



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA



INSTITUTO DE INGENIERÍA DE
ALIMENTOS PARA EL DESARROLLO

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA FUNCIONALIDAD DE DIVERSOS DERIVADOS DE CELULOSAS COMO AGENTES ESTRUCTURALES EN ALIMENTOS LIBRES DE GLUTEN

Ciencia e Ingeniería de alimentos

MASTER EN.....

Nombre alumno: Ángela López Pinar

Director/a: Cristina Molina Rosell

Tutor (si es el caso): María Dolores Ortola Ortola

Centro: E.T.S de Ingeniería Agronómica y del Medio Natural

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA FUNCIONALIDAD DE DIVERSOS DERIVADOS DE CELULOSAS COMO AGENTES ESTRUCTURALES EN ALIMENTOS LIBRES DE GLUTEN

Autora: Ángela López Pinar

Directora: Cristina Molina Rosell¹

Tutora U.P.V.: María Dolores Ortola Ortola

RESUMEN

Los hidrocoloides son biopolímeros de amplia aplicación en tecnología de alimentos debido a sus propiedades funcionales, principalmente por su capacidad para controlar la migración de agua. Por ello, se han utilizado con mucha frecuencia en mezclas con distintos almidones para modificar la funcionalidad tecnológica de los mismos, concretamente los procesos de hinchamiento, gelatinización y gelificación. La hidroxipropilometilcelulosa (HPMC) es un derivado químico de la celulosa que se ha utilizado por sus propiedades estructurantes en la formulación de alimentos libres de gluten y en combinaciones con almidones para modificar las propiedades de los geles. El objetivo de este estudio fue realizar un análisis comparativo de la funcionalidad de distintas hidroxipropilmetilcelulosas comerciales sobre los biopolímeros mayoritarios presentes en los productos derivados de cereales, gluten y almidón.

RESUM

Els hidrocol·loids són biopolimers d'àmplia aplicació en tecnologia d'aliments degut a les seues propietats funcionals, principalment per la seua capacitat per a controlar la migració d'aigua. Per això, s'han utilitzat amb molta freqüència en barretjes amb distints midons per a modificar la seua funcionalitat tecnològica, concretament els processos d'unflament, gelatinització i gelificació. L'hidroxipropilmetilcel·lulosa (HPMC) és un derivat químic de la cel·lulosa que s'ha utilitzat per les seues propietats estructurants en la formulació d'aliments lliures de gluten i en combinació amb midons per a modificar les propietats dels gels. L'objectiu d'aquest estudi va ser realitzar una anàlisi comparativa de la funcionalitat de diferents hidroxipropilmetilcel·luloses comercials en els biopolimers majoritaris presents als productes derivats de cereals, gluten i midó.

¹Instituto de Agroquímica y Tecnología de los alimentos, CSIC, Avenida Agustín Escardino, 7 Paterna 46980, Valencia (España)

ABSTRACT

Hydrocolloids are biopolymers widely used in food technology due to their functional properties, namely their ability to control water migration. They have been extensively used to modify the functionality of starch gels, particularly, to modify the swelling, gelatinization, and gelling. The hydropropylmethylcellulose (HPMC) is a cellulose derivative that has been used for its structuring properties in the formulation of gluten free products and in combination with starches. The objective of this study was to make a comparative analysis of the functionality of different commercial hydropropylmethylcelluloses on major cereal polymers, gluten and starch.

PALABRAS CLAVE:

Hidrocoloides, almidón, propiedades formación pasta, propiedades de hidratación.

