

INFLUENCIA DE LA MODIFICACIÓN DEL ALMIDÓN EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS DE UNA SALSA BLANCA DESPUÉS DEL CALENTAMIENTO Y LA CONGELACIÓN

A. Arocas*¹, T. Sanz¹, S.M. Fiszman¹

RESUMEN

En el presente estudio se evalúa la influencia de un almidón de maíz nativo (AN) y de dos almidones modificados por cruzamiento (fosfatación y adipatación) en la estabilidad de una salsa blanca a la congelación/descongelación y al calentamiento.

Las propiedades viscoelásticas de las salsas formuladas con los dos almidones modificados no se vieron modificadas tras un ciclo de congelación/descongelación ni tras el calentamiento hasta 80°C. Por el contrario, en la salsa con AN se observó un aumento significativo de los módulos viscoelásticos y de la resistencia a la extrusión, así como aparición de sinéresis tras la congelación/descongelación. No obstante estas diferencias estructurales disminuyeron con el calentamiento de la salsa.

En las salsas recién preparadas el aumento de la temperatura hasta 80°C no afectó el valor de las constantes viscoelásticas ni dio lugar a sinéresis con ninguno de los almidones utilizados.

El aumento de la temperatura disminuyó la consistencia, el índice de pseudoplasticidad y la resistencia a la extrusión en todas las salsas.

RESUM

En el present estudi s'avalua la influència d'un midó de dacsa nativa (AN) i de dos midons modificats per creuament (fosfatació i adipatació) en l'estabilitat d'una salsa blanca a la congelació/descongelació i al calfament.

Les propietats viscoelàstiques de les salses formulades amb els dos midons modificats no es van veure modificades darrere d'un cicle de congelació/descongelació ni darrere del calfament fins a 80°C. Al contrari, en la salsa amb AN es va observar un augment significatiu dels mòduls viscoelàstics i de la resistència a l'extrusió, així com aparició de sinèresi darrere de la congelació/descongelació. No obstant estes diferències estructurals van disminuir amb el calfament de la salsa.

En les salses acabades de preparar l'augment de la temperatura fins a 80°C no va afectar el valor de les constants viscoelàstiques ni va donar lloc a sinèresi amb cap dels midons utilitzats.

L'augment de la temperatura va disminuir la consistència, l'índex de pseudoplasticitat i la resistència a l'extrusió en totes les salses

¹ Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos (CSIC), Apartado de Correos 73, Burjassot, Valencia 46100, Spain

ABSTRACT

In the present study the influence of a native maize starch (AN) and two crosslinked waxy maize modified starches (phosphate and adipate) in the freeze/thaw and heating stability of a white sauce is evaluated.

The viscoelastic properties of sauces formulated with both modified were not modified after the freeze/thaw cycle or after heating until 80°C. On the contrary, in the sauce with AN a significant increase of the viscoelastic modules and the extrusion resistance, as well as the appearance of syneresis was observed after the freeze/thaw. However, these structural differences were reduced upon heating the sauce.

In the freshly prepared sauces the increase in temperature until 80°C did not affect the value of the viscoelastic constants nor produce syneresis, with any of the starches.

The increase in temperature decreased the consistency, the flow behaviour index and the extrusion resistance in all sauces.

PALABRAS CLAVES: salsa blanca, almidón, reología, congelación

1. INTRODUCCIÓN

El consumo de alimentos precocinados en los últimos años se ha visto incrementado debido a la falta de tiempo del que se dispone y la poca afición por la cocina, además de la comodidad y de la rapidez con que se preparan. La mayoría de estos productos son congelados y se caracterizan por estar acompañados de algún tipo de salsa que aumenta su valor añadido, además de facilitar la difusión del calor y del sabor del producto. Las salsas blancas son unas de las más utilizadas. La salsa blanca se compone de leche, harina o almidón, sal y especias. El almidón tiene una contribución fundamental en la textura y la estabilidad de las salsas. Por ello es de gran importancia conocer el comportamiento de los almidones en el alimento del que forman parte. La mayoría de las propiedades funcionales del almidón son obtenidas por el proceso de gelatinización. La gelatinización se produce al calentar una suspensión de gránulos de almidón en agua suficiente, a una temperatura determinada, produciéndose el hinchamiento irreversible de los mismos (Marques, Pérego, Meins, Borsali & Soldi, 2006). La retrogradación es el proceso por el cual se produce la reasociación principalmente de la amilosa durante el enfriamiento posterior a la gelatinización. El comportamiento de la amilosa en el proceso de retrogradación va a modificar el comportamiento reológico del sistema (Ferrero & Zaritzky, 2000).

La aplicación de los almidones nativos en la mayoría de los alimentos se ve restringida por la tendencia de éstos a retrogradarse y producir sinéresis (Achayuthakan & Supphantharika, 2007, Eliasson & Ryang, 1992), viéndose este fenómeno potenciado tras los ciclos de congelación/descongelación, provocando una disminución en la calidad del producto y una menor aceptación de éste por el consumidor (Ferrero, Martino & Zaritzky, 1993). Para minimizar este fenómeno se utilizan almidones modificados que se caracterizan por su mayor resistencia a la temperatura y a los tratamientos mecánicos (Marques *et al.*, 2006; Navarro, Martino & Zaritzky, 1997).

No obstante a pesar de las reconocidas ventajas de calidad obtenidas con los almidones modificados en los últimos años se está produciendo un interés creciente por el uso de alimentos e ingredientes naturales u orgánicos, es decir sin modificaciones químicas, lo que ha aumentado la valoración positiva del uso de almidones nativos.

Los alimentos precocinados congelados normalmente se consumen tras su calentamiento, por lo que es interesante conocer como afecta dicho calentamiento a las propiedades estructurales. Estudios previos en salsas se centran en el estudio del proceso de congelación, evaluando la influencia de la presencia de estabilizantes, emulsionantes y distintas concentraciones de almidón, mediante medidas reológicas, técnicas calorimétricas y la evaluación de sinéresis (Mandala, Savvas & Kostaropoulos, 2004; Hanson, Campbell & Lineweaver, 1951; Osman & Cummisford, 1957; Thebaudin, Lefebvre & Doublier, 1998; Wischmann, Norsker & Adler-Nissen, 2002).

El objetivo de este trabajo fue estudiar la influencia de un almidón nativo y dos almidones modificados en las propiedades de una salsa blanca durante el calentamiento antes y después de un ciclo de congelación/descongelación. Para ello se estudió el comportamiento

viscoelástico lineal, el comportamiento viscoso, las propiedades de extrusión y la sinéresis de las salsas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Almidones

Las salsas blancas se prepararon con tres tipos de almidones: almidón nativo (AN) (maíz, Gel 03401), almidón fosfatado (AF) (fosfato hidroxipropilado de dialmidón, waxy maíz, Polar Tex 06748) y almidón adipatado pregelatinizado (AAP) (adipato acetilado de dialmidón, waxy maíz, HiForm A 12715) de Cargill, Barcelona, España.

2.2 Preparación y almacenamiento de la salsa blanca

La composición de la salsa blanca fue leche en polvo desnatada (9.30% p/p) (Central lechera Asturiana, Asturias, España), aceite (2.55% p/p) (Coosol aceite refinado de girasol), almidón (6% p/p), sal (0.23% p/p) y agua hasta completar el 100%. Los ingredientes se colocaron en un robot de cocina (Thermomix TM 31, Wuppertal, Alemania) y se calentaron en agitación (1100rpm) a 90°C (17°C/min) durante 6min. La salsa blanca obtenida se colocó en recipientes de cristal cubiertos con una película de plástico y se enfrió hasta 20°C en un baño de agua y hielo. Para el estudio de las salsas recién preparadas las medidas se realizaron el mismo día.

Para estudiar el efecto de un ciclo de congelación, las muestras enfriadas a 20°C se introdujeron en recipientes de plástico cerrados, y se almacenaron a -18°C durante 4 días, posteriormente las muestras se descongelaron a temperatura ambiente hasta 20°C realizándose las medidas en el mismo día.

2.3 Comportamiento reológico

2.3.1. Estudio del desarrollo de consistencia de los almidones y las salsas blancas con una célula de almidón

Las propiedades de las salsas se estudiaron usando una célula de almidón (SPC) mediante un reómetro de esfuerzo controlado (AR-G2, TA Instruments, Crawley, England). La SPC consiste en una hélice y un recipiente cilíndrico (3,6cm de diámetro y 6,4cm de alto).

Las medidas se realizaron en dispersiones de los almidones en agua (6% p/p) y en las salsas blancas. 25g de las correspondientes muestras se introdujeron en el recipiente cilíndrico de la SPC. Las muestras se mezclaron a 100s^{-1} durante 10s a 30°C. Para el resto del ensayo la velocidad utilizada fue de 30s^{-1} . Las muestras se calentaron de 30°C a 90°C a 15°C/min, y se mantuvieron a 90°C durante 5min. A continuación, las muestras se enfriaron a 30°C a 15°C/min, permaneciendo a esta temperatura durante 5 min. Los valores de viscosidad se registraron durante todo el ensayo; los datos

obtenidos se analizaron con el programa de análisis de datos, suministrado por el fabricante del instrumento.

2.3.2. Propiedades de viscoelasticidad lineal y de flujo

Se estudiaron en un reómetro de esfuerzo controlado (Rheostress RS100, Haake, Karlsruhe, Alemania) usando un sensor con geometría plato-plato serrado (35 mm diámetro) para eliminar problemas de deslizamiento de las muestras. La distancia entre platos fue 1mm, que se consideró como distancia suficiente respecto al tamaño de los gránulos de almidón (tamaño máximo alrededor de 35 μ m). Antes de realizar las medidas, las muestras permanecieron durante 10 minutos en la posición de medida para su estabilización. Para evitar que las muestras se secan los bordes de las mismas se cubrieron con aceite de silicona.

