

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA
AGRONÒMICA I DEL MEDI NATURAL



PROPIEDADES REOLÓGICAS Y TÉRMICAS DE PASTA FRESCA A BASE DE HARINA DE CHUFA Y GOMA XANTANA

TRABAJO FIN DE MÁSTER EN GESTIÓN DE LA CALIDAD Y LA SEGURIDAD ALIMENTARIA

ALUMNO/A: Eva M^a Castelblanque Yuste

TUTOR/A: M^a Eugenia Martín Esparza

COTUTOR/A: Ana M^a Albors Sorolla

Curso Académico: 2015/2016

VALENCIA, septiembre de 2016



PROPIEDADES REOLÓGICAS Y TÉRMICAS DE PASTA FRESCA A BASE DE HARINA DE CHUFA Y GOMA XANTANA

Autor: Eva M^a Castelblanque Yuste. Tutores: M^a Eugenia Martín Esparza, Ana M^a Albors Sorolla

RESUMEN

En el presente trabajo se ha estudiado el efecto de la sustitución parcial de sémola de trigo por harina de chufa a distintos niveles (20 y 40%) sobre las propiedades térmicas y reológicas de pasta fresca. También se ha estudiado el efecto de la incorporación del hidrocoloide goma xantana sobre las mismas propiedades analizadas para el primer caso. Para ello se han elaborado cinco formulaciones de pasta con el 0, 20 y 40% de sustitución de sémola, con y sin adición de hidrocoloide (goma xantana). Los parámetros evaluados en la pasta fresca fueron: propiedades mecánicas mediante un análisis del perfil de textura y propiedades reológicas dinámicas mediante un test oscilatorio (G' , G'' y $\tan \delta$) y mediante un ensayo de la capacitancia de la fluencia. Además, tanto en la pasta fresca como en la cocida, se midieron actividad de agua (a_w) y humedad (x_w) y se estimaron las entalpías de gelatinización, temperaturas de inicio, promedio y finalización respectivamente y rango de gelatinización. La sustitución parcial de sémola de trigo por harina de chufa supuso un descenso significativo en los valores de G' y G'' revelando la formación de una estructura menos cohesionada, debido a la menor presencia de gluten. El ensayo de creep mostró el aumento de la capacitancia instantánea con la incorporación de harina de chufa, asociado con materiales con estructuras débiles. También se observó un aumento de las capacitancias de retraso elásticas a medida que aumentaba el porcentaje de sustitución por harina de chufa mostrando que cuanto mayor es el porcentaje de chufa, menor resistencia a la deformación presentan las masas. La dureza de las masas descendió al aumentar el porcentaje de chufa y al incorporar la goma xantana en la formulación. El análisis térmico por DSC mostró un único pico endotérmico en todas las muestras en un rango de temperaturas entre 54 y 70°C durante el calentamiento, lo que se corresponde con la gelatinización de la amilopectina. Sin embargo, para las muestras T-CH40 y T-CH40-X se observaron dos transiciones de fase, probablemente asociadas bien a la gelatinización del almidón de chufa o bien a la formación de complejos amilosa-lípido. Se observó cómo a medida que aumentaba el tiempo de cocción aumentaba la temperatura de gelatinización y disminuía la energía de gelatinización. El tiempo óptimo de cocción para la pasta control (T) fue de 4 minutos mientras que, para el resto de las formulaciones ensayadas, se observó a los 2 minutos, seguramente debido a una mayor facilidad de hidratación de los gránulos de almidón durante la cocción.

Palabras clave: pasta fresca, harina de chufa, sémola de trigo duro, hidrocoloide, textura, reología.

ABSTRACT

The effect of replacing certain quantities of durum wheat semolina by tigernut flour at different levels (20 and 40%) on the thermal and rheological properties of fresh pasta was studied in this dissertation. It was also assessed the influence of xanthan gum hydrocolloid addition on these properties. Five pasta formulations were prepared with 0, 20 and 40% substitution levels of wheat semolina, with and without xanthan gum addition. Evaluated parameters for fresh pasta were: mechanical properties using a texture profile analysis and dynamic rheological properties obtained by an oscillatory test (G' , G'' and $\tan \delta$) and by a creep-recovery test. Furthermore, for both fresh and cooked pasta, water activity (a_w), water content (x_w), gelatinization enthalpies, gelatinization range, initiation, average and end temperatures were estimated. Results showed that for all tested formulations, the storage modulus (G') was higher than the loss modulus (G''), which shows the more elastic and less viscous nature of the studied doughs (more solid character). Partial replacement of wheat semolina by tigernut flour shows a significant decrease in G' and G'' values revealing a less cohesive structure, due to the lower presence of a gluten network. Creep test showed that the instant capacitance increased with the flour tigernut addition, associated to materials with weaker structures. It was also observed the increase of elastic delay capacitances with the higher tigernut incorporation, showing the lower deformation resistance of these doughs. Hardness decreased with the increase of tigernut flour and with the xanthan gum incorporation. Thermal analysis showed a single endothermic peak in all samples in a temperature range between 54 and 70 °C during heating, which corresponds to the amylopectin gelatinization. However, for T-CH40 and T-CH40-X formulations, two phase transitions were observed, probably associated to the starch tigernut gelatinization or amylose-lipid complexes formation. It was observed the increase of gelatinization temperature and the decrease of gelatinization energy with cooking time rise. Optimum cooking time for control pasta was four minutes while the rest of the tested formulations showed this optimum time in two minutes, probably due to the easier hydration of the starch granules during cooking.

Keywords: fresh pasta, tigernut flour, durum wheat semolina, hydrocolloid, texture, rheology

RESUM

En el present treball s'ha estudiat l'efecte de la substitució parcial de sèmola de blat per farina de xufa a diferents nivells (20 i 40%) sobre les propietats tèrmiques i reològiques de pasta fresca. També s'ha estudiat l'efecte de la incorporació del hidrocol·loide goma xantana sobre les mateixes propietats analitzades per al primer cas. Per a això s'han elaborat cinc formulacions de pasta amb el 0, 20 i 40% de substitució de sèmola, amb i sense addició d'hidrocol·loide (goma xantana). Els paràmetres avaluats en la pasta fresca van ser: propietats mecàniques mitjançant una anàlisi del perfil de textura i propietats reològiques dinàmiques mitjançant un test oscil·latori (G' , G'' i $\tan \delta$) i mitjançant un assaig de la capacítancia de la fluència. A més, tant en la pasta fresca com en la cuita, es van mesurar activitat d'aigua (a_w) i humitat (x_w) i es van estimar les entalpies de gelatinització, temperatures d'inici, mitjana i finalització respectivament i rang de gelatinització. Els resultats van mostrar que per a totes les formulacions estudiades es va obtenir un mòdul d'emmagatzematge G' major al mòdul de pèrdues G'' , el que posa de manifest el caràcter més elàstic i menys viscos de les masses estudiades (major caràcter sòlid). La substitució parcial de sèmola de blat per farina de xufa va suposar un descens significatiu en els valors de G' i G'' revelant la formació d'una estructura menys cohesionada, a causa de la menor presència de gluten. L'assaig de creep va mostrar l'augment de la capacítancia instantània amb la incorporació de farina de xufa, associat amb materials amb estructures febles. També es va observar un augment de les capacítancies de retard elàstiques a mesura que augmentava el percentatge de substitució per farina de xufa mostrant que com més gran és el percentatge de xufa, menor resistència a la deformació presenten les masses. La duresa de les masses va baixar en augmentar el percentatge de xufa i en incorporar la goma xantana en la formulació. L'anàlisi tèrmic per DSC va mostrar un únic pic endotèrmic en totes les mostres en un rang de temperatures entre 54 i 70°C durant l'escalfament, el que es correspon amb la gelatinització de l'amilopectina. No obstant això, per a les mostres T-CH40 i T-CH40-X es van observar dues transicions de fase, probablement associades bé a la gelatinització del midó de xufa o bé a la formació de complexos amilosa-lípid. Es va observar com a mesura que augmentava el temps de cocció augmentava la temperatura de gelatinització i disminuïa l'energia de gelatinització. El temps òptim de cocció per a la pasta control (T) va ser de quatre minuts mentre que, per a la resta de les formulacions assajades, aquest temps òptim de observar als dos minuts, segurament a causa d'una major facilitat d'hidratació dels grànuls de midó durant la cocció.

Paraules clau: pasta fresca, farina de xufa, sèmola de blat dur, hidrocoloides, textura, reologia.

1. INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas, se han realizado multitud de estudios que han ido aportando un reconocimiento especial al papel de la fibra en la dieta humana, que contribuye a mantener la salud y a prevenir y/o mejorar ciertas enfermedades. La fibra es fundamental para regular el tránsito intestinal y mantener el ecosistema de la flora bacteriana. Debido a esto, es recomendable llevar una dieta equilibrada con un consumo adecuado de alimentos ricos en fibra. Varios estudios epidemiológicos han puesto de manifiesto que las dietas bajas en fibra están relacionadas con la aparición de ciertas patologías como el cáncer de colon, enfermedad cardiovascular, alteraciones en el ritmo y el tránsito intestinal, etc. (García y Velasco, 2007).