1. INTRODUCCIÓN

Los hidrocoloides están inscritos dentro de la categoría de agentes de textura. Son polímeros hidrófilos de naturaleza coloidal, de origen vegetal, animal, microbiano o sintético. Dada esta propiedad hidrófila, son capaces de actuar sobre la estructura y consistencia y, por tanto, sobre las propiedades funcionales de los alimentos a los que se adicionan. Entre las propiedades específicas de los hidrocoloides, se encuentran: la mejora de la textura, la capacidad de retardar y controlar la formación de cristales de hielo y cristales de azúcar, la estabilización de emulsiones y espumas, el aumento de la viscosidad y la capacidad de retención de agua. Así, son ampliamente utilizados en una gran variedad de grupos de alimentos como: bebidas, lácteos, productos cárnicos, salsas y aderezos, etcétera...La eficacia de los hidrocoloides como agentes de textura, es distinta según el tipo de hidrocoloide y su concentración (Bárcenas et al., 2009) y también del alimento al que se pretende incorporar, por lo que es necesario estudiar su aplicación en cada caso.

En el caso concreto de la industria de panificación, se ha estudiado el uso de los hidrocoloides con distintos objetivos, siendo los efectos obtenidos distintos al variar el hidrocoloide incorporado. Principalmente, se ha estudiado la incorporación de derivados químicos de la celulosa como la carboximetilcelulosa (CMC) y la hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), concluyéndose que producen una mejora de la calidad tanto del pan blanco como del integral (Armero y Collar, 1998). El alginato de sodio, k-carragenato, goma xantana y HPMC también se han propuesto como aditivos en panificación, observándose que aumentan el contenido en humedad del pan y su volumen específico (Rosell et al. 2001). Este efecto se ha atribuido a que la red que forman los hidrocoloides previene la liberación de gas durante la fermentación, permitiendo así un mejor desarrollo del pan.

La incorporación de hidrocoloides a la masa panaria provoca la modificación de las propiedades viscoelásticas y de formación de pasta del almidón (Rosell et al. 2011). En general, al interaccionar los hidrocoloides con el almidón durante el calentamiento, disminuyen la temperatura de formación de pasta sin afectar a la temperatura de gelatinización (Liu y Eskin, 1998).

Otra aplicación propuesta ha sido el uso de HPMC como agente antienviejimiento para disminuir la velocidad de alteración del pan por una inhibición de la retrogradación de la amilopectina y una reducción de la dureza de la miga (Barcenás y Rosell, 2006). Este efecto se ha atribuido a una posible interacción del HPMC con los polisacáridos, proteínas y otros constituyentes, lo cual puede inhibir la formación de complejos entre ellos (Barcenás y Rosell, 2006).

Cabe destacar la importancia del uso de hidrocoloides en la mejora de la calidad del pan sin gluten (Lazaridou et al. 2007). En la actualidad, hay una creciente demanda de productos sin gluten, dado que se ha producido un importante incremento en el número de pacientes diagnosticados con la enfermedad celiaca, u otras reacciones alérgicas o intolerancias ligadas al consumo de gluten en los últimos años. En el caso de los cereales sin gluten, sus proteínas no son capaces de formar una red viscoelástica capaz de retener el CO₂ producido durante la fermentación, por lo que se hace necesario el uso de aditivos que reproduzcan estas propiedades viscoelásticas. En concreto, la incorporación de hidrocoloides en la masa panaria produce una mejora del volumen del pan, dureza, porosidad y elasticidad de la miga y de su aceptación sensorial (Marco y Rosell, 2008)

Otra aplicación de hidrocoloides en panificación es su incorporación en panes parcialmente cocidos mejorando también la calidad de los mismos después de ser almacenados en congelación o a temperaturas de refrigeración. En este caso, los hidrocoloides mejoran el volumen del pan, proporcionan una textura más suave y retrasan el envejecimiento del pan debido a la inhibición parcial de la retrogradación de la amilopectina. Por otra parte, disminuyen los daños físicos que los cristales de hielo provocan sobre la microestructura de la miga en panes parcialmente cocidos congelados. Probablemente, el hidrocoloide más adecuado para estos propósitos es el HPMC (Barcenás et al. 2004).

