



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

---

Trabajo de Tesis Doctoral

***“Efectos de los hidrocoloides en las características  
fisicoquímicas y reológicas de pastas libres de  
gluten aptas para individuos celíacos”***

---

**Virginia Judit Larrosa**

**Director:** Dra. Alicia N. Califano

**Co-Director:** Dra. Noemí E. Zaritzky

*El presente trabajo de Tesis para optar al título de Doctora de la Facultad de Ciencias Exactas fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección de la Dra. Alicia N. Califano y la Dra. Noemi E. Zaritzky.*



**UNLP**



**CIDCA**

## Agradecimientos

***Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado. Un esfuerzo total es una victoria completa.***

***(Mahatma Gandhi. 1869-1948)***

- ✓ A la Dra. Alicia Califano, mi directora de Tesis, por sus aportes, críticas, y comentarios durante el desarrollo de esta investigación y por ser forjador de futuros prósperos en la investigación científica...
- ✓ A la Dra. Noemi Zaritzky, mi co-directora de tesis, por su experiencia, indicaciones y críticas constructivas y permitirme realizar mi trabajo de investigación en el Centro Investigación de Criótecnología de Alimentos.
- ✓ A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por su aporte económico, que sin su ayuda mi formación de doctorado no hubiera sido posible.
- ✓ A todo el personal del CIDCA porque de alguna forma colaboraron para que este trabajo haya llegado a su final.
- ✓ A mis compañero y amigos Lucas, Gabriel, Natalia, Silvina por su contribución, aporte y en especial por las intensas conversaciones de conocimientos.
- ✓ A Anabel, Victoria, Martín, Estefania, Analía, Darío, Natalia G. Micaela, Cintia, Cecilia, Marina, Sonia por su buena onda y permitirme conocerlos.
- ✓ A mis amigos, Fran, Nadia, Gastón, Noe por su interés y ánimo; que a pesar de la distancia siempre estuvieron presentes.
- ✓ A Liliana, Horacio, Cristina y Claudia por su aliento, paciencia y los tiempos para llevar a cabo este trabajo.
- ✓ A los suegros que siempre se preocuparon por su nuera.
- ✓ A Nancy y Edgardo por su colaboración.
- ✓ A mis sobrinos Jonás, Catalina y Bianca, mis soles, por los hermosos momentos que me hacen pasar.
- ✓ A mis padres, que me enseñaron que con esfuerzo y libertad se llega a donde se quiere.
- ✓ A mis hermanos, porque siempre me brindaron su apoyo en este camino que decidí desafiar y por estar siempre presentes.
- ✓ A mi marido por haberme acompañado en este desafío, sin quejas y con mucha comprensión.

*A mi marido Paulo,  
un gran compañero.*



Parte de los resultados que se exponen en el presente trabajo de tesis han sido publicados en:

### **Artículos en revistas internacionales con referato**

2011. V. Larrosa, G. Lorenzo, N. Zaritzky, and A. N. Califano. Effect of the addition of proteins and hydrocolloids on the water mobility in gluten-free pasta formulations. *Water: A Multidisciplinary Research Journal* (ISSN: 2155-8434)

2013. Larrosa, V., Lorenzo, G., Zaritzky, N., and Califano A. Optimization of rheological properties of gluten-free pasta dough using mixture design. *Journal of Cereal Science*. 57. 520-526. ISSN: 0733- 5210. IF (2011): 2.073.

### **Capítulos de Libros.**

2012. V. J. Larrosa, G. Lorenzo, N.E. Zaritzky and A.N. Califano.. Gluten free pasta rheology: influence of cooking time on structural features (Capítulo 8-pag. 249) En: Geoffrey Mitchell, *Rheology: Theory, Properties and Practical Applications*. New York, EE.UU:NOVA Science Publishers. ISBN: 978-1-62618-999-7

2012. V. J. Larrosa, G. Lorenzo, N.E. Zaritzky and A.N. Califano. Response Surface Methodology to Assays the Effect of the Addition of Proteins and Hydrocolloids on the Water Mobility of Gluten-free Pasta Formulations (en prensa). En: Gustavo Gutierrez y Liliana Alamilla, *Water Stress in Biological, Chemical, Pharmaceutical and Food Systems*. New York, EE.UU: Springer.

2011. V. J. Larrosa, G. Lorenzo, N.E. Zaritzky and A.N. Califano. Linear viscoelasticity of non-fermented dough – effect of gluten absence. En: Jennifer N. Perkins y Tyler M. Lach, *Viscoelasticity: Theories, Types and Models* (pp 93-113). New York, EE.UU.: NOVA Science Publishers. ISBN: 978-1-61324-203-2

## ***Índice General.***

---

## **ÍNDICE GENERAL**

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Enfermedad Celiaca</b>	<b>1</b>
1.1.1. Enfermedad Celíaca en Argentina	3
1.1.2. Proteínas de Almacenamiento	3
1.1.3. El gluten en el trigo	4
1.1.4. El gluten: complejo responsable de la elasticidad de la masa.	5
1.1.5. Dieta libre de gluten	7
1.1.6. Rotulación para los alimentos libres de gluten	7
<b>1.2. Pastas alimenticias</b>	<b>8</b>
1.2.1. Productos libres de gluten	9
1.2.2. Pastas libres de gluten	11
1.2.3. Componentes de las pastas libres de gluten	13
1.2.3.1. Almidón de maíz	13
<i>Estructura de los gránulos de almidón</i>	15
<i>Gelatinización</i>	18
<i>Retrogradación</i>	20
<i>Usos y aplicaciones más comunes del almidón de maíz</i>	21
1.2.3.2. Harina de maíz	21
Proteína de la harina de maíz: zeína	23
1.2.3.3. Huevo: fuente de proteína	25
1.2.3.4. Hidrocoloides	27
<i>Goma garrofín</i>	29
<i>Goma xántica</i>	30
<i>Interacción de goma xántica con galactomananos / glucomananos</i>	32
<b>1.3. Mercado interno de pastas alimenticias</b>	<b>34</b>
1.3.1. Producción local de pastas libres de Gluten	34
<b>1.4. Elaboración de la pasta</b>	<b>35</b>
<b>1.5 Secado de los alimentos</b>	<b>36</b>
<b>1.6. Reología: estudio de las propiedades viscoelásticas de una masa</b>	<b>41</b>
<i>Caracterización reológica de un material</i>	42
1.6.1. Viscoelasticidad	45
<i>Funciones y ensayos viscoelásticas lineales</i>	47
<i>Experimentos dinámicos u oscilatorios.</i>	48

1.6.2. Modelos o analogías mecánicas.	51
<b>1.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</b>	<b>54</b>
<i>Temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>)</i>	55
1.7.1. Transición de primer orden de otros componentes fundamentales de las pastas: almidón, proteínas y lípidos.	55
<i>Almidón</i>	55
<i>Proteínas</i>	56
<b>1.8 Calidad de la pasta</b>	<b>57</b>
<b>CAPITULO 2. OBJETIVOS</b>	<b>59</b>
<b>2.1. Objetivo General</b>	<b>59</b>
<b>2.2. Objetivos Específicos</b>	<b>59</b>
<b>CAPÍTULO 3. OPTIMIZACIÓN DE MASA LIBRE DE GLUTEN MEDIANTE EL ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES TÉRMICAS, TEXTURALES Y REOLÓGICAS.</b>	<b>61</b>
<b>3.1. Introducción</b>	<b>61</b>
<b>3.2. Materiales y Métodos</b>	<b>64</b>
3.2.1. Materiales	64
3.2.2. Caracterización de los componentes de la masa	64
3.2.2.1. Determinación del contenido de proteína en harina de maíz, huevo y clara de huevo en polvo	64
3.2.2.2. Determinación de humedad del almidón, harina de maíz, huevo y clara de huevo en polvo	65
3.2.2.3. Determinación del contenido de cenizas	65
3.2.3. Preparación de masa libre de gluten	65
3.2.3.1. Masa control.	67
3.2.4. Diseño Experimental	67
3.2.5. Evaluación de la interacción agua-almidón mediante Calorimetría Diferencial de Barrido Modulado (MDSC)	74
<i>Entalpía y temperaturas características del proceso de gelatinización</i>	75
<i>Otras entalpías y temperaturas características proteicas</i>	75
<i>Determinación del contenido de agua</i>	75
<i>Determinación del contenido de agua no congelada por MDSC</i>	75

<i>Determinación de la temperatura de transición vítrea</i>	76
3.2.6. Determinación de propiedades texturales y reológicas de pastas frescas	76
3.2.6.1. Pruebas de extensibilidad	76
3.2.6.2. Ensayos dinámicos oscilatorios.	77
3.2.7. Análisis del efecto de la composición mediante la metodología de superficie de respuesta	78
3.2.8. Análisis estadístico de los resultados	81
3.2.9. Optimización de la formulación	81
<b>3.3. Resultados y Discusión</b>	<b>83</b>
3.3.1. Caracterización de los componentes de la masa	83
3.3.2. Interacción entre los componentes de la formulación	84
3.3.2.1. Efecto de la composición de la masa sobre la fracción de agua congelada	84
3.3.2.2. Composición y Temperatura de transición vítrea de las masas	87
3.3.3. Modificaciones en las temperaturas características de gelatinización debido a cambios en la composición del sistema	89
3.3.4. Efecto del contenido de agua, proteínas y gomas en la textura y propiedades reológicas de pasta cruda	94
3.3.4.1. Extensibilidad de las pastas frescas	95
3.3.5. Viscoelasticidad lineal	97
3.3.5.1. Modelado de los datos de los espectros dinámicos de relajación	99
3.3.5.2. Caracterización de la matriz de masa LG mediante la teoría de Friedrich y Heymann	105
3.3.5.3. Efecto de la composición de la pasta cruda en el módulo de almacenamiento ( $G'$ )	107
3.3.6. Optimización de la formulación	109
<b>3.4. Conclusiones</b>	<b>111</b>
<b>CAPÍTULO 4. PARÁMETROS DE CALIDAD EN PASTA COCIDA SIN GLUTEN</b>	<b>113</b>
<b>4.1. Introducción</b>	<b>113</b>
<b>4.2. Materiales y Métodos</b>	<b>114</b>
4.2.1. Vinculación entre formulación y parámetros de calidad de pasta cocida apta para celíacos	114
4.2.1.1. Tiempo óptimo de cocción	116

4.2.1.2. Aumento de peso / absorción de agua	116
4.2.1.3. Aumento de volumen	116
4.2.1.4. Pérdida por cocción	117
4.2.1.5. Determinación de materia orgánica total (TOM)	117
4.2.1.6. Análisis de color	118
4.2.1.7. Ensayo de corte	119
4.2.1.8. Ensayo con dos ciclos de compresión	120
4.2.1.9. Masa de trigo	121
4.2.1.10. Análisis estadísticos de los resultados	121
4.2.2. Influencia del tiempo de cocción y la composición sobre las características reológicas de pastas libres de gluten	122
4.2.3. Influencia de la composición en el proceso de absorción de agua durante la cocción de pastas aptas para celíacos.	122
4.2.4. Cambios en la microestructura durante la cocción del producto	123
<b>4.3. Resultados y Discusión</b>	<b>124</b>
4.3.1. Vinculación entre la formulación y los parámetros de calidad de pasta cocida apta para celíacos	124
4.3.1.1. Estudio del efecto del contenido de agua y proteínas mediante MSR	128
4.3.1.2. Análisis de la textura de pasta LG cocida	131
4.3.2. Optimización	139
4.3.3. Validación de los modelos	140
4.3.4. Influencia del proceso de cocción y de la composición en la reología de pasta sin gluten	141
4.3.4.1. Determinación del rango viscoelástico lineal	141
4.3.4.2. Ensayos de barrido de frecuencia correspondiente a especímenes con diferentes tiempos de cocción	142
4.3.4.3. Espectro de relajación discreto	143
4.3.4.4. Ensayos de barrido de frecuencia correspondientes al tiempo óptimo de cocción	146
4.3.4.5. Relación entre la composición de la pasta y su reología	149
4.3.5. Cambios en la microestructura de pasta LG cocida a diferentes tiempos	151
4.3.6. Modelado del proceso de absorción de agua durante la cocción y sobrecocción	153
<b>4.4. Conclusiones</b>	<b>155</b>
<b>CAPÍTULO 5. PROCESO DE SECADO DE PASTAS LIBRES DE GLUTEN</b>	<b>158</b>
<b>5.1. Introducción</b>	<b>158</b>
5.1.1. Isotermas de sorción de humedad de los fideos libre de gluten	159

5.1.1.1 Isotermas de sorción de humedad	159
5.1.1.2. Tipos de isotermas	161
5.1.1.3. Determinación de datos de equilibrio.	162
5.1.2. Secado de Pastas	163
<b>5.2. Materiales y métodos</b>	<b>168</b>
5.2.1. Preparación de las pastas libres de gluten	168
5.2.2. Obtención y modelado de las isotermas de sorción	168
5.2.3. Determinación y modelado de la curva de secado	170
<i>Equipamiento</i>	170
<i>Metodología</i>	171
<i>Determinación de humedad</i>	172
<i>Tiempo de secado de pasta LG</i>	172
<i>Modelado matemático de las curvas de secado de pasta LG</i>	173
5.2.4. Superficie de la pasta seca LG.	173
5.2.5. Determinación de la fragilidad de la pasta seca	173
5.2.6. Determinación de la calidad de la pasta seca cocida	174
5.2.7. Muestra control	175
5.2.8. Análisis sensorial de la pasta seca LG	175
5.2.9. Análisis estadísticos	177
<b>5.3. Resultados y Discusión</b>	<b>177</b>
5.3.1. Modelado de las isotermas de sorción	177
5.3.2. Curvas de secado	183
5.3.3. Estructura de la superficie de la pasta seca LG.	193
5.3.4. Determinación de la fragilidad de la pasta seca	195
5.3.2. Efecto de las condiciones de secado en la calidad de la pasta seca cocida.	197
5.3.5. Análisis sensorial de la pasta seca LG	208
<b>5.4. Conclusiones</b>	<b>209</b>
<b>CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>211</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>216</b>

# ***Capítulo 1. Introducción***

---



## Capítulo 1. Introducción

### 1.1. Enfermedad Celíaca

La enfermedad celíaca (EC) es una forma de enteropatía que afecta el intestino (delgado) en niños y adultos genéticamente predispuestos; precipitada por la ingestión de alimentos que contienen gluten. También se conoce como enfermedad celíaca, enteropatía sensible al gluten y esprúe no tropical. Hasta no hace mucho tiempo, se pensó que la enfermedad celíaca era una afección rara y que ocurría solamente en la raza blanca, sobre todo en niños, con una presentación típica de pérdida de peso y diarrea.

La prevalencia de la enfermedad celíaca - es decir, el número de casos que están presentes en una población en un momento dado - es similar en diferentes regiones del mundo. La ocurrencia de la enfermedad celíaca y de otras reacciones alérgicas o intolerancias al gluten está aumentando, debido en gran parte a la mejora de los procedimientos de diagnóstico y los cambios en los hábitos alimenticios. El número mundial de víctimas de la enfermedad celíaca se ha previsto que aumente en un factor de diez en los próximos años, dando lugar a un creciente mercado de alimentos libres de gluten a base de cereales.

Richard Logan publicó por primera vez el concepto del iceberg celíaco en 1991 (Figura 1.1). Todos los expertos están de acuerdo en la imagen iceberg; la prevalencia aquí se refiere al tamaño total del iceberg, mientras que el área por debajo de la línea de flotación representa el número total de casos no diagnosticados en una población dada en un punto particular en el tiempo. El área por encima de la línea de flotación (punta del iceberg) representa el número de casos diagnosticados clínicamente. En Europa, por cada caso de enfermedad celíaca diagnosticados por sospecha clínica, habría muchos que quedan sin diagnosticar (ya sea porque estaban latentes, en silencio o mal diagnosticados) o asintomáticos.

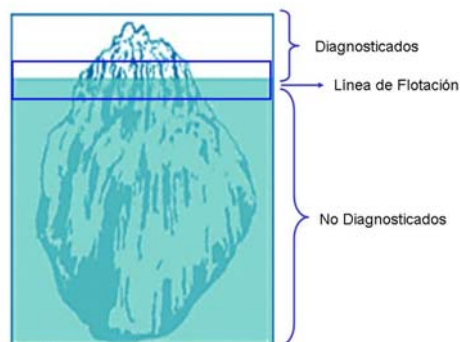


Figura 1.1 Iceberg donde se muestra la prevalencia de la enfermedad celíaca

Las principales razones de la falta de diagnóstico son el amplio espectro de la clínica médica y el escaso conocimiento de la enfermedad celíaca entre los médicos. Los casos sin diagnóstico no reciben tratamiento y por consiguiente están expuestos al riesgo de complicaciones a largo plazo. La "línea de flotación", es decir la relación entre los casos que se diagnostican y los que no, dependen mayormente de la tendencia del médico a solicitar marcadores serológicos de la enfermedad celíaca en casos de baja sospecha clínica, como casos de dominio de polimorfismo clínico de la enfermedad.

Ahora se acepta que el tamaño total del ténpano es más o menos el mismo en todo el mundo, aunque el nivel de la "línea de flotación" puede variar de continente a continente. (Bai y col. 2007).

La presentación clínica de la enfermedad celíaca es muy variable. En la infancia, la enfermedad suele presentarse con retraso en el desarrollo, baja estatura, retraso de la pubertad, diarrea crónica, esteatorrea, distensión abdominal y anemia. En adultos, los casos sintomáticos o clásicos de la enfermedad pueden presentar diarrea crónica, distensión abdominal y dolor, debilidad y mala absorción (Green, 2007). Sin embargo, muchos pacientes tienen poco o nada de síntomas gastrointestinales, mientras que presentan síntomas con características extra-intestinales, tales como dermatitis herpetiforme, anemia, osteoporosis, infertilidad y problemas neurológicos, entre otros (Alaedini y Green, 2005).

Esta intolerancia produce una lesión característica de la mucosa intestinal provocando una atrofia de las vellosidades del intestino delgado (Figura 1.2), lo que altera o disminuye la absorción de los nutrientes de los alimentos (proteínas, grasas, hidratos de carbono, sales minerales y vitaminas). Es este fenómeno el que produce el clásico cuadro de mala absorción. El único tratamiento disponible actualmente para la enfermedad celíaca es la eliminación completa del gluten en la dieta y de las proteínas relacionadas, por lo cual se evitan los productos alimenticios que contienen trigo, centeno, y cebada. La mejora de los síntomas es generalmente vista en cuestión de días o semanas después de la iniciación de la dieta libre de gluten, mientras que la recuperación completa de la mucosa generalmente toma más tiempo (Lee y col., 2003).

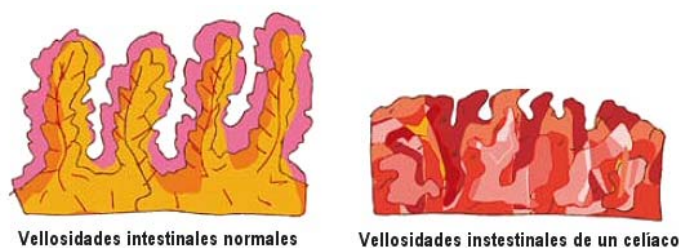


Figura 1.2. Vellosidades del intestino delgado atrofiadas por la enfermedad celíaca

### 1.1.1. Enfermedad Celíaca en Argentina

En Argentina se calcula que 1 de cada 100 personas es celíaca (habría aproximadamente 400.000 celíacos en Argentina).



Figura 1.3. Prevalencia de personas celíaca

En un estudio llevado a cabo durante el año 1993 en 8 hospitales de Capital Federal, conurbano, La Plata y Gran La Plata (4042 km<sup>2</sup>) en niños de 0 a 14 años entre los años 1980 y 1989 se registraron un total de 1855 casos, a los que se les sumó un 20% que representa el subregistro estimado provocado por la falta de participación en este estudio de los profesionales que realizan biopsias en la práctica privada. Con este agregado el número de casos llegaría a 2226, con una tasa de 0.72 por mil (1/1377 habitantes). Esta prevalencia es semejante a la hallada en Europa. (De Rosa, 1993).

### 1.1.2. Proteínas de Almacenamiento

El gluten es el término general para las proteínas que se han encontrado que son tóxicas para los pacientes con enfermedad celíaca, específicamente las proteínas de almacenamiento en el trigo (gliadina), cebada (hordeína), centeno (secalina), y la avena (avenina) (Figura 1.4).

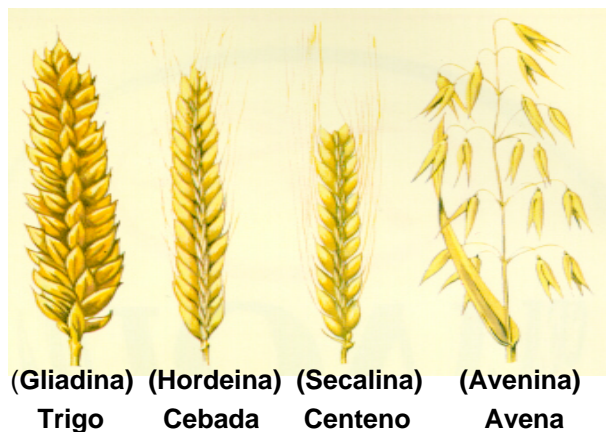


Figura 1.4. Proteínas de almacenamiento en los cereales

El gluten de los cereales mencionados es la forma más conocida de presentación de las prolaminas tóxicas para los celíacos. La gliadina constituye el mayor problema, ya que es la más utilizada en la industria alimenticia.

En el caso de la cebada, su concentración proteica es de aproximadamente 11.3%. La proporción de proteínas solubles (albúminas y globulinas) en la proteína total es relativamente alta (25%). El grano contiene además un 52% de prolamina (hordeína) y un 23% de glutelina. La distribución de las diferentes fracciones depende de la variedad y también de las condiciones agronómicas (Anderson y Knie, 1975). Las hordeínas, proteínas de almacenamiento, representan el grupo extraíbles con etanol al 70% o isopropanol al 55%, además incluye polipéptidos obtenidos después de la reducción de los enlaces disulfuros de las glutelinas, llamadas D-hordeínas. Cuando las hordeínas son separadas por electroforesis se revelan 5 bandas de hordeína. El peso molecular aparente corresponde a 32, 38, 47.5, 53.2 y 65.6 kDa y los polipéptidos pueden ser divididos en dos grupos, hordenía B (rica en sulfuro) de peso molecular varía de 36-45 kDa y hordenía C (pobres en sulfuro) donde su peso molecular varia entre 54-60 kDa.

Las proteínas del grano de centeno están representadas principalmente por las prolaminas (secalinas). Consideradas como verdaderas proteínas de reserva de estos granos y conformadas por dos diferentes grupos de polipéptidos. Cuando las prolaminas del centeno son separadas por electroforesis se reconocen cuatro grupos de proteínas: polipéptidos de alto peso molecular (HMW);  $\omega$ - secalinas (ricas en sulfuro),  $\gamma$ -secalinas 40 kDa y  $\gamma$ -secalinas 75 kDa (pobres en sulfuro) (Shewry y col., 1982 a,b).

El contenido en proteína en la avena es aproximadamente de 10.5%, pero es altamente variable (6-17%). La avena se distingue de otros cereales por su menor proporción de prolaminas (aveninas), entre 10-16% y glutelinas (5%) y su alta concentración de globulinas (78-80%). El peso molecular de las aveninas ronda entre 22 y 43 kDa (Robert y col., 1983), son solubles en solución alcohólica y tienen la particularidad de revelar una significativa diversidad entre los cultivares (Smith y Smith, 1992).

### **1.1.3. El gluten en el trigo**

Mediante el lavado de masa de harina de trigo con agua corriente, se retira el almidón y la masa viscoelástica restante obtenida, es el gluten, el cual está compuesto por 80 % de proteínas, 7 % de lípidos y 5% de hidratos de carbono. Los hidratos de carbono como los pentosanos, contribuyen en parte a la unión del gluten con el agua. La Tabla 1.1, muestra la clasificación de las proteínas de la harina de trigo en base en su funcionalidad. Las gliadinas y gluteninas se encuentran normalmente en el trigo en una relación 50/50.

Tabla 1.1. Proteínas presentes en la harina de trigo

Clasificación de acuerdo a su funcionalidad	Ubicación en el grano	% en la harina de trigo	Proteínas monoméricas	Proteínas poliméricas
Proteínas no pertenecientes al gluten	Principalmente en las capas externas del grano de trigo y muy bajas concentraciones en el endosperma	15-20%	Albúminas Globulinas	Triticinas
Proteínas pertenecientes al gluten	En el endosperma del grano de trigo	80-85%	Gliadinas	Gluteinas

El gluten es una red de proteínas desarrollada durante la mezcla de harina y agua, por la interacción específica entre gliadinas y gluteninas con intervención de los enlaces físicos y químicos. Las proteínas de gluten representan entre un 80–85 % del total de las proteínas del trigo. (Shewry y Halford, 2002; Shewry y col., 1995). Se encuentran en el endosperma del grano de trigo maduro donde forman una matriz continua alrededor de los gránulos de almidón.

Las proteínas de la harina de trigo, específicamente las proteínas del gluten le confieren a la masa una funcionalidad única que la hace diferente al resto de las harinas de otros cereales, desde el punto de vista reológico la masa de harina de trigo se comporta como un fluido viscoelástico, propiedad que hace que la masa sea elástica y extensible.

#### **1.1.4. El gluten: complejo responsable de la elasticidad de la masa.**

Las proteínas de gluten son en gran parte insolubles en agua o en soluciones de sales diluidas. Son responsables de la cohesión y de la viscoelasticidad de la masa, propiedad que permite la retención de gas durante el amasado y en la cocción cuya consecuencia es un producto panificado poroso, esponjoso y con una corteza elástica.

En la Figura 1.5 se representa la estructura del gluten, donde la gluteninas de alto peso molecular forman la cadena principal del complejo de gluten, están unidas a través de puentes disulfuro intermoleculares ubicado en los extremos, además esta cadena es la base para que se unan las ramificaciones mediante puentes disulfuro. Mientras que las gliadinas interactúan principalmente mediante interacciones no covalentes con los polímeros de gluteninas (Shewry y col., 2001).

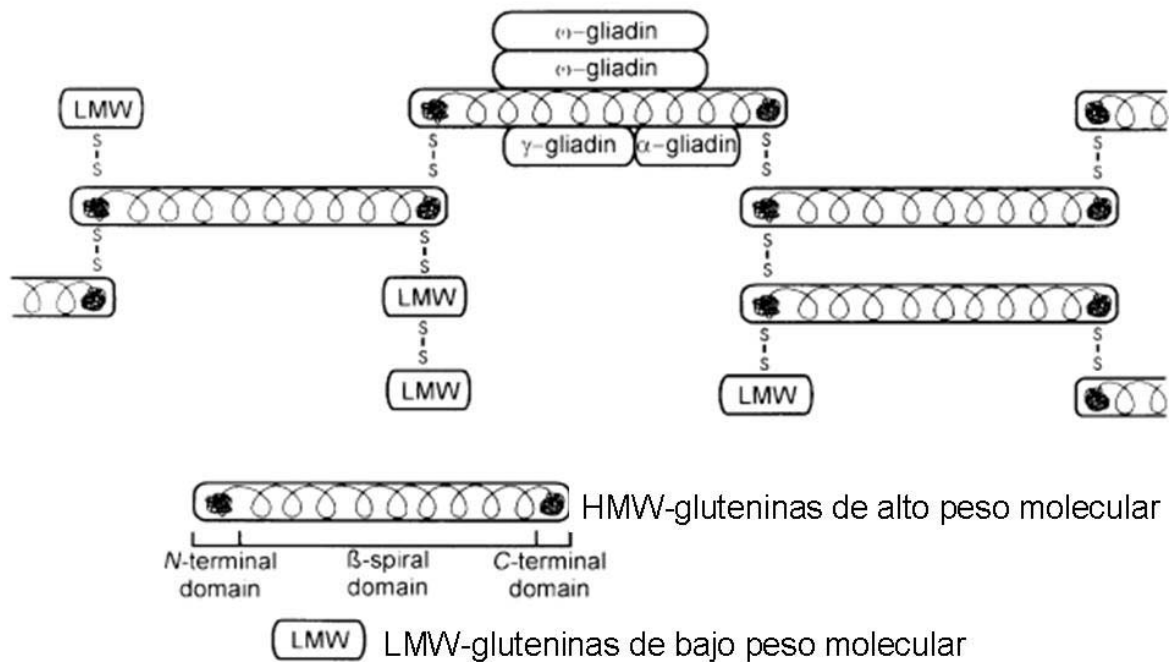


Figura 1.5. Modelo estructural del gluten de trigo en que las gluteninas de alto peso molecular proporcionan una cadena principal unidas por puentes disulfuro interactuando con las gluteninas de bajo peso molecular por enlaces disulfuro y con gliadinas por interacciones no covalentes.

Las gliadinas son proteínas monoméricas que interactúan principalmente por interacciones no covalentes que forman asociaciones transitorias de unión, su peso molecular varía entre 30000 y 80000 KDa. Bioquímicamente se han identificado, según su movilidad electroforética, tres tipos gliadinas  $\alpha$ ,  $\gamma$  y  $\omega$  (Shewry y col. 1986). Generalmente,  $\alpha$ -y  $\gamma$ -gliadinas son los principales componentes mientras que  $\omega$ -gliadinas se encuentran en cantidades inferiores (Wieser y Kieffer, 2001). Su papel en la red de gluten es la de actuar como plastificantes y reducir su elasticidad. La distribución de gliadinas varía dependiendo del cultivar de trigo, así como de las condiciones de crecimiento.

La fracción de glutenina es una mezcla heterogénea de polímeros con pesos moleculares que varían desde aproximadamente 80000 hasta varios millones de kDa. Se componen de subunidades de alto y bajo peso molecular (HMW, LMW, respectivamente) reticuladas por enlaces disulfuro. Las subunidades de alto peso molecular, en particular, se han asociado con el rendimiento de fabricación del pan de harinas (Payne y col., 1987; Wieser, 2007) y las propiedades viscoelásticas de la matriz (Popineau y col., 1994).

Las gluteninas y gliadinas pueden ser separados mediante el agregado de ácidos y bases diluidas y alcohol etílico. Las gliadinas monoméricas son solubles en mezclas de agua-

alcohol (y por lo tanto se define como prolaminas) y las gluteninas son polímeros insolubles estabilizados por enlaces disulfuro entre cadenas. Sin embargo, las subunidades de gluteninas liberadas de los polímeros por reducción de los enlaces disulfuro tienen propiedades de solubilidad similares a las gliadinas nativas. La localización inmunocitoquímica de las proteínas del gluten reveló que las gliadinas se encuentran dispersos por toda la red llenando el espacio alrededor de polímeros de glutenina (Lindsay y Skerritt, 2000).

Ningún componente por separado tiene la capacidad para formar una masa con una estructura elástica y cohesión satisfactoria por lo que se requiere de la combinación de ellas (Cheftel y Cheftel, 1977).

#### **1.1.5. Dieta libre de gluten**

Una dieta libre de gluten excluye, entonces, los alimentos que contienen trigo, centeno, cebada y posiblemente, avena. El maíz, las papas y el arroz no tienen gluten y pueden ser consumidos.

Ha sido un tema de debate en los últimos 50 años si la avena es o no segura para incluirse en una dieta sin gluten. Históricamente, la avena fue excluida categóricamente de la dieta, ya que se pensaba que la avenina (proteína de almacenamiento) también era tóxica para las personas con intolerancia al gluten. Sin embargo, investigaciones recientes en Europa y los Estados Unidos han puesto de manifiesto que cuando se consume con moderación, la avena es bien tolerada por la mayoría de los niños y adultos con enfermedad celíaca y no contribuyen a los síntomas abdominales, recaída serológica o de las mucosas, ni impide la cicatrización del intestino delgado (Hogberg y col., 2004; Hollen y col., 2006; Janatuinen y col., 2000; Janatuinen y col., 2002).

Los individuos con enfermedad celíaca (EC) no sólo necesitan saber que los alimentos e ingredientes deben evitar, si no también la forma de integrar la dieta en su vida laboral y familiar día a día. Simplemente dejando de consumir los alimentos que contienen gluten puede resultar una dieta desequilibrada carente de determinados nutrientes.

#### **1.1.6. Rotulación para los alimentos libres de gluten**

La ley 26.588 declaró de interés nacional la atención médica, la investigación clínica y epidemiológica, la capacitación profesional en la detección temprana, diagnóstico y tratamiento de la enfermedad celíaca, su difusión y el acceso a los alimentos libres de gluten. A su vez el artículo 4º de la Ley establece que los productos alimenticios que se comercialicen en el país, y hayan sido clasificados “libres de gluten” deben llevar impresos en sus envases o envoltorios, de modo claramente visible, la leyenda “Libre de

Gluten” o “Sin T.A.C.C.” (Figura 1.6). El Código Alimentario Argentino contempla la categoría de alimentos libres de gluten en el Artículo 1383 del Capítulo XVII.



Figura 1.6. Leyenda “Libre de Gluten” o “Sin T.A.C.C.”

Por ley los celíacos tienen acceso a productos libres de gluten identificados con un logo. El distintivo de los alimentos es muy importante, ya que es la marca de seguridad para quienes tienen que consumirlos.

## 1.2. Pastas alimenticias

Las pastas alimenticias son productos que se consumen en todo el mundo. La palabra «pasta» deriva de un término griego que significa «harina mezclada con líquido». Su origen no se halla bien definido, aunque una difundida versión histórica señala que Marco Polo las introdujo en Europa desde China. Sin embargo, terminaron por ser consideradas como producto típicamente italiano, asociación en gran medida justificada por el hecho de que Italia es el principal productor, consumidor y exportador de pastas alimenticias del mundo (Lezcano, 2009).

Las pastas alimenticias son productos frescos o secos obtenidos de una masa no fermentada elaborada con sémolas o harinas procedentes de trigo durum, trigo semiduro, trigo blando o sus mezclas y agua potable (Gil, 2010).

El Código Alimentario Argentino los describe en el Capítulo IX “Alimentos farináceos, cereales, harinas y productos derivados”, bajo el título “Productos de Fideería”, a partir del artículo 706. En el mismo se denomina pasta alimenticia o fideo, a los productos no



fermentados obtenidos por el empaste y amasado mecánico de sémolas, semolina, harinas de trigo ricos en gluten, harinas de panificación o sus mezclas, con agua potable, con o sin la adición de sustancias colorantes autorizadas a este fin, con o sin la adición de otros productos alimenticios de uso permitido para esta clase de productos. En los productos de fideería podrá utilizarse mezcla de mono y diglicéridos y monoglicéridos de alta concentración, aisladamente o en mezcla y en la cantidad tecnológicamente necesaria sin declararlo en el rótulo. Mientras que el artículo 707 hace referencia a las pastas secas definiéndolo como los productos obtenidos en forma igual pero que fueron sometidos a un proceso de desecación con posterioridad a su moldeo y cuyo contenido en agua no debe ser superior al 14% en peso y su acidez no mayor de 0.45 g/% expresada en ácido láctico.

Pueden clasificarse según los ingredientes utilizados como pasta de sémola, pasta al huevo, pasta especial (enriquecida con tomates, espinaca u otros vegetales, etc.), pasta rellena (rellena con carne, pescado, vegetales, etc.), pasta dietética (enriquecida con minerales, vitaminas, etc.) o pasta libre de gluten (de maíz, arroz, pseudocereales, etc.); según el procesamiento, se los denomina como pasta extruida o laminada; según la forma como larga o corta (Pagani y col., 2007).

De acuerdo con Gil (2010), en general, pueden clasificarse en los siguientes tipos:

- Pastas Alimenticias Simples o Pastas Alimenticias: están elaboradas con sémola de trigo duro (*Triticum durum*), semiduro, blando o sus mezclas. Las elaboradas exclusivamente con sémola de trigo duro se clasifican como de 'calidad superior'.
- Pastas alimenticias compuestas: son aquellas en cuya elaboración incorporan alguna de las siguientes sustancias: gluten, soya, huevos, leche, hortalizas, verduras y leguminosas naturales, desecadas o conservadas, jugos y extractos.
- Pastas alimenticias rellenas: son pastas simples o compuestas que contienen en su interior un preparado elaborado con todas o algunas de las siguientes sustancias: carne, grasas, hortalizas, productos de pesca, verduras, huevos y agentes aromáticos.
- Pastas alimenticias frescas: cualquiera de las anteriores sin proceso de desecación.

### **1.2.1. Productos libres de gluten**

La creciente demanda de productos libres de gluten en los últimos años, ha dado lugar a una investigación tecnológica importante para la sustitución del gluten en la producción de alimentos de alta calidad. Para lograr sobrellevar esta dificultad tecnológica, la mejor alternativa es la búsqueda de componentes que logren imitar las propiedades del gluten

en la producción de productos panificados aptos para celíacos (Yalcin y Basman, 2008a) La sustitución de gluten presenta un desafío tecnológico importante, ya que es una estructura esencial para la formulación de productos de alta calidad a base de cereales, por lo tanto, la producción de alta calidad de productos sin gluten es difícil. En los últimos años, están surgiendo varios enfoques para superar los problemas tecnológicos. El método más común es la búsqueda de ingredientes que tienen capacidad para imitar las propiedades de gluten en la producción de alimentos sin gluten (Yalcin y Basman, 2008a). Para resolver los problemas provocados por la ausencia de gluten en las masas se pueden utilizar almidones, emulsionantes, hidrocoloides y varios tratamientos tales como la gelatinización de las materias primas (Lai, 2001; Gallagher y col., 2004)

Los compuestos poliméricos generalmente usados como sustitutos del gluten incluyen almidones y harinas de distinta naturaleza (maíz, papa, mandioca, arroz, soja, leguminosas, pseudocereales) (Gallagher y col. 2004; Ciclitira y col., 2005; Nishita, y col., 1976; Kang y col., 1997; Kobylański y col, 2004; Schober y col., 2005; Lazaridou y col., 2007). Sin embargo, estas materias primas carecen del gluten que proporciona la red esencial en productos panificados, por lo que pueden surgir algunos problemas durante el procesamiento de la masa (Gallagher y col., 2004) y para solucionar este problema se les puede incorporar hidrocoloides tales como: goma guar, goma xántica, carragenanos, agar, goma de garrofin, hidroxipropilmetilcelulosa (Gujral y col., 2003; Gujral y Rosell, 2004, Gujral y col., 2004; Sivaramakrishnan y col., 2004; McCarthy y col., 2005).

Últimamente se han realizado algunos estudios significativos sobre productos sin gluten que implican un enfoque múltiple, que ha incluido el uso de almidones, hidrocoloides, productos lácteos, gomas y otras proteínas, prebióticos y combinaciones de los mismos, como alternativa al gluten, para mejorar la estructura, sensación en boca, aceptabilidad y vida útil de los productos de panadería aptos para celíacos. Así Gan y col. (2001) encontraron que la hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) y carboxilmetilcelulosa (CMC), utilizados como sustitutos de gluten, dieron buenas características al pan. Mientras que Acs y col. (1997) estudiaron el uso de diferentes agentes ligantes (goma xántica, goma guar, goma garrofin o combinaciones) como un sustituto de gluten en las formulaciones de pan sin gluten formulados con almidón de maíz. Esos autores informaron que la incorporación de hidrocoloides aumentó el volumen del pan y produjo modificaciones en la estructura de la miga, encontrando que la mejor calidad del pan libre de gluten corresponde a un contenido de goma de xántica entre 1-3%.

### **1.2.2. Pastas libres de gluten**

El endurecimiento rápido de una red de gluten bien desarrollado capaz de atrapar gránulos hinchados de almidón durante la cocción es un factor clave para la alta calidad de pasta de trigo duro. Buena resistencia durante su manipulación, elasticidad y firmeza, viscosidad baja en la masa cruda y liberación limitada de materiales orgánicos en el agua de cocción son las características de calidad de primera importancia para la pasta tradicional. Existen muchos trabajos, como se describió anteriormente, sobre la mejora de panes sin gluten (Gallagher y col., 2004; Lazaridou y col., 2007; Mahmoud y col., 2013; Cappa y col., 2013) pero pocos en otro tipo de productos sin gluten, como son las pastas frescas.

En pasta libre de gluten (LG), la formación de una estructura de almidón retrogradado puede ser una alternativa a la red de gluten, ya que confiere rigidez al producto cocido y reduce la pegajosidad de la pasta y la pérdida de materiales solubles en el agua de cocción (Mariotti y col., 2011). En general, las pastas libres de gluten tienen una textura menos elástica que las pastas que contienen gluten (Huang, y col., 2001).

Chinnaswamy y Hanna (1991) propusieron que polisacáridos no amiláceos tales como goma xántica y goma garrofín tienen propiedades viscoelásticas muy significativas y podrían ser usados para imitar la capacidad del gluten para formar una textura elástica en la pasta. Edwards y col. (1995) informaron que la goma xántica se puede utilizar en la pasta integral para mejorar su textura. Por otra parte, las gomas mezcladas con otros almidones y harinas sin gluten afectan la gelatinización en productos a base de cereales (Ferrero y col., 1996).

En la literatura se encuentran pocas investigaciones donde se han desarrollado pastas libre de gluten, así, Yalcin y Basman (2008b) informaron resultados referidos a fideos libres de gluten formulados con harina de maíz gelatinizada (40, 60 y 80%), goma (goma de garrofín o goma de xántica, 3%) y transglutaminasa (TG, 0,5%) donde la muestra que contenía un 80% de harina de maíz pregelatinizada mostró mejores propiedades de cocción y sensoriales. En cuanto a las gomas, estas mejoraron la calidad de fideos en términos de algunas propiedades de cocción, obteniendo el mayor efecto con la incorporación de goma xántica. La enzima transglutaminasa causó una reducción significativa de la pérdida de materia seca durante la cocción y de la materia orgánica total (TOM) liberada al líquido de cocción, por el efecto de los entrecruzamientos covalentes. En dicho trabajo se concluyó que tanto el proceso de gelatinización, el hidrocoloide y la actividad enzimática tienen importantes efectos en la mejora de la calidad de fideos y muestran una gran potencialidad para ayudar a la transformación en los procesos de fabricación a granel de fideos sin gluten.

Sukhcharn y col. (2004) estudiaron el efecto de la harina de batata, harina de soja, agua, goma arábiga y carboximetilcelulosa (CMC) en las respuestas de calidad (sensorial, pérdida de sólidos y dureza) del producto de pasta por el sistema conocido como metodología de superficie de respuesta. Ellos encontraron que la pasta con puntuación sensorial máxima, mínima pérdida de sólidos durante la cocción y máxima dureza correspondió a una formulación conteniendo 674 g / kg harina de batata, 195 g / kg agua, 110 g / kg harina de soja, 10.6 g / kg goma arábiga y 10.1 g / kg CMC. También Huang, y col. (2001) produjeron pasta libre de gluten con características parecidas a la de pasta harina de trigo que contiene altos niveles de almidón modificado, goma xántica y goma garrofín.

En una investigación realizada por Chillo y col. (2007) se obtuvieron diferentes tipos de espaguetis a base de harina de amaranto, utilizando como sustituto de gluten, sal sódica de carboximetilcelulosa en tres porcentajes distintos y almidón de maíz pre-gelatinizado también con tres porcentajes diferentes; los productos obtenidos presentaron mayor susceptibilidad a la rotura, y mostraron una resistencia igual o inferior a la cocción respecto de una muestra control realizada con semolina Durum. Los espaguetis que contenían sólo CMC presentaron pegajosidad más bajas, valores similares a la muestra control de pérdida de cocción y atributos sensoriales. En cambio, en los espaguetis que contenían almidón de maíz pre-gelatinizado las pérdidas por cocción fueron más altas y los atributos sensoriales fueron menores con respecto al control y a los espaguetis que contenían CMC. Además, los valores de adhesividad de estas últimas aumentaron con el aumento de la concentración de almidón de maíz pre-gelatinizado. A partir de estos resultados, se concluyó que las muestras de espaguetis que contenían CMC presentaron un mejor rendimiento en la cocción especialmente con respecto a las muestras de espaguetis con almidón de maíz pre-gelatinizado.

Al comparar pastas desarrolladas con harinas de alto contenido en proteínas (harina de soja, harina de garbanzos, de sorgo y concentrado de suero lácteo) con una muestra control elaborada con harina de trigo, se observó que las pastas sin gluten tenían mayores pérdidas por cocción, las que disminuían por la adición de hidrocoloides (goma xántica, goma guar e hidroxipropilmetilcelulosa), por lo que concluyeron que la adición de estos hidrocoloides mejoraba las características de calidad y las propiedades de textura de la pasta sin gluten (Susanna y Prabhasankar, 2013). Park y col. (2003) indicaron que los fideos preparados con alto contenido de proteínas resultaron menos frágiles que los elaborados con menor contenido de proteína.

### **1.2.3. Componentes de las pastas libres de gluten**

Como ya se mencionó anteriormente, los componentes que pueden utilizarse para formar una masa libre de gluten, proporcionando buenas respuestas texturales, son varios. A continuación se detallan algunos de aquellos que serán usados en el desarrollo de este trabajo de Tesis.

#### **1.2.3.1. Almidón de maíz**

Los almidones son polisacáridos, fisiológicamente son sustancias de reserva, análogas al glucógeno animal. Los almidones se encuentran en los granos de los cereales y legumbres, así como en tubérculos, raíces y bulbos (Bello Gutiérrez, 2000). También se encuentran en cantidades elevadas en las frutas, como el plátano y varias legumbres.

La función nutricional de los almidones es muy importante porque constituye, después de su hidrólisis digestiva en glucosa, la principal fuente de calorías de la alimentación humana. Tanto los almidones nativos como los modificados (Hagenimana y col., 2005), tienen un importante papel en la tecnología alimentaria, debido a sus propiedades físico-químicas y funcionales. Se utilizan como agente espesante y también para aumentar la viscosidad de salsas, agentes estabilizantes de geles y emulsiones, así como ligantes y agentes de relleno (Cousidine; 1982; Svegmak y Hermansson, 1993; Liu, y col., 1999; Yang y col., 2004; Sajilata y Singhal., 2005; Arocas y col., 2009). El efecto de los almidones sobre la reología, consistencia y textura de numerosos alimentos, se debe principalmente a sus propiedades hidrocoloidales.

El grano de maíz dentado es una cariósida achatada con un peso promedio de 350 mg. Está formado por la cascarilla (pericarpio y cubiertas de la semilla), germen, endosperma y piloriza (punto de enlace a la mazorca). El color de la cariósida del maíz es muy variado, y va del blanco al marrón oscuro o púrpura. Las variedades más comunes y comercializadas son las blancas y amarillas. La cascarilla comprende entre 5 y 6% de la cariósida; el germen es relativamente grande y representa del 10 al 14% del grano, y el remanente pertenece al endosperma. El germen y cascarilla se procesan para la obtención de aceite y concentrado de proteínas. La harina y almidón de maíz se obtienen del endosperma (Figura 1.7). El almidón o fécula de maíz es un polisacárido que en estado natural se presenta como partículas complejas que, en presencia de agua, forman suspensiones de poca viscosidad.

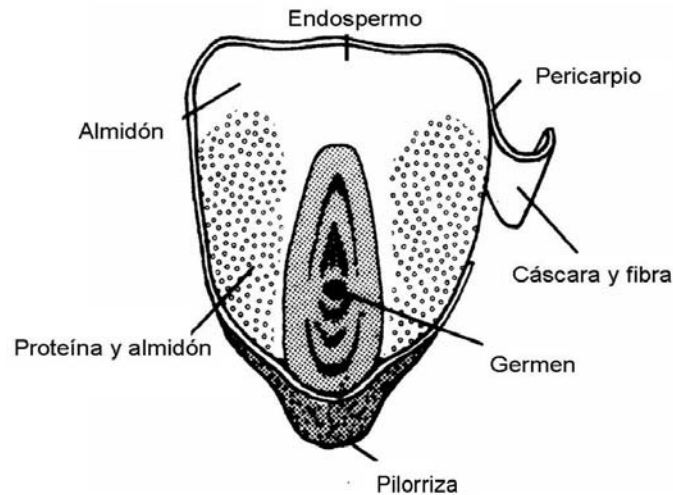


Figura 1.7. Corte transversal de grano de maíz donde se muestra los componentes principales.

En el maíz se pueden encontrar dos tipos de endosperma: translúcido y opaco. El almidón de maíz, se obtiene de los granos de maíz a través de un proceso llamado molienda húmeda. En general el grano de maíz es muy duro y se ha demostrado que los enlaces entre el almidón y las proteínas son muy fuertes, por lo que el agua por si sola no puede separar ambos componentes en el proceso de molienda húmeda (Hoseney, 1991). La molienda del grano comienza con la limpieza del mismo, luego se realiza un macerado, donde los granos son remojados durante 30-40 horas a una temperatura de 48-52°C con dióxido de azufre (45-50%), el cual reduce la actividad bacteriana y a su vez suaviza la textura del grano, impide su germinación, se hidrolizan enlaces disulfuro de la matriz proteica, debilitándola, y se solubilizan los sólidos. Se utiliza una mezcla de vapor condensado y agua desmineralizada, con el objetivo de evitar la hidrólisis del almidón. Una vez acondicionados los granos, se inicia el proceso de desgerminación donde la mayor parte del germen es liberado de manera íntegra. Más de la mitad del almidón es liberado en esta etapa. Lo que se obtiene de la molienda es separado por diferencias de densidades (germen se separa de la mezcla de fibra, almidón y proteínas). Una vez obtenido el endosperma, se procede a la molienda para obtener partículas finas y por tamizado se separa el almidón. En los trozos de fibra más grandes el almidón es recuperado de manera más eficiente por lavado. El producto principal contiene almidón, proteínas y material orgánico soluble, los cuales se separan por centrifugación debido a su diferencia de densidades. Finalmente, el almidón obtenido se deshidrata mediante la inyección del almidón húmedo en un secador con corriente de aire caliente (Whistler y col., 1984)

El almidón es un polvo fino, blanco y brillante (Figura 1.8). Generalmente en el almidón nativo de maíz la amilosa constituye hasta el 25-30% del mismo (Boyer y Shannon, 2003) y la amilopectina está presente en un 75 % (Cheftel y Cheftel, 1999).



Figura 1.8. Almidón de maíz

❖ *Estructura de los gránulos de almidón*

Los almidones se encuentran presentes en los tejidos vegetales bajo la forma de gránulos intracelulares compactos, frecuentemente con aspecto y estructura característicos según la planta de que provienen (Jane y col., 1994). El almidón se diferencia de los demás hidratos de carbono en el arreglo que presenta en forma natural ya que se agrupa en complejas partículas llamadas gránulos, cuya forma y tamaño son peculiares de las plantas donde se obtuvo. Estos gránulos son muy pequeños y no se pueden ver a simple vista, pero son claramente visibles al microscopio, los gránulos de un tipo de planta en particular no necesariamente son del mismo tamaño.

Los gránulos son esferocristales visibles al microscopio, que irradiados con rayos X producen la difracción de los mismos; contienen muy poca agua y su tamaño varía entre 5  $\mu\text{m}$  (arroz) a 100  $\mu\text{m}$  (papa), o en el caso del maíz de 5 a 25  $\mu\text{m}$ . Prácticamente son insolubles en agua fría (Cheftel y Cheftel, 1977). Se componen de dos tipos de  $\alpha$ -glucano, amilosa y amilopectina, que representan aproximadamente el 98-99% de su peso seco. La relación de los dos polisacáridos varía según el origen botánico del almidón. Según su contenido de amilosa se los puede clasificar como: cerosos (< 15%), normal (entre 20% y 35%) y almidones altos en amilosa, que contienen aproximadamente un 40% (Tester y col. 2004).

La amilosa es un polímero lineal relativamente largo,  $\alpha$ -glucano que contiene alrededor del 99% de enlaces  $\alpha$ -1, 4, y difiere en el tamaño y la estructura en función del origen botánico (Figura 1.9). (Mua y Jackson, 1997). Su peso molecular puede alcanzar de 20000 Da (maíz) a 300000 Da (papas) (Cheftel y Cheftel, 1976). En los gránulos de almidón, este polímero está presente bajo una forma cristalizada, debido principalmente

al gran número de enlaces hidrógeno existentes entre los grupos hidroxilo. Los enlaces de la amilosa son también responsables de la absorción de agua y de la formación de geles (originan redes tridimensionales), en el curso de la retrogradación.

Debido a su naturaleza cristalina, la amilosa sólo se hincha a una temperatura elevada. En solución está bajo la forma de ovillo al azar y algunas veces como hélices, concretamente en presencia de ácidos grasos o yodo (formación de clatratos, de color azulado). Sin embargo, las soluciones acuosas de amilosa no son estables, sobre todo cuando la temperatura desciende. Con el tiempo, también hay formación de zonas cristalinas y precipitados irreversibles. La recristalización por agregación de moléculas lineales expulsa el agua adsorbida por esas moléculas. Los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de amilosa reemplazan a los enlaces entre amilosa y agua. Por consiguiente, la retrogradación del almidón va acompañada de un endurecimiento de la matriz y unida a una sinéresis del agua, con separación de fases líquidas y sólidas.

La amilosa, al encontrarse con otros solutos en solución, forma complejo con los lípidos, el cual inhibe la degradación del almidón por enzimas (fosforilasa,  $\alpha$ -amilasa y  $\beta$ -amilasa (Bello-Peréz y col., 2006).

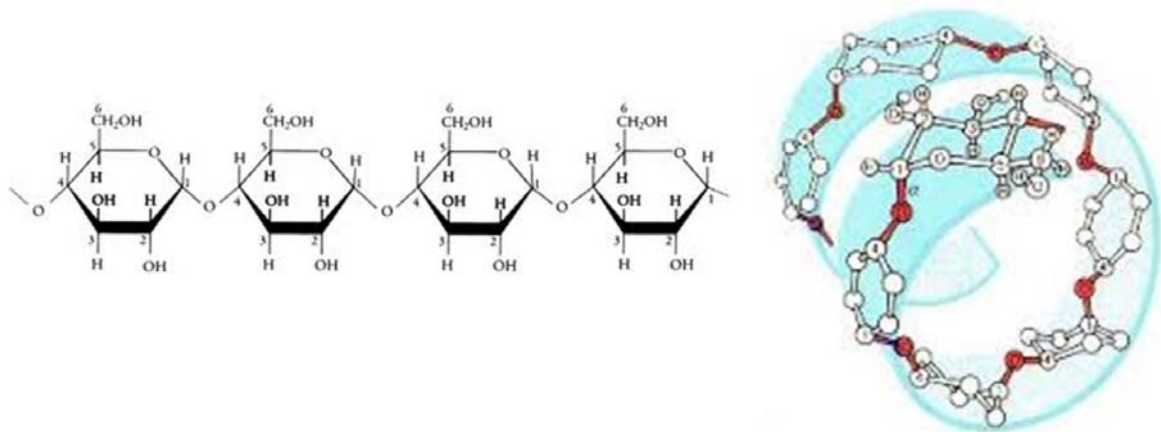


Figura 1.9. Estructura de la amilosa

Los almidones pueden ser clasificados basados en el contenido de amilosa, en diferentes grupos: almidones cerosos, que contienen cantidades muy pequeñas de amilosa (por ejemplo, almidón de amaranto), alrededor del 1%; almidones normales, con contenidos de amilosa entre 17 y 24%; y almidones altos en amilosa son también conocidos como tipo no ceroso (Bello-Pérez y col., 2006).

La amilopectina es un polímero ramificado de D-glucosa. Los enlaces son del tipo  $\alpha$ -1,4 salvo a nivel de ramificaciones, donde son del tipo  $\alpha$ -1,6 (Figura 1.10). El peso molecular de la amilopectina varía aproximadamente entre 200000 y un millón de Da. Por lo general, tiene 20 a 30 residuos de glucosa entre dos ramificaciones.



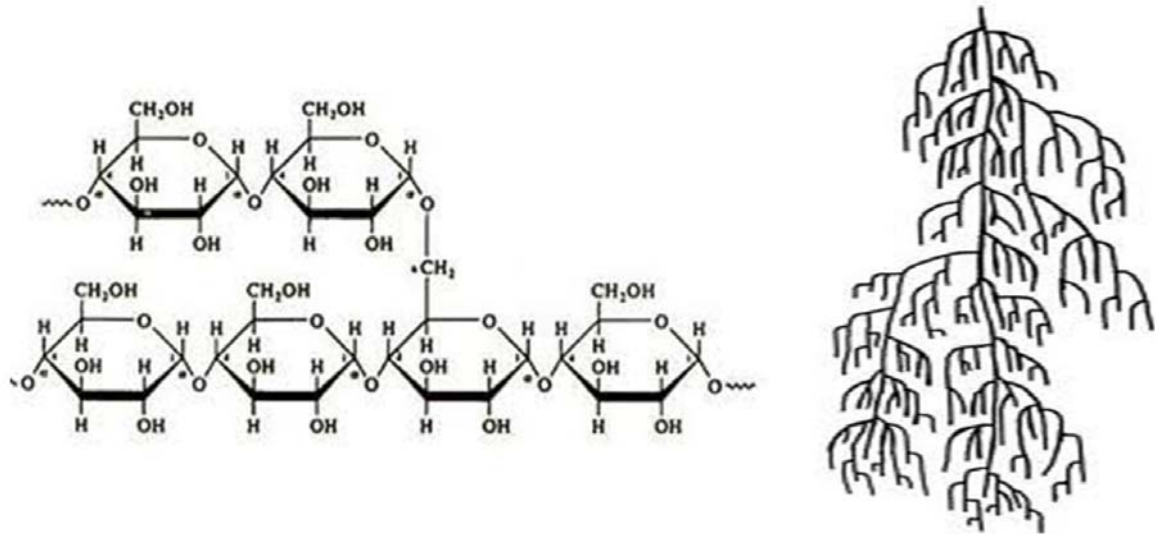


Figura 1.10. Estructura de amilopectina

Durante la cocción la amilopectina absorbe mucha agua y es, en gran parte, responsable de la hinchamiento de los gránulos de almidón. Así los gránulos ricos en amilopectina son más fáciles de disolver en agua, a 95°C, que los que contienen alto contenido de amilosa. Debido a su estructura ramificada, las moléculas de amilopectina no tienen tendencia a la recristalización y por lo tanto poseen un elevado poder de retención de agua, contrariamente a las de amilosa.

La estructura rígida de los gránulos se conforma por capas concéntricas de amilosa y de amilopectina distribuidas radialmente, como se observa en la Figura 1.11 donde puede verse como se organizan las regiones (o dominios) amorfas y cristalinas dentro del gránulo de almidón. El carácter cristalino proviene de la organización de las moléculas de amilopectina dentro del gránulo, mientras que la región amorfa está formada por la amilosa que está distribuida al azar entre los clusters de amilopectina (Gidley y Bulpin, 1989). Estos cuerpos son birrefringentes, es decir, tienen dos índices de refracción, por lo que, cuando se irradia con luz polarizada desarrollan la típica “cruz de malta”. Esta particularidad implica que hay un alto grado de orientación molecular en el gránulo, aunque la cristalinidad no es prerrequisito de birrefringencia. El índice de refracción es mayor en la dirección radial, debido a que las macromoléculas están dispuestas perpendicularmente a la superficie del gránulo. Las estructuras amorfas y cristalinas y la relación entre ellas son los factores que determinan ciertas propiedades del almidón, pudiéndose determinar la estructura cristalina del almidón por difracción de rayos X. (Banks y Greenwood, 1975; Cameron y Donald, 1992; Cooke y Gidley, 1992; McPherson y Jane, 1999; Gérard y col., 2000; Bogracheva y col., 2001).

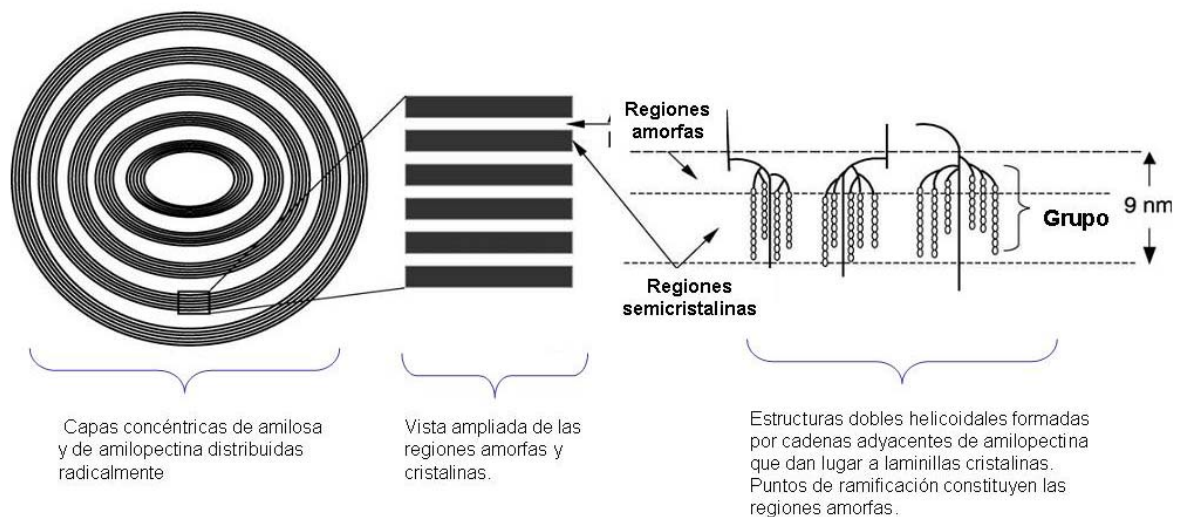


Figura 1.11. Vista esquemática de la estructura de un gránulo de almidón (Tester y col., 2004)

Las propiedades físico-químicas de los almidones son controladas principalmente por la fracción de amilopectina, que al calentarse en agua se hincha con la pérdida asociada de cristalinidad, se desenrolla y se hidrata, proceso complejo denominado gelatinización. Para que los gránulos puedan ser capaces de expandirse completamente cuando se calientan en agua, es esencial que la amilopectina conserve su integridad estructural. Si la amilopectina es fragmentada por hidrólisis química o enzimática el poder de hinchamiento de los gránulos se reduce. Del mismo modo, el daño mecánico tiene un efecto marcado sobre las propiedades fisicoquímicas del almidón.

Los gránulos de almidón de diferentes plantas tienen diversas estructuras de polisacáridos (longitud de cadena, grado de ramificación y la polidispersidad), composición (amilosa y contenido de lípidos, y la naturaleza del lípido), arquitectura granular, dimensiones y distribución de tamaño (Tester, 1997).

#### ❖ *Gelatinización*

Los gránulos de almidón no dañados son insolubles en agua fría, pero pueden embeber agua de manera reversible; es decir, pueden hincharse ligeramente con el agua y volver luego al tamaño original al secarse. Sin embargo, cuando se calientan en agua, los gránulos de almidón sufren el proceso denominado gelatinización. La gelatinización es la ruptura del orden de las moléculas en los gránulos. Evidencias de la pérdida de orden son: el hinchamiento irreversible del gránulo, la pérdida de birrefringencia y la pérdida de cristalinidad. Durante la gelatinización se produce la lixiviación de la amilosa, pero también puede producirse antes de la gelatinización. La gelatinización total se produce normalmente dentro de un intervalo más o menos amplio de temperatura, siendo los gránulos más grandes los que primero gelatinizan. La temperatura inicial aparente de

gelatinización y el intervalo dentro del cual tiene lugar, dependen del método de medida y de la relación almidón-agua, del tipo de gránulo, así como de las heterogeneidades en la población de los gránulos (Fenema, 1993)

El calentamiento continuo de los gránulos de almidón en un exceso de agua resulta en un mayor hinchamiento de los gránulos, lixiviación adicional de componentes solubles (amilosa principalmente) y, eventualmente, de manera especial si se aplican fuerzas de cizalla, daño total de los gránulos. Este fenómeno resulta en la formación de una pasta de almidón. El hinchamiento de los gránulos y el daño da lugar a una masa viscosa que consiste en una fase continua de amilosa y/o amilopectina solubilizadas y una fase discontinua de restos de gránulos. La dispersión molecular completa no es alcanzada, con excepción, quizás, de existir condiciones de alta temperatura, elevada fuerza de cizalla y exceso de agua, condiciones que no se presentan con frecuencia en la preparación de productos alimenticios. El enfriamiento de una pasta de almidón de maíz caliente resulta en la formación de un gel rígido, firme y viscoelástico.

Debido a que la gelatinización del almidón es un proceso endotérmico, la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), que mide tanto la temperatura como la entalpía de gelatinización es muy utilizada para determinar el rango de temperatura de gelatinización. Durante la gelatinización, el agua actúa como plastificante. Su efecto favorecedor de la movilidad es llevado a cabo en primer lugar en las regiones amorfas, que físicamente tienen la naturaleza de un vidrio. Cuando los gránulos de almidón se calientan en presencia de suficiente agua (al menos 60%), y se alcanza una temperatura específica ( $T_g$ , temperatura de transición vítrea), las regiones amorfas plastificadas del gránulo sufren una transición de fase de un estado vítreo a otro de goma. Sin embargo, el pico de absorción de energía asociado con esta transición a menudo no es detectado por DSC a causa de que las regiones microcristalinas (cristallites), es decir, las ramas en doble hélices de amilopectina ordenadas y empaquetadas, son contiguas y están conectadas por enlaces covalentes a las regiones amorfas, y así la fusión de los cristales sigue inmediatamente a la transición vítrea. Puesto que la entalpía de fusión inicial es mucho mayor que la de la transición vítrea, esta última normalmente no se hace evidente. La fusión de los complejos lípidos-amilosa sólo se produce a una temperatura mucho más elevada (100-120°C con agua en exceso) que la de las ramas en doble hélice de amilopectina empaquetadas en orden cristalino. Estos complejos se forman con segmentos en hélice sencilla de las moléculas de amilosa cuando se enfría una pasta de almidón que contiene lípidos monoacíclicos. El pico de DSC correspondiente a este proceso está ausente en los almidones céreos (sin amilosa).

El rango de gelatinización (temperatura a la que se produce el hinchamiento completo de los gránulos) depende del origen del vegetal y el tamaño de los gránulos (Chefftel y Chefftel, 1999).

En las condiciones normales de procesado de los alimentos (calor y humedad; si bien es cierto que muchos sistemas alimenticios contienen solo una cantidad limitada de agua disponible para el almidón), los gránulos de almidón se hinchan rápidamente más allá del punto de reversibilidad. Las moléculas de agua penetran entre las cadenas, rompen los enlaces entre las mismas y establecen capas de hidratación alrededor de las moléculas así separadas. Estos plastifican las cadenas, de manera que se separan totalmente y se solvatan. La entrada de grandes cantidades de agua da lugar a que los gránulos se hinchen hasta alcanzar un tamaño varias veces superior al original.

Los gránulos así hinchantos se rompen fácilmente, y son desintegrados por agitación, lo que resulta en una disminución de la viscosidad. Conforme se van hinchando, las moléculas de amilosa hidratadas difunden a través de la pasta hasta la fase externa (agua), fenómeno que es responsable de algunos aspectos del comportamiento de la pasta.

El hinchamiento del almidón puede ser medido utilizando un visco/amilo/grafó de Branbender. Cuando se alcanza el pico de máxima viscosidad, algunos gránulos ya han sido rotos por la agitación. Si se continúa agitando, más gránulos se rompen y fragmentan, causando entonces una disminución de la viscosidad. Al enfriar, algunas moléculas de almidón se reasocian parcialmente para formar un precipitado o un gel. Este proceso se denomina retrogradación. La firmeza del gel depende de la cantidad de zonas de asociación formadas. Esta formación de zonas de asociación está influenciada (favorecida o inhibida) por la presencia de otros ingredientes tales como grasas, proteínas, azúcares y ácidos, así como por la cantidad de agua presente.

#### ❖ *Retrogradación*

El enfriamiento de una pasta de almidón caliente da lugar a la formación de un gel viscoelástico, firme y rígido. El desarrollo de las zonas de asociación en un gel puede ser considerado como la primera fase de inicio de la cristalización por parte de las moléculas de almidón. Al enfriar y dejar en reposo las pastas de almidón, este se hace progresivamente menos soluble. En soluciones diluidas las moléculas de almidón tienden a precipitar, y este material insoluble es cada vez más difícil de redissolver por calentamiento.

El proceso colectivo de pérdida de solubilidad del almidón disuelto se conoce como retrogradación. La retrogradación del almidón cocido incluye a los polímeros

constituyentes del mismo, amilosa y amilopectina. Si bien la primera sufre este proceso de manera mucho más rápida que la segunda, la velocidad de retrogradación depende de diversas variables, entre las que se encuentran: la relación molecular amilosa/amilopectina; las estructuras de las moléculas de amilosa y amilopectina, que dependen de la fuente botánica del almidón; la temperatura y la concentración del almidón; y por último, la presencia y concentración de otros ingredientes, como surfactantes y sales.

Muchos defectos de calidad de los productos alimenticios, como son el envejecimiento del pan y la pérdida de viscosidad y precipitación de sopas y salsas, son debidos, al menos en parte, a la retrogradación del almidón.

❖ *Usos y aplicaciones más comunes del almidón de maíz*

El almidón de maíz suele utilizarse como agente espesante en diferentes procesos, sin embargo sus usos son muy variados. El almidón es el componente principal de las masas libres de gluten. Los productos diseñados para ser aptos para celíacos se basan principalmente en almidones de diversas harinas de origen botánico como son el maíz, el arroz, la soja y el trigo sarraceno. (Korus y col., 2009).

### 1.2.3.2. Harina de maíz

El Código Alimentario Argentino define en el artículo 656, inciso 2, del Capítulo IX a la sémola fina de maíz, generalmente llamada Harinilla de Maíz, como el producto obtenido del endosperma harinoso proveniente de la molienda de granos limpios, sanos y bien conservados de *Zea mays* L., que deberá responder a las siguientes especificaciones:

- no contendrá más de 13.5% de agua a 100°-105°C (3 horas)
- el máximo de acidez será de 0.2% en SO<sub>3</sub>
- su tenor en nitrógeno no debe ser menor de 1.12%
- no debe contener más de 1.0% de cenizas a 500°-550°C (base húmeda)
- no debe contener más de 3.0% de materia grasa (base húmeda)
- no dejará residuo al pasar por un tamiz de 350 micrones de luz de malla
- no contendrá harina de otros cereales ni cuerpos extraños al maíz.

La harina de maíz es un polvo, más o menos fino, puede ser integral, por lo que se presenta de color amarillo, o refinada en cuyo caso es de color blanco. El maíz destinado a la elaboración de harina, es una variedad en el que predomina el almidón blando o menos compacto, que facilita la molienda del grano. La harina de maíz se extrae al moler la parte interna o núcleo del grano. Esta parte representa el 75% del peso del grano del cereal, y está formado fundamentalmente por almidón (75-87%), y por un complejo

proteico denominado zeína (6-8%) (Shukla y Cheryan, 2001). El maíz no origina harinas panificables, ya que no contiene en su composición las proteínas que conforman el gluten al amasarse con agua.

En países occidentales, la mayor parte de la harina de maíz se utiliza en la industria alimentaria para la producción de azúcar con la que se endulzan los alimentos. Como integrante alimentario, aparece en la composición de algunos panes integrales y en la elaboración conjunta de otros cereales y de productos de repostería. Se añade a los pasteles porque mejora su textura y les proporciona azúcares que resultan muy apetecibles para el consumidor.

La harina de maíz constituye un componente básico en la alimentación de muchos países americanos y africanos (tortillas mejicanas, arepas colombianas, ogi nigeriano). La presencia de lípidos en la harina de maíz puede tener un efecto inhibitor sobre el hinchamiento de los gránulos del almidón (Galliard y Bowler, 1987). La principal ventaja de la harina de maíz con respecto a otras harinas como la de trigo, cebada, centeno o avena, es el hecho de carecer de gluten por lo que resulta adecuada para las personas con enfermedades celiaca o intolerancia al gluten.

La composición química de la harina depende del grado de extracción (cantidad de harina obtenida a partir de 100 kilos de cereal), así, conforme aumenta el grado de extracción, disminuye la proporción de almidón y aumenta el contenido en componentes de las envolturas del cereal como minerales, vitaminas y fibra. La harina de maíz de mayor consumo es blanca, por lo que el grano ha sido despojado de sus envolturas externas y del germen. Apenas contiene vitamina B1, minerales y carece totalmente de fibra vegetal. Por otra parte, es una fuente de hidratos de carbono, minerales (magnesio, fósforo, hierro, selenio y cinc), vitamina B, especialmente tiamina, vitamina E y vitamina A (Tabla 1.2).

Tabla 1.2. Composición de la harina de maíz por 100g (USDA, 2013)

Composición de harina de maíz por cada 100 g	
Calorías	361 Kcal
Agua	10.9 g
Proteínas	6.9 g
Hidratos de Carbonos	76.8 g
Fibras	7.3 g
Ácidos grasos saturados	0.54 g
Ácidos grasos monoinsaturados	1.02 g
Ácidos grasos poliinsaturados	1.76 g
Colesterol	0 mg

❖ *Proteína de la harina de maíz: zeína*

La zeína es la principal proteína de almacenamiento de maíz, que pertenece a las prolaminas, que se producen específicamente en los cereales, es el equivalente de la hordeína de la cebada y la gliadina en el trigo.

El grano de maíz presenta un contenido de zeína que varía de 7% a 12%, en base seca, dependiendo de la variedad de que se trate, en general los granos de endosperma suave tienen menor contenido de zeína que los de endosperma duro. Del total de la proteína del grano entero, alrededor de 52% son prolaminas (zeínas), y se localizan principalmente en el endosperma del grano, el resto lo constituyen las albúminas y globulinas (22%), las cuales se concentran en el germen, y las glutelinas (25%) que se encuentran tanto en el germen como en el endosperma. Sólo la zeína determina la dureza del endosperma de maíz (Sánchez y col.2007).

Las cuatro clases de proteína principales en el grano maíz se definen principalmente por su solubilidad en disolventes seleccionados (Tabla 1.3).

Tabla 1.3. Distribución de las fracciones de proteína en el maíz (% base seca) (Shukla y Cheryan, 2001)

Proteína	Solubilidad	Grano entero	Endosperma	Germen
Albúminas	agua	8	4	30
Globulinas	sal	9	4	30
Gluteinas	álcalis	40	39	25
Zeínas	alcohol	39	47	5

La característica que define la zeína es su insolubilidad en agua, excepto en presencia de alcohol, altas concentraciones de urea, altas concentraciones de álcali (pH 11 o superior) o detergentes aniónicos. Esto es debido a su composición de aminoácidos, ya que es particularmente rica en ácido glutámico (21-26%), leucina (20%), prolina (10%) y alanina (10%), pero deficientes en aminoácidos básicos y ácidos. La alta proporción de residuos de aminoácidos no polares y la deficiencia en aminoácidos básicos y ácido es responsable por el comportamiento de solubilidad de la zeína. En el grano maíz entero, la zeína se presenta como una mezcla heterogénea de agregados unidos por puentes disulfuro que tienen un peso molecular promedio de 44 000 Da (Mossé, 1961; Pomes, 1971). La zeína es deficiente en aminoácidos esenciales, tales como lisina y triptófano, y esto hace que sea de baja calidad nutricional y su insolubilidad en agua limita su uso en la alimentación humana productos.

Argos y col. (1982) propusieron un modelo de rueda helicoidal de zeína donde nueve unidades de repetición homóloga están dispuestas en una forma anti-paralela estabilizada por enlaces de hidrógeno que resulta en una molécula de proteína, sólo ligeramente asimétrica. Dicroísmo circular y medidas de dispersión óptica rotatoria indican que la proporción helicoidal de zeína varía entre 33.6 y 60% en 50-80% de etanol (Gortner y MacDonald, 1944; Argos y col., 1982) tanto para  $\alpha$  como para  $\beta$ -zeína. Esta proporción helicoidal sugiere que la zeína tiene una estructura globular en soluciones no acuosas con propiedades conformacionales convencionales similares a las proteínas globulares tales como la insulina y la ribonucleasa (Danzer y col., 1975). Los cambios conformacionales tienen lugar cuando la concentración de etanol se reduce de 80 a 50%. Sin embargo, no se puede establecer la presencia de una estructura  $\beta$  de hoja (configuración de hoja plegada) como se había planteado anteriormente a partir de estudios con IR. Recientemente, a partir del modelado de mediciones experimentales con dispersión de rayos X de ángulo, propuso que la  $\alpha$ -zeína reducida existe como partículas asimétricas de 13 nm de longitud y una estructura molecular alargada con una relación axial de 6:1 (Matsushima y col. 1993).

La estructura del monómero de zeína, presenta 10 segmentos sucesivos helicoidales cruzados uno sobre otro en una disposición antiparalela, estabilizados por enlaces de hidrógeno (Matsushima y col. 1993). Los segmentos helicoidales están unidos en cada extremo por vueltas o bucles ricos en glutamina tal como se observa en la Figura 1.12 (Shukla y Cheryan, 2001; Sousa, 2012).

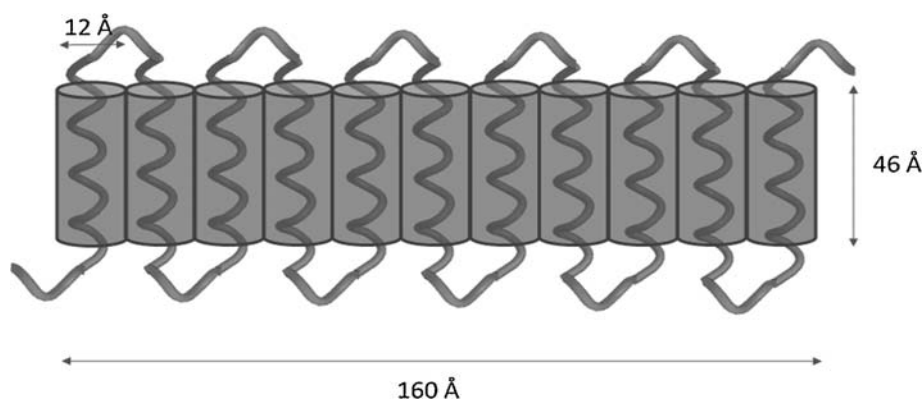


Figura 1.12. Estructura de la unidad monomérica de zeína.

### 1.2.3.3. Huevo: fuente de proteína

Las proteínas de huevo son una importante materia prima para la industria alimentaria debido a sus propiedades tecnológicas, especialmente gelificantes. Un huevo aporta unos 6 g de proteína, repartidos fundamentalmente entre la yema y la clara.



La clara de huevo, o albumen, es una solución acuosa que contiene un 11.1% de proteínas (principalmente glicoproteínas), y alrededor de 0.7% de hidratos de carbono (Seuss-Baum, 2007). Dentro de dicho 11.1% de proteínas cabe distinguir:

- \* Ovoalbúmina (54%) la cual es la más abundante, contiene la mayor parte de los aminoácidos esenciales (es rica en cisteína y metionina). Es una fosfoglicoproteína con un 3.2 % de hidratos de carbono, presenta cuatro grupos-SH y dos uniones disulfuro, los cuales aumentan durante el almacenamiento, transformándose en S-ovoalbúmina más termoestable que la proteína original (temperatura de coagulación 92.5°C) Se desnaturaliza a partir de los 72°C hasta los 84°C, gelificándose y también por agitación o batido forma espuma. La gelificación de la ovoalbúmina indica que ésta pasa a ser asimilable.

- \* Conalbúmina (ovotransferrina) (12%), es una proteína no fosforilada formada por una cadena polipeptídica. Tiene gran poder quelante de metales divalentes y trivalentes (cobre, cinc, aluminio, hierro). Se desnaturaliza a partir de los 56°C, hasta los 63°C, gelificándose,

- \* Ovomucoide (11%) que es una glicoproteína rica en glucosamina (14%) y aminoácidos azufrados. Contiene nueve puentes disulfuro, lo que la hace resistente a la coagulación por calor. Se la considera una de las principales enzimas antiproteínasa de la clara y por ello, uno de los agentes principales en la desasimilación de los aminoácidos de la clara de huevo. Se desactiva a partir de los 70°C, hasta los 80°C.