Las pastas alimenticias se definen como 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). 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 et al., 2007). La pasta se compone básicamente de hidratos de carbono, conteniendo además una pequeña cantidad de grasa y minerales, los cuales son: hierro, calcio, fósforo, magnesio, cinc, cobre, manganeso, potasio y sodio. Estos componentes pueden contribuir significativamente a los requerimientos dietéticos por persona y día (Dendy y Dobraszczyk, 2001). Se trata de un producto incluido en la dieta mediterránea y muy apreciado por su facilidad de transporte, manipulación, cocinado y almacenamiento. Debido a que la pasta es un alimento ampliamente difundido y consumido en el mundo, está considerado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Food and Drug Administration (FDA) como un buen vehículo para la adición de nutrientes, pudiendo así ayudar a mejorar la salud de los consumidores. Diversos autores han tratado de mejorar las propiedades nutricionales de la pasta incluyendo la suplementación con proteína, fibra dietética, vitaminas y minerales, o sustituyendo total o parcialmente la sémola de trigo duro por harinas no convencionales como las de guisantes (Torres et al., 2007), frijoles (Gallegos-Infante et al., 2010), cacahuets (Howard et al., 2011), amaranto (Borneo y Aguirre, 2008) o quinoa y avena (Chillo et al., 2009). Desde un punto de vista tecnológico, la sustitución de harina de trigo duro por otras harinas de origen vegetal presenta un desafío al disminuirse el contenido de gluten y, por tanto, obtenerse una pasta de inferior calidad (Granito, 2003). Por tanto, es necesario estudiar en detalle las características texturales y el comportamiento durante la cocción al diseñar nuevas formulaciones validando así la utilización de las mismas. Es decir, es necesario potenciar los beneficios en la salud derivados de la incorporación de fibra u otros nutrientes pero manteniendo a su vez la aceptabilidad del

producto por parte del consumidor en cuanto a la textura, sabor y color del producto (Brockmole y Zabik, 1976).

En el presente trabajo se ha estudiado el efecto de la sustitución parcial de sémola de trigo por harina de chufa a distintos niveles (20 y 40%) sobre las propiedades térmicas y reológicas de pasta fresca. También se ha estudiado el efecto de la incorporación del hidrocoloide goma xantana sobre las mismas propiedades analizadas para el primer caso. Este hidrocoloide permitiría mejorar las características texturales de la pasta simulando propiedades viscoelásticas del gluten.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materias primas

Para llevar a cabo la elaboración de las distintas formulaciones se utilizaron las siguientes materias primas: sémola de trigo duro con 65% de extracción (T), harina de chufa (CH), huevo (H), agua potable (W) y goma xantana (X).

La sémola de trigo duro fue suministrada por un proveedor de la industria agroalimentaria, Harineras Villamayor, S.A. (Huesca, España). La harina de chufa se adquirió en la empresa Tigernuts Traders S.L. (L'Eliana, Valencia). La goma xantana XG-1400 cps fue suministrada por Shandong Fufeng Fermentation Co. Ltd. (China). Por último, se utilizaron huevo y agua embotellada adquiridos en un supermercado local. Se empleó un mismo lote de todas las materias primas.

2.2. Caracterización de las materias primas sólidas (sémola de trigo y harina de chufa)

2.2.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

Las materias primas sólidas fueron analizadas para determinar su contenido en humedad, grasa, proteína y cenizas, de acuerdo al método American Association of Cereal Chemist approved methods (AACC, 2000). La fibra total, soluble e insoluble se determinó usando el kit enzimático K-TDFR (Megazyme, Ltd., Irlanda). El contenido en carbohidratos digeribles se determinó por diferencia de peso. Todas las medidas se realizaron por triplicado.

2.2.2. ANÁLISIS DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

El tamaño de partícula de la sémola de trigo duro y de la harina de chufa se determinó usando un difractómetro láser Mastersizer® 2000 (Malvern Instruments Ltd., Malvern, Reino Unido). Se consideró un índice de refracción de 1,52 y un índice de absorción de 0,1. Las medidas se llevaron a cabo por triplicado empleando en cada medida 10-20 g de muestra. Como dispersante se utilizó aire (vía seca) y agua con un índice de refracción de

1,03 (vía húmeda). El tamaño medio de las partículas fue expresado en términos del parámetro D [4,3] (ecuación 1), donde n es la cantidad de partículas de diámetro d. Así mismo se consideró el parámetro “span” o medida de la anchura de la distribución de tamaño de partícula. Cuanto más ancha es dicha distribución, mayor es el valor de este parámetro. Por último se consideraron los siguientes parámetros: tamaño de partícula por debajo del cual se encuentra el 10% -d(0,1)-, el 50% -d(0,5)- o el 90% -d(0,9)- de la muestra.

$$D [4,3] = \frac{\sum_{i=1}^n n d_i^4}{\sum_{i=1}^n n d_i^3} \quad (ec. 1)$$

2.2.3. PROPIEDADES FUNCIONALES

Las propiedades funcionales de la sémola de trigo duro y de las mezclas con sustitución parcial por harina de chufa (20 y 40%) fueron determinadas tal y como se explica a continuación. La capacidad de retención de solvente (SRC) se determinó de acuerdo al método AACC (Paul y Minn, 2005). Los solventes utilizados fueron sacarosa (50% w/v), bicarbonato sódico (5% w/v) y ácido láctico (5% v/v). La capacidad de retención de agua (WHC) se determinó utilizando los métodos modificados de Heywood et al., 2002 y Lin y Zayas (1987). La capacidad de absorción de grasa (FAC) se determinó según el método de Ahn et al., 2005. Por último, se midieron la capacidad emulsionante (FC) y la estabilidad de la emulsión (FS) según los métodos descritos por Narayana y Narasinga Rao (1982) y modificados por Alu'datt et al., 2012.

2.3. Diseño experimental

En el presente trabajo, se ha evaluado el efecto de la sustitución parcial de sémola de trigo duro por harina de chufa en las propiedades analizadas considerando distintos niveles, con y sin adición de hidocoloide (1% de goma xantana). En la tabla 1 se muestra la composición de las distintas formulaciones estudiadas en % en peso (100 g pasta).

TABLA 1. Composición de las formulaciones en % en peso (100 g pasta)

Formulación	Niveles de sustitución	
	CH	X
T	0	0
T-X	0	1
T-CH20	20	0
T-CH20-X	20	1
T-CH40	40	0
T-CH40-X	40	1

2.4. Elaboración de la pasta

La pasta fresca se obtuvo mediante la mezcla de las diferentes materias primas (sémola de trigo duro, harina de chufa, huevo, agua y goma xantana)

pesadas empleando siempre la misma balanza (modelo PFB 300-3) (Kern & Sohn GmbH, Balingen), con una precisión de 0,001 g. Para el mezclado de los ingredientes se utilizó un equipo Thermomix modelo TM-31 (Vorwerk España M.S.L., S.C., Madrid). En primer lugar, se mezclaron los líquidos (agua, 13% p/p, y huevo, 16% p/p) durante 15 segundos a velocidad 2. A continuación, la mezcla líquida obtenida se fue añadiendo poco a poco a los sólidos previamente mezclados a su vez durante 45 segundos aumentando progresivamente la velocidad hasta alcanzar la velocidad 4. La mezcla bien homogénea, se amasó a velocidad espiga durante cinco minutos en la Thermomix previamente nombrada obteniendo una masa que se dejó reposar dentro del equipo durante 5 minutos. Pasado este tiempo, se volvió a repetir el proceso de amasado durante otros cinco minutos a velocidad espiga. Al acabar el proceso, se retiró la masa de la Thermomix, se le dio forma de bola manualmente y se dejó reposar en nevera a 4°C durante 20 minutos. Por último, para la laminación se empleó una laminadora (modelo A 2500, Imperia, Italia) acoplada a un motor eléctrico que permite laminar a una velocidad constante, consiguiendo láminas de 1 mm de espesor.

2.5. Caracterización de la masa

2.4.1. HUMEDAD

Para la determinación de la humedad se empleó el método gravimétrico AACC 44-40 (AACC, 2000). Este método se basa en la pérdida de agua que experimenta la masa en estufa a 130 °C \pm 1°C hasta conseguir un peso constante. Para medir las variaciones de peso, se empleó siempre la misma balanza con una precisión de 0,001 g (modelo PFB 300-3) (Kern & Sohn GmbH, Balingen).