Para estudiar el comportamiento durante el calentamiento, se monitorizó la evolución de los módulos G' y G'' frente a la temperatura desde 20°C hasta 80°C con una velocidad de calentamiento de 1,5°C/min.

Se realizaron barridos de esfuerzo y de frecuencia en tres puntos diferentes de la curva de calentamiento, inicialmente (20°C) y a 40°C y 80°C. El barrido de temperatura se paró a cada temperatura y después de 10 minutos como tiempo de estabilización térmico, se realizaron las correspondientes medidas. Los barridos de esfuerzo se realizaron desde 0,1 a 150Pa y los barridos de frecuencia de 10 a 0,01Hz. En el barrido de temperatura y frecuencia el esfuerzo aplicado se seleccionó para garantizar la existencia de una respuesta viscoelástica lineal de acuerdo con el barrido de esfuerzo correspondiente.

El comportamiento del flujo también se estudió a 20°C, 40°C y 80°C. La viscosidad se midió frente a la velocidad de cizallamiento en el intervalo de 0,01-100s⁻¹. Los datos experimentales obtenidos fueron ajustados al modelo de Oswald-de-Waele ($\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$) usando el software RheoWin 3 Data Manager, donde η es la viscosidad, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizallamiento, K es el coeficiente de consistencia, y n es el índice de comportamiento de flujo. Las medidas se realizaron tanto en las muestras frescas como tras el ciclo de congelación/descongelación.

2.4 Test de extrusión

Las propiedades de extrusión de las salsas se evaluaron con un texturómetro modelo TA-XT plus Texture Analyser equipado con una célula de extrusión inversa (A/BE Stable Micro-Systems, Godalming, U.K.), con un disco de compresión de 40mm de diámetro que deja un gap de 10mm. La velocidad de bajada del embolo fue de 10mm/s, y la fuerza mínima para comenzar el ensayo fue de 10g.

Se midieron las salsas recién preparadas y tras un ciclo de congelación/descongelación, a 20°C, 40°C y 80°C. Las muestras se colocaron en un baño de agua a la temperatura correspondiente cubiertas con una película de plástico para evitar la evaporación del agua y una vez alcanzada la temperatura se transfirieron a la célula de medida. De las

curvas fuerza en función del tiempo se determinaron: el área bajo la curva (da la medida de la consistencia), la fuerza alcanzada en el punto de inflexión de la curva y la distancia a la que se alcanza dicha fuerza. El método se adaptó de Liu, Xu & Guo (2007).

2.5 Evaluación de la sinéresis

La sinéresis se midió inmediatamente después de la extrusión. La muestra extrusionada se dejó reposar durante dos minutos, se colocó en un embudo con papel de filtro (Whatman 42) y se midió el agua que pasó el filtro después de un tiempo fijo (15 minutos). La sinéresis se expresó como cantidad de agua liberada (g) por cada 100g de muestra.

2.6 Tratamiento de datos

Se realizaron tres replicados con muestras preparadas en diferentes días para cada análisis.

El análisis de la varianza (ANOVA) se realizó para comparar el comportamiento de las salsas blancas a 20°C, 40°C y 80°C, las diferencias entre los tres tipos de salsas a una misma temperatura y las diferencias entre las salsas blancas recién preparadas y después de un ciclo de congelación/descongelación, a 20°C, 40°C y 80°C. Las diferencias significativas se calcularon por el test Tukey. El análisis se realizó con el programa SPSS para Windows Version 12 (SPSS Inc., USA).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

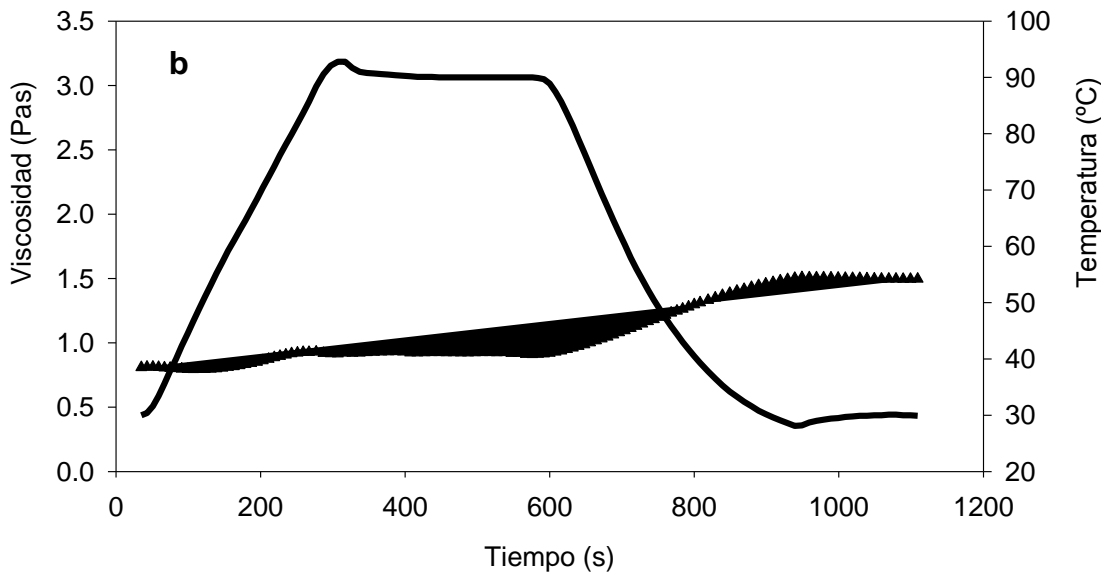
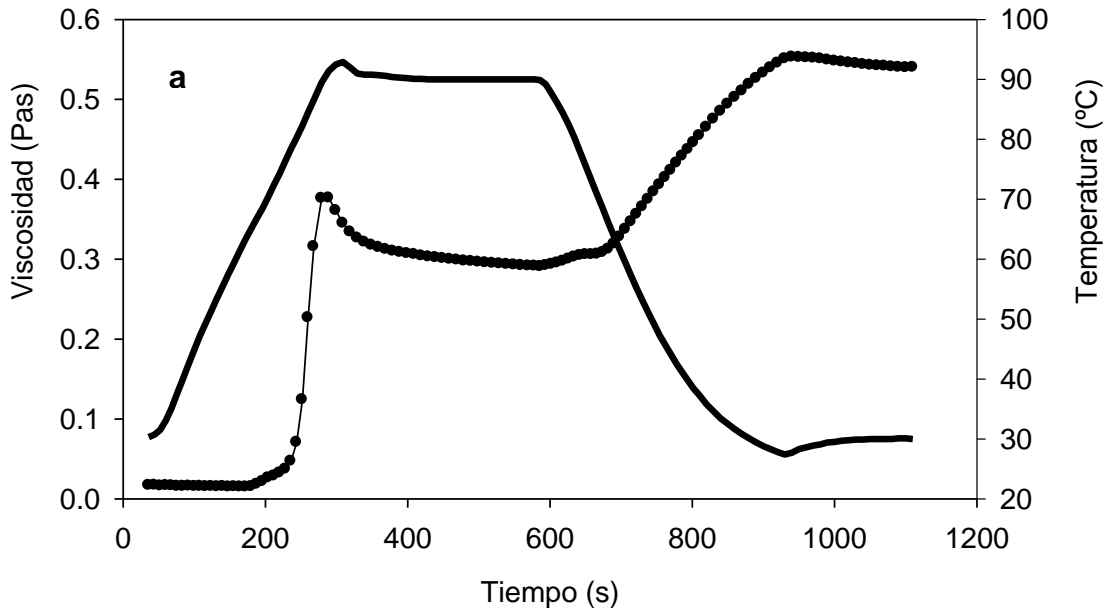
3.1. Desarrollo de la consistencia de los almidones y de las salsas blancas

La evolución de la viscosidad en los almidones y las correspondientes salsas blancas, durante el calentamiento y posterior enfriamiento se muestra en la Figura.1 a, b, c, y Figura.2 d, e y f, respectivamente.

El AAP mostró un perfil diferente al AF y AN, debido a que es un almidón pregelatinizado. El AAP desarrolló su viscosidad antes del calentamiento, por lo que no se observó un punto de inflexión durante el calentamiento.

Por otro lado, AN mostró una temperatura de gelatinización superior al AF. Ambos almidones modificados (AAP y AF) no mostraron una disminución de los valores de viscosidad durante el periodo isotérmico a 90°C, mientras que el AN sí que registró una disminución de la viscosidad inmediatamente después de alcanzar el pico de viscosidad. La disminución de la viscosidad en el AN refleja la rotura parcial de los granos de almidón gelatinizados por el efecto del calentamiento y el cizallamiento; mientras que el comportamiento de los almidones modificados (AAP y AF) muestra una mayor resistencia debido a la estabilidad que les confiere el entrecruzamiento y la sustitución química. Durante el periodo de

enfriamiento se observó un incremento de la viscosidad en todos los almidones, siendo la viscosidad alcanzada en los almidones modificados superior a la del AN.