En menor cantidad se encuentra, la lisozima (3.4%) que actúa como antibiótico, se inactiva por acción del calor en función del pH y la temperatura; la ovomucina (1.5%) que es una glicoproteína que forma fácilmente estructuras fibrilares contribuyendo a la viscosidad de la clara, favoreciendo a la estabilidad de las espumas; es estable a la desnaturalización por calor y sensible a la desnaturalización superficial. Otras proteínas presentes son ovoglobulina G2 (4%) y ovoglobulina G3 (4%), ovoinhibidor (1.5%), flavoproteína (0.8%), la ovomacroglobulina (0.5%), la avidina (0.5%), y la cistatina (0.05%).

La yema es la porción amarilla del huevo, está recubierta por la membrana vitelina que la separa de la clara y la protege de una posible rotura, se puede decir que constituye aproximadamente el 50% del huevo y consiste en una emulsión de agua (49%) y lipoproteínas (Robinson, 1979). La proteína representa un 31.1% en base seca y los lípidos el 65.8%, con gran cantidad de lipoproteínas de baja densidad (LDL) ricas en colesterol. La fase continua (78%) está formada por un extracto seco de proteínas globulares y lipoproteína de baja densidad (Bellairs, 1961; Chang y col., 1977), mientras que la fase dispersa (20%) está formada por proteínas globulares y lipoproteínas de alta

densidad (HDL). Los hidratos de carbono unidos a las proteínas no representan más del 0.2%. Los minerales más abundantes son calcio, potasio y fósforo. La principal proteína de la yema es la vitelina, es una fosfoproteína que contiene lecitina.

Entre las proteínas constituyentes se incluyen las presentes en el plasma como la lipovitelina (16%), que es una lipoproteína de baja densidad pobre en cisteína. Presenta un 88% de lípidos (un tercio de fosfolípidos y dos de lípidos neutros y colesterol). Los fosfolípidos son principalmente fosfatidilcolina y fosfatidiletanolamina y livetina (10%), una proteína globular hidrosoluble que puede separarse en varias fracciones ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Las proteínas globulares presentes son lipovitelinas (68%), lipoproteína de alta densidad (HDL) ricas en azufre y en cisteína que presenta un 20% de lípidos (35% de triglicéridos, 60 % de fosfolípidos y 5% de colesterol), la fosfivitina (4%), proteína con grandes cantidades de fósforo y rica en serina (30%) que fija fácilmente el hierro y también interactúa con magnesio y calcio, y las lipoproteínas de baja densidad (16 %), pobres en cisteínas, que contiene un 84% de lípidos, de los cuales el 31 % son fosfolípidos, un 3.7 es colesterol y 65 % son triglicéridos.

Los productos de huevo, albumen y yema, son ingredientes funcionales de importancia primordial para muchas formulaciones de alimentos. Las dos fracciones tienen diferentes composiciones, sin embargo, ambas contribuyen a las propiedades funcionales del huevo entero; a clara se puede utilizar principalmente como un agente de formación de espuma y la yema como un emulsionante, debido a la presencia de las lipoproteínas. (Aluko y col., 1998; Kiosseoglou y Sherman, 1983; Martinet y col., 2003).

Estas propiedades se aprovechan de acuerdo a las necesidades de los productos, en particular, en la pasta fresca, la presencia de proteínas de huevo mejora las propiedades mecánicas y el comportamiento en la cocción del producto. La mejora de la calidad de la pasta está relacionada principalmente con la ovoalbúmina, que tiene propiedades de coagulación y gelificación (Yang y Baldwin, 1995).

#### 1.2.3.4. Hidrocoloides

En la bibliografía se puede encontrar el término “gomas” empleado como sinónimos de hidrocoloides. Las gomias se definen como biopolímeros de alto peso molecular hidrofílicos con propiedades coloidales, que en el solvente adecuado producen geles o suspensiones de elevada viscosidad y son utilizadas como ingredientes funcionales en la industria alimentaria, debido a sus propiedades espesantes, gelificantes, estabilizantes, complejantes, etc.

Si bien existe una amplia diversidad de este tipo de gomias, el gran consumo de hidrocoloides por parte de la industria ha hecho que estos dos términos se asimilen como

sinónimos. En este trabajo de tesis, para simplificar la escritura, se empleará indistintamente las palabras “hidrocoloides” o “gomas” para referirse al mismo tipo de sustancias.

Según su origen, puede ser tanto vegetal (esencialmente polisacáridos) como animal (proteínas) como se muestra en la Tabla 1.4

Tabla 1.4. Hidrocoloides según su origen

Origen	Tipos
Algas	Alginatos
	Carrageninas
	Furcellaranas
Semillas	Goma guar
	Goma tragacanto
	Goma Karaya
Subproductos vegetales	Pectinas
Microbianos	Goma xántica
	Goma gellan
Derivados celulósicos	Metilcelulosa
	Carboximetilcelulosa
Origen animal	Gelatina
	Caseinatos

Los hidrocoloides, son hoy en día ampliamente utilizados en la tecnología alimentaria como aditivos para: modificar la reología y textura de suspensiones acuosas (Dziezak, 1991), mejorar la textura de los alimentos (Armero y Collar, 1996), disminuir la retrogradación del almidón (Davidou y col, 1996), aumentar la retención de humedad, y como sustitutos de gluten en la formulación de pan sin gluten debido a que las gomaz pueden actuar como sustancias poliméricas imitando las propiedades viscoelásticas del gluten en la masa de pan (Rojas y col., 1999; Gómez y col., 2007). Además, algunos hidrocoloides se utilizan como sustitutos de lípidos en productos bajos en calorías (Kohajdová y Karovičová, 2009).

El mercado mundial de hidrocoloides está valorado en alrededor de U\$S 4,4 billones anuales con un volumen total de alrededor de 260000 toneladas (gelatina 46.3%, goma guar 11.8%, carragenina 8.5%, pectina 7.7%, goma arábica 7.7%, goma xántica 4.6%, goma garrofín 3.9%, carboximetilcelulosa 3.9%, alginatos 3.1 % y agar 2.7%) (Phillips y Williams, 2003)

Los hidrocoloides se utilizan para formular gran cantidad de alimentos y son reconocidos como seguros por todos los agentes regulatorios. Su utilización permite el desarrollo de

nuevos productos y la optimización de costos, razón que los hace muy útiles para la industria alimentaria. El consumidor también se ve beneficiado ya que el mercado ofrece una amplia gama de productos con texturas diferentes a un costo razonable.

A continuación se describirán los hidrocoloides más utilizados para la formulación de la pasta libre de gluten.

❖ *Goma garrofín*

La goma de algarrobo o garrofín (LBG, locust bean gum) es un hidrocoloide natural extraído de las semillas de algarrobo, *Ceratonia siliqua* L., árbol originario del litoral del Mediterráneo. El fruto del algarrobo es una vaina de 20 cm de largo y de 2 a 4 cm de ancho. Cada vaina contiene semillas ovoides de 8 a 9 mm de largo. Estas semillas contienen la reserva de energía que proveerá la goma espesante después de la eliminación de la testa (cubierta de la semilla) (Goncalves y Romano, 2005; Bonaduce y col., 2008). La calidad de la goma depende del grado y la calidad del proceso de separación (Kok, 1999). La goma garrofín se presenta como un polvo blanco ligeramente amarillento.

Principalmente consiste en polisacáridos hidrocoloidales de elevado peso molecular, compuestos de unidades de galactosa y manosa combinadas, mediante enlaces glicosídicos, los cuales se pueden describir químicamente como galactomananos.

Consiste en un polisacárido  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) D-manosa como cadena principal que es incompleta y sustituida irregularmente en C6 con  $\alpha$ -D-galactosa. Courtois y Le Dizet (1970) han establecido que la galactosa está repetida irregularmente en la larga cadena de manosa, definiendo por lo tanto, zonas "lisas", zonas "ramificadas" y zonas intermedias (Figura 1.13).

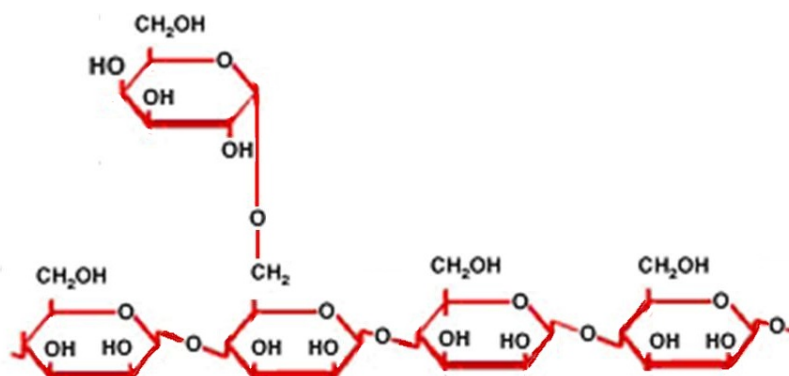


Figura 1.13. Estructura de gama garrofín

La goma garrofín tiene como promedio una unidad de galactosa por cuatro manosas y esta relación es de 1 a 2 en la goma guar. Esta irregularidad en su estructura permite explicar las diferencias de propiedades entre estas dos sustancias (especialmente la solubilidad).

Este hidrocoloide se aplica en la industria de alimentos como espesante o modificador de la viscosidad, aglutinante de agua libre, o como un agente de suspensión o estabilizante en quesos, productos de confitería congelados, productos de panadería y pasteles rellenos (Aydinli y col., 2004). Se utiliza comúnmente en aplicaciones alimenticias e industriales debido a su capacidad para producir soluciones muy viscosas a concentraciones relativamente bajas, que son afectada por el pH, sales, o el tratamiento térmico (Goncalves y Romano., 2005). La aplicación de este hidrocoloide en panadería permite obtener rendimientos más altos de productos horneados, mejora la textura final y añade viscosidad a la masa.

❖ *Goma xántica*

La goma xántica es un polisacárido aniónico producido como metabolito secundario por la fermentación industrial de *Xanthomonas campestris* sobre sustrato glucídico (Becker y col., 1998).

La composición química de la goma xántica puede ser interpretada como un esqueleto de celulosa (Morris y Foster, 1994), es decir la estructura del polímero está conformada de unidades glucosas unidas por enlaces  $\beta$ -1,4. En las moléculas de xántica, cada dos unidades de  $\beta$ -D-glucopiranosilo de la cadena principal, se une en la posición O-3 la unidad de trisacárido cargado de unidades de  $\beta$ -D-manopiranosil- $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucuronopiranosil-(1 $\rightarrow$ 2)-6-o-acetil- $\beta$ -D-manopiranosil, con aproximadamente la mitad de ellos teniendo un ácido pirúvico unido al acetal cíclico en posición 4,6 (Figura 1.14). (BeMiller y Whistler, 1996).

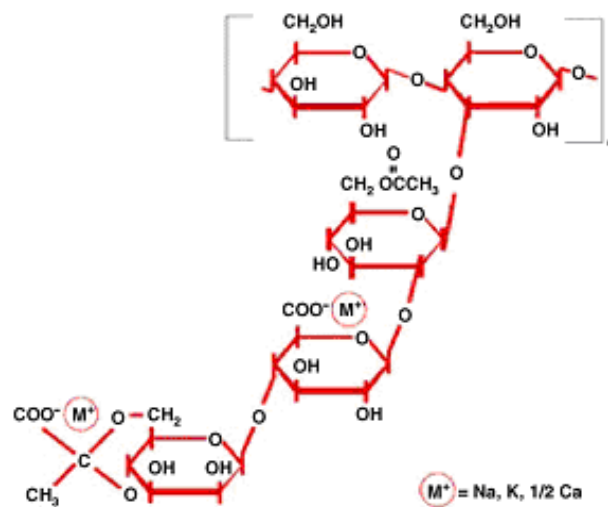


Figura 1.14. Estructura de la goma xántica

Estudios de difracción de rayos X en fibras orientadas de goma xántica han identificado la conformación molecular como hélices dextrógiras. En esta conformación de la cadena lateral, el trisacárido está alineado con la columna principal y estabiliza la conformación global por interacciones no covalentes, principalmente enlaces de hidrógeno. Esta conformación de las cadenas laterales alrededor del eje principal tiene como finalidad el proteger la lábil unión  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) de diferentes ataques. Se cree que esta protección es responsable de la estabilidad de la goma en condiciones adversas. (Sworn, 2000).

La goma xántica es de un color blanquecino en polvo, soluble en agua fría y sus soluciones exhiben un flujo altamente pseudoplástico (Khan y col., 2007). Su viscosidad tiene excelente estabilidad en un amplio rango de pH. A pH entre 1 y 13, la viscosidad de la solución de xántica es prácticamente constante. A un pH  $\geq$  9, la goma xántica se desacetila gradualmente, pero esto tiene poco efecto en las propiedades de la solución. La viscosidad de la solución acuosa de goma xántica es casi independiente de la temperatura en un amplio rango de ésta. La alta viscosidad de las soluciones de goma de xántica a bajas velocidades de deformación explica su capacidad para proporcionar estabilidad a largo plazo de los sistemas coloidales. La reducción en la viscosidad en respuesta a la cizalladura creciente es importante para las propiedades de vertido de las suspensiones y emulsiones, y a la eficacia de la goma xántica como coadyuvante de elaboración. (Sworn, 2000)

Los efectos de los electrolitos en soluciones con goma xántica son dependientes de la concentración de la misma. A una concentración por debajo de 0.25%, añadir un electrolito (NaCl) reduce ligeramente la viscosidad, mientras que a concentraciones mayores, el electrolito tiene el efecto opuesto (Sworn, 2000). El pico de la viscosidad se

alcanza a una concentración de 0.02-0.07% de NaCl, fuera de este nivel, añadir sal tiene un efecto insignificante en la viscosidad. Las sales de magnesio y calcio tienen una influencia similar en la viscosidad. Sólo a  $\text{pH} > 10$ , la goma xántica tiende a formar geles en presencia de cationes divalentes. Los cationes trivalentes como el aluminio y el hierro forman geles a niveles de pH ácidos o neutros. Se podría prevenir la gelificación con altos niveles de sales de metales monovalentes. La goma xántica es resistente a las enzimas que se encuentran comúnmente en los sistemas de alimentos (proteasas, celulasas, pectinasas y amilasas), se cree que esta resistencia es debido a la disposición de las cadenas laterales unidas a la cadena principal, que impide que las enzimas ataquen el enlace  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) de la cadena principal, evitando la depolimerización por enzimas, ácidos y álcalis (Whistler y BeMiller, 1997). En la práctica, la resistencia a las enzimas de la goma xántica es explotada en productos de piña, sistemas basados en almidón, mezclas de especias y muchos otros que contiene enzimas activas.

A su vez la goma xántica es completamente biodegradable, así, está sujeta a la depolimerización enzimática de ciertos microorganismos bajo ciertas condiciones ambientales. También, en común con otras gomas, la goma xántica se degrada con agentes oxidantes fuertes como los peróxidos y persulfatos (Katzbauer, 1998). La goma xántica es compatible con varios materiales; se puede disolver directamente en varios sistemas altamente ácidos, alcalinos, alcohólicos y en varios sistemas que contienen diferentes compuestos. No se disuelve directamente en alcohol; los productos que contienen alcohol pueden ser formulados para contener hasta 60% de los mismos miscibles en agua, lo que permite su uso como espesante de cócteles y licores de chocolate. La goma xántica mejora la retención de volumen, textura y humedad en masas refrigeradas, reduce calorías en productos horneados de panaderías y es utilizada en panes libres de gluten (Sworn, 2000).

❖ *Interacción de goma xántica con galactomananos / glucomananos*

Cuando se mezclan dos macromoléculas (gelificantes o no) pueden, en ciertos casos, presentarse fenómenos de sinergia que conduzcan a diferentes comportamientos reológicos y a veces, a gelificaciones, en el caso que uno de los dos componentes sea capaz de gelificar. La goma xántica, como el garrofín, no gelifica por sí misma; solo exhibe propiedades espesantes. En cambio una mezcla de estas dos gomas produce, por calentamiento y enfriamiento, un gel muy elástico. La interacción sinérgica entre la goma xántica y los galactomananos (goma garrofín o goma guar) fue señalada por primera vez por Rocks (1971), quien reportó que la goma xántica forma geles termorreversibles con goma garrofín pero no con la goma de guar.

La interacción sinérgica se produce entre la goma xántica y galactomananos, tales como goma guar, goma garrofín y goma de acacia, y glucomananos tales como el konjac, y se traduce en una mayor viscosidad o gelificación. Los galactomananos son hidrocoloides en los que la cadena principal de manosa está parcialmente sustituida por cadenas laterales de una sola unidad de galactosa. El grado y patrón de sustitución varía entre los galactomananos e influye fuertemente para la formación del gel y en la extensión de la interacción con la goma xántica; un aumento del número de unidades de galactosa impide la formación de gel (Dea y col., 1986). Los galactomananos con menos cadenas laterales de galactosa y regiones más sustituidas reaccionan con más fuerza. Así, la goma garrofín, que tiene una relación de manosa a galactosa de alrededor de 3.5:1, reacciona más fuertemente con la goma xántica que la goma guar, que tiene una relación de manosa a galactosa un poco menor de 2:1.

Todos los mecanismos de gelificación que explican el efecto sinérgico se basan en la unión intermolecular entre la goma xántica y la goma garrofín. La interacción está fuertemente reforzada cuando el grado de sustitución de galactosa disminuye. El primer modelo de interacción propuesto es una asociación entre la columna principal de la goma xántica y regiones no sustituidas del galactomanano (Dea y Morrison. 1975).

McCleary y col. (1979) sugirieron que la goma xántica interactúa mediante las zonas no sustituidas y con las regiones que están sustituidos en un solo lado de los galactomananos. Tako y col. (1984) estudiaron la interacción entre la goma xántica y goma garrofín mediante el uso de procedimientos reológicos, y sugirieron que la interacción ocurre entre las cadenas laterales de la goma xántica y la cadena principal de la goma garrofín como en un modelo de llave y cerradura, en la que una cadena de xántica podría asociarse con una, dos, o más moléculas de goma garrofín (Tako, 1991). Cairns y col. (1987) utilizaron la difracción de rayos X para estudiar la interacción de las gomas xántica-garrofín y sugirieron la necesidad de desnaturalizar la goma xántica a temperaturas superiores a la temperatura de transición hélice-ovillo para que ocurra la unión. Cuvelier y Launay (1988) estudiaron la interacción entre las gomas xántica y garrofín a muy bajas concentraciones y en presencia de 0.1 mol/ L de NaCl mediante el uso de reometría a baja cizalladura, y llegaron a la conclusión que se forman agregados en una estructura de red. Williams y col. (1991), utilizando calorimetría diferencial de barrido y métodos reológicos, informaron que la asociación de las gomas xántica-garrofín es provocada por el cambio conformacional de la goma xántica. Wang y col. (2002), utilizando el análisis de textura y viscosimetría capilar Ubbelohde, investigó el efecto de la desacetilación de la cadena de la goma xántica en la interacción entre las gomas xántica-garrofín. Estos autores observaron un cambio conformacional de la goma xántica en



presencia de la goma garrofín, a pesar de la estabilización de la estructura helicoidal de la goma xántica con sal. A pesar de los muchos esfuerzos para esclarecer la interacción sinérgica entre las gomas xántica-garrofín todavía existe mucho debate en cuanto a la naturaleza exacta de ésta (Wang y col., 2002; Higiro, 2006). Se acepta generalmente un mecanismo que se basa en una transición de la conformación de la goma xántica que le permite asociarse con las zonas no sustituidas de los galactomananos. A su vez, la interacción de la goma xántica con galactomananos es dependiente de la relación de la mezcla, el pH y ambiente iónico. Relaciones óptimas de goma guar: goma xántica son aproximadamente 80:20 y para goma garrofín: goma de xántica 50:50. Generalmente, la interacción sinérgica con galactomananos está en su máximo en agua deionizada a pH neutro y se reduce a altas concentraciones de sal y bajo pH (Sworn, 2000).

Las gomas xántica y garrofín, cuando se mezclan, dan una red cuya fuerza depende de la temperatura, la preparación y la relación en peso entre los dos componentes. La posibilidad de modificar las propiedades mecánicas del gel mediante la variación de la cantidad relativa de los dos polímeros y también teniendo en cuenta las diferentes conformaciones asumidas por las cadenas de la goma xántica en agua destilada a 25 °C (descrito en términos de una estructura de doble hélice ordenada) y a temperaturas mayores a 45°C (conformación hélice aleatoria) (Coviello y col., 1986; Hacche y col., 1987) parece ser particularmente interesante. Los geles de goma de xántica/ garrofín son térmicamente reversible y funden a aproximadamente 55-60°C. Las mezclas de gomas xántica y garrofín requieren calentamiento a aproximadamente 90°C a 95°C para hidratar completamente la goma garrofín y maximizar la interacción sinérgica. Los resultados de la investigación de Sandolo y col. (2010) en sistema de mezcla de gomas xántica/garrofín muestran que se obtienen diferentes tipos de redes dependiendo de la relación de los dos polímeros, de la preparación y temperatura; en particular, para la relación 1:1 siempre se obtuvo un gel; para la relación 3:1 en "condiciones calientes" se observó un gel débil mientras que en "condiciones de frío" se detectó un punto de gelificación; para la relación 9:1 fue en "condiciones calientes" monitoreado el punto de gelificación mientras que la solución en "condiciones frías" está presente. Es decir, estos resultados indican que se puede ajustar las propiedades de los geles mixtos mediante la variación de la temperatura de preparación y / o la relación en peso entre los dos polímeros.

### **1.3. Mercado interno de pastas alimenticias**

En 2011, según la encuesta llevada a cabo por la Organización de la Pasta Internacional, la producción nacional de pastas alimenticias fue de 324437 toneladas. Según esta

misma fuente, en 2011 se consumieron, en el país, 321225 toneladas que implicaron un consumo per capita de 7.9 Kg/hab/año.

Según el Informe Mundial de la Industria de la Pasta (2011) la industria de pastas alimenticias en Argentina en el año 2011 contaba con 28 empresas elaboradoras con capacidad de producción mayor a una tonelada diaria y existen más de 1500 PyMEs, que se dedican a fabricar productos frescos. El mercado de la variedad seca se concentró en los últimos años y, actualmente, participan en él unas 80 firmas (Lescano, 2009)

### **1.3.1 Producción local de pastas libres de Gluten**

Según la búsqueda bibliográfica realizada para este trabajo de tesis, se encuentran únicamente empresas del tipo PyMe, que en su mayoría elaboran pastas libres de gluten frescas. Entre ellas se pueden mencionar dos empresas cordobesas, Dimax (<http://www.dimaxalimentos.com.ar/>) y Ceroglut (<http://www.ceroglut.com/home.html>), y una empresa ubicada en la provincia de Buenos Aires, Il Sole, la que elabora distintos productos libres de gluten (empanadas, ravioles, pizzas, noquis) que comercializa congelados; la mayoría de sus productos están elaborados a partir de fécula de mandioca, harina de arroz o almidón de maíz. <http://www.ilsole.com.ar/?section=inicio>.

## **1.4. Elaboración de la pasta**

La producción de pastas frescas es la mezcla y amasado de derivados del trigo (sémola o harina) y agua. Se pueden elaborar con sémola o semolín de trigo, harinas o sus mezclas y con sémola y harina; en todos los casos con agregado de agua potable. Pueden adicionarse huevos, vegetales deshidratados, como espinaca, tomate (pastas de colores) o salvado (pastas integrales). La mezcla resultante se somete luego a un proceso de extrusión (en el caso de las pastas cortas) o de laminado (en el caso de las pastas largas) para darle la forma deseada como, por ejemplo, láminas de lasaña, espagueti, etc. Posteriormente puede someterse a un proceso de estabilización, que permite una mayor vida útil, como puede ser la deshidratación, congelación o pasteurización.

Se puede obtener pasta seca (laminas de lasaña, pasta larga o corta) o ser rellena para obtener pastas rellenas (ravioles, torteletis, canelones), las cuales a su vez pueden ser deshidratadas, congeladas, pasteurizadas, refrigeradas o empacadas en atmósferas protectoras. En la Figura 1.15 se muestra el diagrama de flujo de la elaboración de pasta seca, tanto corta como larga.

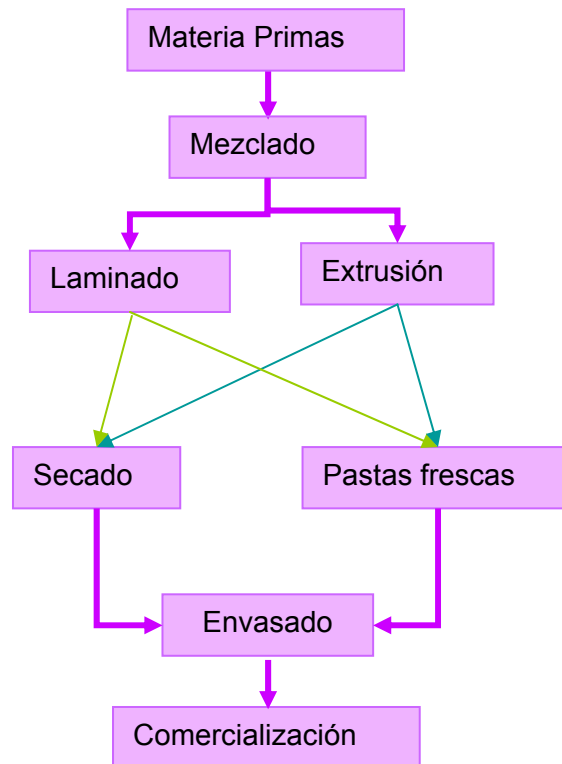


Figura 1.15. Diagrama de flujo de la elaboración de la pasta

En el comienzo del proceso, dosificadores independientes introducen los ingredientes en forma automática en el compartimiento que realiza la premezcla de los mismos. El volumen de agua se relaciona con el contenido de humedad inicial de los ingredientes pulverulentos (harinas, sémolas, etc). Posteriormente pasan al compartimiento de amasado, donde se busca gradualmente que la hidratación sea homogénea en todos los gránulos de los ingredientes secos que componen la masa para evitar defectos en las pastas secas, como son las manchas blancas (la granulometría de estos ingredientes es muy importante y también su temperatura). A tal fin, algunos equipos incorporan vacío durante el amasado para evitar la oxidación enzimática de los pigmentos naturales de la sémola, que puede afectar el color amarillo de las pastas.

Una vez obtenida, la masa ingresa a la unidad de extrusión donde un tornillo sin-fin fuerza su paso a través de una abertura que le otorga la forma final al producto. En esta etapa la masa sufre una compresión y fricción mecánica que incrementa su temperatura, lo cual puede implicar para el producto riesgos tales como sequedad excesiva, por lo que la temperatura no debe superar los 40°C. La salida de la extrusora posee una pieza intercambiable que otorga distintas formas al producto. En el caso de pastas largas, esta etapa puede reemplazarse por un sistema de dos rodillos para el laminado de la masa,

para obtener una masa del espesor del producto final, la que luego se corta del ancho y el largo deseados.

Una vez que las pastas han sido formadas y cortadas, los productos pueden ser comercializadas frescas (envasadas en atmósferas modificadas o a granel), o pueden ser sometidas a un presecado a fin de evitar que se deformen o peguen entre sí. Luego, en caso de pastas cortas, se colocan en cinta de tela y en caso de pastas largas, se cuelgan sobre cañas, donde se las conducen hacia el equipo de secado. El tiempo de permanencia dentro del mismo depende de la variedad de pasta, si el fideo es hueco o no, de su tamaño, etc., y el paso requiere tener en cuenta las variables de temperatura y humedad.

Cuando las pastas llegan, en forma continua, a la salida del secador, un elevador de cangilones las traslada hacia tolvas donde permanecen hasta su enfriamiento. Posteriormente, son transportadas hacia la tolva de la envasadora multicabezales.

## **1.5 Secado de los alimentos**

Se ha definidos al secado como la remoción de parte del contenido de agua de un producto mediante la aplicación de calor.

El método de secado por aire caliente es el más empleado tanto para pastas largas como cortas. El calor que se aporta al producto es principalmente por convección. Cuando el aire caliente entra en contacto con un alimento húmedo, su superficie se calienta y el calor transmitido se utiliza como calor latente de evaporación, con lo que el agua que contiene pasa a estado de vapor. El vapor de agua, que atraviesa por difusión la capa de aire en contacto con el alimento, es arrastrado por el aire en movimiento, generándose sobre aquel una zona de baja presión y creándose, entre el aire y el alimento, un gradiente de presión de vapor. Este gradiente proporciona la “fuerza impulsora” que permite eliminar el agua. El agua llega a la superficie del alimento por los siguientes mecanismos (Brennan y col., 1998):

- 1) Por capilaridad
- 2) Por difusión, provocada por las diferencias en la concentración de solutos entre distintas partes del alimento,
- 3) Por difusión del agua, absorbida en diversas capas sobre la superficies de los componentes sólidos del alimento,
- 4) Por difusión gaseosa provocada por el gradiente de presión de vapor existente entre el interior y exterior del alimento.

Cuando se introduce un alimento en el equipo de secado, provisto de corriente de aire caliente que fluye paralelamente a la superficie de secado, suponiendo que la

temperatura y humedad del aire durante el proceso se mantienen constantes y que la transmisión del calor a la superficie del producto se efectúa por convección, se registra un periodo inicial de estabilización al final del cual la superficie del alimento alcanza la temperatura del bulbo húmedo, es decir, las condiciones reinantes en la superficie del sólido se equilibran con las del aire de secado.

Con frecuencia, esta fase constituye una proporción despreciable del ciclo total de secado pero, en algunos casos, puede ser significativa. (AB de la Figura 1.16). (Fellows, 1994). Seguidamente comienza el período, que se denomina “período de velocidad constante” (BC de la Figura 1.16) que se mantiene hasta que alcanza la *humedad crítica* (la humedad crítica coincide con el punto donde la recta de la curva de secado cambia de pendiente (Caps y Abril., 2003); durante este período el agua migra a la superficie del alimento a la misma velocidad que se produce la evaporación y la superficie permanece húmeda. El secado implica el desplazamiento del vapor de agua desde la superficie saturada, a través de una delgada capa de aire estático, hasta la corriente principal del aire. Durante esta fase, la velocidad de secado depende de la velocidad de transferencia de calor, de forma que la temperatura de la superficie del producto se mantiene constante. La fuerza impulsora del movimiento del vapor a través de la delgada capa de aire estático es el gradiente de presión de vapor de agua entre la superficie en desecación y la corriente principal del aire de secado.

Los factores que controlan la velocidad de transferencia de masa durante el periodo de velocidad constante son:

1. La diferencia en temperatura, o contenido en agua, entre el aire y la superficie de desecación
2. Los coeficientes de transferencia de calor y masa (Brennan, 1998).
3. El área de la superficie de secado

Con respecto al ítem 2 se debe tener en cuenta que la capa superficial del aire que rodea al alimento dificulta, durante el secado, la transferencia, tanto del calor como del vapor, los coeficientes de transferencia dependen de la velocidad del aire. Si ésta es demasiado baja, el vapor que abandona la superficie del alimento aumenta la humedad relativa del aire circundante, reduciendo el gradiente de presión de vapor y dificultando el secado. De forma similar, si la temperatura del aire desciende o su humedad relativa aumenta, la velocidad de evaporación disminuye y la deshidratación se hace más lenta. (Fellows, 1994; Barvosa-Cánovas y Vega-Mercado, 1996; Singh y Heldman, 1998)

Como se expresó anteriormente, esta etapa termina al alcanzar la humedad crítica, sin embargo, en la práctica, las distintas partes del alimento no se secan a la misma

velocidad, por lo que, la velocidad de secado global va descendiendo gradualmente durante este periodo. Por ello, la humedad crítica no es, para un alimento determinado, un valor constante ya que depende de la cantidad de alimento presente en el deshidratador y de la velocidad de secado. Para que una deshidratación se realice de forma adecuada en el periodo de velocidad constante, el aire debe cumplir tres condiciones:

1. Temperatura de bulbo seco moderadamente elevada,
2. Baja humedad relativa (HR)
3. Velocidad elevada. (Fellows, 1994).

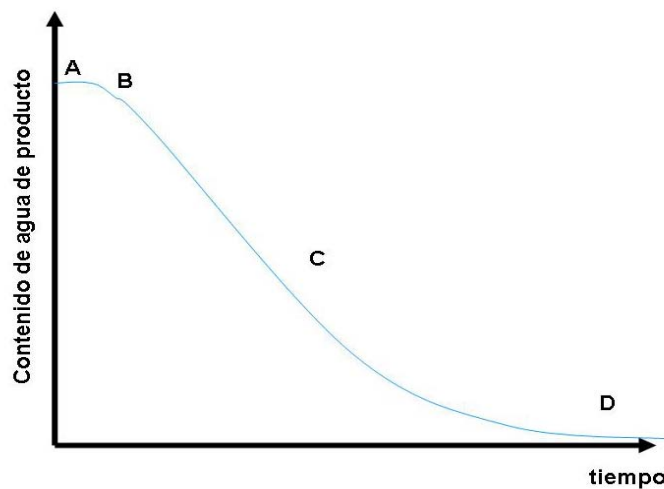


Figura 1.16. Curva de secado humedad en base seca vs. tiempo.

Al avanzar el secado, se alcanza un punto en el que la velocidad de migración del agua, desde el interior del producto hasta la superficie, se reduce en un grado tal que la superficie comienza a secarse. La velocidad de deshidratación comienza a descender acercándose a cero al alcanzar el contenido en agua en equilibrio, etapa denominada periodo de velocidad decreciente, (CD, Figura 1.16).

Frecuentemente, este periodo consta de dos partes, conocidas como primer y segundo periodo de velocidad decreciente. En el primer periodo, se está secando la superficie y la velocidad de secado disminuye. Esto finaliza cuando el plano de evaporación se desplaza hacia el interior del sólido y la velocidad de secado decae aún más. Durante este periodo la velocidad a la que el agua se desplaza desde el interior del alimento a la superficie, cae por debajo de la velocidad a la que ésta se evapora de la superficie. La superficie, entonces, se seca.

Esta fase normalmente es de mayor duración y en algunos alimentos es la única parte de la curva de deshidratación que puede observarse. Los factores que controlan la velocidad

de deshidratación cambian. En un comienzo los factores son semejantes a los del periodo de velocidad constante, pero gradualmente la velocidad de transferencia de masa en el sólido se va transformando en el factor que en esta fase controla la deshidratación. La velocidad de transferencia de masa en esta etapa depende básicamente de la temperatura del aire y del grosor del alimento y no está afectada por la humedad relativa de aire ni la velocidad del aire. Por eso, en este periodo, se controla esencialmente la temperatura, mientras que en el periodo de velocidad constante se controla tanto ésta como la velocidad del aire. (Fellows, 1994; Cánovas Barbosa, 1996; Singh y Heldman, 1998)

Las consideraciones teóricas anteriormente descritas son válidas para los sistemas simples. Los alimentos son muchos más complejos y heterogéneos que esos sistemas. Entre los componentes de los alimentos se cuentan las proteínas, grasas, carbohidratos, vitaminas, enzimas y sales inorgánicas, y muchos de estos componentes están fuertemente hidratados. El agua presente en los alimentos no se encuentra en estado puro, sino que puede estar formando parte de disoluciones de sólidos, de geles, de emulsiones o ligada, de diversos modos, a los constituyentes sólidos. Además, tanto los tejidos vegetales como los animales son de naturaleza celular, hecho que también afecta a su conducta durante la desecación.

*Movimiento de los solutos:* una característica importante del secado de los alimentos es el movimiento de sólidos durante la deshidratación. El agua líquida que fluye hacia la superficie durante el secado contiene productos en disolución. El desplazamiento de algunos compuestos solubles se ve dificultado por las paredes celulares, que actúan como membranas semipermeables. Eso contribuye a la retracción del producto, que crea presiones en el interior de las piezas. El resultado neto puede ser la acumulación de componentes solubles en la superficie, al evaporarse el agua. Existe otra migración en sentido opuesto que se puede dar, hacia el interior de las piezas. Que predomine uno o el otro depende de las características del producto y de las condiciones del secado.

*Retracción:* durante el secado de los alimentos estos sufren cierto grado de retracción del producto. Durante las primeras fases del secado, a bajas velocidades, la suma de la retracción está simplemente relacionada con la cantidad de agua eliminada. Hacia el final del mismo, la retracción es cada vez menor, de modo que el tamaño y la forma definitiva del producto se alcanza antes de terminarse el secado. A altas velocidades iniciales de secado las capas externas de las piezas se tornan rígidas. Al continuar el secado, los tejidos se rompen internamente, generando una estructura abierta. En estas condiciones, el producto tiene poca densidad a granel y es fácilmente rehidratable. Si las velocidades iniciales de deshidratación son bajas, la retracción de las piezas conduce a un producto

de mayor densidad. La retracción de los alimentos puede influir en las velocidades de secado, debido a los cambios en la superficie de desecación y la creación de gradientes de presión en el interior del producto.

*Formación de costra:* durante el secado de algunas frutas, carnes y pescado, se suele formar una película impermeables y dura en la superficie, lo que normalmente frena el secado, fenómeno denominado encostrado o formación de costra. Esta situaciones está influenciada por múltiples factores, entre los que figuran la migración de los sólidos solubles a la superficie y las elevadas temperaturas que se alcanzan en ella, hacia el final del secado, que inducen complejos cambios físicos y químicos en la capa superficial (Brennan y col., 1998)

Los procedimientos de secado podrían ser tecnológicamente diseñados para acortar el tiempo de secado, y para reducir al mínimo los costos de energía y capital manteniendo una alta calidad del producto. Sin embargo, la selección de la condición de secado no es sencilla, ya que están presentes muchas combinaciones de variables de operación (temperatura, humedad relativa, velocidad del aire).

## **1.6. Reología: estudio de las propiedades viscoelásticas de una masa**

La Reología, por definición, es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de los materiales de un cuerpo sometido a esfuerzos externos. Es una disciplina física de importancia fundamental para el conocimiento de la economía y la tecnología de los materiales. En los últimos años, se han utilizado varios tipos de métodos reológicos para estudiar los cambios en algunas propiedades viscoelásticas fundamentales de masa a base de harina de trigo, agua y otros aditivos. Especialmente, las pruebas mecánicas oscilatorias dinámicas de pequeña amplitud constituyen una herramienta eficaz para el examen de las propiedades viscoelásticas de la misma. Esta técnica ofrece la oportunidad de medir simultáneamente propiedades viscosas y elásticas, y a su vez evaluar el comportamiento dependiente de la frecuencia de una masa (Khatkar y Schofield, 2002). Además, estas mediciones, realizadas bajo condiciones moderadas, preservan la estructura de la muestra ensayada, y permiten obtener información sobre las propiedades y estructura de la masa (Skendi y col., 2010).

El comportamiento macroscópico de una masa depende de su microestructura: composición, disposiciones espaciales de los componentes y tipos de enlaces existentes, que influyen directamente en las propiedades reológicas (Létang y col., 1999). Es de considerable importancia en la fabricación de diversos alimentos, ya que las propiedades reológicas de un material influyen en la maquinabilidad, condiciones y calidad de los



productos durante el procesamiento (Chuang y Yeh, 2006). El ensayo oscilatorio es uno de los métodos dinámicos más comunes para estudiar el comportamiento viscoelástico de los alimentos, porque los resultados son sensibles a la composición química y estructura física (Steffe, 1996).

El estudio del comportamiento reológico de masas crudas y pastas cocidas contribuye al conocimiento de la estructura y es una herramienta complementaria a las técnicas usualmente utilizadas para estos estudios. Así, por ejemplo existe cierta relación entre el tamaño y la forma molecular de las sustancias en disolución y su viscosidad, así como entre el grado de entrecruzamiento de los polímeros y su elasticidad. Por otro lado, en el caso de la industria panadera, las mediciones de las características reológicas es de suma importancia para evaluar dureza, grado de gelatinización de los almidones, extensibilidad de la masa y otras propiedades. En esta industria, las mediciones de la plasticidad y de las grasas utilizadas son imprescindibles, pues determinan las características texturales del producto final (De Hombre Morgado, 2002).

❖ *Caracterización reológica de un material*

Las propiedades reológicas de un material quedan determinadas por una relación matemática entre el esfuerzo aplicado y la respuesta del mismo, bien como deformación o flujo. Si esta ecuación relaciona componentes parciales de los tensores de esfuerzo o deformación, se conoce como función del material; si la relación se extiende a todas las componentes tensoriales, como ecuación constitutiva (Steffe, 1996). La reología estudia, entonces, la relación existente entre las variables esfuerzo ( $\sigma$ ), deformación producida ( $\gamma$ ), gradiente de velocidad o velocidad de deformación ( $d\gamma/dt = \dot{\gamma}$ ) y tiempo (t).

Se puede expresar que dependiendo de la dirección de la fuerza aplicada y el área donde la misma actúa, se tienen esfuerzos de tracción o compresión (fuerza en dirección perpendicular a la superficie, pero de sentido opuestos), o esfuerzos de cizalla o corte (fuerza en dirección paralela a una cara), como se muestra en Figura 1.17. Si la deformación es uniforme, los tensores esfuerzo y deformación no varían con la posición.

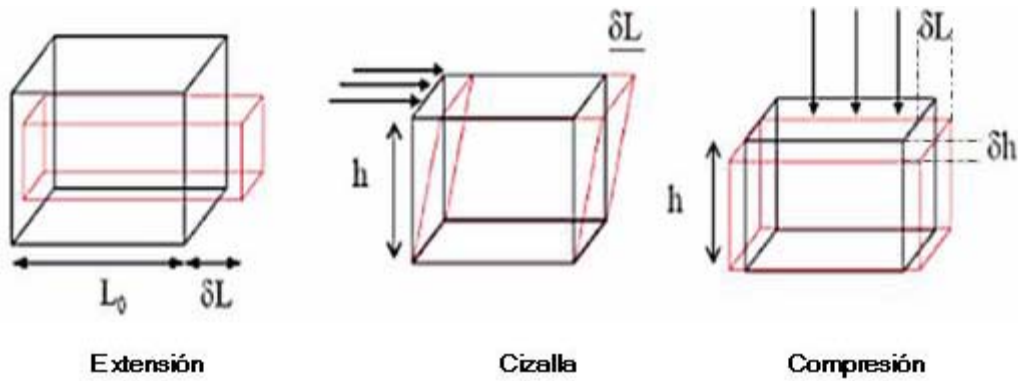


Figura 1.17. Tipos de esfuerzo externo al que se puede someter un material.

Para el desarrollo de las ecuaciones constitutivas es necesario realizar una descripción matemática de una deformación arbitraria. Esto se hace a partir de los tensores de deformación y velocidad de deformación. Se puede considerar que una deformación tiene lugar siempre que ocurra un cambio en la separación entre dos puntos de un elemento material. La magnitud de esta deformación viene dada por el desplazamiento relativo de los dos puntos.

Los fluidos pueden ser estudiados sometidos a un cizallamiento continuo a una velocidad constante. Si se considera un fluido ideal (newtoniano) comprendido entre dos placas paralelas, donde la placa inferior está fija y la superior es móvil, separadas por una distancia “d” (Figura 1.18), y se lo somete a una fuerza continua (F) en la dirección del eje x en un sistema de coordenadas cartesianas (x, y, z) aplicada sobre la placa superior, dicha fuerza obliga a la placa a desplazarse a una velocidad constante  $v_0$ , y se generará un perfil de velocidades unidireccional en el material.

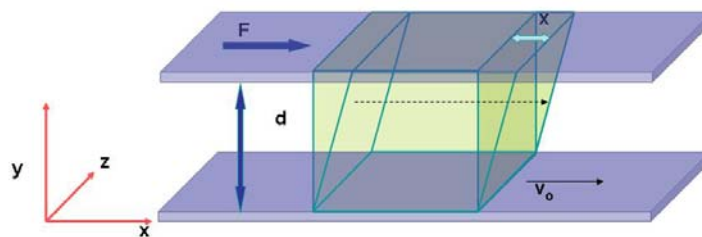


Figura 1.18. Deformación de un elemento fluido entre dos placas paralelas

La velocidad de deformación  $\dot{\gamma} = v_0/d$  es constante respecto de la coordenada “y”, y por la ecuación de continuidad se observa que tampoco varía con la coordenada “x”. Por estas características particulares, el perfil de velocidades propuesto genera un flujo de corte simple y homogéneo.

A partir del flujo de corte en estado estacionario, donde la velocidad de corte no varía con el tiempo, se obtiene la viscosidad aparente  $\eta(\dot{\gamma})$ ,

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad 1.1$$

En un sólido perfectamente elástico, la aplicación de un esfuerzo, (fuerza por unidad de área) produce una deformación proporcional a la misma (Ley de Hooke) (Figura 1.19):

$$\sigma = G \gamma \quad 1.2$$

donde G es la constante de proporcionalidad o la constante del resorte. Cuando ese esfuerzo es suprimido, el cuerpo recupera su estado inicial no deformado de forma similar a lo que ocurre con un resorte estirado o comprimido. La elasticidad se manifiesta instantáneamente y la recuperación es inmediata y total.

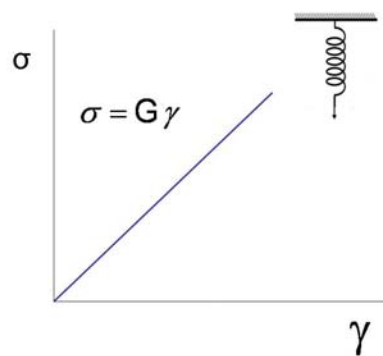


Figura 1.19. Deformación proporcional al esfuerzo (Ley de Hooke).

Por otro lado, si el cuerpo en consideración es un fluido de viscosidad constante, el esfuerzo es proporcional al cambio instantáneo de deformación con el tiempo o velocidad de deformación (Ley de Newton) (Figura 1.20), independientemente de la deformación producida, es decir:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad 1.3$$

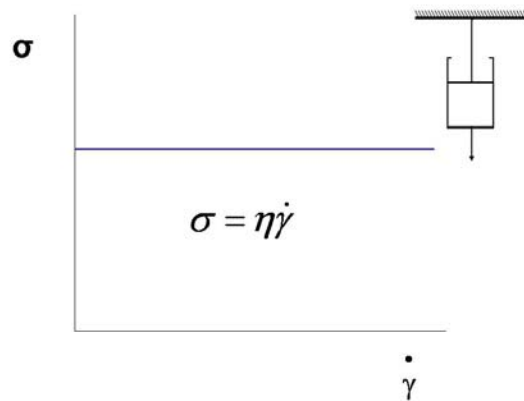


Figura 1.20. Deformación con el tiempo o velocidad de deformación (Ley de Newton).

En realidad, ambos conceptos no constituyen más que idealizaciones del comportamiento dinámico de materiales que se cumplen sólo en casos muy específicos. Los cuerpos reales muestran frecuentemente propiedades reológicas complejas que son interpretadas mediante superposición de las propiedades reológicas fundamentales.

La ilustración de estas complejas propiedades mediante el uso de modelos mecánicos con propiedades definidas, ha facilitado la comprensión del comportamiento reológico cualitativo y la deducción de ecuaciones con mayor frecuencia.

En la práctica, la mayoría de los materiales exhiben propiedades elásticas y viscosas simultáneamente, siendo su comportamiento intermedio entre estas dos situaciones extremas. Esto a originado una clasificación de los materiales con respecto a su comportamiento esfuerzo cortante-deformación por cizalla. Cada material se caracteriza por las expresiones matemáticas que relacionan estas variables. La clasificación más usual comprende los siguientes grupos mostrados en la Figura 1.21.

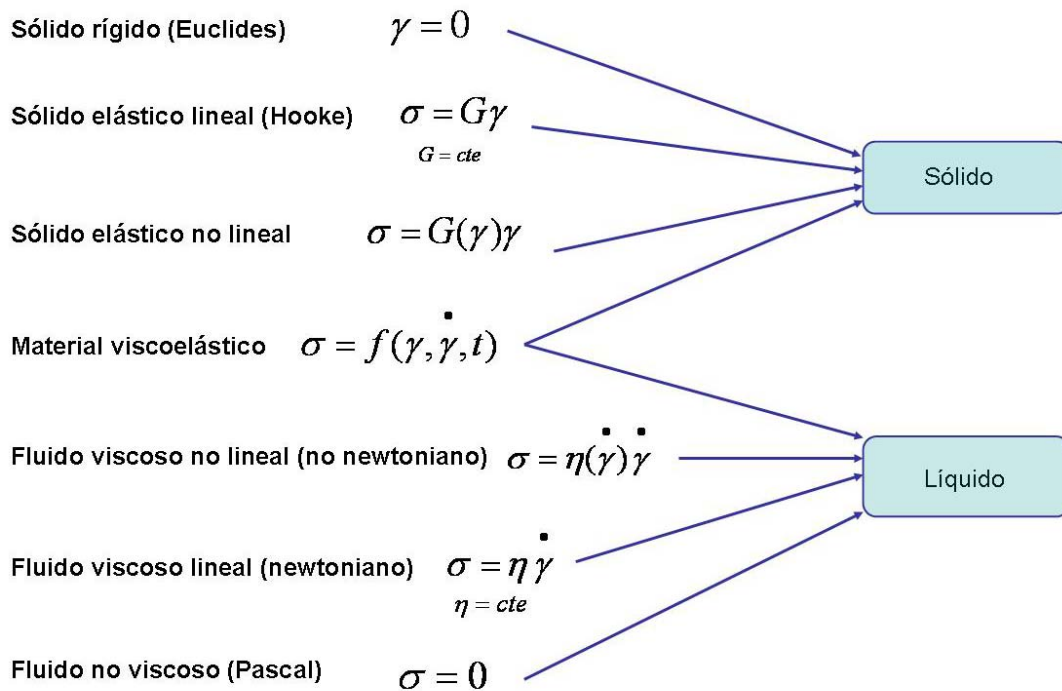


Figura 1.21. Clasificación de un material de acuerdo a su comportamiento reológico.

### 1.6.1. Viscoelasticidad

El término viscoelasticidad se usa para describir situaciones comprendidas entre los límites clásicos de la respuesta elástica hookeana y el comportamiento viscoso newtoniano.

El estudio de la viscoelasticidad implica relacionar el esfuerzo cortante, la deformación y el tiempo mediante una ecuación reológica de estado. Si la tensión o deformación aplicada es lo suficientemente pequeña, para considerar la respuesta independiente de la magnitud de la excitación, se tiene una respuesta viscoelástica lineal (Kokini, 1992). Esta respuesta proporciona información del comportamiento del material en un estado, donde su estructura permanece prácticamente inalterada.

Para un material viscoelástico, los esfuerzos internos son función no sólo de la deformación instantánea, sino también de la historia de la deformación. En los materiales reales, la historia más reciente es más importante que la más distante, por lo que pueden definirse como materiales con memoria débil. En el caso en que tanto el esfuerzo como la deformación sean infinitesimales, las relaciones entre ambas magnitudes a lo largo del tiempo se pueden describir mediante ecuaciones diferenciales lineales con coeficientes constantes. Se estará definiendo un comportamiento viscoelástico lineal, lo cual implica que en un determinado ensayo la relación entre la deformación y el esfuerzo es únicamente función del tiempo y no depende de la magnitud del esfuerzo. Las

propiedades viscoelásticas lineales son muy útiles para determinar las características estructurales del material pero de poco valor para predecir fenómenos que ocurren cuando se aplican deformaciones grandes como es el caso de muchas operaciones de procesamiento de alimentos (Kokini y col., 1995).

El comportamiento viscoelástico lineal de un fluido puede relacionarse con su estructura y la respuesta de un material que es sometido a un esfuerzo puede depender de la magnitud del mismo, es decir que la respuesta puede no ser lineal. La enorme complejidad que se deriva de este hecho hace que normalmente la caracterización viscoelástica se lleve a cabo a esfuerzos o deformaciones casi infinitesimales, muy cercanas al equilibrio, para no alterar la estructura del material y, por lo tanto, permanecer en el rango lineal. Las funciones viscoelásticas que se utilizan dependen del sistema experimental del que se dispone.

En la Figura 1.22 pueden observarse comparativamente las respuestas características de materiales viscosos puros (de Newton), elásticos puros (de Hooke) y viscoelásticos lineales a diversos ensayos típicos, fluencia y recuperación, relajación del esfuerzo y oscilación.

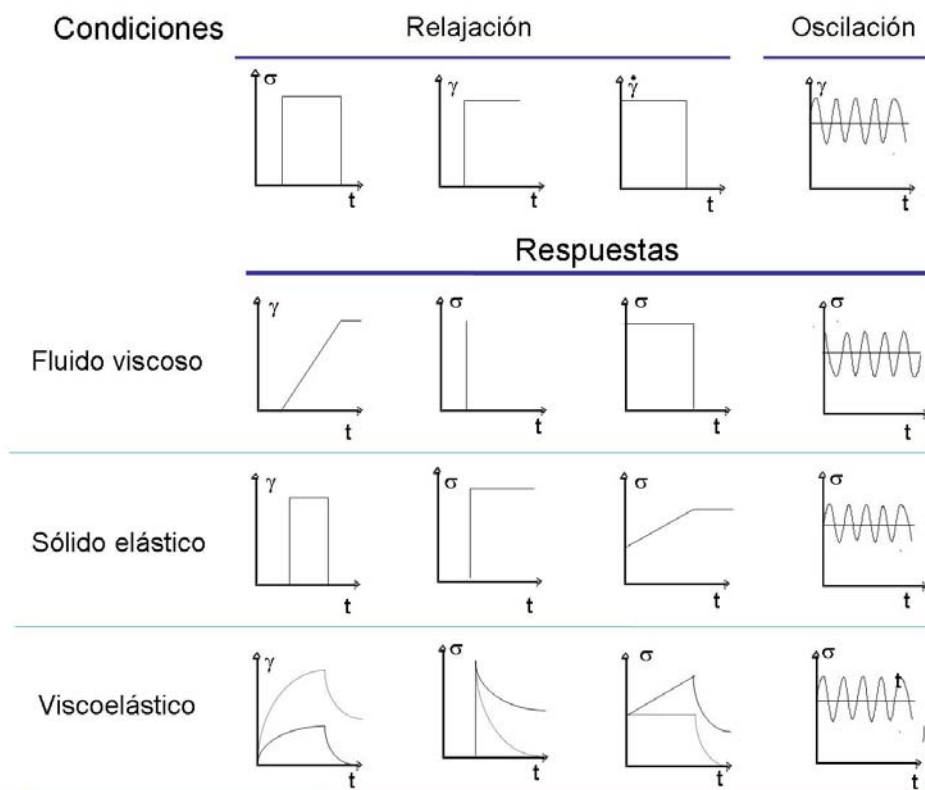


Figura 1.22. Estimulo y respuesta de diferentes tipos de materiales ante diversos ensayos típicos, fluencia y recuperación, relajación del esfuerzo y oscilación

❖ *Funciones y ensayos viscoelásticos lineales*

El desarrollo de la teoría matemática de la viscoelasticidad lineal se basa en el principio de que la respuesta (deformación) a cualquier tiempo es directamente proporcional al esfuerzo. De esta forma, si la deformación y la velocidad de deformación son infinitesimales y la relación esfuerzo-deformación, dependiente del tiempo, puede ser descrita por ecuaciones diferenciales con coeficientes constantes, tenemos un comportamiento viscoelástico lineal.

La relación entre el esfuerzo aplicado, la deformación y su dependencia con el tiempo vienen dadas por la ecuación constitutiva o ecuación reológica de estado. Para un sistema sometido a una cizalla simple, asumiendo que se cumple el principio de aditividad de cambios secuenciales de deformación (principio de Maxwell-Boltzmann), la ecuación constitutiva se puede escribir:

$$\sigma_{(t)} = \int_{-\infty}^t G(t-t') \frac{d\gamma(t')}{dt'} dt' \quad 1.4$$

Donde  $t$  es el tiempo actual, y  $t'$  es un instante anterior cualquiera del proceso;  $G(t)$  es el módulo de relajación.

Como se puede apreciar cada uno de los integrandos de las expresiones anteriores consta de dos factores: uno característico del material, y otro característico del proceso de deformación.

❖ *Experimentos dinámicos u oscilatorios.*

Las medidas mecánicas dinámicas u oscilatorias permiten caracterizar las propiedades viscosas y elásticas de un material. Los resultados son muy sensibles a la composición química y estructura física por lo que son útiles en una variedad de aplicaciones, incluyendo, entre otras, la evaluación de la resistencia de gel, el seguimiento de gelatinización del almidón, la observación de desnaturalización de proteínas, desarrollo textura en panadería, pruebas de vida útil, y la correlación de propiedades reológicas con la percepción sensorial humana (Steffe, 1996).

Los ensayos oscilatorios consisten en la aplicación sobre un material de una deformación (en un reómetro de velocidad controlada) o de un esfuerzo (en un equipo de esfuerzo controlado) que varía armónicamente con el tiempo (Steffe, 1996). Para ilustrar el concepto, consideremos dos platos orientados paralelos entre sí (Figura 1.23). El plato inferior es fijo y el eje permite que el plato superior rote hacia atrás y adelante.

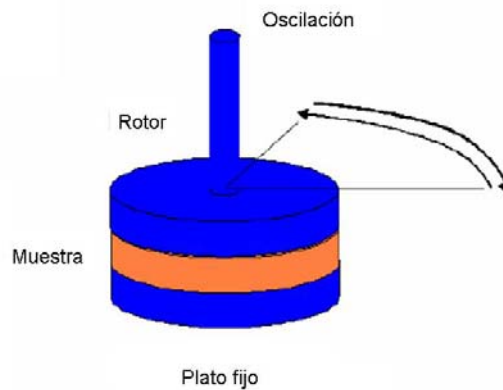


Figura 1.23. Oscilación entre dos platos paralelos.

Consideremos que se aplica una deformación a un material entre las placas en función de tiempo, se define como:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad 1.5$$

Donde  $\gamma_0$  es la amplitud y  $\omega$  la frecuencia de la oscilación, (rad/s). El período de tiempo necesario para completar un ciclo es igual  $2\pi/\omega$ .

A partir de esta expresión la definición de la velocidad de deformación  $\dot{\gamma}$  vendrá dada de acuerdo a:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} = \gamma_0 \omega \text{cos}(\omega t) \quad 1.6$$

En un ensayo oscilatorio el reómetro registrará el esfuerzo de corte necesario para mantener esta deformación y su variación con la frecuencia. De manera general, el esfuerzo de corte obtenido puede expresarse como:

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad 1.7$$

donde  $\sigma_0$  es la amplitud del esfuerzo y  $\delta$  es el ángulo de desfase (también llamado ángulo mecánico de pérdida) relativo a la deformación.

$\delta = 0$  para sólidos hookeniano

$\delta = 90^\circ$  para fluidos newtoniano

$0 < \delta < 90^\circ$  para material viscoelástico



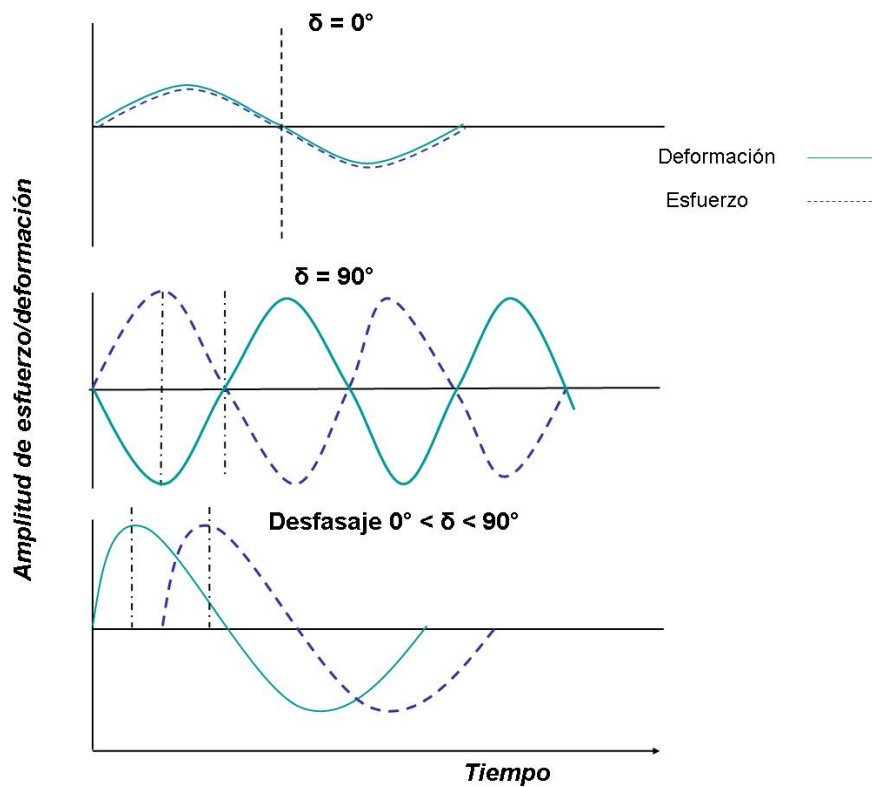


Figura 1.24. Material Viscoelástico: esfuerzo, deformación y desfase  $\delta$  entre ambos

Por lo tanto, un fluido viscoelástico presentará un desfase entre 0 y  $\pi/2$ , que indicará la relación entre elasticidad y viscosidad, y dependerá de la frecuencia de oscilación. Por ejemplo, a frecuencias muy altas, correspondientes a tiempos muy cortos, el material no tiene tiempo de relajarse y su comportamiento se acerca al de un sólido elástico, con ángulo de desfase pequeño. Por el contrario, a frecuencias bajas, el material tiene tiempo de relajarse y fluir y, por tanto, su comportamiento es más viscoso, lo que implica un ángulo de desfase mayor (Figura 1.24).

A partir de la Ecuación 1.7, dividiendo en ambos miembros de la ecuación por la amplitud de deformación ( $\gamma_0$ ) y desarrollando el seno de la suma de dos ángulos es posible obtener la siguiente expresión:

$$\frac{\sigma}{\gamma_0} = \left( \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \text{sen}(\omega t + \delta) = \left( \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) [\text{sen} \omega t \cos \delta + \text{sen} \delta \cos \omega t] \quad 1.8$$

Esta ecuación permite definir dos funciones características que facilitan la interpretación del comportamiento viscoelástico de los materiales; estas son el módulo de almacenamiento o elástico ( $G'$ ) y el módulo de pérdida o viscoso ( $G''$ ):

$$G' = \left( \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \cos(\delta) \quad 1.9$$

$$G'' = \left( \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \text{sen}(\delta) \quad 1.10$$

El módulo de almacenamiento,  $G'$ , está relacionado con la respuesta  $\sigma$  en fase con  $\gamma$  y, por tanto, con la parte de energía que queda almacenada y puede recuperarse. Es decir, es una medida de la elasticidad. El módulo de pérdidas,  $G''$ , indica la parte de  $\sigma$  desfasada  $\pi/2$  radianes respecto a  $\gamma$  y está relacionado con la energía que se disipa. Es, por tanto, una medida del carácter viscoso del material.

Expresando las funciones armónicas en forma compleja se llega a la ecuación:

$$G^*_{(\omega)} = G'_{(\omega)} + iG''_{(\omega)} \quad 1.11$$

donde  $G^*$  recibe el nombre de *módulo complejo o dinámico*, el cual es el módulo del vector obtenido como suma de las contribuciones de los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) (Figura 1.25).

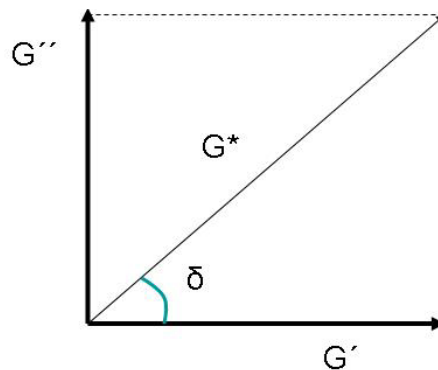


Figura 1.25. Representación del módulo complejo como combinación de dos vectores, que son los módulos elástico y viscoso.

El módulo complejo  $G^*$ , representa la resistencia total del material a la deformación aplicada cuando es considerado un sólido elástico; su norma es el cociente entre  $\sigma_0$  y  $\gamma_0$

$$|G^*| = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad 1.12$$

Otras relaciones útiles que permiten evaluar el comportamiento viscoelástico de un material son la viscosidad compleja ( $\eta^*$ )

$$|\eta^*| = \frac{|G^*|}{\omega} = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \quad 1.13$$

y la tangente del ángulo de desfase ( $\tan \delta$ )

$$\tan(\delta) = \frac{\text{sen}(\delta)}{\text{cos}(\delta)} = \frac{G''}{G'} \quad 1.14$$

La primera representa la resistencia total a fluir que posee un material que es considerado un fluido viscoso, mientras que la  $\tan(\delta)$  es un parámetro adimensional que compara la cantidad de energía cedida durante un ciclo de deformación con la energía almacenada en dicho período (Ferry, 1980).

### 1.6.2. Modelos o analogías mecánicas.

Ya que el comportamiento reológico de materiales viscoelásticos es difícil de visualizar, a menudo se suelen emplear modelos mecánicos para su representación. En esos modelos se suele representar el comportamiento de un fluido de Newton como un pistón trabajando en un cilindro, mientras que un comportamiento elástico como el de un sólido de Hooke se suele representar como un resorte. De esta forma el comportamiento de muchos cuerpos viscoelásticos podría ser representado adecuadamente mediante una combinación de dichos resortes y pistones, consiguiendo buenos ajustes de datos experimentales.

Aunque en la bibliografía se puede encontrar un gran número de posibilidades de combinaciones entre pistones y resortes que cada autor considera adecuada, prácticamente todos ellos se basan en los modelos de Maxwell y Kelvin-Voigt.

El modelo de Maxwell representa el comportamiento de las sustancias viscoelásticas como una combinación en serie de un resorte y un pistón (Figura 1.26). El elemento de Kelvin-Voigt utiliza ambos elementos en paralelo.

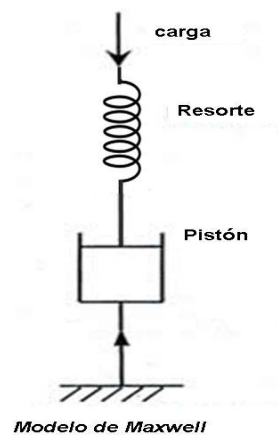


Figura 1.26. Representación del comportamiento viscoelástico de un material mediante los modelos de Maxwell

Para el modelo de Maxwell, la deformación total será la suma de las deformaciones de los elementos resorte y pistón colocados en serie. Si esto se expresa de modo diferencial se obtiene para la velocidad de deformación la expresión:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad 1.16$$

Si se aplica esta ecuación a los ensayos oscilatorios descritos, y se define como tiempo de relajación la variable  $\lambda = \eta/G$ , que tiene unidades de tiempo, e indica el tiempo que tarda un material en adaptarse al flujo, se obtiene:

$$G'(\omega) = \frac{G(\omega\lambda)^2}{1 + (\omega\lambda)^2} \quad 1.17$$

$$G''(\omega) = \frac{G(\omega\lambda)}{1 + (\omega\lambda)^2} \quad 1.18$$

Por tanto, para describir el comportamiento viscoelástico de un fluido de Maxwell, basta conocer dos parámetros, correspondientes a los elementos mecánicos utilizados, esto es, la constante del resorte  $G$  y el tiempo de relajación  $\lambda$ . Es importante destacar que las curvas  $G'$  y  $G''$  se hacen iguales cuando la frecuencia de ensayo tiene el mismo valor que la inversa del tiempo de relajación (Ecuación 1.17 y Ecuación.1.18). Si se aplican logaritmos a estas ecuaciones, se observa que a frecuencias bajas la pendiente de  $\log G'$  vs.  $\log \omega$  es igual a 2, y la de  $\log G''$  vs.  $\log \omega$  es 1. A frecuencias menores de  $1/\lambda$ ,  $G'$  es

menor que  $G''$ , y se hacen iguales cuando  $\omega = 1/\lambda$ . Por consiguiente, en un fluido de Maxwell la inversa de la frecuencia de cruce de estas dos funciones indica el tiempo de relajación.

Por otra parte, para conseguir mejores ajustes de los datos experimentales se suelen utilizar los modelos denominados generalizados, que se obtienen superponiendo un número de elementos de Maxwell (Figura 1.27). Lógicamente la calidad de los ajustes mejora, a costa de introducir modelos con un mayor número de parámetros.

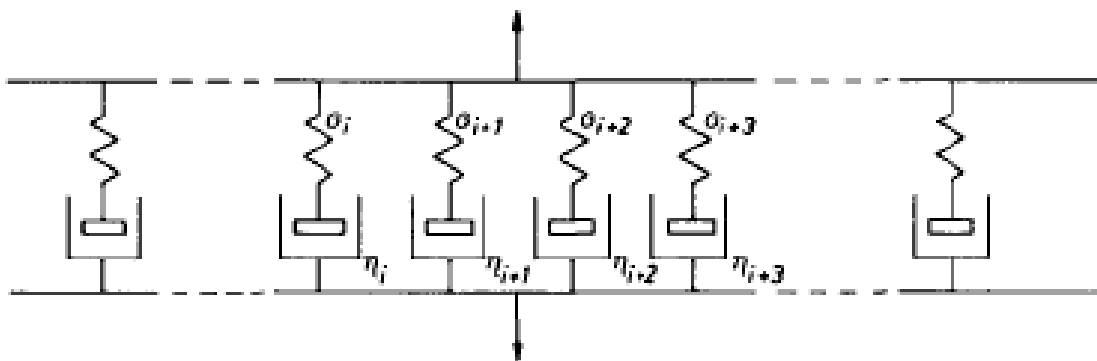


Figura 1.27. Modelo de Maxwell generalizado

El modelo de Maxwell generalizado es ampliamente utilizado para describir el comportamiento de materiales viscoelásticos. Consiste en un número  $N$  de elementos de Maxwell conectados en paralelo. A cada resorte individual se le asigna una constante  $G_i$  equivalente a su módulo elástico, y cada amortiguador presenta una resistencia debida a la fricción equiparable a su contribución a la viscosidad,  $\eta_i$ . El cociente  $\eta_i / G_i$  es el tiempo de relajación individual,  $\lambda_i$ . La respuesta global del sistema será la resultante de la contribución de cada uno de los elementos individuales, (Ferry, 1980; Mackley y col., 1994).

Para caracterizar la viscoelasticidad de un material cuyo comportamiento siga el de un modelo de Maxwell, deben conocerse las constantes  $G_i$ ,  $\lambda_i$  de todos los elementos simples. El conjunto de pares de valores  $(G_i, \lambda_i)$  se conoce como distribución de tiempos de relajación. El conjunto de pares  $(J_i, \lambda_i)$  es la distribución de tiempos de retardación (Ferry, 1980).

## **1.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

En tecnología de alimentos existen numerosos ejemplos en los cuales algunas sustancias experimentan cambios físicos y/o químicos cuando se les suministra o extrae calor como:

cambios de fase en agua, grasas y lípidos, desnaturalización de proteínas y gelatinización de almidones.

La utilización de almidón en productos como las pastas, implica que se produzca el proceso de la gelatinización o fusión de la estructura del gránulo durante la cocción. Se han hecho muchas investigaciones en los cambios estructurales en los gránulos de almidón inducidos por calentamiento, como una función del contenido de humedad, usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Thiewes y Steeneken, 1997). Según Biliaderis y col. (1980) consideraron que la calorimetría diferencial de barrido es muy adecuada para investigar las transiciones de fase de los sistemas de almidón/agua, ya que permite el estudio de la gelatinización del almidón en un amplio rango de la relación de almidón/agua; la determinación de las temperaturas de gelatinización por encima de 100 ° C, y la estimación entalpías de la transición.

En general, el DSC puede trabajar en un amplio intervalo de temperaturas, por esta razón esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas. Es una técnica muy utilizada en el estudio de alimentos, las aplicaciones más comunes en la determinación de cambios de entalpía asociados a transiciones de fase en alimentos incluyen cambios de primer orden como la cristalización y fusión de agua, lípidos y azúcares, desnaturalización de proteínas y gelatinización y retrogradación del almidón. El cambio de segundo orden más frecuente analizado es la transición vítrea que ocurre en la matriz amorfa, formada cuando se separa (por congelación o evaporación) parte del agua que compone la fracción líquida de los alimentos. Sin embargo, en algunos casos el pequeño tamaño de la muestra genera problemas de reproducibilidad y representatividad de las medidas cuando los sistemas estudiados no son homogéneos. Este cambio de estado abarca un intervalo de temperaturas. No obstante, generalmente se elige un punto dentro de ese intervalo para caracterizar a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

❖ *Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )*

Los polímeros pueden existir en forma cristalina o amorfa. La forma amorfa puede ser vítrea o gomosa, dependiendo de la temperatura y del contenido de plastificante. El cambio entre estos estados se ha designado como  $T_g$ . Los polímeros en estado vítreo tienen una estructura rígida y pueden ser descriptos como quebradizos o crocantes. Se caracterizan por tener una viscosidad muy alta y el volumen libre asociado al estado vítreo es muy bajo. Por otro lado, los polímeros en el estado gomoso son más blandos, más flexibles y tienen mayor volumen libre que en el estado vítreo (Roos y Karel, 1991a).

El cambio textural producido en la Tg es de suma importancia para definir las propiedades de un polímetro a temperatura ambiente. Trasladado a alimentos, se puede inferir que si la Tg está por encima de la temperatura ambiente, el alimento presentaría características de vidrio o sea estaría duro, quebradizo y crocante. Si la Tg está por debajo de la temperatura ambiente, el alimento estaría deformable, o sea blando y poco crocante (Hough y col., 2001).

La temperatura de transición vítrea, Tg, disminuye cuando aumenta el contenido en agua debido al efecto plastificante de este componente.

### **1.7.1. Transición de primer orden de otros componentes fundamentales de las pastas: almidón, proteínas y lípidos.**

#### *❖ Almidón*

Cuando se somete a calentamiento a gránulos de almidón, los cambios que se producen generan la aparición de picos endotérmicos en los termogramas obtenidos por DSC, cuya magnitud depende de la cantidad de agua presente en el sistema. La temperatura de inicio de la gelatinización está generalmente entre los 5°C y 10°C, y depende de la concentración, el tipo de gránulo y otros factores como solutos presentes en el medio, cuanto menor sea el contenido de agua mayor será la temperatura a la que se produce el fenómeno.

La Figura 1.28 muestra varios termogramas característicos de calentamiento de almidón con diferentes contenidos de agua. A altos contenidos de agua se observa un único pico endotérmico que se corresponde con la gelatinización del almidón. A humedades intermedias aparecen dos endotermas cuya separación es proporcional al contenido en agua: el primero se asocia con la hidratación de los gránulos (M1) y el segundo con la fusión de la amilopectina (M2). A humedades bajas sólo se observa el segundo pico endotérmico ocurriendo el proceso de gelatinización a temperaturas superiores.

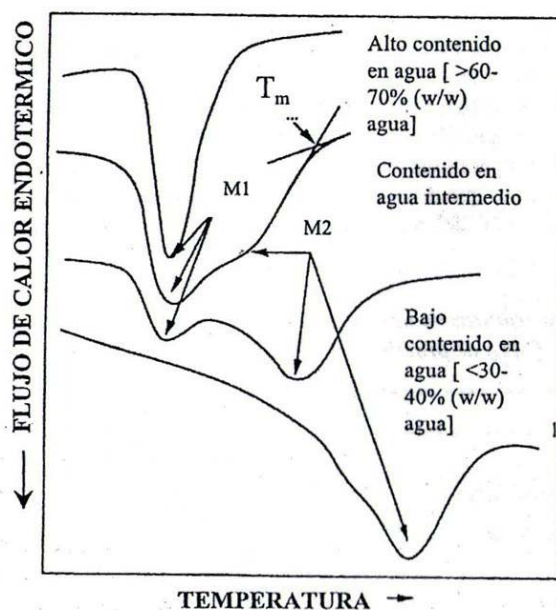


Figura 1.28. Representación esquemática de los termogramas obtenidos por DSC para el calentamiento del almidón en presencia de diferentes cantidades de agua

En cuanto al efecto de los compuestos añadidos sobre la gelatinización, debe desatacarse que la adición de compuestos como sacarosa y cloruro sódico incrementa la temperatura de gelatinización y disminuye los valores de entalpía.

❖ *Proteínas*

La desnaturalización de proteínas puede definirse como un proceso por el cual la ordenación espacial originada de las cadenas polipéptidos cambia hacia niveles de mayor desorden, pudiendo ser un proceso reversible o irreversible. La temperatura de desnaturalización se define como aquella a la cual más del 50% de las proteínas están desnaturalizadas.

La desnaturalización de proteínas es una transición de primer orden que ocurre en las proteínas nativas durante el calentamiento y siempre en presencia de agua. La temperatura a la que se produce es características de cada proteína (normalmente entre 40 y 90°C) y depende del pH, la fuerza iónica y la velocidad de calentamiento, así como del proceso al que ha sido sometido el producto.

La Figura 1.29 muestra un termograma característico de la desnaturalización de las proteínas presentes en la clara de huevo. En él puede observarse la endoterma correspondiente a la absorción de energía necesaria para la ruptura de las estructuras terciarias y cuaternarias de diferentes proteínas: conalbúmina (64°C), lisozima (72°C) y ovoalbúmina (84°C).



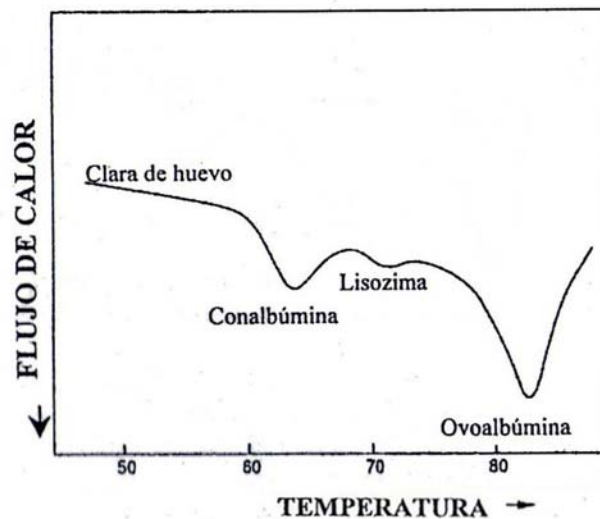


Figura 1.29. Termograma característico de la desnaturalización de diferentes fracciones proteicas presentes en la clara de huevo

Normalmente cuanto más alta es la temperatura a la que se produce la desnaturalización, mayor es la variación de entalpía asociada al proceso (Martínez Navarrete y col., 1998).

## 1.8 Calidad de la pasta

La buena calidad de las pastas alimenticias, elaboradas con sémola de trigo duro, se reconoce por su aspecto seco, debe ser lisa (aunque ligeramente áspera al tacto), regular, sin zonas blancuzcas, y su color marfil amarillento uniforme en toda la superficie, pero translúcido. Debe ser resistente a las roturas y el corte debe ser seco y vítreo.

En el proceso de producción de pastas, durante el amasado, las proteínas (el gluten, en el caso de pastas de trigo), mezcladas con el agua, forman una compleja estructura en la que quedan atrapados los gránulos de almidón. La calidad de la pasta depende de esta red proteica, ya que cuando la red es fuerte impide que durante la cocción las partículas de almidón pasen al agua de cocción, evitando que la pasta se vuelva blanda y pegajosa.

La calidad de las materias primas afecta la calidad de cocción de la pasta que puede ser evaluada en términos de adhesividad, firmeza, tolerancia a la cocción excesiva, absorción de agua, grado de hinchazón y pérdida de sólidos al agua de cocción (Manser, 1980).

Las pastas de alta calidad tienen resistencia a la cocción y firmeza, no liberan una cantidad excesiva de materia orgánica en el agua de cocción y no muestran adhesividad (Manser, 1980). En general se cree que la mejor calidad de la pasta se produce a partir de sémola (harina de trigo duro), debido a su baja pérdida durante la cocción, estructura firme, adhesividad reducida y color ámbar (Feillet y Dexter, 1996). Por ello, una pasta de buena calidad, no se deforma ni se deshace durante la cocción, deja el agua de cocción limpia e incolora, sin soltar en ella parte de sus nutrientes y triplica su volumen. Una vez

cocida presenta un color amarillento con olor y sabor agradable, absorbiendo con facilidad jugos y salsas (Ociecek 2007).