2.4.2. ACTIVIDAD DEL AGUA (a_w)

La actividad de agua se determinó empleando un higrómetro de punto de rocío, modelo AquaLab 4TE (Decagon Devices, Inc., Lab-Ferrer, Lleida, España). La precisión del equipo es de \pm 0,003. Se considera que los valores de actividad de agua que se obtuvieron corresponden a la actividad de agua superficial ya que las medidas se realizaron sin desestructurar las muestras.

2.4.3. MEDIDAS REOLÓGICAS

2.4.3.1. PROPIEDADES REOLÓGICAS DINÁMICAS: TEST OSCILATORIO Y ENSAYO DE CAPACITANCIA DE LA FLUENCIA (Creep-Recovery Test)

Las propiedades viscoelásticas de las masas (cada formulación ensayada) se determinaron a 20°C utilizando un reómetro rotacional (RS1-Thermo Haake, Karlsruhe, Alemania) conectado a un ordenador con el software RheoWin 3. Se empleó una geometría de platos paralelos de 60 mm de diámetro con un espacio intermedio de 1 mm. Tras colocar la

muestra en el plato inferior, se alcanzó la posición de medición. El exceso de muestra fue recortado cuidadosamente y el borde expuesto al aire se cubrió con una fina capa de aceite mineral para evitar la deshidratación de la masa durante el ensayo. La muestra se dejó reposar durante un período de 5 minutos después de la carga para permitir la relajación del estrés residual. Tras este reposo, comenzó el análisis.

En primer lugar, se identificó la región viscoelástica lineal (LVR) mediante un barrido de deformación (5-600 Pa) a una frecuencia fija de 1 Hz. A partir de estos datos, se realizó un barrido de frecuencia (0,1-10 rad/s) a esfuerzo constante dentro de la LVR (entre 45 y 68 Pa dependiendo de la formulación considerada). Dicho barrido se llevó a cabo por triplicado para cada formulación ensayada, obteniéndose así las componentes viscoelásticas de la masa en función de la frecuencia angular (ω , rad/s): módulo de almacenamiento (G' , Pa), módulo de pérdida (G'' , Pa) y ángulo de fase ($\tan \delta$)).

Los datos experimentales fueron ajustados con ecuaciones potenciales (ecuaciones 2 y 3) (Georgopoulos et al., 2004, Sivaramakrishnan et al., 2004 and Steffe, 1996). Los exponentes a y b permiten cuantificar el grado de dependencia de los módulos G' y G'' con la frecuencia oscilatoria, ω .

$$G'(\omega) = K' \cdot \omega^a \quad (\text{ec.2})$$

$$G''(\omega) = K'' \cdot \omega^b \quad (\text{ec.3})$$

Los ensayos de capacitancia de la fluencia (Creep Test) se realizaron aplicando un esfuerzo cortante (de cizalla) constante dentro de la región viscoelástica lineal (LVR) durante 300 s. Después, se paró la aplicación del esfuerzo registrando la relajación (recovery test) durante 300s más. Todos los ensayos se realizaron por triplicado para cada formulación de pasta ensayada. Los datos obtenidos en el ensayo de creep fueron ajustados al modelo de Burgers con 4 parámetros (Burgers, 1935) (ec. 4):

$$J(t) = J_0 + J_1 \left(1 - e^{\left(\frac{-t}{\lambda_1}\right)}\right) + \frac{t}{\mu_0} + J_2 \left(1 - e^{\left(\frac{-t}{\lambda_2}\right)}\right) + \frac{t}{\mu_0} + J_3 \left(1 - e^{\left(\frac{-t}{\lambda_3}\right)}\right) + \frac{t}{\mu_0} \quad (\text{ec.4})$$

Donde $J(t)$ es la capacitancia o cociente entre la deformación experimentada por la muestra durante el tiempo del ensayo y el esfuerzo cortante constante, J_0 es la capacitancia instantánea, J_1 , J_2 y J_3 son la capacitancia de retraso (la suma de J_0 , J_1 , J_2 J_3 es la capacitancia en estado estacionario), λ_1 , λ_2 y λ_3 son los tiempos de la respuesta elástica retardada y μ_0 proporciona información sobre la viscosidad en régimen estacionario (Van Bockstaele et al., 2011).

2.4.3.2. ANÁLISIS DEL PERFIL DE TEXTURA (TPA)

Uno de los ensayos de compresión más utilizado en alimentos para caracterizar sus propiedades viscoelásticas es el análisis de perfil de textura, TPA (Texture Profile Analysis). El TPA permite evaluar de forma objetiva las propiedades mecánicas de un producto, mediante la obtención simultánea de varios parámetros. Durante este ensayo, un émbolo comprime dos veces

consecutivas la muestra, simulando el movimiento de la mandíbula durante la masticación. Las propiedades mecánicas primarias y secundarias de las diferentes formulaciones de pasta se determinaron utilizando un Texturómetro Analizador Universal de Textura TA.XT2 (Stable Micro Systems, Godalming, Surrey, UK) conectado a un ordenador donde es posible visualizar los resultados obtenidos en el ensayo mediante el software Texture Exponent Version 6.1.7 (Stable MicroSystems). Se llevó a cabo un ensayo de doble compresión del 50% respecto a la altura inicial de la masa de pasta, utilizando una sonda de 3 centímetros de diámetro, con 75 segundos de descanso entre compresiones a una velocidad de 1 mm/s y con un espesor de lámina de 0,5 cm. El ensayo se realizó por triplicado. Los parámetros que se tuvieron en cuenta para la caracterización de la pasta son: dureza, adhesividad, capacidad de recuperación inmediata, elasticidad y cohesividad. La dureza es la fuerza máxima necesaria para alcanzar una deformación determinada (primera compresión). La adhesividad se define como el trabajo necesario para vencer las fuerzas de adhesión existentes entre la superficie de la muestra y la sonda con la que se realiza la compresión. La elasticidad se define como la capacidad del material para recuperar su estado original tras la deformación. La capacidad de recuperación inmediata es la capacidad instantánea del material para volver a su forma original. Y, por último, la cohesividad se define como la relación del área bajo el segundo pico al área bajo el primer pico (Kullaya y Yao-Wen, 2007). En la figura 1 se muestra una curva típica obtenida tras un ensayo TPA.

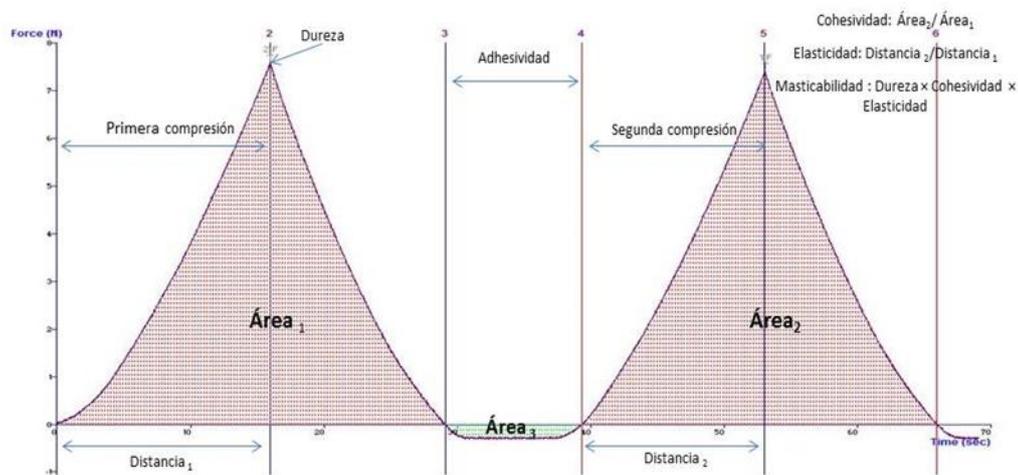


FIGURA 1. Curva típica obtenida tras un ensayo TPA

2.4.5. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

La gelatinización del almidón es un proceso endotérmico. Debido a esto, 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. En este trabajo, se investigó el efecto de la adición de chufa y goma xantana en la interacción almidón-agua, tanto en la masa recién elaborada como en la masa cocida a

diferentes tiempos (tal como se describe más adelante). Para los ensayos se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC1 (Mettler Toledo, España). El procedimiento a llevar a cabo fue el siguiente. Las diferentes formulaciones estudiadas se liofilizaron. Una vez liofilizadas, las muestras fueron colocadas en crisoles de aluminio. Se mantuvo una relación de 1 gramo de sólido: 3 gramos de agua, añadiéndose aproximadamente 5 mg de muestra y 15 microlitros de agua destilada. Tras esto, los crisoles se sellaron herméticamente y se dejaron equilibrar en nevera durante 24 horas. Para el ensayo se aplicaron las siguientes condiciones: se realizó un barrido de calentamiento desde 20 a 80 °C a 5°C/min. Una vez realizado el barrido, se agujereó el crisol y se dejó 24 horas en estufa con el objetivo de analizar la humedad de la muestra. Se realizaron dos repeticiones para cada una de las formulaciones. A partir de los termogramas, se obtuvieron las entalpía de gelatinización ΔH (J/g), temperaturas de inicio, pico y finalización T_o , T_p y T_e (°C) respectivamente y rango de gelatinización $\Delta T = T_c - T_e$ (°C) para cada una de las formulaciones.