Los efectos de estos agentes de textura sobre las propiedades de la masa y la calidad del pan final suelen ser dependientes de múltiples factores como son: el origen del hidrocoloide, su estructura química, la concentración a la que se incorpora, su tamaño de partícula, la técnica de aplicación y las propiedades de la harina (Bermiller, 2008; Gray y Bermiller, 2003; Stampfli y Nersten, 1995; Taylor et al., 2006).

Los trabajos realizados con almidones e hidrocoloides han indicado que las mezclas almidón-proteína se distribuían en dos fases, una fase dispersa de esferas ricas en amilosa y amilopectina en una fase continua rica en hidrocoloides (Alloncle y Doublier, 1991; Techawipharat et al., 2008). En ausencia de hidrocoloides, el almidón forma una cadena micelar mediante una asociación de segmentos de moléculas de amilosa o amilopectina,

controlando esta asociación el hinchamiento durante la cocción. En presencia de hidrocoloides, el almidón interacciona con estos polímeros durante el proceso de gelatinización, formándose una estructura diferente que da como resultado unas propiedades reológicas y viscométricas alteradas, dependiendo del hidrocoloide y de su concentración (Shi y BeMiller, 2002).

Además, al ser el HPMC una fibra soluble y dadas las propiedades fisicoquímicas de ésta, puede ejercer además de mejoras tecnológicas en alimentos, efectos beneficiosos sobre el organismo, siendo los más importantes la reducción de la tasa de colesterol sanguíneo y la disminución en la velocidad de absorción de la glucosa, atribuyéndose éstos a su viscosidad (Dikeman y Fahey, 2006).

El objetivo de este estudio fue realizar un análisis comparativo de la funcionalidad de distintas hidroxipropilmetilcelulosas comerciales, sobre los biopolímeros mayoritarios presentes en los productos derivados de cereales, gluten y almidón.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los derivados de celulosa químicamente modificados incluyeron: HPMC K4M (Dow Chemical, Estados Unidos) de ahora en adelante se nombrará como HPMC 1, HPMC Ultracel WF Coarse Powder (Watson Inc, Estados Unidos) que se nombrará como HPMC 2, AnyCoat C (Samsung Fine Chemicals, Korea) que se nombrará como HPMC 3, y HPMC Metolose food grade (Shin Etsu Chemical, Japón) que se nombrará como HPMC 4. El almidón de trigo y el gluten vital utilizados fueron suministrados por Huici-Leidan (Navarra).

TABLA 1. Viscosidad de los HPMC.

HPMC	Viscosidad (2% a 20°C) (cP)
1	4000
2	2000 ±300
3	ND*
4	4020

*No disponible

2.1. Propiedades de formación de pasta de los HPMC y de las suspensiones almidón-HPMC.

En el estudio de las propiedades viscométricas de los HPMC, se mezcló 1g de hidrocoloide con 25 ml de agua destilada en una canastilla de aluminio. Dada la dificultad en disolver homogéneamente el hidrocoloide en agua, esta mezcla se dejó hidratando 48 horas antes de la determinación.

Para la determinación de las propiedades de formación de pasta de la suspensión almidón-HPMC se utilizaron mezclas de 2,5 g de almidón y 1 o 2% (base almidón) de HPMC. La mezcla de sólidos se suspendió en 25ml de agua destilada.

En ambos casos, las propiedades de formación de pasta se obtuvieron con un analizador rápido de viscosidad (RVA) (Newport Scientific, model 4-SA, Warriewood, Australia), siguiendo el Método Estándar Aprobado AACC número 61-02 (AACC, 1995).

Las variaciones de viscosidad con la temperatura de las distintas suspensiones se registraron durante un ciclo de calentamiento-enfriamiento que consistió en lo siguiente: se calentó hasta 50°C con una agitación a 160 rpm durante 10 segundos para homogeneizarla, la suspensión se mantuvo a 50°C durante 60 segundos, y después se calentó hasta 95°C en 282 segundos y se mantuvo a 95°C durante 150 segundos. Finalmente, se enfrió hasta los 50°C en 228 segundos y se mantuvo a esta temperatura durante 120 segundos. Los parámetros determinados fueron: viscosidad máxima, viscosidad mínima a 95°C (holding strength), caída por ruptura, viscosidad final y setback total (diferencia entre la viscosidad final y la viscosidad mínima a 95°C).