El desafío, entonces, consiste en desarrollar pastas libres de gluten, aptas para celíacos, que puedan ser consumidas por todo el grupo familiar, lo que requiere que también tengan óptima calidad sensorial y microbiológica, con una apariencia atractiva y natural, y larga vida útil.

## ***Capítulo 2. Objetivos***

---

## **Capítulo 2. Objetivos**

### **2.1. Objetivo General**

El propósito de esta Tesis fue el diseño de pastas libres de gluten (LG), aptas para individuos que padecen la enfermedad celiaca, así como el estudio de los métodos de preservación industriales, a fin de obtener un producto de óptimas características, de manera tal que se pueda producir y comercializar manteniendo sus atributos de calidad.

### **2.2. Objetivos Específicos**

#### **Desarrollo de la masa**

- ✓ Evaluar el efecto del agregado de biopolímeros (proteínas y polisacáridos), y el contenido de agua en el comportamiento reológico de masas libres de gluten y en las propiedades de textura tales como extensibilidad, dureza, cohesividad, adhesividad y elasticidad utilizando un diseño de mezclas. Modelar matemáticamente las respuestas.
- ✓ Analizar la interacción almidón-agua-aditivos sobre el fenómeno de gelatinización través de las transiciones térmicas de los sistemas.
- ✓ Modelar los espectros mecánicos de relajación obtenidos en los ensayos dinámicos oscilatorios a fin de interpretar las características estructurales del material viscoelástico.
- ✓ Vincular las características reológicas y texturales observadas en las distintas formulaciones, para interpretar posibles interacciones entre los componentes incorporados.
- ✓ Predecir la composición que conduzca a formulaciones de masa para pastas libre de gluten adecuadas para su elaboración industrial.

#### **Pasta cocida**

- ✓ Estudiar las características reológicas de pastas libres de gluten y la influencia de la composición y el tiempo de cocción sobre la microestructura de las mismas.
- ✓ Estudiar y modelar la cinética de absorción de agua en fideos largos LG durante el proceso de cocción.
- ✓ Estudiar y modelar matemáticamente la influencia de la composición en los parámetros de calidad de fideos largos cocidos, tales como pérdidas de peso por cocción, textura, adhesividad, color, aceptabilidad sensorial.

**Proceso de obtención de pastas secas**

- ✓ Estudiar las isotermas de sorción de la formulación LG seleccionada.
- ✓ Establecer el efecto de las variables operativas del proceso de secado sobre los parámetros de calidad de las pastas
- ✓ Determinar condiciones adecuadas de procesamiento.

***Capítulo 3. Optimización de masa libre de gluten  
mediante el estudio de sus propiedades  
térmicas, texturales y reológicas.***

---

## **Capítulo 3. Optimización de masa libre de gluten mediante el estudio de sus propiedades térmicas, texturales y reológicas.**

### **3.1. Introducción**

La masa producida a partir de un producto amiláceo es considerada como un sistema complejo e inestable cuando se la somete a una modificación continua, a través de acciones de fuerzas físicas, químicas y biológicas. Las propiedades de las masas derivan de los principales componentes de la harina como son las proteínas, carbohidratos, lípidos y componentes menores. Los otros componentes adicionados como el agua, aire e ingredientes adicionales también influyen en las propiedades de las mismas (Rao y col., 1993). La masa presenta propiedades viscoelásticas, es muy sensible a la deformación, cuando se somete a fuerzas externas; los entrecruzamientos físicos y los puentes químicos débiles que sostienen los constituyentes de la masa se pueden romper y reorganizar, permitiendo su relajamiento, parcial o completo. La viscoelasticidad de la masa está relacionada con muchos factores tales como la naturaleza de la harina, los ingredientes, la temperatura, la absorción de agua y el tipo de mezcla (Mirsaheedghazi y col. 2008). El comportamiento macroestructural de la masa depende de las condiciones de proceso durante la formación, sus constituyentes y las interacciones que existan entre ellos. Los estudios sobre la reología y la textura de las masas definen la influencia de los diferentes componentes, permiten el control de calidad del producto final (Rodríguez Sandoval y col., 2005). Una clara comprensión de las propiedades reológicas y texturales de los alimentos es fundamental en la investigación y desarrollo de nuevos productos.

El estudio de reología de masas se ha realizado a través de técnicas dinámicas (Schluentz y col., 2000), que proporcionan información sobre la estructura del material. El método dinámico, es de rápida realización y requiere muestras pequeñas que no se destruyen, siendo recomendable su uso en la caracterización viscoelástica de masas de trigo (Rao, 1999). El método dinámico se realiza en un reómetro (trabajando dentro de la región viscoelástica lineal), empleando generalmente platos paralelos y una oscilación sinusoidal a bajas deformaciones (<1%), (Rao, 1999). Con este método es posible determinar las características viscoelásticas de las masas dependientes de la frecuencia, y los resultados son expresados como el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), el módulo de pérdida ( $G''$ ) y la tangente del ángulo de fase ( $\tan \delta$ ). El conocimiento de la estructura de la masa es valioso para explicar los fenómenos reológicos observados anteriormente y

permite el modelado de las respuestas a las variaciones durante el procesamiento y la formulación.

La estructura física de un alimento está definida por el estado físico de sus principales constituyentes: lípidos, hidratos de carbono, proteínas y agua, así como también por el tipo de procesamiento y almacenamiento al que fue sometido, es decir por su historia térmica y mecánica. El conocimiento de las temperaturas de transición y su dependencia con la composición son factores importantes en el control de los procesos de elaboración, almacenamiento y manipulación de alimentos.

Las transiciones de fase son cambios en el estado de los materiales, que tienen efectos significativos en sus propiedades físicas. Algunas transiciones frecuentemente analizadas en biomoléculas son la desnaturalización térmica de proteínas, la gelatinización y la retrogradación del almidón, que se consideran de primer orden. Otra transición muy estudiada es la transición vítrea.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, sus siglas en inglés) es un análisis térmico que ha permitido examinar los componentes de los alimentos e ingredientes alimentarios que incluyen la estabilidad y desnaturalización de las proteínas, la fase de transición de los sistemas acuosos de almidón, la gelificación térmica de algunos otros polisacáridos, comportamiento de fases de los sistemas de hidratos de carbono congelado, la caracterización de transición vítrea y criostabilización de alimentos, puntos de fusión y grado de cristalinidad de los lípidos, y sus pruebas para la estabilidad oxidativa (Farkas y Mohácsi-Farkas, 1995).

También han permitido la identificación en sistemas compuestos de almidón y agua de las transiciones y modificaciones de la estructura del gránulo de almidón, verificar la asociación de fragmentos de amilosa y amilopectina (retrogradación) e identificar los cambios en sus características térmicas como consecuencia de tratamientos combinados de calor y humedad. Los métodos calorimétricos se han aplicado extensivamente en el estudio de la estructura y las transiciones de fase del almidón puro, y en sistemas alimenticios complejos. La presencia en el gránulo de almidón de las regiones molecularmente ordenadas, su carácter metaestable (de no equilibrio) y sus interacciones con los constituyentes alimenticios pueden comprobarse por calorimetría diferencial de barrido a través de los cambios en el flujo de calor durante el calentamiento de una muestra en un rango de temperatura (Biliaderis, 1992).

La calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC) ha abierto nuevas formas de caracterización térmica de los materiales. Usando esta técnica, la muestra experimenta un cambio de temperatura modulado sinusoidalmente, superpuesto a la rampa convencional de calentamiento y/o enfriamiento (Coleman y Craig, 1996). Esta técnica



ofrece el beneficio de separar los eventos térmicos reversibles de los irreversibles, mejorando la resolución de transiciones muy próximas o solapadas, y permitiendo obtener con buena precisión el calor específico de los materiales ensayados (Gallagher, 1997). Los flujos de calor total, reversibles e irreversibles pueden ser cuantificados durante la transición térmica de la muestra. Las señales reversibles e irreversibles revelan las características termodinámicas y cinéticas de las transiciones estudiadas, respectivamente. La ventaja que proporciona esta técnica es una mayor precisión y menor tiempo experimental, en la bibliografía existen diversos trabajos donde ha sido utilizada en masas de trigo donde se investigaron los cambios de las temperaturas de transición con la adición del ácido  $\gamma$ -glutámico (Yung-Shin y col., 2008). También se utilizó para estudiar el envejecimiento del pan de harina de trigo fortificado con dos  $\beta$ -glucano de pesos moleculares diferentes aislados de cebada (Skendi y col., 2010); y en la caracterización de la sémola de trigo duro con diferentes contenidos de humedad (Cuq y Icard-Vernière, 2001).

Existe poca bibliografía sobre masa para pastas elaboradas con harina de trigo, ya que la mayoría de los trabajos se dedican a masa-pan, y es todavía más escasa cuando se trata de masas para elaborar pastas aptas para celíacos, por lo tanto, y dado que el objetivo fundamental de este trabajo de Tesis es desarrollar pastas aptas para celíacos, resulta imprescindible abordar, en primer lugar, el estudio y caracterización de la masa cruda para pastas LG. Por lo tanto, los objetivos del presente Capítulo fueron:

- Determinar el efecto de los cambios en la proporción de los constituyentes de la masa libre de gluten, sobre las características fisicoquímicas y reológicas de las masas obtenidas. Específicamente, se eligió trabajar con masas elaboradas a partir de una mezcla de almidón y harina de maíz, considerando las concentraciones de proteínas, hidrocoloides y agua adicionadas como las variables de estudio, mediante la implementación de un diseño de mezclas.
- Establecer los modelos matemáticos que vinculan la composición de las masas con cada una de las variables respuesta estudiadas: fuerza máxima de ruptura, deformación en el punto de ruptura, módulo elástico, contenido de agua no congelada y temperatura del pico de fusión de agua determinado por DSC.
- Determinar, utilizando el método de la función de conveniencia, los niveles óptimos de los ingredientes para generar una masa que sea manipulable a nivel industrial y de buena textura.

## **3.2. Materiales y Métodos**

### **3.2.1. Materiales**

Para la elaboración de la masa libre de gluten se utilizó almidón de maíz obtenido en Droguería Saporiti (Buenos Aires, Argentina); harina de maíz de Herboeste (Buenos Aires, Argentina) y huevo en polvo y clara de huevo en polvo provistas por Tecno SA (Entre Ríos, Argentina). Los hidrocoloides utilizados fueron goma xántica y goma garrofín adquiridos a Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO). Se empleó NaCl de grado analítico, aceite de girasol (Molinos Río de La Plata SACIFI, Buenos Aires) adquirido en un comercio local sin ningún tratamiento posterior, y se utilizó, además, agua destilada.

### **3.2.2. Caracterización de los componentes de la masa**

#### **3.2.2.1. Determinación del contenido de proteína en harina de maíz, huevo y clara de huevo en polvo.**

El contenido de proteínas presentes en la harina de maíz, huevo en polvo y clara en polvo se evaluó mediante el método de Kjeldahl en un equipo Büchi K-355 (Suiza). Este método cuantifica el nitrógeno total, proveniente principalmente de las proteínas, y mediante un factor de conversión se estima la cantidad de las mismas presentes en la muestra.

Se pesaron aproximadamente 2.0 g de harina de maíz, 0.4 g de huevo en polvo y 0.2 g de clara en polvo, los cuales se colocaron en tubos de vidrio del digestor. Se añadió la mezcla catalizadora de sulfato cúprico y de sodio (1:10) y 15 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado; cuidando que todo el material estuviera cubierto para evitar las pérdidas de nitrógeno. Se comenzó con un calentamiento suave elevando luego la temperatura hasta que no se observaron partículas carbonosas sin oxidar, esta etapa del proceso se denomina digestión; se completa el proceso cuando el líquido queda translúcido y de color débilmente verdoso o azul-verdoso. La digestión demandó 2 hs. aproximadamente. La solución resultante se dejó enfriar para luego comenzar la destilación de cada tubo.

Se colocaron 50 ml de solución de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> al 4% p/v y 5 gotas del indicador Mórtimer, quedando la solución de color rojo claro en un erlenmeyer sobre el cual se recogió el NH<sub>3</sub> destilado. Se colocó el tubo con la solución ácida en el destilador y se agregó con cuidado solución de NaOH al 30% p/v para neutralizar el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y un exceso para que el medio se tornara fuertemente alcalino, lo que se detectó por formación de un precipitado de color pardo oscuro. Se comenzó con el proceso de la destilación hasta que el color de la solución viró al verde-azulado, que indicaba que comenzaba a destilarse el NH<sub>3</sub>, se continuó destilando hasta los 200 ml y una vez alcanzado este volumen, se retiró el erlenmeyer con el destilado recogido. Se procedió a la etapa de valoración, en la cual se

tituló con una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> valorada hasta el viraje del indicador Mórtimer al color inicial rojo.

A partir de los datos obtenidos se calculó el contenido de proteínas, expresado en porcentaje en peso, utilizando siguiente ecuación:

$$PT\% = \frac{(V_{\text{muestra}} - V_{\text{blanco}}) \times N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 0.014 \cdot F}{\text{Peso de la muestra (g)}} \times 100 \quad 3.1$$

V<sub>muestra</sub>: volumen de ácido gastados en la valoración de la muestra (ml)

V<sub>blanco</sub>: volumen de ácido gastados en la valoración del blanco (ml)

N<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>: normalidad del ácido sulfúrico (0.1545)

0.014: peso de un mequivalente de N<sub>2</sub> (g)

F: factor de conversión

Se utilizó el factor de conversión 6.25 para las diferentes muestras (Método 46-12 AACC, 2000).

### 3.2.2.2. Determinación de humedad del almidón, harina de maíz, huevo y clara de huevo en polvo

El contenido de humedad del almidón y la harina de maíz se determinó según el método AACC 44-40 (1984), en el cual se pesan aproximadamente 2.0 g de muestra y se secan en estufa a vacío a 98-100°C hasta pesada constante.

La humedad del huevo y la clara en polvo, se determinó según el método propuesto por la AOAC 17.006 (1984), se pesó 2.0 g de muestra y se secó en estufa con vacío hasta pesada constante a 98-100°C. La misma técnica se realizó para la determinación de humedad de la sal y de las gomas xántica y garrofín.

### 3.2.2.3. Determinación del contenido de cenizas

El contenido de cenizas de almidón y de harina de maíz, se determinó según el método 08-01 y 08-17 de AACC, el cual emplea 3.0 g de muestra que se someten a 550-590°C por 24 hs.

Para el cálculo de contenido de cenizas de huevo y clara en polvo se determinó por calcinación a 550°C.

Todos los ensayos de caracterización de componentes se realizaron por duplicado.

### 3.2.3. Preparación de masa libre de gluten

Mediante ensayos preliminares se adoptó una formulación básica inicial, que permitía su fácil manipulación, la cual consistió en 53.5% de mezcla de almidón y harina de maíz

(relación 4:1), 1.1% NaCl, 2.7% aceite de girasol, proteínas (mezclas huevo y clara secos, relación de 10:1), gomas (xántica y garrofín, relación 2:1) y agua, siendo la suma total de estos últimos componentes 42.7%. El porcentaje de concentraciones de la formulación se expresan en gramos/100 g total. La combinación de hidrocoloides utilizada fue seleccionada a partir de datos bibliográficos, ya que es considerada como una relación sinérgica (BeMiller y Daniels, 2002).

La preparación de la masa libre de gluten siguió el protocolo de Lorenzo y col. (2008, 2009). Inicialmente los ingredientes secos (almidón de maíz, harina de maíz, NaCl, proteína y gomas) fueron incorporados a un procesador de alimentos comercial (Universo, Rowenta, Alemania), y mezclados durante un minuto a 400 rpm usando el accesorio de amasado. Con el procesador aun en marcha, se adicionó, lentamente, el aceite de girasol, continuando el procesamiento durante un minuto más. Finalmente, se adicionó el agua, mezclando cinco minutos más, hasta lograr la incorporación de los componentes. Se dejó reposar la masa a 4°C por 24 hs, para alcanzar la total hidratación del almidón, permitiendo la relajación de la masa (Manley, 2001). Luego de 24 hs de reposo, la masa fue laminada entre los rollos de una máquina "ad hoc" (Pastalinda, Argentina), la cual posee, en la parte inferior, un sistema de rodillos lisos que permiten el laminado con diferentes niveles de espesor siendo 1 el máximo y 9 mínimo y, en la parte superior, otro sistema de rodillos acanalados que realiza el corte de la masa en formas de cintas, que también tienen diferentes niveles de ancho (máximo 9 y mínimo 1, Figura 3.1).

La masa obtenida fue laminada pasándola cuatro veces entre los rodillos disminuyendo cada vez el espacio entre ellos, hasta alcanzar el valor máximo para obtener una pasta de buena textura y forma (Alamprese y col., 2009). Este procedimiento es similar al proceso de laminación empleado por los fabricantes de fideos comerciales. Finalmente se obtuvieron láminas de espesor de 2 mm, las cuales fueron colocadas en recipientes herméticos de poliestireno para evitar la pérdida de humedad hasta su utilización en los ensayos que se describen a continuación. El proceso de elaboración de masa está representado en la Figura 3.1.

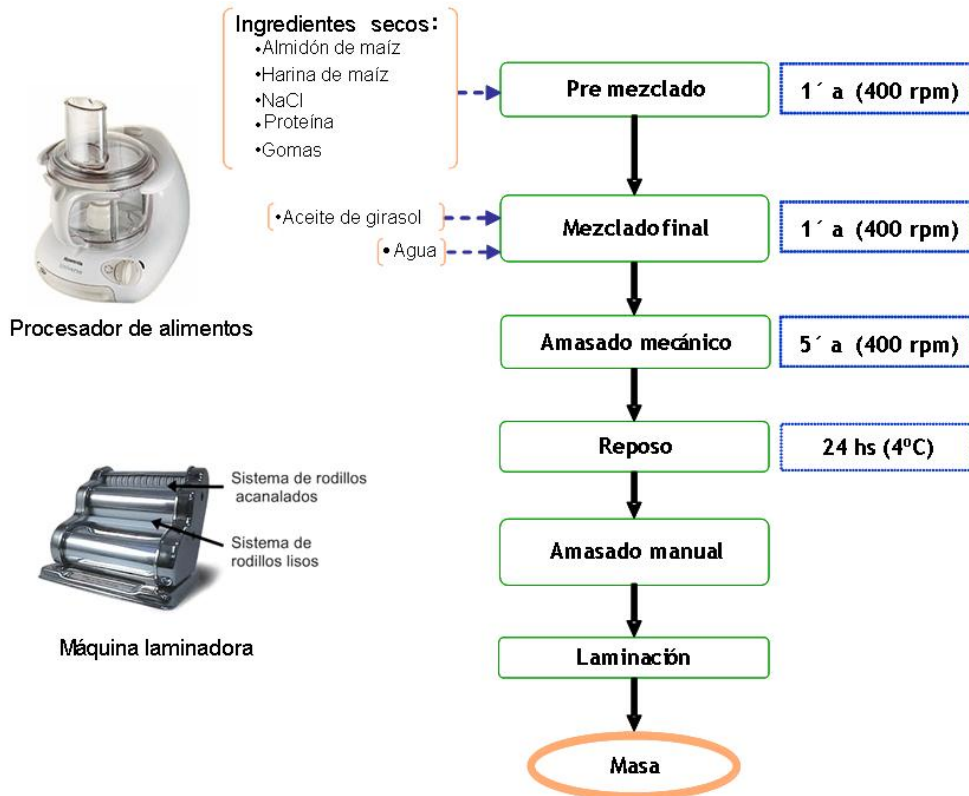


Figura 3.1 Proceso de elaboración

### 3.2.3.1. Masa control.

Se preparó una masa de harina de trigo (muestra de control) formulada con 300 g de harina de trigo comercial (14% de humedad y 9% de proteína, Molino Cañuelas, Buenos Aires, Argentina) y 149.5 g de huevo fresco, con el fin de obtener un comportamiento reológico de referencia.

### 3.2.4. Diseño Experimental

Algunos diseños de tratamientos tienen dos o más factores que son ingredientes de una mezcla en la que los porcentajes de cada uno deben sumar el 100% de la mezcla. Por lo tanto, los niveles de un factor no son independientes de los niveles de otros. Muchos productos alimenticios, materiales para construcción y otros productos comerciales se forman con mezclas de dos o más ingredientes (Kuehl, 2001).

Las mezclas son combinaciones de los ingredientes (componentes) que en conjunto producen un producto final que tiene una o más propiedades de interés (Cornell y Greg, 2008). Los factores son los componentes de la mezcla y las respuestas observadas son función de la proporción de dichos componentes. Los niveles de los factores son las proporciones de los ingredientes.

Dadas estas dos condiciones, fijar el total (una restricción de igualdad) facilita el modelado de la respuesta como una función de las proporciones de los componentes. (Anderson y Whitcomb, 2005).

La variación en las proporciones de los ingredientes de las mezclas puede afectar las propiedades del producto final. Más que en las cantidades totales de los factores, las investigaciones de experimentos con mezclas se concentran en la relación de la variable de respuesta medida con las proporciones relativas de cada ingrediente presente en el producto.

Si  $x_1, x_2, \dots, x_k$  son las variables que representan las proporciones de los  $k$  ingredientes o componentes de la mezcla, los valores de las  $x$ , están restringidos de manera que:

$$0 \leq x_i \leq 1 \quad i=1,2,\dots,k$$

y la suma de las proporciones de los  $k$  ingredientes en la mezcla es la unidad, es decir:

$$\sum_{i=1}^k x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_k = 1 \quad 3.2$$

### **Descripción del espacio de los factores en un sistema de coordenadas Símplex**

Las coordenadas para un diseño de mezcla con tres componentes son los valores encontrados en el plano definido por  $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ . La descripción geométrica del espacio de los factores para  $k$  componentes es la de un Símplex en  $(k - 1)$  dimensiones. En la Figura 3.2 se muestra el sistema Símplex de dos dimensiones para una mezcla de tres componentes como un triángulo equilátero.

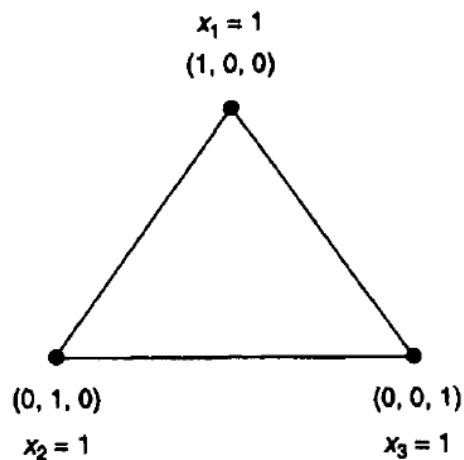


Figura 3.2 Descripción del espacio de los factores con un sistema de coordenadas Símplex.

Los vértices del triángulo representan los componentes puros o individuales con  $x_i = 1$  y las demás igual a 0. Los lados del triángulo representan las coordenadas del diseño para mezclas de dos componentes siendo uno de los componentes  $x_i = 0$ . Las coordenadas del diseño en el interior del triángulo representan mezclas de tres componentes con  $x_1 > 0$ ,  $x_2 > 0$  y  $x_3 > 0$ . Cualquier combinación de proporciones de componentes para un experimento de mezcla debe estar en la frontera o dentro del triángulo de coordenadas de la Figura 3.2.

Los ejes de las variables  $x_i$  en el sistema Simplex de tres variables se muestran en la Figura 3.3. El eje para la componente  $i$  es la recta que va del punto base  $x_i=0$  y  $x_j = 1/(k - 1)$  para las componentes,  $j \neq i$  al vértice, donde  $x_i = 1$  y  $x_j = 0$  para  $j \neq i$ . Por ejemplo, en el diseño con tres componentes de la Figura 3.2 el eje  $x_1$  va de la base de coordenadas  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  al vértice  $(1, 0, 0)$ .

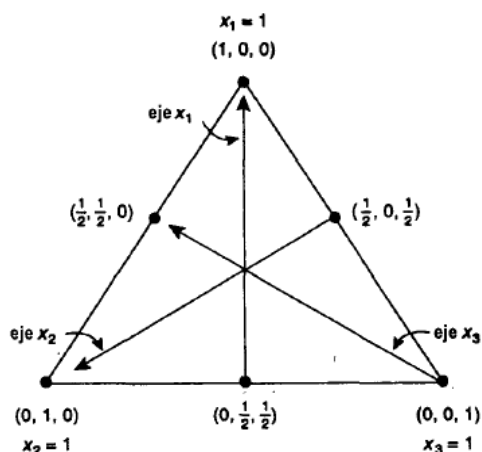


Figura 3.3. Ejes de coordenadas Simplex para una mezcla de tres componentes con coordenadas del diseño para una malla de retícula Simplex (3, 2)

### Diseños de tratamientos para mezclas

#### **Diseños de retícula Simplex**

El arreglo formado por una distribución uniforme de coordenadas de diseño en un sistema Simplex se conoce como **retícula**; los diseños de retícula Simplex se componen de una malla de coordenadas de diseño construidas de manera que permiten estimar las ecuaciones polinomiales de la superficie de respuesta (Figura 3.3).

La designación  $\{k, m\}$  se usa en un diseño de retícula Simplex con  $k$  componentes para estimar una ecuación polinomial de superficie de respuesta de grado  $m$ .

Las proporciones de cada componente incluida en los diseños de retícula simplex  $\{k, m\}$  son:

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1$$

Los diseños consisten de todas las combinaciones posibles de los niveles de  $x_i$ , donde  $\sum x_i = 1$  para cualquier combinación de proporciones

La retícula Simplex general  $\{k, m\}$  consiste en mezclas de dos componentes, mezclas de tres componentes, etc, hasta mezclas que consisten hasta de  $m$  componentes. Si  $m = k$ , habrá una sola mezcla en el centro del sistema de coordenadas en el experimento que contiene todas los componentes de las mezclas.

**Diseños Simplex con centroides**

El diseño Simplex con centroide es un diseño en el sistema de coordenadas simplex que se compone de mezclas que contienen 1, 2, 3,... o  $k$  componentes en proporciones iguales. En consecuencia, existen  $k$  mezclas de un componente, todas las mezclas posibles de dos componentes con proporción  $\frac{1}{2}$  para cada una, todas las mezclas posibles de tres componentes con proporción  $\frac{1}{3}$  cada una, etcétera, hasta una mezcla de  $k$  componentes con proporción de  $\frac{1}{k}$ .

**Diseño Simplex con centroides ampliado**

Las combinaciones de la mezcla para los diseños de retícula Simplex y Simplex con centroides se encuentran en las orillas del espacio de factores Simplex con la excepción de un punto centroide que contiene la mezcla de todas las componentes. Es posible obtener mezclas más completas si se aumentan los diseños centroides Simplex con mezclas sobre los ejes del espacio de factores.

Los puntos del diseño se colocan en cada eje, equidistantes al centro o centroide, hacia los vértices. Un diseño de  $k$  componentes tendrá  $k$  puntos de diseño adicionales con coordenadas, dadas por la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Esquema para cálculo de proporción de componentes de los diseños de retícula Simplex y Simplex con centroide

$x_1$	$x_2$	.....	$x_k$
$\frac{k+1}{2k}$	$\frac{1}{2k}$	—	$\frac{1}{2k}$
$\frac{1}{2k}$	$\frac{k+1}{2k}$	—	$\frac{1}{2k}$
⋮	⋮	⋮	⋮
$\frac{1}{2k}$	$\frac{1}{2k}$	—	$\frac{k+1}{2k}$



Los puntos axiales adicionales proporcionarán una mejor distribución de la información a lo largo de la zona del experimento. Los puntos axiales adicionales proporcionarán una mejor distribución de la información a lo largo de la zona del experimento. Los tres puntos de diseño adicionales necesarios al aumentar el diseño Simplex con centroides para tres componentes son  $(\frac{4}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6})$ ,  $(\frac{1}{6}, \frac{4}{6}, \frac{1}{6})$ ,  $(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{4}{6})$  El diseño completo se describe en la Figura 3.4.

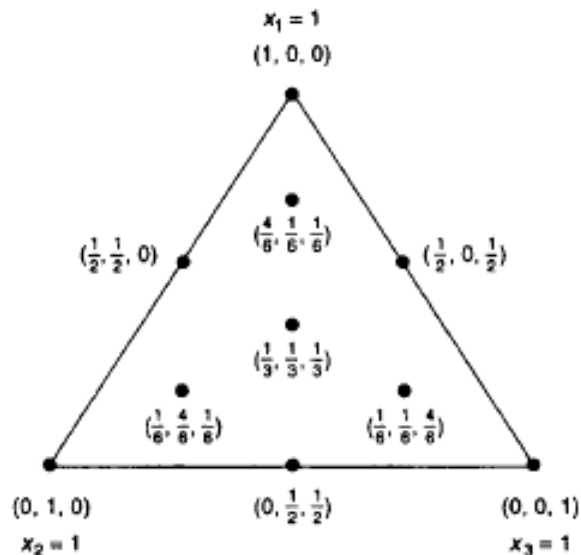


Figura 3.4. Diseño Simplex con centroide ampliado para un experimento de mezcla con tres componentes

### **Pseudocomponentes para ingredientes con cotas inferiores**

Muchas mezclas requieren que todos los componentes estén presentes al menos en una proporción mínima. Las cotas mínimas,  $L_i$ , para las proporciones de las componentes imponen la siguiente restricción sobre las proporciones:

$$0 \leq L_i \leq x_i \leq 1$$

Para simplificar la construcción de las coordenadas del diseño, se construye un conjunto de pseudocomponentes codificando las variables de las componentes originales en un sistema de coordenadas Simplex para las variables de las pseudocomponentes  $\bar{x}_i$ , con restricciones  $0 \leq \bar{x}_i \leq 1$ . Si la cota inferior de la componente  $i$  es  $L_i$  y  $L = \sum L_i$ , entonces la pseudocomponente se calcula como:

$$\bar{x}_i = \frac{x_i - L_i}{1 - L} \quad 3.3$$

Es posible construir un diseño con las componentes originales basado en las coordenadas de las pseudocomponentes que se establece en un Simplex normal con

$\sum \bar{x}_i = 1$ . Las proporciones de los componentes originales necesarios para las mezclas en el experimento se pueden derivar mediante la transformación inversa:

$$x_i = L_i + \bar{x}_i(1 - L) \quad 3.4$$

Los componentes principales (almidón, proteínas, hidrocoloides y agua) y sus interacciones juegan una función importante en la estructura conformacional así como en las propiedades reológicas de las masas (Shiau y Yeh, 2001), por lo que se eligió un diseño de mezclas, Simplex centroide aumentado con restricciones, para analizar el efecto del contenido de gomas (G), proteínas (P) y agua (A) en la textura y propiedades reológicas de las masas. Se empleó este diseño de mezcla, con el propósito de determinar la influencia sobre la respuesta de cada componente en forma individual y predecir la respuesta de cualquier combinación de los ingredientes a través de distintos ensayos (Srinivasa y col., 2007).

Este tipo de diseño se sugiere cuando las proporciones de todos o algunos de los componentes está restringida por límites superior e inferior; la región experimental es sólo un sub-región de la mezcla total (Cornell, 2002; Myers y Montgomery, 2002). En el presente trabajo, el contenido de almidón, harina de maíz, aceite y NaCl, se mantuvo constante (57.3%). Mientras que la suma de los componentes restantes de la masa (agua, proteínas agregadas y gomas, llamados componentes variables) se combinaran en diferentes proporciones siendo su suma constante (42.7%), aplicándole restricciones, ya que a partir de la experiencia adquirida en trabajos anteriores (Lorenzo y col., 2008, 2009) se encontró que no era conveniente que el contenido de agua, gomas y proteínas tomaran valores extremos como 0 y 42.7% (por ejemplo si la cantidad de agua es 42.7% o si la adición de gomas o de agua es 0%, no se formaría una masa en absoluto). En la Tabla 3.2 se muestran las restricciones que se impusieron al diseño al fin de obtener diferentes formulaciones de masas que sean manipulables.

Tabla 3.2. Restricciones aplicadas al diseño de mezcla con centroide simplex aumentado.

Contenido %	Variables codificadas
35.5 < AGUA < 39.5	0.831 < AGUA < 0.925
0.5 < GOMAS < 2.5	0.012 < GOMAS < 0.059
3.2 < PROTEINA+GOMAS < 7.2	0.075 < PROTEINA+GOMAS < 0.169

El diseño obtenido utilizando el módulo Design of Experiments (SYSTAT v.12) consistió en un total de doce formulaciones (Figura 3.5, Tabla 3.3): cuatro puntos en los vértices extremos de la región cuadrangular factible (formulaciones 1, 2, 3, 4), cuatro puntos en los centros del borde, (formulaciones 5, 6, 7, 8) un punto en el centro (9). Al diseño propuesto por el software se adicionaron tres puntos extra para cubrir más uniformemente la región experimental (formulaciones 10, 11, 12). La formulación 9 fue preparada por triplicado para evaluar el error aleatorio.

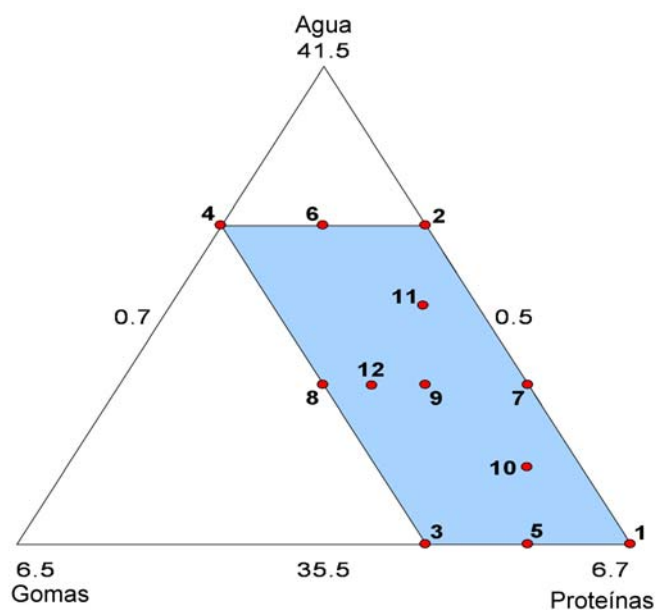


Figura 3.5. Diseño centroide Simplex aumentado.

Tabla 3.3. Formulaciones ensayadas expresadas como contenido porcentual (% = g/100g masa) y como variables codificadas

Formulación	Contenido %			Formulación	Variables codificadas		
	Agua	Gomas	Proteínas		Agua	Gomas	Proteínas
1	35.5	0.5	6.7	1	0.831	0.012	0.157
2	39.5	0.5	2.7	2	0.925	0.012	0.063
3	35.5	2.5	4.7	3	0.831	0.059	0.110
4	39.5	2.5	0.7	4	0.925	0.059	0.016
5	35.5	1.5	5.7	5	0.831	0.036	0.133
6	39.5	1.5	1.7	6	0.925	0.036	0.039
7	37.5	0.5	4.7	7	0.878	0.012	0.110
8	37.5	2.5	2.7	8	0.878	0.059	0.063
9	37.5	1.5	3.7	9	0.878	0.036	0.086
10	36.5	1.0	5.2	10	0.854	0.024	0.122
11	38.5	1.0	3.2	11	0.902	0.024	0.074
12	37.5	2.0	3.2	12	0.878	0.048	0.074

### **3.2.5. Evaluación de la interacción agua-almidón mediante Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada (MDSC)**

*\* Condiciones experimentales*

Mediante la calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC) se investigó el efecto de la adición de proteínas e hidrocoloides en la interacción almidón-agua, en masas libres de gluten cuya composición correspondió a lo explicado en 3.2.4.

Para los ensayos se utilizó un calorímetro diferencial de barrido modulado (modelo Q100, TA Instruments, USA). Las muestras de masa cruda ( $20 \pm 5$  mg) fueron colocadas en cápsulas de aluminio que posteriormente fueron selladas herméticamente. El equipo fue calibrado con Indio (punto de fusión  $156.61^{\circ}\text{C}$  y  $\Delta H = 28.54$  J/g) y como referencia se utilizó una cápsula vacía. Para el ensayo se aplicaron las siguientes condiciones: se equilibró a  $-50^{\circ}\text{C}$  durante 10 minutos, calentándose luego a una velocidad de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y una modulación de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  con un período de 60 s, hasta llegar a  $140^{\circ}\text{C}$ . La integración del área de los picos en los termogramas de MDSC se realizó utilizando el software TA Universal, v4.2.E. Se realizaron al menos dos replicados para todas las formulaciones.

Para obtener los termogramas de los distintos componentes individuales en dispersión acuosa, se mantuvo una relación de 5 gramos de sólido: 3.18 g de agua, similar a la proporción en que están los sólidos-agua en la masa final. En la Tabla 3.4 se muestran los pesos de sólidos utilizados en los experimentos, manteniéndose para el caso de la mezcla de proteínas una relación de 10:1 (huevo/clara de huevo) y en la mezcla de gomas una proporción de 2:1 (xántica/ garrofín). Se utilizaron las mismas condiciones para masa cruda.

Tabla 3.4 Peso de sólidos para termogramas de cada componente

Componentes sólidos		g de Sólidos	g de Agua
Almidón de maíz		5.00	3.18
Harina de maíz		5.00	3.18
Proteínas	Huevo en polvo	4.55	3.18
	Clara en polvo	0.45	
Gomas	Xántica	3.33	3.18
	Garrofín	1.66	
Sal		5.00	3.18

\* *Entalpía y temperaturas características del proceso de gelatinización*

Se estimaron la entalpía de gelatinización, temperaturas de inicio, pico y finalización ( $T_0$ ;  $T_p$  y  $T_c$ , respectivamente) y rango de gelatinización ( $\Delta T = T_c - T_0$ ) para cada una de las muestras a partir del análisis de los termogramas obtenidos.

\* *Otras entalpías y temperaturas características proteicas*

Se estimaron la entalpía de fusión del agua (J/g), para cada una de las muestras a partir del análisis de los termogramas obtenidos. Asimismo se analizó la entalpía y temperaturas de inicio, pico y finalización del proceso de desnaturalización proteica ( $T_0$ ;  $T_p$  y  $T_c$ ) en sistemas proteínas de huevo/agua.

\* *Determinación del contenido de agua*

La cantidad total de agua presente en las masas sin gluten ( $n_T$ ) se determinó por secado de las cápsulas perforadas en estufa a 105°C hasta peso constante, expresándose como g agua/ g masa inicial.

\* *Determinación del contenido de agua no congelada por MDSC*

El contenido de agua no congelada para cada formulación se determinó por diferencia del contenido total de agua de cada una de las muestras ( $n_T$ ), del calor latente de fusión obtenido de los termogramas de cada muestra y el calor latente de fusión del agua pura (Roos, 1986; Weast y Astle 1981).

El calor latente de fusión del hielo para cada muestra ( $\Delta H_m$ , J/g) se obtuvo mediante la integración del pico fusión en los termogramas. La fracción másica de agua no congelada,  $n_{NC}$  (g agua por g de masa), fue determinada como:

$$n_{NC} = n_T - \frac{\Delta H_m}{\Delta H_a} \quad 3.5$$

donde  $\Delta H_a$  es el calor latente de fusión del agua pura.

Usualmente se emplea para los cálculos la entalpía del agua pura a 0°C (333.9 de J/g) de acuerdo al método propuesto por Weast y Astle (1981). Aunque es sabido que el calor latente de fusión del hielo disminuye con el incremento de la concentración de la solución; el valor del descenso de calor latente depende del soluto. El calor latente eficaz de fusión en soluciones acuosas puede calcularse considerando los efectos de la depresión del punto de congelación y el calor de dilución en cada disolución acuosa. (Kumano y col., 2007); cuando la solución se diluye con agua reacciones exotérmicas o endotérmicas ocurren debido a la fusión del hielo, y luego el calor latente efectivo varía. Sin embargo

esta variación de entalpía es pequeña en soluciones diluidas: por ejemplo en el caso de una solución de NaCl, si se incrementa la concentración de solutos desde 0 a 5% p/p, la entalpía decrece sólo de 333.9 J/kg a 330 J/kg (menor que 1%). Por lo tanto, en la Ecuación 3.5 se asumió para los cálculos del agua no congelada la entalpía del agua pura.

\* *Determinación de la temperatura de transición vítrea*

Se utilizó la primera derivada del termograma para estimar la temperatura en el punto de inflexión que fue asignado a la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de la muestra (Delgado y col., 2001).

### **3.2.6. Determinación de propiedades texturales y reológicas de pastas frescas**

En el caso de masa cruda, las variables evaluadas fueron las propiedades mecánicas de extensibilidad y también se realizaron ensayos dinámicos oscilatorios. La textura es un factor de aceptabilidad sensorial importante para la aprobación de algunos alimentos por parte de consumidor. Las propiedades texturales de un alimento son el grupo de características físicas que dependen de los elementos estructurales del material y se relacionan con la deformación, desintegración y flujo por la aplicación de una fuerza. Una propiedad importante del alimento que se asocia con la textura es su comportamiento reológico.

#### **3.2.6.1. Pruebas de extensibilidad**

Para evaluar la extensibilidad de las formulaciones elaboradas se utilizó un texturómetro TA-XT2i (Stable Micro System, Surrey, UK) (Figura 3.6) equipado con una celda de carga 25 kg, con una sonda esférica de 2.5 cm diámetro. Las muestras, de forma cuadrada de 8cm x 8cm de lado y 2mm de espesor de masa laminada, se colocaron en una plataforma específica para evaluar productos de pastelería (TA 108) (Figura 3.7) y la sonda descendió a una velocidad de penetración constante de 1 mm/seg una distancia de 30 mm después de hacer contacto con la masa, para determinar la fuerza en ruptura (F, expresada en N), y la deformación alcanzada (Def, expresada en mm). Cada formulación fue medida por sextuplicado y se reportan los valores promedio.



Figura 3.6. Texturómetro TA-XT2i (Stable Micro System, Surrey, UK)



Figura 3.7. Sensor TA 108 utilizado para ensayo de extensibilidad

### 3.2.6.2. Ensayos dinámicos oscilatorios.

Las propiedades reológicas de las diferentes formulaciones de masa libre de gluten se estudiaron en un reómetro de esfuerzo controlado Haake RS600 (Thermo Scientific, Alemania), usando una geometría de platos paralelos rugosos para evitar el deslizamiento de la masa (35 mm de diámetro, 1.6 mm de espacio entre platos). Después de colocar la muestra en el sistema de sensores, el exceso de masa que sobresalía del borde del sensor se recortó cuidadosamente y el borde expuesto se cubrió con una fina capa de aceite de silicona de baja viscosidad para evitar la deshidratación de la masa durante el ensayo. Las muestras se dejaron reposar por un período adicional de 10 minutos después de la carga y antes de la prueba de modo que se relajaran las tensiones residuales.

Para determinar el rango viscoelástico lineal se realizaron previamente pruebas a una frecuencia fija (6.28 rad/s) y la amplitud del esfuerzo se incrementó de 0.5 a 100 Pa. La temperatura se mantuvo a 20°C durante todo el experimento. Los ensayos se realizaron por duplicado.

Para estudiar la dependencia de los módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y pérdida ( $G''$ ) con la frecuencia ( $\omega$ ) se utilizó la prueba de barrido de frecuencia (de 0.01 hasta 300 rad/s). La temperatura se mantuvo a 20°C durante todo el experimento. Se realizaron al menos dos repeticiones de cada prueba para cada formulación.

A partir de las curvas experimentales, se estimó el espectro continuo de relajación de cada formulación ( $H(\lambda)$ ), utilizando las funciones de viscoelasticidad lineal y para la inversión de las Ecuaciones 3.15 y 3.16 se empleó un método no lineal propuesto por Baumgärtel y Winter (1989, 1992) y Winter (1997), disponible en el programa IRIS Rheo-Hub (IRIS Development LLC, MA, USA) (Winter y Mours, 2006; software IRIS Rheo-Hub 2007). Complementariamente se analizó la posible relación entre los ensayos realizados en el rango viscoelástico lineal y aquellos correspondientes a grandes deformaciones.

### **3.2.7. Análisis del efecto de la composición mediante la metodología de superficie de respuesta**

La Metodología de Superficie de Respuesta (MRS) es un conjunto de técnicas matemáticas utilizadas en el tratamiento de problemas en los que una respuesta de interés está influida por varios factores de carácter cuantitativo. El propósito inicial de estas técnicas es diseñar un experimento que proporcione valores razonables de la variable respuesta y, a continuación, determinar el modelo matemático que mejor se ajusta a los datos obtenidos. El objetivo final es establecer los valores de los factores que optimizan el valor de la variable respuesta (Montgomery, 2005) y las variables estudiadas dependerán del campo de aplicación específico.

El Método de Superficie de Respuesta (MSR) se ha utilizado para el desarrollo de productos; permite que se modelen los efectos de los ingredientes y/o las condiciones de procesamiento y es eficaz en la optimización de dichos efectos en la tecnología alimentaria (Gan y col, 2007; Kahyaoglu, 2008; Choy, y col., 2012). A su vez, permite que el investigador inspeccione la respuesta para cierta zona de los niveles de los factores de interés y evalúe su sensibilidad a los factores de tratamiento (Kuehl, 2001).

#### **Terminología**

- **Factores:** son las condiciones del proceso que influyen la variable de respuesta. Estos pueden ser cuantitativos o cualitativos.
- **Respuesta:** es una cantidad medible cuyo valor se ve afectado al cambiar los niveles de los factores. El interés principal es optimizar dicho valor.
- **Función de respuesta:** el valor de la respuesta  $Y$  depende de los niveles  $x_1, x_2, \dots, x_k$  de  $k$  factores; en ese caso se está diciendo que existe una función



matemática de  $x_1, x_2, \dots, x_k$  cuyo valor para una combinación dada de los niveles de los factores corresponde a  $Y$ , esto es  $Y = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$

- **Función de respuesta predicha:** se puede representar con una ecuación polinomial. El éxito en una investigación de una superficie de respuesta depende de que la respuesta se pueda ajustar a un polinomio de primer o segundo grado.
- **Superficie de respuesta:** La relación  $Y = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$  existente entre  $Y$  y los niveles de los  $k$  factores puede representarse a través de una hipersuperficie (subconjunto de un espacio euclídeo de  $(k+1)$  dimensiones) la cual se denominara **superficie de respuesta** (Cornell, 1990).
- **Gráfico de contorno:** facilita la visualización de la forma de una superficie de respuesta en tres dimensiones. En ésta grafica las curvas de los valores iguales de respuestas se grafican en un plano donde los ejes coordenados representan los niveles de los factores. Cada curva representa un valor específico de la altura de la superficie, es decir un valor específico de  $\hat{Y}$  (el valor estimado de  $Y$  dado por  $x_1$  y  $x_2$ ). Esto se muestra en la Figura 3.8 (Cornell 1990).

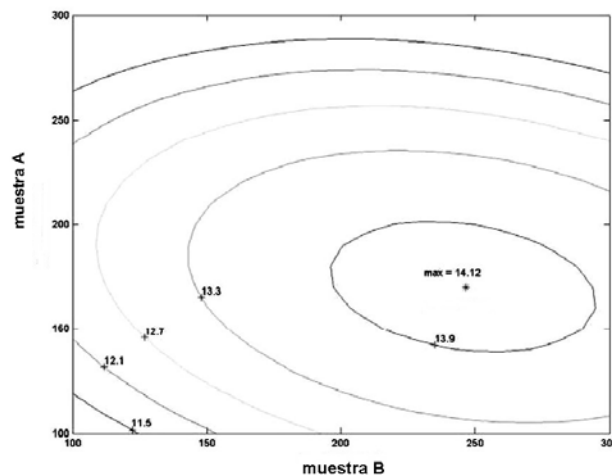


Figura 3.8. Gráfico de contornos de la superficie de respuesta con líneas de contorno

- **Región experimental:** especifica la región de valores para los niveles de los factores.

### Modelos polinomiales aproximados a la respuesta real

La forma de la función  $f$  que determina la relación entre los factores y la variable respuesta  $Y$  es, en general, desconocida, por lo que el primer objetivo de la MRS consiste en establecer experimentalmente una aproximación apropiada de la función  $f$ .

El diseño de superficies de respuesta y la estrategia de análisis supone que la media de la variable de respuesta Y está en función de los niveles de factores cuantitativos representados por las variables  $x_1, x_2, \dots, x_k$ .

Los modelos polinomiales comúnmente empleados para el análisis de superficies de respuesta son el modelo lineal o de primer orden y el modelo cuadrático, o de segundo orden. El modelo de primer orden para k factores es

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \varepsilon \quad 3.6$$

y el modelo de segundo orden es:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad 3.7$$

Siendo Y la variable de respuesta,  $\beta_i, \beta_{ij},$  y  $\beta_{ii}$  son los coeficientes del producto lineal, transversal y cuadráticos, respectivamente,  $x_i$  son las proporciones de los componentes y  $\varepsilon$  es el término del error aleatorio. El número de términos en la ecuación está dado por  $p = (k+1)(k+2)/2$

El modelo de primer orden provee las bases de un nuevo experimento que nos lleva hacia un nuevo modelo y el ciclo se repite. Si las respuestas se describen adecuadamente por una función lineal de las variables independientes se utiliza este tipo de modelo. Cuando existe curvatura en la superficie de respuesta, el modelo de primer orden no es una aproximación adecuada y es necesario utilizar un modelo que ajuste mejor. Se emplea entonces un modelo de segundo orden. Los parámetros del modelo se estiman mediante el método de mínimos cuadrados. Una vez que se tienen los coeficientes se sustituyen en la ecuación y obtenemos el modelo ajustado (Cornell, 1990).

La elección de un diseño adecuado del experimento a realizar es fundamental para modelar y explorar la superficie de respuesta usada para ajustar un modelo polinómico al conjunto de datos recogidos en los puntos del diseño.

### **Polinomios canónicos para aproximar superficies en experimentos con mezclas**

El polinomio canónico cuadrático producido al incluir la restricción  $\sum_{i=1}^k x_i = 1$  es:

$$Y = \sum_{i=1}^k \beta_i^* X_i + \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \beta_{ij}^* X_i X_j + \varepsilon \quad 3.8$$

donde:  $\beta_i^* = \beta_0 + \beta_i + \beta_{ii}; \beta_{ij}^* = \beta_i - \beta_{ii} - \beta_{ij};$  siendo  $i, j = 1, 2, \dots, k,$  siendo  $i < j$ . La nueva expresión de la ecuación con parámetros  $\beta_i^*$  se conoce como polinomio canónico. El

polinomio canónico y el polinomio original son equivalentes porque uno se deriva del otro y el grado del polinomio y el número de componentes no cambian con la nueva expresión (Cornell, 1981, 2002).

La magnitud de los coeficientes del modelo indican la importancia de cada factor, y los signos de los coeficientes indican si el nivel del factor correspondiente se debe incrementar o disminuir para aumentar el valor a la respuesta.

Este modelo de mezcla, desarrollado por Henri Scheffé (1958), se deriva del polinomio de segundo orden para métodos de procesamiento de superficie de respuesta (MRS).

Para el análisis del efecto del contenido de agua, proteínas y gomas sobre cada variable respuesta analizada, los factores considerados fueron la fracción másica de los componentes expresadas como variables codificadas ( $x_1$  = proteínas,  $x_2$  = gomas,  $x_3$  = agua). Se utilizó un procedimiento “paso a paso” (stepwise) para evaluar qué términos de la Ecuación 3.8 eran estadísticamente significativos. Las diferencias entre los parámetros calculados se consideraron significativas cuando las probabilidades estimadas fueron inferiores a 0.05 ( $P < 0.05$ ).

En todos los casos, después de ajustar el modelo se llevó a cabo un análisis de residuos para validar las hipótesis utilizadas en la regresión de los datos experimentales. Este análisis incluyó el cálculo de las estadísticas de casos para identificar valores atípicos y el examen de gráficos de diagnóstico. La proporción de la varianza explicada por los modelos polinomiales obtenidos fue dada por el coeficiente múltiple de determinación,  $R^2$ , y la adecuación del modelo se verificó por medio de la prueba de falta de ajuste (lack of fit) y el parámetro “Adequate precision” que mide la relación señal a ruido, siendo deseable una proporción mayor que 4.

### **3.2.8. Análisis estadístico de los resultados**

Los cálculos correspondientes a MRS por métodos lineales multivariados, validación de hipótesis, ensayos de falta de ajuste y demás métodos estadísticos se realizaron utilizando los softwares SYSTAT v.12 (SYSTAT Inc., Illinois, USA), Excel 2003 y Expert Design v.7 (Stat-Ease, Minneapolis, USA). Para los ensayos de significación de comparación de medias se utilizó el test de Tukey, considerando como significativas los valores de  $P < 0.05$ . Los resultados se presentan como valores medios  $\pm$  error estándar de la media.

### **3.2.9. Optimización de la formulación**

En el desarrollo de un producto, un problema típico es encontrar un conjunto de condiciones o valores de las variables de entrada, que den como resultado el producto

más conveniente en términos de sus características o respuestas en las variables de salida.

El objetivo de la optimización es la selección, independientemente de la multiplicidad de soluciones potenciales, de la mejor solución con respecto a algún criterio bien definido. La elección de este criterio, la función, es un paso esencial en un estudio (Beveridge y Schechter, 1970). Una función objetivo es aquella que expresa el objetivo en términos de los factores del sistema y/o respuestas. Las funciones objetivo basadas en estrategias económicas tienden a ser altamente complejas, mientras que las basadas en consideraciones técnicas y de calidad son comúnmente más simples. (Walters y col. 1999).

Se puede obtener una función de conveniencia (en inglés "desirability");  $d_j(y_j)$  es una función objetivo de  $y_j$ . La función objetivo es una transformación de la respuesta variable a una escala de 0 a 1, una respuesta de 0 representa una respuesta completamente indeseable y 1 representa la respuesta más deseable.

$$d_j = \begin{cases} 0 & ; \quad y_{\min j} < y_j \\ \frac{(y_j - y_{\min j})}{(y_{\max j} - y_{\min j})} & ; \quad y_{\min j} \leq y_j \leq y_{\max j} \\ 1 & ; \quad y_j < y_{\max j} \end{cases} \quad 3.9$$

Hay varias formas en las cuales se pueden combinar las conveniencias individuales, una de ellas podría ser la media aritmética. Sin embargo, en la realidad existe una premisa básica: si una característica es tan pobre que no es conveniente el uso del producto, tal producto no debe ser aceptado, a pesar del resto de las características, es decir, una masa que presente extremadamente baja extensibilidad no puede ser considerada adecuada por más que su resistencia a la punción sea la correcta. La reacción del consumidor a un producto está basada en gran medida en las características menos deseables de dicho producto debido a que son un foco de problemas potenciales (Harrington, 1965). Es por esto que el modelo matemático empleado es la media geométrica de los valores de conveniencia individuales (Harrington, 1965; Derriger y Suich, 1980).

El parámetro global de calidad se calcula determinando la media geométrica (D) de los valores transformados de los criterios individuales. El valor de D es el más alto en condiciones donde la combinación de los diferentes criterios a nivel global es óptima.

$$D = \sqrt[k]{d_1 * d_2 * \dots * d_k} \quad 3.10$$

La idea básica del enfoque de la función conveniencia es transformar un problema de respuesta múltiple en un problema de respuesta única por medio de transformaciones matemáticas.

En esta etapa, el principal objetivo de la optimización fue determinar los niveles de las variables independientes (componentes) que le den a la masa libre de gluten buenas características de procesamiento. Una formulación de masas libres de gluten que permita la manipulación industrial sin romperse debe soportar elevadas tensiones y presentar buena extensibilidad (Bourne, 1982), por lo tanto, las variables empleadas para encontrar la formulación óptima fueron la fuerza máxima de ruptura, la deformación en el punto de ruptura y el módulo elástico  $G'$  ( $d_1$ ,  $d_2$ , y  $d_3$ , respectivamente).

Para la optimización se utilizó el módulo "Solver" del Excel 2003, considerando los efectos de los componentes en las características del producto estimados según 3.2.6., y de acuerdo a los criterios de conveniencia general (Derringer y Suich, 1980) se estimaron los criterios de optimización para cada respuesta, el valor predicho para cada una y el valor de la función D (Ecuación 3.10).

### **3.3. Resultados y Discusión**

#### **3.3.1. Caracterización de los componentes de la masa**

Como se explicó en la Sección 3.2.2., inicialmente se procedió a caracterizar las distintas materias primas que se utilizarían en la formulación de las pastas libres de gluten.

En la Tabla 3.5 se muestran los resultados obtenidos en las determinaciones de humedad, proteínas y cenizas de los distintos componentes utilizados para formulación de masas libre de gluten.

Tabla 3.5. Valores de humedad, cenizas y proteínas de las materias primas

<i>Componentes</i>	<i>Humedad (% b.h.)</i>	<i>Cenizas (%)</i>	<i>Proteínas (%)</i>
Harina de maíz	6.98±0.33	1.04 ±0.0006	8.55 ±0.03
Almidón de maíz	5.67 ±0.17	0.11 ±0.0001	
Huevo en polvo	2.03 ±0.04	3.26 ± 0.0005	42.14 ±0.68
Albúmina en polvo	3.32 ±0.80	4.54 ±0.04	95.63 ±0.14
Goma Garrofín	7.15 ±0.37		
Goma Xántica	7.01 ± 0.37		
Sal	0.004		

### 3.3.2. Interacción entre los componentes de la formulación

Para todas las formulaciones ensayadas en este trabajo, los termogramas obtenidos por MDSC mostraron el característico pico de fusión de agua entre  $-5$  y  $-8$  °C y por encima de  $65$ °C se observó la gelatinización del almidón (Figura 3.9).

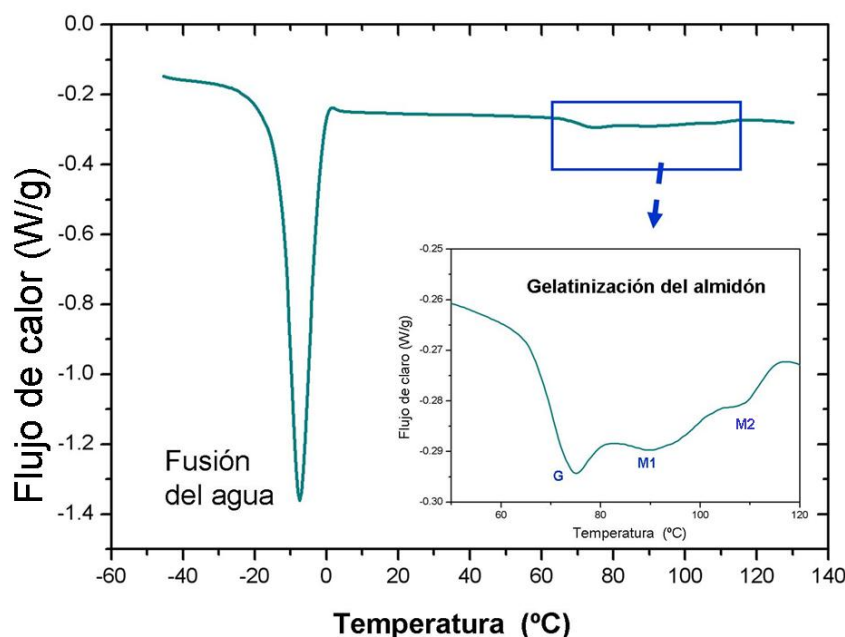


Figura 3.9. Termograma completo de DSC que corresponde a la formulación 9. La gráfica insertada muestra las transiciones de gelatinización (G) y (M1) y la fusión del complejo amilosa-lípido (M2).

#### 3.3.2.1. Efecto de la composición de la masa sobre la fracción de agua congelada

El agua es un plastificante primario usado en el procesamiento y fabricación del almidón y de sus productos y afecta en gran medida las distintas propiedades del almidón. En un sistema de almidón-agua, una proporción de agua interactúa directamente o indirectamente con el almidón y tiene diferencias detectables en las propiedades de fase de agua. Roos (1995) denomina al agua que permanece sin congelar, incluso a temperaturas bajo cero como "agua no congelada".

Por lo general, la adición de hidrocoloides en masas congeladas tiende a reducir la entalpía de fusión del agua, indicando un descenso en el contenido de agua congelada debido a la unión del agua libre con los hidrocoloides, la cual contribuye a controlar la migración de humedad. Sin embargo, el agua no congelada en estos sistemas

compuestos no puede ser predicha por una regla simple donde se suman los términos; en su lugar, es necesario desarrollar una ecuación que pueda incluir las interacciones complejas que implican las fracciones de proteínas, gomas y agua para predecir mejor el valor del agua no congelada en la mezcla compuesta. En el análisis de superficie de respuesta, el agua no congelada mostró una funcionalidad tipo “silla de montar”, implicando interacciones entre los componentes (Figura 3.10).

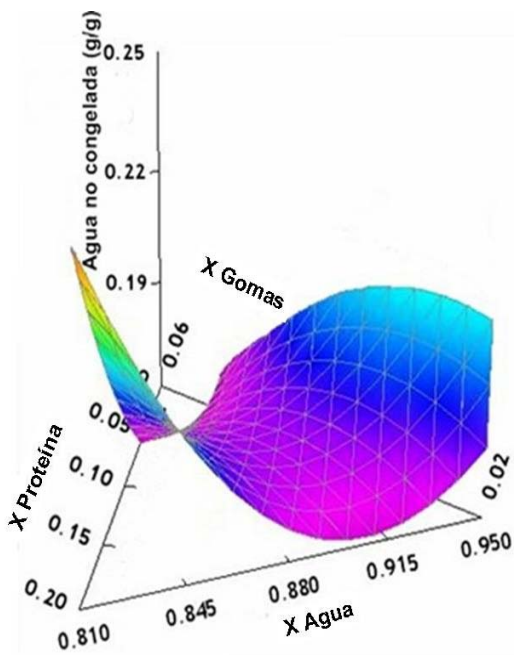


Figura 3.10. Superficie de Respuesta del contenido de agua no congelada (g / g agua total) como una función de la composición de la masa LG (agua, proteínas y las gomas totales expresadas como variables codificadas;  $X_{\text{agua}} + X_{\text{proteínas}} + X_{\text{gomas}} = 1$ )

En la Tabla 3.6 se muestran los coeficientes de regresión para un modelo polinomial que describe la relación entre el contenido de agua no congelada con la composición de la masa LG obtenidos por un análisis de regresión múltiple adoptando un procedimiento de “paso a paso” y sólo las variables significativas a niveles de  $P < 0.05$  fueron seleccionadas para la construcción del modelo. Observando los coeficientes obtenidos, el contenido de gomas es el que más afecta la fracción de agua no congelada, exhibiendo una correlación positiva. Sin embargo, la interacción agua-gomas influye negativamente en el contenido de agua no congelada en la masa. El valor negativo del coeficiente de la interacción sugiere la presencia de un efecto antagónico entre las fracciones de los hidrocoloides y el agua.

Tabla 3.6. Coeficientes de regresión estimados para el modelo polinomial utilizado para describir el contenido de agua no congelada (g / g de masa) y para la temperatura pico de fusión (°C) en función de la composición de la masa. Las variables fueron codificadas de acuerdo con la Tabla 3.3.

<b>Factor</b>	Coeficiente para el agua no congelada	Coeficiente para la temperatura de pico de fusión
Agua	0.20	-3.68
Gomas	6.29	274.2
Proteínas	-0.46	-2.05
Agua x Gomas	-7.28	-331.5
Agua x Proteínas	0.53	-29.27
Gomas x Proteínas	-1.04	59.73
<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.995</b>	<b>0.998</b>

La mezcla de las macromoléculas y el agua, da como resultado propiedades alteradas para ambos componentes. Los grupos hidrófilos causan cambios en la estructura y movilidad del agua adyacente y en la reactividad, y a veces en la estructura de los grupos hidrófilos (Fennema 1996). Los iones y los grupos iónicos de moléculas orgánicas dificultan la movilidad de las moléculas de agua en un mayor grado que algún otro tipo de solutos. Desde un punto de vista conceptual es interesante pensar en el agua no congelada como “el agua que existe en la proximidad a los solutos y otros constituyentes no acuosos, y exhibe propiedades que son significativamente diferentes a las moléculas que se encuentran en el seno en un mismo sistema”.

La superficie de respuesta obtenida para predecir la dependencia de la temperatura del pico de fusión ( $T_{ma}$ ) con el contenido de agua también mostró un efecto tipo silla de montar (Figura 3.11). En cuando a los coeficientes de regresión encontramos una tendencia similar a los del agua no congelada (Tabla 3.6) donde la mayor contribución correspondió, también, a la interacción agua-goma. Sin embargo, como se esperaba,  $T_{ma}$  también mostró una tendencia a aumentar cuando se incrementó la cantidad de agua congelada total de la formulación.



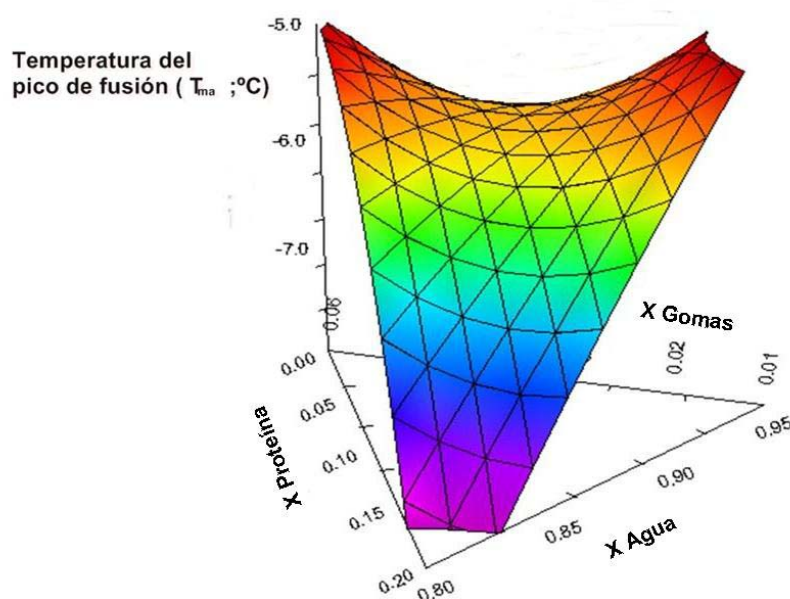


Figura 3.11. Efecto de la composición en la temperatura del pico de fusión de agua ( $T_{ma}$ ) de las masas. La composición se expresa como variable codificada ( $X$  agua +  $X$  proteínas +  $X$  gomas = 1)

### 3.3.2.2. Composición y Temperatura de transición vítrea de las masas

A temperaturas suficientemente bajas o limitando el contenido de plastificante, disminuye el movimiento molecular, lo cual se convierte en una restricción para la formación de un sólido cristalino. Durante el calentamiento o mediante la adición de plastificante, la movilidad de polímeros amorfos aumenta y el material se convierte en flexible o en gomoso. Así, la transición vítrea se muestra como un cambio de comportamiento de un material frágil a gomoso a la temperatura  $T_g$ . La  $T_g$  depende de las características moleculares, de la composición y la compatibilidad de los componentes en la matriz amorfa (Roos y Karel, 1991; Kalichevsky y Blanshard, 1992), y esto es evidente en sistemas complejos como son los alimentos y bio-materiales. La ubicación de la temperatura  $T_g$ , es dependiente de la historia térmica del material, el cambio de peso molecular del polímero, la presencia de un plastificante (ej. agua), el grado de cristalinidad y la composición de la muestra (ej. mezclas miscible de polímeros) (Liu y col., 1991; Roos y Karen, 1991; Slade y Levine, 1995).

A modo de ejemplo, se muestra un termograma en la Figura 3.12, donde se puede observar la transición vítrea de la formulación 6 (39.5 % agua, 1.5% de gomas, 1.7% de proteínas).

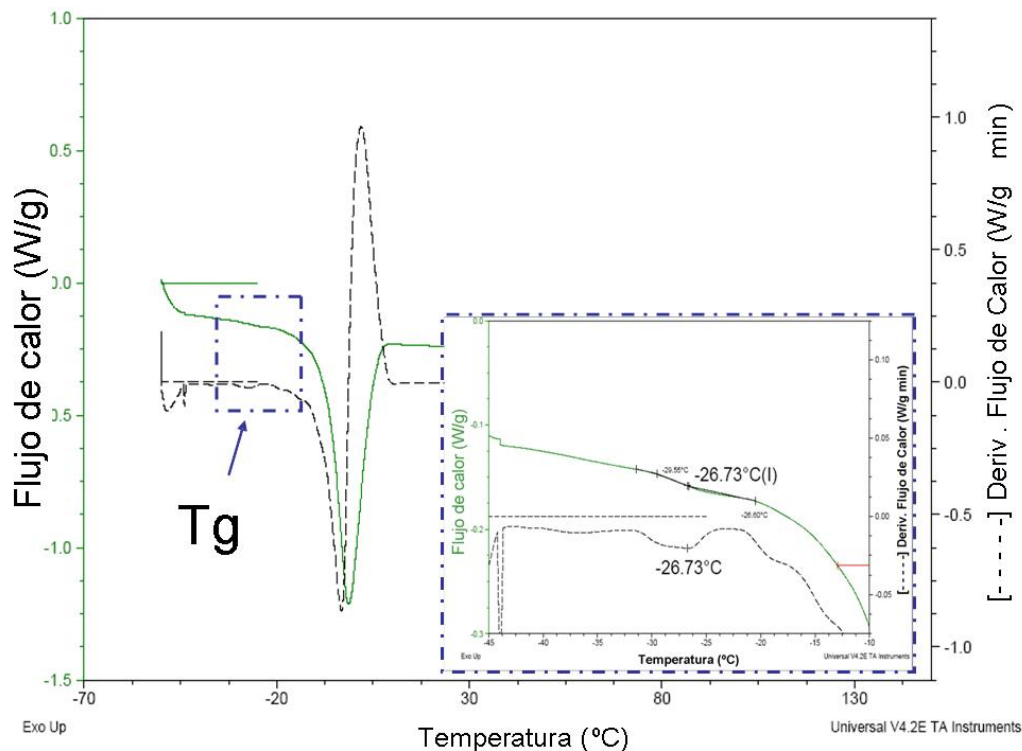


Figura 3.12. Termograma de DSC que corresponde a la fusión del agua de la formulación 6, (—) flujo de calor y (----) derivada del flujo de calor. El gráfico insertado muestra la región de transición vítrea.

Las temperaturas de transición vítrea se encontraron entre  $-24^{\circ}\text{C}$  y  $-26^{\circ}\text{C}$ , para todas las formulaciones analizadas, en un rango similar a los reportados en trabajos de masa con harina de trigo (Räsänen y col., 1998; Laaksonen y Roos, 2000).

Como se mencionó anteriormente la cantidad de agua presente en el sistema influye en el valor de  $T_g$ , en la Figura 3.13 se muestra la relación de  $T_g$  con el contenido de agua congelada (g de agua /100 g de masa), donde se puede apreciar que el incremento de la cantidad de agua disponible en la masa para congelar produce un descenso en el valor de  $T_g$  ( $P < 0.05$ ), dado que el peso molecular promedio de la mezcla desciende.

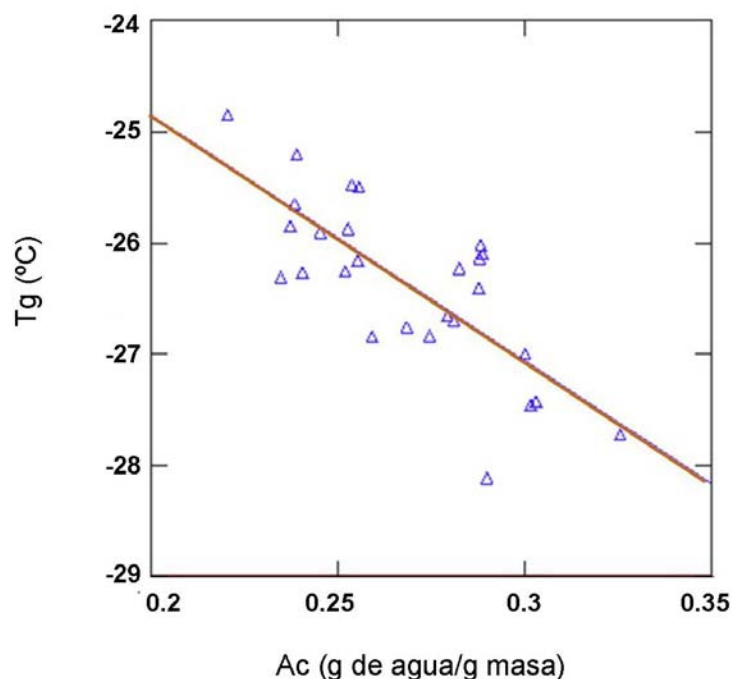


Figura 3.13. Efecto del contenido de agua congelada,  $A_c$  (g de agua / 100 g de masa) en la temperatura de transición vítrea,  $T_g$  (°C) de las masas sin gluten.

### **3.3.3. Modificaciones en las temperaturas características de gelatinización debido a cambios en la composición del sistema**

Cuando la masa se sometió a un proceso de calentamiento, el proceso de gelatinización del almidón estudiado mediante MDSC, evidenció una endoterma bifásica característica, que se observa cuando el contenido de agua es limitado, es decir el contenido no es suficiente para generar la completa gelatinización del almidón (Donovan 1979; Biliaderis y col. 1980; Califano y Añón, 1990). En la Figura 3.9, donde se muestra un termograma correspondiente a la formulación 9, se observa el pico G, corresponde al hinchamiento de los gránulos en la región amorfa y una fusión mediada de cristales de almidón; el pico M1 corresponde a la fusión de los cristales más estables. El pico M2 es asignado a la fusión del complejo amilosa-lípido (Donovan, 1979; Wootton y Bamanuarachichi, 1979a; Wootton y Bamanuarachichi, 1979b; Biliaderis y col., 1980; Fukuoka y col., 2002; Karlsson y Eliasson, 2003; Lelievre, 1976; Sopade y col., 2004).

Para las mezclas almidón-agua estudiadas, los valores que se obtuvieron para  $T_o$ ,  $T_p$  y  $T_c$  fueron 60.6°C, 69.6°C y 85.2°C respectivamente (Figura 3.14). El rango temperatura  $T_c-T_o$  es igual a 13.4°C, que representa el llamado periodo de gelatinización. Sandhu y col. (2004) informaron que el  $T_o$ ,  $T_p$  y  $T_c$  de la mezcla de almidón de maíz-agua estaban en un rango de 60 a 69.3 °C, 71.5 a 73.1 °C y 76.5 a 78.0 °C, respectivamente. Para cinco variedades de almidón de maíz de polinización abierta, White y col. (1990) encontraron que el intervalo de gelatinización se encuentra entre 8.7°C y 16.4°C.

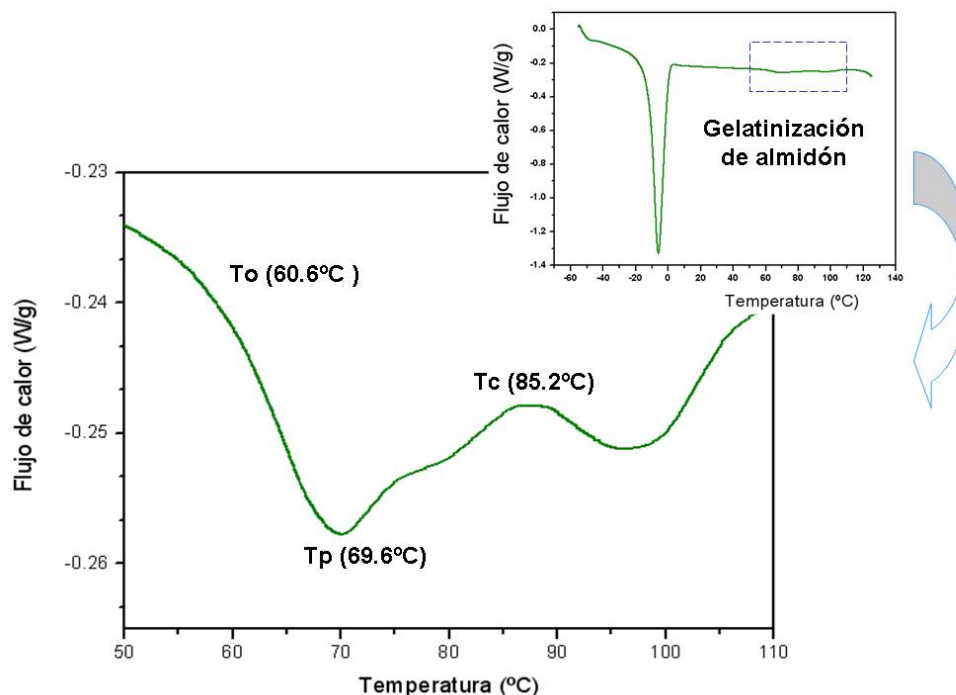


Figura 3.14 Termograma del pico de gelatinización que corresponde a la mezcla almidón-agua. La grafica insertada muestra el termograma completo.

En cuanto a las temperaturas de los picos de las formulaciones de masas libres de gluten ensayadas en este trabajo, se encontraron para  $T_o$  el rango de 67.1°C a 69.2°C,  $T_p$  de 75.1 °C a 78.2°C, y  $T_c$  de 81.9 °C a 88.1°C, y el ancho de la endoterma de gelatinización varió entre 14°C y 18.9°C. De la comparación de estos valores con los obtenidos para el sistema almidón-agua se evidencia un corrimiento de la endoterma hacia temperaturas más altas.

Generalmente es aceptado que el medio acuoso de almidón cocido puede ser descrito como un sistema bifásico, formado por una fase continua y una fase dispersa. En muchas situaciones prácticas, las partículas hinchadas de almidón son la característica dominante estructural (Steeneken, 1989). En los sistemas de mezclas como masas libres de gluten, la situación sigue siendo la misma, pero surge una complicación más, donde la fase continua es una mezcla acuosa de amilosa e hidrocoloides adicionados, sin considerar la posibilidad de solubilización de la amilopectina durante el amasado (Tecante y Doublier 1999). Dependiendo de la relación de los biopolímeros y la técnica de gelificación, uno de los biopolímeros forma una fase continua en la que los otros se dispersan, o puede ser formado por un sistema de dos redes continuas (Autio y col. 2002). La situación se complica aun mas por la presencia de las proteínas adicionadas.

La temperatura del pico de gelatinización (G) decreció significativamente ( $P < 0.05$ ), cuando se incrementaba la cantidad de agua, manteniendo constante la concentración de

gomas; debido a que existe una mayor disponibilidad de agua para penetrar el gránulo y mediar en el proceso de gelatinización (Figura 3.15)

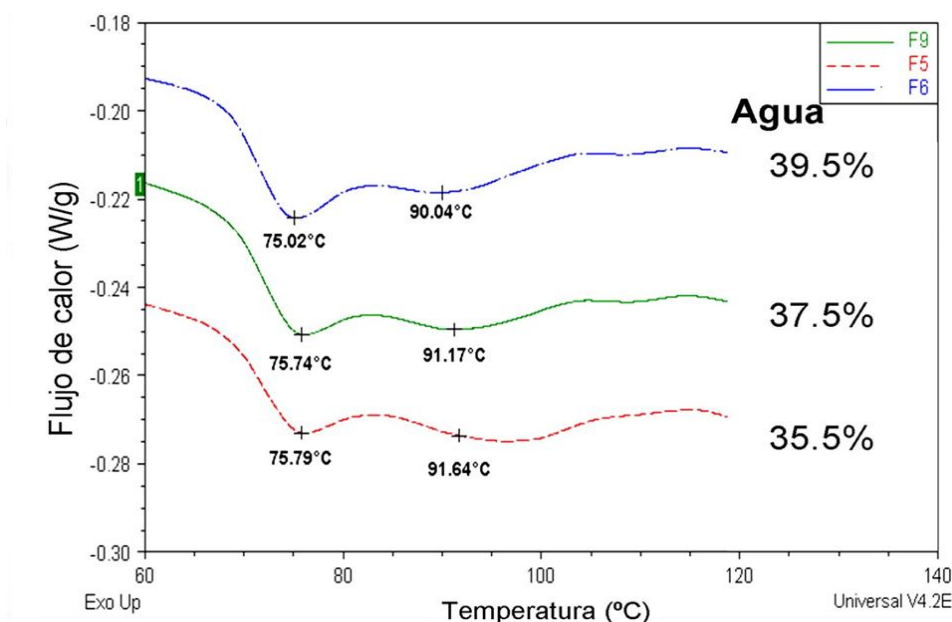


Figura 3.15. Termogramas correspondientes a la transición de gelatinización para las muestras 5, 6, 9 (1,5% de gomitas). Clave para las formulaciones se dan en la Tabla 3.3.