2.4.6. ANÁLISIS ESTADÍSTICOS

Para el análisis de los resultados obtenidos en las diferentes formulaciones, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de significación del 95% y utilizando para las comparaciones el test LSD. Los datos fueron analizados mediante el Software estadístico STATGRAPHICS Centurion XVI Versión 16.1.17. (StatPoint Technologies, Inc., 2011).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de las materias primas sólidas

3.1.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos tras realizar el análisis de las materias primas sólidas para determinar su composición química.

Como era de esperar se puede observar en los resultados que el contenido de fibra y grasa de la harina de chufa obtenido experimentalmente fue bastante superior al de la sémola de trigo duro mientras que el contenido de proteína fue muy inferior. Por otra parte, la cantidad de carbohidratos digeribles fue menor en la harina de chufa. Todo esto afecta a las diferentes formulaciones obtenidas tras la sustitución parcial de sémola de trigo duro por harina de chufa obteniéndose así pastas con diferentes propiedades nutricionales. Es decir, pastas con mayor contenido en fibra y grasa pero menor contenido en proteína y carbohidratos digeribles.

TABLA 2. Medias (desviaciones) obtenidas para la caracterización química de las materias primas estudiadas (%)

	T	CH
Humedad	13,67(0,03)	8,83 (0,05)
Proteínas	13,18 (0,7)	4,95 (0,07)
Grasas	0,9 (0,05)	25,07 (0,02)
Carbohidratos digeribles*	60,54 (0,02)	43,25 (0,03)
Fibra		
-Soluble	4,75 (0,02)	2,10 (0,03)
-Insoluble	5,25 (0,02)	13,74 (0,03)
-Total	10 (0,02)	15,85 (0,03)
Cenizas	1,71 (0,07)	2,05 (0,04)

*Calculados por diferencia

3.1.2. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

La distribución del tamaño de partícula de las materias sólidas empleadas (T y CH) proporciona información acerca de la capacidad (velocidad) y uniformidad de absorción de agua (disolución en sistemas sólidos o suspensiones). El tamaño de partícula afectará por tanto al comportamiento de las formulaciones durante su procesado y a la uniformidad del producto final obtenido.

La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos para la sémola de trigo duro (T) y la harina de chufa (CH) analizados por vía seca y por vía húmeda (T_h y CH_h). En agua los resultados se corresponden con la distribución del tamaño de partícula de la fibra insoluble.

TABLA 3. Valores medios (y desviación estandar) del tamaño medio de partícula (D[4,3]), de tamaño máximo de partículas para el 10%, el 50% ó el 90% de la muestra (d(0,1), d(0,5) ó d(0,9)), y del número span para la harina de trigo (T) y harina de chufa (CH) seca e hidratada (h).

Muestra	D[4, 3] (μm)	d _(0.1) (μm)	d _(0.5) (μm)	d _(0.9) (μm)	Span
T	319 (3) ^a	133 (4) ^a	305 (3) ^a	530 (4) ^b	1,30 (0,02) ^d
CH	203 (4) ^c	50 (1) ^b	162 (4) ^b	419 (4) ^d	2,28 (0,06) ^c
T_h	150 (12) ^d	8,5 (0,3) ^d	50 (4) ^d	457 (33) ^c	9,0 (0,3) ^a
CH_h	253 (26) ^b	11,6 (0,8) ^c	135 (12) ^c	667 (68) ^a	4,8 (0,2) ^b

Se puede observar que el tamaño medio de partícula (expresado como diámetro medio del volumen equivalente) fue inferior para la harina de chufa (203 μm frente a 319 μm en la T) en el análisis por vía seca, pero significativamente superior cuando se analiza por vía húmeda (253 μm frente a 150 μm). Por otra parte, la uniformidad en la distribución de tamaños de partícula (span) fue superior en la sémola sin hidratar, pero sucedió lo contrario al analizar por vía húmeda. La mayor presencia de fibra en la harina de chufa (15,85% frente a un 10% en la sémola de trigo), siendo muy superior la relación insoluble/soluble (13,74/2,10 en CH frente a 5,25/4,75 % en T), podría ser la responsable de la mayor heterogeneidad en la CH (span 2,28). La capacidad para absorber y ligar agua de dicha fibra (tal y como se muestra en el apartado 3.1.3, la presencia de CH supone un índice WHC

superior) provoca, por tanto, un aumento en el tamaño medio de partícula (vía húmeda) con el 10% de las partículas inferiores a 667 μm (d (0,9), Tabla 3) y un span muy inferior (4,8). También la cantidad y morfología de los gránulos de almidón influye en la absorción de agua y, por tanto, en el tamaño de partícula obtenido por vía húmeda. Los gránulos de almidón de la harina de chufa son redondeados, más pequeños que los de trigo, con más elevada solubilidad (Abo-El-Fetoh et al., 2010).

3.1.3. PROPIEDADES FUNCIONALES

En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos tras analizar las propiedades funcionales de la sémola de trigo duro y de las mezclas de sémola de trigo y harina de chufa. La capacidad de absorción de agua informa de la habilidad de las proteínas para absorber y retener agua ligada hidrodinámica, capilar y físicamente atrapada contra la gravedad. Los resultados muestran un aumento significativo ($p < 0,05$) en la capacidad de retención de agua al aumentar el porcentaje de harina de chufa. Este aumento puede ser atribuido al mayor contenido en fibra al aumentar el porcentaje de chufa en la mezcla (Ade-Omowaye et al., 2008), fibra con una elevada capacidad de retención de agua debido a la alta proporción de hemicelulosa y lignina (Sánchez-Zapata et al., 2009). Además, tal como se ha comentado anteriormente, el menor tamaño medio de partícula de la harina de chufa supone un área superficial mayor disponible para la absorción de agua (Albors et al., 2016).

La capacidad de retención de solvente informa de la capacidad de retención de agua por los pentosanos (SCR^{S}), el almidón dañado (SCR^{B}) y la glutenina (SCR^{AL}). Los valores obtenidos para SCR^{S} no fueron significativamente diferentes, pero sí se puede observar una disminución de este parámetro al aumentar el porcentaje de harina de chufa. En cuanto al SCR^{B} , se encontró un aumento significativo ($p < 0,05$) con el incremento del porcentaje de chufa en la mezcla lo cual podría deberse a una mayor presencia de almidón dañado en la chufa. Se muestra una misma tendencia entre SCR^{B} y WHC. Por último, al utilizar ácido láctico como solvente se observa cómo disminuye el valor SCR^{AL} al incorporar harina de chufa pero sin diferencias significativas ($p < 0,05$) a medida que aumenta el contenido de la misma. Esta disminución es debida a la menor presencia de gluten y, por tanto, de glutenina al emplear menos cantidad de trigo en la muestra.

La capacidad de absorción de grasa se atribuye a la habilidad que tienen las proteínas para ligar lípidos. En este caso, los resultados no muestran diferencias significativas al incorporar harina de chufa. Finalmente, tanto en la capacidad emulsionante como en la estabilidad de la emulsión se observa una clara disminución en las mismas con la sustitución de sémola de trigo por harina de chufa y sin diferencias con el aumento del porcentaje de harina de chufa del 20 al 40%. Sin embargo, no se muestran diferencias significativas en ninguna de las dos propiedades al aumentar el porcentaje de harina de chufa.

TABLA 4. Propiedades funcionales de la sémola de trigo duro y las mezclas de sémola de trigo y harina de chufa

Muestra	SRC ^S (%)	SRC ^B (%)	SRC ^{AL} (%)	WHC (g agua/g harina)	FAC (g aceite/g harina)	FC (ml)	FS (%)
T	93 (10) ^a	64,02 (0,98) ^c	108 (4) ^a	0,925 (0,007) ^c	1,8 (0,3) ^a	12,5 (0,1) ^a	74 (3) ^a
T-CH20	87 (5) ^a	88 (6) ^b	83 (11) ^b	1,0935 (0,0108) ^b	1,76 (0,03) ^a	1,6 (0,1) ^b	16,0 (0,2) ^b
T-CH40	83 (2) ^a	129 (9) ^a	79 (5) ^b	1,125 (0,005) ^a	2,0 (0,6) ^a	1,5 (0,1) ^b	17,0 (0,2) ^b

SRC^S: capacidad de retención de agua por los pentosanos; SRC^B: capacidad de retención de agua por el almidón dañado; SRC^{AL}: capacidad de retención de agua por la glutenina

3.2. Caracterización de la masa

3.2.1. HUMEDAD Y ACTIVIDAD DEL AGUA

En la Tabla 5 se muestran los valores de humedad y actividad de agua obtenidos para cada una de las formulaciones de masa obtenidos. El análisis de varianza (ANOVA) llevado a cabo con los resultados obtenidos, mostró valores significativamente superiores ($p < 0,05$) de ambos parámetros para la formulación sin incorporación de harina de chufa. Esto parece lógico si consideramos que la humedad de la sémola de trigo (13,67%) es superior a la de la harina de chufa (8,83%). La presencia de goma xantana no afectó a la actividad del agua de las masas.