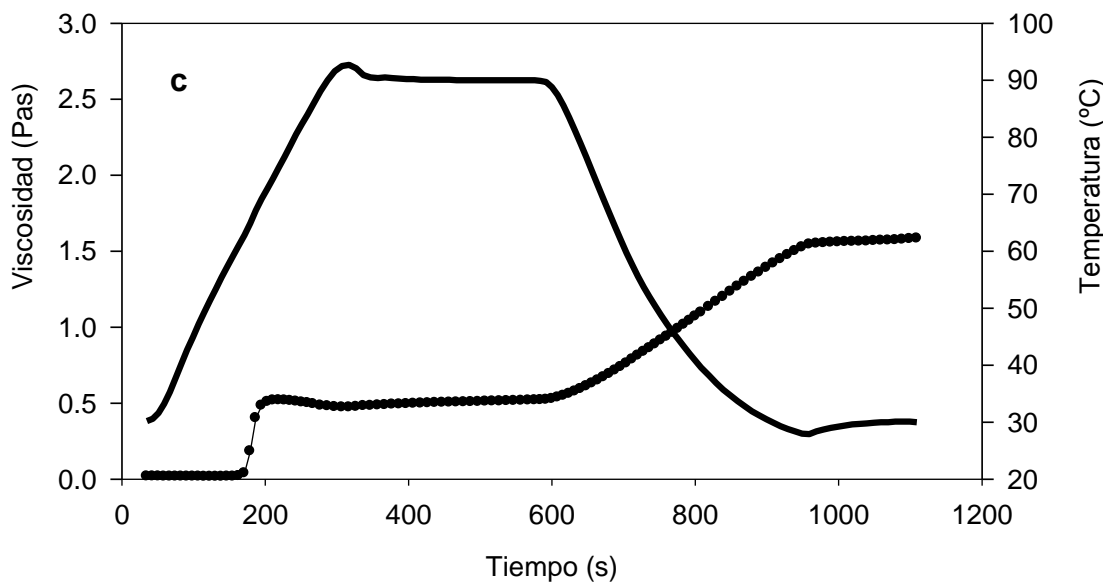
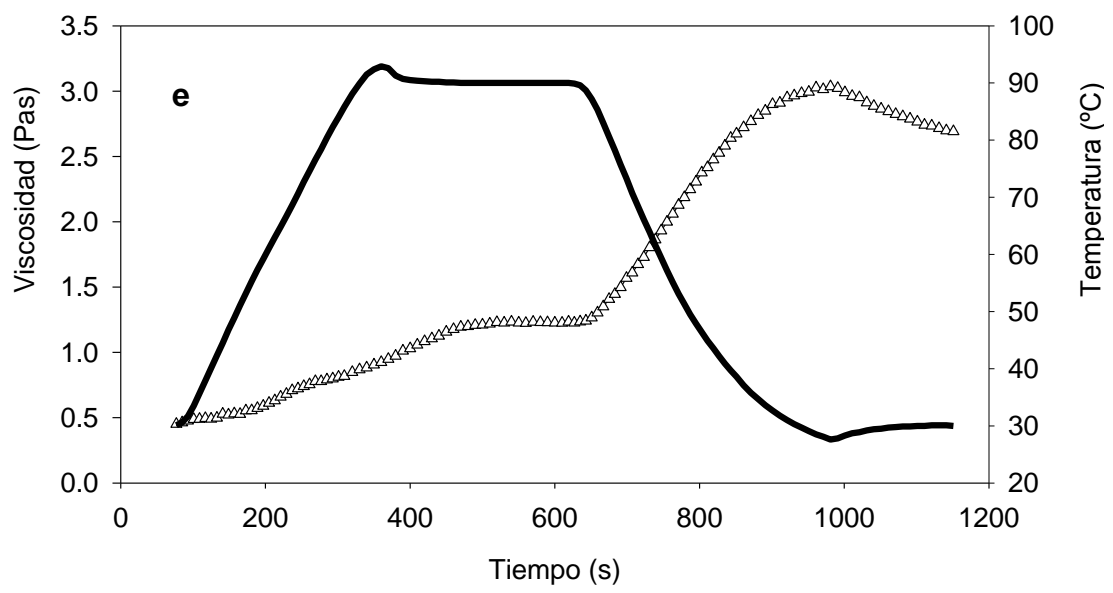
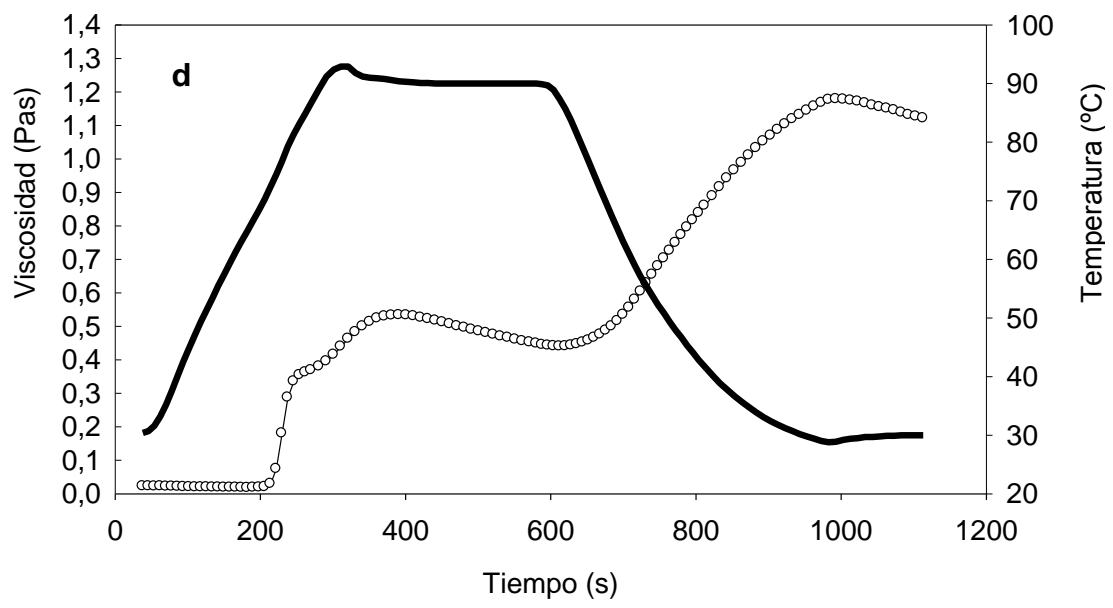


FIGURA 1. Perfiles de viscosidad de los almidones en agua. A: AN (●), B: AAP (▲) y C: AF (■). La línea continua representa la temperatura.

Los perfiles de viscosidad-temperatura de las salsas blancas se muestran en la Figura.2 (d, e y f). En comparación con las dispersiones de almidón en agua, el aumento de la viscosidad con el calentamiento ocurrió a temperaturas superiores que en las salsas blancas.

Este hecho refleja que se necesitan temperaturas más elevadas para la gelatinización del almidón en las salsas blancas que en las dispersiones de almidón en agua, debido a que hay una mayor competencia por el agua. Las salsas con AN mostraron una disminución en la viscosidad durante el periodo isotérmico a 90°C, mientras que la viscosidad de AAP y AF permaneció constante durante este periodo. En el periodo de enfriamiento, la viscosidad incrementó en todas las salsas, siendo la viscosidad final de la salsa AN inferior a la de los almidones modificados. La viscosidad final obtenida fue siempre superior en las salsas blancas que en las dispersiones de almidón en agua.



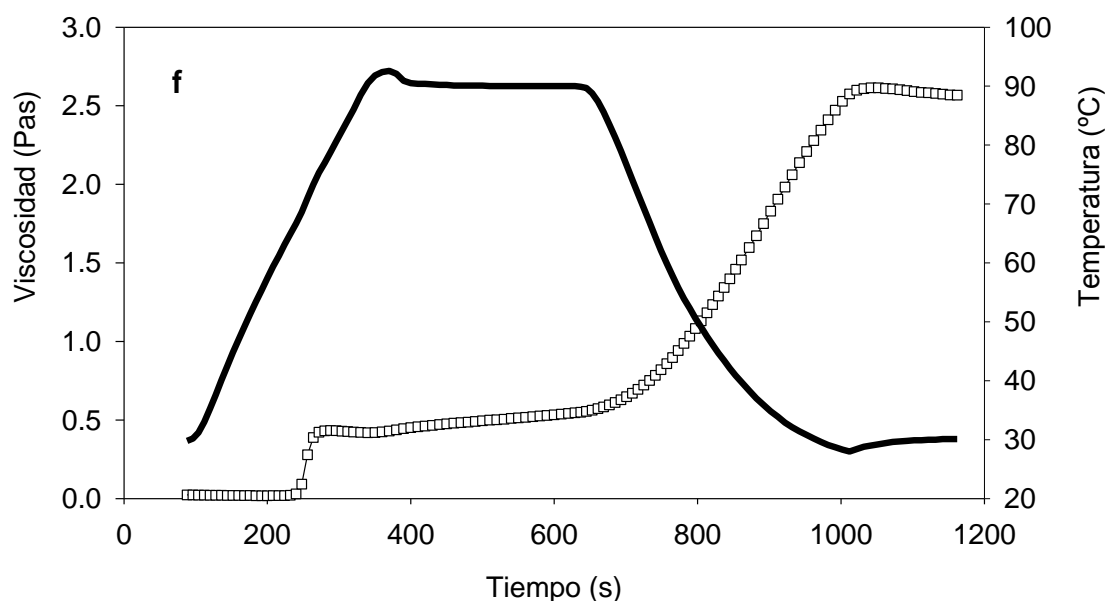


FIGURA 2. Perfiles de viscosidad de las salsas blancas. D: AN salsa (○), E: AAP salsa (△) y F: AF salsa (□). La línea continua representa la temperatura.