La Figura 3.16 muestra que para un dado contenido de agua de 37.5%, el aumento del contenido de hidrocoloides en la masa, causó un incremento significativo ( $P < 0.05$ ) de la temperatura del pico de gelatinización ( $T_p$ ). Ferrero y col. (1996) trabajando con calorimetría diferencia de barrido estudiaron la influencia de diferentes hidrocoloides (xántica, guar y garrofín) en la gelatinización de almidón de maíz en sistemas que contenían una concentración de almidón que oscilaba entre 0.1-0.7 g de almidón/g de mezcla, concluyeron que la reducción de agua disponible produjo un cambio en la temperatura de gelatinización, especialmente la temperatura final ( $T_c$ ) y el efecto fue más marcado cuando el hidrocoloide presente fue de carácter aniónico. Rojas y col. (1999) investigaron el efecto de varios hidrocoloides en las propiedades de amasado y el comportamiento de gelificación de la harina de trigo, encontraron que las interacciones entre el almidón y los hidrocoloides provocaron un desplazamiento de la gelatinización del almidón, aumentando la temperatura de inicio ( $T_o$ ). En otros trabajos reportaron que la goma guar agregada a un sistema de almidón-agua aumentó la temperatura de pico de gelatinización cuando la cantidad de agua presente estaba limitada (Kim y Wang, 1999).

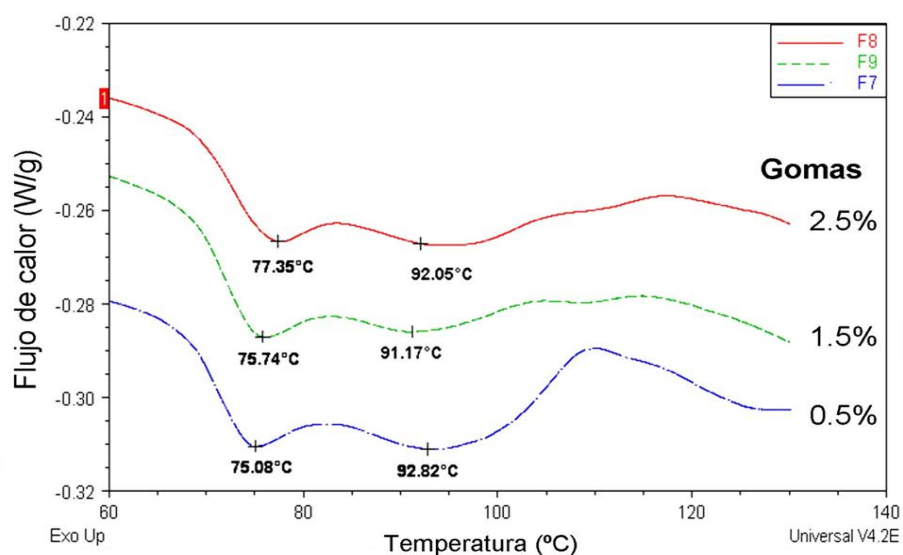


Figura 3.16 Termogramas correspondientes a la transición de gelatinización del almidón para las muestras 7, 8, 9 (37.5% de agua). Clave para las formulaciones se dan en la Tabla 3.3.

Se analizó la relación entre el contenido de agua congelada con la  $T_p$  del pico G (Figura 3.17), encontrándose que cuando el contenido de agua congelada de la masa se reducía (0.334 a 0.219 g agua /g de masa), es decir aumentaba la fracción de agua no congelada, los endotermas se desplazaban a temperaturas más altas (pico G de 75.0 a 77.3°C). Un aumento de la fracción de agua no congelada implicaba una menor movilidad del agua y por ende la transición de gelatinización (pico G) requería mayor energía para producirse.

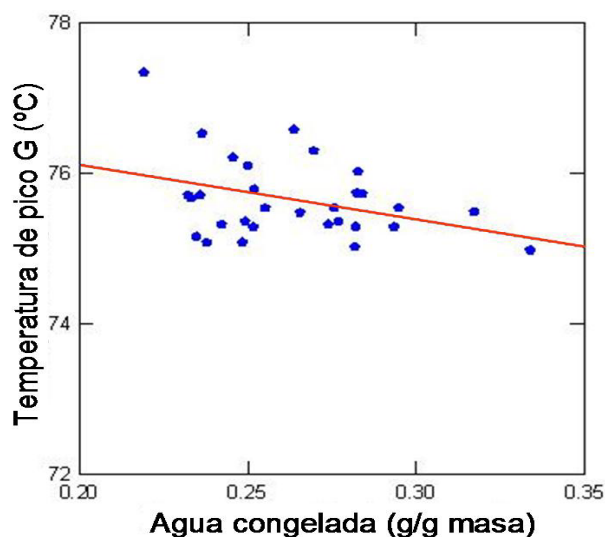


Figura 3.17. Relación entre el contenido de agua congelada en las pastas sin gluten (g agua congelada / g de masa) y de la temperatura de pico de gelatinización (Pico G) determinado por DSC.

Estos resultados apoyan la hipótesis que la reducción de nivel del solvente plastificante, resultante de la adición de los solutos no acuosos al sistema de agua, produce la elevación de la temperatura de gelatinización. Si se reduce el nivel de solvente plastificante de las regiones amorfas de los anillos de crecimiento del granulo de almidón se requiere la entrada de una mayor cantidad de energía térmica antes de que el gránulo de almidón se hinche y empiece a gelatinizar.

La desnaturalización de proteínas es una transición de primer orden que ocurre a las proteínas nativas durante su calentamiento y siempre en presencia de una importante cantidad de agua. Normalmente un termograma característico de la desnaturalización de clara de huevo solamente presenta tres transiciones térmicas, correspondiente a la desnaturalización de sus componentes principales (conalbúmina, lisozima, ovoalbúmina). El termograma obtenido por calorimetría diferencial de barrido de la mezcla de huevo y clara de huevo, mostró una sola transición térmica (Figura 3.18), podría ser causa de que durante el proceso de obtención de huevo en polvo y clara de huevo en polvo las proteínas sufren una desnaturalización parcial. Los valores para las temperatura  $T_0$ ,  $T_p$  y  $T_c$  fueron 67.3°C 76.2°C y 88.2°C, respectivamente En la bibliografía se reportan dos transiciones térmicas para la clara de huevo fresca correspondientes a 68.5 y 84.1 °C (Ibanoglu y Erçelebi, 2007). No se observó la transición de las proteínas de huevo en los termograma de las diferentes masas debido a que coincidía con el rango de gelatinización del almidón de la masa (67.1°C-88.1°C). El valor de la entalpía de la mezcla de huevo y clara de huevo tuvo un valor promedio de 4.0 J/g de mezcla.

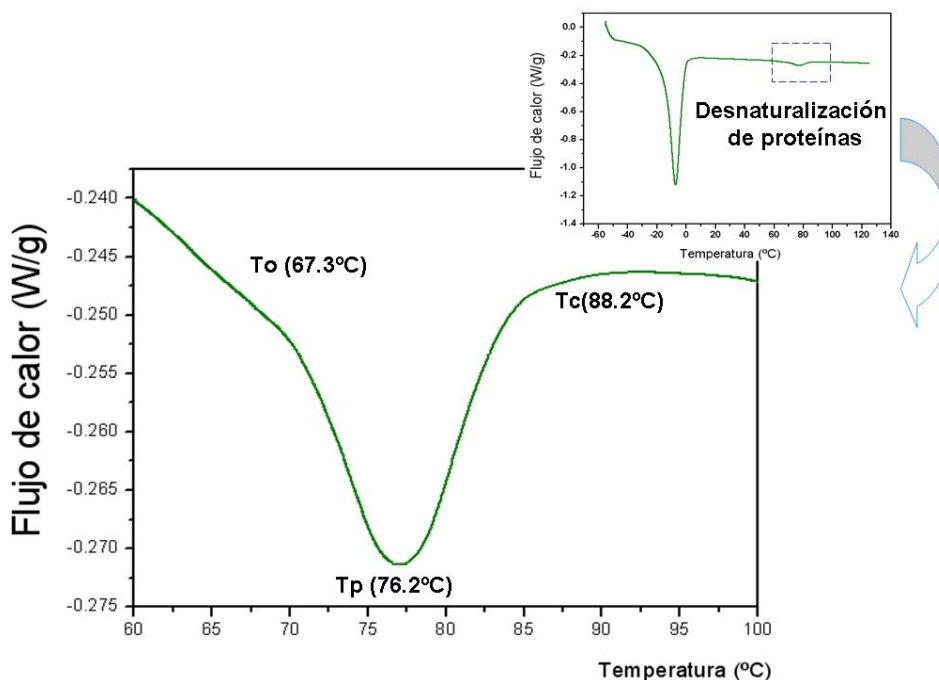


Figura 3.18. Termograma del pico de desnaturalización de la mezcla de huevo en polvo, clara en polvo y agua. La gráfica insertada muestra el termograma completo.

El rango de entalpías de gelatinización encontrado fue 3.8 a 9.4 J/g masa y las entalpías que aportan las proteínas presentes fueron a 0.10 a 0.43 J/g masa según la cantidad de proteína que poseen las formulaciones.

### **3.3.4. Efecto del contenido de agua, proteínas y gomas en la textura y propiedades reológicas de pasta cruda**

Utilizando el diseño de mezclas con restricciones explicado en la Sección 3.2.3.3. se estudió el efecto del contenido de gomas (G), proteínas (P) y agua (A) en la textura y propiedades reológicas de las masas crudas. Los rangos de los componentes variables fueron: 35.5%-39.5% de agua, 0.5%-2.5% de mezcla de gomas garrofín + xántica y proteínas de huevo adicionadas entre 0.7% y 6.7%, teniendo como condición que la suma de proteínas y gomas debía mantenerse entre 3.2% y 7.2%, como se muestra en la Tabla 3.2.

Los coeficientes de los modelos propuestos en términos de la Ecuación 3.8 fueron calculados a partir de los valores codificados de la fracción de agua, gomas y proteínas adicionadas en las formulaciones. Sin embargo, y para facilitar el análisis de los resultados, y considerando que:

$$C_{\text{agua}} = 42.7 - C_g - C_p \quad 3.11$$



donde  $C_{\text{agua}}$ ,  $C_g$  y  $C_p$  corresponden a las concentraciones agua, gomass y proteínas, respectivamente, expresadas de g/100g de masa, se reescribió, entonces, la Ecuación 3.8 en términos de solamente dos variables independientes.

$$Y = \beta'_p C_p + \beta'_g C_g + \beta''_p C_p^2 + \beta''_g C_g^2 + \beta''' C_p C_g + \beta'_0 \quad 3.12$$

### 3.3.4.1. Extensibilidad de las pastas frescas

A partir de lo ensayos de extensibilidad se obtuvieron fuerza de ruptura y la deformación en el momento de ruptura, ambas variables fueron modeladas en función de la composición de la masa LG por un análisis de regresión múltiple adoptando un procedimiento de “paso a paso” y sólo las variables significativas a niveles de  $P < 0.05$  fueron seleccionadas para la construcción del modelo.

La relación entre la fuerza de ruptura y la composición de la masa fue adecuadamente representada considerando un modelo cuadrático (Figura 3.19).

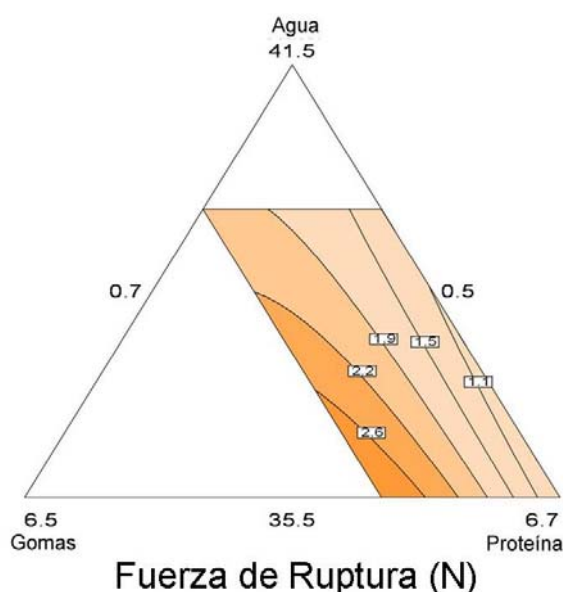


Figura 3.19. Gráfico de contorno correspondiente a la fuerza de ruptura en función de la composición de la masa expresada en g/100g masa. El tono más oscuro indica el valor más alto y las líneas corresponden a los valores isoparamétricos.

Tanto en la Figura 3.19, como observando los coeficientes del modelo (Tabla 3.7), obtenidos por un análisis de regresión múltiple adoptando un procedimiento de “paso a paso” y sólo las variables significativas a niveles de  $P < 0.05$  fueron seleccionadas para la construcción del modelo, se puede distinguir que el contenido de hidrocoloides y la interacción entre gomass y proteínas son los términos que más afectaron la fuerza de ruptura; además con alta concentración de gomass el incremento en el contenido de agua

debilita la matriz ya que se necesitó menos fuerza para producir la ruptura de la masa, mientras que para un bajo contenido de gomas el efecto de la cantidad de agua no fue prácticamente evidente.

Tabla 3.7. Coeficientes de regresión para el modelo de predicción de cada variable de respuesta, la significación estadística del modelo, y falta de ajuste. Las desviaciones estándar se muestran entre paréntesis.

	Fuerza (N)	Deformación (mm)
Proteínas	-23.2 x10 <sup>-2</sup> (9.2 x10 <sup>-2</sup> )	9.32 (0.097)
Gomas	6.75 x10 <sup>-2</sup> (1.7 x10 <sup>-2</sup> )	1.904 (0.114)
Gomas * Proteínas	20.5 x10 <sup>-2</sup> (9.4 x10 <sup>-2</sup> )	-0.131 (0.083)
Proteínas ^2	--	-0.131 (0.083)
Constante	1.56 (0.12)	5.81 (0.94)
Modelo (P)	<0.0001	< 0.0001
Falta de ajuste (P)	0.1134	0.6896
Adeq Precisión	18.20	11.71

Para el análisis de la relación de la deformación en el momento de ruptura y la composición de la masa fue aplicado el mismo procedimiento. En la Figura 3.20, donde se representa esta relación, se observa que los valores altos de la deformación en la ruptura, se presentan a bajos contenidos de agua y alta concertación de gomas. Por otro lado, el aumento de la concentración de goma o de proteínas produjo un aumento de la deformación en la ruptura, aunque los términos de la interacción de proteínas y gomas, y el término cuadrático de proteínas también fueron significativos como se muestran en la Tabla 3.7. Otro parámetro importante en la Tabla 3.7 es la “Adequate Precision” (precisión adecuada) en la que se compara el rango de los valores predichos en los puntos del diseño para el error medio de predicción. Los porcentajes por encima de 4 indican discriminación de modelo adecuado, por lo que es correcto predecir los valores de la fuerza de ruptura y deformación en el momento de ruptura, en el espacio del diseño.

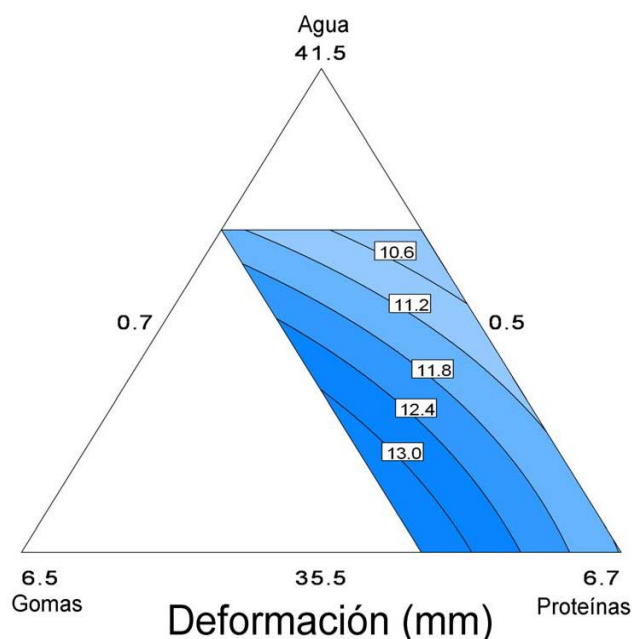


Figura 3.20. Representación de la deformación al momento de ruptura, en los efectos de composición de la masa expresada en g/100g masa. El tono más oscuro indica el valor más alto y las líneas corresponden a los valores isoparamétricos.

Como puede verse en las Figuras 3.19 y 3.20, al incrementarse el contenido de agua (menos proteínas y / o gomas) disminuyó la fuerza de ruptura y la extensibilidad de la masa, por lo que las masas eran más difíciles de manipular.

### 3.3.5. Viscoelasticidad lineal

Los resultados obtenidos mediante los ensayos oscilatorios de pequeña amplitud se expresaron en términos de los módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y de pérdida ( $G''$ ) para las doce formulaciones preparadas, con el fin de visualizar los efectos de los componentes. Se obtuvieron las curvas de los ensayos de barrido de frecuencia, las cuales fueron modeladas utilizando el modelo de Baumgaertel-Schausberger-Winter ampliado (BSW).

Se obtuvieron las curvas de los barridos de frecuencia de las formulaciones diseñadas, las cuales se muestran en las Figuras 3.21 y 3.22. En la Figura 3.21 se muestran tres formulaciones con el mismo contenido de mezcla de gomas xántica-garrofín (1.5 g/100g masa) y diferentes contenidos de agua y la Figura 3.22 se muestra las curvas promedios de las fórmulas con el mismo contenido de agua (37.5g/100g masa) y variando el contenido de la mezcla de goma.

En ambas Figuras se puede ver que las masas mostraron un comportamiento de gel viscoelástico, característico de un material altamente estructurado, siendo, el módulo de almacenamiento siempre mayor que el módulo de pérdida en todo el rango de frecuencia

estudiada. Además  $G'$  exhibió un mínimo, el cual se relaciona con la formación de entrecruzamientos físicos entre las moléculas poliméricas que forman un red tridimensional (Ferry, 1980). Sin embargo, esta red polimérica formada por las cadenas proteicas e hidrocoloides es afectada por el contenido de agua. En las formulaciones de masas estudiadas, existe una red tridimensional formada por moléculas de carbohidratos y de proteínas que interaccionan o se entrecruzan donde quedan atrapadas las moléculas de agua y los gránulos de almidón; a su vez esta estructura es reforzada, cuando el contenido de agua decrece.

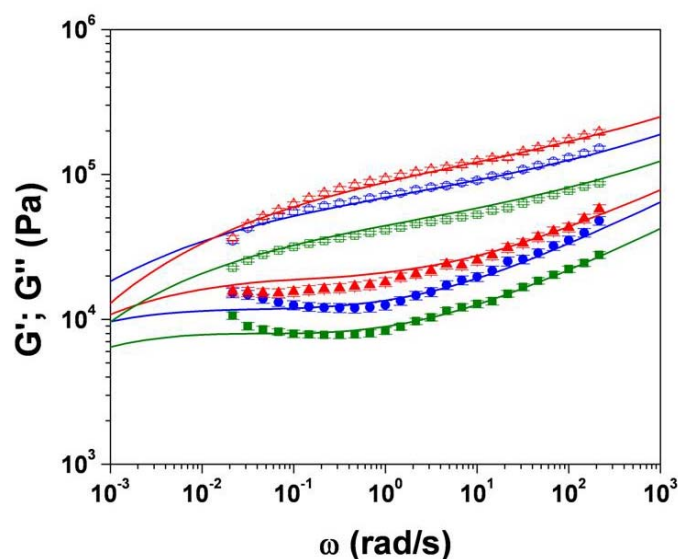


Figura 3.21. Efecto del contenido de agua en los datos dinámicos oscilatorios para tres formulaciones de gluten de masa formulada con mezclas de almidón de maíz y harina de maíz y 1.5 g/100g masa de XG / LBG mezcla de gomas. Contenido de agua: (□ ■) 39.5 g/100g masa; (○ ●) 37.5 g/100g masa; (△ ▲) 35.5 g/100g masa. Los módulos de almacenamiento ( $G'$ , símbolos abiertos) y el de pérdida ( $G''$ , símbolos llenos) frente a la frecuencia ( $\omega$ ); las líneas continuas corresponden a las predicciones utilizando el modelo BSW ampliado.

Los gránulos de almidón probablemente actúan como rellenos inertes debido a su incapacidad de formar una red cohesiva (Tolstoguzov, 1997; Ravindra y col., 2004), la cual es principalmente formada por las gomas xánticas y garrofín. El agua juega un rol importante en las propiedades viscoelásticas de la masa. Ambos módulos,  $G'$  y  $G''$ , disminuyen a medida que el contenido de agua incrementa. El comportamiento viscoelástico dinámico de las masas se puede comprender teniendo en cuenta el doble rol del agua que se comporta como carga inerte reduciendo proporcionalmente las propiedades dinámicas y como lubricante mejorando la relajación (Masi y col., 1998)

Las curvas mostradas en la Figura 3.22, donde se presentan las masas formuladas con la misma cantidad de agua (37.5 g/100g masa) y diferentes cantidades de goma, fueron cualitativamente similares mostrando una leve dependencia de  $G'$  y  $G''$  con la frecuencia, ello corresponde a la red estructural del gel; aunque la masa con un contenido de 0.5

g/100g masa de gomas exhibió un valor significativamente menor en ambos módulos. La región del módulo plateau a frecuencias intermedias es claramente distinguida en todos los casos.

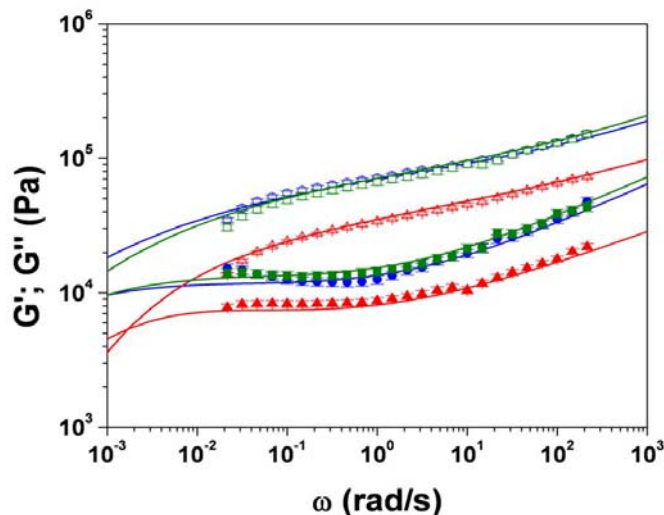


Figura 3.22. Efecto del contenido de las gomas en los datos dinámicos oscilatorios para tres formulaciones de masa libre gluten con agua 37.5 g/100g masa. Contenido Gomas: (□ ■) 2.5 g/100g masa; (○ ●) 1.5 g/100g masa; (△ ▲) 0.5 g/100g masa. Los módulos de almacenamiento ( $G'$ , símbolos abiertos) y el de pérdida ( $G''$ , símbolos llenos) frente a la frecuencia ( $\omega$ ); líneas muestran las predicciones utilizando el modelo BSW ampliado.

### 3.3.5.1. Modelado de los datos de los espectros dinámicos de relajación

Como se mencionó en el Capítulo 1, la construcción de modelos viscoelásticos se realiza por combinación de elementos mecánicos que simulan propiedades viscosas y elásticas, siendo el elemento mecánico utilizado para representar las propiedades viscosas el pistón y las propiedades elásticas se representan mediante un resorte. El comportamiento viscoelástico lineal de materiales reológicamente complejos, como es la masa de pasta, se podría describir mediante la asociación de  $N$  elementos de Maxwell en paralelo. En el modelo de Maxwell generalizado (Capítulo 1), los módulos  $G'$  y  $G''$  quedan definidos como:

$$G' = G_e + \sum_{i=1}^N G_i \frac{(\omega\lambda_i)^2}{1 + (\omega\lambda_i)^2} \quad 3.13$$

$$G'' = \sum_{i=1}^N G_i \frac{\omega\lambda_i}{1 + (\omega\lambda_i)^2} \quad 3.14$$

donde  $G_i$  es la constante del resorte y  $\lambda_i$  el tiempo de relajación del pistón, correspondientes al elemento  $i$ -ésimo de Maxwell.  $G_e$  es el módulo de equilibrio, valor al

que tiende el módulo elástico del material cuando el tiempo de relajación tiende a infinito (cero en el caso de los líquidos).

Cada N elemento se define por la respuesta elástica del resorte ( $G_i$ ) y el tiempo de relajación que es la relación entre la viscosidad del pistón y la rigidez de resorte ( $\lambda_i = \eta_i / G_i$ ). El comportamiento se caracteriza en su totalidad por el conocimiento del espectro de relajación discreto el cual está representado por el número de los N elementos y los valores de  $G_i$  y  $\lambda_i$ . Si se aumenta el número de elementos N ( $N \rightarrow \infty$ ), el espectro de relajación se convierte en continuo ( $H(\lambda)$ ). En este caso, cada contribución infinitesimal a la rigidez se asocia con el tiempo de relajación que se extiende en el rango entre  $\lambda$  y  $(\lambda+d\lambda)$ ; en el caso de una amplia distribución de moléculas es más conveniente un espectro de relajación continuo (Baumgärtel y Winter, 1992).

Los módulos de pérdida ( $G'$ ) y de almacenamiento ( $G''$ ) se relacionan con el espectro de relajación a través de:

$$G' = G_e + \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) \frac{(\omega\lambda)}{1 + (\omega\lambda)^2} d \ln \lambda \quad 3.15$$

$$G'' = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) \frac{(\omega\lambda)}{1 + (\omega\lambda)^2} d \ln \lambda \quad 3.16$$

donde  $H(\lambda)$  representa la contribución infinitesimal para una variación infinitesimal del tiempo de relajación (Steffe, 1996; Mours y Winter, 2000).

Baumgärtel y Winter (1992) propusieron una forma específica para el espectro de relajación  $H(\lambda)$ , indicado como "espectro BSW ampliado", que consiste en una superposición de dos leyes de potencia. Esta forma específica del espectro de relajación continuo (Ecuación 3.17) fue propuesta originalmente para polímeros flexibles lineales ampliamente distribuidos y se ha utilizado con éxito para modelar los datos de barrido de frecuencia ( $G'$ ,  $G''$ ) correspondientes a moléculas lineales flexibles, con una amplia distribución de pesos moleculares, muy superior al peso molecular de entrecruzamiento y sistemas emulsionados (Lorenzo y col., 2011; Lorenzo y col., 2013); sus parámetros también podrían usarse para explicar las características estructurales de los sistemas.

$$H(\lambda) = G_N^0 \left[ H_g \left( \frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^{-n_0} + n_e \left( \frac{\lambda}{\lambda_e} \right)^{n_e} \right] \exp \left( - \left( \frac{\lambda}{\lambda_{\max}} \right)^\beta \right) \quad 3.17$$

donde  $G_N^0$  es el módulo plateau,  $H_g$  es un factor correspondiente a la transición vítrea,  $n_0$  y  $n_e$  son las pendientes del espectro en la zona de entrecruzamiento y la zona de transición vítrea a altas frecuencias, respectivamente,  $\lambda_0$  es el tiempo de cruce en la transición vítrea,  $\lambda_e$  es el tiempo de inicio de la región pseudo-terminal, y  $\lambda_{max}$  es el tiempo de relajación máximo. El exponente  $\beta$  controla la nitidez del punto de cruce a la región vítrea del espectro y se vincula con la distribución de pesos moleculares.

El conocimiento del espectro permite el cálculo de unas funciones viscoelásticas a partir de otras, lo que hace versátil su utilización. Por otra parte, el espectro de un material no es una función medible experimentalmente, por lo que se tiene que calcular a partir de valores experimentales de las funciones viscoelásticas lineales, las cuales sí son accesibles experimentalmente. El espectro  $H(\lambda)$  se lo predice a partir de los  $G'$  y  $G''$  experimentales obtenidos a partir de los ensayos de barrido de frecuencia. Cuando la evaluación de propiedades mecánicas se realiza directamente en experimentos de relajación y fluencia, lo que se gana en simplicidad experimental se pierde en exactitud, ya que los resultados son más inexactos que los obtenidos mediante experimentos dinámicos (Baumgärtel y col., 1990).

La utilización de las Ecuaciones 3.15, 3.16 y 3.17 para el ajuste resulta un problema no lineal, que podría linealizarse eligiendo un grupo de  $N$  elementos de valores de tiempo de relajación y calculando, mediante algún criterio matemático los coeficientes de la constante del resorte ( $G_i$ ); se dispondría entonces de la versión discreta del espectro sustituyendo la integral por una serie. El problema que presenta esta metodología es que, al ser elegido arbitrariamente el número de  $N$  pares y los valores de los tiempos de relajación, no es único el conjunto que produce un buen ajuste desde el punto de vista matemático, lo que lo convierte en un problema altamente mal condicionado (Baumgärtel y Winter, 1989).

Se han realizado diferentes propuestas para desarrollar el mejor algoritmo de cálculo para resolver este problema (Baumgärtel y Winter, 1992; Tschoegl y Emri, 1993). En particular, el software (IRIS software RHEO-Hub 2007) desarrollado por HH. Winter y M Mours, posee un procedimiento de cálculo robusto para la determinación del espectro que trabaja con la inversión simultánea de las Ecuaciones 3.15 y 3.16, y resultó adecuado para superar el mal condicionamiento característico del sistema (Winter, 1997). En todas las formulaciones, los espectros oscilatorios fueron satisfactoriamente modelados utilizando el modelo de BSW ampliado combinado con el modelo de Maxwell Generalizado para predecir el espectro de relajación mecánica de las distintas masas formuladas (Tabla 3.3), obteniendo una excelente concordancia entre los valores experimentales y predichos de ambos módulos ( $G'$  y  $G''$ ). Las Figuras 3.21 y 3.22

muestran los valores experimentales y como línea continua las predicciones para algunas de las formulaciones (Ferry, 1980).

En la Tabla 3.8 se muestran los principales parámetros del modelo BSW ampliado y el ancho de la región plateau en la escala logarítmica de tiempo o de frecuencia el cual se define de manera arbitraria como  $\log(\lambda_e/\lambda_0)$  (Ferry, 1980).

Tabla 3.8. Efecto de la composición en los principales parámetros del modelo BSW ampliado para la pasta sin gluten. Las desviaciones estándar se muestran entre paréntesis. Las concentraciones se expresan en g/100g masa.

Formulación	Agua (%)	Proteína (%)	Gomas (%)	$G_N^0$ (Pa)	$n_0$	$n_e$	$\log(\lambda_0/\lambda_e)$
1	35.5	6.7	0.5	$1.1 \times 10^5 (5.9 \times 10^4)^b$	0.315 (0.062) <sup>b</sup>	0.256 (0.032) <sup>b</sup>	1.24 (0.32) <sup>d</sup>
2	39.5	2.7	0.5	$5.8 \times 10^3 (3.8 \times 10^2)^g$	0.289 (0.031) <sup>ce</sup>	0.185 (0.071) <sup>f</sup>	0.26 (0.11) <sup>ef</sup>
3	35.5	4.7	2.5	$3.5 \times 10^5 (4.2 \times 10^4)^a$	0.336 (0.058) <sup>a</sup>	0.239 (0.011) <sup>bc</sup>	7.04 (0.44) <sup>a</sup>
4	39.5	0.7	2.5	$2.9 \times 10^4 (7.2 \times 10^3)^d$	0.355 (0.029) <sup>a</sup>	0.191 (0.024) <sup>ef</sup>	0.06 (0.02) <sup>f</sup>
5	35.5	5.7	1.5	$1.1 \times 10^5 (5.2 \times 10^4)^b$	0.267 (0.011) <sup>ef</sup>	0.240 (0.008) <sup>bc</sup>	2.83 (0.15) <sup>b</sup>
6	39.5	1.7	1.5	$6.8 \times 10^3 (6.7 \times 10^2)^g$	0.309 (0.004) <sup>bc</sup>	0.190 (0.010) <sup>f</sup>	0.51 (0.04) <sup>e</sup>
7	37.5	4.7	0.5	$6.6 \times 10^3 (7.0 \times 10^2)^g$	0.253 (0.010) <sup>f</sup>	0.185 (0.007) <sup>f</sup>	0.19 (0.01) <sup>f</sup>
8	37.5	2.7	2.5	$8.5 \times 10^3 (4.7 \times 10^2)^{ef}$	0.302 (0.010) <sup>bcd</sup>	0.220 (0.007) <sup>cd</sup>	1.45 (0.25) <sup>cd</sup>
9	37.5	3.7	1.5	$8.9 \times 10^3 (3.1 \times 10^2)^{ef}$	0.302 (0.008) <sup>bcd</sup>	0.211 (0.006) <sup>de</sup>	1.56 (0.12) <sup>c</sup>
10	36.5	5.2	1.0	$3.5 \times 10^4 (3.3 \times 10^3)^c$	0.305 (0.022) <sup>bcd</sup>	0.243 (0.044) <sup>b</sup>	1.25 (0.95) <sup>d</sup>
11	38.5	3.2	1.0	$1.0 \times 10^4 (9.8 \times 10^2)^e$	0.247 (0.011) <sup>f</sup>	0.321 (0.015) <sup>a</sup>	0.18 (0.08) <sup>f</sup>
12	37.5	3.2	2.0	$9.6 \times 10^3 (9.1 \times 10^2)^e$	0.287 (0.016) <sup>de</sup>	0.236 (0.010) <sup>bc</sup>	1.26 (0.84)

\* Supraíndices diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas ( $P < 0.05$ )



Comparando las masas que contenían 1.5 g/100g masa y 2.5 g/100g masa de goma, se vio claramente que los espectros fueron muy similares mostrando coeficientes estadísticamente equivalentes en el modelo BSW ampliado. Sivaramakrishnan y col. (2004) estudiaron la inclusión de hidroxilpropilmetilcelulosa como sustituto de gluten en pan de arroz y su análisis reológico concuerda con los resultados obtenidos en este trabajo.

La Tabla 3.8 nos permite sacar algunas conclusiones, así, la pendiente del espectro en la zona de entrecruzamientos ( $n_e$ ), junto con la separación entre los tiempos característicos ( $\log(\lambda_e/\lambda_0)$ ), tienden a disminuir cuando aumenta la concentración de agua en las distintas formulaciones. El valor más alto de la pendiente ( $n_e$ ) en la región plateau puede estar relacionado con el desarrollo de una red más entrecruzada, la cual podría deberse al aumento de la cantidad de gomas.

Se observó un valor significativamente más alto del módulo plateau ( $G_N^0$ ) en formulaciones que contenían una concentración de agua más baja. Esta tendencia coincidió con el comportamiento de los otros parámetros. Para las masas con contenido de agua similares, tanto el módulo plateau y como la separación entre los tiempos característicos mostraron una correlación positiva con el aumento de la concentración de los hidrocoloides, lo que refleja una disminución de la movilidad molecular (Ferry, 1980). Los espectros continuos de relajación ( $H(\lambda)$ ) se pueden representar gráficamente en función de tiempo de relajación, como se muestra en las Figura 3.23 y 3.24. En la Figura 3.23 se comparan los espectros BSW ampliado obtenidos para tres formulaciones que contiene la misma cantidad de mezcla de gomas (1.5%) con diferentes concentraciones de agua en sus formulaciones mientras que en la Figura 3.24 se muestra el efecto del contenido de gomas en los espectros ( $H(\lambda)$ ) para tres formulaciones de masa libres de gluten con la misma cantidad de agua (37.5%).

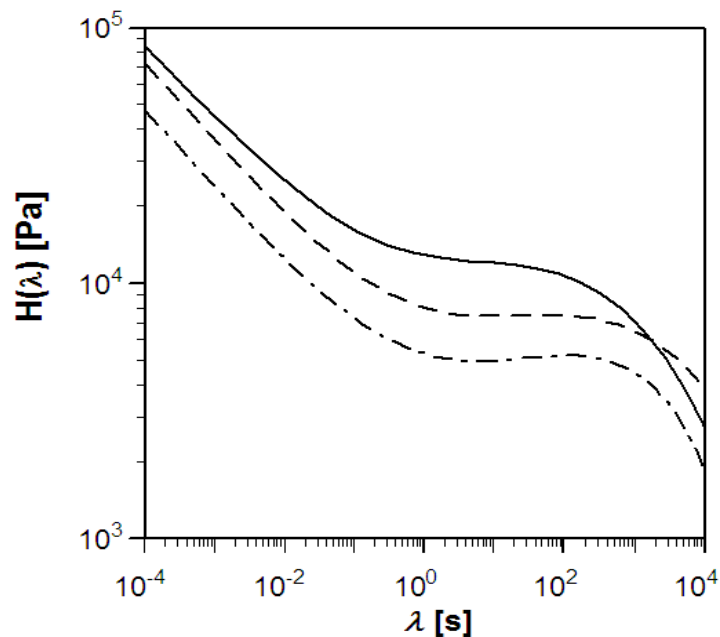


Figura 3.23. Espectro de relajación  $H(\lambda)$  de masa libre de gluten con 1.5% de mezcla de gomas, que contienen diferentes contenidos de agua (—•—39.5%; — —37.5 %, — — 35.5%).

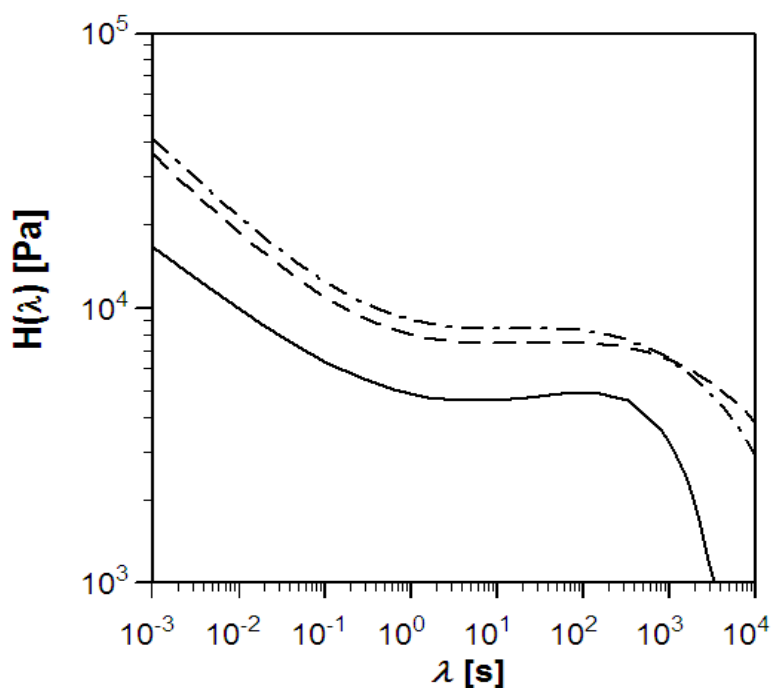


Figura 3.24. Efecto del contenido de las gomas en el espectro BSW para tres formulaciones de masa libres de gluten con agua 37.5%. Contenido gomas: (— • —2,5%; — —1,5%; — —0,5%).

Mediante estas representaciones, se pueden ver claramente las deducciones expuestas en el análisis de la Tabla 3.6, donde se observa que el cambio del contenido de agua en una formulación que contiene la misma cantidad de hidrocoloides afecta la pendiente reduciéndola a mayor concentración de la misma (Figura 3.23) mientras que el contenido

de gomas produce un cambio marcado en el espectro de relajación ( $H(\lambda)$ ) cuando se aumentó el contenido de goma de 0.5% a 1.5% (Figura 3.24).

### 3.3.5.2. Caracterización de la matriz de masa LG mediante la teoría de Friedrich y Heymann

Las características viscoelásticas de las masas, también pueden ser descriptas según la teoría propuesta por Friedrich y Heymann, 1988, que demostraron que, en el régimen viscoelástico lineal, en el rango de alta frecuencia o cerca del punto de gel ( $\omega, \lambda_{\alpha} \rightarrow \infty$ ),  $G'$  y  $G''$  están dadas por:

$$G'(\omega) = G_{\infty, \alpha} + \sqrt{\frac{2}{\pi}} S_{\alpha}^* \cos\left(\frac{\pi}{2} \alpha\right) \omega^{\alpha} \quad 3.18$$

$$G''(\omega) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} S_{\alpha}^* \sin\left(\frac{\pi}{2} \alpha\right) \omega^{\alpha} \quad 3.19$$

donde  $\alpha$  es el orden de la función de relajación,  $G_{\infty, \alpha}$  el módulo de corte de equilibrio y  $S_{\alpha}^*$  es un parámetro relacionado con la resistencia del material.

Ambos módulos, viscosos y elásticos, son independientes del tiempo de relajación  $\lambda_{\alpha}$ . La tangente del desplazamiento de fase puede ser expresada como:

$$\text{tg} \delta = \frac{G''}{G'} = \text{tg}\left(\frac{\pi}{2} \alpha\right) \quad 3.20$$

Esta expresión es válida en el estado de sol y en el punto de gelación. En el estado de gel, sólo se puede tomar como válida en el rango de frecuencia donde el módulo de equilibrio es despreciable. Cuando  $G_{\infty, \alpha}$  se supone mucho menor que  $G'$  en la Ecuación 3.18, la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) se puede expresar de la siguiente manera:

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \approx A_{\alpha} \omega^{(\alpha-1)} \quad 3.21$$

Por lo tanto, las características viscoelásticas de las masas podrían ser descritas en términos de  $\alpha$  (orden de la función de relajación) y el parámetro  $A_{\alpha}$ , ( $A_{\alpha} = (\sqrt{2/\pi}) * S_{\alpha}^*$ ) que representa una medida de la fuerza de la red de entrecruzamiento.

Tabla 3.9. Valores medios del parámetro de resistencia del material ( $A_\alpha$ ) y la función relajación  $\alpha$  para todas las muestras ensayadas. Las concentraciones se expresan en g/100g masa\*

Formulación	Agua (%)	Proteína (%)	Goma (%)	$A_\alpha$ (kPa)	$\alpha$
1	35.5	6.7	0.5	168.92	0.20 <sup>b</sup>
2	39.5	2.7	0.5	64.15 <sup>ab</sup>	0.16 <sup>ab</sup>
3	35.5	4.7	2.5	126.13	0.16 <sup>ab</sup>
4	39.5	0.7	2.5	96.77 <sup>b</sup>	0.14 <sup>a</sup>
5	35.5	5.7	1.5	67.45 <sup>ab</sup>	0.15 <sup>ab</sup>
6	39.5	1.7	1.5	68.57 <sup>a</sup>	0.18 <sup>ab</sup>
7	37.5	4.7	0.5	28.59	0.17 <sup>ab</sup>
8	37.5	2.7	2.5	64.84 <sup>ab</sup>	0.15 <sup>ab</sup>
9	37.5	3.7	1.5	61.92 <sup>a</sup>	0.15 <sup>a</sup>
10	36.5	5.2	1.0	57.33 <sup>a</sup>	0.15 <sup>a</sup>
11	38.5	3.2	1.0	71.10 <sup>ab</sup>	0.14 <sup>a</sup>
12	37.5	3.2	2.0	87.71 <sup>ab</sup>	0.14 <sup>a</sup>

\* Supraíndices diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas ( $P < 0.05$ )

La viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) fue calculada a partir de los datos experimentales del espectro y su dependencia con la frecuencia fue satisfactoriamente modelada utilizando la Ecuación 3.21. De los datos obtenidos se comprobó que las masas poseen un comportamiento pseudoplástico, mostrando valores del parámetro  $\alpha$  entre 0.14-0.20, lo que a su vez demuestra una baja dependencia de ambos módulos con la frecuencia; esto se encuentra asociado con muestras que poseen un comportamiento tipo gel (Steffe, 1996). Todas las formulaciones mostraron un comportamiento similar dentro del rango de frecuencia estudiado, existiendo diferencias significativas ( $P < 0.05$ ) entre los valores de este parámetro. En cuanto al parámetro de medida de la fuerza de la red de entrecruzamiento ( $A_\alpha$ ); presentó diferencias significativas ( $P < 0.05$ ) dentro de las formulaciones ensayadas, a un contenido de agua intermedio (37.5 g/100g masa) el aumento del contenido de hidrocoloides produjo un aumento de valor de este parámetro, por lo que se puede deducir que se refuerzan los entrecruzamientos de la red. También se observó el efecto del contenido de agua a nivel medio de gomas (1.5 g/100g masa), el valor de  $A_\alpha$  disminuyó a medida que aumentaba la concentración de agua de la formulación; con menos disponibilidad de agua en el sistema, la dispersión de hidrocoloides fue más concentrada y  $A_\alpha$  aumentó. Estos resultados describen la estructura de la masa que está formada por una red de polímero con entrecruzamientos

más fuertes entre las moléculas de hidrocoloides, como se mencionó anteriormente en el análisis del espectro continuo de relajación.

### 3.3.5.3. Efecto de la composición de la pasta cruda en el módulo de almacenamiento ( $G'$ )

En la bibliografía se ha reportado que el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) medido a 6.28 rad/s (1 Hz) ha sido usado frecuentemente para comparar características reológicas de diferentes sistemas (Nunes y col., 2006; Olivera y Salvadori, 2008; Peressini, y Sensidoni, 2000). Por lo tanto, en este trabajo el módulo de almacenamiento experimental (a 6.28 rad/s) fue evaluado usando la metodología de superficie de respuesta para determinar su relación con la composición de la masa de la pasta.

Los valores obtenidos experimentalmente del módulo de almacenamiento  $G'$ , correspondientes a 6.28 rad/s, fueron modelados en función de la composición de la masa LG por un análisis de regresión múltiple adoptando un procedimiento de “paso a paso” y sólo las variables significativas a niveles de  $P < 0.05$  fueron seleccionadas para la construcción del modelo. Los coeficientes de regresión se presentan en la Tabla 3.10 según la Ecuación 3.12.

Tabla 3.10. Coeficientes de regresión para el modelo de predicción para el módulo almacenamiento ( $G'$ ), la significación estadística del modelo, y falta de ajuste. Las desviaciones estándar se muestran entre paréntesis.

	$G'$ (Pa)
Proteínas	$33.3 \times 10^2 (9.2 \times 10^2)$
Gomas	$31.2 \times 10^3 (1.4 \times 10^3)$
Gomas * Proteínas	--
Proteínas <sup>2</sup>	--
Constante	$23.1 \times 10^3 (7 \times 10^2)$
<i>Modelo (P)</i>	<i>0.0357</i>
<i>Falta de ajuste (P)</i>	<i>0.2795</i>
<i>Adeq Precisión</i>	<i>5.89</i>

Los valores significativos de probabilidad ( $P < 0.0001$ ), la no significancia de la falta de ajuste ( $P > 0.05$ ) y un valor de “*Adequate precision*” mayor que 4 indican que la mayoría de las variaciones son explicadas adecuadamente por los modelos propuestos (Myers y Montgomery, 2002).

En la Figura 3.25. se muestra el gráfico de la superficie de respuesta para el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), en la cual se observa que  $G'$  aumentó al incrementarse el de

contenido de gomas y de proteínas en el sistema, lo que se tradujo en un aumento en la elasticidad de la masa (MacGregor y Greenwood, 1980); pero las gomas tienen un efecto más marcado que las proteínas adicionadas. Resultados similares fueron observados para pastas de arroz suplementadas con goma guar y yema de huevo; incrementando la concentración de los biopolímeros resultó una masa que fue más fácil de manejar y procesar (Sozer, 2009).

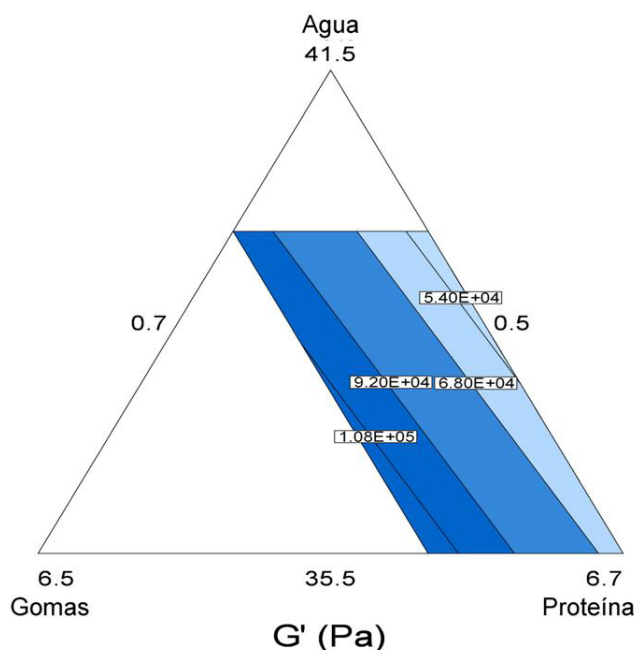


Figura 3.25. Gráficos de contorno del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) medido a 6,28 rad /s. El tono más oscuro indica el valor más alto y las líneas corresponden a los valores isoparamétricas. Las concentraciones se expresan en g/100g masa.

Las condiciones a bajas deformación utilizadas para algunas mediciones suelen ser inadecuadas para situaciones prácticas de procesamiento, porque son efectuadas en proporciones y condiciones muy diferentes a las experimentadas por la masa durante el procesamiento o la expansión durante la cocción. Sin embargo, bajos esfuerzos, que permiten medir pero no perturbar o destruir la estructura inherente, son de gran valor en el estudio de la influencia y la adición de aditivos tales como los hidrocoloides en sistemas de masas (Weipert, 1990) porque los parámetros dinámicos mecánicos son altamente sensibles a cambios del tipo y de la concentración de polímeros, así como del contenido de agua (Ferry, 1980).

Los ensayos reológicos dinámicos y los mecánicos a grandes deformaciones, son fundamentales para estudiar los cambios en las características del producto debido a su composición. Los componentes principales (almidón, proteínas, hidrocoloides y agua) y sus interacciones juegan una función importante en la estructura conformacional así como en las propiedades reológicas de las masas (Shiau y Yeh, 2001).

Se correlacionaron los valores de los módulos de almacenamiento y pérdida ( $G'$ ,  $G''$ ) a 6.28 rad/s obtenidos en los ensayos de barrido de frecuencia con las fuerza de ruptura ( $F$ ) obtenidas en los ensayos de extensibilidad, es decir respuestas de ensayos de pequeñas deformaciones vs. los obtenidos en ensayos de grandes deformaciones, tal como se muestra en la Figura 3.26 ( $P < 0.001$ ).

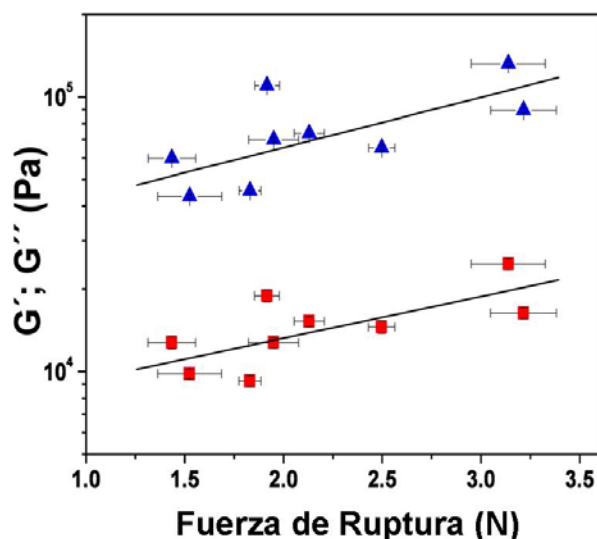


Figura 3.26. Relación entre las propiedades de deformación de textura y las mediciones viscoelásticas.  $G'$  ( $\blacktriangle$ ) y  $G''$  ( $\blacksquare$ ) a 1 Hz (6,28 rad / s) vs fuerza de ruptura.

La relación observada en la Figura 3.26. demuestra cómo la combinación de respuestas de ensayos reológicos de pequeñas y grandes deformaciones pueden ser relacionadas con la manipulación de la masa u otras propiedades de textura de estas formulaciones libres de gluten, y cómo esto se puede utilizar en la optimización de la composición de la masa y las condiciones de procesado (Lorenzo y col., 2008).

### 3.3.6. Optimización de la formulación

El objetivo de esta etapa (Sección 3.2.9.) fue encontrar una masa libre de gluten (LG) que permita su manipulación a nivel industrial y además posea aceptables características de fuerza de ruptura, deformación en el punto de ruptura y módulo elástico  $G'$ .

Una formulación de la masa adecuada para el manejo industrial debe resistir altas tensiones con una buena extensibilidad. Las muestras de masa de trigo estudiada como control exhibieron un valor promedio de  $G'$  de  $8.80 \times 10^4 \pm (0.17 \times 10^4)$  Pa y mayores valores de fuerza de ruptura de 2.93 ( $\pm 0.09$ ) N, y deformación en el punto de ruptura de 32.3 ( $\pm 1.8$ ) mm. Estas dos últimas características resultan superiores a los valores obtenidos con masas LG por lo tanto el objetivo de esta etapa, fue determinar la combinación óptima de agua, goma, y proteína que proporcionarían una masa apta para celíacos que

presente máxima fuerza de ruptura y alta deformación en las pruebas de extensibilidad y un valor de  $G'$  similar a la masa de trigo control.

Teniendo en cuenta los efectos de los ingredientes en las características del producto, y considerando que los modelos propuestos se aproximan a las superficies de respuesta y se pueden utilizar adecuadamente para la predicción de algunos valores de los parámetros dentro del rango experimental, la composición fue optimizada de acuerdo con los criterios de conveniencia general, expuesto en la Sección 3.2.9., según la Ecuación 3.9 (Derringer y Suich, 1980).

El valor de conveniencia global obtenido fue 0.676, lo cual es aceptable teniendo en cuenta el número de respuestas que fueron optimizadas al mismo tiempo. Los valores de conveniencia individuales para cada respuesta optimizada ( $G'$ , la deformación y la fuerza de ruptura) fueron 0.736, 0.672 y 0.624, respectivamente.

Las coordenadas correspondientes al valor de conveniencia citadas son 35.5%, 2.5% y 4.7% para el agua, gomitas y proteínas, respectivamente, que corresponden a la formulación 3 de las experimentadas en este trabajo de Tesis (Figura 3.27).

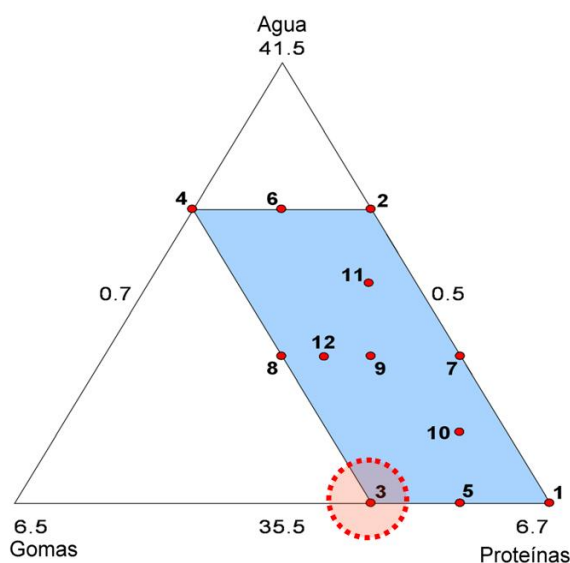


Figura 3.27. Formulación óptima encontrada según los criterios de conveniencia

Como puede observarse en la Figura 3.27 dentro del rango de composiciones estudiadas, el contenido óptimo de agua fue el mínimo posible, mientras el porcentaje total de biopolímeros (polisacáridos y proteínas) fue el máximo. El comportamiento viscoelástico de las pastas crudas puede entenderse si se las considera como un material compuesto (“composite”) donde, como ya expresamos, los gránulos de almidón actúan principalmente como relleno inerte rodeado de una matriz de proteínas e hidrocoloides hidratados. En la masa, la mezcla de gomitas xántica y garrofín, formaría la red



tridimensional que le da cohesividad; sin embargo contenidos muy bajos de agua producen una masa quebradiza, imposible de laminar mientras que a concentraciones muy altas, la masa es cohesiva, pero poco resistente.

### **3.4. Conclusiones**

- \* El diseño de mezclas utilizado permitió estudiar la dependencia de las respuestas de los distintos ensayos con respecto a las diferentes proporciones de los ingredientes de la masa estudiadas.
- \* El uso de la técnica de calorimetría diferencial de barrido para estudiar el efecto del contenido de proteínas y de hidrocoloides en la disponibilidad de agua en pastas libres de gluten, reveló interacciones significativas entre los componentes de la mezcla, así, incrementando la cantidad de agua en la masa se produjo un descenso en la temperatura de transición vítrea del sistema reflejando la más alta movilidad de macromoléculas presentes.
- \* El proceso de gelatinización de almidón observado por calorimetría diferencial de barrido modulado correspondió a una endoterma bifásica característica del sistema almidón-agua con contenido de agua restringido. Se encontró que incrementar al contenido de hidrocoloides o disminuir el de agua aumentaba la temperatura de pico (G). En ambos casos también decrecía la fracción de agua congelada, por lo que la movilidad del sistema disminuía y se requería mayor energía para producir el proceso de gelatinización.
- \* El contenido de hidrocoloides y la interacción entre gomas y proteínas fueron los factores que más afectaron la fuerza de ruptura en los ensayos de extensibilidad de las masas. El aumento de concentración de ambos biopolímeros en la masa produjo un aumento de la fuerza de ruptura. Por otro lado, cuando la concentración de gomas era alta, el incremento en el contenido de agua debilitó la matriz, necesitando menos fuerza para producir la ruptura de la masa, mientras que para un bajo contenido de gomas el efecto de la concentración de agua no fue prácticamente evidente. A concentraciones altas de proteínas y bajo contenido de agua la fuerza de ruptura disminuía, mientras que cuando aumentaba el contenido de agua se producía un aumento de la fuerza de ruptura.
- \* El aumento de la concentración de gomas o de proteínas produjo un aumento del valor de la deformación en el momento de ruptura, es decir, la masa resultaba más extensible.

- \* En cuanto a la caracterización viscoelástica en el rango lineal de las masas LG, los módulos de almacenamiento fueron siempre más altos que los módulos de pérdida en el rango de frecuencias estudiadas; la región del módulo plateau a frecuencias intermedias fue claramente distinguida en todos los casos, mostrando un comportamiento de gel viscoelástico, característico de un material altamente estructurado.
- \* Los datos dinámicos oscilatorios fueron satisfactoriamente modelados usando el modelo de Maxwell generalizado acoplado con el modelo Baumgärtel-Schausberger-Winter ampliado del espectro de mecánico de relajación.
- \* El análisis de los parámetros del modelo BSW ampliado mostró que la pendiente del espectro en la región de entrecruzamientos, junto con la separación entre los tiempos característicos de relajación, tienden a disminuir cuando aumenta la concentración de agua en las distintas formulaciones. El valor más alto de la pendiente en la región plateau puede estar relacionado con el desarrollo de una red más entrecruzada, la cual podría explicarse por el aumento de la cantidad de gomas o por una menor concentración de agua, reflejando una disminución de la movilidad molecular.
- \* Los gránulos de almidón probablemente actúan como rellenos inertes en las masas debido a su incapacidad de formar una red cohesiva, la cual está principalmente formada por las gomas xánticas y garrofín. El agua también juega un rol importante en las propiedades viscoelásticas de la masa. El comportamiento viscoelástico dinámico de las masas se puede comprender teniendo en cuenta el doble rol del agua que se comporta como carga inerte reduciendo proporcionalmente las propiedades dinámicas y como lubricante mejorando la relajación
- \* Se encontró una correlación entre las respuestas de los ensayos de pequeñas deformaciones ( $G'$  y  $G''$  a 6.28 rad/s) con los obtenidos en ensayos de grandes deformaciones (fuerza de ruptura en los ensayos de extensibilidad)
- \* La aplicación de un diseño de mezcla permitió encontrar la composición de óptima de pasta libre de gluten para lograr propiedades deseables de textura (máxima extensibilidad y resistencia a la ruptura) obteniendo una masa de fácil manipulación bajo condiciones industriales. La formulación que contiene 35.5 g agua /100g masa, 2.5g gomas/100g masa, 4.7 g proteínas/100g masa, 53.3 g mezcla 4:1 de almidón de maíz y harina de maíz/100g masa, 1 g NaCl /100g masa y 2.8 g aceite de girasol /100g masa dio los valores más altos de fuerza y deformación, y valores de  $G'$  similares a los obtenidos para una masa de harina de trigo.

***Capítulo 4. Parámetros de calidad en pasta cocida  
sin gluten.***

---

## **Capítulo 4. Parámetros de calidad en pasta cocida sin gluten**

### **4.1 Introducción**

La calidad de la pasta cocida puede ser expresada en términos de pegajosidad, firmeza, cocción y tolerancia a la cocción excesiva, absorción de agua, grado de hinchazón y pérdida de sólidos en el agua de cocción (Manser, 1980). Se puede mencionar que la calidad de la pasta estará siempre ligada a las materias primas utilizadas para su elaboración. En el proceso de producción, durante el amasado, las proteínas (el gluten, en el caso de pastas de trigo), mezcladas con el agua, forman una estructura compleja en la que quedan atrapados gránulos de almidón, la calidad de la pasta depende de esta red proteica, ya que cuando es fuerte impide que durante la cocción las partículas de almidón pasen al agua de cocción, evitando que la pasta se vuelva blanda y pegajosa. El análisis sensorial se puede utilizar para estimar la calidad de cocción de pasta (Menger, 1979), pero las pruebas del panel no son adecuadas cuando son muchas las muestras a evaluar. Por esta razón, muchos investigadores han buscado métodos objetivos para la evaluación de los parámetros de calidad de pasta cocida (Dexter y col., 1985; Feillet y col., 1977; Matsuo y Irvine, 1970). Existe consenso en la metodología para establecer las características de calidad de pasta de trigo cocida; la mayoría de estos ensayos han sido normalizados por la Asociación Americana de Químicos de Cereales (AACC, siglas en inglés) y son adecuados para estudiar y comparar formulaciones aptas para celíacos.

Malcolmson y col. (1993), trabajando con fideos tipo espagueti elaborados con harina de trigo, informaron que los valores de firmeza y compresibilidad son los más afectados por el nivel de proteína; mientras que la elasticidad se relacionaba principalmente con la temperatura de secado. También la pérdida de sólidos al agua durante la cocción de espaguetis se vio influenciada por el contenido de proteínas y, para tiempos de cocción excesivos, por la temperatura de secado. Los resultados sugieren que la diferencia en el contenido de proteínas, en el intervalo investigado por estos autores (12.7-15.5%), tiene un efecto pequeño en la calidad de cocción de los fideos con gluten. En particular, un aumento en el contenido de proteínas condujo a una disminución de la pegajosidad de los mismos, mientras que un alto contenido de proteínas determinó un cambio menor en las propiedades mecánicas durante la cocción y una mayor resistencia a la sobrecocción. Por otra parte, el coeficiente de difusión de agua más alto se obtuvo para los productos con el valor intermedio del contenido de proteína.

En general se cree que la mejor calidad de la pasta se produce a partir de sémola (harina de trigo duro), debido a su baja pérdida en la cocción, estructura firme, adhesividad

reducida y color ámbar (Feillet y Dexter, 1996; Ocieczek, 2007). Sin embargo, hay algunos informes que indican la posibilidad de un reemplazo parcial o total de sémola con otras harinas con diferentes objetivos, por ejemplo, para aumentar el nivel de almidón resistente. En este último caso, el producto tendrá un menor índice glucémico, pero mayor pérdida por cocción (Ovando-Martínez y col., 2009).

A partir de la formulación optimizada de masa fresca obtenida en el Capítulo 3, en este Capítulo se evaluará la masa cocida en términos de propiedades de cocción. Se analizará la relación entre el contenido de agua y las proteínas adicionadas con la calidad del producto cocido, eligiendo los rangos del diseño experimental a partir de los resultados obtenidos para masas frescas, y fijando el contenido de la mezcla de gomas xántica y garrofín en el óptimo calculado (2.5%). Se estudiará también la influencia del tiempo de cocción en la absorción de agua del producto y los cambios en la microestructura del mismo. El propósito de este Capítulo es modelar matemáticamente los resultados correspondientes a la pasta LG cocida a fin predecir la composición más adecuada para elaborar pasta larga LG cocida de buena calidad.

## **4.2 Materiales y Métodos**

### **4.2.1 Vinculación entre formulación y parámetros de calidad de pasta cocida apta para celíacos**

A partir de los resultados obtenidos en 3.3.6. se elaboró masa libre de gluten con el procedimiento explicado en la Sección 3.2.3, a fin de estudiar, la relación entre el contenido de agua (A) y de proteínas adicionadas y los parámetros de calidad del producto cocido. Como fuente de proteínas nuevamente se trabajó con la mezcla de huevo en polvo y clara de huevo deshidratada, en relación 10:1, ya empleada en el Capítulo 3 y a la que designamos como P.

Se empleó un diseño bifactorial con dos niveles para la concentración de la mezcla de huevo en polvo y clara de huevo deshidratada y tres niveles para el contenido de agua, agregando un punto central D por duplicado para poder evaluar la curvatura en los modelos regresionados. En la Figura 4.1 se muestra gráficamente los niveles elegidos de proteínas (2.7% y 6.6%) y agua (34.8%, 36.13 % y 37.5%).

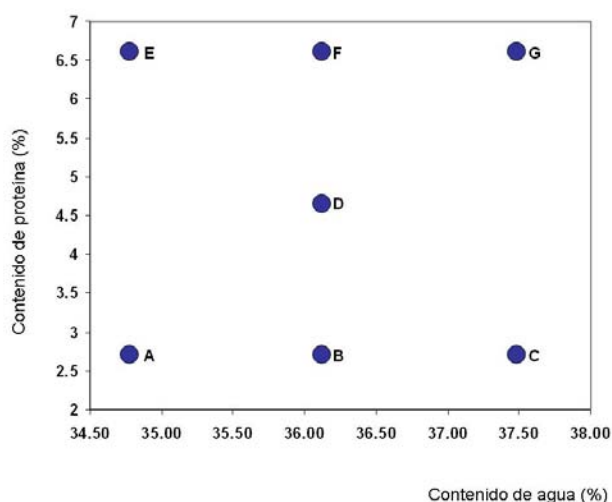


Figura 4.1 Niveles y combinaciones de mezcla de proteínas y agua, en 100 g de muestra

Se elaboró, entonces, masa para pastas libres de gluten (LG) en láminas de 2 mm de espesor, la que inmediatamente se utilizó para determinar el tiempo de cocción óptimo. Asimismo, se realizaron las determinaciones comúnmente utilizadas en la literatura para evaluar la calidad de pastas de trigo cocidas (D'Egidio y col., 1990. Novaro, y col., 1993): aumento de peso y de volumen por absorción de agua durante la cocción, pérdida de sólidos al agua de cocción, determinación de materia orgánica total (TOM) en el agua de cocción, color y textura tal como se describe posteriormente.

Para los cuatros primeros indicadores de calidad se utilizó una geometría de fideo tipo cinta de 8 mm de ancho, obtenido en el mismo equipo laminador, mostrado en la Figura 3.4, utilizado el sistema de rodillos acanalados.

Tabla 4.1 Formulaciones estudiadas. Los valores se expresan como g/100 g pasta fresca.

Formulación	A	B	C	D	E	F	G
Huevo en polvo	2.45	2.45	2.45	4.23	6.00	6.00	6.00
Clara de huevo	0.25	0.25	0.25	0.42	0.60	0.60	0.60
Agua	34.80	36.13	37.50	36.13	34.80	36.13	37.50
Almidón de maíz	44.82	43.8	42.79	42.37	41.91	40.92	39.9
Harina de maíz	11.2	10.95	10.7	10.59	10.46	10.23	9.98
Goma Garrofin	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83
Goma Xántica	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67
Aceite	2.83	2.78	2.71	2.67	2.65	2.58	2.49
Sal	1.15	1.14	1.1	1.09	1.08	1.04	1.03

#### 4.2.1.1 Tiempo óptimo de cocción

El tiempo óptimo de cocción corresponde a la desaparición del núcleo opaco del fideo cuando son apretados entre dos placas de vidrio (Edwards y col., 1993; Rivas y col., 1991). El tiempo óptimo de cocción de los fideos libres de gluten fue determinado de acuerdo a la AACC método 66-50 (AACC 2000), por el cual se pesaron 25 g de fideos, (8 mm de ancho y 2mm de espesor), se colocaron en 300 ml de agua destilada a ebullición en un recipiente de aluminio con tapa al fin de evitar la evaporación de la misma, y durante la cocción se iban retirando muestras cada 30 segundos para observar la desaparición del núcleo opaco, este paso se repitió hasta no advertir más partes del producto sin cocer, estableciéndose el tiempo óptimo de cocción.

#### 4.2.1.2 Aumento de peso / absorción de agua

Para medir el grado de hidratación del producto, se procedió según el método 66-50 (AACC, 1984). Se cocieron aproximadamente 25 g de fideos en 300 ml de agua destilada en un vaso de precipitado de 500 ml, posteriormente se enjuagaron con agua fría y se escurrieron por 30 segundos. La absorción de agua durante la cocción de la pasta fue calculada en función del incremento del peso de la misma y expresada como g agua absorbida/100 g de pasta cruda inicial.

$$A_a(\%) = \frac{APC - API}{API} \times 100 \quad 4.1$$

donde:  $A_a$  es el agua absorbida (g agua/100g producto crudo), APC es el peso del producto cocido y API es el peso del producto crudo (inicial). El ensayo se realizó por sextuplicado.

#### 4.2.1.3 Aumento de volumen

Se midió el largo, ancho y espesor de las pastas, antes y después de la cocción mediante el uso de un calibre digital electrónico (modelo SC111201, Schwyz S.A).

$$AV(\%) = \frac{VPC - VPI}{VPI} \times 100 \quad 4.2$$

siendo AV el aumento porcentual de volumen, VPC el volumen del producto cocido y VPI el volumen del producto crudo (inicial). El ensayo se realizó por sextuplicado.

#### 4.2.1.4 Pérdida por cocción

La pérdida por cocción (CL, cooking loss) se define como la cantidad de sustancia sólida perdida al agua de cocción y se la determinó según el método AACC 66-50 (AACC, 2000; Singh y col., 1989; Gallegos-Infante y col. 2010).

Inicialmente se colocó una muestra de 25 g (10mm x 8mm x 2 mm) en 500 ml de agua destilada a ebullición en un vaso de precipitado de 1000 ml, tarado previamente. El mismo fue tapado con papel de aluminio para evitar la pérdida por evaporación durante la cocción. Una vez transcurrido el tiempo deseado, se retiró la muestra y se colocó el vaso de precipitado en una estufa de vacío a 105°C, evaporando a sequedad. El residuo fue pesado e informado como gramos de materia perdida/ 100 g de pasta. Se informa el promedio de tres determinaciones.

$$CL(\%) = \frac{M_{\text{Residuo}}}{M_{\text{crudo}}} \times 100 \quad 4.3$$

$M_{\text{Residuo}}$ : masa de residuo seco determinada en el agua de cocción (g)

$M_{\text{cruda}}$ : peso del producto crudo (g)

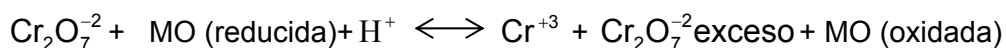
#### 4.2.1.5 Determinación de materia orgánica total (TOM)

En la determinación de materia orgánica total perdida en el líquido de cocción (total organic matter, TOM) se evalúa el contenido de sólidos adheridos a la superficie de la pasta cocida, que se desprende mediante lavados de la misma, y está correlacionado a la adhesividad de los productos cocidos entre sí. Para ello se utilizó una modificación del método de D'Egidio y col. (1982), utilizando el kit de Hatch PK/25 (rango 0 a 15000 mg/l) para la determinación espectrofotométrica de la materia orgánica total.

La pasta (25g) se coció por inmersión en agua a 100°C durante el tiempo óptimo, se escurrió y se dejó reposar por 10 minutos sobre papel de aluminio. Transcurrido este tiempo, se colocó la muestra en un recipiente con 500 ml de agua a temperatura ambiente, dejándola en contacto durante 12 minutos, agitando suavemente con varilla de vidrio cada 4 minutos. Una vez cumplidos los 12 minutos, y sin sacar la muestra del recipiente, se tomaron tres alícuotas de 5 ml en distintos puntos del contenedor, colocándolas en vasos de precipitado de 100 ml, provistos de buzo magnético para su agitación, cubiertos con papel aluminio. Manteniendo una agitación continua, de cada vaso de precipitado se tomó una alícuota de 0.2 ml, la que se trasvasó a un tubo Hatch PK/25 (que contiene el reactivo oxidante con  $K_2Cr_2O_7$ ). Dicho tubo se colocó en el digestor, donde se calentó durante dos horas a 150°C. Una vez que los tubos estaban a



temperatura ambiente se procedió a medir la absorbancia en el espectrofotómetro Hatch DR/2000 a 620 nm. Para cada formulación el ensayo se repitió completo tres veces. El método se basa en la cuantificación de la materia orgánica (MO) oxidable liberada durante la cocción según:



Mediante una curva de calibración incorporada al equipo, las lecturas de absorbancias fueron convertidas automáticamente a valores de mg O<sub>2</sub>/l, los que se convirtieron a g O<sub>2</sub>/100 g pasta cruda, utilizando el factor de conversión correspondiente (0.002 l/100g pasta) y se utilizaron los factores de conversión de la bibliografía (D'Egidio y col., 1982), para expresar los valores de MO como g de almidón/ 100 de pasta.

$$\text{TOM(\%)} : L * 0.002 * 0.93 * 0.9 * 1.0283 \qquad 4.4$$

Donde:

- L es la lectura del equipo (mg O<sub>2</sub>/l)
- 0.002 es el factor de conversión a mg O<sub>2</sub>/100 g de pasta
- 0.93 es el factor estequiométrico para expresar la masa de oxígeno consumido en términos de la masa de glucosa oxidada
- 0.9 es el factor de conversión de glucosa en almidón
- 1.0283 es el factor de corrección por la incompleta oxidación del almidón (sólo se oxida un 97.25%).

#### 4.2.1.6 Análisis de color

La medida de color se llevó a cabo utilizando un colorímetro Minolta CR400 (Minolta Corp., Ramsey, New Jersey, USA) el que fue calibrado previo a cada ensayo con un estándar blanco provisto por el fabricante. Los parámetros medidos son los definidos por la CIElab (1976): L\* es una medida de la luminosidad (0-100), a\* representa las coordenadas de color rojo-verde (- es verde mientras que + es rojo), mientras que las medidas de las coordenadas b\* corresponden al par azul-amarillo (- es azul con + indica amarillo) de un producto. Las mediciones se realizaron en cuadrados de masas (8cm x 8cm x 2 mm) sin cocción y cocidos (Figura 4.2), en tres lugares de la superficie para cada muestra.



Figura 4.2. Colorímetro Minolta CR400

#### 4.2.1.7 Ensayo de corte

En este ensayo se intentó simular la acción de los dientes incisivos al morder la pasta. Para realizarlo se empleó una sonda denominada Light Knife Blade A/LKB. Tanto el ensayo de corte como el ensayo con dos ciclos de compresión se realizaron utilizando el texturómetro citado anteriormente en el ensayo de extensibilidad de las masas frescas (Sección 3.2.6.1).

Para las mediciones se utilizaron tiras de fideos de 8mm de ancho x 2mm de espesor, cocidas en agua sin sal. Una vez cumplido el tiempo de cocción se pasaban a un recipiente que contenía agua-hielo durante un minuto al fin de detener el proceso de cocción, posteriormente se escurrían y se dejaban reposar a temperatura ambiente durante 5 minutos. Una vez concluido este tiempo, se colocó cada una de las muestras sobre el soporte del equipo. Se colocaron cinco tiras de fideos sobre el soporte del equipo las cuales fueron sometidas a un esfuerzo cortante. La velocidad de la sonda una vez tocaba la muestra fue de 0.5 mm/s, hasta alcanzar una compresión del 100%. Las mediciones se llevaron a cabo en un cuarto a temperatura controlada (25°C) y los resultados que se presentan son el promedio de diez replicados. Se determinó la fuerza máxima (N) que corresponde a la fuerza necesaria para cortar las muestras ensayadas (Chen y col., 2002).



Figura 4.3 Sensor A/LKB, utilizada para los ensayos de corte sobre fideos cocidos.

#### 4.2.1.8 Ensayo con dos ciclos de compresión

Este ensayo consistió en estudiar la respuesta de un alimento a un doble ciclo de compresión que imita la acción de la quijada de una persona; es similar a un ensayo de perfil de textura, excepto por el hecho de que la superficie de las muestras era mayor que la sonda cilíndrica empleada (25 mm de diámetro, P/25, Stable Micro Systems), ya que las muestras debían sujetarse a la base por medio de un marco para asegurar un buen contacto. La preparación de las muestras y condiciones del ensayo fueron similares a lo descrito para el ensayo de corte, con la única diferencia que se realizaron dos ciclos. El procedimiento corresponde al utilizado por Olivera y Salvadori (2008). Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente y los resultados que se presentan son el promedio de diez muestras

Si bien en cada ciclo se produce un fenómeno de compresión, también actúan fuerzas de cizalla contra el borde de la sonda, sin embargo, considerando que estas son mucho menores que las fuerzas de compresión, de las curvas fuerza-tiempo (Figura 4.4), se estimaron siete parámetros texturales, por similitud con un análisis de perfil de textura:

- ✦ Dureza: fuerza máxima durante el primer ciclo de compresión (N). También denominada “Firmeza”
- ✦ Cohesividad: representa la resistencia de un material a una segunda deformación con relación a cómo éste se comportó en un primer ciclo de deformación. Es una medida del trabajo realizado en la segunda compresión dividido por el trabajo durante la primer compresión (Bourne, 1968) (relación entre las áreas (A1+A2) y (A4+A5)), adimensional, excluyendo la porción de áreas durante la descompresión de la muestra (Bourne, 1968; Szczesniak, 1963). También definida como “fuerza” de los enlaces internos que mantiene la estructura de una muestra (Szczesniak, 1963)
- ✦ Adhesividad: trabajo necesario para vencer la fuerza de atracción entre la muestra y una superficie. Área negativa (A3) bajo la curva de fuerza de cualquier pico negativo después del primer ciclo de compresión.
- ✦ Elasticidad (springiness): Capacidad que tiene una muestra deformada para recuperar su forma o longitud inicial después que la fuerza aplicada es retirada. La altura que se recupera durante el tiempo que transcurre entre el final del primer ciclo y el inicio del segundo ciclo (Distancia2/Distancia1)
- ✦ Masticabilidad: (Sólidos) se define como el producto de tres parámetros obtenidos directamente durante el ensayo: Dureza x Cohesividad x Elasticidad.
- ✦ Resiliencia: es la medida de la recuperación elástica de la muestra después de una deformación y se determina como la razón entre el área bajo la segunda mitad del primer pico y el área bajo la primera mitad del mismo pico; esta propiedad permite

evaluar la capacidad de la muestra de recuperar su forma original después de la primera compresión (Área 2/Área 1) (Pettit y col., 2010).