TABLA 5. Valores de humedad y actividad de agua de las formulaciones de pasta fresca

Formulación	xw	aw
T	33,17 (0,14) ^a	0,9778 (0,0005) ^a
T-X	31,60 (0,14) ^b	0,9778 (0,0005) ^a
T-CH20	31,6 (0,2) ^b	0,9701 (0,0013) ^b
T-CH20-X	31,57 (0,04) ^b	0,9700 (0,0008) ^b
T-CH40	30,5 (0,3) ^c	0,9635 (0,002) ^c
T-CH40-X	30,2 (0,2) ^c	0,9645 (0,001) ^c

3.2.3. PROPIEDADES REOLÓGICAS DINÁMICAS

3.2.3.1. TEST OSCILATORIO

En la Tabla 6 es posible observar que los valores del módulo de almacenamiento (G') son muy superiores en todos los casos a los del módulo de pérdida (G''), lo que manifiesta el carácter más elástico y menos viscoso de las masas estudiadas (mayor carácter sólido). También se puede observar que la sustitución parcial de sémola de trigo por harina de chufa supuso, tal como cabía esperar, un descenso significativo en los valores de G' y G'' en todo el rango de frecuencia angular empleado (muestras T, T-CH20 y T-CH40) lo que revela la formación de una estructura menos cohesionada en estos casos debido a la menor presencia de gluten. El

análisis de varianza (ANOVA) llevado a cabo con los valores obtenidos, mostró efectivamente un valor significativamente superior ($p < 0,05$) de G' y de G'' para la formulación sin incorporación de harina de chufa lo que indica, como ya se ha dicho, un mejor desarrollo de la estructura en la pasta. Resultados similares se observaron en pasta elaborada con arroz (Sozer, 2009) o con maíz (Larrosa et al., 2013), donde los valores del módulo de pérdidas (G'') fueron desde 5 hasta 10 veces menores que los valores del módulo de almacenamiento (G') y a medida que aumentaba la frecuencia, G'' era menor, mostrando un sistema que actuaba más elásticamente (Sozer, 2009). Este comportamiento elástico tipo gel es característico de un material altamente estructurado, donde el módulo de almacenamiento es siempre mayor que el módulo de pérdidas en todo el rango de frecuencia estudiado (Larrosa et al., 2013). En cuanto al hidrocoloide goma xantana, se puede observar que la formulación T-X es la que presenta mayor G' , significativamente superior ($p < 0,05$) que la formulación control T, lo que refleja la clara influencia de la goma xantana. Este hidrocoloide, en la concentración ensayada, parece por tanto influir en el comportamiento reológico de la muestra control y de la T-CH40, acercando los valores de ésta última a los obtenidos para un nivel de sustitución del 20%. Únicamente en el caso del nivel de sustitución del 20%, no se encontraron diferencias significativas ($p > 0,05$) con el empleo de X.

TABLA 6. Valores medios (desviaciones estándar) de los parámetros reológicos obtenidos para las diferentes formulaciones de masa obtenidas.

Formulación	G' (Pa)	G'' (Pa)	$\tan\delta$
T	106240 (6257) ^b	29423 (2262) ^b	0,277 (0,013) ^b
T-X	173033 (4579) ^a	31913 (699) ^a	0,184 (0,004) ^d
T-CH20	82373 (3245) ^c	22456 (58) ^c	0,2729 (0,0113) ^b
T-CH20-X	81545 (1539) ^c	20415 (497) ^d	0,250 (0,007) ^c
T-CH40	47463 (1545) ^d	14330 (46) ^e	0,302 (0,009) ^a
T-CH40-X	83840 (1544) ^c	20163 (434) ^d	0,241 (0,006) ^c

La dependencia de ambos módulos (G' y G'') con la frecuencia angular (ω) puede describirse a partir de los parámetros obtenidos mediante las ecuaciones 2 y 3 (Tabla 7). La presencia de goma xantana supuso un descenso significativo en el parámetro a , lo que evidencia una mayor independencia de G' con la frecuencia y, por tanto, una estructura más cohesionada. Sin embargo, en contra de lo esperado, no se observó una mayor dependencia de G' con la frecuencia al sustituir la sémola de trigo por harina de chufa. Posiblemente la mayor presencia de grasa en estas formulaciones “mitigue” la menor cohesión de la estructura. En cuanto al módulo de pérdidas (G'') se vuelve a mostrar cómo los valores son claramente inferiores al módulo de almacenamiento (G') en todo el espectro de frecuencias. Además se puede observar que los valores del exponente b son próximos a 0 en todos los casos, lo que evidencia la estructura tipo gel (carácter semisólido) de las masas estudiadas.

TABLA 7. Valores medios (desviación estándar) de los parámetros de la ecuación de potencia ajustada para las diferentes formulaciones de pasta fresca obtenidas

Formulación	$G'(\omega) = K' \cdot \omega^a$		$G''(\omega) = K'' \cdot \omega^b$	
	K' [Pa s ⁿ]	a	K'' [Pa s ⁿ]	b
T	124049 (20712) ^b	0,234 (0,009) ^a	32552 (2770) ^a	0,14 (0,02) ^{bc}
T-X	175362 (4708) ^a	0,205 (0,003) ^{cd}	33139 (523) ^a	0,1229 (0,0104) ^c
T-CH20	81494 (6736) ^c	0,226 (0,007) ^{ab}	23255 (1576) ^b	0,130 (0,004) ^c
T-CH20-X	84365 (4895) ^c	0,214 (0,009) ^c	21792 (1706) ^{bc}	0,157 (0,009) ^{ab}
T-CH40	47246 (8849) ^d	0,221 (0,006) ^b	14839 (1979) ^d	0,161 (0,018) ^a
T-CH40-X	82507 (4258) ^c	0,199 (0,002) ^d	20266 (1028) ^c	0,141 (0,007) ^{abc}

3.2.3.2. CREEP-RECOVERY TEST o ENSAYO DE CAPACITANCIA DE LA FLUENCIA

En un test creep-recovery se aplica un esfuerzo constante y la muestra se deforma rápidamente, imponiéndose una deformación en el material que continúa aumentando a velocidad decreciente con el tiempo hasta un punto en el que el stress constante es eliminado, lo que provoca que la deformación disminuya y se acerque al valor cero dependiendo de las propiedades de la muestra (Rao y Skinner, 1986). La figura 2 representa un ejemplo de las curvas obtenidas en un ensayo creep-recovery con muestras de masa T, T-CH20, T-CH20X, T-CH40 y T-CH40X.

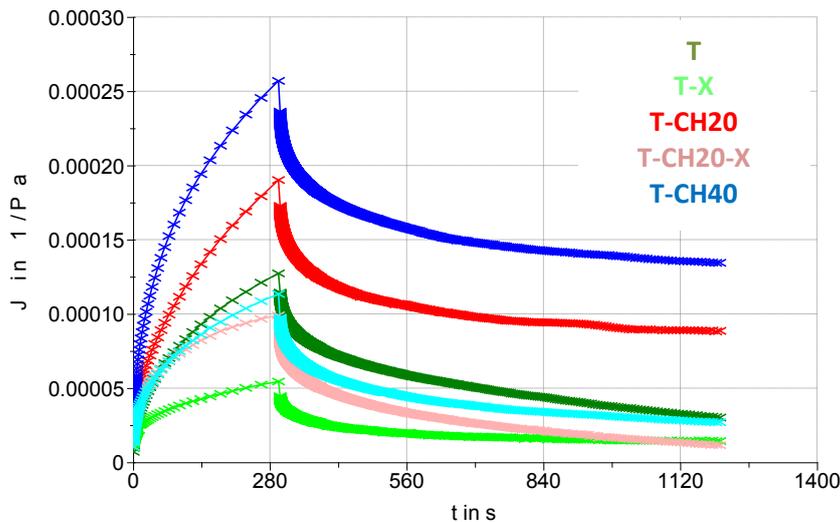


FIGURA 2. Curvas de fluencia y recuperación para las diferentes formulaciones estudiadas

Se puede observar en la figura que todas las curvas obtenidas mostraron un comportamiento típico de materiales viscoelásticos. El fenómeno de fluencia es causado por una reorientación de los enlaces en este tipo de materiales (Mariusz et al, 2012). Se ha observado que las propiedades viscoelásticas de diferentes masas de trigo (Edwards et al., 2001) y de arroz (Sozer, 2009) analizadas con un ensayo de este tipo se pueden describir adecuadamente con el modelo de Burgers (Burgers, 1935), que se corresponde con la combinación en serie de los modelos de Maxwell y Kelvin (ecuación 4). La tabla 8 resume los valores obtenidos para los coeficientes del modelo.