En el mismo RVA se determinó la viscosidad de las soluciones de hidrocoloide a 30 y a 50°C.

Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

2.2. Propiedades de hidratación:

Las propiedades de hidratación estudiadas incluyeron: capacidad de hinchamiento del almidón, capacidad de retención de agua del almidón y capacidad de retención de agua del gluten.

Para la determinación de la capacidad de hinchamiento y de retención de agua del almidón, se mezcló en una probeta un gramo de almidón con unas proporciones de hidrocoloide del 1 y del 2% (en base almidón) y se añadieron 10 ml de agua destilada. Esta mezcla se dejó hidratando durante dos días.

La capacidad de hinchamiento del almidón se define como el volumen ocupado por un peso conocido de almidón. Los resultados se expresaron como volumen (ml) ocupado por un gramo de sólido. La capacidad de retención de agua del almidón es la cantidad de agua que queda retenida por la muestra sin ser sometida a ningún tipo de estrés. Los resultados se expresaron como gramos de agua retenidos por gramo de sólido.

La capacidad de retención de agua del gluten es la cantidad de agua retenida por el gluten después de ser sometido a una centrifugación, se analizó conforme se describe en el método AACC 61-02 (AACC, 1999). Para analizar el efecto del hidrocoloide se mezcló un gramo de gluten con unas proporciones de hidrocoloide del 1 y del 2% (en base gluten), con 5 ml de agua destilada. Se sometió la preparación a una centrifugación a 2000 rpm durante 10 minutos, después de la cual se pesó el sedimento que quedó tras retirar el exceso de agua. Los resultados se expresaron como gramos de

agua retenidos por gramo de sólido.

Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

2.3. Índice de gluten:

Para el estudio de la influencia de los hidrocoloides sobre la calidad del gluten, relacionada con su funcionalidad, se determinó el índice de gluten. Se utilizaron muestras hidratadas de gluten, las cuales se obtuvieron mezclando 3 gramos de gluten con 4 ml de agua destilada. Cuando se analizó el efecto del hidrocoloides se añadieron 1 o 2% (en base gluten) del hidrocoloide correspondiente. Estas muestras se dividieron en porciones de 1 gramo.

Para este ensayo se utilizó un lavador de gluten (Glutomatic, Perten, Estocolmo, Suecia) donde se llevó a cabo un lavado y un amasado de la muestra. Después de esto, se centrifugó a 6000 rpm durante un minuto.

Se calculó el índice de gluten según el método ICC estándar aprobado (método ICC 155, 1994). Se pesó la cantidad de muestra que pasa por el tamiz tras ser sometida a centrifugación y la cantidad de muestra centrifugada. Los resultados se expresaron como una relación entre el peso de muestra que no pasa por el tamiz y el peso total centrifugado (en porcentaje).

Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

2.4. Análisis estadístico:

Se utilizó una comparación de múltiples muestras para el análisis estadístico de los resultados (Statgraphics V7.1. Bitstream, Cambridge, MN). Para la determinación de diferencias significativas con un nivel de confianza del 95%, se recurrió al test de Fisher de diferencias significativas mínimas (LSD).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Propiedades de formación de pasta de los HPMC:

El HPMC que presentó una mayor viscosidad fue el HPMC 3, muy superior a todos los demás en el calentamiento. Los HPMC 1 y HPMC 4 fueron bastante similares entre sí durante la fase de calentamiento. No obstante, en el enfriamiento el HPMC 1 y HPMC 4 mostraron grandes diferencias, presentando el HPMC 4 una viscosidad final cercana a la del HPMC 3 mientras que la del HPMC 1 fue mucho menor.