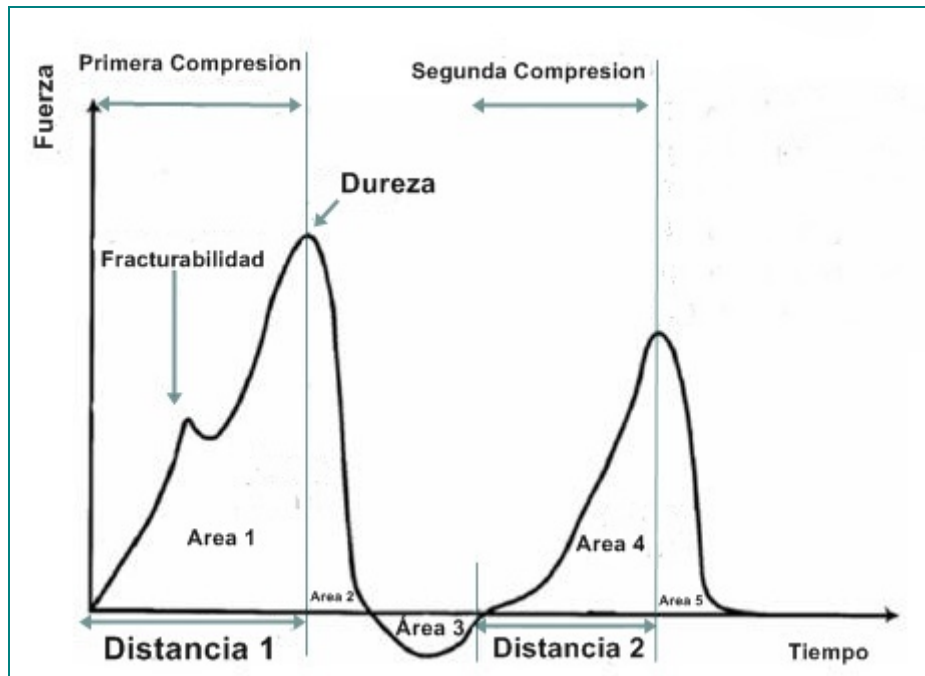


Figura 4.4. Curva de doble ciclo de compresión, fuerza versus tiempo.

#### 4.2.1.9 Masa de trigo

Se elaboró además una masa de trigo, al igual que en la Sección 3.2.3.1; se cortaron muestras de la misma geometría que las LG a las que se sometió al mismo proceso de cocción y posteriormente se realizaron sobre estas piezas ensayos de corte y de dos ciclos de compresión.

Este ensayo permitió contar con valores correspondientes al producto tradicional a fin de compararlos con los obtenidos en las pastas LG. La misma se denominó, en este trabajo, como masa control.

#### 4.2.1.10 Análisis estadísticos de los resultados

Para el análisis del efecto del contenido de proteínas y agua en los parámetros de calidad de cocción se utilizó el mismo procedimiento de la Sección 3.2.7 del Capítulo 3. Siendo los factores estudiados la proporción de los componentes expresadas en porcentaje ( $x_1$  = proteínas,  $x_2$  = agua), y considerando como respuesta las siguientes variables TOM, pérdida por cocción, aumento de peso, volumen, fuerza de corte, dureza, adhesividad, elasticidad, cohesividad, masticabilidad y resiliencia.

Se evaluó la aptitud de los modelos propuestos para predecir los datos experimentales por medio de ensayos de falta de ajuste, de la significación estadística del modelo y del coeficiente “*Adequate Precision*”.

Los cálculos correspondientes a MSR por métodos lineales multivariables, validación de hipótesis, ensayos de falta de ajuste y demás métodos estadísticos se realizaron utilizando el software Expert Design v.7 (Stat-Ease, Minneápolis, USA). Para los ensayos de significación de comparación de medias se utilizó el test de Tukey, considerando como significativos cuando  $P < 0.05$  utilizando los softwares SYSTAT v.12 (SYSTAT Inc., Illinois, USA).

El proceso de optimización se realizó mediante el uso del software Expert Design v.7 (Stat-Ease, Minneápolis, USA).

#### **4.2.2 Influencia del tiempo de cocción y la composición sobre las características reológicas de pastas libres de gluten**

La pasta se cocina tradicionalmente en un exceso de agua (relación pasta: agua 1:10) a temperatura de ebullición durante diferentes períodos de tiempo dependiendo de la textura deseada del producto final. Para estudiar el efecto conjunto del tiempo y de la composición sobre las características reológicas de pastas LG se trabajó con discos (40 mm de diámetros 2mm espesor) que se sometieron a diferentes tiempos de cocción: 0, 5, 10 y 15 min, evaluándose la dependencia de los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) de la pasta cocida con la frecuencia tal como fue explicado en la Sección 3.2.6.2. También en este ensayo, se determinó el espectro de tiempos de relajación correspondiente a cada formulación y tiempo de cocción, a partir de los datos reológicos obtenidos.

#### **4.2.3 Influencia de la composición en el proceso de absorción de agua durante la cocción de pastas aptas para celíacos.**

Se prepararon las siete formulaciones de pasta LG según la Tabla 4.1 Se adoptó una geometría de fideo tipo cintas de 40 mm de largo, 6 mm de ancho y 2 mm de espesor.

Todas las muestras fueron pesadas en una balanza analítica (Mettler Toledo, Suiza), y colocadas individualmente en tubos de ensayo, que contenían aproximadamente 9 ml de agua destilada, los que se sumergieron en agua a ebullición en un recipiente de acero. En la Figura 4.5 se observa una fotografía del arreglo experimental.



Figura 4.5 .Arreglo experimental para determinar la cantidad de agua absorbida en función del tiempo de cocción.

Posteriormente, a intervalos de un minuto, las cintas se retiraron de los tubos y se pesaron rápidamente. En el transcurso del ensayo se fue agregando agua caliente al recipiente, para mantener constante el volumen de agua calefactora. La temperatura de la misma fue medida con una termocupla conectada a un tester UNI-T UT 30 D (Hong Kong, China). Este ensayo se realizó por duplicado.

El peso del agua absorbida para cada tiempo se obtuvo por diferencia con el peso de la muestra sin cocción según la metodología propuesta por Cafieri y col. (2008). Los datos obtenidos de agua absorbida en función del tiempo de cocción fueron modelados según un modelo potencial (Cunningham y col., 2007) como:

$$A_R = K \cdot t^n \quad 4.5$$

$A_R$  está definido como el aumento de peso relativo ( $=A_a/100$ ) (g/ g de fideo inicial)

t es el tiempo (min.)

K y n constantes de modelo

Para el análisis de la curvas se aplicó el *test para curvas coincidentes* el cual propone la hipótesis nula ( $H_0$ ) que todas los coeficientes de las curvas son iguales, siendo válida si el F crítico no es significativo ( $P>0.05$ ) y en ese caso se considera adecuada una única regresión con parámetro (K, n). Los datos obtenidos fueron analizados utilizando el software Microsoft Office Excel 2003 (Green y Margerison, 1978)

#### **4.2.4 Cambios en la microestructura durante la cocción del producto**

Se observó por microscopía electrónica de barrido en modo ambiental la estructura interna de pasta cocida a diferentes tiempos 0, 5, 10 y 15 min. utilizando un microscopio ambiental electrónico de barrido (FEI Quanta 200 , Hillsboro, Oregon, USA, Facultad de Ingeniería de la UNLP).

Este ensayo se realizó sólo en la formulación D (36.13 % de agua y 4.65% de proteína) utilizando el siguiente protocolo: una vez cocidas las muestras, se cortaron piezas pequeñas desgarrándolas para que se observara su estructura interna, colocándolas sobre el porta muestra de aluminio, para su estudio a temperatura ambiente.



Figura 4.6. Microscopio ambiental electrónico de barrido (FEI Quanta, Oregon EEUU)

### **4.3 Resultados y Discusión**

#### **4.3.1 Vinculación entre la formulación y los parámetros de calidad de pasta cocida apta para celíacos**

El punto de cocción ideal para las pastas de trigo depende del tipo de pastas y de las condiciones del proceso de cocción (altura sobre el nivel del mar, volumen de agua respecto a la cantidad de pasta, cantidad de sal, flujo calórico) por la cual es prácticamente imposible dar un tiempo de cocción único. Como referencia, anteriores estudios demostraron que el tiempo de cocción de fideos de semolina (entre 10-15 min) está en función del diámetro de las muestras (Matsuo y col. 1993). Si las pastas están demasiado cocidas, pierden consistencia, se vuelven pegajosas, su sabor no se fusiona tan fácilmente con las salsas que las complementan y la digestión resulta más lenta.

El tiempo óptimo de cocción en este trabajo fue de 10 minutos para todas las formulaciones de fideos LG. Los valores obtenidos en este estudio se encuentran en el rango de los reportados por Yalcin y Basman (2008a) en fideos libres de gluten de almidón de arroz con diferentes contenidos de almidón de arroz gelatinizado.

El comportamiento de la pasta durante la cocción, es un paso crítico para la percepción de la buena calidad. Varias reacciones se inician durante la cocción de la pasta como resultado del efecto del calor y absorción de agua (por ejemplo, hidratación de la

proteína, gelatinización del almidón, aumento del peso y volumen de pasta) (Dziki y Laskowski, 2005). Según los autores Feillet y Dexter (1996) una pasta de buena calidad, no se deforma ni se deshace durante la cocción, deja el agua de cocción limpia e incolora, sin perder en ella parte de sus nutrientes y triplica su volumen. Una vez cocida presenta un color amarillento con olor y sabor agradable, absorbiendo con facilidad jugos y salsas.

En el presente trabajo la calidad de la pasta se analizó mediante los parámetros: absorción de agua, aumento de volumen, pérdida por cocción, materia orgánica total (TOM), color y textura (fuerza de corte y medidas de textura como la dureza, cohesividad, elasticidad, resiliencia y masticabilidad). En la Tabla 4.2 se muestran los valores promedios de los parámetros de volumen y absorción de agua de la pasta LG y las correspondientes desviaciones estándar, correspondientes a las formulaciones analizadas. El análisis de varianza, mostró que los contenidos de proteína y agua de las muestras de fideos LG influyeron significativamente ( $P < 0,05$ ) en los resultados.

Tabla 4.2. Propiedades de cocción de las distintas formulaciones de fideos libres de gluten\*

Formulación	Proteína	Agua	Agua absorbida (%)	Aumento de Volumen (%)
A	2.70	37.50	64.39±15.50 <sup>ab</sup>	32.49±7.13 <sup>a</sup>
B	2.70	36.13	58.47±1.71 <sup>ab</sup>	51.05±10.20 <sup>ac</sup>
C	2.70	34.80	51.10±8.66 <sup>a</sup>	42.08±2.29 <sup>a</sup>
D	4.65	36.13	68.47±6.09 <sup>b</sup>	35.18±13.0 <sup>a</sup>
E	6.60	36.13	67.13±3.42 <sup>ab</sup>	66.70±9.01 <sup>bc</sup>
F	6.60	34.80	70.19±0.41 <sup>b</sup>	50.72±3.49 <sup>ab</sup>
G	6.60	37.50	110.10±8.48 <sup>c</sup>	70.37±17.10 <sup>b</sup>

\*Valores de las medias en la misma columna seguidos con la misma letra no son significativamente diferentes ( $P > 0,05$ )

El aumento de peso de la pasta cocida indica una absorción de agua, que corresponde a un evento macroscópico donde se ve implicado una modificación molecular compleja de almidón y proteínas (Del Nobile y Massera, 2000). La absorción de agua/aumento de peso muestra cómo responde el producto a la cocción (Sozer y col., 2007). En la Tabla



4.2 se muestran los valores obtenidos, los que son similares a los informados por Poongodi y col. (2012) trabajando con harina de trigo, mandioca y soja. El agua absorbida (aumento de peso) durante la cocción mostró un incremento a mayor contenido de proteínas, aumentando el rendimiento del producto. Estos resultados concuerdan con lo expresado por los autores Nouviaire y col. (2008) y Alamprese y col., (2007) quienes atribuyeron el aumento de peso y volumen de la pasta cocida principalmente a la hidratación de la proteína. A su vez durante la cocción, la red de proteínas se ve afectada por el aumento de volumen del almidón. También en otros trabajos, como el de Haber y col. (1978), se ha informado que la adición de materiales de alto contenido de proteínas de soja o de semilla de algodón aumentó el peso de los fideos durante la cocción. En este trabajo de Tesis, dada la gran dispersión de las medidas de volumen, no se pudo encontrar una correlación entre la composición de la masa y el aumento de volumen que sufre durante la cocción.

El factor de color es muy importante para la pasta fresca al huevo, donde el color del producto está fuertemente asociado con el contenido de huevo, ya que causa una diferencia de color entre los productos que es fácilmente perceptible por el consumidor en el momento de la compra. El color de los fideos de trigo también depende de los pigmentos amarillos de la harina utilizada para la elaboración de los mismos. Estos pigmentos son principalmente xantofilas y carotenos (Majzoubi y col. 2011, Zweifel, 2001). En nuestro caso, los valores de los parámetros de color ( $L^*$  y  $b^*$ ) en muestras de fideos LG tanto crudos como cocidos variaron con la composición de los mismos. El parámetro  $a^*$  presentó valores muy pequeños respecto a su dispersión, por lo que no se encontró un efecto significativo con el contenido de agua o proteínas, obteniéndose un valor medio de  $1.10 \pm 0.84$ .

Todas las formulaciones se caracterizaron por una alta luminosidad ( $L^* > 70$ ) como lo demuestra la Figura 4.7, dando una idea de pastas claras. El parámetro  $L^*$ , presentó cambios notables para las diferentes formulaciones tanto en los fideos frescos como en los cocidos. Para los fideos crudos no existieron diferencias significativas ( $P > 0.05$ ) cuando las muestras tenían el mismo contenido de proteínas y niveles menores e intermedios de agua; por otro lado, existió una marcada diferencia ( $P < 0.05$ ) entre las muestras que contenían el nivel más alto de agua y distintos contenidos de proteínas. Los productos menos luminosos ( $L^*: 80.58$ ) contenían el mayor contenido de proteína (6.6 %) y de agua (37.5 %) y los de mayor valor de luminosidad (91.06) correspondieron a la formulación con mayor contenido de agua (37.5 %) y menor contenido de proteína (2.7 %).

También existieron diferencias significativas ( $P < 0.05$ ) entre las pastas cocidas, siendo el valor más alto de luminosidad el correspondiente al mayor nivel de proteína (6.6%) y menor contenido de agua (34.5 %). En cuanto al análisis de la comparación de este parámetro para fideos frescos y cocidos, el valor de  $L^*$  disminuyó significativamente el rango de valores de 80-91 para los fideos frescos a 74-81 en la pasta cocida.

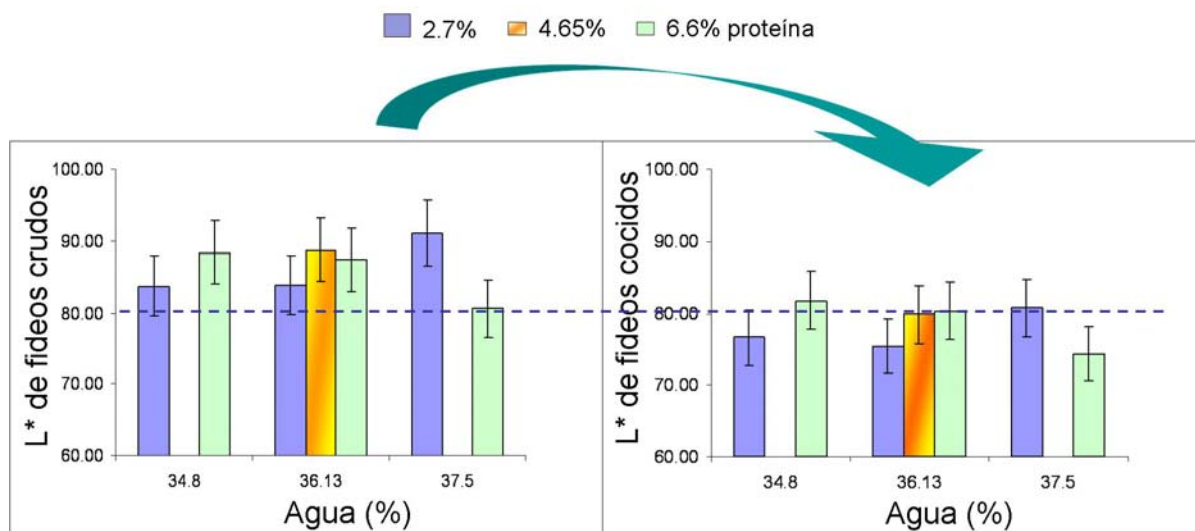


Figura 4.7. Valores del parámetros  $L^*$  de color de los fideos crudos y cocidos.

Autores como Khouryieh y col. (2006) reportaron para fideos de huevos frescos y parcialmente reemplazados con sustitutos de huevo valores entre 64-67 antes de la cocción y luego de cocidos entre 72-74, mientras que Yalcin y Basman (2008) encontraron valores de  $L^*$  entre 88.3-89.5 para fideos libres de gluten formulados con almidón gelatinizado para los fideos cocidos.

Los valores para el índice cromático  $b^*$  (yellowness) fueron inferiores a 30, como puede observarse en la Figura 4.8. Este índice describe cuán amarillo es el producto, existiendo un ligero aumento de este parámetro a bajo contenido de agua, cuando se incrementó el contenido de proteína de huevo en las muestras de fideos frescos. En las muestras cocidas, la modificación en la concentración de proteínas y agua también afectó los valores de  $b^*$ . A su vez, los fideos crudos mostraron valores significativamente mayores (entre 24 y 29) que los cocidos (21 a 25) ( $P < 0.05$ ), particularmente, se observó una notable disminución del valor cuando el contenido de proteínas era alto, independientemente del contenido de agua.

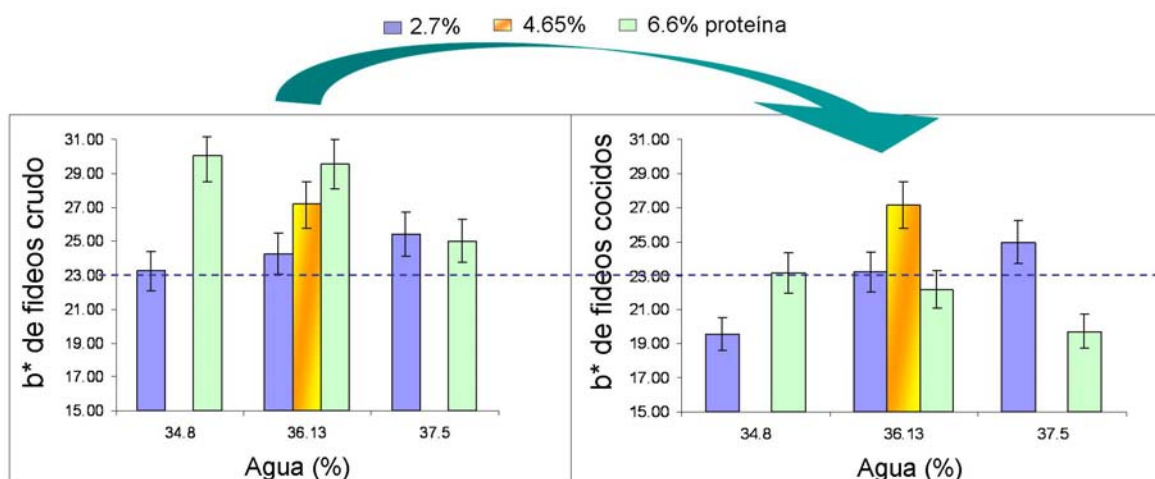


Figura 4.8. Valores del parámetro b\* de los fideos crudos y cocidos

#### 4.3.1.1 Estudio del efecto del contenido de agua y proteínas mediante MSR

Los coeficientes de los modelos propuestos en términos de la Ecuación 4.6 fueron calculados a partir de los valores agua, y proteínas adicionadas en las formulaciones

$$Y = \beta_0 + \beta'_p C_p + \beta'_{\text{agua}} C_{\text{agua}} + \beta''' C_p C_{\text{agua}} + \beta''_p C_p^2 + \beta''_{\text{agua}} C_{\text{agua}}^2 \quad 4.6$$

Siendo Y es la variable de respuesta,  $\beta_0$  es el término independiente,  $\beta_p$ , y  $\beta_{\text{agua}}$  son los coeficientes del producto lineal, interacción y cuadráticos, respectivamente.

$C_{\text{agua}}$  y  $C_p$  corresponden a las concentraciones agua, y proteínas, respectivamente, expresadas como g/100g de masa.

En la Tabla 4.3, sólo se muestran los coeficientes de regresión obtenidos para los modelos de predicción para la materia orgánica total (TOM) y pérdida por cocción, Figuras 4.9 y 4.10, respectivamente, ya que no se pudo modelar satisfactoriamente ni el volumen ni el aumento de peso. El signo y la magnitud de los coeficientes indican el efecto de las variables sobre las respuestas.

Tabla 4.3. Coeficientes de regresión para los modelos de predicción de cada variable de respuesta, la significación estadística del modelo, y falta de ajuste.

	TOM (%)	Pérdida por cocción (%)
Constante	+0.49	+10.08
Proteína	-0.035	-
Agua	+0.069	-
Agua* Proteína	+0.051	-1.21
Agua <sup>2</sup>	+0.024	
Proteína <sup>2</sup>	-0.18	
Agua* Agua	-	-
Proteína*Proteína	-	-
(Agua <sup>2</sup> )* Proteína	-	-2.55
<i>Modelo (p)</i>	<i>&lt; 0.0001</i>	<i>&lt; 0.0001</i>
<i>Falta de ajuste</i>	<i>0.7437</i>	<i>0.1735</i>
<i>Adeq Precision</i>	<i>7.979</i>	<i>17.577</i>

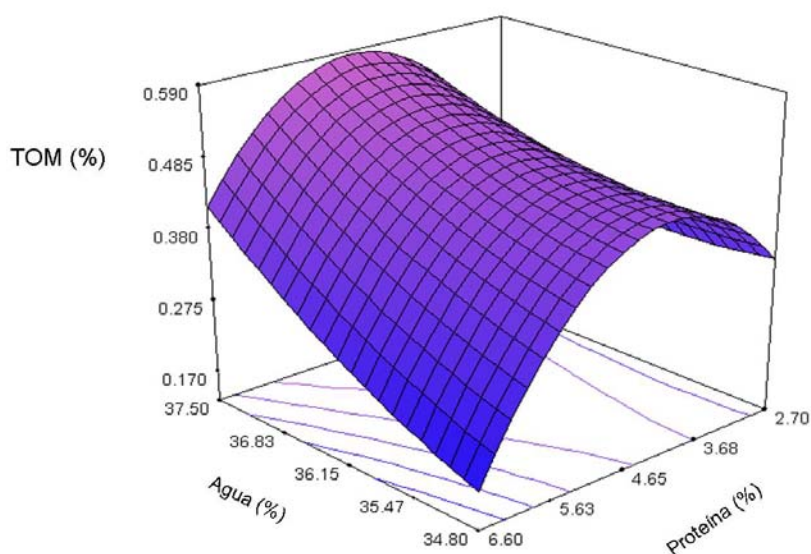


Figura 4.9. Efectos del contenido de proteína y agua (g/ 100 g de masa) en la materia orgánica total (TOM).

La materia orgánica total es un parámetro relacionado con las pérdidas de sólidos de los fideos; este índice está relacionado con la predicción de la pegajosidad de la pasta cocida, se mide la cantidad de materia orgánica liberada de la pasta cocida durante el enjuague exhaustivo. Los valores de la materia orgánica total perdida (TOM) de los fideos LG, estuvieron entre 0.183 % y el 0.493 %. Según lo expresado por D'Egidio y col. (1982) los fideos estarían dentro del rango de muy buena calidad (TOM <1,4%). La superficie de respuesta correspondiente a materia orgánica total (Figura 4.9), muestra que disminuye

cuanto menor es la cantidad de agua y mayor es el contenido de proteínas, lo que se ve reflejado en los coeficientes individuales positivos y negativos de ambas variables respectivamente; el coeficiente de interacción es positivo y demuestra que la dependencia de la materia orgánica total perdida con el contenido de humedad se acentúa cuanto mayor es el contenido de proteínas en la formulación; el coeficiente cuadrático de la variable proteína es negativo, mostrando la parábola hacia abajo. Se podría inferir que la mayor cantidad de proteína en la formulación, conduce a una reducción de materia orgánica libre en la superficie de la muestra pasible de ser arrastrada por el agua de lavado, debido a la generación de una red más compacta que no permite la liberación de la materia orgánica durante la cocción. Alamprese y col. (2005), que trabajaron con pasta fresca con huevo concluyeron que el tratamiento térmico aplicado a la pasta provocó la desnaturalización de las proteínas, reforzando la estructura de misma, y por consiguiente produciendo una reducción en la pérdida de materia durante la cocción. Los valores más altos de este parámetro, se obtuvieron para las formulaciones de bajo nivel de proteínas, resultado concordante con los obtenidos en la determinación de pérdida por cocción.

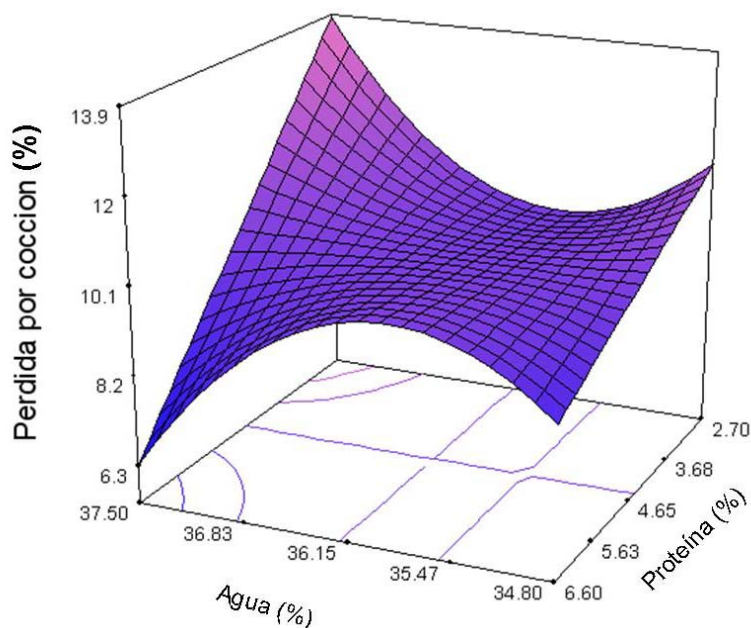


Figura 4.10. Efectos del contenido de proteína y agua (g/100 g de masa) en la variable dependiente pérdida por cocción

La pérdida por cocción es un valor relacionado con la lixiviación de los sólidos durante la cocción (D'Egidio y col., 1982; Dexter y col., 1983), que se usa comúnmente como un indicador de la calidad de los fideos cocidos, considerándolo como un índice de la

resistencia a la desintegración durante la cocción de la pasta (Matsuo y col. 1993). Bajas cantidades de residuos indican alta calidad de cocción de la pasta (Del Nobile y col., 2005). Se ha demostrado que durante la cocción de pasta en agua, algunos componentes solubles que incluyen amilosa, polisacáridos (no almidón) y proteína pueden salir de la misma y pasar al agua de cocción (Matsuo y col., 1993).

En el gráfico de superficie de respuesta para este valor (Figura 4.10) se puede observar que la pérdida de cocción de los fideos LG está significativamente influenciada por el contenido de agua y de proteína. Como se muestra, a bajos contenido de proteínas y alto contenido de agua, se presentó la mayor pérdida de sólidos y mientras que menor contenido de agua y mayor contenido de proteínas disminuyeron las pérdidas por cocción. Esta relación se podría atribuir a que cuando existe una mayor cantidad de almidón y una red proteica no muy bien estructurada, se dificulta el hinchamiento excesivo de los gránulos de almidón y se facilita la consiguiente dispersión de sustancia orgánica en el agua de cocción (Alamprese y col., 2007), o, por el contrario, al aumentar el contenido de proteínas en la formulación se forma una red más cerrada en la masa que no permite la salida de los sólidos al agua de cocción. Sozer y col. (2007) reportaron que fideos enriquecidos con salvado tuvieron un aumento en la pérdida por cocción, el cual se atribuyó al debilitamiento de la red de proteína por la presencia de salvado. En este trabajo de Tesis la pérdidas por cocción presentaron valores en un rango de 6.2 a 14.5% y se encuentran en el rango de pérdidas por cocción reportado por Charles y col. (2007) para fideos secos de trigo y los reportados por Yalcin y Basman (2008) para fideos de arroz con 25% de gelatinización y agregado de gomas (garrofin y xántica). Teniendo en cuenta lo expresado por Dick y Youngs (1988), que consideran como una buena pasta seca, las que tienen pérdidas por cocción entre 7% a 8%, y por Hosene y (1999) quien expresa que dichas pérdidas deberían ser inferiores a 12%, se podría concluir que algunas de las formulaciones diseñadas estarían dentro del rango de aceptabilidad.

#### 4.3.1.2 Análisis de la textura de pasta LG cocida

La textura de la pasta cocida se considera como la característica más crítica en la evaluación de la calidad de los fideos y la aceptación del producto por el consumidor (Dexter y col., 1985; Bhattacharya y col., 1999). A los fideos sometidos a cocción durante el tiempo óptimo, se les realizaron los ensayos de corte y de doble compresión a fin de obtener los parámetros de textura que incluyen: firmeza, elasticidad, adhesividad, masticabilidad, dureza, cohesividad, y resiliencia.

El efecto de la formulación en las propiedades mecánicas de las diferentes pasta libres de gluten ensayadas, se muestra en la Figura 4.11, donde se presentan curvas experimentales Fuerza versus Distancia. Se observó un aumento de la fuerza durante la compresión de la muestra hasta alcanzar un máximo y luego una caída abrupta. La fuerza máxima, a la que se denominó fuerza de corte (N) corresponde a la fuerza requerida para cortar la masa, directamente relacionada con la firmeza del producto. En esta Figura también se muestra la curva de la muestra control (pasta de huevo con harina de trigo). Como puede observarse, la fuerza necesaria para cortar la muestra control fue mucho más alta que las fuerzas correspondientes a fideos LG lo que es característico en este tipo de productos. El valor de la fuerza de corte para la muestra control fue de 29.07 N.

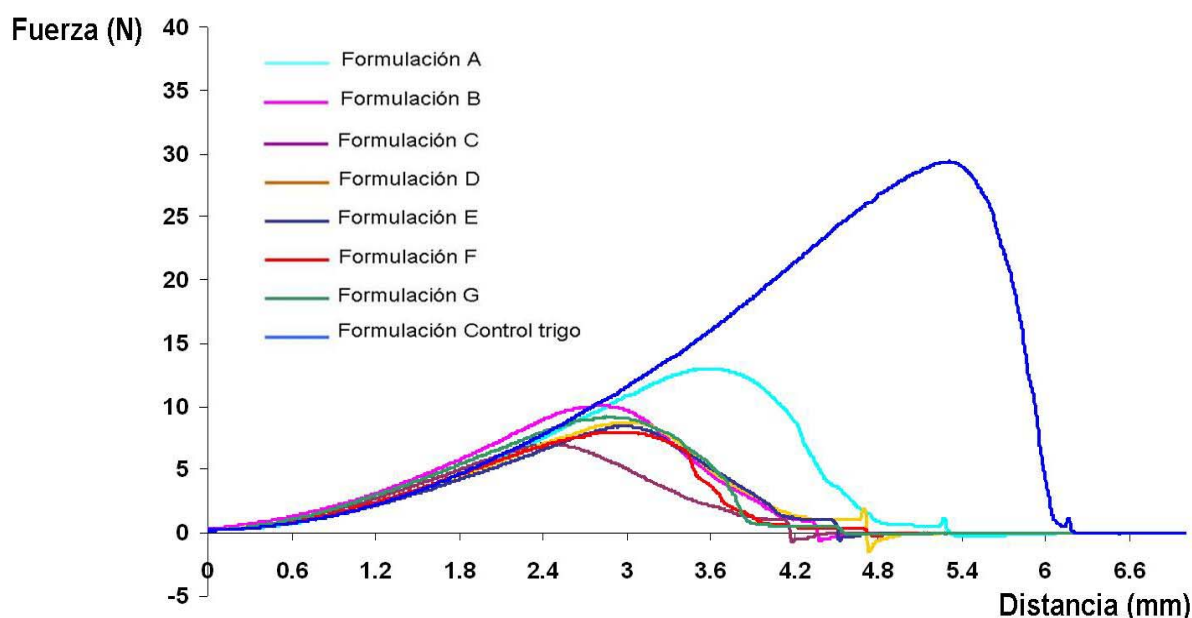


Figura 4.11. El gráfico de las curvas del ensayo de corte para las formulaciones cocidas y la muestra control.

Como se explicó en la Sección 4.2.1.10 se modeló la fuerza de corte en función del contenido de proteínas y humedad de los fideos LG frescos. En la Tabla 4.4, se muestran los coeficientes correspondientes a la regresión. El signo y la magnitud de los coeficientes indican el efecto de las variables sobre las respuestas.



Tabla 4.4. Coeficientes de regresión para los modelos de predicción para Fuerza de corte, la significación estadística del modelo, y falta de ajuste.

	Fuerza de corte (N)
Constante	+9.17
Proteína	-1.05
Agua	-1.26
Agua* Proteína	+1.73
Agua <sup>2</sup>	+0.52
Proteína <sup>2</sup>	-
Agua* Agua	-
Proteína*Proteína	-
(Agua <sup>2</sup> )* Proteína	+0.75
<i>Modelo (p)</i>	<0.0001
<i>Falta de ajuste</i>	0.4416
<i>Adeq Precision</i>	38.895

En la Figura 4.12 se observa la superficie de respuesta de la fuerza de corte obtenida a partir del modelo propuesto. Cuando el porcentaje de proteínas era bajo, la fuerza de corte aumentaba notablemente a bajo contenido de agua, mientras que si se incrementaba el contenido de agua y de proteínas, la influencia del porcentaje de agua era menor. El coeficiente cuadrático positivo, explica el mínimo en la fuerza de corte a niveles intermedios de agua.

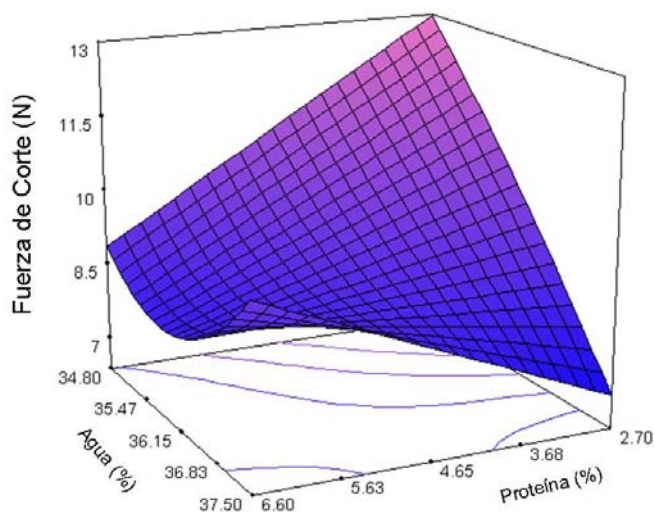


Figura 4.12. Efectos del contenido de proteína y agua (g/ 100 g de masa) en la variable dependiente fuerza de corte



Existe una influencia notable del contenido de proteínas y agua sobre la fuerza de corte. Según el análisis del modelo, para un bajo contenido de proteínas, el agua influye marcadamente, ya que el aumento del contenido de agua produce una notable disminución en la fuerza de corte. Mientras que para un alto contenido de proteínas, no se ve una influencia importante del agua. En investigaciones llevadas a cabo por Malcolmson y col., (1993) sobre parámetros de calidad de espagueti se evidenció que la firmeza se ve afectada principalmente por el nivel de proteína, coincidiendo con los autores Walsh y Gilles (1971) y Alamprese y col. (2005), los cuales expresaron que al exponer la pasta de huevo elaborada con harina de trigo a un tratamiento hidrotérmico (cocción) se forma una red de proteínas compacta que mejora la incorporación de los gránulos de almidón en la superficie y da lugar a una estructura más firme. Sin embargo en el caso de nuestras pastas se observó la mayor fuerza de corte cuando existe menor cantidad de proteínas y de humedad en la formulación de la masa. Este comportamiento podría ser atribuido a que, en esas condiciones, en la composición hay una mayor cantidad de almidón presente, que aumenta la firmeza del producto. Este mismo efecto se ha informado en pastas de semolina, donde la firmeza de los fideos cocidos está asociada a la presencia de almidón gelatinizado (Dexter y Matsuo, 1979), y en investigaciones llevadas a cabo por Sozer y col. (2007) en espaguetis enriquecidos con almidón resistente, donde la firmeza aumentaba con el incremento del contenido de almidón resistente en la formulación.

El ensayo con dos ciclos de compresión propone simular la acción de la mandíbula mediante dos ciclos de doble compresión; mediante el análisis de las curvas de fuerza versus tiempo, se obtuvieron los parámetros dureza, cohesividad, elasticidad, adhesividad, masticabilidad y resiliencia. Las curvas para las muestras cocidas se muestran en la Figura 4.13, en la que se observan las diferencias entre las distintas formulaciones ensayadas y la muestra control (pasta formulada con harina de trigo).

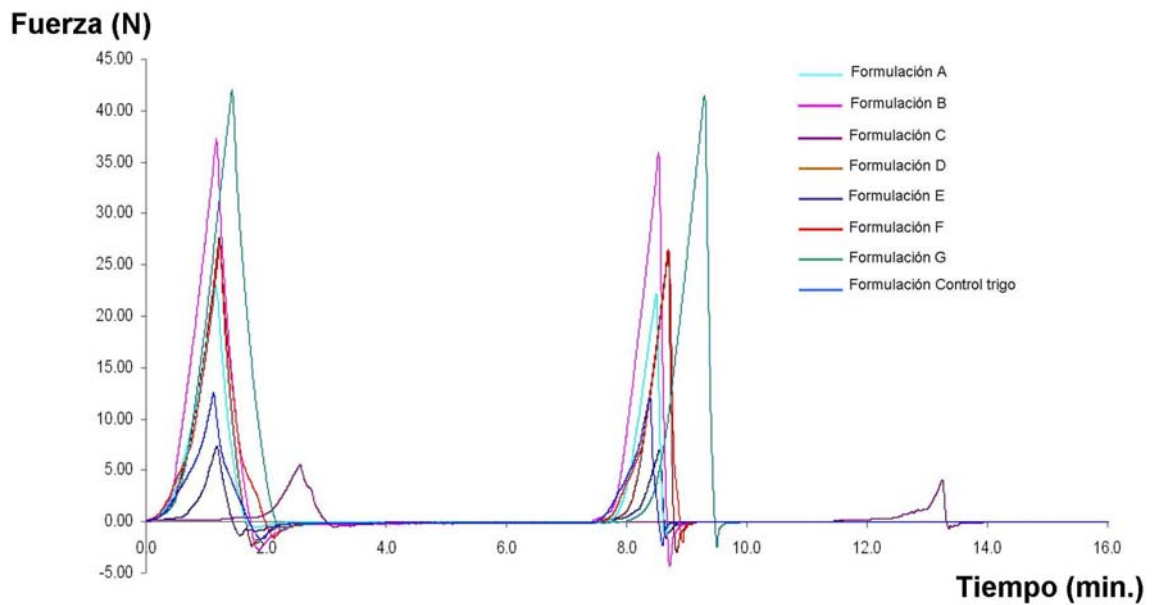


Figura 4.13. Curva del Ensayo con dos ciclos de compresión de las diferentes formulaciones desarrolladas

Se modelaron, dureza, adhesividad, elasticidad y resiliencia de los fideos cocidos, en función del contenido de proteínas y humedad de las pastas frescas; pero no fue posible ajustar un modelo matemático sencillo a los valores de cohesividad y masticabilidad obtenidos. En la Tabla 4.5, se observan los coeficientes correspondientes a cada modelo y en las Figura 4.14 a, b, c y d las superficies de respuesta.

Tabla 4.5. Coeficientes de regresión para los modelos de predicción para dureza, elasticidad, adhesividad y resiliencia, la significación estadística del modelo, y falta de ajuste

	Dureza (N)	Elasticidad	Adhesividad (N)	Resiliencia
Constante	+13.91	+0.92	+1.11	+0.63
Proteína	-3.43	-0.038	-0.26	+0.047
Agua	+8.23	-	+0.16	-0.023
Agua* Proteína	-	-	-0.36	-0.028
Agua <sup>2</sup>	-13.53	-0.046	-	-0.055
Proteína <sup>2</sup>	+14.84	-	-	-0.037
Agua* Agua	-	-	-	-
Proteína*Proteína	-	-	-	-
(Agua <sup>2</sup> )* Proteína	-	-	-	-
<i>Modelo (p)</i>	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
<i>Falta de ajuste</i>	0.0926	0.0668	0.0849	0.3300
<i>Adeq Precision</i>	17.993	9.724	10.569	9.111

La dureza presentó una superficie tipo una “silla de montar” (Figura 4.14a). Se puede observar en dicha Figura, que la máxima dureza correspondió a un nivel intermedio de agua, tanto para niveles altos y bajos de proteínas, mientras que la dureza presentó valores mínimos en los niveles altos y bajo de agua para un contenido intermedio de proteínas. Algunos autores consideran que la presencia de amilosa es un factor que afecta la dureza de los fideos (Morrison y Azudin 1987, Toyokawa y col., 1989). Se puede observar que con menor contenido de agua en la formulación las muestras presentaron menor dureza; esto puede atribuirse a que el agua disponible no fue suficiente para permitir la gelatinización total del almidón, formando una masa desgranable. Todas las muestras LG estuvieron por debajo del valor de la muestra control ( $41.8 \pm 1.6$  N).

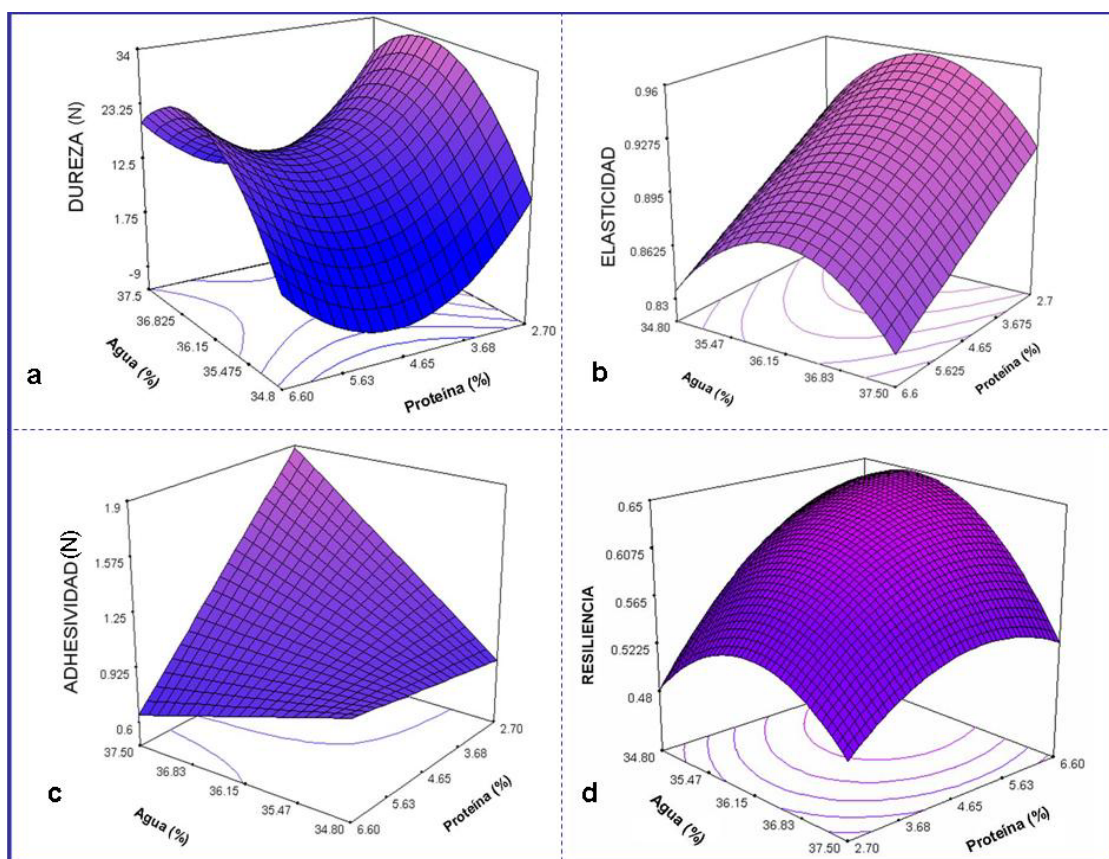


Figura 4.14. Efectos del contenido de proteína y agua (g/ 100 g de masa) en las variables dependientes a) dureza, b) elasticidad, c) adhesividad y d) resiliencia

Referido al parámetro elasticidad (springiness) el modelo encontrado presenta dos coeficientes negativos uno lineal para la variable proteína y un coeficiente cuadrático para la variable agua. La Figura 4.14b muestra que a mayor contenido proteico el producto era menos elástico, independientemente del contenido de agua. Por otro lado, se observa la dependencia cuadrática con el contenido de agua; en los niveles medios, el producto era

más elástico que en los valores extremos. Cabe recordar que las pastas que contenían menor contenido de proteínas tenían más cantidad de almidón, lo que pudo influir en la elasticidad de las mismas.

La superficie de respuesta que ajusta el modelo propuesto para el parámetro de adhesividad (Figura 4.14c) muestra que existió un aumento de la adhesividad en las formulaciones con menor contenido proteico, representado por el coeficiente lineal negativo de la variable proteína, y un mayor contenido de agua. La modificación del contenido de agua en la formulación, produjo un cambio marcado de adhesividad en la masa; a nivel alto de agua el nivel menor de proteínas produjo un aumento de este parámetro, mientras que un alto contenido de proteínas la disminuyó, representado con el coeficiente de interacción del modelo. Teniendo en cuenta que la adhesividad está relacionada con la cantidad de almidón y del almidón gelatinizado en el producto (Sozer y col, 2006), se podría atribuir el aumento de la misma a la mayor cantidad de almidón en las muestras y a que la matriz proteica era más débil, lo que permitiría que, durante la gelatinización del gránulo de almidón, una mayor cantidad de material escapara al agua de cocción o a la superficie del producto (Dexter y col., 1985).

El parámetro de resiliencia está relacionado con la capacidad de recuperación de las muestras hacia su forma original, y según Voisey y col. (1978) la resiliencia de los fideos cocidos depende fuertemente del contenido de proteína. Este parámetro se ajustó a un modelo cuadrático, y la superficie de respuesta correspondiente se representa en la Figura 4.14d. Se puede observar que a medida que la proteína disminuyó, las muestras presentaron menos recuperación. Debido al coeficiente de interacción significativo se podría concluir que a nivel alto de proteína, las muestras con bajo contenido de agua tuvieron una mayor recuperación, mientras que a niveles más altos de agua y cuando el contenido de proteínas era bajo, presentaron el mismo comportamiento pero la recuperación fue menor. Los coeficientes cuadráticos para ambas variables son negativos, es por esto que la superficie presenta parábolas inversas, presentando un máximo para alto contenido de proteínas y valores intermedios de agua.

La textura de los tallarines frescos cocidos proviene principalmente de la matriz proteína-almidón estable y flexible (Hung-Chia y col., 2010). Es probable que tanto el estado del almidón y la estructura de la superficie contribuyeron al desarrollo de la textura elástica y, en particular, a la pegajosidad de la pasta.

Como se expresó no fue posible modelar matemáticamente los parámetros de cohesividad y masticabilidad; sus valores medios se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Resultados del ensayo de dos ciclos de compresión para las variables de cohesividad y masticabilidad de las formulaciones de fideos libre de gluten\*.

	Proteína (%)	Agua (%)	Cohesividad	Masticabilidad
A	2.70	34.80	0.67±0.03 <sup>ab</sup>	8.9±4.7 <sup>b</sup>
B	2.70	36.13	0.65±0.01 <sup>bc</sup>	20.6±2.5 <sup>a</sup>
C	2.70	37.50	0.66±0.66 <sup>ab</sup>	18.5±4.4 <sup>a</sup>
D	4.65	36.13	0.67±0.67 <sup>ab</sup>	8.2±8.2 <sup>b</sup>
E	6.60	34.80	0.57±0.07 <sup>c</sup>	39.9±8.0
F	6.60	36.13	0.71±0.09 <sup>a</sup>	20.8±6.4 <sup>a</sup>
G	6.60	37.50	0.64±0.02 <sup>bc</sup>	7.9±3.3 <sup>b</sup>
Fideo Control-trigo			0.67±0.01 <sup>abc</sup>	26.8±1.0 <sup>a</sup>

\*Valores de medias seguidos por la misma letra en la misma columna no son significativamente diferentes ( $P > 0,05$ );

La cohesión de los fideos depende principalmente de la competencia entre las moléculas de almidón y de proteína para formar una red continua (Sozer, 2006); Rivas y col. (2000) proponen que la red de proteína formada limita la difusión de agua a los gránulos de almidón lo que afecta la cohesión de la masa. La cohesividad, puede ser un parámetro indicador de cómo se mantiene unida la matriz durante la cocción, en este trabajo ninguna formulación difirió significativamente de la formulación control elaborada con harina de trigo ( $P > 0.05$ ).

La masticabilidad está relacionada con la fuerza elástica de la matriz proteica de los fideos; el mayor valor correspondió para la formulación que posee mayor cantidad de proteínas y el valor mas bajo de agua (E). Sin embargo existió una marcada diferencia al variar el contenido de proteínas y agua; si el contenido de proteína era alto al nivel más bajo de agua, aumentó el parámetro mientras que cuando el nivel de agua era mayor, disminuyó su valor. Para bajos contenidos de proteína, el valor de masticabilidad fue menor cuando el contenido de agua era bajo.

Los valores de elasticidad (0.95), adhesividad (-0.84 N), resiliencia (0.68) y cohesividad (0.67) de la muestra control no fueron significativamente distintos de los valores obtenidos por la muestras LG ( $P > 0.05$ ); no así el parámetro masticabilidad (26.8 N), que fue significativamente ( $P < 0.05$ ) diferente de las formulaciones A, D, E y G. Esto puede deberse a que es un parámetro indirecto obtenido a partir del producto de tres parámetros directos entre ellos la dureza, la cual también fue significativamente ( $P < 0.05$ ) distinta de los valores de las muestras LG.

### 4.3.2 Optimización

El objetivo de esta etapa, fue encontrar una formulación que nos permitiera obtener fideos cocidos de alta calidad y óptimas características texturales, utilizando los parámetros estudiados en las secciones anteriores (pérdidas por cocción, materia orgánica total, fuerza de corte, dureza, adhesividad, elasticidad, y resiliencia). Según varios autores los fideos de buena calidad deben tener bajas pérdidas por cocción y materia orgánica total, así como baja adhesividad (Antognelli, 1980; Pomeranz, 1987; D'Egidio y col., 1982; Dexter y col., 1983). También se tuvieron en cuenta los valores obtenidos con la muestra control de harina de trigo para determinar los rangos deseados para dureza, elasticidad, resiliencia y fuerza de corte.

Otro factor importante a considerar es el grado de facilidad para la elaboración de los productos; es decir, no todas las masas se comportaron igual cuando se amasaron y se pasaron por los rodillos de la laminadora, por lo que se agregó un parámetro más, de tipo empírico, con una puntuación entre 0 y 5 (de menor a mayor facilidad de laminado). En la Tabla 4.7 se muestran los valores adjudicados a cada formulación.

Tabla 4.7. Factores de grado de facilidad de elaboración de la pasta.

Fideo	Grado de facilidad
A	1
B	2
C	3
D	4
E	5
F	4
G	2

El proceso de optimización se llevó a cabo como se explicó en la Sección 3.2.8 del Capítulo 3, encontrando una función de conveniencia general a partir de múltiples respuestas, considerando que los modelos propuestos se ajustaban a los valores experimentales adecuadamente y que se pueden utilizar para la predicción de valores de los parámetros dentro de rango experimental. En la Tabla 4.8 se muestran las condiciones impuestas para la optimización de la formulación, el valor de conveniencia obtenido para cada una de las variables consideradas y el valor de conveniencia general.

En las variables de elasticidad y resiliencia el rango impuesto es referido a los valores de la masa control de trigo.

Tabla 4.8. Criterios de optimización para cada respuesta, respuesta predicha, valor de conveniencia para cada una de las variables y el valor de conveniencia general.

Nombre	Objetivo	Respuesta Predicha	Valor de conveniencia	Valor de conveniencia general D
<i>Dureza</i>	Máxima	<b>23.86</b>	<b>0.576</b>	0.570
<i>Elasticidad</i>	en el rango (0.880-0.980)	<b>0.880</b>	<b>1</b>	
<i>Adhesividad</i>	Mínima	<b>0.875</b>	<b>0.637</b>	
<i>Resiliencia</i>	en el rango (0.600-0.750)	<b>0.642</b>	<b>1</b>	
<i>Perdida por cocción</i>	Mínima	<b>10.203</b>	<b>0.498</b>	
<i>Materia orgánica total (TOM)</i>	Mínima	<b>0.992</b>	<b>0.734</b>	
<i>Corte</i>	Máxima	<b>8.080</b>	<b>0.217</b>	
<i>G' (0 min.)</i>	Igual a 88000	<b>82669.8</b>	<b>0.834</b>	
<i>Factor de grado de facilidad</i>	Máxima	<b>4.04</b>	<b>0.760</b>	

La formulación predicha presentó un valor de conveniencia igual a 0.570, el que resulta aceptable teniendo en cuenta el gran número de respuestas que fueron optimizadas simultáneamente. Los valores de agua y proteína sugeridos fueron 35.96% y 6.6%, respectivamente. Se puede concluir, entonces, que la cantidad de proteína influye notablemente en la buena calidad de la masa y el nivel de agua es un valor intermedio al propuesto en el diseño.

### **4.3.3 Validación de los modelos**

Para la validación de la predicción se preparó masa con los contenidos de proteína y agua mostrados en la Sección 4.3.2. A los fideos obtenidos se le realizaron los ensayos de calidad de cocción y textura; los valores medios obtenidos y su correspondiente error estándar de la media se muestran en la Tabla 4.9. No se encontraron diferencias significativas para las variables texturales observadas y predichas, mientras que los valores experimentales para las pérdidas por cocción y materia orgánica total fueron adecuados, e inferiores a los predichos.



Tabla 4.9. Comparación de los valores predichos por el modelo y los valores experimentales

Parámetros	Valores predichos	Valores experimentales
Dureza	23.86 <sup>a</sup>	27.40± 1.41 <sup>a</sup>
Elasticidad	0.88 <sup>a</sup>	0.94 ± 0.04 <sup>a</sup>
Adhesividad	0.88 <sup>a</sup>	1.05 ± 0.59 <sup>a</sup>
Resiliencia	0.64 <sup>a</sup>	0.54 ±0.12 <sup>a</sup>
Pérdidas por cocción	10.20	5.02 ±1.32
Materia orgánica total (TOM)	0.992	0.19 ±0.05
Corte	8.08 <sup>a</sup>	10.52 ± 0.10 <sup>a</sup>

\*Valores de medias seguidos por la misma letra en la misma fila no son significativamente diferentes

( $P > 0,05$ );

#### **4.3.4 Influencia del proceso de cocción y de la composición en la reología de pasta sin gluten**

##### **4.3.4.1 Determinación del rango viscoelástico lineal**

El límite de la región viscoelástica lineal, en la cual las propiedades reológicas son independientes del esfuerzo aplicado, se determinó a través de experimentos de barrido de esfuerzo en un Reómetro de esfuerzo controlado (Haake RS600, Thermo Scientific, Alemania), determinando el máximo esfuerzo dentro de la región viscoelástica lineal. La Figura 4.15. muestra, como ejemplo, un gráfico típico de barrido de esfuerzo para la formulación F (36.13% de agua y 6.6% de proteínas) a diferentes tiempos de cocción. Los geles generalmente muestran una dependencia de sus módulos con el esfuerzo oscilatorio en la que  $G'$  sigue siendo independiente hasta un valor crítico de esfuerzo, y luego disminuye cuando la muestra comienza a fluir (Manoj y col., 1996; Zimeri y Kokini, 2003). Para toda las pastas sin gluten analizadas se observó una tendencia similar, con independencia de la composición de masa. Cuando la pasta se sometió al proceso hidrotérmico, no se observaron diferencias significativas en el valor del esfuerzo crítico para los diferentes tiempos de cocción. Sin embargo, para las masas crudas, el rango viscoelástico lineal fue más estrecho y ambos módulos se mantuvieron constantes hasta 60 Pa, aproximadamente.



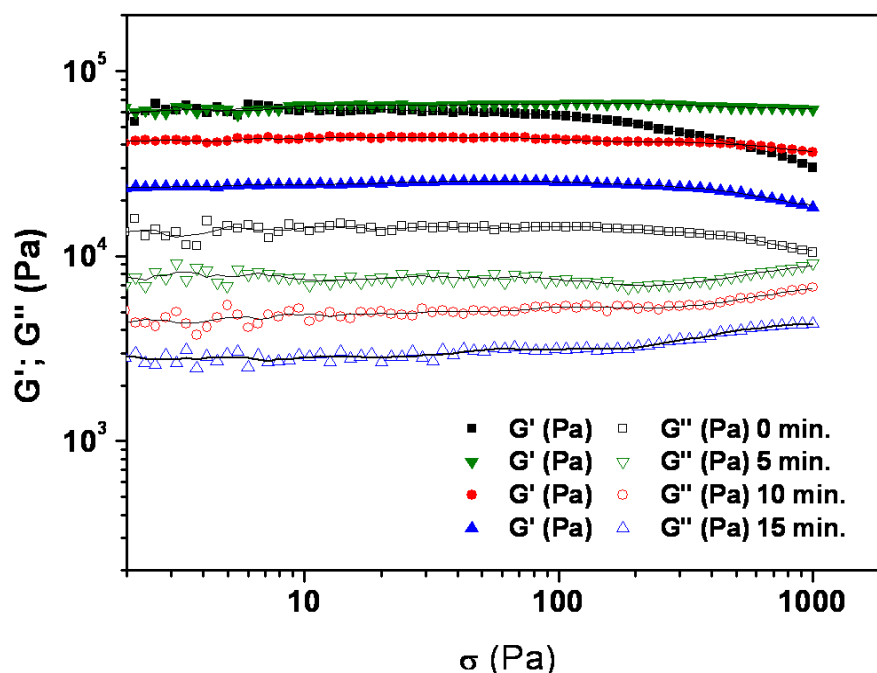


Figura 4.15. Barridos de esfuerzo para la formulación F (36.13% de agua y 6.6 % de proteínas) a diferentes tiempos de cocción para obtener el rango viscoelástico lineal.

#### 4.3.4.2 Ensayos de barrido de frecuencia correspondiente a especímenes con diferentes tiempos de cocción

Los espectros mecánicos mostraron una marcada diferencia entre la pasta cruda y las muestras cocidas para todas las formulaciones. Todas las muestras analizadas mostraron un comportamiento tipo gel con un módulo de almacenamiento ( $G'$ ) siempre por encima del módulo de pérdida ( $G''$ ) y una baja dependencia con la frecuencia de oscilación en todos los tiempos de cocción propuestos. La Figura 4.16 muestra, a modo de ejemplo, los espectros mecánicos para una formulación de pasta libre de gluten que contenía 36.13% de agua y 6.6% de proteínas a diferentes tiempos de cocción (0, 5, 10 y 15 min.). En todos los casos, las masas se comportaron como materiales viscoelásticos en la región gomosa o de plateau, donde dominaron las características elásticas. En las pastas que fueron sometidas a distintos tiempos de cocción (5, 10 y 15 min.) se puede observar que a medida que éste se incrementó se produjo una notable disminución de ambos módulos ( $G'$ ;  $G''$ ) lo cual puede deberse a cambios en la estructura de la matriz tales como el hinchamiento de los gránulos de almidón, la parcial gelatinización de los mismos y la gelificación de las proteínas de huevo.

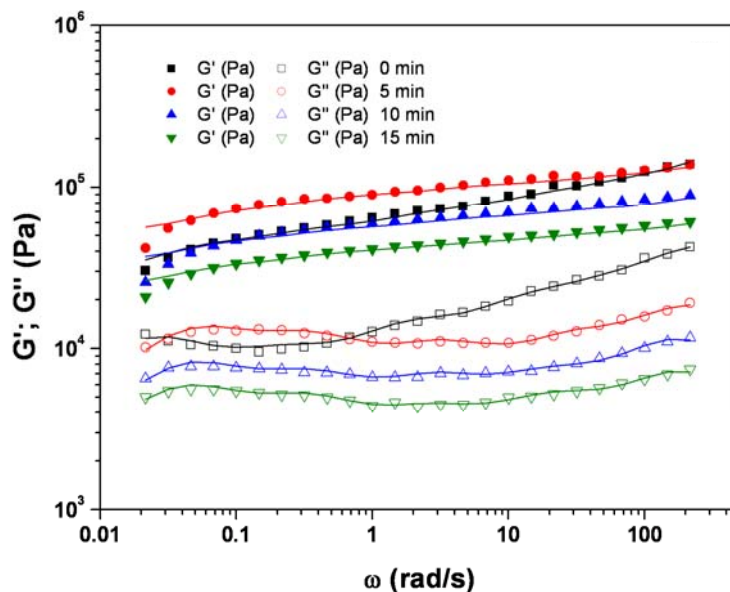


Figura 4.16. Curvas de barrido de frecuencias dinámicas para una pasta que contiene 36.13% de agua y 6.6% de proteínas a diferentes tiempos de cocción. Los símbolos corresponden a datos experimentales ( $G'$ ,  $G''$  vs  $\omega$ ), y las líneas continuas la predicción utilizando el modelo Maxwell

#### 4.3.4.3 Espectro de relajación discreto

En todos los materiales estructurados existe una condición de reposo natural de la microestructura que representa el estado de energía mínima. Cuando estos materiales se deforman, las fuerzas termodinámicas comienzan a funcionar inmediatamente para restaurar este estado de reposo, al igual que un resorte estirado siempre tratará de volver a su longitud no extendida. También como un resorte, el movimiento desde el estado de reposo representa el almacenamiento de energía, que se manifiesta como una fuerza elástica tratando de reproducir el *status quo* estático. Este tipo de energía es el origen de la elasticidad de los materiales estructurados.

Una de las formas más simples de la comprensión de la viscoelasticidad lineal es hacer uso de modelos mecánicos simples, como es el modelo de Maxwell, explicado en la Sección 1.7.2 del Capítulo de 1 y Sección 3.3.5.1 del Capítulo 3.

Mediante el uso software IRIS RHEO-soft se determinaron los módulos de relajación  $G_i$  y tiempos de relajación  $\lambda_i$  de los  $N$  elementos utilizados. Se empleó un proceso iterativo para resolver simultáneamente las Ecuaciones 3.13 y 3.14, de manera de minimizar la suma de cuadrados de las diferencias entre los valores experimentales y predichos de los módulos de pérdida ( $G'$ ) y almacenamiento ( $G''$ ). Los espectros de tiempos de relajación obtenidos ( $G_i$  vs.  $\lambda_i$ ) correspondientes a la formulación C para los diferentes tiempos de cocción se muestran en la Figura 4.17.

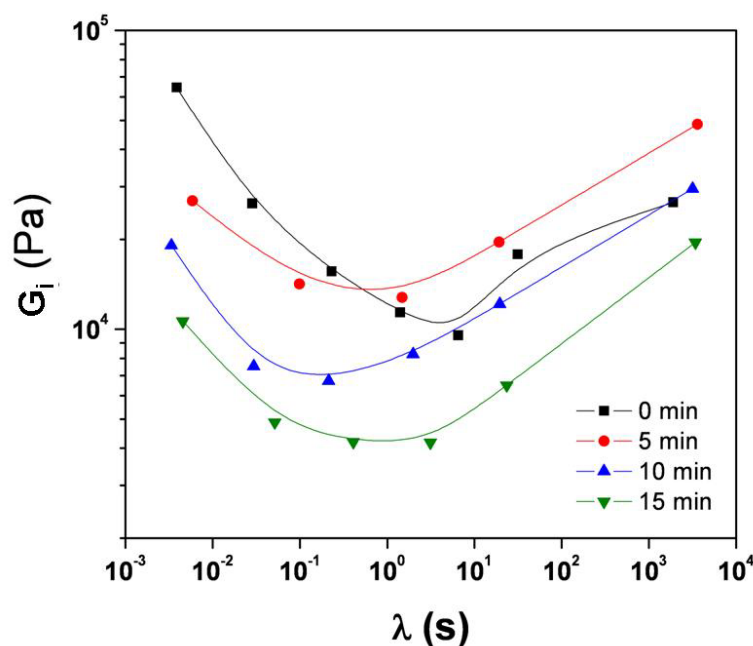


Figura 4.17. Módulos de relajación  $G_i$  como una función de los tiempos de relajación  $\lambda_i$  para la formulación C que contiene 37.5% de agua y 2.7% de proteínas sometida a diferentes tiempos de cocción

El espectro de relajación pasa por un mínimo en la región donde los módulos de almacenamiento fueron planos; separando dos conjuntos de tiempos de relajación correspondientes a los movimientos de las moléculas dentro las zonas entrecruzadas y a los movimientos relativos de los entrecruzamientos (Ferry, 1980).

Hay una apreciable diferencia en los espectros de relajación de pasta cruda y cocida. El  $G_i$ , que es un índice del proceso de relajación en un momento determinado, indica diferentes estructuras macromoleculares en la masa. Los tiempos de relajación más largos se asocian con las moléculas más grandes. El proceso de relajación en las masas sin gluten ensayadas se puede separar en dos fases, una que ocurre en períodos de tiempo cortos ( $10^{-3}$ s -  $10^{-1}$ s) y el otro en períodos de tiempo más largos ( $1$ s -  $10^4$  s). La masa cruda exhibe un mínimo más nítido que las muestras cocidas. Por otro lado, la forma de los espectros de tiempo de relajación se mantuvo, con una disminución global en  $G_i$  con el aumento del tiempo de cocción, desde 5 a 15 minutos, que se podría atribuir al aumento del agua que penetra en el sistema por difusión.

Una vez conocidos los parámetros del espectro de relajación, se evaluó el módulo plateau ( $G_N^0$ ) de cada formulación, a partir de los espectros de relajación discretos de cada curva de barrido de frecuencia como:

$$G_N^0 = \frac{\left( \sum_{i=1}^N G_i \lambda_i \right)^2}{\sum_{i=1}^N G_i \lambda_i^2} \quad 4.7$$

Se obtuvieron las curvas maestras para cada formulación utilizando la inversa del módulo plateau ( $G_N^0$ ) como factor de normalización para cada tiempo de cocción. El espectro de las muestras que fueron sometidas a distintos tiempos de cocción fueron satisfactoriamente superpuestos; las muestras no cocidas mostraron un comportamiento marcadamente diferente con una mayor dependencia con la frecuencia de oscilación, asociada a masas más fácilmente deformables (Figura 4.18).

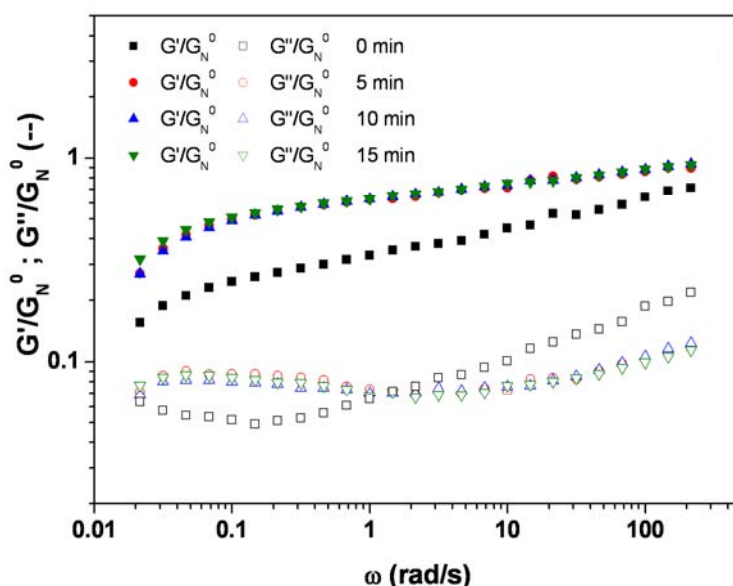


Figura 4.18. Curvas de barrido de frecuencias maestras para una masa de pasta que contiene 36.13 % de agua y 6.6% de proteínas a diferentes tiempos de cocción, como factor de normalización se utilizó  $f = 1 / G_N^0$ .

Particularmente, para las formulaciones descritas en la Tabla 4.1, la masa sin el tratamiento de cocción mostró dependencia de ambos módulos con la frecuencia, y presentó valores de los módulos de pérdida más altos que las muestras de pasta cocida. Este comportamiento corresponde a una contribución más viscosa de una matriz más fácilmente deformable bajo el esfuerzo aplicado.

En todo los casos, los primeros 5 minutos de cocción fueron suficientes para lograr una marcada transformación en la estructura de la matriz cruda, debido a la gelificación de las proteínas de huevo, el hinchamiento de los gránulos de almidón y la parcial gelatinización de los mismos, que formaron una fase continua de amilosa solubilizada y una contribución parcial de la amilopectina. A mayores tiempos de cocción, el ingreso de agua

produjo una disminución de los módulos  $G'$  y  $G''$  pero no se observaron cambios cualitativos en la forma de los espectros.

La pendiente del módulo de almacenamiento frente a la curva de frecuencia ( $G'$ ,  $\omega$ ) fue particularmente baja para todas las masas cocidas; el valor del módulo de pérdida ( $G''$ ) disminuyó con el aumento de frecuencia, hacia un mínimo antes de aumentar de nuevo, siendo en el punto mínimo la relación  $G'/G'' > 10$ . Además, ambos módulos mostraron el mismo comportamiento, disminuyeron significativamente a medida que aumentaba el tiempo de cocción

Como se puede observar la superposición es excelente para los diferentes tiempos de cocción, por el contrario, normalizando los espectros de las muestras crudas éstas exhibieron un comportamiento marcadamente diferente de las cocidas. En masas crudas existe una red tridimensional de moléculas de hidratos de carbono y proteínas que interactúan formando sistemas entrelazados que atrapan los gránulos de almidón. El almidón de maíz y partículas de harina de maíz probablemente actuaron como cargas inactivas en las muestras crudas debido a su incapacidad para formar una red coherente, formada principalmente por las gomas de xántica/garrofín (Aguilera y Rojas, 1996; Ravindra y col., 2004). La matriz cruda se transformó, debido a la absorción de agua y a las simultáneas reacciones químicas. A mayores tiempos de cocción la microestructura de la masa cocida fue similar, por lo tanto, fue posible obtener una curva maestra común para cada formulación, con independencia del tiempo de cocción.

Todo el análisis anterior mostró que el tratamiento hidrotérmico produce un cambio microestructural significativo dentro de los entrecruzamientos en la matriz de la pasta libre de gluten. Para todas las formulaciones estudiadas, la absorción de agua en la matriz, la gelatinización parcial del almidón y la agregación de las proteínas del huevo desnaturalizadas condujeron a cambios químicos y morfológicos, que pueden ser analizados a través de su comportamiento reológico. Durante la cocción de los fideos LG, el agua de cocción migra desde el exterior al interior causando la gelatinización del almidón y desnaturalización de la proteína presentes en la formulación. Se podría decir que durante la cocción los fideos pasaron de ser un material elástico a un estado plástico por la acción del agua.

#### 4.3.4.4 Ensayos de barrido de frecuencia correspondientes al tiempo óptimo de cocción

Se estudiaron las diferentes muestras de fideos libres de gluten mediante ensayos de cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud, donde se observa que todas las muestras analizadas mostraron un comportamiento tipo gel con un módulo de almacenamiento ( $G'$ ) siempre por encima del módulo de pérdida ( $G''$ ) y una baja dependencia con la

frecuencia de oscilación. A su vez se analizaron los espectros mecánicos obtenidos utilizando dichos ensayos, y los resultados se expresaron en términos de los módulos nombrados.

Teniendo en cuenta las características cualitativamente similares entre los distintos espectros mecánicos obtenidos, se empleó el principio empírico de superposición en función de la composición de las muestras, utilizando nuevamente como factor de normalización  $f=1/G_N^0$  para cada formulación.

En cuanto al análisis de los espectros de mecánicos obtenidos para fideos LG que contienen la misma cantidad de agua y diferentes contenidos de proteínas, cocidos empleando el tiempo óptimo de cocción determinado previamente (10 min.), se observó que los espectros mecánicos se superpusieron satisfactoriamente (Figura 4.19).

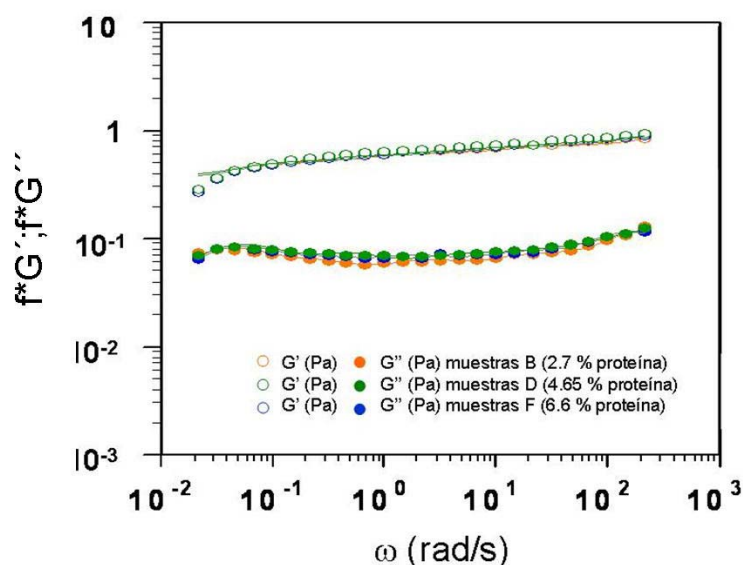


Figura 4.19. Curvas de barrido de frecuencias de ensayos dinámicos para una pasta que contiene 36.13% de agua y diferentes cantidades de proteínas (2.7%, 4.65% y 6.6%) con un tiempo óptimo de cocción; como factor de normalización se utilizó  $f = 1/G_N^0$ . Las líneas continuas corresponden a las predicciones calculadas con el modelo de Maxwell.

En las siguientes Figuras se muestran los espectros mecánicos de los fideos LG que contienen el mismo contenido de proteínas y diferentes contenidos de agua. En la Figura 4.20 se muestran los espectros mecánicos de los fideos LG que contenían el contenido más alto de proteínas (6.6%); los mismos se superpusieron satisfactoriamente con los factores de normalización calculados. Al disminuir el contenido de agua de 36.1% a 34.8% la masa cocida se torna más elástica. El hecho de que estas curvas maestras se puedan lograr mediante la aplicación de un método empírico de superposición vertical utilizando como factor de corrección el parámetro  $G_N^0$  implica que la variación en el contenido de humedad de las masas crudas no modificó el patrón general de la

microestructura del sistema cocido, sino que influyó principalmente en el nivel de interacciones entre los componentes macromoleculares.

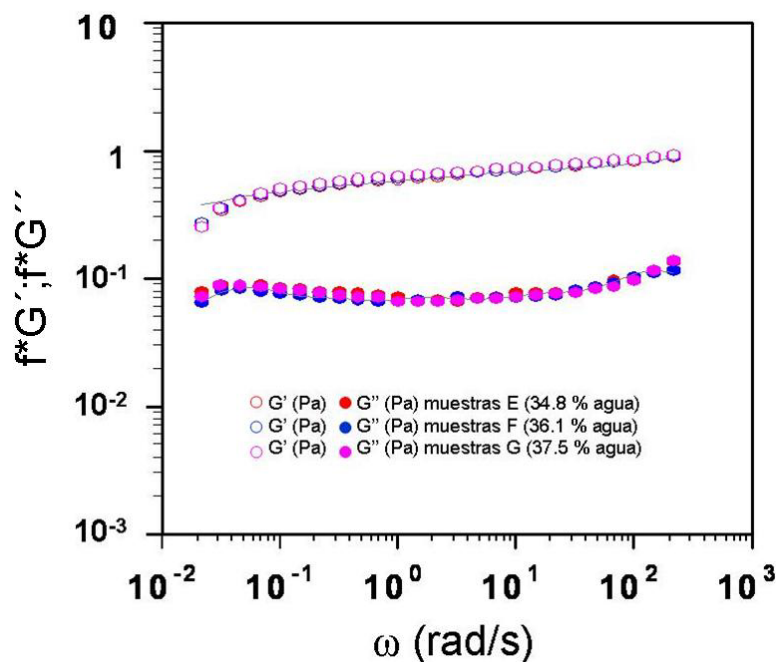


Figura 4.20. Curvas de barrido de frecuencias (ensayos dinámicos) para una pasta que contiene 6.6% de proteínas y diferentes cantidades de agua (34.8%, 36.1% y 37.5%) a un tiempo óptimo de cocción; como factor de normalización se utilizó  $f = 1 / G_N^0$ . Las líneas continuas corresponden a las predicciones calculadas con el modelo de Maxwell.

Para las muestras que contienen bajo contenido de proteínas (2.7%) también los espectros mecánicos de los fideos LG se superpusieron satisfactoriamente siendo los factores de normalización para la muestra A,  $f=0.980$ ; la muestra B,  $f=1.14$  y la muestra C,  $f=1.21$ , para contenidos de humedad de 34.8%, 36.1% y 37.5%, respectivamente; dichos espectros se muestran en la Figura 4.21. Se observó que en este caso (bajo contenido de proteína), la elasticidad de la pasta cocida disminuyó cuanto mayor fue el contenido de agua de la masa cruda.

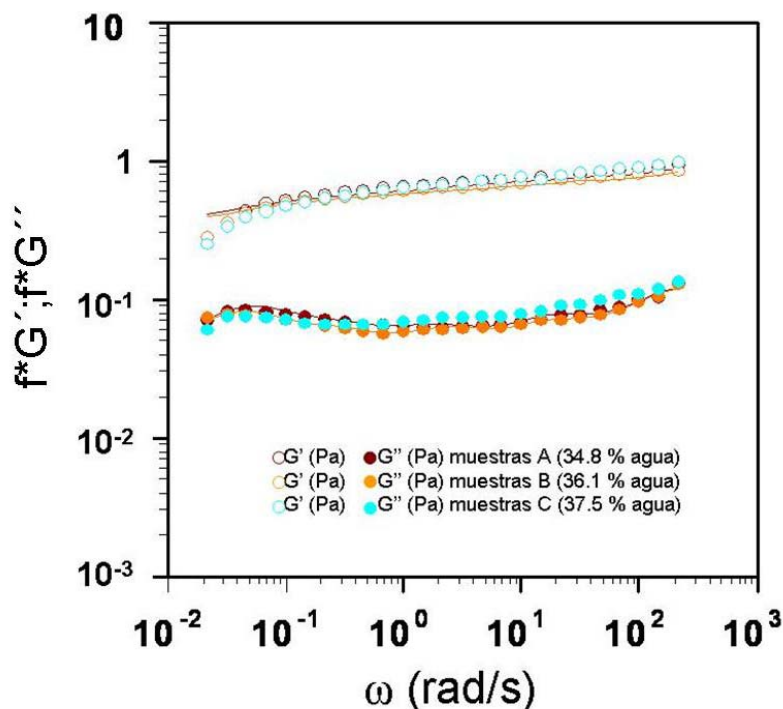


Figura 4.21. Curvas de barrido de frecuencias (ensayos dinámicos) para una pasta que contiene 2.7 % de proteínas y diferentes cantidades de agua (34.8%, 36.1% y 37.5%) a tiempo óptimo de cocción, como factor de normalización se utilizó  $f = 1 / G_N^0$ . Las líneas continuas corresponden a las predicciones calculadas con el modelo de Maxwell.

#### 4.3.4.5 Relación entre la composición de la pasta y su reología

En las muestras crudas el principal efecto, mostrado al incrementar el contenido de humedad, fue la disminución de los valores de  $G_N^0$ . En la Figura 4.22 se muestra que para todos los contenidos de agua, se produce una disminución del valor de  $G_N^0$  cuando aumenta el contenido de proteínas. Este efecto podría explicarse teniendo en cuenta que cuando el contenido de proteína es alto, existe menos agua disponible para desarrollar totalmente la red de gomas xántica y garrofin, habiéndose demostrado previamente, que es la contribución más importante a la elasticidad de la masa de la pasta sin cocer (Larrosa y col., 2011).