TABLA 8. Parámetros del modelo de Burgers para los datos del ensayo de Creep

Formulación	$J_0 \cdot 10^{-6}$ (Pa ⁻¹)	$\mu_0 \cdot 10^6$ (Pa·s)	$J_1 \cdot 10^{-5}$ (Pa ⁻¹)	λ_1 (s)	$J_2 \cdot 10^{-6}$ (Pa ⁻¹)	λ_2 (s)	$J_3 \cdot 10^{-6}$ (Pa ⁻¹)	λ_3 (s)
T	9,25 (1,17) ^d	7,8 (1,6) ^b	4 (3) ^c	88 (19) ^b	14 (1) ^c	10,01 (1,16) ^{ab}	6 (8) ^{bc}	0,940 (0,103) ^b
T-X	9 (4) ^{cd}	40 (30) ^a	2,3 (1,3) ^c	233 (86) ^a	8 (5) ^d	11,9 (1,9) ^a	4,1 (1,5) ^c	1,11 (0,07) ^a
T-CH20	17 (3) ^{ab}	4 (26) ^b	9 (3) ^{ab}	113 (23) ^b	19 (2) ^b	10,3 (1,4) ^{ab}	8,7 (2,2) ^{ab}	0,94 (0,07) ^{abc}
T-CH20-X	14 (3) ^{bc}	11 (4) ^b	3,8 (1,4) ^c	70 (4) ^b	15 (2) ^c	8,49 (1,52) ^{bc}	8 (1) ^{ab}	0,79 (0,07) ^{cd}
T-CH40	19 (2) ^a	3 (7) ^b	13 (4) ^a	66,2 (0,5) ^b	27 (1) ^a	6,51 (1,18) ^c	10 (4) ^a	0,64 (0,14) ^d
T-CH40-X	14 (2) ^{bc}	6,977 (1,007) ^b	5,2 (1,3) ^{bc}	79 (2) ^b	16 (4) ^{bc}	8,3 (0,3) ^{bc}	8,6 (1,4) ^{ab}	0,83 (0,03) ^{bc}

Es posible observar que la capacitancia instantánea (J_0) aumenta con la incorporación de harina de chufa, tanto si se comparan las muestras sin presencia de xantana como en las que se empleó dicho hidrocoloide. Esto es coherente pues la capacitancia instantánea es mayor en materiales con estructuras débiles mientras valores pequeños son característicos de estructuras fuertes (sólidos) o duras (Sozer, 2009). La incorporación de goma xantana en la formulación aumenta la resistencia de la masa a la deformación, lo cual se muestra en la figura 2 por la reducción del máximo porcentaje de deformación de la fluencia (deformación al final de la fase de fluencia) (Lazaridou et al, 2007). Las capacitancias de retraso elásticas o capacitancias viscoelásticas (J_1 , J_2 y J_3) también van aumentando a medida que aumenta el porcentaje de sustitución por harina de chufa empleado lo cual quiere decir que, cuanto mayor es el porcentaje de chufa, menor resistencia a la deformación presentan las masas.

En cuanto al tiempo de retraso (λ_1) y a la viscosidad en régimen estacionario (μ_0), no se observaron diferencias significativas entre las diferentes formulaciones excepto en la formulación T-X que, además, es la que presenta el mayor valor. Tiempos de retraso (λ_1 , λ_2 y λ_3) superiores indican una respuesta elástica retardada más lenta. Por tanto, la muestra T-X fue la que presentó mayor carácter sólido (es la que está más abajo) en donde la energía que absorbe el material debido a la deformación sufrida se disipa en menor medida. Lazaridou et al. (2007) encontraron que, en general, los valores de λ_1 fueron superiores en las masas sin gluten con hidrocoloides.

3.2.3.2. ANÁLISIS DEL PERFIL DE TEXTURA

Los resultados muestran un descenso significativo ($p < 0,05$) en la dureza de las masas al aumentar el porcentaje de harina de chufa en la formulación, con una disminución mucho más pronunciada entre la formulación control y el nivel de sustitución del 20%. También se observó que al incorporar el hidrocoloide goma xantana en la formulación, la disminución de la dureza

era menos acusada (27,67% frente a 52,27% al emplear un 20% de harina de chufa) lo que refleja la clara influencia de este hidrocoloide en el parámetro analizado ya que refuerza la estructura al aumentar la viscosidad e imitar propiedades viscoelásticas del gluten. En cuanto a la adhesividad se observó que la formulación más adhesiva fue la T-CH20 y la menos adhesiva la T-CH40-X. Se muestra como la sustitución parcial de sémola de trigo duro y la incorporación de goma xantana influyen en este parámetro aunque sin mostrar una tendencia, al contrario que ocurre con la dureza. Lo mismo ocurre con la cohesividad y capacidad de recuperación inmediata. Por último, en el parámetro elasticidad se muestra que la formulación más elástica es la T-CH40-X y la menos elástica es la T. Los resultados obtenidos en el ensayo TPA se han reunido en la tabla 9.

TABLA 9. Valores medios (desviaciones estándar) de los parámetros mecánicos obtenidos en el ensayo TPA

Formulación	%		Dureza (N)	Adhesividad (N·s)	Capacidad de recuperación inmediata	Cohesividad	Elasticidad
	Sustitución CH	X					
T	0	0	572 (18) ^a	-4086 (276) ^c	3,9 (0,4) ^b	0,527 (0,007) ^c	0,55 (0,02) ^d
T-X	0	1	553 (63) ^a	-1303 (637) ^a	1,7 (0,1) ^d	0,76 (0,04) ^a	0,73 (0,09) ^{bc}
T-CH20	20	0	273 (8) ^c	-2850 (278) ^b	1,73 (0,09) ^c	0,62 (0,03) ^b	0,61 (0,05) ^{cd}
T-CH20-X	20	1	400 (21) ^b	-6924 (951) ^d	2,5 (0,2) ^c	0,65 (0,06) ^b	0,82 (0,14) ^b
T-CH40	40	0	220 (12) ^d	-6273 (244) ^d	4,8 (0,4) ^a	0,46 (0,02) ^c	0,66 (0,07) ^{cd}
T-CH40-X	40	1	231 (3) ^{cd}	-10505 (369) ^e	3,7 (0,4) ^b	0,68 (0,07) ^b	0,969 (0,013) ^a

3.2.4. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Es sabido que el análisis térmico por DSC permite estudiar los fenómenos de gelatinización, retrogradación y cristalización de los polímeros de almidón. Es posible medir las entalpías (flujos de calor) asociadas a la fusión de la amilosa y la amilopectina (con temperaturas de fusión entre 60-100°C, dependiendo del tipo de almidón (Cano et al., 2015)), así como la disociación y entalpías de fusión de los complejos amilosa-lípido. Cuando el almidón es calentado en exceso de agua (relación agua-almidón 2:1) en el DSC, se obtiene un pico endotérmico. El inicio del pico (donde se desvía de la línea base, T_0 , °C) se corresponde con el comienzo de la pérdida de birrefringencia del gránulo de almidón. El área debajo del pico es una medida de la energía (entalpía, ΔH) requerida para que tenga lugar la transición desde un estado ordenado (cristalino) a un estado desordenado o amorfo (fusión) (Biliaderis, 2009). El rango de temperatura entre el inicio y el final del pico ($T_c - T_0$) representa el llamado período de gelatinización, y la temperatura del pico (T_p) es la temperatura de gelatinización. Este proceso

de gelatinización en exceso de agua se cree que implica la hidratación primaria de las regiones amorfas alrededor y por encima de temperatura de transición vítrea, con una transición vítrea-gomosa asociada. Esto a su vez facilita la movilidad molecular en las regiones amorfas (con hinchazón reversible) que a su vez provoca una transición molecular irreversible. Este paso irreversible implica disociación de dobles hélices (la mayoría de las cuales son en regiones cristalinas) y la expansión de los gránulos como los polímeros (e intersticios del gránulo). Después de T_c , todas las dobles hélices de amilopectina se han disociado, aunque se mantendrán las estructuras granulares hinchadas (Tester y Debón, 2000).