3.2 Propiedades viscoelásticas lineales

3.2.1 Extensión del intervalo viscoelástico lineal

Para determinar la zona viscoelástica lineal se realizaron barridos de esfuerzo. La amplitud del esfuerzo crítico (σ_c) y de la deformación crítica (γ_c) se estimaron a partir de la normalización de G' y G'' tomando como referencia la media de sus valores iniciales a los valores más bajos de torque del reómetro. El efecto del incremento de la temperatura (20, 40 y 80°C) en los valores de σ_c y γ_c en las salsas recién preparadas y después de un ciclo de congelación/descongelación se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1. Esfuerzo y deformación críticas de las distintas salsas a diferentes temperaturas

Tratamiento	Temperatura	AN		AAP		AF	
		σ_c (Pa)	γ_c	σ_c (Pa)	γ_c	σ_c (Pa)	γ_c
Salsas recién preparadas	20°C	3,5	0,03	1,1	0,003	1,3	0,002
	40°C	4,6	0,03	1,2	0,003	1,4	0,002
	80°C	8,0	0,07	1,2	0,001	4,3	0,004
Salsas con un ciclo de congelación/descongelación	20°C	18,0	0,001	1,4	0,002	1,3	0,001
	40°C	25,4	0,001	2,9	0,008	1,4	0,002
	80°C	1,4	0,0007	3,9	0,009	1,5	0,004

Los valores de γ_c fueron inferiores a 0,05 por lo que las salsas se clasifican como geles débiles (Kavanagh & Ross Murphy, 1998; Ross-Murphy & Shatwell, 1993). Se observó un comportamiento diferente entre las salsas de almidón nativo (AN) y los dos almidones modificados (AAP y AF). La salsa de AN recién preparada mostró valores superiores de σ_c y de γ_c que las salsas recién preparadas de AAP y AF, indicando una mayor resistencia al esfuerzo aplicado. No se observó diferencias entre las salsas preparadas con los dos tipos de almidón modificado (AAP y AF).

La salsa AN también se vio modificada de forma diferente por el ciclo de congelación/descongelación. Mientras los valores de σ_c y γ_c de las salsas AAP y AF no se afectaron prácticamente por el ciclo de congelación/descongelación, en la salsa AN se observó un incremento de los valores de σ_c y una disminución en los valores de γ_c , lo que indica un aumento en la rigidez del sistema, pero con una mayor sensibilidad al esfuerzo aplicado (disminución γ_c). El comportamiento de las salsas AN se asocia al fenómeno de retrogradación del almidón ocurrido durante el proceso de congelación que cambia claramente la estructura de la salsa. Navarro et al. (1997) también observaron una mayor sensibilidad al esfuerzo aplicado en dispersiones de almidón nativo después de la congelación.

Respecto al efecto del calentamiento, no se observó ningún efecto en ninguna de las salsas recién preparadas.

Después del ciclo de congelación/descongelación las salsas AN mostraron una notable disminución en los valores de σ_c y γ_c con el incremento de la temperatura de 40 a 80°C, lo que refleja la existencia de un cambio en la estructura. En las salsas con los almidones modificados el incremento de la temperatura no produjo cambios notables en los valores de σ_c o γ_c .

3.2.2 Efecto del calentamiento

Para estudiar los cambios estructurales producidos en las distintas salsas durante el calentamiento, se registró la evolución de los módulos G' y G'' a 1Hz con el incremento de la temperatura de 20 a 80°C en las salsas recién preparadas y después de un ciclo de congelación/descongelación (Figura.3a y 3b, respectivamente).

Para todas las salsas, los valores de G' fueron siempre superiores a los de G'' , en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

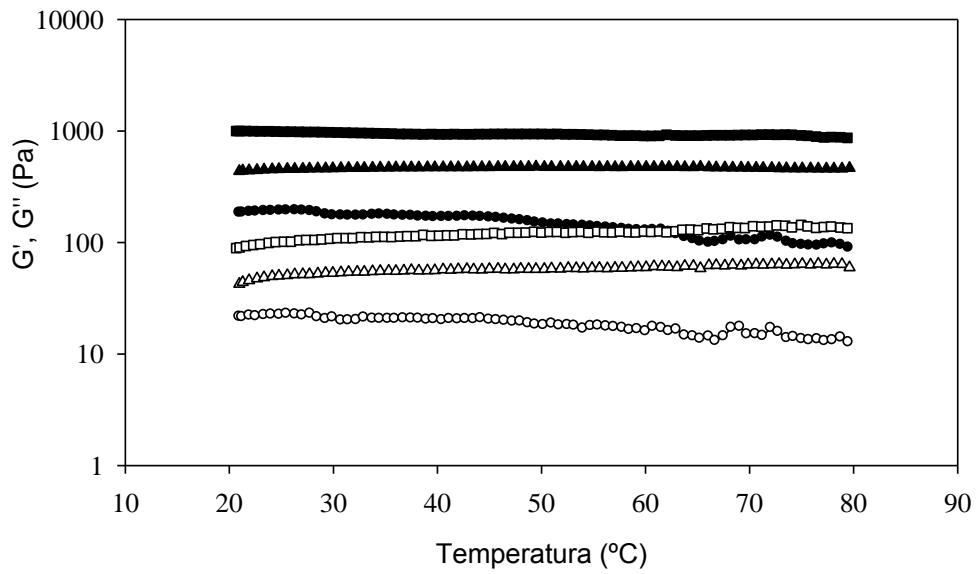


FIGURA. 3a. G' y G'' en función de la temperatura para las salsas recién preparadas. Salsa AN (G' :●, G'' :○), Salsa AAP (G' :▲, G'' :△) y Salsa AF (G' :■, G'' :□). Frecuencia=1Hz. $\gamma = 0.001$. Velocidad de calentamiento: $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

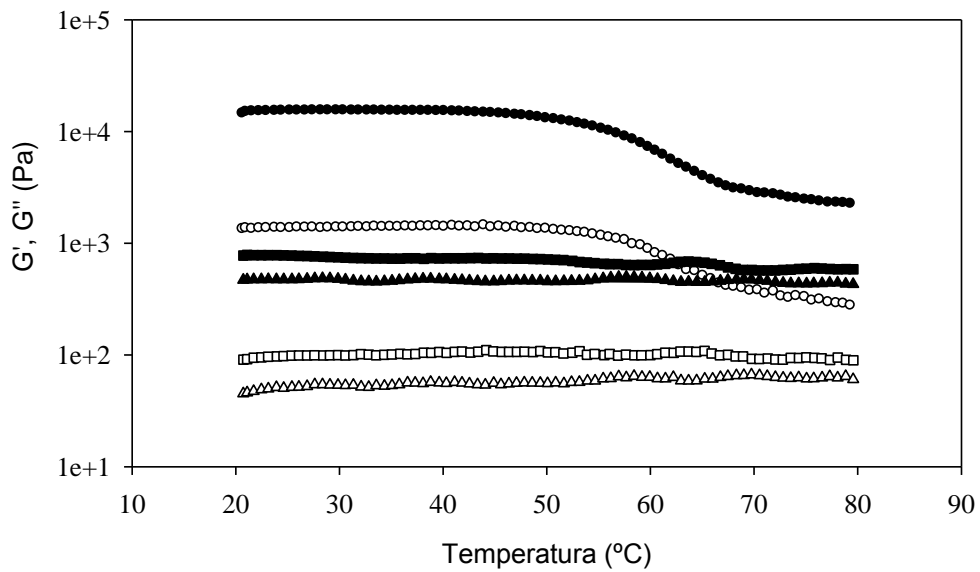


FIGURA. 3b. G' y G'' en función de la temperatura para las salsas con un ciclo de congelación/descongelación. Salsa AN (G' :●, G'' :○), Salsa AAP (G' :▲, G'' :△) y Salsa AF (G' :■, G'' :□). Frecuencia=1Hz. $\gamma = 0.001$. Velocidad de calentamiento: $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