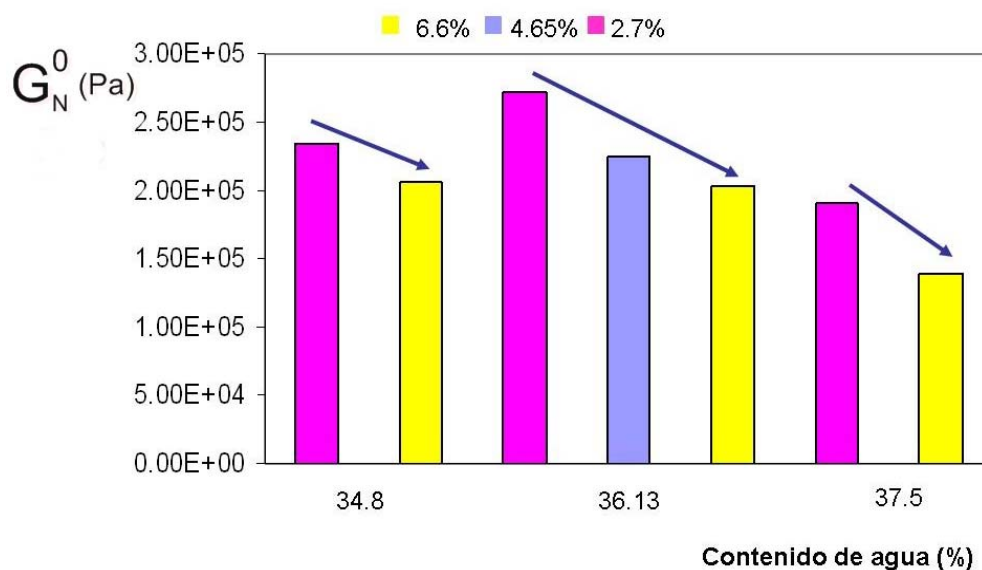


Figura 4.22. Valores promedio del módulo plateau ( $G_N^0$ ) de los fideos sin gluten crudo con diferentes contenidos de proteínas y de agua.

La Figura 4.23 muestra la evolución del módulo plateau con el tiempo de cocción para todas las formulaciones descritas de la Tabla 4.1. Se pudo observar una marcada disminución de los valores  $G_N^0$  cuando se aumentó el tiempo de cocción, para todas las composiciones ensayadas; al aumentar el tiempo de cocción las muestras se deformaron más fácilmente. Durante el proceso de cocción el agua penetra en la matriz disminuyendo la temperatura de fusión de los cristales de almidón por debajo de la del agua en ebullición. Esto provoca la disolución de la mayor parte de los dominios ordenados presentes en la masa y conduce a una reducción en el grado de entrecruzamiento de la matriz macromolecular. Como consecuencia, más agua penetra en la matriz, promoviendo tanto la liberación de "deformación residual" presente en la matriz del fideo y un ablandamiento significativo de la pasta. Estos cambios físicos condujeron a una reducción de la elasticidad del material y la consiguiente reducción del módulo plateau. En particular, las formulaciones que contienen alto porcentaje de agua (C y G) mostraron los valores más bajos de  $G_N^0$  para todos los tiempos de cocción.

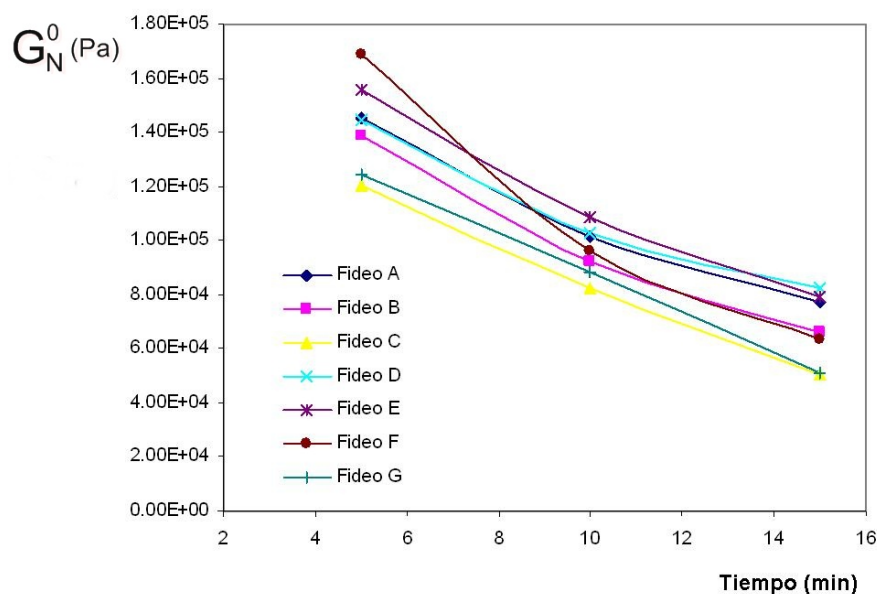


Figura 4.23. Efecto del tiempo de cocción en el módulo plateau ( $G_N^0$ ) para diferentes formulaciones de masa de pasta libre de gluten. Las formulaciones se codifican según la Tabla 4.1.

#### 4.3.5 Cambios en la microestructura de pasta LG cocida a diferentes tiempos

El estudio de la microestructura en los alimentos ha adquirido importancia en los últimos años, ya que se puede acceder a correlacionar los cambios bioquímicos provocados por la incorporación de diferentes aditivos o por el mismo proceso de fabricación.

En la Figura 4.24 se muestran las micrográficas tomadas con microscopio electrónico ambiental de barrido ESEM a 1000 x, de la formulación D (agua 36.13 %; proteínas 4.65%), a diferentes tiempos de cocción: 0, 5, 10 y 15 min, donde se ven los cambios estructurales internos sufridos en el producto.

La estructura general de las masas se vio contenida por una red continua formada por los hidrocoloides y proteínas donde los gránulos de almidón de maíz hinchados se ordenaron de manera aleatoria dentro de esta matriz, lo que muestra la homogeneidad de la misma.

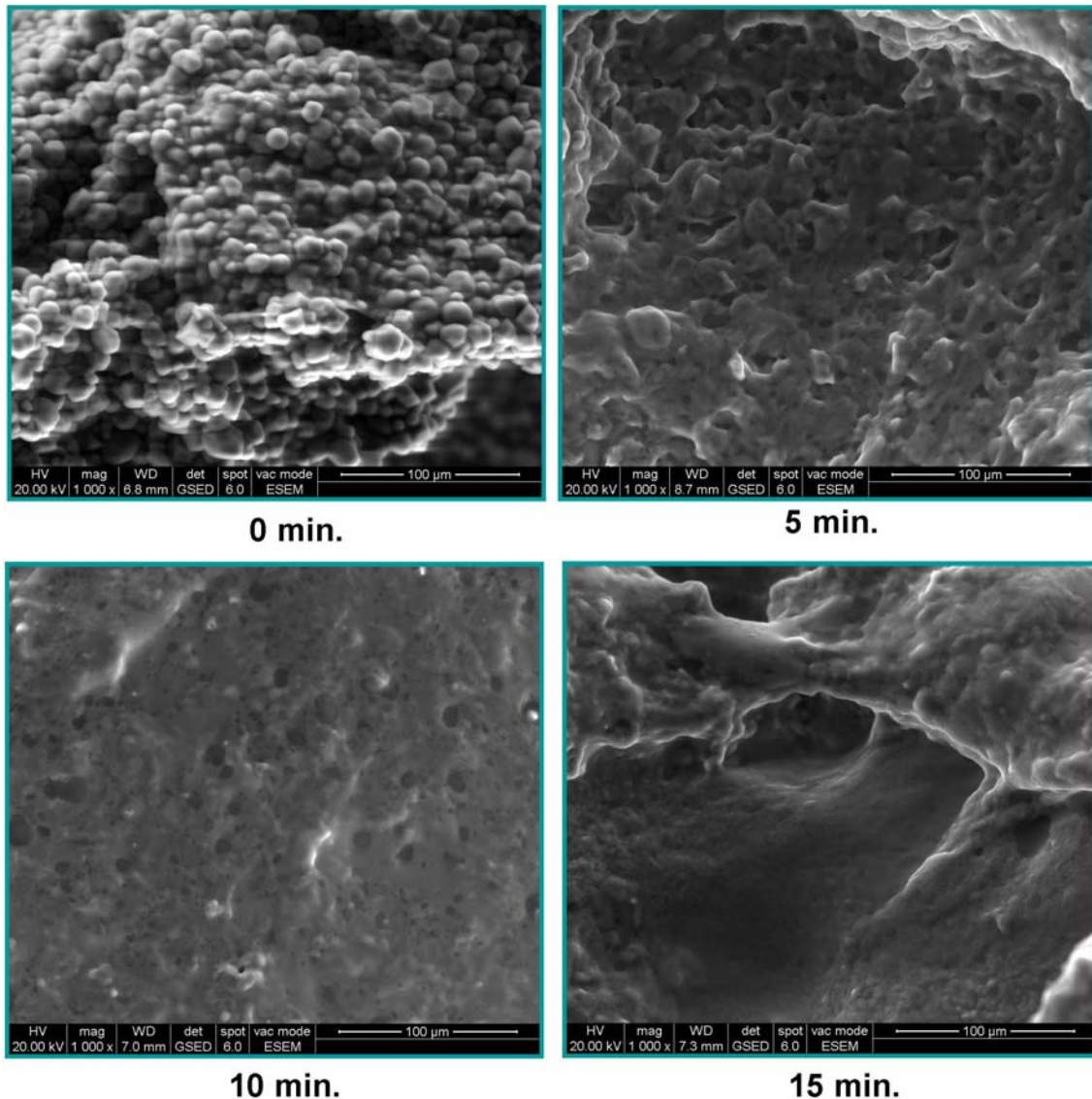


Figura 4.24. Microestructura de la pasta cocida a diferentes tiempos

Los cambios sufridos en la matriz de la masa, que ha sido sometida a cocción, se puede observar a partir de los 5 minutos, donde se visualiza una estructura hueca y porosa, presentando tanto gránulos gelatinizados como no gelatinizados y disminuyendo la cantidad de gránulos intactos. Con 10 minutos de cocción la matriz cambia a una estructura más compacta y continua, donde los gránulos de almidón ya están hinchados y han sido gelatinizados y las proteínas formaron una red que mantiene los gránulos dentro, formando una estructura muy compacta. A partir de los 15 minutos, se presenta una matriz más abierta, con los gránulos de almidón desintegrados, donde las características fibrilares pueden representar asociaciones de cadena de amilosa lixiviada de los gránulos de almidón hinchados (Cunin y col., 1995) y la red proteica produce

filamentos de proteína que se hacen más densos debido a los mayores grados de desnaturalización (Voisey y col., 1978).

#### **4.3.6 Modelado del proceso de absorción de agua durante la cocción y sobrecocción**

El proceso de absorción de agua se investigó durante la cocción y en la etapa de cocción excesiva, o sobrecocción que comienza luego del tiempo óptimo recomendado de cada muestra.

Teniendo en cuenta el proceso de cocción, se deduce que la cinética de absorción de agua dependen de tres fenómenos: 1) la capacidad del agua para difundir a través de la matriz; 2) la cinética de fusión de los dominios cristalinos, y 3) la velocidad a la que la matriz se mueve hacia una nueva conformación (velocidad de relajación matriz). Los dos primeros fenómenos son principalmente responsables de la velocidad de penetración del agua en la etapa inicial del proceso de cocción: el tiempo para el cual el núcleo central no penetrado desaparece y todos los cristales de almidón funden (primera etapa). El tercer fenómeno controla la cinética de absorción de agua hasta que se alcanza un estado de pseudoequilibrio: antes del inicio de la hidrólisis de hidratos de carbono y el agotamiento de amilosa (segunda etapa) (Dexter y col. 1983, Grant y col.1993). Por lo tanto, la cinética de absorción de agua durante la cocción excesiva o sobrecocción puede modelarse como un fenómeno de relajación de la matriz.

Los datos experimentales correspondientes al aumento relativo de peso, atribuido a la absorción de agua de las diferentes formulaciones para los distintos tiempos de cocción estudiados se muestran en la Figura 4.25. Se puede observar que la absorción de agua es mayor a cortos tiempo de cocción y luego tiende a valores de equilibrio. Resultados similares fueron reportados por Edwards y col. (1993) quienes indicaron que la absorción de agua de los fideos está fuertemente afectada por el tiempo de cocción. Se visualiza, también, que existe un visible agrupamiento de las formulaciones que contenían la misma cantidad de proteína, a excepción de la formulación A; además se evidencia un cruce entre las curvas de las formulaciones que poseían diferentes cantidades de proteínas.

Por un lado, las formulaciones E, F y G que contenían mayor contenido de proteínas (6.6%), en los primeros tiempos absorbieron menor cantidad agua, cuando nos trasladamos a tiempos de sobrecocción estas formulaciones son las que mayor cantidad de agua absorbieron. Lo contrario sucede con las formulaciones que mayor cantidad de agua absorbieron al comienzo del ensayo, que correspondieron a formulaciones de menor contenido proteico (B: 2.7%; C: 2.7%; D: 4.65%), a tiempos de cocción superiores al óptimo absorbieron menor porcentaje de agua.

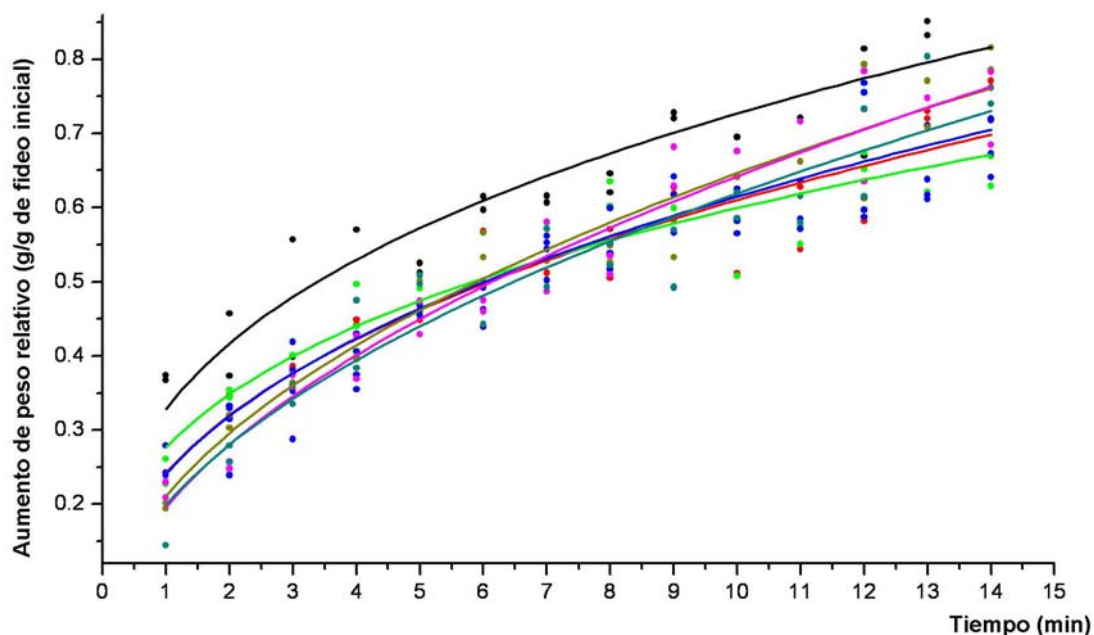


Figura 4.25. Curvas de absorción de agua de las diferentes formulaciones (●A, ●B, ●C, ●D, ●E, ●F, ●G), la línea continua corresponde al modelado con Ecuación 4.5

Las curvas de absorción de agua fueron analizadas conforme al modelo potencial propuesto por Cunningham y col. (2007), el cual posee dos constantes, y donde el aumento de peso relativo ( $A_R$ ) está relacionado con el tiempo de cocción según la Ecuación 4.5 ( $A_R = K \cdot t^n$ ). Los coeficientes correspondientes al modelo regresionado, sus desviaciones estándar, y el coeficiente de determinación  $R^2$  se muestran en la Tabla 4.10. El valor de  $R^2$ , para todas las formulaciones, fue mayor a 0.8, indicando que el modelo propuesto fue adecuado para el ajuste de los datos experimentales.

El valor de la constante pre-exponencial  $K$ , se encuentra entre 0.20 y 0.33 y los valores del exponente “ $n$ ” variaron entre 0.34 y 0.51, este valor podría relacionarse con la velocidad de absorción de agua en el inicio de proceso, cuanto menor es el valor de “ $n$ ” mayor es la velocidad de absorción de agua (Cunningham y col., 2007).

Tabla 4.10. Modelado de las curvas de absorción de agua en función del tiempo de cocción para las distintas formulaciones ensayadas: coeficientes K y n  $\pm$  sus desviaciones estándar y R<sup>2</sup>.

Formulaciones	Proteínas (%)	Agua (%)	K	n	R <sup>2</sup>
<b>A</b>	2.70	34.80	0.33 $\pm$ 0.02	0.34 $\pm$ 0.03	0.856
<b>B</b>	2.70	36.13	0.24 $\pm$ 0.02	0.40 $\pm$ 0.03	0.901
<b>C</b>	2.70	37.50	0.27 $\pm$ 0.01	0.34 $\pm$ 0.02	0.903
<b>D</b>	4.65	36.13	0.24 $\pm$ 0.01	0.41 $\pm$ 0.03	0.918
<b>E</b>	6.60	34.80	0.21 $\pm$ 0.01	0.48 $\pm$ 0.03	0.944
<b>F</b>	6.60	36.13	0.20 $\pm$ 0.01	0.51 $\pm$ 0.03	0.941
<b>G</b>	6.60	37.50	0.20 $\pm$ 0.02	0.49 $\pm$ 0.04	0.906

A través del *test para curvas coincidentes* se pudo comprobar que las curvas de los fideos E, F y G, que contenían el nivel más alto de proteínas (6.6%) fueron coincidentes ( $P > 0.05$ ), es decir, la absorción de agua durante la cocción fue la misma. En el caso de la comparación de las curvas de las formulaciones A, B y C, que contenían el nivel más bajo de proteínas (2.7%), se corroboró que la formulación A, difirió significativamente de B y C, y fue la que mostró la mayor absorción de agua durante todo el proceso de cocción, reflejándose con un aumento marcado de peso relativo y el menor valor de la constante exponencial “n” en la Tabla 4.10, mientras que B y C podían considerarse coincidentes. En el caso de la comparación de curvas correspondientes a masas con la misma cantidad de agua (formulaciones B, D y F, con un nivel intermedio de humedad = 36.13%) absorbieron la misma cantidad de agua.

#### **4.4 . Conclusiones**

- \* Se estableció que el tiempo óptimo de cocción era de 10 minutos para todas las formulaciones estudiadas.
- \* La composición afectó los valores de los parámetros de color L\* y b\*, tanto en muestras de fideos frescos como cocidos. La luminosidad presentó valores de L\* > 70, y disminuyó al aplicarse el proceso de cocción por inmersión; el índice cromático b\* mostró valores por debajo de +30, decreciendo al someter las muestras a la cocción.

- \* Los valores obtenidos de los parámetros texturales medidos en los fideos libres de gluten, una vez cocidos el tiempo óptimo, demostraron que la composición afectaba significativamente los mismos.
- \* Se modelaron matemáticamente las variables pérdida por cocción, materia orgánica total, fuerza de corte, dureza, elasticidad, adhesividad y resiliencia, concluyendo que la cantidad de proteína influía notablemente en la buena calidad de la pasta libre de gluten.
- \* Se evidenció que el agua absorbida (aumento de peso) durante la cocción mostró un incremento a mayor contenido de proteínas, aumentando el rendimiento del producto.
- \* Los valores obtenidos de materia orgánica total (TOM) estuvieron dentro del rango de muy buena calidad (0.183% y el 0.493%) para fideos de trigo; a su vez fueron influenciados por la composición de la pasta LG, disminuyendo cuanto menor fue la cantidad de agua y mayor el contenido de proteínas.
- \* Los valores de pérdidas por cocción obtenidos para las pastas LG se mantuvieron dentro del rango considerado aceptable para pastas de buena calidad elaboradas con harina de trigo. El modelo propuesto mostró la influencia del contenido de proteína siendo mayor la pérdida de sólidos a bajos contenidos de proteínas y alto contenido de agua.
- \* Las variables texturales de las pastas cocidas, fueron influenciadas por la composición.
  - La fuerza de corte aumentó notablemente a bajo contenido de agua cuando el porcentaje de proteínas fue bajo, mientras que si se aumentaba el contenido de agua y de proteínas, disminuía la influencia del porcentaje de agua.
  - Las formulaciones presentaron menor dureza a medida que disminuyó el contenido de agua, y si este valor se mantenía constante, el valor de dureza disminuía con la concentración de proteínas.
  - La elasticidad disminuyó al aumentar el contenido proteico del producto, independientemente del contenido acuoso.
  - La adhesividad de las pastas fue alta cuando las formulaciones tenían menor contenido proteico y un alto contenido de agua, presentando valores semejantes a la pasta de harina de trigo cuando el contenido de proteína disminuía.
  - La resiliencia, estuvo fuertemente relacionada con el contenido de proteína, las muestras presentaron menor recuperación a medida que disminuyó el contenido de proteína y las formulaciones que poseían alta concentración de proteínas y bajo contenido de agua no difirieron significativamente de la muestra control.

- Los valores de cohesividad disminuyeron cuanto mayor fue el contenido de proteínas y menor el contenido de agua.
  - Los valores de masticabilidad aumentaron con alto contenido de proteína y bajo de agua, mientras que cuando el nivel de agua fue mayor, el parámetro disminuyó su valor. Para bajos contenidos de proteína, el valor de masticabilidad fue directamente proporcional al contenido de agua.
  - Todas las formulaciones de pastas libres de gluten cocidas presentaron menores valores de fuerza de corte y de dureza que la pasta elaborada con harina de trigo. A su vez los valores de elasticidad, adhesividad, resiliencia y cohesividad no fueron significativamente ( $P > 0.05$ ) distintos de la formulación control, no así el parámetro de masticabilidad de las formulaciones A, D, E y G que fueron significativamente diferentes. ( $P < 0.05$ )
- \* La formulación optimizada corresponde a un 35.96 % de agua y 6.6 % de proteína.
  - \* Todas las masas cocidas mostraron un comportamiento tipo gel, con el módulo de almacenamiento siempre mayor que el módulo de pérdida, y con una ligera dependencia de los mismos con la frecuencia. Sin embargo, para las masas cocidas, el módulo plateau disminuyó al incrementarse el tiempo de cocción.
  - \* Se normalizaron las curvas de barrido de frecuencia utilizando la inversa del módulo plateau ( $G_N^0$ ) de cada formulación como factor de normalización, para obtener las curvas maestras. Esta normalización permitió superponer satisfactoriamente los resultados obtenidos a diferentes tiempos de cocción, mientras que las características de los espectros normalizados de las masas crudas fueron marcadamente diferentes de las muestras cocidas.
  - \* El estudio de la microestructura mostró que la estructura general de las masas está contenida por una red continua formada por los hidrocoloides y proteínas donde los gránulos de almidón de maíz hinchados se ordenaron de manera aleatoria dentro de esta matriz.
  - \* Las curvas de absorción de agua en función del tiempo de cocción fueron modeladas exitosamente con la ecuación potencial propuesta y mostraron que existe una dependencia de la velocidad de absorción de agua con la composición de la masa.



***Capítulo 5. Proceso de secado de pastas libres  
de gluten.***

---

## **Capítulo 5. Proceso de secado de pastas libres de gluten**

### **5.1 Introducción**

En los últimos años, se produjo un aumento en la demanda en el mercado de pastas secas en muchos países, y con ello una exigencia mayor de calidad de estos productos. Se han desarrollado procesos de alta temperatura con el objetivo de reducir los tiempos de trabajo, pero hay que tener en cuenta que las condiciones empleadas pueden inducir a daños térmicos y mecánicos, por lo que influyen en las características finales de los productos, disminuyendo fuertemente la calidad, como lo demuestran las pérdidas de nutrientes, color no deseado, textura deficiente, pérdida notable de consistencia cuando se produce la cocción, entre otros. Si se controlan de manera eficaz las condiciones, junto con el conocimiento de las propiedades del material, se pueden evitar todos los efectos no deseados (Migliori y col., 2005). Los experimentos han demostrado que la velocidad de secado depende de la resistencia al transporte de agua dentro del sólido y de la humedad de equilibrio en la superficie externa del sólido (Andrieu y Stamatopoulos, 1985a). Por otro lado, las propiedades mecánicas de la pasta seca son muy dependientes de la humedad del aire durante el secado (Gorling, 1960). Existen modelos que describen el proceso de secado de pastas, que ayudan para su optimización, y en el diseño eficaz de los secadores o mejorar los sistemas de secado existentes (Vega y col., 2007).

El conocimiento de las propiedades de sorción de los alimentos es de gran importancia en el modelado de secado de alimentos. El estudio de estas propiedades se realiza a través de las isotermas de sorción de agua, que relacionan el contenido de humedad y la actividad de agua a una temperatura dada y que son una buena herramienta termodinámica para la predicción de las interacciones entre los componentes del alimento y el agua (Bizot y col., 1987). Además son importantes para predecir los cambios en la estabilidad de los alimentos y en la elección adecuada del material de empaque (Chirife y Buera, 1994; Zhang y col., 1996). Las isotermas permiten obtener información relacionada con la cantidad de agua ligada, a través de la determinación del contenido de humedad de la monocapa, o con la fuerza con que está ligada (Martínez Navarrete y col., 1998). A su vez el estudio de la actividad de agua ( $a_w$ ) es un parámetro que indica la disponibilidad de agua en un alimento para que existan reacciones químicas, bioquímicas (p.e. oxidación de lípidos, reacciones enzimáticas, reacción de Maillard) y desarrollo microbiano (Comaposada y col., 2000) Por

esto la actividad de agua es un parámetro bastante usado como indicador para predecir la vida útil de un alimento.

Existen varias ecuaciones, empíricas y semiempíricas, que se han propuesto para correlacionar datos experimentales del contenido de humedad de equilibrio con la actividad de agua de un alimento, proporcionando resultados satisfactorios en ciertos rangos de actividad de agua, siendo muy útiles para el análisis del secado y posterior conservación de los productos alimenticios. No obstante, debido a las limitaciones que ofrecen estos modelos, se hace necesario determinar los contenidos de humedad de equilibrio por vía experimental, bien sea empleando el método dinámico o el método estático (Al-Muhtaseb y col., 2004). Además, los datos de sorción obtenidos a diferentes temperaturas permiten el cálculo de las funciones termodinámicas del agua adsorbida como son los calores de sorción, datos de suma importancia en el estudio de los aspectos energéticos de secado (Andrieu y col., 1985). El conocimiento de las isotermas permite la elección apropiada del producto final de la operación de secado, el conocimiento de la humedad relativa máxima permitida para el aire de secado (en el caso de secaderos por convección) o la presión máxima permitida (en el caso de secado al vacío o por liofilización) (Martínez Navarrete y col., 1998).

### **5.1.1 Isotermas de sorción de humedad de los fideos libre de gluten**

#### **5.1.1.1 Isotermas de sorción de humedad**

Cuando la pasta está en contacto con el aire a temperatura constante y humedad relativa, gana o pierde agua. Este fenómeno constituye la base para la determinación de las isotermas de sorción de humedad de equilibrio. El gráfico de la humedad de equilibrio por unidad de masa en base seca frente a la actividad de agua ( $a_w$ ) se denomina isoterma de adsorción o desorción, dependiendo, respectivamente, si la muestra está húmeda o seca, a una temperatura determinada. Así se pueden obtener dos curvas diferentes de un mismo producto. Las isotermas de los alimentos se dividen en frecuentemente en tres regiones denominadas A, B y C como se observa en la Figura 5.1 (Brennan y col., 1998)

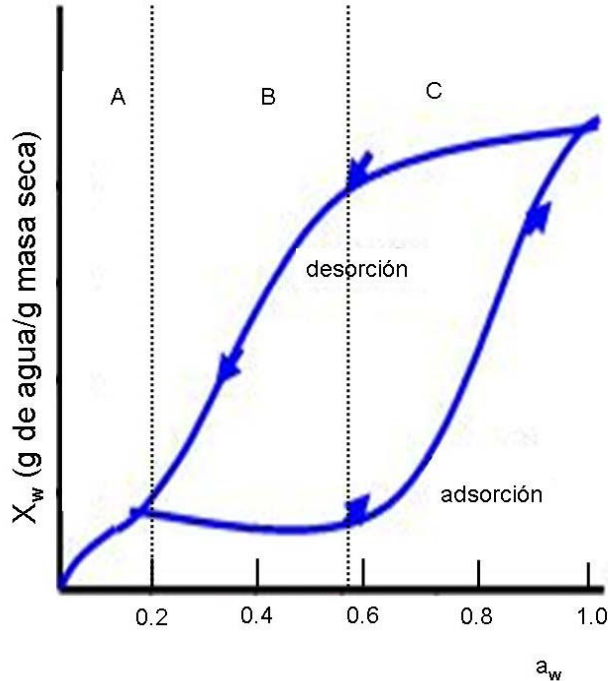


Figura 5.1. Isotherma de desorción y absorción

En la región A, las moléculas de agua están fuertemente ligadas a puntos específicos del sólido. Estos puntos pueden ser grupos hidroxilo de los polisacáridos, grupos amino y carbonilo de las proteínas y otros, a los que el agua se une por los enlaces de hidrogeno, enlaces ión-dipolo u otras interacciones fuertes. Esta agua ligada se considera no disponible como disolvente, y por lo tanto no contribuye a la actividad microbiana o química. Es frecuente referirse a ella como de monocapa y se corresponde con la actividad de agua en el intervalo de 0 - 0.35. La región B se considera como una región de multicapa y la región C corresponde a la etapa en donde la disminución de la presión de vapor de agua se debe a razones estructurales y efectos de disolución. Sin embargo, la distinción es dudosa, dado que estos efectos se pueden dar a lo largo de toda la isoterma

Las curvas de sorción expresan los estados de equilibrio higroscópico de un determinado producto. Su determinación constituye una etapa indispensable para una mejor comprensión de los problemas vinculados a la modelización de los procesos de secado. Permiten obtener información de la estabilidad del producto después de secado (Bilali y col., 2001).

En el diseño de los sistemas de deshidratación por aire caliente, no se puede disminuir la actividad de agua del producto por debajo de la que tiene cuando se halla en equilibrio con el aire utilizado para el secado (a una temperatura específica y con una determinada

humedad). Para secar hasta contenidos de agua muy bajos, es decir, correspondientes a la región de la monocapa, hay que suministrar más energía que el calor latente de vaporización para superar las fuerzas implicadas en la unión agua a los puntos específicos, antes mencionados (Brennan y col., 1998).

### 5.1.1.2 Tipos de isotermas

Una revisión realizada por Brunauer y col., (1940) sobre la adsorción de gases de Van der Waals, llevó a establecer 5 tipos de isotermas. En la Figura 5.2 puede observarse que la isoterma tipo I corresponde normalmente a fenómenos de quimisorción (las fuerzas que existen en la interfase son del tipo Van der Waals) que ocurren en una sola capa, en los puntos activos de la superficie. Este no es el caso habitual de las isotermas de adsorción en alimentos. Los tipos II y III son los más frecuentes en alimentos no porosos, sobre todo el primero. Los tipos IV y V corresponden a isotermas de productos porosos, en los que la meseta de las curvas está asociada a la saturación capilar.

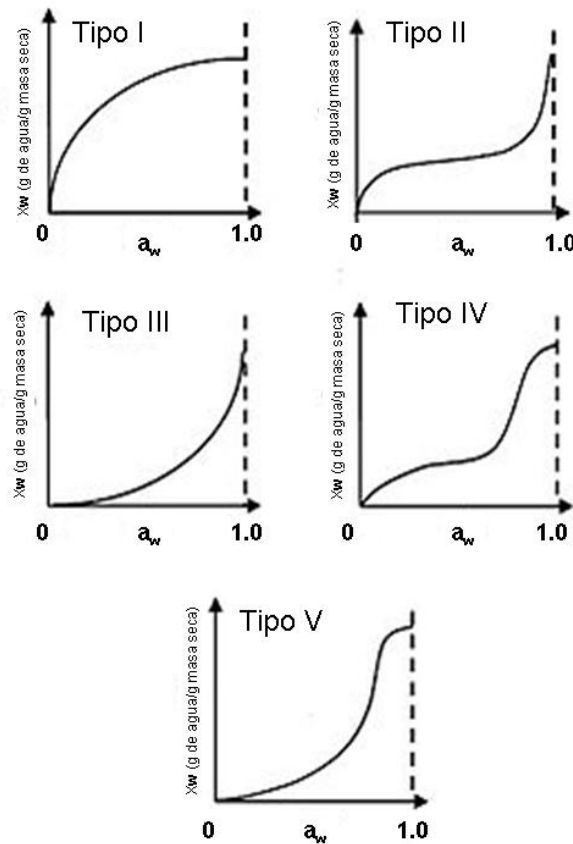


Figura 5.2. Tipos de isoterma, clasificación según Brunauer y col., (1940)

La composición de los alimentos es un factor que influye en las isotermas de sorción, así, los productos amiláceos (papa, maíz, arroz, harinas) poseen mayor capacidad de retención de agua en la región de bajas humedades relativas. Con una capacidad ligeramente menor se encuentran los alimentos proteicos (pescado, huevo, queso), seguido por los vegetales ricos en carbohidratos. Otro de los factores que influye es la temperatura, debido al carácter exotérmico del fenómeno de adsorción, un aumento de la temperatura se traduce en una pérdida de humedad del producto en equilibrio con la humedad relativa dada, o lo que es lo mismo un aumento de  $a_w$  para el mismo contenido de humedad. En general, el efecto de la temperatura es más importante para los valores intermedios y bajos de  $a_w$  (Martinez Navarrete y col., 1998).

#### 5.1.1.3 Determinación de datos de equilibrio.

Los datos de equilibrio se pueden determinar utilizando dos técnicas diferentes:

- Técnicas manométricas o higrométricas, basadas en la determinación directa de la presión del vapor de agua o la humedad relativa de la interfase de un sólido de contenido de humedad conocido.
- Técnicas gravimétricas, basadas en la determinación del contenido en humedad de la muestra después de que esta ha alcanzado el equilibrio con un aire de humedad relativa conocida. Este procedimiento se puede desarrollar por métodos estáticos o dinámicos.

La técnica gravimétrica por método estático consiste en colocar la muestra en cámara herméticamente cerrada una disolución saturada de una sal con  $a_w$  conocida, que en el espacio libre por encima de la disolución se origina un ambiente cuya humedad relativa en el equilibrio, a una temperatura determinada, será exactamente la  $a_w$  de la sal a esa misma temperatura. La muestra en la cámara, irá ganando o perdiendo agua hasta quedar en equilibrio con el ambiente (peso constante). Como equilibrio se considera el momento en que la diferencia de peso entre dos pesadas consecutivas es menor a 1 mg/g. La  $a_w$  de la muestra en ese momento será la de la sal, puesto que al estar saturada adsorbe las variaciones de humedad de manera que la humedad relativa ambiente permanece constante. La humedad puede determinarse experimentalmente o calcularse conociendo la humedad inicial de la muestra así como los pesos inicial y final. El mismo procedimiento realizado con diferentes sales, de diferentes  $a_w$ , puede permitir obtener la isoterma completa del producto. Las ventajas de este método son la simplicidad, el bajo costo, permite el manejo muchas muestras simultáneamente, y la facilidad de operabilidad (Lewicki y Pormaranska-Lazuka, 2003, Rahman y Al-Belushi, 2006) y entre las desventajas se pueden mencionar que

es procedimiento que necesita un tiempo de reajuste muy largo, del orden de tres a seis semanas. En estas condiciones, algunos alimentos pueden sufrir modificaciones de la estructura a partir de determinados niveles de humedad, e incluso, enmohecimiento, otro de los problemas que presenta es que la condición de equilibrio es determinada por el peso de la muestra a intervalos regulares hasta pesada contante, por lo que se produce la pérdida de la condición de atmósfera controlada cada vez que la cámara se abre para el pesaje de la muestra retrasando el proceso de equilibrio.

Para la técnica por método dinámico se coloca la muestra dentro de un dispositivo de tres recipientes cerrados, consecutivos y conectados entre si, donde una corriente de aire a velocidad constante penetra en el primer recipiente que contiene una disolución de sal saturada. De aquí sale con humedad constante que depende de la temperatura y de la sal utilizada. Después atraviesa el frasco siguiente que actúa separando las partículas líquidas arrastradas y finalmente llega al último recipiente donde se encuentra la muestra. La humedad inicial de la muestra y el peso de este recipiente antes de realizar la experiencia y una vez alcanzado peso constante, permite la determinación de la humedad de equilibrio. Estos métodos disminuyen mucho la duración del ensayo respecto a los estáticos, reduciendo la resistencia a la transferencia de moléculas de agua entre la muestra y la disolución saturada. Incluso en ocasiones se opera con gas inerte para evitar oxidaciones.

### **5.1.2 Secado de Pastas**

La fase de secado de las pastas alimenticias es un proceso donde se lleva la humedad inicial de 31% hasta lograr una humedad final del 13% en base seca y una mayor consistencia estructural. Tanto la calidad de la pasta como los costos tecnológicos del proceso dependen de las condiciones de secado adecuadas. La pasta supone un cuerpo capilar y poroso que en el proceso de secado se transforma en un gel firme y quebradizo, frágil a la rotura. Durante el secado la pasta desprende su humedad con dificultad y lentitud a causa de fenómenos adsorptivos y osmóticos. Por ello el proceso requiere un régimen específico que facilite el transporte de la humedad desde el interior hasta el exterior a través de los capilares y garantice un producto de elevada calidad (Tscheuschner, 2001).

La velocidad de secado depende de las características del equipo donde se realiza el proceso (temperatura de bulbo seco, humedad relativa (HR) y velocidad del aire, y coeficiente de calor superficial) y de las características del producto (contenido de agua, relación volumen/superficie, temperatura superficial y velocidad a la que el alimento pierde el

agua). El tamaño del alimento influye de forma importante sobre la velocidad de secado durante todo el proceso.

Los mecanismos que intervienen durante el secado de pastas son:

➤ Transferencia de calor y materia

El proceso desecado de las pastas supone un sistema compuesto por dos fases: el aire de secado y la masa. El equilibrio termodinámico se asume en la interfase de acuerdo con la isoterma de sorción, y la eliminación de agua se rige por un transporte simultáneo de la masa y de calor.

El agua se elimina de los alimentos por medio de difusión, en fase líquida y/o vapor, a través de su estructura interior. Al movimiento del agua líquida le seguirá su evaporación en algún punto del alimento, por lo tanto el proceso supone realmente un transporte simultáneo de materia y calor (Casp y Abril, 2003).

La transmisión de calor tiene lugar en el interior del alimento y está relacionado con el gradiente de temperatura existente entre su superficie y la correspondiente a la superficie del agua en el interior del alimento. Si se suministra al agua, suficiente energía para su evaporación, el vapor producido se transportará desde la superficie de la capa húmeda en el interior del producto hacia la superficie de éste. El gradiente de presión existente entre la superficie húmeda en el interior y en el aire exterior al alimento, es el que provoca la difusión del vapor de agua hacia la superficie de éste.

La curva característica de secado, es la relación entre la velocidad de secado y el contenido de humedad; generalmente se divide en tres períodos, es decir, el período de precalentamiento, secado de velocidad constante, y secado de velocidad decreciente. Durante el período de velocidad de secado constante el calor recibido desde el aire es consumido por la evaporación del agua libre en la superficie de la muestra a una temperatura constante. El período de velocidad decreciente comienza cuando la tasa de reposición de agua libre desde el interior hacia la superficie es insuficiente para compensar con la velocidad de secado en la superficie (Ogawa y col. 2012)

Durante el período de velocidad constante la velocidad de transferencia de calor ( $Q$ , en J/s) se calcula mediante la siguiente ecuación

$$Q = h_c A (T_a - T_s) \quad 5.1$$

Donde  $A$  es el área de intercambio ( $m^2$ ),  $h_c$  es el coeficiente de intercambio calórico superficial ( $W/m^2K$ )  $T_s$  es la temperatura en la superficie y  $T_a$  es la temperatura del bulbo seco del aire (K).



La velocidad de transferencia de masa ( $W$ , en Kg/s) es:

$$W_a = k_a A (H_s - H_a) \quad 5.2$$

Donde  $k_a$  es el coeficiente de transferencia de masa (Kg./m<sup>2</sup>s),  $A$  es el área de evaporación (m<sup>2</sup>),  $H_s$  es la humedad absoluta del aire en equilibrio con la superficie del fideo y  $H_a$  es la humedad absoluta del aire (Kg. de vapor de agua/Kg. de aire secado).

Puesto que la velocidad de transmisión de calor al producto y la velocidad de transferencia de masa desde el mismo se encuentran vinculadas, ambas velocidades pueden relacionarse así:

$$W * \lambda = Q = -\frac{h_c A}{\lambda} * (T_a - T_s) \quad 5.3$$

Donde  $\lambda$  es el calor latente de vaporización (J/kg) a  $T_s$  combinando las Ecuaciones 5.2 y 5.3 se puede obtener:

$$W = -\frac{h_c A}{\lambda} * (T_a - T_s) \quad 5.4$$

Según. Ogawa y col. (2012), los períodos de velocidad de secado de precalentamiento y constantes han sido ignorados y el período de velocidad decreciente de secado se asume desde el principio de secado, debido a que en estudios previos se ha observado que dichos períodos son por lo general muy cortos en comparación con todo período de velocidad decreciente durante la producción de pasta seca.

Muchos modelos teóricos y empíricos se han obtenido para la descripción de la transferencia del agua y su cinética durante el período de velocidad decreciente de secado sin tener en cuenta los períodos de secado de precalentamiento y constantes.

La mayoría de ellos se basan en la ley de difusión de Fick (Aversa y col., 2007; Hernández y col, 2000; Ruiz- López y García- Alvarado, 2007). Según Andrieu y Stamatopoulos (1986), el secado de pasta podría ser descrito como un mecanismo de transporte de la humedad interna gobernado por un gradiente de humedad e interpretado matemáticamente por la ley de difusión de Fick. A su vez Inazu y col. (2003) han determinado la difusividad aparente utilizando un modelo de difusión teniendo en cuenta tanto las resistencias de transferencia de masa interna y externa, a fin de evaluar el efecto de la humedad relativa y la temperatura sobre la cinética de secado de los fideos Japoneses “Udon”. Utilizar este tipo de modelos implica no tener en cuenta la contracción, considerar sistema isotérmico, el coeficiente de difusión y la humedad en las superficies del fideo se consideran constantes, durante el

período considerado. Además en la bibliografía se han utilizado diversos tipos de ecuaciones empíricas o semi - empíricas para describir la curva de secado , como son: Newton (Westerman y col., 1973), Page (Agrawal y Singh, 1977), Page modificado (Overhults y col., 1973;Özdemir y Devres, 1999), Henderson y Pabis (Chhinnan, 1984) , logarítmica (Yagcioglu y col., 1999), Dos-términos (Henderson , 1974), Dos términos exponenciales (Sharaf - Eldeen y col., 1980) , Wang y Singh (1978), Thompson y col. (1968), la aproximación de difusión (Kassem, 1998), Verma y col. (1985), Henderson y Pabis modificado (Karathanos, 1999), y Midilli y Kucuk (2003), los cuales mostraron generalmente buen ajuste de los resultados predichos a los experimentales a pesar de la suposición de un período de velocidad de secado decreciente desde el comienzo de secado.

➤ Formación de fisuras en la pasta

Las grietas son causadas por un gradiente de agua excesiva entre el núcleo y la superficie de la pasta. Si no se seca bajo condiciones óptimas, la parte exterior de la pasta pierde humedad rápidamente, pero el núcleo tendrá nivel más alto de humedad, produciendo de este modo una diferencia de humedad grande entre el interior y el exterior de la pasta. El resultado es que la parte exterior de la pasta está bajo tensión y el núcleo está bajo compresión, resultando un producto final con tensiones en su interior (Johnston 2001). Si estas tensiones exceden la resistencia de la pasta en cualquier punto, se pueden producir fisuras.

Una de las formas de controlar este problema es la disminución de la velocidad de secado, lo cual provee el tiempo para que el agua del centro (núcleo) del producto difunda hacia la superficie generando mínimos gradientes de humedad en la pasta, también se pueden utilizar períodos de revenido que implica bajar la temperatura del aire y aumentar la humedad relativa a fin de bajar transitoriamente la velocidad de secado y permitir la migración de agua desde el núcleo del fideos disipando los gradientes de humedad generadores de fisuras. Otra forma es aumentar la temperatura de la pasta y la humedad relativa del aire de secado, así aumenta el coeficiente de difusión y se logra el mismo flujo de agua pero con menor gradiente de humedad y por último se puede retardar el cambio de gomoso a vítreo, es decir manteniendo el fideo en estado plástico, secándolo muy rápidamente, en sistema de altas temperaturas o ultra altas temperaturas se aprovecha dicho fenómeno aplicando altas velocidades de secado en el presecadero y bajando la velocidad en el secadero (Rahman, 1995; Cuq y col., 2003). Condiciones adecuadas de

secado deben promover transición vítrea uniforme dentro de las pastas como para limitar las tensiones internas y el riesgo de formación de grietas.

➤ Gelatinización de almidón y desnaturalización de proteínas

El secado genera transformaciones en el retículo proteico de la pasta extrudada que no sólo depende de la temperatura de secado sino también del contenido de humedad.

Según Resimi y Pagani (1983) la aplicación de alta temperatura con alto contenido de humedad provocaría mayor desnaturalización de proteínas y a su vez se corre el riesgo de producir una prematura, aunque parcial, gelatinización de almidón. La condición para evitar el inicio de la gelatinización sería no sobrepasar los 70°C de temperatura cuando el fideo contiene 20% de humedad en base seca (Zweifel y col., 2000).

El proceso de secado de la pasta puede llevarse a cabo utilizando distintas temperaturas y varios pasos de humedad relativa. Actualmente, el secado de la pasta en fábricas se realiza mediante el uso de aire caliente humedecido con temperaturas que oscilan entre los 40°C y 105°C y humedades relativas que varían entre el 40% y el 95%. (De Temmerman y col., 2007). El secado de pasta generalmente se realiza exponiendo la pasta a una exposición continua de aire húmedo, proporcionado por ventiladores que están alrededor de la misma. La velocidad del aire varía de acuerdo al tiempo que lleva el proceso, la variación se realiza haciendo funcionar unos u otros ventiladores de menor capacidad, evitándose de esta manera que se quiebre el producto. El tiempo de secado no es estándar, puesto que depende de la temperatura, humedad relativa, velocidad del aire, etc.

Según algunos autores un secado óptimo comenzaría a una alta temperatura y cercano al final del proceso se utilizaría una temperatura más baja (Pavan, 1980; Zweifel y col., 2003), pero el secado final también puede ser realizado a alta temperatura (Resmini y Pagani, 1983; Dexter, y col., 1981). Una pasta deshidratada a alta temperatura (alrededor de 60-80°C) generalmente produce pasta de alta calidad (Dexter y col., 1981; De Stefanis y Sgrulletta, 1990; Donnelly y Ponte, 2000), resultando firme una vez cocida, con mínima pegajosidad, y bajas pérdidas durante la cocción. Además, hay que tener en cuenta que las temperaturas de secado influyen en las características fisicoquímicas de la materia prima utilizada (Dexter y col., 1981, 1983; Abecassis y col., 1984).

Idealmente, los procedimientos de secado podrían ser científicamente diseñados para acortar el tiempo de secado, y para reducir al mínimo los costos de energía y capital, manteniendo alta calidad del producto. Sin embargo, la selección de la condición de secado

no es sencilla, ya que como se mencionó anteriormente, están presentes muchas combinaciones de variables de operación (temperatura, humedad relativa, velocidad del aire). También se sabe que el secado de aire convencional (especialmente altas temperaturas y tiempos de secado más largos) puede causar graves daños al sabor, color, nutrientes y puede reducir la capacidad de rehidratación del producto alimenticio secado (Altan, y Mascan, 2005). Por lo tanto, la temperatura aplicada y la humedad del aire de secado deben estar relacionadas con las propiedades de pasta como una función del tiempo, para determinar las condiciones óptimas del proceso de acuerdo con cualquier criterio de calidad de la pasta (Migliori y col. ,2005).

En este Capítulo se presentará el estudio del proceso de secado de pasta libre de gluten utilizando la formulación considerada como óptima en el Capítulo 4. Los objetivos específicos del Capítulo son:

- ✓ Determinar experimentalmente las isotermas de sorción de humedad de la pasta LG a 25°C y 40°C
- ✓ Modelar las isotermas obtenidas aplicando distintas ecuaciones propuestas en la literatura.
- ✓ Obtener las curvas de secado para diferentes condiciones de proceso (temperatura y humedad del aire), modelando matemáticamente los resultados obtenidos.
- ✓ Estudiar la influencia de las condiciones de proceso sobre los parámetros de calidad de pastas LG secas para establecer las condiciones que permiten obtener pastas secas libres de gluten, no quebradizas, y de buena calidad una vez cocidas.

## **5.2 . Materiales y métodos**

### **5.2.1 Preparación de las pastas libres de gluten**

Las masas se prepararon como se describió en la Sección 3.2.3 del Capítulo 3.

### **5.2.2 Obtención y modelado de las isotermas de sorción**

Para la obtención de las isotermas de sorción de las pastas libres de gluten se utilizó la técnica gravimétrica por el método estático, para lo cual se usaron sales saturadas de actividad de agua conocida (Tabla 5.1). La formulación elegida para este ensayo correspondió a la optimizada en el Capítulo 4 (6.6% de proteína, 35.96% % de agua, 41.10%

de almidón de maíz, 10.27% harina de maíz, 2.50% de mezcla de gomas, 1.06% de sal y 2.51% de aceite) disposición

Cada recipiente que contenía la muestra y la sal saturada fue cerrado herméticamente y colocado en una estufa de temperatura controlada. A los contenedores que contenían humedades relativas mayor a 55% se les colocó Timol en un recipiente pequeño, para evitar el desarrollo microbiano, especialmente el enmohecimiento. A partir del momento en que se colocaron dentro del recipiente se controló el peso de las muestras cada 7 días, hasta llegar a peso constante (condición de equilibrio).

Tabla 5.1 Soluciones salinas saturadas y sus respectivas actividades de agua a 25°C y 40°C (Andrieu y col., 1985; Labuza y col., 1985).

Sal	Actividad de agua ( $a_w$ )	
	25 °C	40 °C
Acetado de potasio	0.226	0.206
Cloruro de magnesio	0.332	0.313
Carbonato de potasio	0.438	0.433
Bromuro de sodio	0.573	0.614
Ioduro de sodio	0.689	0.661
Cloruro de sodio	0.753	0.734
Sulfato de amonio	0.802	0.806
Cloruro de potasio	0.843	0.820
Nitrato de potasio	0.923	0.879

El contenido de humedad de equilibrio de las muestras se determinó por duplicado, siguiendo el método 44-40 AACC (1984) y la actividad de agua de cada muestra y de las sales saturadas fue controlada usando un equipo AquaLab Series 3 (Pullman, Estados Unidos), mostrado en la Figura 5.3. Las isothermas de sorción de humedad de los fideos aptos para celíacos se realizaron a dos temperaturas (25 y 40°C) para el rango de actividad de agua ( $a_w$ ) entre 0.20 y 0.92. El ensayo se realizó por duplicado para cada temperatura.



Figura 5.3. Medidor de actividad de agua AquaLab Series 3 (Pullman, Estados Unidos)

Los datos experimentales se modelaron matemáticamente, con los modelos más utilizados en el área de alimentos como son GAB, Oswin y Henderson (Chirife y Iglesias, 1978).

La eficacia del ajuste de los modelos presentados se evaluó por medio del coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ),  $\chi^2$  (chi-cuadrado) y por el porcentaje de error medio relativo (%E) (Ecuación 5.5).

$$E_{(\%)} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|X_e - X_p|}{X_e} \quad 5.5$$

Siendo  $X_e$  es el contenido de humedad experimental (g agua/ g masa seca);  $X_p$  es el contenido de humedad predicho a partir de cada modelo (g agua/g masa seca); y n es el número de observaciones.

### **5.2.3 Determinación y modelado de la curva de secado**

#### *\* Equipamiento*

Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo de secado construido en el Laboratorio de Electrónica del CIDCA para este trabajo de Tesis. Se montó en un gabinete metálico, aislado térmicamente, con circulación forzada de aire, control de humedad y de temperatura. Ambos controles fueron desarrollados sobre la base de tecnología de microcontroladores, los sensores son semiconductores y tiene la posibilidad de comunicarse con una PC vía RS232. Para el control de humedad se usó un intercambiador externo a la cámara por donde se hace circular el aire que se hace pasar por una cortina de agua (Figura 5.4).

Sus principales especificaciones son las siguientes:

- Temperatura de control: de Temp. ambiente a 70°C
- Humedad relativa a controlar: 10 a 100% HR (con las limitaciones impuestas por el diagrama psicrométrico).
- Potencia de calefacción: 1000W
- Alimentación: 220V 50Hz.

- Visualización de: temperatura deseada y medida, humedad deseada y medida.
- Indicadores de actuación de calefacción y humidificación.

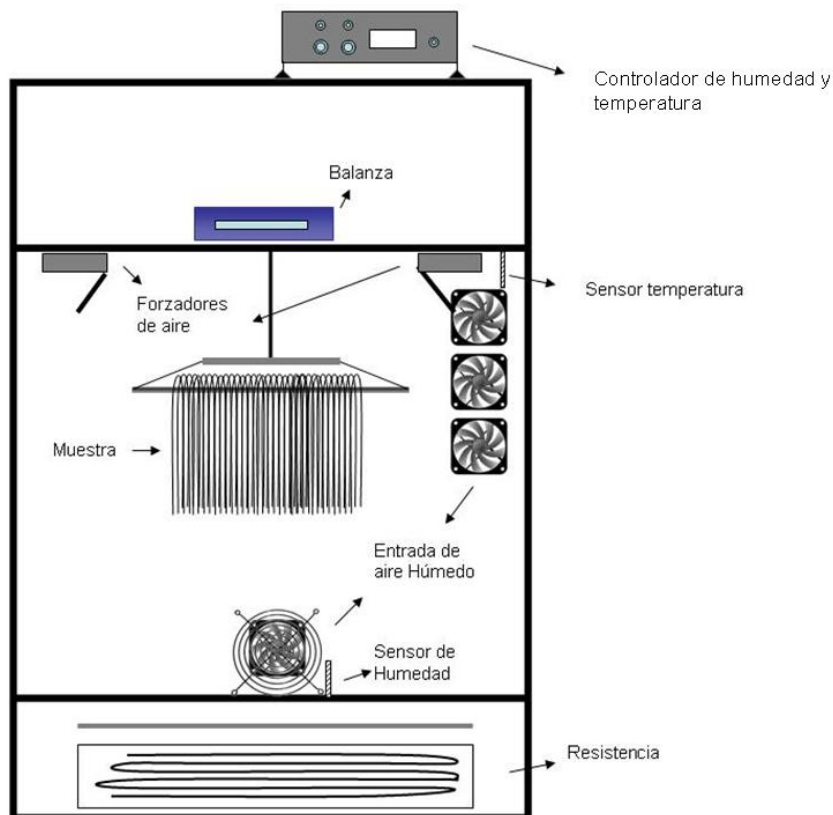


Figura 5.4. Esquema del equipo de secado con aire forzado, temperatura y humedad controlada.

*\* Metodología*

Se colocaron 500 g de fideos frescos tipo cintas (20cm x 8cm x 2mm) de en un sistema de varillas (Figura 5.5) colocado en un soporte, que a su vez estaba colgado de una balanza electrónica granataria. Durante el proceso de secado, se registró el peso de la muestra cada 10 minutos, hasta pesada constante, estimándose de esta forma la pérdida de agua del sistema.

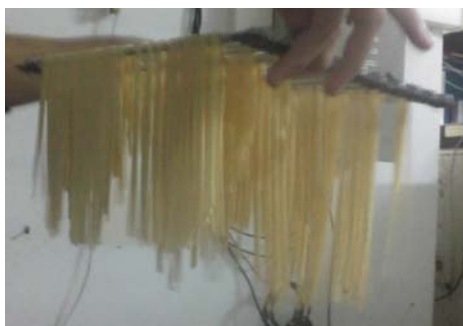


Figura 5.5. Sistema de varillas utilizada para colgar los fideos libre de gluten

Antes de comenzar el ensayo, el equipo era colocado en funcionamiento un día antes con el objetivo de estabilizar la temperatura y humedad relativa a la cual sería secado el producto. Para las condiciones de secado de los fideos LG se eligieron distintas combinaciones de temperatura y humedad del aire para tener condiciones semejantes a los tratamientos de baja temperatura (LT). Estos procesos de secado fueron elegidos de acuerdo a lo que se describe en la bibliografía para secado de pastas (Petitot y col., 2009; Güler y col., 2002; Inazu y col., 2002).

Las condiciones de temperatura, humedades relativas y velocidad de flujo del aire en el secador de los cuatros procesos de secado utilizados se muestran en la Tabla 5.2. La velocidad de flujo de aire se midió utilizando un anemómetro digital (Testo modelo 435-1, Alemania).

Tabla 5.2. Temperatura, humedad relativa y velocidad de aire de los procesos de secado

Condición	Temperatura (°C)	Humedad relativa del aire de secado (%)	Flujo de aire en el secador (m/s)
1	30±2	40±2	0.5
2	30±2	80±2	0.5
3	50±2	40±2	0.5
4	50±2	80±2	0.5

\* *Determinación de humedad*

El contenido de humedad de la pasta antes de comenzar el proceso de secado y una vez finalizado se determinó según el método AOAC 926.07 B (2000) en el cual se pesan entre 2.0 g a 3.0 g de muestra, se secan a 130°C hasta pesada constante.



*\* Tiempo de secado de pasta LG*

Cuando  $a_w \leq 0.63$ , ésta se considera como óptima para la conservación de la pasta. A partir de las isotermas de sorción, se estableció qué valor humedad está en equilibrio con dicha  $a_w$  a 28°C (Turnbull, 2001.).

Para cada condición estudiada se realizó un ensayo previo, calculando el tiempo necesario para alcanzar dicho contenido de humedad en cada caso, y posteriormente se modelaron las curvas de secado obtenidas.

Una vez establecido cada tiempo, se procedió al secado y los productos secos fueron envasados herméticamente y almacenados a temperatura ambiente hasta su posterior análisis.

*\* Modelado matemático de las curvas de secado de pasta LG*

Para el modelado de las curvas experimentales del proceso de secado de los fideos LG se tuvo en cuenta que el mecanismo predominante en el secado de la mayoría de este tipo de alimentos es la migración de la humedad contenida en éste, donde el agua es transferida por difusión desde el interior hacia la superficie en contacto con el aire de secado (Geankipolis, 1983). Es por ello las curvas de secado obtenidas experimentalmente fueron modeladas utilizándose el modelo de Fick, considerando a los fideos LG como finas laminas infinitas, donde la pérdida de agua sólo se produce en sentido axial, es decir por ambas caras de los mismos, difusividad efectiva constante, sin considerar el encogimiento de la muestra y ausencia de cualquier resistencia al transporte de masa.

#### **5.2.4 Superficie de la pasta seca LG.**

Las características de la superficie de los fideos LG secos se determinaron ópticamente mediante la observación del producto bajo una lupa (Carl Zeiss, Alemania) Las imágenes fueron tomadas con una cámara (M35-475052-9901, Alemania) Para un mejor enfoque de la superficie de los mismos se utilizó una solución de  $I_2$ :20mg/ml de IK.

#### **5.2.5 Determinación de la fragilidad de la pasta seca**

La prueba de fractura en puente permitió evaluar la resistencia de la pasta seca a fracturarse, por ejemplo, durante el envasado o almacenamiento del producto. Se llevó a cabo colocando un segmento de fideo LG sobre el puente de flexión (sonda de tres puntos HDP/3PB (Figuras 5.6a y b), con una abertura de 5 cm y se ejerció una fuerza en el centro a una velocidad de 0.05 mm/s hasta fractura, empleando el texturómetro citado en ocasiones

anteriores. Las muestras empleadas fueron cintas de fideos secos (150 mm de longitud y 2 mm de ancho). Se midió la fuerza de fractura como el pico máximo y la distancia a la que fracturó el espécimen.

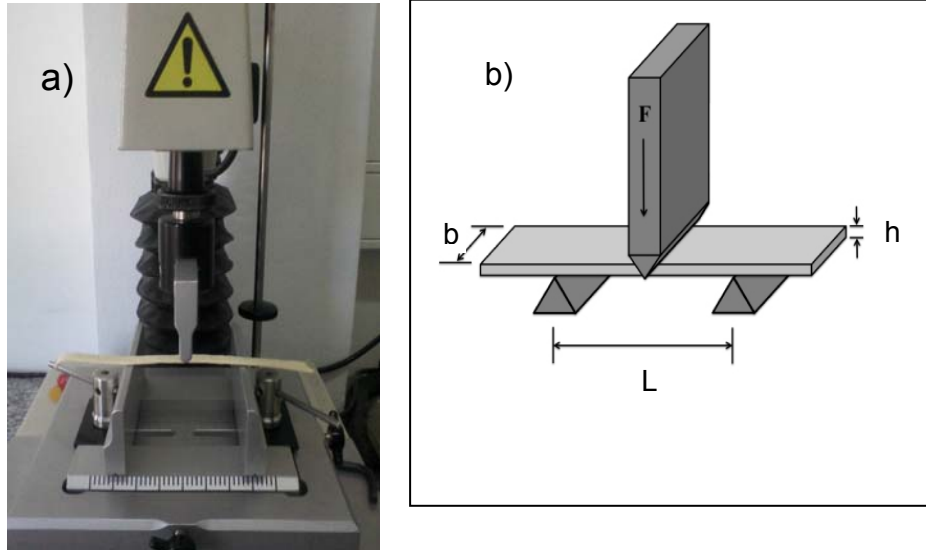


Figura 5.6 a) Sonda HDP/3PB Three Point Bend Rig usada para evaluar la fragilidad de la pasta seca; b) esquema del sistema de medición.

Estos datos se convirtieron en esfuerzo de fractura ( $\sigma_{\text{fract}}$ ) y deformación aparente ( $\epsilon$ ) mediante las ecuaciones:

$$\sigma_{\text{fract}} = \frac{3FL}{2bh^2} \quad 5.6$$

$$\epsilon = \frac{6hd}{L^2} \quad 5.7$$

Donde: L= distancia entre los dos apoyos del instrumento, b= Ancho de la muestra, h= Altura de la muestra, F= Fuerza máxima, d= Distancia a la que fractura la muestra. Fueron realizadas seis mediciones para cada muestra, a temperatura ambiente. El ancho y la altura de la muestra se midieron con un calibre digital electrónico (modelo SC111201, Schwyz S.A). (Alvis y col., 2011)

### **5.2.6 Determinación de la calidad de la pasta seca cocida**

Se analizó el efecto de las condiciones de secado sobre la calidad de los fideos LG una vez cocidos, utilizando las técnicas mencionadas en la Sección 4.2.1

### **5.2.7 Muestra control**

Se adquirieron en un comercio de la zona espaguetis de trigo al huevo marca Don Vicente, secos, a los que en este Capítulo se denominó como muestra control (MC); se midió a este producto la fragilidad según lo descrito en 5.2.5 y la calidad de la pasta seca cocida según lo descrito en 5.2.6, a fin de comparar esta información con los datos obtenidos para las muestras de fideos LG.

### **5.2.8 Análisis sensorial de la pasta seca LG**

La evaluación sensorial de alimentos es de suma importancia en la investigación y el desarrollo de alimentos. La aceptación de los alimentos por los consumidores, está muy relacionada con la percepción sensorial de los mismos, y es común que existan alimentos altamente nutritivos, pero que no son aceptados por los consumidores. De aquí parte la importancia del proceso de evaluación sensorial en los alimentos, siendo ésta una técnica de medición tan importante, como los métodos químicos, físicos y microbiológicos. (Olivas-Gastélum y col., 2009)

El ensayo se llevó a cabo en el Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (UNLP-CONICET), invitando a todo el personal científico, técnico y administrativo a participar. Los participantes, si bien contaban con los conocimientos básicos de la evaluación sensorial, no recibieron ningún entrenamiento específico en este tipo de alimentos. Se realizó durante 4 días consecutivos en el horario de la mañana entre 10:45 y 12:00 horas. Las evaluaciones se realizaron en grupos de 9 a 12 consumidores por vez, sobre un total de 40 personas de un amplio rango de edades (entre 25-60) sin distinción de sexo.

A cada grupo de panelistas se les explicó la metodología de trabajo y su importancia de evitar que realizaran comentarios entre ellos. Los panelistas evaluaron dos tipos de pasta secas libre de gluten, la desarrollada durante esta investigación y una pasta seca LG adquirida en un supermercado local.

Se tomó condición excluyente que respondieran afirmativo las siguientes cuestiones:

- ✓ ¿Se considera consumidor frecuente de pastas tipo italianas?
- ✓ ¿Consume al menos una vez por semana algún tipo de pastas?

✓ ¿Consume pastas tradicionales?

La aceptabilidad de las pastas se midió considerando los atributos sensoriales: color, olor, sabor y apariencia general utilizando una prueba de preferencia basada en una escala hedónica, descriptiva mixta, bipolar de nueve puntos, asignando valores de 1, para el extremo inferior “me disgusta mucho”, y 9, para el extremo superior “me gusta mucho”

A cada participante se le entregó una copia de la planilla (Figura 5.7), un vaso con agua mineral a temperatura ambiente y una galletita de agua sin sal para neutralizar el sabor entre muestra y muestra. Inmediatamente se le sirvió una porción caliente de cada formulación cocida y codificada con un número de 3 dígitos elegido al azar.

ACEPTABILIDAD DE PASTAS SECAS LIBRES DE GLUTEN								
Nombre:.....	Fecha:.....							
Evaluador N°:.....								
Usted ha recibido 2 muestras de pastas secas libres de gluten. Utilizando la escala indicada, por favor evalúe cada atributo marcando con una cruz (x) en el casillero adecuado.								
<b>Muestra Nro: 365</b>								
	<i>Me disgusta mucho</i>				<i>Me gusta mucho</i>			
Apariencia	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Textura	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Sabor	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Color	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Aceptabilidad global	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<b>Muestra Nro: 924</b>								
	<i>Me disgusta mucho</i>				<i>Me gusta mucho</i>			
Apariencia	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Textura	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Sabor	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Color	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Aceptabilidad global	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Figura 5.7. Modelo de planilla de evaluación sensorial de aceptabilidad por atributos de las pastas secas LG.

Una vez finalizado el análisis de aceptabilidad por atributos, se le entregó a cada panelista la consigna que aparece en la Figura 5.8, para que evaluaran, sobre las muestras analizadas, su preferencia de acuerdo a una evaluación global.

**Luego de la evaluación por atributos, señale con una cruz (x) en el casillero correspondiente cuál es la muestra que prefiere**

---

Muestra 365                         Muestra 924  

---

Observaciones.....  
.....  
.....

Figura 5.8. Planilla entregada a los panelistas para el análisis sensorial de preferencias.

La muestra utilizada para contrastar los fideos libre de gluten desarrollados fue comprada en un comercio local (marca Patna Blue, COOPAR. S.A., Montevideo, Uruguay) y denominados “fettuccini al huevo”; sus ingredientes eran: harina de arroz, agua, huevo y colorante  $\beta$ -caroteno, según lo indicado en el envase.

### **5.2.9 Análisis estadísticos**

Todos los análisis estadísticos se realizaron utilizando los softwares SYSTAT (SYSTAT, Inc., Evanston, IL) y Expert Design v.7 (Stat-Ease, Minneápolis, USA). Se analizó la influencia de la temperatura y humedad del aire de secado sobre las propiedades vinculadas a la calidad de los fideos LG secos antes y después de la cocción, mediante la técnica del análisis de varianza. Para los ensayos de comparación de medias se utilizó el test de Tukey, considerando como diferencias significativas cuando  $P < 0.05$ .

Los resultados de aceptabilidad por atributos fueron analizados a través de la prueba estadística del test de Student y el análisis de preferencia, se utilizó la Tabla para muestras pareadas (Lawless y Heymann, 2010)

## **5.3 Resultados y Discusión**

### **5.3.1 Modelado de las isotermas de sorción**

Los modelos disponibles en la literatura para describir la humedad de isoterma de sorción se puede dividir en varias categorías; modelos cinéticos sobre la base de una monocapa (modelo MOD-BET), los modelos cinéticos sobre la base de una película de múltiples capas

y condensada (modelo de GAB), semi-empírica (modelos Ferro-Fontan, Henderson y Halsey) y los modelos empíricos (modelos Oswin Smith). (Al-Muhtaseb y col. 2004). Los datos experimentales obtenidos se ajustaron con algunos de los modelos matemáticos de isotermas más utilizados en el área de alimentos como son GAB, Oswin, y Henderson (Ecuaciones 5.8, 5.9 y 5.10, respectivamente), que ya que han sido utilizados por varios autores para este tipo de alimentos (Andrieu y col., 1985; Lagoudaki y col., 1993; Inazu y col., 2001; De Temmerman y col., 2008).

$$\text{Modelo de GAB} \quad X_w = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w)} \quad 5.8$$

$$\text{Modelo de Oswin} \quad X_w = A \left[ \frac{a_w}{1 - a_w} \right]^B \quad 5.9$$

$$\text{Modelo de Henderson} \quad X_w = \left[ \frac{-\ln(1 - a_w)}{A} \right]^{1/B} \quad 5.10$$

Donde

$a_w$ : actividad de agua

$X_w$ : humedad de equilibrio (g de agua/g masa seca)

$X_m$ : humedad del producto correspondiente a la situación en que los puntos de adsorción primarios están saturados por moléculas de agua.

K: factor de corrección relacionado con el calor de sorción de la multicapa

C: constante de Guggenheim, características del producto y relacionada con el calor de sorción de la monocapa.

A y B (Oswin): son constantes del modelo y características para cada alimento.

A y B (Henderson): son parámetros característicos del producto.

Las isotermas obtenidas en este trabajo fueron isotermas de desorción ya que se partió de un alimento húmedo, es decir se produjo una reducción de humedad por parte del mismo. En las Figuras 5.9 y 5.10 se presentan las curvas experimentales y modeladas a 25°C y 40°C, respectivamente, utilizando los modelos propuestos. Ambas Figuras representan una forma

característica de los alimentos, con un aumento del contenido de humedad a medida que aumenta la actividad de agua (Iglesias y Chirife, 1982, 1984; Samaniego-Esguerra y col., 1991).

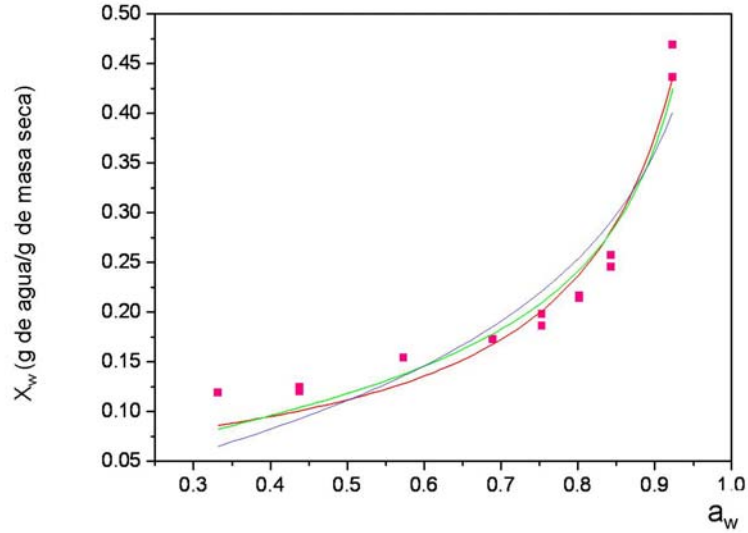


Figura 5.9 Isoterma de desorción para fideos libres de gluten a 25°C modeladas con los modelos de — GAB, — Henderson y — Oswin; ■ datos experimentales.

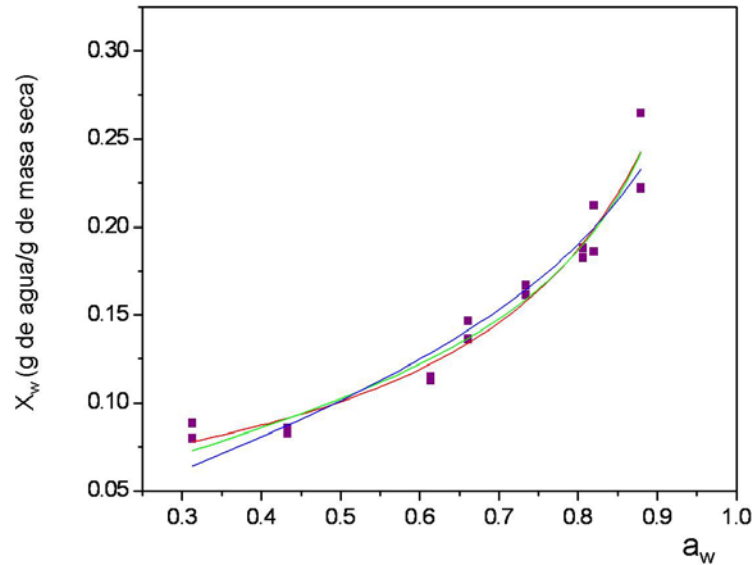


Figura 5.10 Isoterma de desorción para fideos libres de gluten a 40°C modeladas con los modelos de — GAB, — Henderson y — Oswin; ■ datos experimentales.

En la Tabla 5.3 se presentan los coeficientes regresionados, así como los valores de  $R^2$ ,  $\chi^2$  y del E% obtenidos en cada caso. Se puede observar que el agua adsorbida a nivel de la

monocapa ( $X_m$ ) corresponde a 0.086 g de agua/g de masa seca y 0.080 g de agua/g de masa seca a 25°C y 40°C, respectivamente, para los fideos LG ensayados.

Tabla 5.3. Constantes obtenidas de los Modelos GAB, Oswin y Henderson

Modelos	Constantes	Temperatura	
		25°C	40°C
GAB	$X_m$	0.086±0.001	0.080±0.002
	C	5.7±2.6	5.8±1.0
	K	0.86±0.01	0.78±0.08
	R <sup>2</sup>	0.95	0.96
	$\chi^2$	0.00073	0.00015
	E%	12.6±0.08	6.66±0.03
Henderson	A	6.5±1.1	14.86±2.8
	B	1.02±1.01	1.34 ±0.11
	R <sup>2</sup>	0.86	0.94
	$\chi^2$	0.00173	0.00021
	E%	20.6±0.1	8.58±0.07
Oswin	A	0.13±0.01	0.102±0.004
	B	0.43±0.04249	0.43±0.03
	R <sup>2</sup>	0.92	0.95
	$\chi^2$	0.00104	0.00015
	E%	9.96±0.06	7.43±0.04

Este valor podría explicarse porque la masa LG está compuesta mayormente por hidratos de carbono, los cuales poseen mayor capacidad de retención de agua en la región de bajas humedades relativas, como ya se ha mencionado. A su vez, este valor de humedad correspondiente a humedad de la monocapa podría ser utilizado como una referencia para el contenido crítico de humedad, a fin de mantener la estabilidad del producto durante su almacenamiento a las temperaturas usadas para la experiencia, por ser mínimas las reacciones de deterioro (Labuza, 1968). Por otra parte, se muestra una leve disminución de  $X_m$  al incrementarse la temperatura, lo que puede deberse a la menor disponibilidad de los sitios activos (o enlaces de hidrógeno) en los polímeros de almidón para la unión con el agua (Iglesias y Chirife, 1976).

El comportamiento de desorción fue descrito por los tres modelos propuestos (GAB, Henderson y Oswin), siendo el modelo de Oswin el que presentó un mejor ajuste a la medida experimental de las curvas de desorción de la pasta, tal como lo refirieron Andrieu y col. (1985) en su trabajo en pastas de trigo.



Con respecto a la temperatura se puede observar (Figura 5.11), que existe una marcada influencia de este parámetro en el contenido de humedad de equilibrio en casi todo el rango de la actividad de agua estudiada. Se evidencia que la humedad de equilibrio ( $X_w$ ) disminuye cuando aumenta la temperatura a una actividad de agua ( $a_w$ ) constante. Fijando una  $X_w$ , la actividad de agua fue mayor con el aumento de la temperatura, es decir las muestras a 25°C absorbieron más agua que las muestras a 40°C lo que indicaría un carácter menos higroscópico de las pastas almacenadas a mayor temperatura. Según Lagoudaki y col. (1993) este fenómeno puede ser atribuido a que las moléculas de agua a bajas temperaturas tienen una menor energía cinética, la cual no es suficiente para superar la correspondiente energía de adsorción.

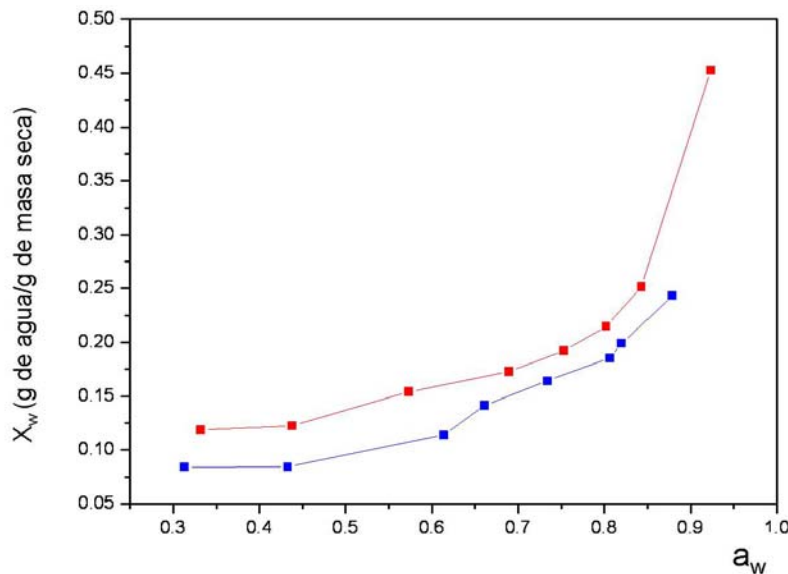


Figura 5.11. Contenido de humedad de equilibrio promedio de la pasta libre de gluten, expresada como g agua/g producto seco, para las temperaturas (-■-) 25°C y (-■-) 40°C

#### *Contenido de humedad de equilibrio ( $X_w$ )*

El conocimiento de las propiedades de desorción de los alimentos es de gran importancia en el modelado de la deshidratación de los alimentos. Para tener en cuenta la influencia de la temperatura en el equilibrio higroscópico y poder hacer interpolaciones con otras temperaturas distintas a las utilizadas en los experimentos se empleó el modelo de Oswin modificado por Chen y Morey (1989), que tiene en cuenta la influencia de la temperatura sobre la sorción de vapor de agua por los alimentos. El modelo de Oswin modificado

(Ecuación 5.11) puede expresarse considerando el efecto de la temperatura de la siguiente manera:

$$X_w = (A + B * T) * \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)^C \quad 5.11$$

donde A, B y C son los parámetros del modelo y T es la temperatura (°C)

Mediante el uso de la Ecuación 5.13, se realizó el modelado de las humedades de equilibrio ( $X_w$ ) de las isotermas en función de la actividad de agua y la temperatura, como se muestra en la Figura 5.12 obteniéndose los valores de los parámetros del modelo Oswin modificado A: 0.156 B: -0.003, y C: 0.474 ( $R^2=0.84$ ), que permitieron determinar las humedades de equilibrio ( $X_w$ ) para cada condición de secado en estudio.

