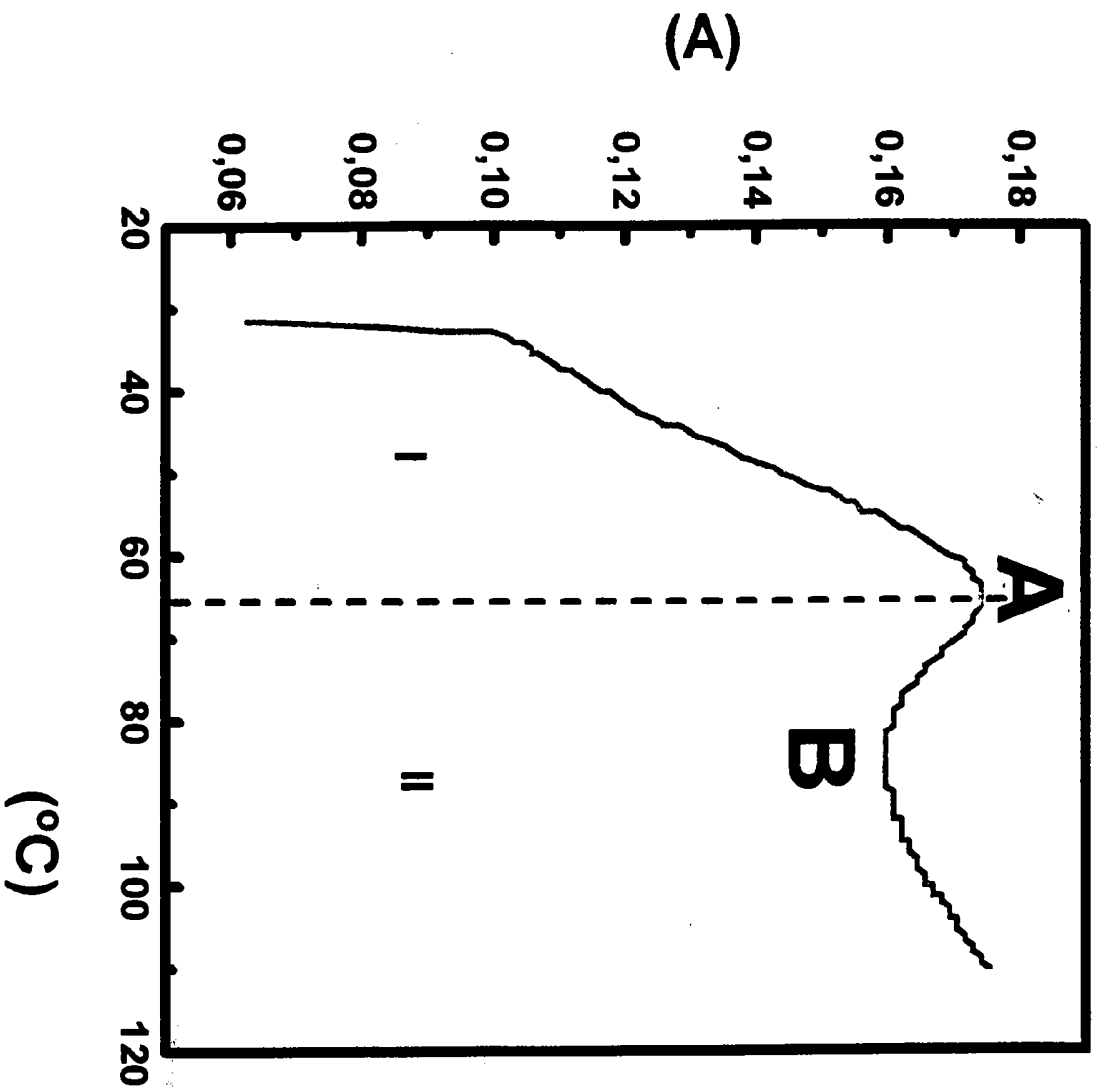


Figura 2.