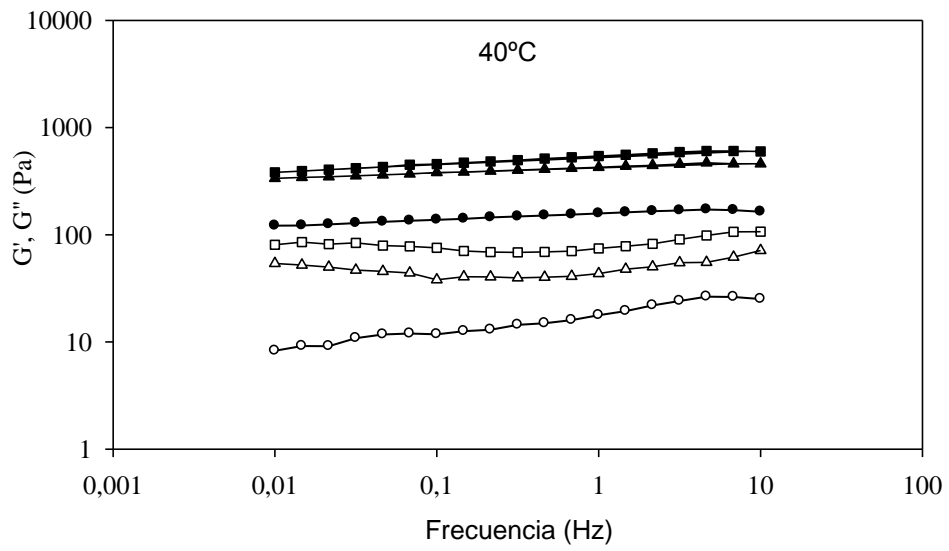
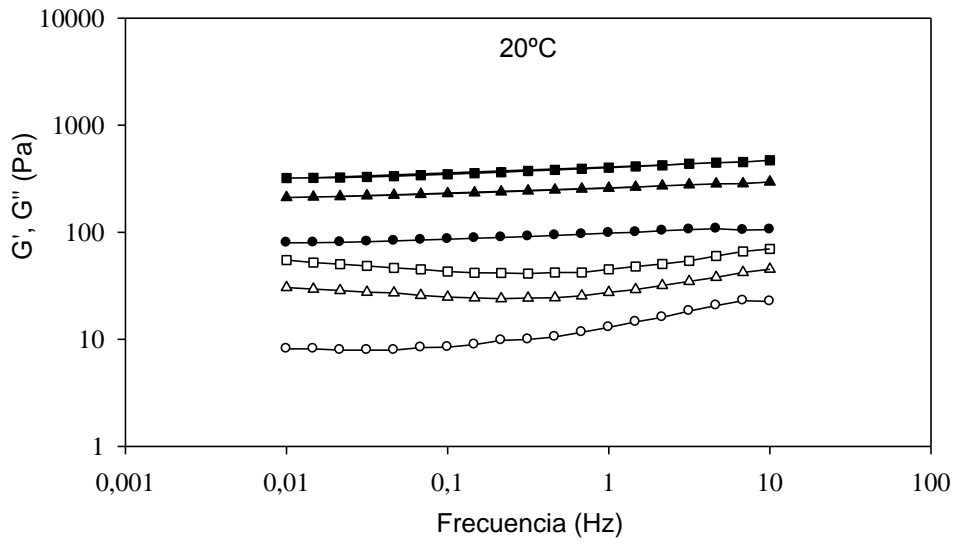
En las salsas recién preparadas, los valores de los módulos G' y G'' no se modificaron en todo el intervalo de temperaturas (20 a 80°C). Las salsas con almidones modificados (AAP y AF) mostraron valores mayores de G' y G'' que las salsas con AN, siendo AF la que mostró mayores valores. Estos resultados reflejan que los almidones modificados poseen una mayor capacidad para espesar en comparación con el almidón nativo, siendo el AF el que mayor capacidad mostró. La mayor capacidad espesante de los almidones fosfato hidroxipropilados en comparación con los almidones adipato acetilados fue también observada por Tárrega, Vélez-Ruiz & Costell (2005) en dispersiones de almidón en agua y leche.

Después del ciclo de congelación/descongelación, se encontró una clara diferencia en el comportamiento entre las salsas AN y las salsas AAP y AF. En las salsas con AN se observó un efecto de la temperatura en la estructura de la salsa con una disminución en G' y G'' con el aumento de la T^a a partir de 60°C. Además, el ciclo de congelación y descongelación también incrementó los valores de ambos módulos en las salsas AN, mientras que en las salsas AF y AAP no se observó ningún cambio. Los cambios estructurales surgidos en la salsa AN se atribuyen al fenómeno de retrogradación del almidón nativo durante el proceso de congelación.

3.2.3 Espectro mecánico

Para entender mejor los cambios producidos en la estructura de la salsa durante el calentamiento se estudió la influencia de la frecuencia en las propiedades viscoelásticas en diferentes momentos de la curva de calentamiento: inicialmente (20°C), a 40°C y 80°C. Antes de realizar el análisis de frecuencia, las muestras se mantuvieron 10 minutos en la posición de medida como tiempo de equilibrio térmico. Un material que es independiente de la frecuencia en un intervalo amplio de frecuencias, es considerado como un sólido; este sería considerado como un gel verdadero. Por lo contrario, una fuerte dependencia de la frecuencia sugiere un material con una red estructural molecular que se comportaría como un sólido a elevadas frecuencias y como un líquido a bajas frecuencias (Rosalina & Bhattacharya, 2002; Lovedeep, Jaspreet, Owen & Harmit, 2007).

La dependencia de G' y G'' con la frecuencia (espectro mecánico) de las diferentes salsas a 20, 40 y 80°C antes y después de un ciclo de congelación/descongelación se muestra en la Figura.4a y Figura.4b, respectivamente.



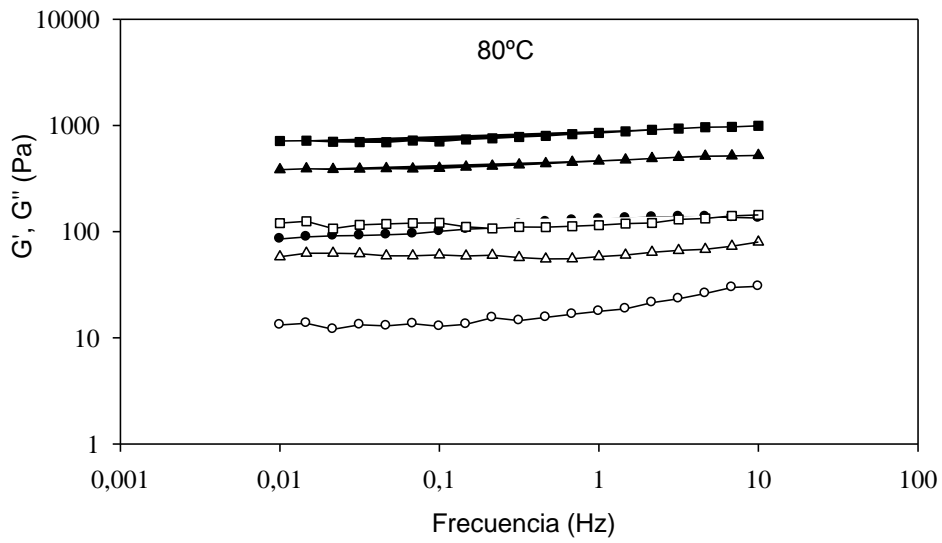
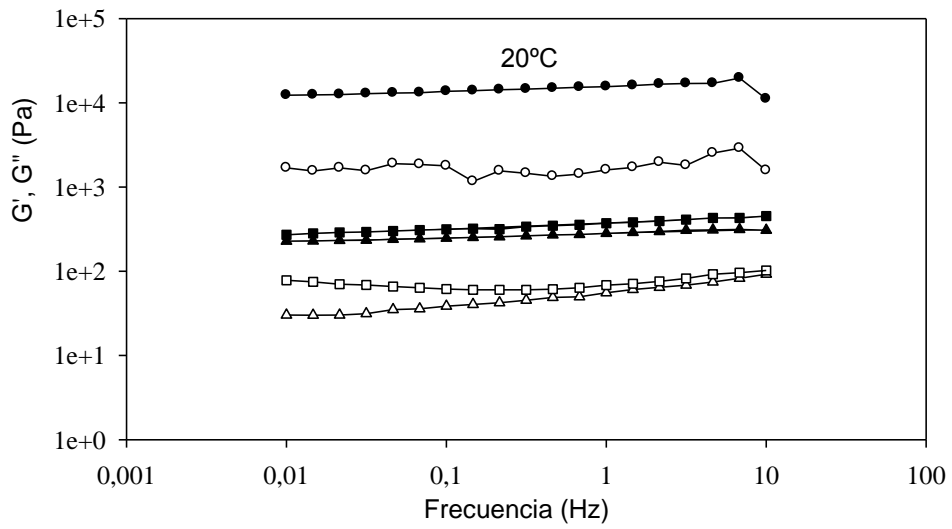


FIGURA. 4a. Espectro mecánico de las salsas recién preparadas a 20, 40 y 80°C. Salsa AN (G' :●, G'' :○), Salsa AAP (G' :▲, G'' :△) y Salsa AF (G' :■, G'' :□).



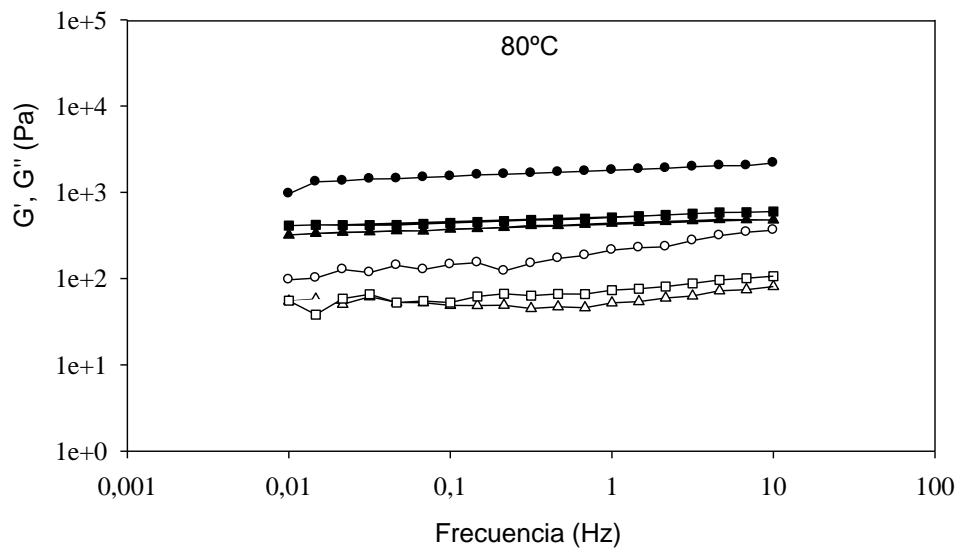
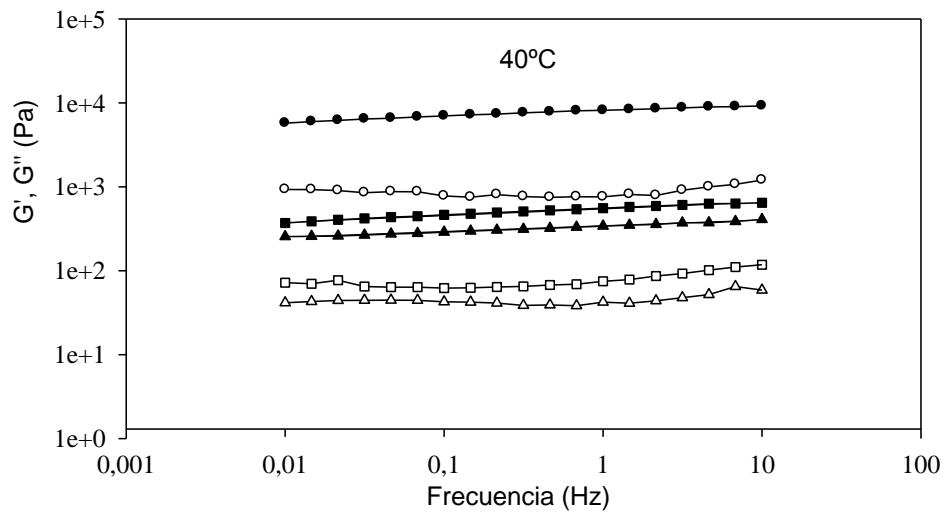


FIGURA. 4b. Espectro mecánico de las salsas con un ciclo de congelación/descongelación a 20, 40 y 80°C. Salsa AN (G' :●, G'' :○), Salsa AAP (G' :▲, G'' :△) y Salsa AF (G' :■, G'' :□).