En la tabla 10 se resumen los valores obtenidos para las propiedades térmicas analizadas por DSC de las formulaciones de pasta fresca estudiadas. Todas las muestras, a excepción de aquellas en las que la sémola de trigo se sustituyó con un 40% de harina de chufa (T-CH40 y T-CH40-X), presentaron un único pico endotérmico en un rango de temperaturas entre 61 y 78°C durante el proceso de calentamiento, lo que se corresponde con la gelatinización de la amilopectina. Sin embargo, para las muestras T-CH40 y T-CH40-X se observaron dos transiciones de fase. Esto podría ser debido a la diferente temperatura de gelatinización del almidón de chufa, que podrían gelatinizar a mayores temperaturas o a la fusión de complejos amilosa-lípido, debido a la incorporación de harina de chufa rica en lípidos. Parece por tanto que la incorporación de harina de chufa, supone a partir de un cierto valor de sustitución (en este trabajo 40%, lo que da lugar a una masa de pasta fresca con un 7,62% de grasa y una relación grasa/almidón de 0,2), la aparición de dichos complejos. Como resultado, hay una menor cantidad de almidón disponible para gelatinizar y, por tanto, se necesita una cantidad de energía inferior para que dicha transición se produzca. En estas formulaciones, no se encontraron diferencias significativas ($p < 0,05$) en la temperatura de gelatinización (valor T_p) con la incorporación de goma xantana ni con un 20% de harina de chufa.

TABLA 10. Datos obtenidos de la calorimetría diferencial de barrido donde se muestra la energía de gelatinización (ΔH_n), el intervalo de temperaturas de gelatinización (T_o - T_e), la temperatura de gelatinización (T_p) y la temperatura de inicio (T_o) y fin (T_e) de la misma.

Formulación	ΔH_n (J/g)	T_o (°C)	T_p (°C)	T_e (°C)	T_o - T_e (°C)	
A	T	1,1 (0,2) ^a	54,6 (0,9) ^c	61,13 (0,06) ^c	66,8 (0,5) ^b	12,2 (1,3) ^a
	T-X	0,88 (0,12) ^a	55,0 (0,2) ^c	61,2 (0,4) ^c	67,1 (0,4) ^b	12,13 (0,14) ^a
	T-CH20	1,02 (0,06) ^a	55,6 (0,3) ^{bc}	62,4 (0,3) ^c	67,96 (0,15) ^b	12,4 (0,2) ^a
	T-CH20-X	0,96 (0,12) ^a	55,3 (0,3) ^c	62,1 (0,3) ^c	67,9 (0,2) ^b	12,6 (0,3) ^a
	T-CH40	0,72 (0,08) ^b	57,3 (0,2) ^{bc}	66 (3) ^{bc}	68,9 (0,2) ^b	11,6 (0,4) ^a
	T-CH40-X	0,84 (0,13) ^{ab}	57,1 (0,5) ^{ab}	64,01 (1,02) ^{ab}	69,5 (0,8) ^a	12,4 (0,3) ^a
B	T-CH40	0,33 (0,02)	74,1 (0,3)	78,1 (0,2)	82,71 (0,13)	8,58 (0,19) ^b
	T-CH40-X	0,30 (0,03)	74,55 (1,12)	78,58 (1,02)	83,1 (1,2)	8,54 (0,13) ^b

A: transición gelatinización de amilopectina; **B:** transición formación complejos amilosa-lípidos o gelatinización del almidón de chufa

Al realizar el análisis térmico por DSC en las muestras cocidas a diferentes tiempos, se puede observar cómo a medida que aumentaba el tiempo de cocción aumentaba la temperatura de gelatinización y disminuía la magnitud del área de la endoterma hasta que llegaba un momento (minuto 4) en que no se observaba ninguna transición (almidón completamente gelatinizado). Se calculó la fracción de almidón que queda sin gelatinizar en cada tiempo de cocción a partir del área englobada en la transición de fase ($\Delta H/\Delta H_0$, %) y tomando como referencia el valor correspondiente a la muestra de pasta sin cocer (ΔH_0 , J/g). Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 11 junto con la humedad y la actividad de agua alcanzadas por las muestras (Figura 3). En definitiva, el tiempo óptimo de cocción para la pasta control (formulación T) se corresponde con cuatro minutos. Para el resto de las formulaciones ensayadas, la ausencia de transición se observó ya a los dos minutos, lo que podría indicar que ha habido una mayor facilidad de hidratación de los gránulos de almidón durante la cocción como resultado de una menor cohesividad de la estructura de la masa y por tanto una mayor accesibilidad de las moléculas de agua a las regiones amorfas del gránulo.

TABLA 11. Temperatura de gelatinización y % de almidón sin gelatinizar de cada una de las formulaciones estudiadas tras la cocción de las mismas a diferentes tiempos.

	Tiempo (min)	T_p (°C)				% almidón sin gelatinizar			
		t=0	t=2	t=3	t=4	t=0	t=2	t=3	t=4
Formulación	T	61,13 (0,06)	71,0 (1,2)	74,53 (0,06)	-	100	15	6	0
	T-X	61,2 (0,4)	-	-	-	100	0	0	0
	T-CH20	62,4 (0,3)	-	-	-	100	0	0	0
	T-CH20-X	62,1 (0,3)	-	-	-	100	0	0	0
	T-CH40	66 (3)	-	-	-	100	0	0	0
	T-CH40-X	64,010 (1,004)	-	-	-	100	0	0	0

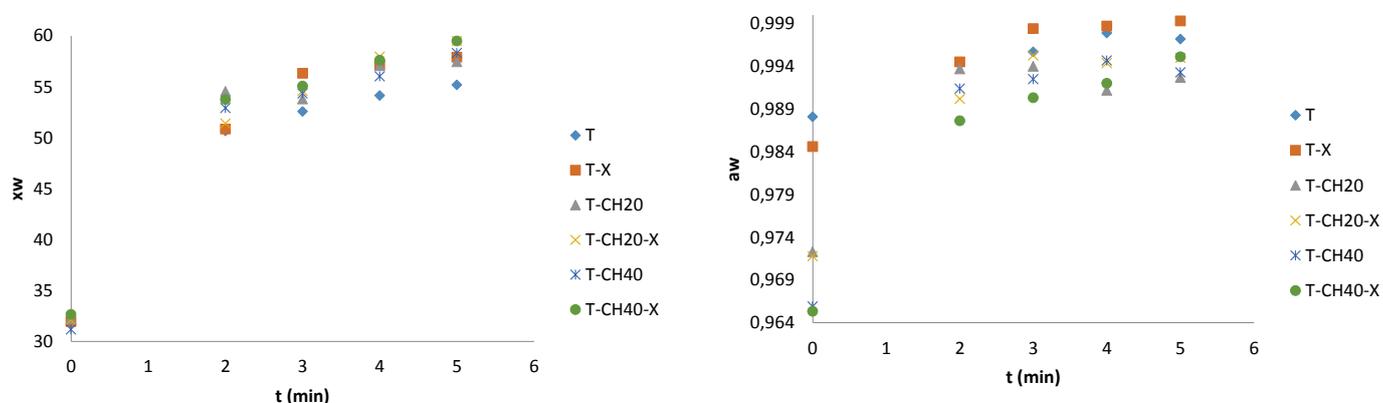


FIGURA 3. Humedad y actividad del agua alcanzadas por las muestras tras la cocción a diferentes tiempos

4. CONCLUSIONES

Todas las formulaciones estudiadas con diferente grado de incorporación de harina de chufa presentaron valores del módulo de almacenamiento G' muy superiores al módulo de pérdidas G'' en todo el rango de frecuencia estudiado, lo que manifiesta el carácter más elástico y menos viscoso de las masas estudiadas (mayor carácter sólido). Por otra parte, la sustitución parcial de sémola de trigo por harina de chufa supuso un descenso significativo en los valores de G' y G'' revelando la formación de una estructura menos cohesionada debido a la menor presencia de gluten. Además, se observó un aumento de las capacitancias de retraso elásticas a medida que aumentaba el porcentaje de sustitución por harina de chufa mostrando que cuanto mayor es el porcentaje de chufa, menor resistencia a la deformación presentan las masas (menos rígidas). La dureza de las masas descendió al aumentar el porcentaje de chufa evidenciando la menor estructuración de la pasta como consecuencia de una menor presencia de gluten y se observó la influencia de la goma xantana en la formulación ya que al incorporar el hidrocoloide la dureza era menos acusada. El análisis térmico por DSC mostró un único pico endotérmico en todas las muestras en un rango de temperaturas entre 60 y 78°C durante el calentamiento, lo que se corresponde con la gelatinización de la amilopectina. En cambio en las muestras con mayor porcentaje de harina de chufa (T-CH40 y T-CH40-X), se observaron dos transiciones de fase, asociadas bien a la gelatinización del almidón de chufa o a la aparición de complejos amilosa-lípido. A medida que aumentaba el tiempo de cocción aumentaba la temperatura de gelatinización y disminuía la magnitud del área del endotermo mostrándose un tiempo óptimo de cocción para la pasta control (T) de cuatro minutos mientras que, para el resto de las formulaciones ensayadas, este tiempo óptimo de observó a los dos minutos indicando una mayor facilidad de hidratación de los gránulos de almidón durante la cocción como resultado de una menor cohesividad de la estructura de la masa y por tanto una mayor accesibilidad de las moléculas de agua a las regiones amorfas del gránulo.