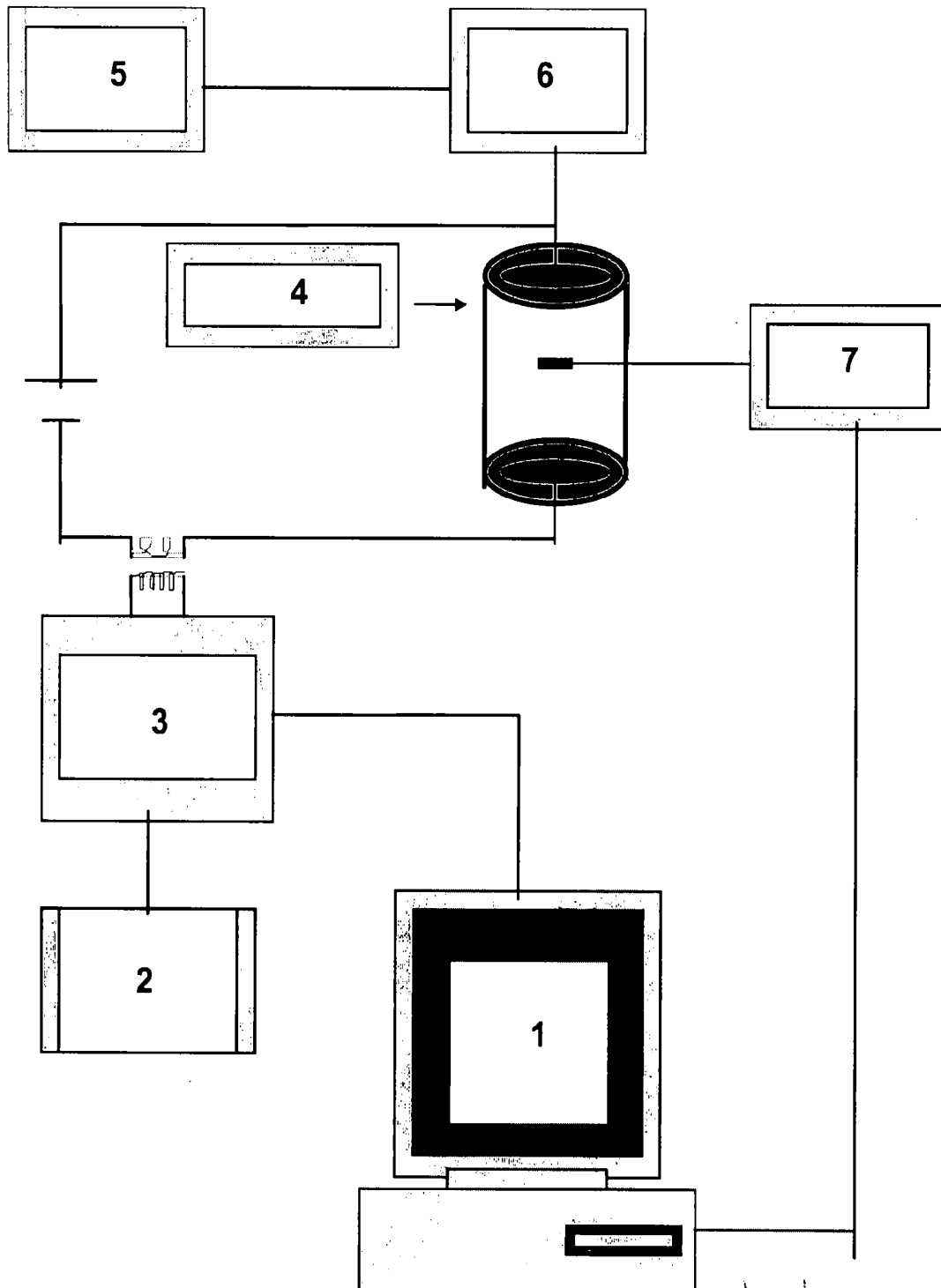


diagrama cocedex detection

Figura 1