Además, con fines comparativos, los valores de G' , G'' y $\tan \delta$ a una frecuencia de 1Hz, se muestra en la Tabla 2.

TABLA 2. Parámetros viscoelásticos medidos a 20°C, 40°C y 80°C (frecuencia 1Hz) de las salsas recién preparadas y después de un ciclo de congelación/descongelación.

Muestras	Muestras frescas									Muestras con un ciclo de congelación /descongelación								
	20°C			40°C			80°C			20°C			40°C			80°C		
	G' (Pa)	G* (Pa)	tgδ	G' (Pa)	G* (Pa)	tgδ	G' (Pa)	G* (Pa)	tgδ	G' (Pa)	G* (Pa)	tgδ	G' (Pa)	G* (Pa)	tgδ	G' (Pa)	G* (Pa)	tgδ
AN	117.0 ^{A_c} *	118.2 ^{A_c} *	0.14 ^{A_a} *	162.8 ^{A_b} *	163.8 ^{A_b} *	0.11 ^{AB_ab} *	108.6 ^{A_b} *	109.6 ^{A_b} *	0.13 ^{A_a} *	15545.0 ^{A_a} ^E	15610.0 ^{A_a} ^E	0.09 ^{A_a}	8204.5 ^{B_a}	8237.5 ^{B_a}	0.08 ^{A_b}	1806.0 ^{C_a}	1818.5 ^{C_a}	0.11 ^{A_b}
	(0.8)	(0.8)	(0.00)	(6.5)	(6.5)	(0.002)	(31.5)	(31.7)	(0.006)	(49.5)	(70.7)	(0.01)	(81.3)	(78.5)	(0.01)	(500.63)	(504.2)	(0.003)
AAP	386.8 ^{A_b} *	389.0 ^{A_b} *	0.10 ^{A_b} *	502.7 ^{A_a}	505.1 ^{A_a}	0.09 ^{A_b} *	526.7 ^{A_a}	530.5 ^{A_a}	0.12 ^{A_a}	601.5 ^{A_b}	604.0 ^{A_b}	0.09 ^{B_a}	339.4 ^{B_c}	342.1 ^{B_c}	0.12 ^{A_a}	438.9 ^{B_b}	442.0 ^{B_a}	0.11 ^{A_b}
	(10.5)	(10.5)	(0.003)	(107.6)	(107.8)	(0.005)	(91.5)	(91.7)	(0.01)	(14.3)	(14.4)	(0.001)	(14.7)	(14.9)	(0.002)	(41.7)	(41.9)	(0.001)
AF	601.7 ^{A_a}	605.4 ^{A_a}	0.11 ^{A_b}	592.6 ^{A_a}	597.7 ^{A_a}	0.13 ^{A_a}	772.4 ^{A_a}	779.3 ^{A_a}	0.13 ^{A_a}	669.1 ^{A_b}	674.4 ^{A_b}	0.12 ^{A_a}	627.9 ^{A_b}	633.2 ^{A_b}	0.13 ^{A_a}	634.9 ^{A_ab}	361.2 ^{A_a}	0.14 ^{A_a}
	(41.4)	(41.4)	(0.002)	(69.9)	(69.8)	(0.01)	(109.9)	(111.2)	(0.003)	(9.7)	(10.9)	(0.01)	(52.0)	(52.8)	(0.002)	(14.4)	(382.2)	(0.005)

Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar

^{AB} Para la misma fila, valores con la misma letra son significativamente diferentes (P<0.05) de acuerdo con el test de Tukey

^{abc} Para la misma columna, valores con la misma letra son significativamente diferentes (P<0.05) de acuerdo con el test de Tukey

* Para el mismo almidón y temperatura el asterisco indica diferencias significativas (P<0.05) con el tipo de tratamiento

Salsas recién preparadas

En todos los casos los espectros mecánicos reflejan la existencia de geles débiles, con valores de G' superiores a los valores de G'' a lo largo de todo el intervalo de frecuencia. En estudios previos por otros autores en salsas blancas (Mandala *et al.*, 2004) se observó un comportamiento similar.

Como se describió en la rampa de temperatura, el AF mostró valores significativamente más altos de G' y G'' , seguido en orden decreciente por AAP y AN.

El incremento en la temperatura de 20 a 80°C no afectó significativamente los valores de G' y G'' o $\tan \delta$ para las diferentes salsas (Tabla 2). Estos resultados reflejan que el incremento de temperatura de 20 a 80°C no produjo cambios significativos en las propiedades de ninguna de las salsas estudiadas.

Salsas con un ciclo de congelación/descongelación

En coherencia con los resultados de la curva de calentamiento, el espectro mecánico revela cambios en la estructura de las salsas AN después de un ciclo de congelación/descongelación. Se observó un incremento significativo en los valores de G' y G'' así como un incremento en la contribución elástica ($\tan \delta$ más cercana a 0). Visualmente en las salsas AN se observó la formación de una estructura esponjosa con apariencia granular. Una apariencia similar fue descrita por Ferrero & Zaritzky, 2000 and Navarro, Martino & Zaritzky, 1995. Navarro *et al.*, (1997) también observaron valores más altos de G' en sistemas de almidón congelados a bajas velocidades en comparación con muestras no congeladas o congeladas rápidamente. La congelación de los sistemas de almidón a velocidades bajas dio lugar también a una menor resistencia al esfuerzo aplicado a pesar de su mayor rigidez. El efecto de la velocidad de congelación se explicó debido al hecho de que a lentas velocidades de congelación las moléculas de amilosa tienen mayor oportunidad para alinearse y liberar el agua atrapada dentro de la red de amilosa lo que favorece la retrogradación de la amilosa. Además, la lenta velocidad de congelación favorece la formación de cristales, que distorsionan la estructura del sistema y contribuyen al reforzamiento de la red de amilosa (Navarro *et al.*, 1997).

El ciclo de congelación/descongelación prácticamente no afectó los espectros mecánicos de las salsas preparadas con los dos tipos de almidones modificados. Su apariencia visual tampoco se modificó.

La influencia de la temperatura en el comportamiento de las salsas con ambos almidones modificados fue similar al encontrado en las muestras recién preparadas. Así, en general no se observaron diferencias en los valores de G' , G'' y $\tan \delta$ con el incremento de la temperatura. Por el contrario, las salsas AN descongeladas mostraron una disminución en G' y G'' con el incremento de la temperatura de 40 a 80°C.

El hecho de que la estructura de las salsas preparadas con los dos tipos de almidones entrecruzados no se vea afectada por un ciclo de

congelación/descongelación refleja que ambos tipos de entrecruzamiento son igualmente efectivos en conferir estabilidad térmica antes y después de la congelación.

3.3 Propiedades del flujo

Las curvas de flujo de las diferentes muestras recién preparadas a 20°C se muestran en la Figura.5. En las curvas se observa la región Newtoniana (a bajas velocidades) y la región pseudoplástica.

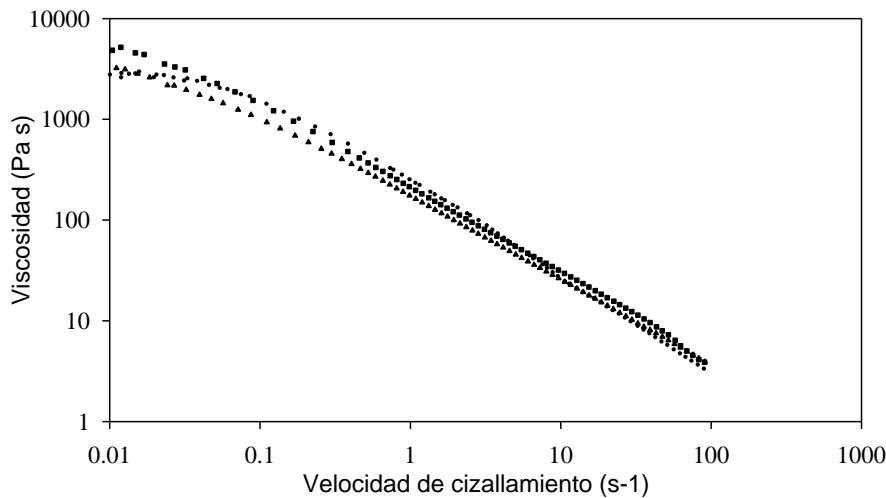


FIGURA. 5. Curva de flujo de las salsas recién preparadas a 20°C. Salsa AN (●), Salsa AAP (▲) y Salsa AF (■)

En la zona pseudoplástica ($0,1$ a 100s^{-1}) los valores de viscosidad en función de la velocidad de cizallamiento se ajustaron al modelo de Ostwald de Waele. Los valores obtenidos de consistencia (K) e índice de comportamiento al flujo (n) se muestran en la Tabla 3.