5. REFERENCIAS

- AACC (2005) Approved methods of the American Association of Cereal Chemists, 10th edn. AAC, St. Paul, Minn.
- Abo-El-Fetoh, S.M.; Al-Sayed, H.M.A.; Nabih, N.M.N. (2010). Physicochemical Properties of Starch Extracted from different sources and their application in pudding and white sauce. *World Journal of Dairy & Food Sciences* 5 (2): 173-182.
- Ade-Omowaye, B. I. O., Akinwande, B. A., Bolarinwa, I. F., & Adebisi, A. O. (2008). Evaluation of tigernut (*Cyperus esculentus*) wheat composite flour and bread. *Afr. J. Food Sci*, 2, 87-91.
- Ahn HJ, Kim JH, Ng PKW. (2005) Functional and thermal properties of wheat, barley, and soy flours and their blends treated with a microbial transglutaminase. *J Food Sci* 70:380–386.
- Albors, A.; Raigon, M.D.; Garcia-Martinez, M.D.; Martin-Esparza, M.E. (2016). Assessment of techno-functional and sensory attributes of tiger nut fresh egg tagliatelle. *LWT-Food science and Technology*, 74:183-190.

- Alu'datt MH, Rababah T, Ereifej K, Alli I, Alrababah MA, Almajwal A, Masadeh N, Alhamad MN. (2012) Effects of barley flour and barley protein isolate on chemical, functional, nutritional and biological properties of Pita bread. *Food Hydrocolloids*, 26:135–143.
- Biliaderis, C. G. (2009). Structural transitions and related physical properties of starch. *Starch: Chemistry and technology*, 3, 293-372.
- Borneo, R.; Aguirre, A. (2008). Chemical composition, cooking quality, and consumer acceptance of pasta made with dried amaranth leaves flour. *LWT-Food Science and Technology* 41, 1748-1751.
- Brennan, C.S.; Tudorica, C.M. (2008). Evaluation of potential mechanisms by which dietary fiber additions reduce the predicted glycaemic index of fresh pastas. *International Journal of Food Science and Technology* 43, 2151-2162.
- Brockmole C.L.; Zabik, M.E. (1976). Durum wheat bran and middlings in white layer cakes. *Journal of Food Science*, 41,357–360.
- Burguers, J.M. (1935). Mechanical considerations-model systems-phenomenological theories of relaxation and viscosity. In *First report on viscosity and plasticity*. New York: Nordemann, Publishing Company.
- Cano, A.; Fortunati, W.; Chafer, A.; Kenny, J.M.; Chiralt, A.; Gonzalez-Martinez, C. (2015). Properties and ageing behaviour of pea starch films as affected by blend with poly(vinyl alcohol). *Food Hydrocolloids*, 48:84-93.
- Chillo, S.; Civica, V.; Ianneti, M.; Suriano, N.; Mastromatteo, M.; Del Nobile, M. A. (2009). Properties of quinoa and oat spaghetti loaded with carboxymethylcellulose sodium salt and pregelatinized starch as structuring agents. In: *Carbohydrate Polymers*, 78, 932-937.
- Collar, C.; Angioloni. A. (2013). Nutritional and functional performance of high β -glucan barley flours in breadmaking: mixed breads versus wheat breads. *Eur Food Res Technol* DOI 10.1007/s00217-013-2128-1.
- Dendy, D.A.V.; Dobraszchzyk, B.J. (2001) *Cereals and cereals products*. Chemistry and technology. Ed. Kluwer Academic/Plenum Publishers. New York: 537.
- Gallegos-Infante, J.A.; Rocha-Guzman, N.E.; González-Laredo, R.F.; Ochoa-Martínez, L.A.; Corzo, N.; Bello-Pérez, L.A.; Medina-Torres, L.; Peralta-Alvarez, L.E. (2010). Quality of spaghetti pasta containing Mexican common bean flour (*Phaseolus vulgaris* L.). *Food Chemistry*, 119, 1544-1549.
- García, P.; Velasco, C. (2007). Evolución en el conocimiento de la fibra. *Nutrición hospitalaria*, 22 (Supl. 2): 20-25.
- Georgopoulos, T.; Larsson, H.; Eliasson, A.C. (2004). A comparison of the rheological properties of wheat flour dough and its gluten prepared by ultracentrifugation. *Food Hydrocolloids*, 18:143-151.
- Steffe, J.F. (1996). *Rheological methods in food process engineering*. Freeman press, East Lansing, MI.
- Sivaramakrishnan, H.P., Senge, B., Chattopadhyay, P., 2004. Rheological properties of rice dough for making rice bread. *J. Food Eng.* 62 (1), 37–45.
- 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.
- Granito, M.; Torres, A.; Guerra, M. (2003). Desarrollo y evaluación de una pasta a base de trigo, maíz, yuca y frijol. *Interiencia*, 28, 7.
- Heywood AA, Myers DJ, Bailey TB, Johnson LA. (2002) Functional properties of low-fat soy flour produced by an extrusion expelling system. *J Am Oil Chem Soc* 79:1249–1253.
- Howard, B.M.; Yen Con, H.; Kay, M. (2011). Analysis of Ingredient Functionality and Formulation Optimization of Pasta Supplemented with Peanut Flour. *Journal Food Science*. 76, 40-47.
- Kullaya, L.; Yao-Wen, H. (2007). Pasta products made from sweetpotato fortified with soy protein. *LWT - Food Science and Technology*, 40(2):200-206.
- Larrosa, V. J. (2014). Efectos de los hidrocoloides en las características fisicoquímicas y reológicas de pastas libres de gluten aptas para individuos celíacos (Doctoral dissertation, Facultad de Ciencias Exactas).
- Larrosa, V; Lorenzo, G; Zaritzky, N; Califano, A. (2013). Optimization of rheological properties of gluten-free pasta dough using mixture design. *Journal of Cereal Science* 57 (2013) 520-526.

- Lazaridou, A.; Duta, D.; Papageorgion, M.; Belc, N.; Biliaderis, C.G. (2007). Effect of hydrocolloids on dough rheology and bread quality parameters in gluten-free formulations. *Journal of Food Engineering*, 79(3): 1033-1047.
- Lin CS, Zayas JF. (1987) Functionality of defatted corn germ proteins in a model system: fat binding capacity and water retention. *J Food Sci* 52:1308–1311.
- Mariusz W.; Juszcza, L.; Witczak, T.; Ziobroc, R.; Korusc, J.; Ciešlik, E. (2012). Effect of inulin on rheological and thermal properties of gluten-free dough. *Carbohydrate polymers*, 90(1): 353-360.
- Mbofung CMF, Abuobakar YN, Njintang A, Abduo Boubak, Balaam F. (2006). Physicochemical and functional properties of six varieties of Taro (*Colocasia esculenta* L.schott) flour. *J. Food Technol.* 4(2): 135-142.
- Narayana K, Narasinga Rao MS. (1982) Functional properties of raw and heat processed winged bean (*Psophocarpus tetragonolobus*) flour. *J Food Sci* 47:1534–1538.
- 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.
- Ramirez, A.; Pacheco de Delahaye, E. (2009). Propiedades funcionales de harinas altas en fibra dietética obtenidas de piña, guayaba y guanábana. *Interciencia*, Vol. 34, Núm.4, abril-sin mes, 2009, pp.293-298.
- Rao, V. M., Delaney, R. A., & Skinner, G. E. (1986). Rheological properties of solid foods. *Engineering properties of foods*, 215-226.
- Sánchez-Zapata, E.; Fuentes-Zaragoza, E.; Fernández-López, J.; Sendra, E.; Vayas, E.; Navarro, C. (2009). Preparation of dietary fiber powder from tigernut (*Cyperus esculentus*) milk (“horchata”) by products and its physicochemical properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (17). 7719-7725.
- Sozer, N. (2009). Rheological properties of rice pasta dough supplemented with proteins and gums. *Food Hydrocolloids*, 23(3), 849-855.
- Tester, R.F., Debon, S.J. Annealing of starch: a review. En: *International journal of biological macromolecules*. Vol. 27 (2000); p. 1-12.
- Torres, A.; Frias, J.; Granito, M.; Vidal-Valverde, C. (2007). Germinated *Cajanus cajan* seeds as ingredients in pasta products: chemical, biological and sensory evaluation. *Food Chemistry* 101, 202-211.
- Van Bockstaele, F., De Leyn, I., Eeckhout, M., & Dewettinck, K. (2011). Non-linear creep-recovery measurements as a tool for evaluating the viscoelastic properties of wheat flour dough. *Journal of Food Engineering*, 107(1), 50-59.