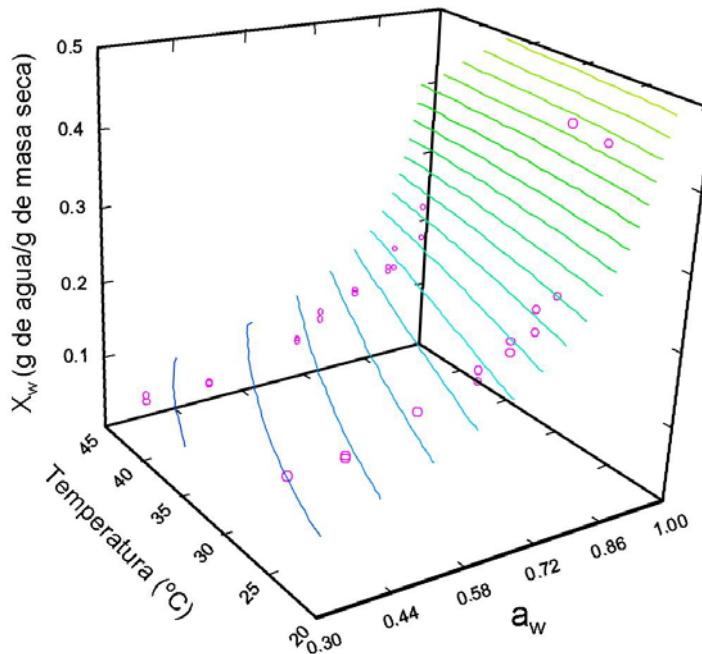


Figura 5. 12. Modelado de las humedades de equilibrio  $X_w$  (g agua/g masa seca) en función de la actividad de agua y la temperatura

Se convirtieron los valores de la humedad relativa (HR) de cada condición de secado a valores de actividad de agua teniendo en cuenta que HR es la relación adimensional de la presión real de vapor del aire a la presión de vapor de saturación, por lo que la actividad de agua y la humedad relativa se relacionan de la siguiente manera:

$$a_w = HR/100 \quad 5.12$$

y a partir de los parámetros regresionados, se utilizó la Ecuación 5.11 para calcular entonces las humedades de equilibrio para las distintas condiciones estudiadas, las que se muestran en la Tabla 5.4, que posteriormente fueron utilizadas para modelar el proceso de secado de los fideos LG.

Tabla 5.4. Humedades de equilibrio ( $X_w$ ) en base seca

Condiciones	Temperatura (°C)	$a_w$ de aire ( $a_w = HR/100$ )	$X_w$ (g agua/g masa seca)
30°C-40%HR	30	0.4	0.06
50°C-40%HR	30	0.8	0.005
30°C-80%HR	50	0.4	0.11
50°C-80%HR	50	0.8	0.010

La humedad de equilibrio de un alimento en función de la humedad relativa del aire, es una información muy útil para los procesos de secado, preservación y acondicionamiento de los materiales alimenticios; además, facilita la organización de sistemas de almacenamiento, rehidratación y determinar la estabilidad de un gran número de alimentos.

### 5.3.2 Curvas de secado

El secado es una de las operaciones unitarias más importantes de la producción industrial de la pasta, tanto desde el punto de vista de la calidad del producto final y de los aspectos económicos de su fabricación (Berteli y Marsaioli, 2005). Varios parámetros afectan el proceso de secado de pasta incluyendo los de funcionamiento, tales como la temperatura, la velocidad y la humedad relativa del aire de secado, y los característicos de la pasta, tales como coeficiente de difusividad del agua, de desorción y las propiedades termofísicas de la pasta, las cuales que pueden cambiar durante el proceso. El conocimiento adecuado de dichos parámetros permite determinar las condiciones específicas de secado.

El secado implica una transferencia simultánea de calor y masa. Es una operación básica donde intervienen dos factores importantes, como es la transmisión de calor, para suministrar el calor latente de evaporación y el movimiento de agua o del vapor de agua a través de los productos alimenticios y su separación de los mismos. Además existen factores muy importantes que intervienen en la velocidad de secado de alimentos como son el tamaño y la geometría del producto a secar (Figura 5.13).

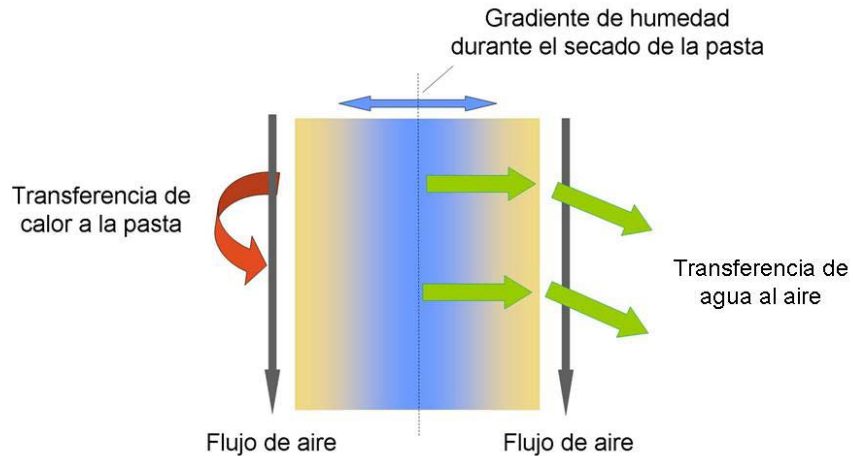


Figura 5.13. Proceso de calor y transferencia de masa (secado por convección) en la pasta.

En la Figura 5.14 se muestran las curvas de secado obtenidas a 30°C y 50°C con las diferentes humedades relativas del aire (40% y 80%), donde se graficó el contenido de humedad en base seca (b.s.) en función del tiempo. Las curvas representan la disminución de la humedad de los fideos desde su contenido inicial de 0.65 g de agua/g b.s. hasta el valor deseado de 0.13 g de agua/g b.s., este valor se eligió ya que es el contenido de humedad aproximado que equivale al límite superior de  $a_w$  (0.65) considerada como óptimo donde el producto no será afectado por ataques microbiológicos.

En todas las curvas se puede observar que inicialmente, y por un breve período, el contenido de agua disminuyó rápidamente, y luego comenzó a disminuir más lentamente, entrando en el período de velocidad decreciente.

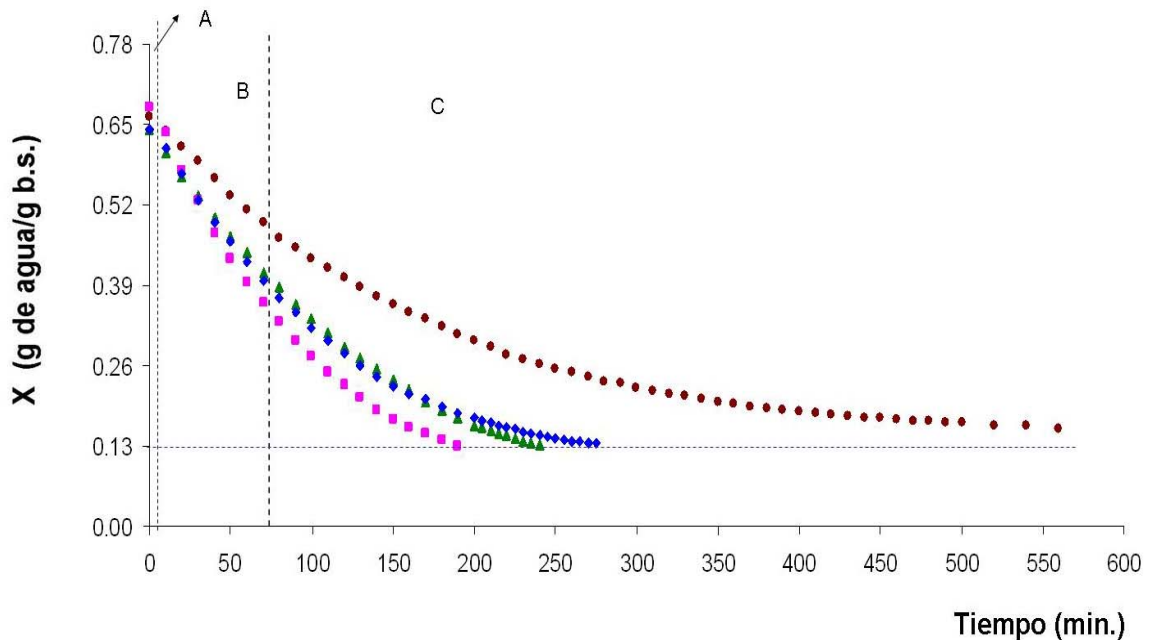


Figura 5.14. Curva de secado de los fideos libres de gluten y separación en función de las etapas de secado observadas ( $\blacktriangle$  30°C-40%HR;  $\bullet$  30°C-80%HR;  $\blacksquare$  50°C-40%HR;  $\blacklozenge$  50°C-80%HR)

El tiempo experimental de secado necesario para que los fideos LG alcancen la humedad establecida varió entre los 140 y 560 minutos (2.3-9.3 horas), siendo el proceso más largo la condición de baja temperatura y alta humedad relativa, por el contrario el tiempo de secado se redujo significativamente cuando se utilizó la condición de alta temperatura y baja humedad relativa. Estos valores son más cortos que los tiempos de fideos de trigo secados aproximadamente a 60°C (entre 14 y 20 horas), y similares a los tiempos de secado a alta temperaturas (cerca de 75°C), que demoran entre 7 y 10 horas y a los tiempos de secado a altísima temperatura (80-120°C), con 3 a 8 horas de proceso (Kill y Turnbull, 2001).

Como puede verse en la misma Figura 5.14, no se observó el “período de inducción” donde el producto se adapta rápidamente a las condiciones de secado, siendo el período de velocidad constante el indicado por B.

Para calcular las curvas de velocidad de secado en las diferentes condiciones de trabajo, se midieron las pendientes de las tangentes de las curvas, lo cual proporciona valores de  $dX/dt$  para cada tiempo. Se calculó entonces, la velocidad de secado (R) para cada punto utilizando la siguiente expresión:

$$R = -\frac{L_s}{A} \frac{dX}{dt} \quad 5.13$$

siendo R la velocidad de secado (g de agua/min.m<sup>2</sup>), L<sub>s</sub> los g de sólido seco usados, y A es el área superficial expuesta al secado (m<sup>2</sup>). La curva de velocidad de secado se obtiene graficando R en función del contenido de humedad X (en base seca). En la Figura 5.15 se muestran las curvas de velocidad de secado para las cuatro condiciones de secado de los fideos LG, donde, como se preveía, se observó un aumento de la pendiente de las mismas a medida que aumentaba la temperatura de trabajo, mientras que la relación era inversa con la humedad del aire (mayor velocidad a menor HR). En dicha Figura también se evidencia la dependencia de la velocidad de secado con el contenido de humedad de la muestra. En las curvas obtenidas para los fideos libres de gluten se ve que la mayor parte del proceso transcurre dentro del período en el cual la superficie del sólido que se está secando ya no está completamente húmeda y la velocidad de secado disminuye de manera uniforme con el tiempo.

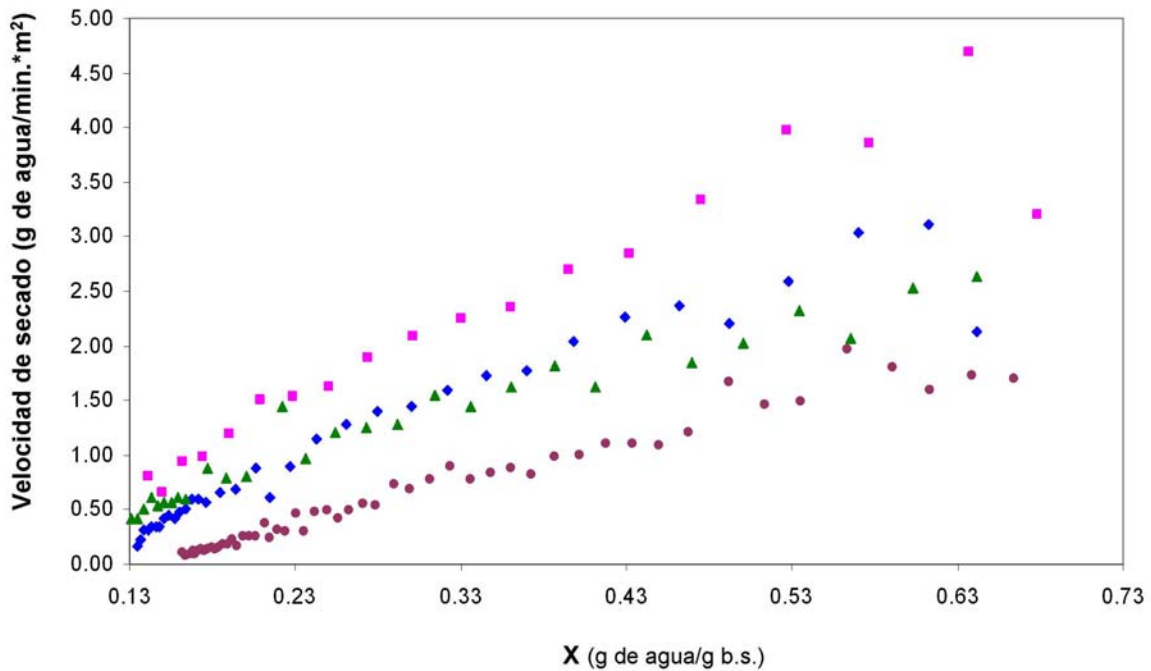


Figura 5.15. Curva de velocidad de secado de fideos LG en las diferentes condiciones de secado en función del contenido de humedad de la muestra en base seca (▲30°C-40%HR; ●30°C80%HR; ■50°C-40%HR; ◆50°C-80%HR)

*Modelado de las curvas de secado*

Las curvas obtenidas muestran (Figura 5.14) un breve período de velocidad constante y en cambio predomina el período de evaporación superficial no saturada (período de velocidad decreciente), donde el factor que controla es la difusión. La difusión del agua líquida se produce cuando existe una diferencia de concentración entre el interior del sólido y la superficie. Las formas de las curvas de secado concuerdan con las que se atribuyen a las de difusión en estado estacionario (Geankipolis, 1983). La difusividad casi siempre se reduce al disminuir el contenido de humedad, por lo que las difusividades suelen ser valores promedios en el intervalo de concentraciones consideradas.

*Modelado del período de velocidad constante*

En este trabajo dicho período fue muy breve y se lo modeló mediante un ajuste lineal del tipo  $X^* = a + bt$  donde  $X^*$  es la humedad adimensional definida como:

$$X^* = \left[ \frac{X_t - X_w}{X_o - X_w} \right] \quad 5.14$$

Donde  $X_t$  el contenido de humedad en base seca en el momento  $t$  (s),  $X_o$  contenido de humedad inicial en base seca,  $X_w$  el contenido de humedad de equilibrio en base seca, y  $t$  es el tiempo en minutos.

En la Figura 5.16 se muestra el ajuste del período de velocidad constante de las curvas experimentales, obtenidas para las diferentes condiciones estudiadas.

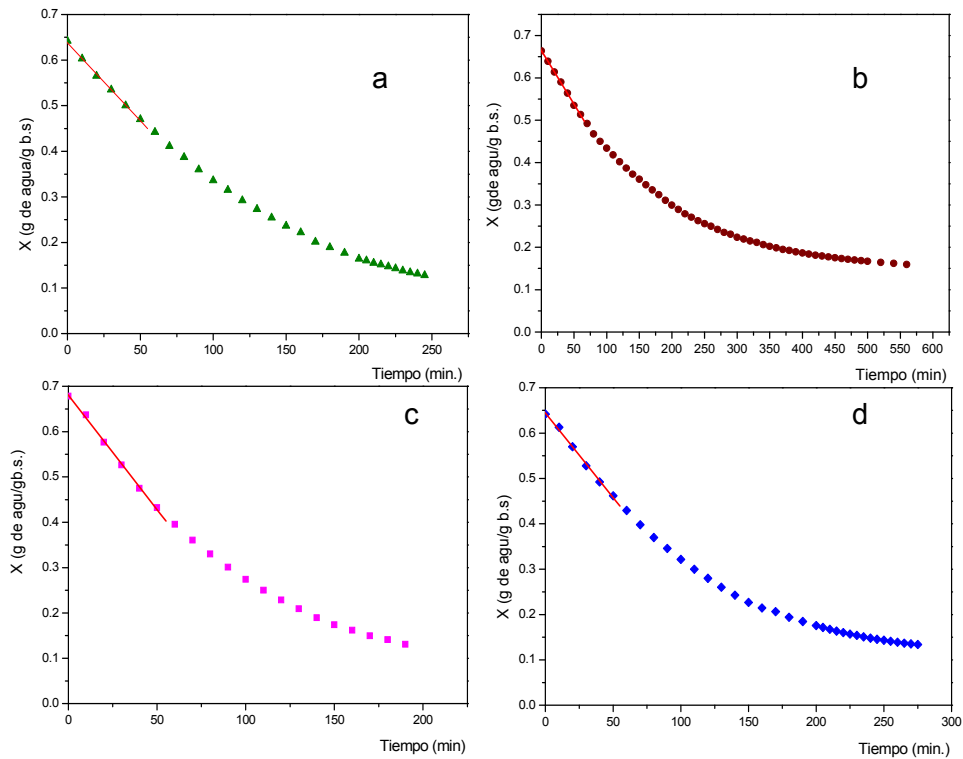


Figura 5.16. Período de velocidad constante de las curvas de secado experimentales. a) ▲ 30°C-40%HR; b) ● 30°C-80%HR; c) ■ 50°C-40%HR; d) ◆ 50°C-80%HR

En la Tabla 5.5 se presentan los valores de los coeficientes de las rectas obtenidas para las diferentes condiciones de secado, duración de los períodos de velocidad constante y la humedad en base seca al finalizar dicho período.

Tabla 5.5 Coeficientes de las rectas (a y b), coeficiente de determinación ( $R^2$ ), duración del período de velocidad constante ( $t_{v.cte.}$ ) y humedad alcanzada al finalizar dicho período ( $X_{v.cte.}$ ), para cada una de las condiciones estudiadas.

Condiciones	a (adimensional)	b ( $\text{min.}^{-1}$ )	$R^2$	$T_{v.cte.}$	$X_{v.cte.}$
30°C-40%HR.	$0.638 \pm 0.002$	$-0.0034 \pm 8.3 \times 10^{-5}$	-0.99	50	0.47
30°C-80%HR.	$0.665 \pm 0.001$	$-0.0025 \pm 3.01 \times 10^{-5}$	-0.99	60	0.51
50°C-40%HR.	$0.681 \pm 0.003$	$-0.0051 \pm 1.08 \times 10^{-4}$	-0.99	50	0.43
50°C-80%HR.	$0.682 \pm 0.003$	$-0.0052 \pm 1.45 \times 10^{-4}$	-0.99	50	0.46



*Modelado del período de velocidad decreciente*

A partir de la ecuación de velocidad (primera ley de Fick) y realizando un balance de materia en el sistema en estado no estacionario se llega a la llamada segunda ley de Fick (Ecuación 5.15). Utilizando las concentraciones como C (g de humedad/g de sólido seco), la segunda ley de Fick para difusión en estado no estacionario en placa plana, puede escribirse como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad 5.15$$

Donde D es el coeficiente de difusión ( $m^2/s$ ), C g de humedad/g de sólido seco y x es la distancia en el sólido (m). Durante el secado del tipo difusivo, la resistencia a la transferencia del vapor de agua desde la superficie suele ser bastante pequeña, y la difusión en el sólido controla la velocidad de secado. Entonces, el contenido de humedad en la superficie está en equilibrio a un valor de  $X_w$ . Esto significa que el contenido de humedad libre en la superficie es esencialmente cero.

Suponiendo que la distribución inicial de humedad es uniforme, la solución de la distribución de concentración que se obtiene a partir de la Ecuación 5.15 puede integrarse en función de la coordenada espacial x para obtener la siguiente expresión:

$$X^* = \left[ \frac{X_t - X_w}{X_o - X_w} \right] = \frac{8}{\pi^2} \left[ e^{-Dt(\pi/2e_1)^2} + \frac{1}{9} e^{-9Dt(\pi/2e_1)^2} + \frac{1}{25} e^{-25Dt(\pi/2e_1)^2} + \dots \right] \quad 5.16$$

Donde  $X_t$  el contenido de humedad en base seca en el momento t (s),  $X_o$  contenido de humedad inicial en base seca,  $X_w$  el contenido de humedad de equilibrio en base seca,  $e_1$  es el semiespesor de la muestra cuando el secado se produce en las caras paralelas, o el espesor total cuando el secado sólo se verifica por una sola cara; en este trabajo se consideró el semiespesor ya que el secado ocurre en ambas caras del fideo. La Ecuación 5.16 supone que D es constante, si bien D raramente es constante ya que varía con el contenido de agua, la temperatura y la humedad.

Para tiempos de secado largos, el único término de la Ecuación 5.16 que tiene importancia es el primero; luego, la expresión se transforma en:

$$X^* = \left[ \frac{X_t - X_w}{X_o - X_w} \right] = \frac{8}{\pi^2} \left[ e^{-Dt(\pi/2e_1)^2} \right] \quad 5.17$$

Para determinar el tiempo a partir del cual se pueden modelar las curvas obtenidas considerando la Ecuación 5.17, se utilizó la siguiente relación:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{(X_t - X_o)}{(X_w - X_o)} \quad 5.18$$

definiendo  $M_t$  como la cantidad de sustancia que sale por difusión de la lámina en un tiempo  $t$  y  $M_\infty$  como la cantidad de sustancia que saldría por difusión si se dejare el tiempo suficiente como para que alcanzará el equilibrio y  $X_t$  concentración a un tiempo determinado,  $X_o$  concentración inicial y  $X_w$  concentración de equilibrio, todas expresadas como g de agua/g base seca. Para considerarse como “tiempo largo” esta relación debe ser mayor a 0.6. Dado que  $(1-M_t/M_\infty) = X^*$ , se puede utilizar la aproximación de la Ecuación 5.17 cuando  $X^* < 0.4$ ; en este trabajo se tomó como criterio  $X^* \leq 0.36$  para más seguridad.

La Tabla 5.6 muestra los tiempos a partir de los que se puede utilizar la Ecuación 5.17, correspondiente al modelo difusional para una geometría de lámina infinita y tiempos largos de proceso para determinar los coeficientes de difusión aparentes para cada una las condiciones de secado estudiadas. El coeficiente de difusión ( $D$ ) es una difusividad que engloba los efectos de todos los fenómenos que pueden intervenir en la migración o pérdida de agua y su valor es calculado siempre a través de modelo matemático ajustando los valores experimentales. Puede entenderse la difusividad como la facilidad con que el agua es removida del material. Como la difusividad varía conforme cambian las condiciones de secado no es intrínseca al material; tampoco toma en cuenta este modelo los cambios de volumen que ocurren durante la deshidratación del producto. Por este motivo la llamamos difusividad aparente.

Tabla 5.6. Coeficientes difusión aparente (D) obtenidos utilizando la Ecuación 5.19, coeficiente de determinación ( $R^2$ ) y el error porcentual promedio para cada una de las regresiones;  $t_{\text{crítico}}$  = tiempo a partir del cuál se cumple la condición de “tiempos largos”

Condiciones	D ( $m^2/s$ )	$R^2$	E (%)	$t_{\text{crítico}}$ (min.)
30°C-40% H.R.	$4.5 \times 10^{-11} \pm 2.7 \times 10^{-12}$	0.99	11.7	90
30°C-80% H.R.	$3.0 \times 10^{-11} \pm 4.7 \times 10^{-13}$	0.99	5.6	150
50°C-40% H.R.	$5.2 \times 10^{-11} \pm 1.0 \times 10^{-12}$	0.99	1.3	110
50°C-80% H.R.	$3.7 \times 10^{-11} \pm 7.7 \times 10^{-13}$	0.99	3.5	80

El coeficiente de difusión aparente se incrementó con la temperatura de trabajo y con el descenso de la humedad relativa del aire que se utilizó para secar, un efecto similar del D con la temperatura y HR de trabajo fue informado por Merciera y col., (2013).

Los valores de D obtenidos se encuentran dentro del rango correspondiente a la mayoría de los alimentos,  $10^{-9}$  a  $10^{-11}$   $m^2/s$ . En la bibliografía se encuentran los coeficientes de difusividad aparente para pastas de maíz ( $2.8 \times 10^{-11}$  –  $1.9 \times 10^{-10}$   $m^2/s$ ), sémola ( $3.0 \times 10^{-13}$  -  $1.5 \times 10^{-10}$   $m^2/s$ ) y trigo ( $2.50 \times 10^{-12}$  -  $5.6 \times 10^{-11}$   $m^2/s$ ) (Martínez Navarrete y col., 1998). Litchfield (1992) calculó la difusividad efectiva en pastas extruidas de sémola de trigo duro utilizando un procedimiento de secado por etapas a temperaturas de 40-85°C con contenidos de humedad de 1.5% -26% b.s., las cuales oscilaron entre  $1.5 \times 10^{-12}$  y  $48 \times 10^{-12}$   $m^2/s$ . Migliori y col. (2005) calcularon la difusividad del agua en masas de sémola mediante la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) informando una difusividad del agua de  $2.02 \times 10^{-10}$   $m^2/s$  para 22 %b.s. y de  $2.29 \times 10^{-9}$   $m^2/s$  para 33 % b.s. de humedad.

Por otro lado Waananen (1996) estudió la difusividad del agua en pastas de harina de trigo porosas y densas (sin porosidad), donde estas últimas mostraron valores entre 8 a  $106 \times 10^{-12}$   $m^2/s$  y los valores reportados para pastas con 26% de porosidad variaron desde 36 a hasta  $221 \times 10^{-12}$   $m^2/s$ .

En trabajos previos en pasta de sémola de trigo duro fortificada con concentrado de proteína de lentejas secadas se encontró que los coeficientes de difusión aumentaron con el aumento de la temperatura independientemente de la composición de la muestra, informando  $4.4 \times 10^{-11}$   $m^2/s$  para 80°C y  $2.4 \times 10^{-11}$   $m^2/s$  para los secados a 40°C (Mercier y col. 2011).

Los resultados del ajuste matemático de las curvas de secado, en el período de velocidad decreciente, modelando únicamente la zona donde se cumple la Ecuación 5.17 se muestran en las siguientes Figuras 5.17, 5.18, 5.19 y 5.20.

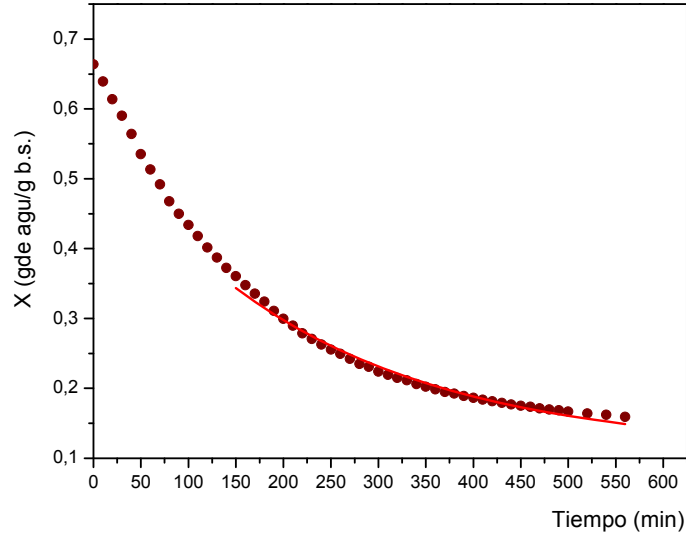


Figura 5.17. Período de velocidad decreciente de la curvas de secado 30°C-80%HR de los fideos LG. Modelo difusional a tiempos largos (—)●datos experimentales

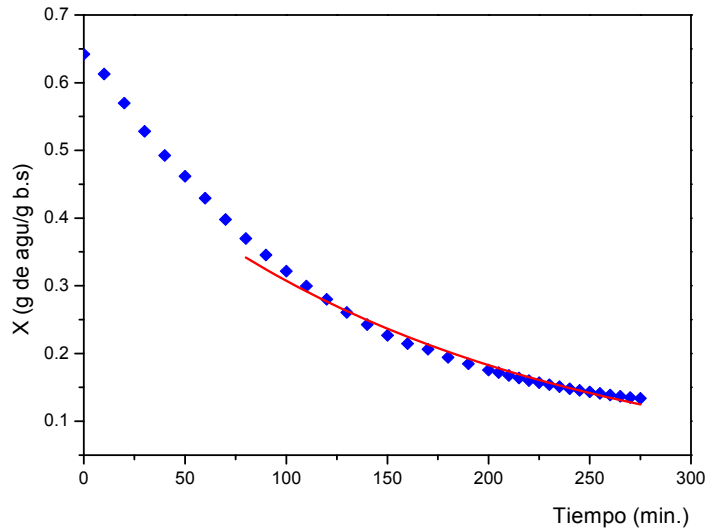


Figura 5.18. Período de velocidad decreciente de la curvas de secado 50°C-80%HR de los fideos LG. Modelo difusional a tiempos largos (—)◆datos experimentales

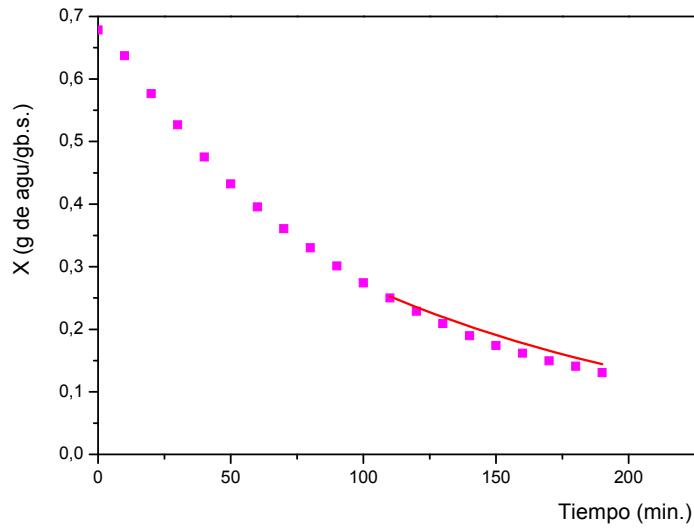


Figura 5.19. Período de velocidad decreciente de la curvas de secado 50°C-40%HR de los fideos LG. Modelo difusional a tiempos largos (—) ■ datos experimentales

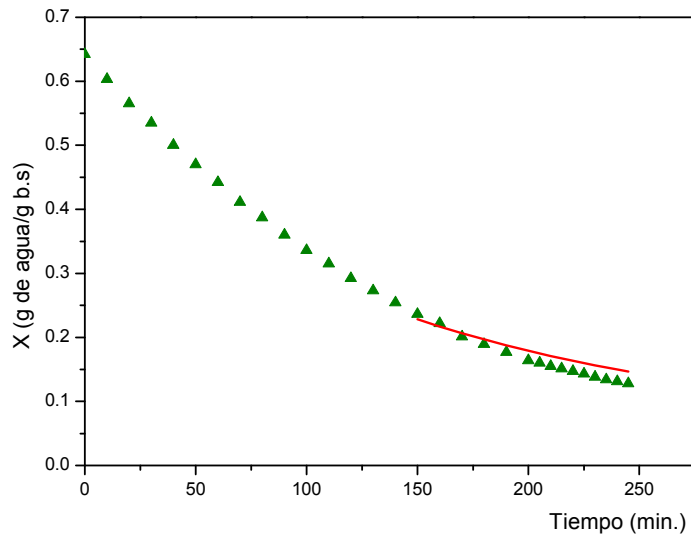


Figura 5.20. Período de velocidad decreciente de la curvas de secado 30°C-40%HR de los fideos LG. Modelo difusional a tiempos largos (—) ▲ datos experimentales

#### Actividad de agua final

Para un control de inocuidad es fundamental un control sobre la humedad final del producto tras el secado y enfriamiento. El nivel deseado se basa en la actividad de agua del producto, el cual debe estar por debajo del punto en que se produzca cualquier crecimiento microbiológico en las condiciones de almacenamiento. Sin embargo, también es importante

el uso correcto de las técnicas modernas de secado para optimizar el color y textura del producto (Turnbull, 2001). La literatura publicada demuestra que algunos mohos hidrofílicos pueden sobrevivir a una actividad de agua ( $a_w$ ) de 0.65. En la pasta, esto equivale a un contenido de humedad de aproximadamente 12.6%, por lo tanto, el contenido de humedad máximo generalmente aceptado para pasta seca se fija en 12.5% o menor. A este contenido de humedad el producto no será afectado por ataques microbiológicos, siempre que se almacene en condiciones donde se prevenga el aumento de humedad.

Una vez obtenidos los fideos LG secos se midió la actividad de agua para cada condición de secado, utilizando el medidor mencionado en la Sección 5.2.2., En la Tabla 5.7 se muestra los valores estimados, se puede observar que son inferiores al valor considerado como óptimo (Kill y Turnbull, 2001) para la conservación de la pasta (0.65) por lo que los fideos LG obtenidos pueden conservarse condiciones similares a las pastas de trigo.

Tabla 5.7. Actividad de agua de los fideos LG seco

Condiciones	$a_w$ (28°C)
30°C- 40% H.R.	0.58
30°C- 80% H.R.	0.48
50°C-40% H.R.	0.61
50°C-80% H.R.	0.55

Además, secar el producto hasta una humedad de alrededor del 12.5 % es una forma de asegurarse que tendrá una larga vida de almacenamiento A este contenido de humedad la pasta de humedad no se verán afectados por el ataque microbiológico siempre que se almacena bajo condiciones que impidan que se contagien con la humedad (Kill y Turnbull, 2001).

### **5.3.3 Estructura de la superficie de la pasta seca LG.**

Durante el secado de la pasta se extrae agua que produce una contracción en la misma. El agua debe extraerse de manera que la tensión generada no exceda el límite de elasticidad del producto. Si esto ocurre, la pasta será dañada en mayor o menor medida (grietas, hendiduras, las vetas, etc.). En el presente estudio los fideos LG para todas las condiciones de secado ensayadas presentaron una superficie rugosa (Figura 5.21).

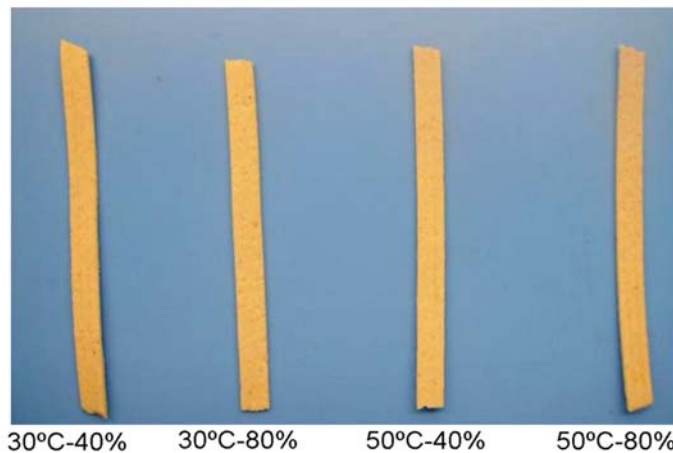


Figura 5.21. Fideos LG secados en las diferentes condiciones.

Los autores Itaya y col., (1995) y Litchfield y Okos, (1998) definieron como deformaciones residuales o tensiones residuales, a las que se forman generalmente durante el proceso de secado de espaguetis debido tanto a la presencia de un gradiente de concentración de agua y a la naturaleza viscoelástica de la matriz de la pasta. Por otro lado a menudo se ha informado en la literatura que deformaciones residuales son la principal causa de la susceptibilidad de rotura de espaguetis secos (Andrieu y col., 1988). Las fotografías tomadas con la cámara montada en la lupa, con un aumento de 2x, de la superficie de los fideos secos LG revelaron diferencias entre los muestras tratadas a diferentes condiciones de secado, como se observa en la Figura 5.22, donde se evidenciaron grietas en la superficie, que pueden atribuirse en parte a la contracción durante la preparación de la muestra y, en parte debido a la tensión en la masa de la pasta durante el secado. Como se esperaba, la superficie más lisa correspondió a la condición 30°C-80% de humedad.

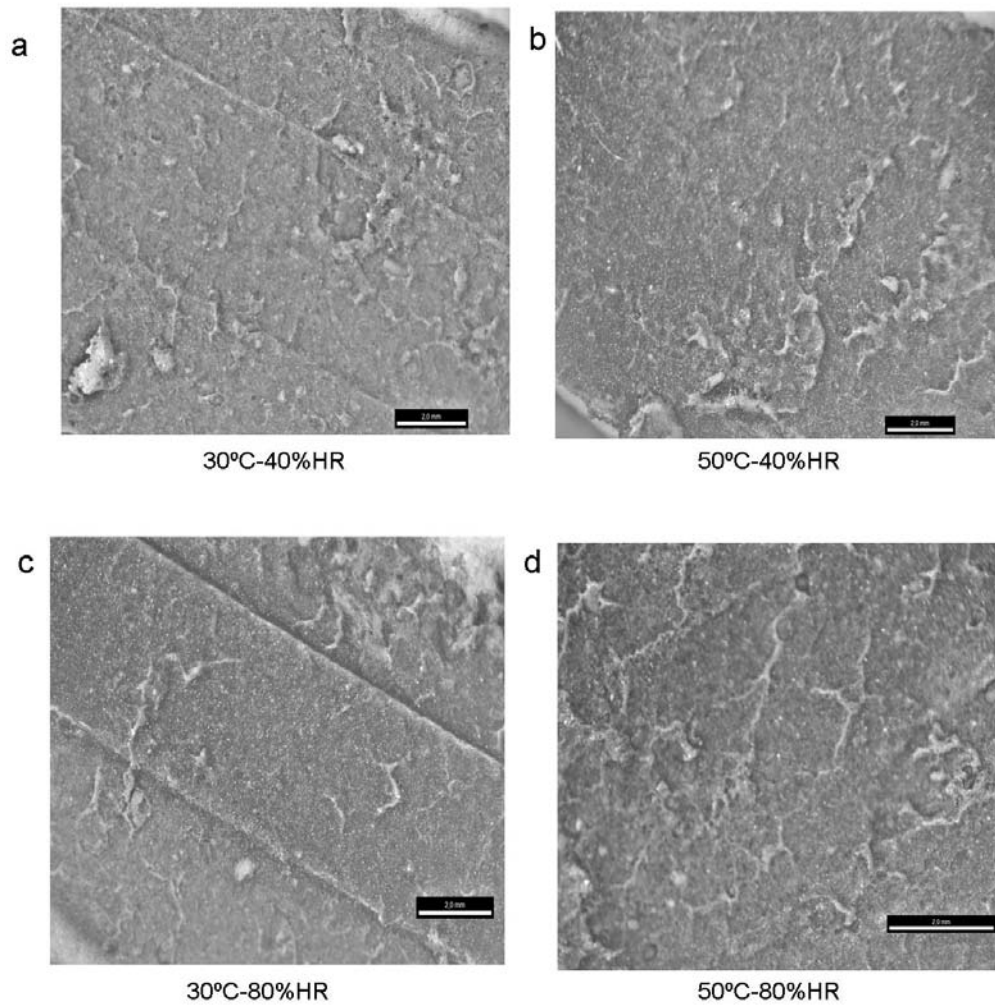


Figura 5.22. Superficie de los fideos secado en las diferentes condiciones

El proceso de secado debe ser llevado a cabo con cuidado a fin de lograr una tasa uniforme de eliminación de agua. De lo contrario, se produce la formación de una barrera debido a que la superficie exterior del producto se seca rápidamente y se endurece antes que el interior, impidiendo la difusión del agua y creando tensiones no deseadas en el producto. Estas tensiones pueden dar lugar a la rotura del producto durante el envasado y la manipulación. Tal resultado tendrá un impacto negativo en la aceptación del consumidor a causa de un mal aspecto y una calidad inferior de cocción (Marchylo y Dexter, 2001).

#### **5.3.4 Determinación de la fragilidad de la pasta seca**

Las propiedades mecánicas de la pasta seca tradicional están influenciadas por muchos factores relacionadas con los índices geométricos del producto (por ejemplo, forma,



diámetro) y a la compactación de la estructura, que a su vez se relaciona principalmente con las características químicas de la materia prima y tamaño de las partículas, además de la extrusión, formado y de las condiciones de secado adoptadas durante la producción de pasta (Lucisano y col., 2008). La pasta de buena calidad debe ser fuerte y lo suficientemente flexible como para soportar tensiones, especialmente durante el envasado y el transporte.

El estudio de la resistencia a la rotura de la pasta seca puede ser útil para determinar cuán bien tolera su manipulación y traslado. Existen pocos estudios sobre las propiedades mecánicas de pasta seca sin gluten, mientras que su comportamiento de cocción presenta diversos estudios (Mariotti y col.2011).

El ancho de los fideos libre de gluten secos varió desde 6.59 mm a 7.36 mm y el espesor de 1.59 mm a 2.33 mm, el tamaño de los fideos secos es fundamental, porque influye en las propiedades mecánicas y puede afectar el comportamiento durante la cocción (Mariotti y col.2011).

Los resultados de la evaluación de las variables esfuerzo de fractura ( $\sigma_{fract}$ ) y deformación aparente ( $\epsilon$ ) de los fideos secos demostraron que estuvieron influidos por las condiciones de temperatura y humedad relativa del aire a la que las muestras fueron sometidas durante el proceso de secado, como puede observarse en las Figuras 5.23 y, 5.24.

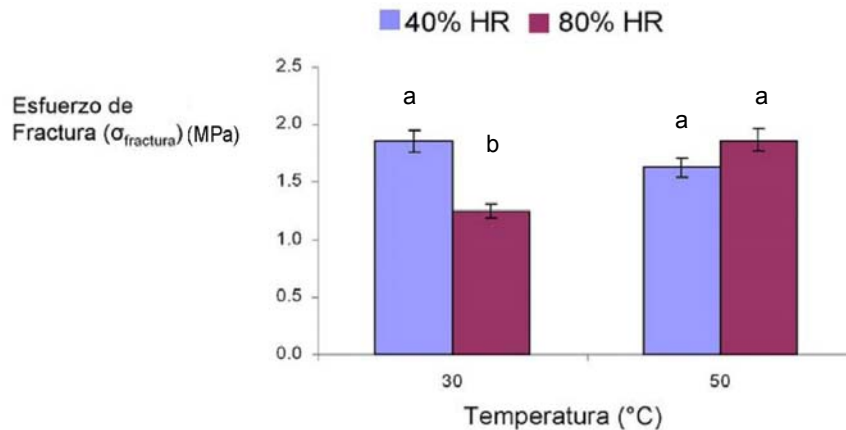


Figura 5.23. Esfuerzo de fractura en función de las condiciones de secado. Letras diferentes indican diferencias significativas ( $P < 0.05$ )

La resistencia a la rotura es una medida de la homogeneidad del material y de la densidad y la continuidad de la red de proteína que da a la pasta mas cohesión (Zweifel, 2001). Los fideos LG que presentaron menor esfuerzo de fractura o menor resistencia a la ruptura

fueron los secados a 30°C-80%, mientras que los fideos LG secados a 50°C independientemente de la humedad del proceso y los secados a 30°C-40%HR no fueron significativamente diferentes ( $P>0.05$ ) (Figura 5.22). Con respecto a la muestra control, ésta presentó un valor de  $\sigma_{\text{fract}}$  de  $20.0\pm 0.9$  MPa, por lo que los fideos LG presentaron esfuerzos de fractura significativamente inferiores ( $P<0.05$ ).

A partir de las curvas obtenidas en el ensayo de fracturabilidad se determinó la deformación aparente (Figura 5.23), la que fue mayor cuando los fideos fueron secados en las condiciones de baja temperatura y alta humedad. Se observa que los menores valores correspondieron a los fideos LG secados a 30°C-40 %HR y 50°C-80%HR, los que no fueron significativamente ( $P>0.05$ ) diferentes entre sí, como puede observarse en la Figura 5.23.

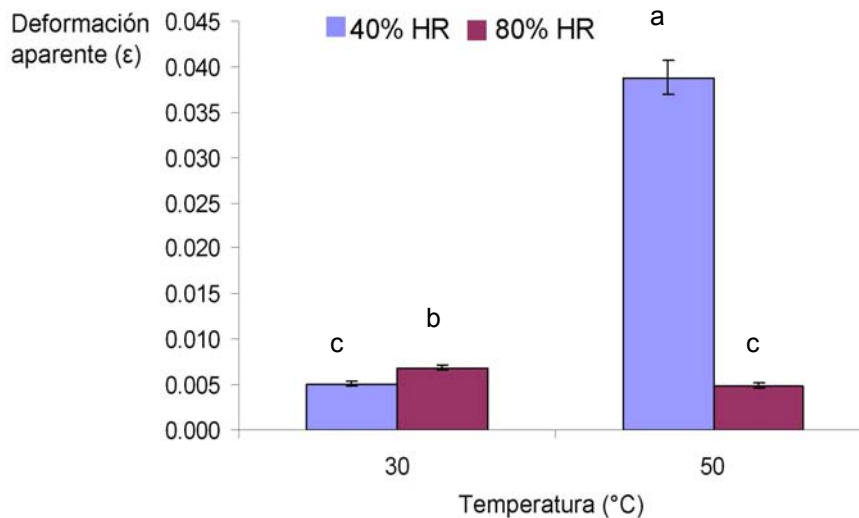


Figura 5.24. Deformación aparente en función de las condiciones de secado. Letras diferentes indican diferencias significativas ( $P<0.05$ ).

La prueba de resistencia a la rotura no predice la calidad de cocción de la pasta, pero podría ser útil como un procedimiento para predecir posibles roturas en el transporte y almacenamiento.

### 5.3.2. Efecto de las condiciones de secado en la calidad de la pasta seca cocida.

La calidad en la cocción de la pasta se considera como la capacidad del producto de mantener una buena textura después de la cocción y no convertirse en una masa pegajosa y espesa. Sin embargo, se afecta por el gusto y los hábitos individuales del consumidor (Troccoli y col., 2000).

Las características de las materias primas y tecnologías de secado de pasta son de gran importancia para determinar la calidad de cocción de espaguetis. Muchos autores han establecido que el contenido de proteína (gluten) y la composición son esenciales para obtener un buen producto final con sistemas de secado convencionales de baja-temperatura (Matweef 1984, Matuso y col., 1972; Dexter y Matuso 1980; Feillet 1984; Autran y col., 1972) En la Tabla 5.8 se muestran los tiempos óptimos de cocción estimados según la AACC método 66-50 (AACC 2000), y las propiedades de cocción para los fideos secados en las diferentes condiciones.

Tabla 5.8. Tiempos de cocción y las propiedades de cocción para los fideos secados en las diferentes condiciones\*

	Tiempo de cocción (min.)	Aumento de volumen (%)	Absorción de agua (%)	Pérdida por cocción (%)	TOM (%)
Muestra sin secar	10	92.4±3.0 <sup>ab</sup>	82.4±7.2 <sup>a</sup>	5.0±1.3 <sup>ab</sup>	0.19±0.05 <sup>a</sup>
30°C-40%HR	13	76.0±4.4 <sup>b</sup>	121.9±4.6 <sup>b</sup>	6.9±0.2 <sup>b</sup>	1.52±0.28 <sup>c</sup>
30°C-80%HR	12	45.5±14.4 <sup>a</sup>	112.3±7.0 <sup>b</sup>	9.6±0.1 <sup>d</sup>	0.89±0.16 <sup>b</sup>
50°C-40%HR	13	114.6±13.4 <sup>c</sup>	120.1±15.9 <sup>b</sup>	8.2±0.5 <sup>c</sup>	0.69±0.12 <sup>b</sup>
50°C-80%HR	13	61.9±19.4 <sup>a</sup>	121.9±6.5 <sup>b</sup>	8.2±0.1 <sup>c</sup>	1.33±0.22 <sup>c</sup>
Muestra control	8	189.2±8.3 <sup>d</sup>	194.2±2.1 <sup>c</sup>	4.76 <sup>a</sup>	0.15 <sup>a</sup>

\*Valores de las medias seguidos por la misma letra no son significativamente diferentes ( $P>0,05$ )

El tiempo óptimo de cocción mostró un aumento con respecto al tiempo óptimo de cocción de los fideos LG frescos estudiados en el Capítulo 4, el cual fue de 10 minutos, este aumento está relacionado con el aumento del tiempo de absorción de agua en la pasta. Debe tenerse en cuenta que cuando se secan los fideos se comportan como un material rígido. Con la migración del agua de cocción y los cambios estructurales como gelatinización del almidón y la desnaturalización de las proteínas, se comportan como un material viscoelástico (Sozer, y Dalgic, 2007).

Hay que tener en cuenta que durante la cocción existe una competencia física entre el hinchamiento y gelatinización del almidón, y las propiedades de hidratación y coagulación de proteínas consolidando el retículo proteico, según el fenómeno que prevalezca será el comportamiento de la pasta durante la cocción. Si el retículo proteico está bien consolidado, el almidón quedará apresado en la red proteica, el agua penetrará lentamente y existirá una gelatinización contenida dando lugar a una pasta de buena calidad o bien si el retículo es débil o está dañado y el agua accede irrestrictamente al almidón, el hinchamiento de éste tenderá a romperlo aún más con salida de compuestos amiláceos y acumulación en la superficie de la pasta generando pegajosidad (Resmini y Pagani, 1983).

Se puede observar que las propiedades de cocción fueron afectadas significativamente ( $P < 0.05$ ) por las condiciones de secado aplicadas; así, el aumento de volumen de los fideos LG frescos no difiere significativamente ( $P > 0.05$ ) de los fideos LG secados a bajas temperaturas. A su vez los fideos LG que presentaron mayor valor fueron los que se secaron en condiciones 50°C-40%HR. En cuanto a la absorción de agua durante la cocción, las cuatro condiciones estudiadas no presentaron diferencias significativas ( $P > 0.05$ ) entre sí, pero se observó un aumento significativo con respecto a la muestra sin secar, lo que indica la presencia de una estructura porosa que facilita el ingreso de agua.

Las pérdidas por cocción de los fideos LG secos estuvieron en un rango de 6.9 y 9.6; según Dick y Youngs (1988) valores entre 7% a 8% corresponden a una buena pasta seca, por lo que se podría concluir que solamente la condición de 30°C-80% HR dio valores superiores a lo deseable. Si se comparan los valores de pérdidas de cocción a humedades altas, el aumento de temperatura provocó una disminución significativa de éste valor. Fang y Khan (1996) en su trabajo de espaguetis y macarrones de sémola de trigo duro concluyeron que el aumento de la temperatura de secado puede tener una influencia beneficiosa, disminuyendo las pérdidas por cocción. Este efecto se lo atribuyen a la formación de una red proteica más compacta que retiene el almidón durante la cocción, y como consecuencia lleva a menores pérdidas de componentes solubles. También Wyland (1981) mostró que el incremento de la temperatura de secado (de 40 a 80°C) provocó una disminución de las pérdidas por cocción en espaguetis de trigo. Braibanti (1980) sugirió que en pasta de trigo secada a ultra altas temperaturas, el gluten durante el proceso se coagula parcialmente generando una estructura que retiene el almidón durante la cocción.

Los valores del contenido de materia orgánica total (TOM) para los fideos LG secos fueron inferiores a 1.52, lo que indicaría según D'Egidio y col. (1982) que en cualquiera de las

condiciones de secado se obtiene pasta de buena calidad. Sin embargo, los productos presentaron diferencias significativas de TOM ( $P < 0.05$ ) según el proceso aplicado (Tabla 5.8). Se puede observar que a humedades relativas bajas el aumento de temperatura provocó una disminución del contenido de materia orgánica total (TOM) para los fideos LG secos. Además, todas las condiciones de secado estudiadas tuvieron valores significativamente superiores a los fideos frescos lo que, como se expresó para las pérdidas por cocción, podría deberse a un cambio de estructura proteica, sin embargo no es relevante ya que los valores siguen dentro del rango de pasta de buena calidad.

#### *Color*

En cuanto a las mediciones de color se cuantificó el efecto de las diferentes condiciones de secado en la variación total del color de los fideos LG en función de los valores  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  medidos antes y después de cocidos. Los resultados se presentan en las Figuras 5.25, 5.26 y 5.27 respectivamente.

La luminosidad es una medida de la cantidad de luz reflejada desde la superficie del fideo en relación con la que se refleja de una superficie blanca. Los valores del parámetro de luminosidad estuvieron en el rango de 78-80 mientras que para los fideos LG secos cocidos disminuyeron a un rango de 70-72, en ambos casos estos valores indicarían pastas claras. Los valores de luminosidad presentaron diferencias significativas ( $P < 0.05$ ) cuando los fideos LG secos que fueron secados a temperaturas bajas con humedad diferentes, mientras que a mayor temperatura el valor no presentó diferencias significativas ( $P > 0.05$ ) entre las dos humedades estudiadas. Una vez que los fideos LG sufrieron el proceso de cocción el parámetro no presentó diferencias significativas ( $P > 0.05$ ) entre las condiciones de secado ensayadas (Figura 5.26). La muestra control (MC) mostró valores significativamente ( $P < 0.05$ ) mayores a los fideos LG secos en ambos casos, sin o con cocción respectivamente.

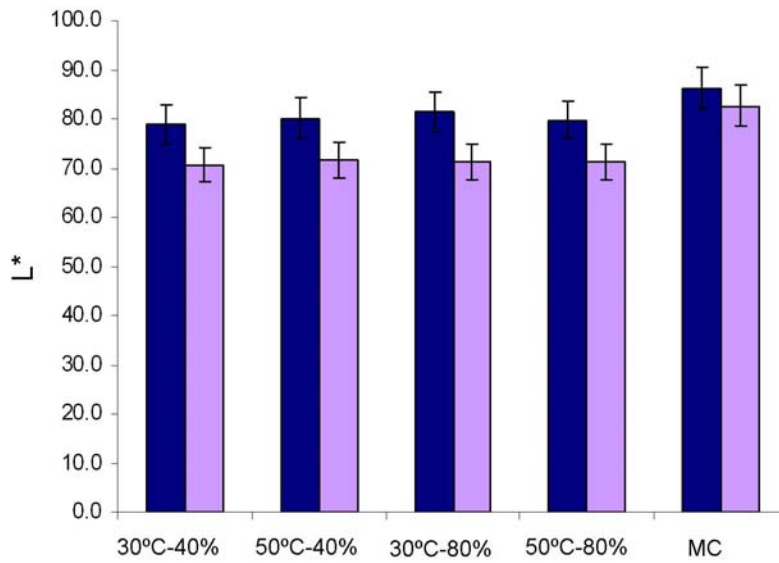


Figura 5.25. Variación del parámetro de color L\* en función de las condiciones de secado y la cocción (■ Fideos secos; ■ Fideos secos cocidos). MC= control comercial de harina de trigo

Los valores del parámetro a\* para los fideos LG secos estuvieron en un rango de 1.5-2 y para los fideos LG secos cocidos presentó un aumento significativo hasta valores entre 3.3 y 4.2 en todas las condiciones de secado (Figura 5.26), probablemente debido a la mayor presencia de componentes procedentes de la despolimerización de macro componentes capaces de desarrollar a la reacción de Maillard. Según Granito y col., 2003 valores mayores a 0.80 se asocian estrictamente con el desarrollo de reacciones de pardeamiento durante el proceso de secado. Los valores antes de la cocción no presentaron diferencias significativas ( $P > 0.05$ ) cuando la humedad de secado fue baja. Una vez producida la cocción sólo las condiciones 30°C-80%HR y 50°C-40%HR presentaron diferencias significativas ( $P < 0.05$ ). Se observó que la muestra control (MC) deshidratada presentó un valor de a\* significativamente ( $P < 0.05$ ) inferior a los fideos LG secos, y luego de cocidos se diferenciaron aún más, ya que mostró valores negativos de a\*.

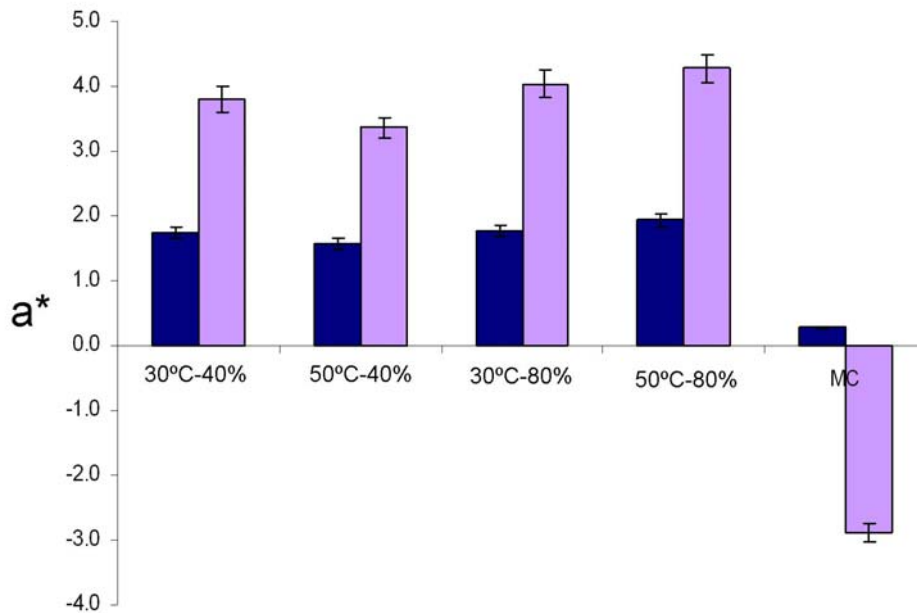


Figura 5.26. Variación del parámetro de color  $a^*$  en función de las condiciones de secado y la cocción (■ Fideos LG secos; ■ Fideos LG secos cocidos).

Los valores del parámetro  $b^*$  (yellowness), tanto para los fideos LG secos como para los cocidos, no presentaron diferencias significativas ( $P > 0.05$ ) debido a las condiciones de secado. En el caso de los fideos secos,  $b^*$  mostró un rango de 22.1 a 22.8, mientras que para los fideos secos cocidos  $b^*$  se observó un valor medio de  $23.32 \pm 0.97$ ; por lo que se podría asumir que las temperaturas y las humedades estudiadas no afectan los pigmentos amarillos presentes en la harina de maíz.

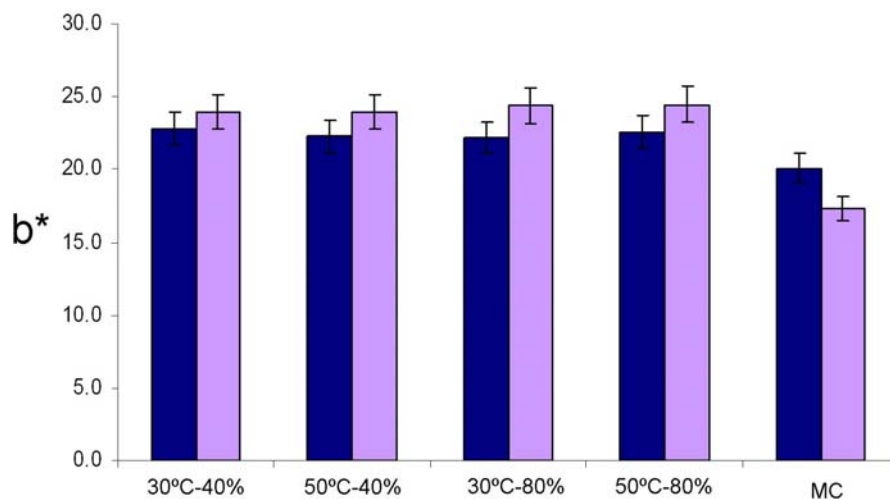


Figura 5.27. Variación del parámetro de color  $b^*$  (yellowness) en función de las condiciones de secado y la cocción (■ Fideos LG secos; ■ Fideos LG secos cocidos).

En comparación con la muestra control sin cocción, los fideos LG secos mostraron un mayor valor del parámetro  $b^*$ , se puede considerar que los fideos LG secos sin cocción son menos claros y más amarillos que los espaguetis de trigo al huevo secos comerciales.

En la Figura 5.28. se muestra, a modo de ejemplo fideos LG secos y una vez que sufrieron el proceso de cocción, donde se puede observar el cambio de color producido.

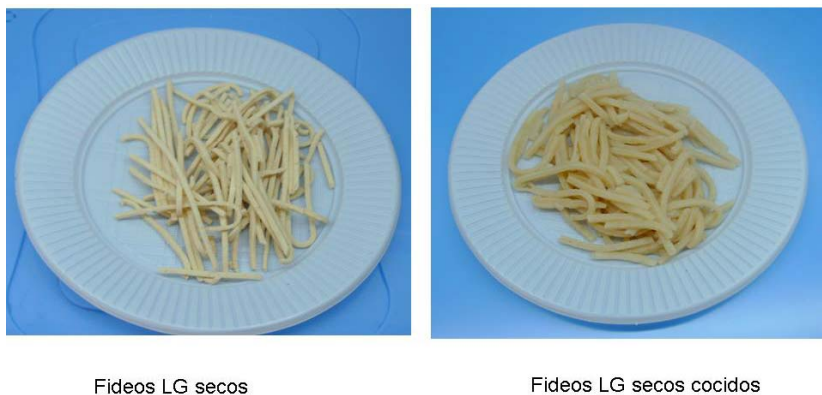


Figura 5.28. Fideos LG secos antes y después de la cocción

### *Textura*

La bibliografía muestra trabajos donde se estudia la textura de las pastas mediante ensayos de compresión (como es el caso del TPA), este trabajo la textura se estudió aplicando el ensayo de corte explicado en la 4.2.1.7 y el ensayo de doble compresión, explicado en la Sección 4.2.1.8. de los cuales se obtuvieron los siguientes resultados.

La Figura 5.29 muestra el efecto de la temperatura de secado y la humedad sobre los valores de la fuerza de corte de fideos LG secos y posteriormente cocidos, se puede observar que los fideos LG más firmes fueron los expuestos a condiciones de alta humedad, independientemente de la temperatura. Si se compara con el valor de la fuerza de corte de la muestra sin secar (10.8 N) los valores de los fideos LG deshidratados previamente fueron mayores, esto puede atribuirse a cambios en la estructura producidos durante el secado que contribuirían a la firmeza de los fideos LG una vez producida la cocción, estos resultados



coinciden con la de varios autores en pastas de trigo donde concluyeron que el aumento de temperatura de secado provocó un incremento de la firmeza (Wyland y D'Appolonia, 1982; Kim y col., 1989; D'Egidio y Nardi, 1991)

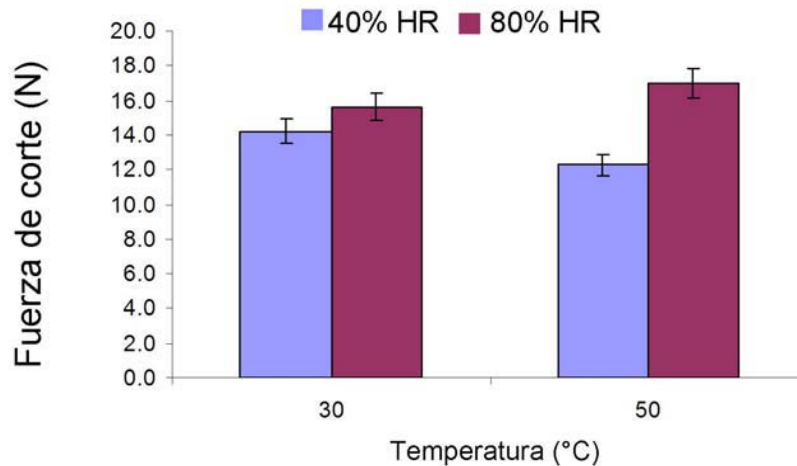


Figura 5.29. Fuerza de corte para los fideos LG secos cocidos en las diferentes condiciones

En la Figura 5.30, se muestra el efecto de la temperatura y humedad relativa en los parámetros obtenidos a partir del ensayo de doble compresión, tipo TPA. La Figura 5.30a, muestra los resultados de dureza donde se puede observar que se produce un aumento de la misma con el aumento de la temperatura de secado, sin diferencias significativas ( $P > 0.05$ ) entre los valores obtenidos a  $50^{\circ}\text{C}$  independientemente de la humedad relativa. A bajas temperaturas el aumento de humedad relativa de aire produce una disminución de la dureza. Los fideos LG secos presentaron valores inferiores a las muestras sin secar ( $27.3 \pm 2.9 \text{ N}$ ).

En Figura 5.30b, se muestra el parámetro de adhesividad, el cual está relacionado con los sólidos solubles (amilosa) en la superficie de los fideos (Baiano y col. 2006) o relacionada con la fuerza con que la superficie de la pasta cocinada se adhiere por ejemplo, a lengua, dientes, paladar. Los fideos que presentaron adhesividades más altas fueron los secados a  $50^{\circ}\text{C}$ -40%HR; las otras tres condiciones no presentaron diferencias significativas ( $P > 0.05$ ) entre sí. Los fideos LG secos presentaron valores inferiores a los fideos frescos ( $-1.34 \pm 0.43$ ).

Los resultados obtenidos para la cohesividad, se muestran en la Figura 29c, ésta no presentó diferencias significativas ( $P > 0.05$ ) en las muestras obtenidas en las condiciones  $50^{\circ}\text{C}$ -40%HR y  $30^{\circ}\text{C}$ -80%HR; el mayor valor de este parámetro lo presentaron las muestras

secadas a 50°C-80%HR. La cohesividad de los fideos LG frescos ( $0.67 \pm 0.01$ ) fue similar ( $P > 0.05$ ) a los deshidratados a 30°C-40%HR, 30°C-80%HR y 50°C-40%.

El valor de elasticidad (Figura 30d) representa la capacidad de la pasta deformada para recuperar la forma inicial cuando se retira la fuerza deformante. En este estudio, los fideos LG secados a 50°C-80%HR arrojaron valores de inferiores a los obtenidos por los otros tres tratamientos y a los fideos sin secar ( $0.955 \pm 0.06$ ), los que a su vez no difirieron entre sí ( $P > 0.05$ ).

El parámetro de masticabilidad (Figura 5.30e) no se vio influenciado por la temperatura a baja humedad relativa ( $P > 0.05$ ), a su vez se observó diferencia significativa ( $P < 0.05$ ) a altas humedades donde el aumento de temperatura provocó un aumento significativo ( $P < 0.05$ ) del parámetro. Con respecto al valor obtenido para los fideos LG sin secar ( $17.5 \pm 1.2$ ), éste fue significativamente superior ( $P < 0.05$ ) a todas las muestras previamente deshidratadas.

En la Figura 5. 30f se muestran los valores medios de resiliencia, donde se observa que a 30°C, el contenido de humedad del aire de secado no influyó significativamente ( $P > 0.05$ ), mientras que a 50°C el incremento de la HR del aire provocó un aumento de la resiliencia. Los fideos LG frescos ( $0.54 \pm 0.12$ ) solamente mostraron diferencias significativas con los productos secados a 50°C-80%HR.

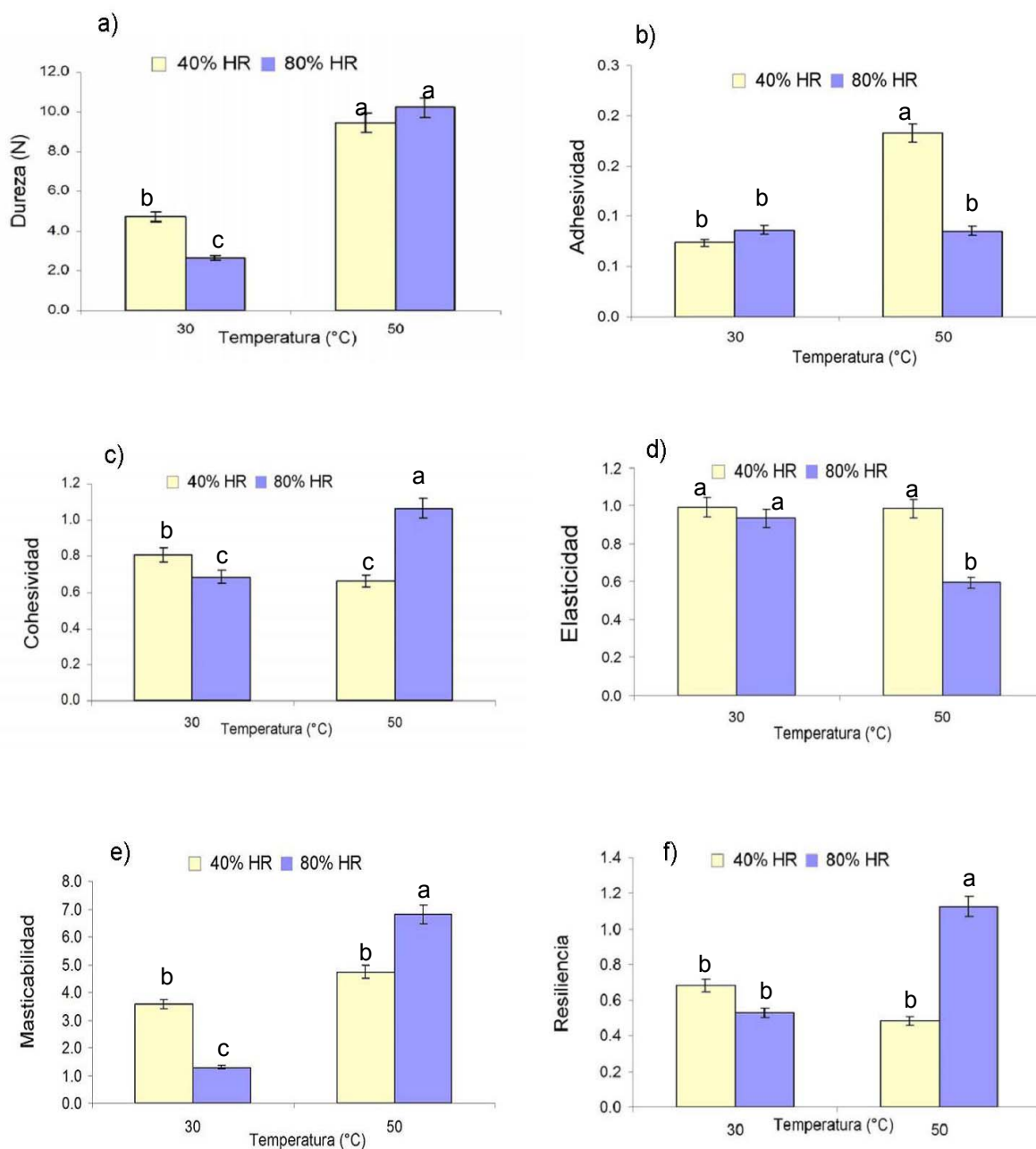


Figura 5. 30 Parámetros de textura a) Dureza (N), b) Adhesividad, c) Cohesividad, d) Elasticidad, e) Masticabilidad y f) Resiliencia para los fideos LG secos cocidos en las diferentes condiciones estudiadas. Letras diferentes indican diferencias significativas (P<0.05)

Teniendo en cuenta que las prueba de análisis de perfil de textura, o como se denomina en este trabajo, ciclo de doble compresión está relacionado con la disposición de los elementos estructurales que constituyen los sistemas (Olivera y Salvadori, 2006) se puede concluir que

se afectaron la estructura interna de los fideos libres de gluten según las condiciones de secado sufridas.

En la Figura 5.31 se presentan los valores de los parámetros de calidad de los fideos LG secos en comparación con los promedios de una muestra de fideos secos de harina de trigo comercial de harina de trigo, usando los valores de esta última como factores de adimensionalización.

Con respecto a la dureza, los fideos LG secados a 50°C tuvieron un mayor valor que los del control comercial, mientras que los fideos LG secados a 30°C presentaron valores inferiores a los comerciales, independientemente de la humedad del proceso. Los fideos LG presentaron valores inferiores de adhesividad y masticabilidad al control. El valor de la elasticidad, al igual que el valor de resiliencia, en la muestra comercial fue significativamente similar ( $P < 0.05$ ) a los fideos LG secados en las condiciones 30°C-40%HR, 50°C-40%HR y 30°C-80%HR. En cuanto al parámetro de cohesividad, la muestra control no presentó diferencias significativa ( $P > 0.05$ ) con las muestras secadas a 50°C-40%HR y a 30°C-80%HR. El esfuerzo de fractura de los fideos LG tuvieron valores inferiores a la muestra comercial independientemente de la condición de secado. Con respecto a los parámetros de color,  $b^*$  tanto en fideos LG secos con y sin cocer fueron superiores, mientras que el  $L^*$  los fideos LG secos con y sin cocer presentaron valores inferiores.

La fuerza de corte de los fideos LG secados a 50°C-40%HR no presentó diferencias significativas ( $P > 0.05$ ) a la muestra control y las demás condiciones fueron superiores. Tanto las pérdidas por cocción y la materia orgánica total (TOM) de los fideos LG secos fueron superiores a los valores reportados para la muestra control.

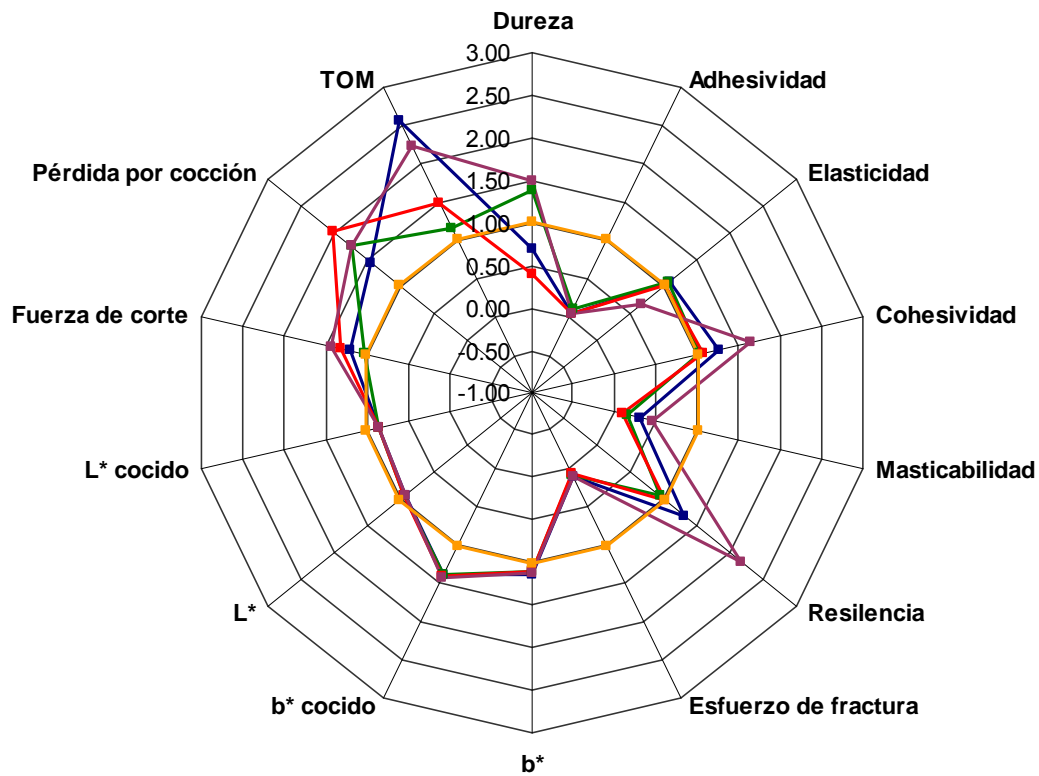


Figura 5.31. Parámetros de calidad de textura de las muestras LG comparadas con una muestra comercial de fideos de trigo (—■—30°C-40%HR; —■— 50°C-40%HR; —■— 30°C-80%HR; —■—50°C-80%HR; —■— Muestra control, comercial, de harina de trigo)

A partir del estudio de las propiedades de resistencia a la rotura y las propiedades de calidad de cocción, considerando los valores de la muestra control de trigo y lo expresado para pasta de trigo, es decir pastas que posean bajas pérdidas por cocción y materia orgánica total, así como baja adhesividad, estructura firme, y color ámbar como se enunció en la Sección 4.1, las pastas LG secadas utilizando 50°C-40%HR o 30°C-80%HR, presentaron valores semejantes a la muestra control de trigo en elasticidad, cohesividad y fuerza de corte. Con respecto a las pérdidas por cocción y materia orgánica total, los valores obtenidos son mayores a la muestra control pero como fue expresado en párrafos anteriores se encuentran dentro los rangos esperado para fideos de trigo de buena calidad. En cuanto al parámetro de adhesividad, si bien ambas condiciones tuvieron los valores más altos, fueron significativamente inferiores a los de la muestra control. Sin embargo, para los análisis sensoriales posteriores se eligió la condición 50°C-40%HR por su menor tiempo de proceso.

### 5.3.5 Análisis sensorial de la pasta seca LG

Se realizaron evaluaciones sensoriales de los fideos libre de gluten diseñados en este trabajo de Tesis, secados con la condición 50°C-40%HR y fideos LG comerciales importados, con el propósito de conocer el grado de aceptabilidad en los diferentes atributos sensoriales.

Los resultados se presentan en la Tabla 5.8, donde puede notarse que los consumidores no detectaron diferencias significativas ( $P>0.05$ ) en ninguno de los parámetros sensoriales estudiados (apariencia, textura, sabor, color, aceptabilidad global) entre fideos LG y fideos LG comercial, y que todos los atributos analizados obtuvieron promedios superiores al punto de indiferencia (5), pese a que los panelistas no padecían celiaquía, por lo tanto no estaban acostumbrados a este tipo de producto.

Muchos de los panelistas expresaron que preferirían tiempos de cocción más largos para que el producto alcanzara la textura deseada; en este trabajo se optó por mantener el criterio de tiempo óptimo de la Norma, aunque probablemente la mayoría de los consumidores preferirían una pasta no tan “al dente” por lo que alargar los tiempos de cocción mejoraría el puntaje correspondiente a textura.

Tabla 5.8. Promedios de los atributos sensoriales del fideo

Atributos sensoriales	Aceptabilidad por atributos	
	Fideos LG secos	Fideos LG secos comerciales
Apariencia	6.3 <sup>a</sup>	6.5 <sup>a</sup>
Textura	5.6 <sup>a</sup>	5.8 <sup>a</sup>
Sabor	6.4 <sup>a</sup>	6.3 <sup>a</sup>
Color	6.7 <sup>a</sup>	6.8 <sup>a</sup>
Apariencia global	6.3 <sup>a</sup>	6.3 <sup>a</sup>

*\*Valores medios en una misma fila seguidos por la misma letra no son significativamente diferentes ( $P>0.05$ )*

En cuanto al análisis del ensayo de preferencia por parte de los consumidores es necesario destacar que solamente 22 evaluadores de los 40 que participaron del ensayo prefirieron los fideos LG desarrollados, por lo que no se puede considerar que exista una preferencia significativa ( $P>0.05$ ) por alguno de los dos productos ensayadas.

En conclusión, las temperaturas y humedades de secado empleadas produjeron fideos LG que luego de la cocción presentaron características de calidad similares a un buen fideo de trigo comercial.

## **5.4 Conclusiones**

- \* La relación entre  $a_w$  y el contenido de humedad de equilibrio del producto se describió usando los modelos GAB, Henderson y Oswin siendo, este último el que mejor predijo el comportamiento de desorción de la pasta LG. También se modeló la dependencia con la temperatura mediante el modelo de Oswin modificado, lo que permitió calcular las humedades de equilibrio de los fideos LG en función de la humedad relativa del aire y la temperatura.
- \* Se obtuvieron las curvas de secado en las diferentes condiciones propuestas (temperatura 30 y 50°C, 40 y 80%HR) donde se observó que la mayor parte del proceso transcurrió dentro del período de velocidad decreciente.
- \* El tiempo experimental de secado necesario para que los fideos LG alcancen un  $a_w \leq 0.65$  varió entre los 140 y 560 minutos.
- \* Los valores del coeficiente de difusión aparente obtenidos se encontraron dentro del rango informado para el secado de pastas de harina de trigo, siendo el D más alto para la condición de mayor temperatura y menor humedad relativa del aire.
- \* Los fideos LG secos que presentaron menor esfuerzo de fractura fueron los secados a bajas temperaturas y mayor humedad.
- \* Las condiciones de temperatura y humedad del aire de secado influyeron en las propiedades de cocción. En general, al comparar los fideos secos con los frescos, se observó que aumentó el tiempo óptimo de cocción.
- \* La absorción de agua de las distintas formulaciones de fideos LG secos no presentaron diferencia significativas entre sí ( $P > 0.05$ ).
- \* Las pérdidas por cocción estuvieron en un rango de 6.87 y 9.57, considerado adecuado. Los valores del contenido de materia orgánica total (TOM) para los fideos LG secos fueron inferiores a 1.52, a baja humedad relativa el aumento de temperatura de secado disminuyó el valor, mientras que a 80% HR, el aumento de temperatura incrementó la materia orgánica total (TOM)
- \* La cocción de los fideos LG secos disminuyó su luminosidad y aumentó los parámetros  $a^*$  y  $b^*$
- \* Los fideos LG secos y posteriormente cocidos que mayor fuerza de corte presentaron fueron los expuestos a condiciones de alta humedad independientemente de la temperatura.