Las propiedades de flujo de las salsas AN después de un ciclo de congelación/descongelación no se estudiaron porque los resultados obtenidos en las condiciones experimentales utilizadas no fueron satisfactorios.

En las salsas recién preparadas, no se observaron diferencias significativas en los valores de K y n entre las salsas AN y las salsas con los dos almidones modificados (AAP y AF), lo que indica que su comportamiento viscoso durante el flujo fue muy similar. Con el incremento de la temperatura se observó una disminución de los valores de K y n en todas las salsas.

En las salsas con almidones modificados el proceso de congelación/descongelación solo afectó ligeramente a las propiedades de flujo, en general no se encontraron diferencias significativas entre los distintos tipos de almidones modificados.

TABLA 3. Valores de K y n de Oswald-de Waele para las salsas recién preparadas y para las salsas tras un ciclo de congelación/descongelación

Tratamiento	Temperatura	AN		AAP		AF	
		K (Pa s ⁿ)	n	K (Pa s ⁿ)	n	K (Pa s ⁿ)	n
Salsa recién preparadas	20°C	211,35 ^A _a (0,21)	0,21 ^{AB} _a (0,01)	182,15 ^A _a (10,25)	0,23 ^A _a (0,00)	201,3 ^A _a [*] (17,8)	0,17 ^B _a (0,01)
	40°C	198,35 ^A _a (6,85)	0,15 ^A _a (0,04)	126,95 ^B _{ab} [*] (20,15)	0,18 ^A _a (0,015)	149,0 ^{AB} _a (16,1)	0,14 ^A _a [*] (0,00)
	80°C	91,29 ^B _b (23,05)	0,09 ^A _a (0,01)	84,05 ^B _b (5,41)	0,09 ^A _b (0,00)	162,3 ^A _a [*] (2,5)	0,06 ^A _b (0,02)
Salsa con un ciclo de congelación/d descongelación	20°C	--	--	216,95 ^B _a (21,28)	0,19 ^A _a (0,03)	302,2 ^A _a (7,3)	0,12 ^A _a (0,01)
	40°C	--	--	237,15 ^A _a (17,04)	0,18 ^A _a _b (0,00)	185,9 ^A _{ab} (57,2)	0,14 ^B _a (0,00)
	80°C	--	--	124,56 ^A _a (44,60)	0,11 ^A _b (0,00)	110,6 ^A _b (6,5)	0,2 ^A _a (0,2)

Valores entre paréntesis son las desviaciones estándar

^{AB} Para la misma fila, valores con la misma letra no son significativamente diferentes (P<0.05) de acuerdo con el test de Tukey

^{abc} Para la misma columna, valores con la misma letra no son significativamente diferentes (P<0.05) de acuerdo con el test de Tukey

^{*} Para el mismo almidón y temperatura el asterisco indica diferencias significativas (P<0.05) debidas al tipo de tratamiento

3.4 Propiedades de extrusión

En la Figura.6a y 6b se muestran como ejemplo los perfiles de las curvas de extrusión de las distintas salsas a 20°C, antes y después del proceso de congelación/descongelación, respectivamente. De los perfiles obtenidos se registró la fuerza en la zona de cambio de pendiente de la curva, la distancia a la que se alcanza esa fuerza máxima y el área bajo la curva. Los valores obtenidos antes y después de la congelación a 20, 40 y 80°C se muestran en la tabla 4.

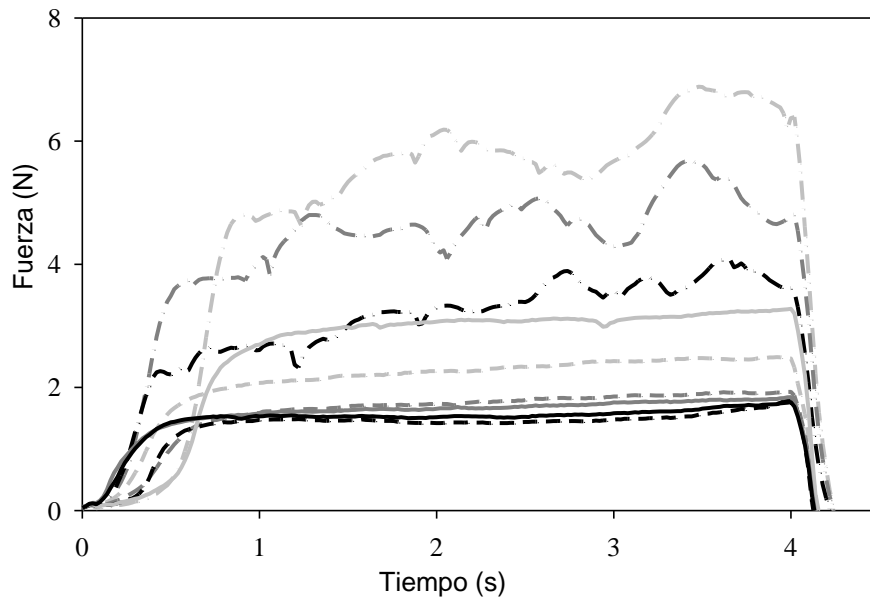


FIGURA. 6a. Perfiles de las curvas de textura de las salsas recién preparadas a 20°C, 40°C y 80°C. Salsa AN: 20°C (línea a puntos y rayas gris claro), 40°C (línea a puntos y rayas gris más oscuro), 80°C (línea a puntos y rayas negra). Salsa AAP: 20°C (línea punteada gris claro), 40°C (línea punteada gris más oscura), 80°C (línea punteada negra). Salsa AF: 20°C (línea continua gris claro), 40°C (línea continua gris más oscuro), 80°C (línea continua negra).

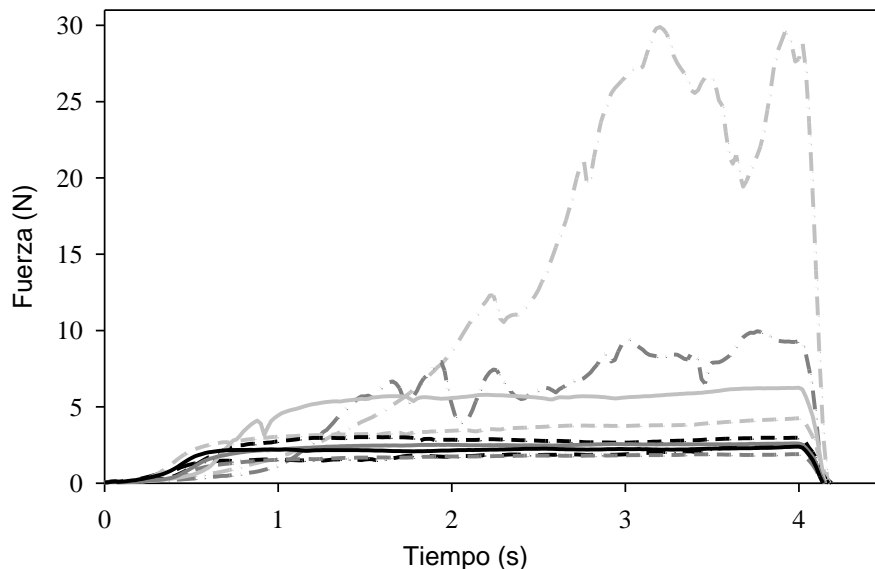


FIGURA. 6b. Perfiles de las curvas de textura de las salsas con un ciclo de congelación/descongelación a 20°C, 40°C y 80°C. Salsa AN: 20°C (línea a puntos y rayas gris claro), 40°C (línea a puntos y rayas gris oscuro), 80°C (línea a puntos y rayas negra). Salsa AAP: 20°C (línea punteada gris claro), 40°C (línea punteada gris oscuro), 80°C (línea punteada negra). Salsa AF: 20°C (línea continua gris claro), 40°C (línea continua gris más oscuro), 80°C (línea continua negra).

TABLA 4. Fuerza de extrusión de las salsas AN, AAP y AF antes y después de la congelación a 20°C, 40°C y 80°C

Tratamiento	Temperatura	AN		AAP		AF	
		A (Ns)	F (N)	A (Ns)	F (N)	A (Ns)	F (N)
Salsa recién preparadas	20°C	20.0 ^A _a *	4.7 ^A _a *	8.7 ^B _a *	2.2 ^B _a *	10.6 ^B _a *	1.5 ^C _a *
		(1.3)	(0.3)	(0.5)	(0.1)	(0.2)	(0.2)
	40°C	17.6 ^A _a	3.8 ^A _b	6.3 ^B _b	1.6 ^B _b	6.5 ^B _b *	2.6 ^C _b
		(0.9)	(0.4)	(0.4)	(0.1)	(0.2)	(0.3)
	80°C	12.3 ^A _b *	2.9 ^A _b *	5.5 ^B _b *	1.5 ^B _b *	5.8 ^B _c *	1.5 ^B _b
		(0.8)	(0.3)	(0.3)	(0.1)	(0.4)	(0.1)
Salsa con un ciclo de congelación/descongelación	20°C	52.1 ^A _a	28.6 ^A _a	12.5 ^C _a	2.7 ^B _a	18.2 ^B _a	4.9 ^B _a
		(3.0)	(3.9)	(0.5)	(0.2)	(1.4)	(0.5)
	40°C	17.0 ^A _b	4.9 ^A _b	6.3 ^B _b	1.5 ^B _b	8.5 ^B _b	2.2 ^B _b
		(3.9)	(1.6)	(0.1)	(0.1)	(0.3)	(0.1)
	80°C	7.4 ^B _c	1.8 ^B _b	13.1 ^A _a	3.4 ^A _a	8.2 ^B _b	2.2 ^{AB} _b
		(1.0)	(0.3)	(2.8)	(0.7)	(1.2)	(0.5)

Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar

^{AB} Para la misma fila, entre valores con las misma letras son significativamente diferentes (P<0.05) de acuerdo con el test de Tukey

^{abc} Para la misma columna, valores con las misma letras son significativamente diferentes (P<0.05) de acuerdo con el test de Tukey

* Para el mismo almidón y temperatura el asterisco indica diferencias significativas (P<0.05) con el tipo de tratamiento.