- \* En los ensayos de doble ciclo de compresión se observó un aumento significativo de la dureza con el aumento de la temperatura de secado, mientras que la adhesividad tuvo aumento marcado cuando el fideo LG fue secado a temperaturas altas y baja humedad. La mayor cohesividad y menor elasticidad correspondieron a las pastas secadas a 50°C y 80% de humedad relativa. El valor de elasticidad no presentó diferencias significativas ( $P>0.05$ ) entre las muestras secadas a bajas temperaturas. El aumento de la temperatura solamente provocó un aumento de la masticabilidad y de la resiliencia cuando la HR del aire fue alta.
- \* Al comparar pastas LG cocidas provenientes de productos frescos o secos, se concluyó que los primeros muestran mayor capacidad de absorción de agua, menores pérdidas por cocción, materia orgánica total (TOM), esfuerzo de corte, dureza y adhesividad. La pasta secada 50°C y 80%HR fue más cohesiva, con mayor masticabilidad, más resiliente y menos elástica que los frescos.
- \* El panel no entrenado no detectó diferencias significativas ( $P>0.05$ ) en todos los parámetros sensoriales estudiados (apariciencia, textura, sabor, color, la aceptabilidad global) entre fideos LG y fideos LG comercial importados, y no existió preferencia por ninguna de las muestras ensayadas.
- \* Las condiciones 50°C-40%HR o 30°C-80%HR presentaron valores similares a la muestra control de trigo en elasticidad, cohesividad y fuerza de corte, mostrando adhesividad significativamente inferior a la de la muestra control; y valores de pérdidas por cocción y materia orgánica total dentro de los rangos esperados para fideos de trigo de buena calidad. Sin embargo, las otras dos condiciones analizadas también produjeron fideos LG que luego de la cocción presentaron características de calidad similares a un buen fideo de trigo comercial.



## ***Capítulo 6. Conclusiones generales.***

## **Capítulo 6. Conclusiones generales**

### *Masa cruda*

- \* La utilización de un diseño de mezclas permitió estudiar la dependencia de las respuestas de los distintos ensayos con respecto a las diferentes proporciones de los ingredientes de la masa estudiadas.
- \* El contenido de proteínas e hidrocoloides afectaron la disponibilidad de agua en las masas libres de gluten. así, incrementando la cantidad de agua en la masa produjo un descenso en la temperatura de transición vítrea del sistema reflejando la más alta movilidad de macromoléculas.
- \* El proceso de gelatinización de almidón, correspondió a una endoterma bifásica característica del sistema almidón-agua con contenido de agua restringido, al incrementar el contenido de hidrocoloides o disminuir el de agua aumentaba la temperatura del primer pico (G). En ambos casos también decrecía la fracción de agua congelada, por lo que la movilidad del sistema disminuía y se requería mayor energía para producir el proceso de gelatinización.
- \* Tanto la concentración de los hidrocoloides como la interacción entre estos y las proteínas de huevo afectaron la fuerza de ruptura en los ensayos de extensibilidad de las masas, obteniéndose los mayores valores cuando el contenido de gomas era alto y el de agua bajo. Por otro lado el aumento de la concentración de gomas o de proteínas produjo un aumento del valor de la deformación en el momento de ruptura, es decir, la masa resultaba más extensible.
- \* Las masas LG mostraron un comportamiento de gel viscoelástico, característico de un material altamente estructurado. Los datos dinámicos oscilatorios fueron satisfactoriamente modelados usando el modelo de Maxwell generalizado acoplado con el modelo Baumgärtel-Schausberger-Winter ampliado del espectro de mecánica de relajación. Del análisis del mismo surgió que el aumento de la cantidad de gomas o la disminución en el contenido acuoso estaría relacionado con el desarrollo de una red más entrecruzada, reflejado en una disminución de la movilidad molecular.
- \* Los gránulos de almidón probablemente actúan como rellenos inertes en las masas debido a su incapacidad de formar una red cohesiva, la cual está principalmente formada por las gomas xánticas y garrofín. Por otra parte, el comportamiento viscoelástico dinámico de las masas se puede comprender teniendo en cuenta el doble rol del agua que se comporta como carga inerte reduciendo proporcionalmente las propiedades dinámicas y como lubricante mejorando la relajación

- \* El modelado matemático de las propiedades medidas permitió predecir la composición de pasta LG que presentara la máxima extensibilidad y resistencia a la ruptura y valores de  $G'$  similares a los obtenidos para una masa de harina de trigo. La formulación obtenida correspondió a: 35.5 g agua /100g masa, 2.5g de gomas /100g masa, 4.7 g de proteínas /100g masa, 53.3 g de mezcla 4:1 de almidón de maíz y harina de maíz/100g masa, 1 g NaCl /100g masa y 2.8 g aceite de girasol /100g masa.

### *Pastas cocidas*

- \* Se estableció que el tiempo óptimo de cocción para pastas frescas LG con 2.5% de gomas, 2.7 a 6.6% de mezcla de proteínas de huevo y 34.8-37.5% agua fue de 10 minutos.
- \* La composición afectó los valores de los parámetros de color  $L^*$  y  $b^*$ . Las masas crudas presentaron valores de  $L^* > 70$  y  $b^* < +30$ , disminuyendo ambos para los productos cocidos.
- \* Se modelaron matemáticamente las variables pérdida por cocción, materia orgánica total, fuerza de corte, dureza, elasticidad, adhesividad y resiliencia, concluyendo que la cantidad de proteína influía notablemente en la buena calidad de la pasta libre de gluten.
- \* Los valores obtenidos de los parámetros texturales medidos en los fideos libres de gluten, una vez cocidos el tiempo óptimo, demostraron que la composición afectaba significativamente los mismos.
- \* El agua absorbida durante la cocción mostró un incremento a mayor contenido de proteínas, aumentando el rendimiento del producto.
- \* La materia orgánica total (TOM) perdida se mantuvo dentro del rango de muy buena calidad para fideos de trigo; disminuyendo cuanto menor fue la cantidad de agua y mayor el contenido de proteínas.
- \* Los valores de pérdidas por cocción obtenidos para las pastas LG se mantuvieron dentro del rango considerado aceptable para pastas de buena calidad elaboradas con harina de trigo, siendo mayor la pérdida de sólidos a bajos contenidos de proteínas y alto contenido de agua.
- \* El contenido de proteínas de huevo y la humedad de la formulación cruda afectó algunas variables de texturales de las pastas cocidas: fuerza de corte, dureza, elasticidad, adhesividad, resiliencia, cohesividad y masticabilidad, las que se modelaron matemáticamente para obtener las correspondientes superficies de respuesta.

- Todas las formulaciones de pastas LG cocidas presentaron menores valores de fuerza de corte y de dureza que la pasta elaborada con harina de trigo. A su vez los valores de elasticidad, adhesividad, resiliencia y cohesividad no fueron significativamente distintos de la formulación control.
- \* Todas las masas cocidas mostraron un comportamiento tipo gel, con el módulo de almacenamiento siempre mayor que el módulo de pérdida, y con una ligera dependencia de los mismos con la frecuencia. Sin embargo, para las masas cocidas, el módulo plateau disminuyó al incrementarse el tiempo de cocción.
- \* Las características de los espectros normalizados de las masas crudas fueron marcadamente diferentes de las muestras cocidas.
- \* El estudio de la microestructura mostró que la estructura general de las masas está contenida por una red continua formada por los hidrocoloides y proteínas donde los gránulos de almidón de maíz hinchados se ordenaron de manera aleatoria dentro de esta matriz.
- \* Las curvas de absorción de agua en función del tiempo de cocción fueron modeladas exitosamente con la ecuación potencial propuesta y mostraron que existe una dependencia de la velocidad de absorción de agua con la composición de la masa.
- \* La formulación predicha utilizando como criterios de optimización las pérdidas por cocción, materia orgánica total, fuerza de corte, dureza, adhesividad, elasticidad, y resiliencia corresponde a un 35.96 % de agua, 6.6 % de mezcla de huevo y clara de huevo en polvo. Su validación mostró una buena concordancia entre los valores experimentales y los predichos por los modelos.

### *Pastas secas*

- \* Se predijo el comportamiento de desorción de la pasta LG mediante el modelo de Oswin modificado, que relaciona la  $a_w$ , el contenido de humedad de equilibrio y la temperatura del producto.
- \* Se obtuvieron las curvas de secado en las diferentes condiciones propuestas (temperatura 30 y 50°C, 40 y 80%HR) donde se observó que la mayor parte del proceso transcurrió dentro del período de velocidad decreciente.
- \* El tiempo experimental de secado necesario para que los fideos LG alcancen un  $a_w \leq 0.65$  varió entre los 140 y 560 minutos.
- \* Los valores del coeficiente de difusión aparente obtenidos se encontraron dentro del rango informado para el secado de pastas de harina de trigo, siendo

el D más alto para la condición de mayor temperatura y menor humedad relativa del aire.

- \* Los fideos LG secos que presentaron menor esfuerzo de fractura fueron los secados a bajas temperaturas y mayor humedad.
- \* Las condiciones de temperatura y humedad del aire de secado influyeron en las propiedades de cocción. En general, al comparar los fideos secos con los frescos, se observó que aumentó el tiempo óptimo de cocción.
- \* La absorción de agua de las distintas formulaciones de fideos LG secos no presentaron diferencia significativas entre sí ( $P>0.05$ ) mientras que las pérdidas por cocción y el contenido de materia orgánica total (TOM) cumplieron con los criterios de calidad de la pasta de harina de trigo.
- \* La cocción de los fideos LG secos disminuyó su luminosidad y aumentó los parámetros  $a^*$  y  $b^*$ .
- \* Los fideos LG secos y posteriormente cocidos que mayor fuerza de corte presentaron fueron los expuestos a condiciones de alta humedad independientemente de la temperatura.
- \* En referencia a los ensayos de dos ciclos de compresión se observó un aumento significativo de la dureza con el aumento de la temperatura de secado, mientras que la adhesividad tuvo un marcado incremento cuando el fideo LG fue secado a temperaturas altas y baja humedad. La mayor cohesividad y menor elasticidad correspondieron a las pastas secadas a 50°C y 80% de humedad relativa. El valor de elasticidad no presentó diferencias significativas ( $P>0.05$ ) entre las muestras secadas a bajas temperaturas. El aumento de la temperatura solamente provocó un aumento de la masticabilidad y de la resiliencia cuando la HR del aire fue alta.
- \* Al comparar pastas LG cocidas provenientes de productos frescos o secos, se encontró que los primeros muestran mayor capacidad de absorción de agua, menores pérdidas por cocción, materia orgánica total (TOM), esfuerzo de corte, dureza y adhesividad. La pasta cocida que había sido previamente secada a 50°C y 80%HR fue más cohesiva, con mayor masticabilidad, más resiliente y menos elástica que los productos frescos y cocidos.
- \* La comparación con los valores obtenidos de la muestra control cocida de trigo permitió determinar que los fideos LG secados a 50°C presentaron más dureza, además mostraron valores inferiores de adhesividad y masticabilidad. Los fideos LG secados a 30°C-40%HR, 50°C-40%HR y 30°C-80%HR no presentaron diferencia significativa ( $P<0.05$ ) en el valor de elasticidad y de

resiliencia; y estas dos últimas no presentaron diferencias significativa ( $P>0.05$ ) en el parámetro de cohesividad. Para todas las condiciones de secado se consiguieron fideos LG más frágiles. El parámetro  $b^*$  en fideos LG secos con y sin cocer fueron superiores, mientras que el valor  $L^*$  los fideos LG secos con y sin cocer presentaron valores inferiores a la muestra control. La fuerza de corte de los fideos LG secados a  $50^{\circ}\text{C}-40\%\text{HR}$  fue similar ( $P>0.05$ ). Tanto las pérdidas por cocción y la materia orgánica total (TOM) de los fideos LG secos fueron superiores.

- \* El panel no entrenado no detectó diferencias significativas ( $P>0.05$ ) entre fideos LG secos ( $50^{\circ}\text{C}-40\%\text{HR}$ ) y fideos LG comercial importados en todos los parámetros sensoriales estudiados (aparición, textura, sabor, color, la aceptabilidad global), y no existió preferencia por ninguna de las muestras ensayadas.
- \* Las condiciones  $50^{\circ}\text{C}-40\%\text{HR}$  o  $30^{\circ}\text{C}-80\%\text{HR}$  presentaron valores similares a la muestra control de trigo en elasticidad, cohesividad y fuerza de corte, mostrando adhesividad significativamente inferior a de la muestra control; y valores de pérdidas por cocción y materia orgánica total dentro de los rangos esperados para fideos de trigo de buena calidad. Sin embargo, las otras dos condiciones analizadas también produjeron fideos LG que luego de la cocción presentaron características de calidad similares a un buen fideo de trigo comercial.

## ***Bibliografía.***

---

## **Bibliografía**

- AACC (American Association of Cereal Chemists) .1984. Approved Methods of the AACC, Tenth ed. St Paul, MN, USA.
- AACC (American Association of Cereal Chemists) .2000. Approved Methods of the AACC, Tenth ed. St Paul, MN, USA.
- Abecassis, J., Faure, J., Feillet, P. 1984. Improvement of cooking quality of maize pasta products by heat treatment. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 47,475–485
- Acs, E.; Kovacs, Z.; Matuz, J. 1997. Possibilities of producing low-protein, gluten-free bread. 1. Structure formation. *Novenytermeles*. 46, 227–234.
- Agrawal, Y.C., Singh R.D., 1977. Thin layer drying studies for short grain rice. ASAE Paper No: 3531, American Society of Agricultural and Biological Engineers, St.
- Aguilera, JM; Rojas, E. 1996. Rheological, thermal and microstructural properties of whey protein-cassava starch mixed gels. *Journal of Food Science*, 61, 963–966.
- Aguirre-Cruz, A., G. Méndez-Montevalvo, J. Solorza - Feria, and L. A Bello-Pérez. .2005. Effect of carboxymethylcellulose and xanthan gum on the thermal, functional and rheological properties of dried nixtamalised maize masa. *Carbohydrate Polymers*, 62, 222–231.
- Alaedini A, Green PH. 2005.Narrative review: celiac disease: understanding a complex autoimmune disorder. *Annals of Internal Medicine*, 142, 289–298.
- Alamprese, C., Casiraghi, E., Primavesi, L., Rossi, M., Hidalgo, A., 2005b. Functional and rheological characteristics of fresh egg pasta. *Italian Journal of Food Science* 17 ,1, 3–15.
- Alamprese, C., Casiraghi, E., Rossi, M., 2009. Modeling of fresh egg pasta characteristics for egg content and albumen to yolk ratio. *Journal of Food Engineering* 93, 302-307.
- Alamprese, C., Lametti, S., Rossi, M., Bergonzi, D. 2005. Role of pasteurization heat treatments on rheological and protein structural characteristics of fresh egg pasta. *European Food Research and Technology*, 221, 759–767.
- Al-Muhtaseb, A., McMinn, W. Magee, T. 2004. Water sorption isotherms of starch powders. Part 1: Mathematical description of experimental data. *Journal of food Engineering*. 61, 3, 297-307.
- Aluko, R. E., Mine. Y. 1998. Characterisation of oil-in-water emulsions stabilised by hen's egg yolk granule. *Food Hydrocolloids* 12, 203-210.
- Alvis A., Pérez L., Arrazola G. 2011. Determinación de las Propiedades de Textura de Tabletas de Chocolate Mediante Técnicas Instrumentales. *Información Tecnológica. Información Tecnológica* 22, 3,11 -18.
- Anderson, M.J., Whitcomb, P.J., 2005. RSM Simplified: Optimizing Process Using Response Surface Methods for Design of Experiments. Productivity Press, New York.
- Andrieu, J., Stamatopoulos, A. 1986. Durum wheat pasta drying kinetics. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 19,6, 448–456.
- Andrieu, J., Stamatopoulos, A., 1985. Pasta drying kinetics modelling. *Proceedings Euromech* 194, 228–230.
- Andrieu, J., Stamatopoulos, A., Zafiroopoulos, M. 1985. Equation for fitting desorption isotherms of durum wheat pasta. *Journal of Food Technology*, 20, 651–657.
- Anon M.C., 2002. Hydrocolloids improve shelf-life and moisture retention of shelf-stable bagels. *Food Technology*. 56, 50-56
- Antognelli, C. 1980. The manufacture and applications of pasta as a food and as a food ingredient. *Journal of Food Technology*, 15, 125–145.



- AOAC. 1984. Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical. Chemists. 13a. Ed. Washington
- AOAC. 2000. Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical. Chemists. 13a. Ed. Washington
- Argos, P., Pedersen, K., Marks, M.D., Larkins, B.A., 1982. A structural model for maize zein proteins *Journal of Biological Chemistry* 257, 9984–9990.
- Armero, E.; Collar, C. 1996. Antistaling additive effect on fresh wheat bread quality. *Food Science and Technology International* , 2, 323-333.
- Arocas, A., Sanz, T., Fiszman S.M. 2009. Clean label starches as thickeners in white sauces. Shearing, heating and freeze/thaw stability. *Food Hydrocolloids* 23, (8) 2031–2037
- Autio K, Vesterinen E, Stolt M 2002. Rheological properties of mixed starch- κ-carrageenan gels in relation to enzymatic digestibility. *Food Hydrocolloids*. 16, 169–174.
- Aversa, M., Curcio, S., Calabrò, V., Iorio, G., 2007. An analysis of the transport phenomena occurring during food drying process. *Journal of Food Engineering* 78 (3), 922–932.
- Aydinli, M., Tutas, M, Bozdemir, Ö.A. 2004. Mechanical and light transmittance properties of locust bean gum based edible films. *Turkish Journal of Chemistry*. 28, 163–171.
- Bai, J.C., Zeballos, E., Fried, M., Corazza, G.R., Schuppan, D., Farthing, M.J.G., Catassi, C., Greco, L., Cohen, H., Krabshuis, J.H. 2005. Celiac Disease. WGO-OMGE Practice Guidelines. *World Gastroenterol. News*, 10:S1–S8.
- Baiano, A., Conte, A., Del Nobile, M.A., 2006. Influence of drying temperature on the spaghetti cooking quality. *Journal of Food Engineering* 76, 341–347
- Banks, W., Greenwood C. T. 1975. Starch and its Components. Edinburgh University Press, Edinburgh (England). *Starch – Stärke* 27, (9), 325,1975
- Barbosa-Cánovas, G.V., Mercado, H.V. 1996. Dehydration of foods. Chapter 4. Dehydration mechanisms. 101-153 ISBN 0412064219
- Baumgärtel, M., Winter, H.H., 1992. Interrelation between continuous and discrete relaxation time spectra. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 44, 15-36.
- Baumgärtel, M.; Winter H.H. 1989. Determination of the discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data. *Journal Rheologica Acta*. 28, 511-519
- Becker, A., Katzen, F., Pühler, A., Ielpi, L. 1998. Xanthan gum biosynthesis and application: a biochemical/genetic perspective. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 50, 145– 152.
- Belitz H.D., Grosch W., Schieberle P. 2009. Food Chemistry, 4th revised and extended edition, Springer-Verlage, Heidelberg, Germany 1114.
- Bellairs, R. 1961. The structure of the yolk of the hen's egg as studied by electron microscopy. I. The yolk of the unincubated egg. *Journal of Biophysical and Biochemical Cytology*, 11: 207-.
- Bello Gutiérrez J. 2000. Ciencia bromatológica: principios generales de los alimentos. Editorial Díaz De Santos, S.A. , Madrid.77-106
- Bello-Pérez, L., Méndez Montealvo, M., Acevedo, E. 2006. “Almidón: definición, estructura y propiedades”. En Lajolo M., Wenzel de Menezes (orgs.). Carbohidratos en Alimentos Regionales Iberoamericanos. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo.
- BeMiller, F.S., Daniels, J.R., 2002. Guar-xanthan interactions. Available from: [http://www.cfs.purdue.edu/class/F&N630/Virt\\_Class\\_2/guarandLBG.htm](http://www.cfs.purdue.edu/class/F&N630/Virt_Class_2/guarandLBG.htm). Consulta Noviembre, 2010.
- BeMiller, J.N., Whistler, R.L., 1996. Carbohydrates. In: Fennema, O.R. (Ed.), Food Chemistry, third ed. Marcel Dekker, New York, 157 - 223.

- Berteli M.N., A. Marsaioli Jr. 2005. Evaluation of short cut pasta air dehydration assisted by microwaves as compared to the conventional drying process. *Journal of Food Engineering* 68, 175–183.
- Beveridge, G.S.G. Schechter R.S. 1970. *Optimization: Theory and Practice*, Mc Graw Hill, New York.
- Bhattacharya M., Zee S.Y., Corke H. 1999. Physicochemical properties related to quality of rice noodles. *Cereal Chemistry*, 76,6, 861–867.
- Bilali L., Kouhila M., Benchanaa M., Mokhlisse A., Belghit A. 2001. Experimental study and modelling of isotherms of sorption of humid natural phosphate. *Energy Conversion and Management* 42,467-481.
- Biliaderis, C G. 1992. Structures and phase transitions of starch in food systems. *Food Technology*. 145, 98-109.
- Biliaderis, C. G. 1998. Structures and phase transitions of starch polymers. In R. Walter (Ed.), *Polysaccharide association structures in foods*, 57–168. New York: Marcel Dekker.
- Biliaderis, C. G., Maurice T.J., Vose J.R. 1980. Starch gelatinisation phenomena studied by differential scanning calorimetry, *Journal of Food Science*, 45, 1669–1680.
- Bizot, H., Riou, N., Multon, J.L. 1987. Guide pratique pour la détermination des isothermes de sorption et de l'activité de l'eau. *Science des Aliments*, n° hors serie.
- Bogracheva, T. Y., Wang, T. L., Hedley, C. L. 2001. Implications of genetic changes in starch granular structure to gelatinization behaviour. In: Barsby, T. L., Donald, A. M., Frazier, P. J. (Ed.). *Starch Advances in Structure and Function*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 77-81.
- Bonaduce I., Brecoulaki H., Colombini M.P., Lluveras A., Restivo V., Ribechini E. 2007. Gas chromatographic mass spectrometric characterisation of plant gums in samples from painted works of art. *Journal of Chromatography A* 1144, 275–282.
- Bourne, M. C. 1982. *Food texture and viscosity: concept and measurement* Academic Press 2<sup>nd</sup> edition.
- Bourne, M.C. 1968. Textural profile of ripening pears. *Journal of Food Science* 33, 223-226
- Braibanti, A. 1980. New developments in pasta drying technology. *Macaroni Journal*, 61,12,:48-50.
- Brennan J., Butters J., Cowell N. 1998. *Las operaciones de la ingeniería de los alimentos*. (3<sup>o</sup> edición) Zaragoza, España: Editorial Acriba, SA.
- Brunauer, S. Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. 1940. On a theory of the van der waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 1723-1732.
- Cafieri, S., Chillo, S. Mastromatteo, M. Suriano, N. Del Nobile M.A. 2008. A mathematical model to predict the effect of shape on pasta hydration kinetic during cooking and overcooking. *Journal of Cereal Science* 48, 857–862.
- Cairns P., Miles M.J., Morris V.J., Brownsey G.J. 1987. X-ray fiber-diffraction studies of synergistic, binary polysaccharide gels. *Carbohydrate Research* 160, 411-423.
- Califano A. N. Añón M.C. 1990. Differential Scanning Calorimetry of Mung Bean Starch. *Journal of Food Science*, 55. 771-773.
- Cameron, R.E., Donald, A.M., 1992. A small angle X-ray scattering study of the annealing and gelatinization of starch. *Polymer* 33, 2628–2635.
- Cappa C., Lucisano M., Mariotti M. 2013. Influence of Psyllium, Sugar Beet Fibre and Water on Gluten-Free Dough Properties and Bread Quality Original Research Article *Carbohydrate Polymers*, In Press,

- Casp A. Abril J. 2003. Tecnología de los alimentos. Procesos de conservación de alimentos. (2º edición) Madrid, España: Editorial Mundi-Prensa.
- Cauvain, S.P. 1998. Other cereals in breadmaking. In: Cauvain, S.P., Young, L.S. (Eds.), Technology of Breadmaking. Blackie Academic and Professional, London, 330-346.
- Chang, C.M., Powrie, W.D., Fennema, O. 1977. Microstructure of egg yolk. Journal of Food Science, 42: 1193.
- Charles, A.L., Huang, T.C., Lai, P.Y., Chen, C.C., Lee, P.P., Chang, Y.H., 2007. Study of wheat flour–cassava starch composite mix and the function of cassava mucilage in Chinese noodles. Food Hydrocolloids 21, 3, 368–378.
- Cheftel, J. C. y Cheftel, H. 1977. Introducción a la Bioquímica y Tecnología de los Alimentos. Vol. 2. Zaragoza, España: Editorial. Acriba S.A.
- Cheftel, J. y Cheftel, A., 1999. Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos. Vol.1, Zaragoza, España: Editorial. Acriba S.A.
- Cheng Chia, C. Morey, R., 1989. Comparison of Four EMC/ERH Equations, Transactions of the ASAE, 32 3, 983-990
- Chhinnan, M.S., 1984. Evaluation of selected mathematical models for describing thin-layer drying of in-shell pecans. Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers 27,2, 610–615.
- Chillo, S.; Laverse, J.; Falcone, P. M.; Del Nobile, M. A. 2007. Effect of carboxymethylcellulose and pregelatinized corn starch on the quality of amaranthus spaghetti. In: Journal of Food Engineering. 83, 492-500.
- Chinnaswamy, R., Hanna, M.A., 1991. Physicochemical and macromolecular properties of starch–cellulose fiber extrudates. Food Structure 10 ,3, 229–239.
- Chirife J, Iglesias H. 1978. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part 1- a review. International Journal of Food Science & Technology. 13, 3, 159-174.
- Chirife, J., Buera, M.P. 1994. Water activity, glass transition and microbial stability in concentrated semi-moist food systems. Journal of Food Science, 59, 921–927.
- Choy A. L., May B.K., Small D. M. 2012. The effects of acetylated potato starch and sodium carboxymethyl cellulose on the quality of instant fried noodles Food Hydrocolloids. 26,1, 2–8.
- Chuang G.C., Yeh A. 2006. Rheological characteristics and texture attributes of glutinous rice cakes (mochi) Journal of Food Engineering, 74, 314–323.
- Ciclitira, P. J., Ellis, H. J., Lundin, K. E. A. 2005. Gluten-free diet–what is toxic? Best Practice & Research Clinical Gastroenterology, 19, 3, 359-371.
- Clark, R. y V. Rao 1978. Dynamic testing of fresh peach texture. Trans. ASAE 21: 777–781
- Coleman, N.J., Craig, D.Q.M., 1996. Modulated temperature differential scanning calorimetry: a novel approach to pharmaceutical thermal analysis. International Journal of Pharmaceutics. 135, 13– 29.
- Comaposada, J.; Gou, P.; Arnau, J. 2000. The effect of sodium chloride content and temperature on pork meat isotherms. Meat Science, 55, 3, 291-295.
- Cooke, D., Gidley, M.J., 1992. Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinisation: origin of the enthalpic transition. Carbohydrate Research 227, 103–112.
- Cornell JA. 2002. Experiments with Mixtures: Designs, Models, and the Analysis of Mixture 22-95, 132-220. John Wiley & Sons. New York , USA
- Cornell, J. A. (2002), Experiments with Mixtures: Designs, Models, and the Analysis of Mixture Data (3rd ed.), New York: Wiley.

- Cornell, J.A. 1981. Experiments with mixtures: designs, models, and the the analysis of mixture data. Wiley, New York.
- Courtois, J. E. Le Dizet, P. 1970. Recherches sur les galactomannanes. VI Action de quelques mannase sur diveres galactomannanes' Société de Chemie Biologique, Paris, Bulletin 52, 15–22.
- Cousidine, D.M. 1982. Foods and food production encyclopedia. John Wiley Inc., New York, USA, 142.
- Coviello, T., Kajiwara, K., Burchard, W., Dentini, M., Crescenzi, V. 1986. Solution properties of xanthan. 1. Dynamic and static light scattering from native and modified xanthans in dilute solutions. *Macromolecules*, 19, 2826–2831.
- Cunin, C., Handschin, S., Walther, P., Escher, F. 1995. Structural changes of starch during cooking of durum wheat pasta. *LWT - Food Science and Technology*, 28, 323-328.
- Cunningham, S.E., McMinn, W.A.M., Magee, T.R.A., Richardson P.S. 2007. Modelling water absorption of pasta during soaking. *Journal of Food Engineering*, 82, 600–607.
- Cuq, B., Gonçalves, F., Mas, J.F., Vareille, L., Abecassis, J., 2003. Effects of moisture content and temperature of spaghetti on their mechanical properties. *Journal of Food Engineering* 59, 51–60.
- Cuq, B., Icard-Verniere, C. 2001. Characterisation of glass transition of durum wheat semolina using modulated differential scanning calorimetry. *Journal of Cereal Science*, 33, 213–221.
- Cuvelier, G., Launay, B. 1988. Xanthan/carob interactions at very low concentration. *Carbohydrate Polymers*, 8, 271–284.
- D'Egidio, M. G., Nardi, S. 1991. Effects of a high temperature drying system on pasta quality of durum wheat cultivars. *Tecnica Molitoria*, 429–434.
- Daines, M E., 1985. Cooling of bituminous layers and time available for their compaction. *Transport and Road Research Laboratory Report RR 4*, 11
- Danzer, L.A., Ades, H., Rees, E.D., 1975. The helical content of zein, a water insoluble protein, in non-aqueous solvents. *Biochimica et Biophysica Acta* 386, 26–31.
- Davidou, S., Le Meste, M., Debever, E., Becaert, D. 1996. A contribution to the study of staling of white bread: effect of water and hydrocolloid. *Food Hydrocolloids*, 10, 375-383.
- De Hombre Morgado R. 2002. *Reología y Textura de Alimentos Dirigido a la Industria del Chocolate*. Centro de Documentación e Información Científico-Técnica Instituto de Investigaciones para la Industria Alimenticia.
- De Rosa, S. 1993. Estudio multicéntrico para determinar la prevalencia de la enfermedad celíaca en un área de la República Argentina. *Medicina Infantil*, 1,2,72-75.
- De Stefanis, E., Sgrulletta, D. 1990. Effects of high-temperature drying on technological properties of pasta. *Journal of Cereal Science*, 12, 97–104.
- De Temmerman J., Verboven P., Delcour J.A., Nicolaï B., H. .2008.Ramon Drying model for cylindrical pasta shapes using desorption isotherms. *Journal of Food Engineering* 86, 414–421.
- De Temmerman J., Verboven P., Nicolaï B., Ramon H. 2007.Modelling of transient moisture concentration of semolina pasta during air drying. *Journal of Food Engineering*, 80 , 892–903.
- Dea I.C.M., Morrison A. 1975. Chemistry and interactions of seed galactomannans. *Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 31,241–242.
- Dea, I.C.M., Clark, A.H, McCleary, B.V. 1986. Effect of the molecular fine structure of galactomannans on their interaction properties – the role of unsubstituted sides. *Food Hydrocolloids* 1, 129–140.

- D'Egidio, M. G., De Stefanis, E., Fortini, S., Galterio, G., Nardi, S., Sgrulletta, D., Bozzini, A. 1982. Standardization of cooking quality analysis in macaroni and pasta products. *Cereal Foods World* 27, 367-368.
- D'Egidio, M. G., Mariani, B. M., Nardi, S., Novaro, P., Cubadda, R. 1990. Chemical and technological variables and their relationships: A predictive equation for pasta cooking quality. *Cereal Chemistry*. 67, 275-281
- Del Nobile M.A., Massera M. 2000. Modeling of water sorption kinetics in spaghetti during cooking. *Cereal Chemistry*, 77, 615–619.
- Delgado A. E. Sun D.W. 2002. Desorption isotherms and glass transition temperature for chicken meat. *Journal of Food Engineering*, 55, 1–8
- Derringer G, Suich R., 1980. Simultaneous optimization of several response variables. *Journal of Quality Technology*, 12, 214-219.
- Dexter J. E. , Matsuo R.R. ,MacGregor A. W. 1985. Relationship of instrumental of spaghetti cooking quality to type and the amount of material rinsed from cooked spaghetti. *Journal of Cereal Science*, 3, 39–53.
- Dexter, J. E., Matsuo, R. R. 1979. Effect of starch on pasta dough rheology and spaghetti cooking quality. *Cereal Chemistry*, 56, 3, 190–195.
- Dexter, J. E., Matsuo, R. R., Morgan, B. C. 1981. High temperature drying: Effect on spaghetti properties. *Journal of Food Science*, 46, 1741 -1746.
- Dexter, J. E., Matsuo, R. R., Morgan, B. C. 1983. Spaghetti stickiness: some factors influencing stickiness and relationship to other cooking quality characteristics. *Journal of Food Science*, 48, 1545–1551, 1559.
- Dick, J. W., Youngs, V. L. 1988. Evaluation of durum wheat, semolina and pasta in the United States. In G. Fabriani and C. Lintas (Eds.), *Durum wheat: Chemistry and technology* (237–248). St. Paul, MN, USA: American Association of Cereal Chemist.
- Dobraszczyk, B. J.; Morgenstern, M. 2003. Rheology and the breadmaking process. *Journal of Cereal Science*. 38, 229-245.
- Donnelly B.J; Ponte, J.G Jr. 2000, "Pasta: raw materials & processing", in Kulp, Karel; Ponte, Joseph G Jr, *Handbook of Cereal Science and Technology, Food science & technology — Marcel Dekker* 99 (2nd, rev & exp ed.), New York: CRC Press ,ISBN 9780824782948.
- Donovan, J.W. 1979. Phase transitions of the starch–water system, *Biopolymers*, 18, 263-275.
- Dziki D., Laskowski J. 2005 .Evaluation of the cooking quality of spaghetti polish *Journal of Food and Nutrition Sciences*. 14/55, 2. 153–158.
- Edwards, N. M., Biliaderis, C. G., Dexter, J. E. 1995. Textural characteristics of whole wheat pasta containing non-starch polysaccharides, *Journal of Food Science*, 60, 6, 1321–1324.
- Fang K., Khan K., 1996. Pasta Containing Regrinds: Effect of High Temperature Drying on Product Quality. *Cereal Chemistry*. 73,3, 317-322
- Farkas J., . Mohácsi-Farkas C. 1996. Application of differential scanning calorimetry in food research and food quality assurance. *Journal of thermal analysis*.47,6, 1787-1803
- Feillet, P. 1977. La qualité des Patés alimentaires. *Annual Nutrition Diet*. 12:299
- Feillet, P. Dexter, J.E. 1996. Quality requirements of durumwheat for semolina milling and pasta production. In *Pasta and Noodle Technology* (J.E. Kruger, R.B.Matsuo and J.W. Dick, Eds.). 95–131, .American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN.
- Fellows P. 1994. *Tecnología del procesado de los alimentos: principios y prácticas*. Zaragoza, España: Editorial Acriba, SA.
- Fennema OR .1996. Water and Ice, in OR Fennema (Ed.) *Food Chemistry* 17-94. Marcel Dekker. New York.Inc.195

- Fennema OR 1993. Química de los alimentos. Editorial Acribia. Segunda edición.
- Ferrero C., Martino M.N., Zaritzky N.E. 1996. Effect of hydrocolloids on starch thermal transitions, as measured by DSC, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 47, 1247-1266.
- Ferry, J.D. 1980. Viscoelastic properties of polymers. John Wiley and Sons Inc., New York.
- Friedrich, C.H.R., Heymann, L. 1988. Extension of a model for crosslinking polymer at the gel point. *Journal of Rheology*, 32 (3), 235–241.
- Fukuoka M., Ohta K.I., Watanabe H. 2002. Determination of the terminal extent of starch gelatinisation in a limited water system by DSC, *Journal of Food Engineering*, 53, 39-42.
- Gallagher E, T.R. Gormley and E. K. Arendt .2004. Recent advances in the formulation of gluten-free cereal-based products, *Trends in Food Science & Technology*, 15, 143-152.
- Gallagher, E., Gormley, T.R., Arendt, E.K., 2003. Crust and crumb characteristics of gluten free breads. *Journal of Food Engineering* 56(2–3), 153–161.
- Gallagher, P.K. 1997. Thermal Characterization of Polymeric Materials. Editado por Turi, E.A. Academic Press: New York,
- Galliard, T., Bowler, P. 1987. Morphological and composition of starch. In T. Galliard (Ed.), *Starch properties and potential* Chichester: Wiley. 55–78.
- Gan, H. E., Karim, R., Muhammad, S. K. S., Bakar, J. A., Hashim, D. M., Rahman, R. A. 2007. Optimization of the basic formulation of a traditional baked cassava cake using response surface methodology. *LWT—Food Science and Technology*, 40, 611–618.
- Gan, J., Rafael, L. G. B., Cato, L. Small, D., 2001. Evaluation of the potential of different rice flours in bakery formulations. In: *Proceedings of the 51st Australian Cereal Chemistry Conference*. 309-312.
- Geankoplis, C.J. 1983. Transport processes and unit operations 2<sup>nd</sup> ed., Allyn and Bacon Inc., Boston, U.S.A.
- Gérard, C., Planchot, V., Colonna, P., Bertoft, E., 2000. Relationship between branching density and crystalline structure of A- and B-type maize mutant starches. *Carbohydrate Research* 326, 130–144.
- Gidley, M.J., Bulpin, P.V. 1989. Bulpin Aggregation of amylose in aqueous systems: The effect of chain length on phase behavior and aggregation kinetics. *Macromolecules*, 22, 341–346.
- Gil, Ángel. 2010. Tratado De Nutrición. Tomo II. Composición y Calidad Nutritiva de los Alimentos. Capítulo 4. Editorial Médica Panamericana. Madrid. 77-81 ISBN: 978-84-9835-347-1.
- Gómez M., Ronda F., Caballero P. A., Blanco C. A., Rosell C. M. Functionality of different hydrocolloids on the quality and shelf-life of yellow layer cakes 2007. *Food Hydrocolloids*, 21, 2, 167-173.
- Goncalves S, Romano A, 2005. Locust bean gum (LBG) as a gelling agent for plant tissue culture media. *Science horticulture*. 106, 1, 129-134.
- Gorling, P. 1960. Verhütung von Schurndungs rissen bei der Makkaronitrocknung. *Gerreide itnd Mehl*, 439-443.
- Gortner, R.A., MacDonald, R.T., 1944. Studies on the fractionation of zein. *Cereal Chemistry*, 21, 324–333.
- Granito M., Torres A., Guerra M. 2003. Desarrollo y evaluación de una pasta a base de trigo, maíz, yuca y frijol. *Interciencia*, 28,7, 372-378.
- Grant LA, Dick JW, Shelton DR. 1993. Effects of drying temperature, starch damage, sprouting and additives on spaghetti quality characteristics. *Cereal Chemistry*, 70:676-684.
- Green P.H., Cellier C. 2007. Celiac disease. *New England Journal of Medicine*; 357,1731–43.



- Guarda A., Rossel C.M., Benedito C., Galotto M.J., 2004. Different hydrocolloids as bread improvers and antistaling agents. *Food Hydrocolloids*.18, 241-247.
- Gujral H, Haros M, Rosell CM. 2004. Improving the texture and delaying staling in rice flour chapati with hydrocolloids and alpha–amylase. *Journal of Food Engineering*, 65, 89–94.
- Gujral H, Rosell CM. 2004. Functionality of rice flour modified by microbial transglutaminase. *Journal of Cereal Science*, 39, 225-230.
- Gujral HS, Guardiola I, Carbonell JV, Rosell CM. 2003. Effect of cyclodextrin glycoxyl transferase on dough rheology and bread quality from rice flour. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 3814-3818.
- Gujral, H.S; Rosell, C.M. 2004. Improvement of the breadmaking quality of rice flour by glucose oxidase. *Food Research International*. 37, 75-81.
- Güler S., Köksel H., Ng P.K.W. 2002. Effects of industrial pasta drying temperatures on starch properties and pasta quality. *Food Research International* 35,421–427.
- Haber, T.A., Seyan, A.A. Banasik, O.J. 1978. Functional properties of some protein products in pasta. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 26, 1191–1194.
- Hacche, L. S., Washington, G. E., Brant, D. A. 1987. Light-scattering investigation of the temperature-driven conformation change in xanthan. *Macromolecules*, 20, 2179–2187.
- Hagenimana, A., Pu, P. Ding, X. 2005. Study on thermal and rheological properties of native rice starches and their corresponding mixtures. *Food Research International* 38,3, 257-266.
- Hall, N.J., Rubin, G., Charnock, A., 2009. Systematic review: adherence to a gluten-free diet in adult patients with celiac disease. *Alimentary Pharmacology & Therapeutics* 30, 315–330.
- Harrington, E., 1965. The desirability function. *Industrial Quality Control* 4, 494–498.
- Henderson, S.M., 1974. Progress in developing the thin-layer drying equation. *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers*17,6, 1167–1168.
- Hernández, J.A., Pavón, G., García, M.A., 2000. Analytical solution of mass transfer equation considering shrinkage for modeling food-drying kinetics. *Journal of Food Engineering* 45 ,1, 1–10.
- Hibberd, G. E. 1970. Dynamic viscoelastic behavior of wheat flour doughs. Part III: The influence of the starch granules. *Rheologica Acta*, 9, 501-505.
- Higiro J, Herald TJ, Alavi S. 2006. Rheological study of xanthan and locust bean gum interaction in dilute solution. *Food Research Internacional* 39, 165-175.
- Hogberg L., Laurin P., Falth-Magnusson K. 2004. Oats to children with newly diagnosed celiac disease: a randomized double blind study; 53, 649-654.
- Hollen E., Holmgren Peterson K., Sundqvist T. 2006. Coeliac children on a gluten-free diet with or without oats display equal antiavenin antibody titres. *Scandinavian Journal of Gastroenterology* 41,42-47.
- Hosene, R.C. 1991. *Principles of Cereal Science and Technology*. St Paul MN, USA: American Association of cereal chemists. 269-275.
- Huang, J.C., Knight, S., Goad, C., 2001. Model prediction for sensory attributes of nongluten pasta. *Journal of Food Quality* 24, 6, 495–511.
- Ibanoglu E., Erçelebi E. A. 2007. Thermal denaturation and functional properties of egg proteins in the presence of hydrocolloid gums. *Food Chemistry*. 101, 2, 626–633.
- Iglesias H.M., Chirife J. 1982. *Handbook of food Isotherms: Water Sorption Parametres for Fod Componentes*. Academic Press, New York.
- Iglesias, H. M., Chirife, J. 1984. *Handbook of food isotherm*. New York: Academic Press, pp. 170–175.

- Iglesias, H.A. Chirife. J. 1976. BETmonolayer values in dehydrated foods and food components. *Lebensmittel, Wissenschaft und Tivhnologie*, 9, 107-113.
- Inazu T., Iwasaki K., Furuta T. 2002. Effect of Temperature and Relative Humidity on Drying Kinetics of Fresh Japanese Noodle (Udon). *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 35, 649–655.
- Itaya y col., (1995) Itaya Y, Kobayashi T, Hayakawa K. 1995. Three-dimensional heat and moisture transfer with viscoelastic strain-stress formation in composite food during drying. *Intl J Heat Mass Transfer* 38, 7, 1173-1185.
- Janatuinen E.K., Kempainen T.A., Pikkarainen P.H. 2000. Lack of cellular and humoral immunological responses to oats in adults with celiac disease. *Gut*; 46:327-331.
- Janatuinen E.K., Kempainen T.A., Julkunen R.J. 2002. No harm from five year ingestion of oats in celiac disease. *Gut*, 50, 332-335.
- Jane, J. L., Kasemsuwan, T., Leas, S., Zobel, H. and Robyt, J. F. 1994. Anthology of starch granule morphology by scanning electron microscopy. *Starch/Stärke*. 46, 121-129.
- Joseph, MI, US. Overhults, D.G., White, H.E., Hamilton, H.E., Ross, I.J., 1973. Drying soybeans with heated air. *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers* 16, 112–113.
- Kahyaoglu T. 2008. Optimization of the pistachio nut roasting process using response surface methodology and gene expression programming. *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie – Food Science and Technology*, 41, 26–33.
- Kalichevsky M.T. Blanshard J.M.V. 1992., A study the effect of water on the glass transition of 1:1 mixtures of amylopectin, casein and gluten using DSC and DMTA, *Carbohydrate Polymers*, 19, 271–278.
- Kang M.Y., Choi Y.H., Choi H.C. 1997. Effects of gums, fats and glutes adding on processing and quality of milled rice bread. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 29, 700–704.
- Karathanos, V.T., 1999. Determination of water content of dried fruits by drying kinetics. *Journal of Food Engineering* 39 ,4, 337–344.
- Karlsson M.E. , Eliasson A.C. 2003., Gelatinization and retrogradation of potato (*Solanum tuberosum*) starch in situ as assessed by differential scanning calorimetry (DSC), *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie – Food Science and Technology*, 36, 735–741.
- Kassem, A.S., 1998. Comparative studies on thin layer drying models for wheat. In: *Proceedings of the 13th International Congress on Agricultural Engineering, Morocco*
- Katzbauer, B. 1998. Properties and applications of xanthan gum. *Polymer Degradation and Stability* , 59, 81-84
- Khan T., Park J.K., Kwon J.H. 2007. Functional biopolymers produced by biochemical technology considering applications in food engineering. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24, 816-826
- Khatkar B.S., Schofield J.D. 2002. Dynamic rheology of wheat flour dough. I. Non-linear viscoelastic behaviour. *Journal of Science Food and Agricultural*, 82, 827–829
- Khatkar, B. S., Bell, A.E., Schofield, J. D. 1995. The dynamic rheological properties of glutes and gluten subfractions from wheats of good and poor bread-making quality. *Journal of Food Science*, 22, 29-44.
- Kim Y., Wang S.S. Starch Cooking with Limited Water as Affected by Zein and Guar Gum. 1999 *Journal of Food Science* 64, 1, 133–135,
- Kim, H. I., Seib, P. A., Posner, E., Deyoe, C. W., Yang, H. C. 1989. Improving the color and cooking quality of spaghetti from Kansas hard winter wheat. *Cereal Foods World* 34, 216-223.
- Kiosseoglou, V. D., Sherman P. 1983. Influence of egg-yolk lipoproteins on the rheology and stability of O/W emulsions and mayonnaise. *Viscoelasticity of ground nut oil-In-water emulsions and mayonnaise. Journal of Texture Studies* 14, 397-417.



- Kobylański, J.R., Pérez, O.E., Pilosof, A.M.R., 2004. Thermal transitions of gluten-free doughs as affected by water, egg white and hydroxypropylmethylcellulose. *Thermochimica Acta* 411, 81-89.
- Kohajdová, Z., Karovičová J. 2009. Application of hydrocolloids as baking improvers. *Chemical Papers*, 63, 1, 26–38.
- Kok, M. S. 1999. Heat Processing of Galactomannans. Division of Food Sciences, Nottingham, The University of Nottingham: 198
- Kokini J.L., Wang CF, Huang H, Shrimanker S. 1995. Constitutive models of foods. *Journal of Texture Studies*, 26, 421-455
- Kokini J.L. 1992. Rheological properties of foods. In Heldman DR and Lund DB (eds.), *Handbook of Food Engineering*. New York: Marcel Dekker, 1-39
- Korus, J., Witczak, M., Ziobro, R., Juszcak, L. 2009. The impact of resistant starch on characteristics of gluten-free dough and bread. *Food Hydrocolloids*, 23, 988–995
- Kuehl R. O. 2001. *Diseño de experimentos: principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones*. Segunda edición. International Thomson.
- Kumano H., Asaoka T., Saito A, Okawa S. 2007. Study on latent heat of fusion of ice in aqueous solutions, *International Journal of Refrigeration* 30, 267-273
- Laaksonen T., Roos Y. H, 2000. Thermal, dynamic-mechanical, and dielectric analysis of phase and state transitions of frozen wheat doughs, *Journal of Cereal Science*, 32, 281-292.
- Labuza, T.P. 1968. Sorption phenomena in foods. *Food Technology*, 22, 3, 15-24.
- Lagoudaki, M., Demertzis, P. G., Kontominas, M. G., 1993. Moisture adsorption behaviour of pasta products. *Lebensmittel – Wissenschaft und Technologi*, 26, 6, 512-516.
- Lai H. 2001. Effects of rice properties and emulsifiers on the quality of rice pasta. *Journal of the science food and agriculture*. 82, 203-216
- Larrosa, V., Lorenzo, G., Zaritzky, N., Califano A. 2011 Optimization of rheological properties of gluten-free pasta dough using mixture design. *Journal of Cereal Science*. 57, 520-526.
- Lawless H.T, Heymann H. 2010 *Sensory evaluation of Food*. Chapman and Hall, England.
- Lazaridou A, Duta D, Papageorgiou M, Belc N, Biliaderis C. 2007. Effects of hydrocolloids on dough rheology and bread quality parameters in gluten-free formulations. *Journal Food Engineering*, 79, 1033-1047.
- Lee S.K., Lo W., Memeo L., Rotterdam H., Green P.H. 2003. Duodenal histology in patients with celiac disease after treatment with a gluten-free diet. *Gastrointest Endosc*; 57, 187–191.
- Lelievre J. 1976. Theory of gelatinisation in starch–water solutes systems, *Polymer*, 17, 854-857.
- Létang C. Piau M. Verdier C. 1999. Characterization of wheat flour–water doughs. Part I: Rheometry and microstructure. *Journal of Food Engineering* 41, 2, 121–132.
- Lezcano, E. 2009. Dirección de Industria Alimentaria y Agroindustrias. *Alimentos Argentinos*. 46. ISSN 0328-9168.
- Lindsay, M. P., and Skerritt, J. H. 2000. Immunocytochemical localisation of gluten proteins uncovers structural organization of glutenin macropolymer. *Cereal Chemistry* 77, 360-369.
- Litchfield J. B. 1992 Moisture diffusivity in pasta during drying. *Journal of Food Engineering*. 17, 2, 117–142.
- Litchfield JB, Okos MR. 1988. Prediction of corn kernel stress and breakage induced by drying, tempering and cooling. *Trans ASAE* 31,2, 585-94.
- Liu H, Lelievre J, Ayong-Chee W. 1991. Study of starch gelatinisation using differential scanning calorimetry. X-ray and birefringence measurements. *Carbohydrate Research* 210, 79-87.

- Liu, H., Ramsden, L., Corke H. 1999. Physical properties and enzymatic digestibility of hydroxypropylated ae,wx and normal maize starch. *Carbohydrate Polymers*, 40, 175–182.
- Lorenzo G, Zaritzky N.E., Califano A.N. 2008. Optimization of non-fermented gluten-free dough composition based on rheological behavior for industrial production of “empanadas” and pie-crusts, *Journal of Cereal Science*, 48, 224–231.
- Lorenzo, G., Zaritzky, N.E., Califano, A.N., 2009. Rheological characterization of refrigerated and frozen non-fermented gluten-free dough: Effect of hydrocolloids and lipid phase, *Journal of Cereal Science* 50, 255–261.
- Lorenzo, G., Zaritzky, N., Califano A., 2013. Rheological analysis of emulsion-filled gels based on high acyl gellan gum. *Food Hydrocolloids*, 30, 2, 672-680.
- Lorenzo, G.,Zaritzky, N., Califano, A., *Biopolymers in food emulsions – a viscoelastic approach. Viscoelasticity: Theories, Types and Models*. Ed. Jennifer N. Perkins y Tyler M. Lach. NOVA Science Publishers. New York, EE.UU. ISBN: 978-1-61324-203-2. (*at press*).
- Lucisano M. Pagani M. A., Mariotti M. , Locatelli D. P.2008. Influence of die material on pasta characteristics. *Food Research International*. 41,6,:646-652.
- MacGregor, E.A., Greenwood, C.T., 1980. *Polymers in nature*. John Wiley and Sons, New York, USA. 36–240.
- Mackley, M. R., Marshall, R. T. J., Smeulders, J. B. A. F., Zhao, F. D., 1994. The rheological characterization of polymeric and colloidal fluids. *Chemical Engineering Science*, 49, 2551-2565.
- Mahmoud R.M. Yousif E.I. Gadallah M.G.E. Alawneh A.R. 2013 Formulations and quality characterization of gluten-free Egyptian balady flat bread. *Annals of Agricultural Sciences*. 58, 1, 19–25.
- Majzoubi, M., Ostovan, R., Farahnaky, A., 2011. Effects Of Hydroxypropyl Cellulose On The Quality Of Wheat Flour Spaghettl *Journal of Texture Studies*, 42, 20–30.
- Malcolmson, L. J., Matsuo, R. R., Balshaw, R. 1993. Textural optimization of spaghetti using response surface methodology: Effects of drying temperature and durum protein level. *Cereal Chemistry*, 70, 4, 417–423.
- Manoj, P; Kasapis, S; Chronakis, IS. 1996. Gelation and phase separation in maltodextrin–caseinate systems. *Food Hydrocolloids*, 10, 407–420.
- Manser, J. 1980. High temperature drying of pasta products. *Bühler Diagram*,69, 11-12.
- MarchyloB.A., Dexter J.E. 2001. *Pasta production; en Owens G., editor. Cereal Processing Techology. 1ra Edicicon . Woodhead Publishing Limited, Inglaterra*
- Mariotti, M., Iametti, S., Cappa, C., Rasmussen, P., Lucisano, M., 2011. Characterisation of gluten-free pasta through conventional and innovative methods: evaluation of the uncooked products. *Journal of Cereal Science* 53, 3, 319-327.
- Martinet, V., Saulnier P., Beaumal V., Courthaudon J. L., Anton M. 2003. Surface properties of hen egg yolk low-density lipoproteins spread at the air-water interface. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* 31, 185-194.
- Martínez Navarrete N., Grau A., Chiralt A., Fito P. 1998. *Termodinámica y cinética de sistemas alimentos entorno*. Departamento de tecnología de alimentos escuela técnica superior de ingenieros agrónomos. Universidad politécnica de valencia.
- Masi, P., Cavella, S., Sepe, M., 1998. Characterization of dynamic viscoelastic behavior of wheat flour doughs at different moisture contents. *Cereal Chemistry* 75, 428-432.
- Matsuo, R.R., Malcolmson, L.J., Edwards, N.M. Dexter, J.E. 1993. A colorimetric method for estimating spaghetti cooking losses. *Cereal Chemistry*, 69, 27–29.

- Matsuo, R. R., Irvine, G. N. 1970. Effect of gluten on the cooking quality of spaghetti. *Cereal Chemistry*, 47, 173-180.
- Matsushima, N., Danno, G., Takezawa, H., Izumi, Y., 1993. Three-dimensional structure of maize a-zein proteins studied by small angle X-ray scattering. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1339, 14–22.
- McCarthy D.F., Gallagher E., Gormley T.R., Schober T.J., Arendt E.K. 2005. Application of response surface methodology in the development of gluten-free bread. *Cereal Chemistry*, 82, 609–615.
- McCleary B.V. 1979. Enzymic hydrolysis, fine structure, and gelling interaction of legume-seed D-galacto-D-mannans. *Carbohydrate Research*, 71,205-230.
- McPherson, A.E., Jane, J. 1999. Comparison of waxy potato with other root and tuber starches. *Carbohydrate Polymers*. 40, 1, 57–70
- Mercier, S., Villeneuve, S., Mondor, M., Des Marchais, L.P., 2011. Evolution of porosity, shrinkage and density of pasta fortified with pea protein concentrate during drying. *LWT – Food Science and Technology* 44, 883–890.
- Merciera S., Moresolib, C. Villeneuve S., Mondorc M., Marcosa B. 2013. Sensitivity analysis of parameters affecting the drying behaviour of durum wheat pasta *Journal of Food Engineering* 118, 1, 108–116.
- Midilli, A., Kucuk, H., 2003. Mathematical modeling of thin layer drying of pistachio by using solar energy. *Energy Conversion and Management* 44,7, 1111–1122.
- Migliori M., Gabriele D., De Cindio B., Pollini C.M. 2005. Modelling of high quality pasta drying: mathematical model and validation. *Journal of Food Engineering*, 69, 387–397.
- Mirsaeedghazi, H., Z. Emam-Djomeh S.M.A. Mousavi, 2008. Rheometric measurement of dough rheological characteristics and factors Affecting It. *International Journal of agriculture & Biology*.10, 1, 112-119.
- Montgomery, D. C. 2005, 6th ed. *Design and Analysis of Experiments*. New York: Wiley.
- Morris, E. R., Foster, T. J. 1994. Role of conformation in synergistic interactions of xanthan. *Carbohydrate Polymers*, 23, 133–135. DOI: 10.1016/0144-8617(94)90038-8.
- Morrison, W. R. and Azudin, M. N. 1987. Variation in the amylose and lipid contents and some physical properties of rice starches. *Journal of Cereal Science* 5, 35-37.
- Mossé, J., 1961. Monographie sur une protéine du maïs: la zéine. *Physiologie Vegetale* 3, 105–139.
- Mua, J.P., Jackson, D.S., 1997. Fine structure of corn amylose and amylopectin fractions with various molecular weights. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45, 3840–3847.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., 2002. *Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments (2nd ed.)* Wiley, New York, USA.
- Nishita, K.D.; Roberts, R.L.; Bean, M.M.; Kennedy, B.M. 1976. Development of a yeast-leavened rice-bread formula. *Cereal Chemistry*, 53, 626–634.
- Nouviaire, A., Lancien, R., Maache-Rezzoug, Z., 2008. Influence of hydrothermal treatment on rheological and cooking characteristics of fresh egg pasta. *Journal of Cereal Science*, 47, 283–291.
- Novaro, P., D'egidio, M. G., Mariani, B. M., Nardi, S. 1993. Combined effect of protein content and high-temperature drying systems on pasta cooking quality. *Cereal Chemistry*, 70,716-719.
- Nunes M.C., Raymundo A., Sousa I. 2006. Rheological behaviour and microstructure of pea protein/k-carrageenan/starch gels with different setting conditions *Food Hydrocolloids*. 20, 1, 106–113.

- Ocieczek, A. 2007. Comparison of sorption properties of semolina and farina. *Acta Agrophysica* 91, 135–145.
- Ogawa T., Kobayashi T., Adachi S. 2012. Prediction of pasta drying process based on a thermogravimetric análisis. *Journal of Food Engineering*. 111, 129–134.
- Olivas-Gastélum, R. Gastélum Franco M.G. Nevárez Moorillón G.V. 2009. Las pruebas de diferencia en el análisis sensorial de los alimentos. Universidad Autónoma de Chihuahua. *Tecnociencia Chihuahua, México*, 3,1 8-18.
- Olivera D.F., Salvadori V.O. 2006. Effect of freezing rate in textural and rheological characteristics of frozen cooked organic pasta. *Journal of Food Engineering*, 90, 2, 271-276.
- Ovando-Martinez, M., Sayago-Ayerdi, S., Agama-Acevedo, E., Goñi, I., & Bello-Perez, L. A. (2009). Unripe banana flour as an ingredient to increase the undigestible carbohydrates of pasta. *Food Chemistry*, 113, 1, 121–126.
- Özdemir, M., Devres, Y.O., 1999. The thin layer drying characteristics of hazelnuts during roasting. *Journal of Food Engineering* 42, 4, 225–233.
- Pagani, M., Luciano, M., Mariotti, M. 2007. Traditional Italian Products from Wheat and Other Starchy Flours. In: *Handbook of Food Products Manufacturing: Principles, bakery, beverages, cereals, cheese, confectionary, fats, fruits and functional foods*. Wiley Interscience. ISBN 978-0-470-12525-0.
- Park, C. S., Hong, B. H., Baik, B. K. 2003. Protein quality of wheat desirable for making fresh white salted noodles and its influences on processing and texture of noodles. *Cereal Chemistry*, 80, 3, 297–303
- Pavan, G. 1980. High temperature drying improves pasta quality. *Food Engineering International*, 5, 37-39
- Payne, P. I. 1987. Genetics of wheat storage proteins and the effect of allelic variation on bread-making quality. *Annual Review of Plant Biology*, 38, 141-153.
- Peressini D., Sensidoni A. 2000. Rheology of wheat doughs for fresh pasta production: Influence of semolina-flour blends and salt content. *Journal of Texture Studies*, 31, 163–168.
- Petitot M., Brossard C., Barron C., Larré C., Morel M.H., Micard V.. 2009. Modification of pasta structure induced by high drying temperatures. Effects on the in vitro digestibility of protein and starch fractions and the potential allergenicity of protein hydrolysates. *Food Chemistry* 116, 401–412.
- Pettit, T.J., Fiksel, J., Croxton, K.L. 2010. Ensuring supply chain resilience: Development of a conceptual framework. *Journal of Business Logistics*, 31, 1, 1- 22.
- Phillips, G.O., Williams, P.A., 2003. *Handbook of hydrocolloids*. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC.
- Pomeranz, Y. 1987. *Modern cereal science and technology*. New York, USA, 121–122.
- Pomes, A.F., 1971. Zein. In: Mark, H. (Ed.), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 15. 125–132. Wiley, New York.
- Poongodi Vijaykumar T., Boopathy P. 2012. Optimization of ingredients for noodle preparation using response surface methodology. *Journal of Food Science and Technology*- March 2012 publicacion online-
- Popineau, Y., Cornec, M., Lefebvre, J., Marchylo, B. 1994. Influence of high Mr glutenin subunits on glutenin polymers and rheological properties of gluteins and gluten subfractions of near-isogenic lines of wheat sicco. *Journal of Cereal Science*, 19, 231–241.
- Rahman M. S., Al-belushi R.H. 2006. Dynamic isopiestic method (dim): measuring moisture sorption isotherm of freeze-dried garlic powder and other potential uses of dim. *International journal of food properties*, 9, 421–437.
- Rahman, M.S., 1995. *Handbook of Food Preservation*. CRC Press, New York, USA.

- Ramírez-Navas, J. S. 2006. Introducción a la Reología de los alimentos. Universidad del valle de Cali-Colombia.
- Ranhotra, G.S.; Loewe, R.J.; Puyat, L.V. Preparation and evaluation of soyfortified gluten-free bread. *Journal of Food Science*, 1975, 40, 62-64.
- Rao V. G. y Rao H.P. 1993. Methods for determining rheological characteristics of doughs: A critical evaluation, *Journal of Food Science* 30, 2, 77-87
- Rao, M.A. 1999. *Rheology of Fluid and Semisolid Foods: Principles and Applications*. Gaithersburg, Maryland, USA: Aspen Publishers.
- Räsänen J., Blanshard J.M.V., Mitchell J.R., Derbyshire W., Autio K.1998. Properties of frozen wheat doughs at subzero temperatures. *Journal of Food Science*, 28, 1–14.
- Ravindra, P; Genovese, DB; Foedgeding, EA; Rao, MA. 2004. Rheology of heated mixed whey protein isolate/cross-linked waxy maize starch dispersions. *Food Hydrocolloids*, 18, 775-781.
- Resmini, P., Pagani, M. A. 1983. Ultrastructure studies of pasta. A review. *Food Microstructure*. 2,1-12
- Riva, M., Fessas, D., Schiraldi, A. 2000. Starch retrogradation in cooked pasta and rice. *Cereal Chemistry*, 77, 4 , 433–438.
- Robert, L. S.; Nozzolillo, C.; Altosaar, I. 1983. Molecular weight and charge heterogeneity of prolamins (avenins) from nine oat (*A. sativa* L.) cultivars of different protein content and from developing seeds. *Cereal Chemistry*., 60 ,6, 438-442
- Robinson, D.S. 1979. The domestic hen's egg. In "Food Microscopy," J.G. Vaughn (Ed). Academic Press, Inc., New York.
- Rocks J.K. 1971. Xanthan gum. *Food Technol* 25,5, 476-483.
- Rodríguez Sandoval E., Fernández Quintero A. Ayala Aponte A. 2055. Reología y textura de masas: aplicaciones en trigo y maíz. *Ingeniería e Investigación* 25, 1, 72-78
- Rojas, J. A., Rosell, C. M., Benedito, C. 1999. Pasting properties of different wheat flour-hydrocolloid systems. *Food Hydrocolloids*, 13, 27-33.
- Roos Y. H. 1986. Phase transitions and unfreezable water content of carrots reindeer meat and white bread studied using differential scanning calorimetry. *Journal of Food Science*. 51, 684-686.
- Roos Y. H. Karel M. 1991a, Water and molecular weight effects on glass transition in amorphous carbohydrates and carbohydrate solutions, *Journal of Cereal Science*, 56, 1676–1681.
- Roos Y.H .1995. *Phase Transitions in Foods*, Academic Press, New York, 19-47, 73-103.
- Roos, Y.H., Karel, M. 1991b. Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models. *Journal of Food Science*, 56, 38–43.
- Ruiz-López, I.I., García-Alvarado, M.A., 2007. Analytical solution for food-drying kinetics considering shrinkage and variable diffusivity. *Journal of Food Engineering* 79,1, 208–216.
- Sajilata, M.G., Singhal, R. S. 2005. Specialty starches for snack foods. *Carbohydrate Polymers*. 59, 2, 131–151.
- Samaniego-Esguerra, C. M., Boag, I. F., Roberston, G. L. 1991. Comparison of regression methods for fitting the GAB model to the moisture isotherms of some dried fruit and vegetables. *Journal of Food Engineering*, 13, 113–115.
- Sánchez F. C., Salinas M. Y., Vázquez C. M. G., Velázquez C. G.A., Aguilar G. N. 2007. Efecto de las prolaminas del grano de maíz (*Zea mays* L.) sobre la textura de la tortilla. *Organó Oficial de la Sociedad Latinoamericana de Nutrición*. 57,3, 295-301
- Sandhu K.S., Singh N, Kaur, M (2004) Characteristics of the different types and their grain fractions: Physicochemical, thermal, morphological, and rheological properties of starches. *Journal of Food Engineering* 64, 119–127.



- Scheffe H. 1958. Experiments with Mixture J:R Statist B20 344-360
- Schluentz, E. J., Steffe, J. F., Ng, P. K. W. 2000. Rheology and microstructure of wheat dough developed with controlled deformation. *Journal Texture Studies*. 31, 41-54.
- Schober T.J., Messerschmidt M, Bean SR, Park SH, Arendt EK. 2005. Gluten-free bread from sorghum: quality differences among hybrids. *Cereal Chemistry*, 82, 394-404.
- Seuss-Baum I. 2007 Nutritional Evaluation of Egg Compounds. *Bioactive Egg Compounds en Bioactive Egg Compounds Part II* Ed. Springer Berlin Heidelberg, 117-144. ISBN 978-3-540-37883-9
- Sharaf-Eldeen, O., Blaisdell, Y.I., Spagna, G., 1980. A model for ear corn drying. *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers* 23, 5, 1261-1271.
- Shewry PR, Popineau Y, Lafiandra D, Belton P. 2001. Wheat glutenin subunits and dough elasticity: findings of the Eurowheat Project. *Trend in Food Science & Technology*, 11, 433 - 441.
- Shewry, P. R., Halford, N. G. 2002 Cereal seed storage proteins: Structures, properties and role in grain utilization. *Journal of Experimental Botany*, 53, 947-958
- Shewry, P. R., Napie, J. A., Tatham, A. S. 1995 Seed storage proteins: Structures and biosynthesis. *The Plant Cell*, 7, 945-956
- Shewry, P. R.; Field, J. M.; Lew, E. J-K.; Kasarda, D. D. 1982a. *J. Exp. Bot.* 33, 261-268. In: Miflin, B. J.; Field, J. M.; Shewry, P. R; *Annual Proceedings of the Phytochemical Society of Europe*, 20, Seed protein, 12: 255-319.
- Shewry, P. R.; Parmar, S.; Miflin, B. J. 1982b. Extraction, separation and polymorphism of the prolamin storage proteins (secalins) of rye. *American Association of Cereal Chemists, Inc.*, 60 1,1.
- Shiau, S.Y., Yeh, A.I., 2001. Effects of alkali and acid on dough rheological properties and characteristics of extruded noodles. *Journal of Cereal Science*, 33, 27-37.
- Shukla R. , Cheryan M. 2001. Zein: the industrial protein from corn. *Industrial Crops and Products*, 13, 171-192.
- Singh, R. P, Heldman, D. R. 1998. *Introducción a la Ingeniería de los Alimentos*. Ed. Acribia S.A. Zaragoza. España. 456-458.
- Sivaramakrishnan, H.P., Senge, B., Chattopadhyay, P.K., 2004. Rheological properties of rice dough for making rice bread. *Journal of Food Engineering* 62,1, 37-45.
- Skendi A. Biliaderis C.G. Papageorgiou M., Izydorczyk M.S. 2010. Effects of two barley  $\beta$ -glucan isolates on wheat flour dough and bread properties. *Food Chemistry*. 119, 3, (1)1159-1167.
- Slade L., Levine H. 1995. Glass transitions and water-food structure interactions. *Advances in Food & Nutrition Research*. 38, 103-179.
- Smith, J. R.; Smith, T. L.; Tschoegl, N. W. 1970. Rheological properties of wheat flour doughs III. Dynamic shear modulus and its dependence on amplitude, frequency, and dough composition. *Rheologica Acta.*, 9, 239-252.
- Smith, J. S. C.; Smith, O. S. 1992. Fingerprinting crop varieties. *Advances in Agronomy*, 46, 85-128.
- Sopade P. A., Halley P. J., Junming L. L. 2004. Gelatinisation of starch in mixtures of sugars: II Application of differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, 58, 311-321.
- Sousa, F.F.O., Luzardo-Álvarez A., Blanco-Méndez J., Martín-Pastor M. 2012. NMR techniques in drug delivery: Application to zein protein complexes. *International Journal of Pharmaceutics* 439, 41-48.
- Sozer N., Dalgıç A.C., Kaya A. 2007. Thermal, textural and cooking properties of spaghetti enriched with resistant starch. *Journal of Food Engineering*, 81, 476-484

- Sozer, N., 2009. Rheological properties of rice pasta dough supplemented with proteins and gums. *Food Hydrocolloids* 23,3, 849-855.
- Srinivasa P.C., Ravi R., Tharanathan R.N. 2007. Effect of storage conditions on the tensile properties of eco-friendly chitosan films by response surface methodology. *Journal of Food Engineering* 80, 1, 184–189
- Steeneken P.A.M. 1989. Rheological properties of aqueous suspensions of swollen starch granules *Carbohydrate Polymers*, 11, 23–42
- Steffe, J. F., 1996. *Rheological methods in food process engineering*. East Lansing: Freeman Press.
- Sukhcharn, S., Charanjit, S.R., Amrinder, S.B., Dharmesh, C.S., 2004. Sweet potato based pasta product: optimization of ingredient levels using response surface methodology. *International Journal of Food Science and Technology* 39, 191–200.
- Susanna S., Prabhasankar, P. 2013 A study on development of Gluten free pasta and its biochemical and immunological validation. *LWT - Food Science and Technology*, 50. 613-621.
- Svegmarm K., Hermansson A.M., 1993. Microstructure and rheological properties of composites of potato starch granules and amylose: A comparison of observed and predicted structure. *Food Structure*, 12, 181-193
- Sworn G., Monsanto (Kelco Biopolymers, Tadworth) 2000. Xanthan gum capitolo 6. *Handbook of hydrocolloids*. Edited by G. O. Phillips and P. A. Williams. Published in North and South America by CRC Press LLC
- Szczesniak A. S, Brandt, M.A., Fridman, H.H. 1963. Development of standard rating scales for mechanical parameters of texture and correlation between the objective and the sensory methods of texture evaluation. *Journal of Food Science*, 28, 397-403.
- Tako M. 1991. Synergistic interaction between xanthan and tara bean gum. *Carbohydrate Polymers*, 14, 239-252.
- Tako M., Asato, A., Nakamura, S. 1984. Rheological aspects of the intermolecular interaction between xanthan and locust bean gum in aqueous media. *Agricultural and Biological Chemistry*, 48,12, 2995–3000
- Tecante A, Doublier JL .1999. Steady flow and viscoelastic behavior of crosslinked waxy corn starch-  $\kappa$ -carrageenan pastes and gels. *Carbohydrate Polymers*, 40, 221–231.
- Tester, F., J. Karkalas, Qi X. 2004. Starch—Composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*. 39,151–165.
- Tester, R.F. 1997. Properties of damaged starch granules: composition and swelling properties of maize, rice, pea and potato starch fractions in water at various temperatures. *Food Hydrocolloids*, 11,3, 293-301.
- Thiewes, H. J., .Steeneken, P. A. M. .1997. The glass transition and the sub-T<sub>g</sub> endotherm of amorphous and native potato starch at low moisture content. *Carbohydrate Polymers*, 32, 123–130.
- Thompson, T.L., Peart, R.M., Foster, G.H., 1968. Mathematical simulation of corn drying a new model. *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers* 11, 582–586.
- Tolstoguzov, V.B. 1997 Thermodynamic aspects of dough formation and functionality, *Food Hydrocolloids*, 11, 181–193.
- Toyokawa, H., Rubenthaler, G. L., Pomers, J.R. Schanus, E.G. 1989. Japanese noodle qualities I. Flour components. *Cereal Chemistry*. 66,382-389.
- Troccoli A, Borrelli GM, De Vita P, Fares C, Di Fonzo N. 2000. Durum wheat quality: A multidisciplinary concept. *Journal Cereal Science* 32, 99–113.

- Tscheuschner H.D. 2001. Fundamentos de tecnología de los alimentos. Ed. Acriba S.A. Zaragoza, España. ISBN 84-200-0952-0
- Tschoegl, N.W., Emri, I., 1993. Generating line spectra from experimental responses. Part II. Storage and loss functions. *Rheologica Acta* 32, 322-327.
- Turnbull K., 2001. *Pasta and Semolina Technology* Edited by, Blackwell Science, Oxford, Inglaterra, en el capítulo: Quality Assurance in a Dry Pasta Factory 158-226
- van Riemsdijk L. E., van der Goot A. J., Hamer R. J., Boom R. M. 2011. Preparation of gluten-free bread using a meso-structured whey protein particle system. *Journal of Cereal Science*. 53, 3, 355–361.
- Vega A., P. Fito, A. Andres, R. Lemus, 2007. Mathematical modeling of hot-air drying kinetics of red bell pepper (var. Lamuyo), *Journal of Food Engineering* 79, 1460–1466.
- Verma, L.R., Bucklin, R.A., Endan, J.B., Wratten, F.T., 1985. Effects of drying air parameters on rice drying models. *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers* 28,1, 296–301.
- Voisey, P.W., Wasik, R.J. Loughhedd, T.C. 1978. Measuring the texture of cooked spaghetti. II. Exploratory work on instrumental assessment of stickiness and its relationship to microstructure. *Journal of Canadian Science and Technology Alimentary*, 11,4 ,180–188.
- Waananen K.M. 1996 Effect of porosity on moisture diffusion during drying of pasta *Journal of Food Engineering* 28, 2, 121–137
- Walsh D. E., Gilles, K. A. 1971. The influence of protein composition on spaghetti quality. *Cereal Chemistry*. 48, 544-554
- Wang F., Wang Y-J., Sun Z. 2002. Conformational role of xanthan in its interaction with locust bean gum. *Journal of Food Science*, 67,7, 2609-2614.
- Wang, C.Y., Singh, R.P., 1978. A single layer drying equation for rough rice. ASAEPaper No: 78–3001, American Society of Agricultural and Biological Engineers, St. Joseph, MI.
- Weast R. C. Astle M. J. 1981. *Handbook of chemistry and physics*, 63 ed. Woodhead Publishing Limited and, CRC Press.
- Weipert D. 1990. The Benefits of Basic Rheometry in Studying Dough Rheology. *Cereal Chemistry*. 67,4, 311-317
- Westerman, P.W., White, G.M., Ross, I.J., 1973. Relative humidity effect on the high temperature drying of shelled corn. *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers* 16, 1136–1139.
- Whistler R. L., BeMiller, J. N. 1997. *Carbohydrate chemistry for food scientists*. St. Paul, Minnesota: Eagan Press.
- Whistler R.Y, Bemiller J.N Paschall E.F. 1984. *Starch: Chemistry and Technology*. 2da Edición. Orlando, Florida. Academic press INC. (London) LTD
- White P.J., Abbas I.R., Pollak L., Johnson L.J. 1990. Intra and interpopulation variability of thermal properties in maize starch. *Cereal Chemistry*. 67, 70–73.
- Wieser H. 2007. Chemistry of gluten proteins. *Food Microbiology*, 24, 115–119.
- Wieser, H., Kieffer, R. 2001. Correlations of the amount of gluten protein types to the technological properties of wheat flours determined on a micro-scale. *Journal of Cereal Science*, 34, 19–27.
- Williams P.A., Day D.H., Langdon M.J., Phillips G.O., Nishinari K. 1991. Synergistic interaction of xanthan gum with glucomannans and galactomannans. *Food Hydrocolloids* 4, 489-493.
- Winter, H.H. 1997. Analysis of dynamic mechanical data: inversion into a relaxation time spectrum and consistency check. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 68, 225-239.



- Winter, H.H., Mours, M., 2006. The cyber infrastructure initiative for rheology. *Rheologica Acta*, 45, 331–338.
- Wootton M. Bamunuarachchi A. 1979, Application of differential scanning calorimetry to starch gelatinisation. I. Commercial native and modified starches. *Starch*, 31, 201–204.
- Wyland, A. R., D'apponia, B. L. 1982. Influence of drying temperature and farina blending on spaghetti quality. *Cereal Chemistry*. 59,199 – 201.
- Yalcin S., Basman A. 2008b. Quality characteristics of corn noodles containing gelatinized starch, transglutaminase and gum. *Journal of Food Quality* 31 465–479.
- Yalcin, S., Basman, A. 2008a. Effects of gelatinisation level, gum and transglutaminase on the quality characteristics of rice noodle. *International. Journal of Food Science and Technology*, 43, 1637–1644.
- Yang, H., Irudayaraj, J., Otgonchimeg, S. 2004. Marie Walsh Rheological study of starch and dairy ingredient-based food systems. *Food Chemistry*. 86 (4) 571–
- Yang, S.C., Baldwin, R.E., 1995. Functional properties of eggs in foods. In: Stadelman, W.J., Cotterill, O.J. (Eds.), *Egg Science and Technology*, fourth ed. The Haworth Press, Binghamton.
- Yung-Shin Shyu, Jean-Yu Hwang, Cheng-Kuang Hsu 2008. Improving the rheological and thermal properties of wheat dough by the addition of  $\gamma$ -polyglutamic acid LWT - *Food Science and Technology* 41, 6, 982–987.
- Zhang, X.; Xie Liu, De-Xiang Gu, Wei Zhou, Ren-Li Wang, Pen Liu. 1996. Desorption Isotherms of Some Vegetables. *Journal Science Food Agriculture*, 70, 3, 303-306.
- Zhen He, Peng-Fei Zhu, Sung-Hyun Park. 2012. A robust desirability function method for multi-response surface optimization considering model uncertainty. *European Journal of Operational Research* 221, 241–247.
- Zimeri, J.E., Kokini, J.L. 2003. Rheological properties of inulin–waxy maize starch systems. *Carbohydrate Polymers*, 52, 1, 67–85.
- Zweifel, C., Conde-Petit, B., Escher, F. 2000. Thermal modifications of starch during high-temperature drying of pasta. *Cereal Chemistry*, 77, 645–651.
- Zweifel, C., Handschin, S., Escher, F., & Conde-Petit, B. 2003. Influence of hightemperature drying on structural and textural properties of durum wheat pasta. *Cereal Chemistry*, 80(2), 159–167.