Salsas recién preparadas

La salsa con AN mostró una mayor resistencia a la extrusión con valores de fuerza y área bajo la curva significativamente mayores que las salsas preparadas con los almidones modificados tanto a 20, como a 40 y 80°C. En general no se observaron diferencias significativas entre los almidones modificados.

El aumento de la temperatura disminuyó significativamente los valores de fuerza de extrusión y del área para todos los almidones estudiados.

Salsas con un ciclo de congelación/descongelación

Tras la congelación/descongelación todas las salsas mostraron una mayor resistencia a la extrusión con valores de fuerza y área significativamente mayores en comparación con las salsas recién preparadas, aunque las diferencias encontradas fueron más acusadas en la salsa con AN.

El incremento de la temperatura produjo una disminución muy acusada en la resistencia a la extrusión de las salsas con AN, llegando a alcanzar a 80°C valores similares a los mostrados por las salsas con los almidones modificados.

3.5. Sinéresis

En el proceso de cocción y almacenamiento de sistemas con almidón, el grado de unión y movilidad del agua, tiene un papel muy importante. Tras la congelación de este tipo de sistemas es común observar la separación del agua debido a la tendencia de las moléculas a reasociarse formando agregados insolubles (White, Abbas & Jonson, 1989).

La aparición de sinéresis o separación de una fase acuosa en las salsas es un factor negativo en su calidad.

En la bibliografía el contenido de agua retenido se ha evaluado tras someter los sistemas a fuerzas de centrifugación y de presión (Yuan & Thompson, 1998, Zheng & Sosulski, 1998, Eliasson & Ryang, 1992, Ferreo *et al.*, 1993, Mandala *et al.*, 2004). Otros métodos hacen referencia al proceso de difusión debido al proceso de succión por capilaridad en un filtro de papel, minimizando así la deformación de la estructura del gel. (Ferrero *et al.*, 1994).

En el presente estudio la sinéresis se cuantificó como el agua liberada por las salsas tras su extrusión. En las salsas recién preparadas no se observó sinéresis en ningún caso. No obstante, tras el ciclo de congelación/descongelación si que se observó liberación de agua en las salsas preparadas con el AN. La sinéresis es consecuencia del proceso de retrogradación sufrido por el almidón nativo.

El porcentaje de sinéresis de las salsas AN disminuyó a medida que aumentaba la temperatura de calentamiento de la salsa observándose una clara reabsorción del agua por la propia salsa en el proceso de calentamiento. Así, a 20°C el agua liberada fue un 13,3%, mientras que a 40°C y a 80°C los porcentajes fueron 7,9 y 1,0% respectivamente. Este mismo fenómeno fue observado por Hanson *et al.*, (1951) y se explica debido a una reabsorción del agua liberada por la estructura del almidón durante el calentamiento.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudian las diferencias en estabilidad frente a la congelación/descongelación y frente al calentamiento hasta 80°C en salsas blancas formuladas con un almidón nativo y con almidones modificados con dos tipos de cruzamiento (fosfatación y adipatación).

Los resultados obtenidos muestran una diferencia clara en la resistencia a la congelación/descongelación en las salsas formuladas con el almidón nativo y con los almidones modificados. Tras un ciclo de congelación/descongelación las salsas con almidón nativo aumentaron su rigidez y presentaron sinéresis debido al fenómeno de retrogradación del almidón. Sin embargo las salsas formuladas con los dos tipos de almidones modificados no mostraron cambios estructurales.

No obstante, la estabilidad térmica de las salsas recién preparadas fue muy similar con todos los almidones. Así, con ninguno de ellos se observó sinéresis ni cambios en el comportamiento viscoelástico al calentar hasta 80°C. En este sentido el empleo de almidón nativo resulta idóneo para su uso en salsas frescas para consumir tanto frías como calientes. Por otra parte, los cambios sufridos en las salsas con almidón nativo tras la congelación/descongelación se reducen con el calentamiento, produciéndose la reabsorción del agua liberada y una cierta recuperación estructural.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Cargill el suministro gratuito de los almidones usados en el estudio.

REFERENCIAS

Achayuthakan, P. & Supphantharika M. 2007. Pasting and rheological properties of waxy corn starch as affected by guar gum and xanthan gum. *Carbohydrate Polymers*.doi:10.1016/j.carbpol.2007.05.006.

Eliasson, A. & Ryang Kim, H. 1992. Changes in rheological properties of hidroxypropyl potato starch pastes during freeze-thaw treatments. *Journal of texture*, 23, 279-295.

Ferrero, C & Zaritzky, N. 2000. Effect of freezing rate and frozen storage on starch-sucrose-hydrocolloid systems. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 2149-2158.

Ferrero, C., Martino, N. M., & Zaritzky, NE. 1993. Stability of frozen starch pastes: effect of freezing, storage and xanthan gum addition. *Journal of Food Processing and Preservation*, 17, 191-211.

Ferrero, C., Martino, M. N., & Zaritzky, N. E. 1994. Corn Starch-Xanthan Gum Interaction and its Effect on the Stability During Storage of Frozen Gelatinized Suspensions. *Starch*, 46, 300-308.

Hanson, Helen. L., Campbell, Agnes & Lineweaver, Hans. 1951. Preparation of Stable Frozen Sauces and Gravies. *Food Technology*, 5, 432-440.

Kavanagh, G. M, & Ross-Murphy, S. B.& Ross Murphy, S. B. 1998. Rheological characterisation of polymer gels. *Progress in Polymer Science*, 23, 533-562.

Liu, H., Xu, X., M., & Guo, Sh., D. 2007. Rheological, texture and sensory properties of low-fat mayonnaise with different fat mimetics. *LWT-Food Science and Technology*, 40, 946-954.

Lovedeep, K., Jaspreet, S., Owen, J & Harmit, S. 2007. Physico-chemical, rheological and structural properties of fractionated potato starches. *Journal of Food Engineering*, 82, 383-394.

- Mandala, I. G., Savvas, T. P. & Kostaropoulos. 2004. Xanthan and locust bean gum influence on the rheology and structure of a white model-sauce. *Journal of Food Engineering*, 64, 335-342.
- Marques, P. T., Pérégo, C., Le Meins, J. F., Borsali, R., Soldi, V. 2006. Study of gelatinization process and viscoelastic properties of cassava starch: Effect of sodium hydroxide and ethylene glycol diacrylate as cross-linking agent. *Carbohydrate Polymers*, 66, 396-407.
- Navarro, A.S., Martino, M.N., & Zaritzky, N. E. 1995. Effect of Freezing Rate on the Rheological Behaviour of Systems Based on Starch and Lipid Phase. *Journal of Food Engineering*, 26, 481-495.
- Navarro, A.S., Martino, M.N., & Zaritzky, N. E. 1997. Viscoelastic properties of frozen starch-triglycerides systems. *Journal of Food Engineering*, 34, 411-427.
- Osman, M., Elizabeth & Cummisford, D., Patricia. (1957). Some factors affecting the stability of frozen white sauces. *Journal of Food Science*, 24(5), 595-604.
- Rosalina, I & Bhattachary. M. 2002. Dynamic rheological measurement and analysis of starch gels. *Carbohydrate Polymers*, 48, 191-202.
- Ross-Murphy, S & Shatwell, K. 1993. Polysaccharide strong and weak gels *Biorheology*, 30, 217-227.
- Tarrega, A., Vélez-Ruiz, J.F., & Costell, E. 2005. Influence of milk on the rheological behaviour of crosslinked waxy Maize and tapioca starch dispersions. *Food Research International*, 38, 759-768.
- Thebaudin, J. Y., Lefebvre, A. C., & Doublier, J. L. 1998. Rheology of starch pastes from starches of different origins: Applications to starch-based sauces. *Lebensmittel Wissenschaft and Technology*, 31, 354-360.
- White, P. J., Abbas, I.R., & Johnson, L.A. 1989. Freeze-thaw stability and refrigerated-storage retrogradation of starches. *Starch/Stärke*, 41, 176-180.
- Wischmann, B., Norsker, M., & Adler-Nissen, J. 2002. Food product models developed to evaluate starch as a food ingredient. *Nahrung/Food*, 46 (3), 167-173.
- Yuan, R. C., & Thompson, D. B. 1998. Freeze-Thaw Stability of Three Waxy Maize Starch Pastes Measured by Centrifugation and Calorimetry. *Cereal Chemistry* 75(4), 571-573.
- Zheng, G. H., & Sosulski, F.W. 1998. Determination of water Separation from cooked starch and flour pastes after refrigeration and freeze-thaw. *Journal of food science*, 63(1), 134-139.