El HPMC 2 fue el que presentó un comportamiento más diferente, manteniendo una viscosidad más constante a lo largo del ciclo calentamiento-enfriamiento, y siendo este valor de viscosidad siempre el menor de los cuatro HPMC estudiados.

Cabe destacar que este HPMC fue el único con una presentación en escamas, siendo los demás en polvo, por lo que probablemente este proceso al que se ha sometido al HPMC 2 ha debido afectar su funcionalidad.

Comparando con los resultados obtenidos en otros hidrocoloides, la viscosidad de los hidrocoloides fue muy diversa, dependiendo de su estructura química y su origen. Así, la goma guar y la goma xantana originaron geles muy poco viscosos que no aumentaron apenas la viscosidad durante el enfriamiento, mientras que el HPMC sí aumentó su viscosidad durante el enfriamiento (Rosell et al. 2011).

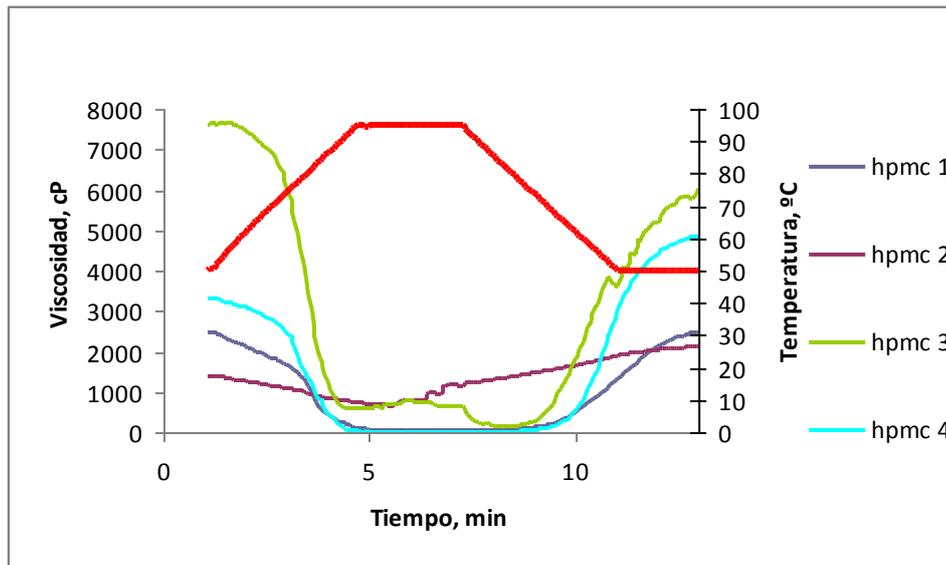


FIGURA 1: Curvas de viscosidad de los HPMC durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento

En cuanto al análisis de viscosidad a 30 y a 50°C, el HPMC con menor viscosidad a 30 y a 50 °C fue el HPMC 2, siendo también el que menor dispersión entre réplicas presentó. Por otra parte, el de mayor viscosidad a ambas temperaturas fue el HPMC 3. Los HPMC 1 y HPMC 4 tuvieron un comportamiento intermedio y semejante entre ellos (a pesar de que los dos tuvieron una importante desviación estándar). Estos resultados coinciden con los datos suministrados por los fabricantes.

TABLA 2. Viscosidad de los distintos HPMC a 30 y a 50 °C.

	Viscosidad a 30 ° (cP)		Viscosidad a 50°C (cP)	
HPMC 1	954	± 117	1771	± 1562
HPMC 2	474	± 28	1129	± 85
HPMC 3	1260	± 169	6707	± 2060
HPMC 4	976	± 153	2569	± 996

Media ± desviación estándar. N=3 réplicas.

3.2. Propiedades de hidratación:

En general, se observó que la adición de los cuatro HPMC incrementó los valores de las propiedades de hidratación del almidón y del gluten. Además, en todos los casos estos valores fueron mayores cuando se aumentó el porcentaje de HPMC añadido del 1 al 2%.

Respecto a la capacidad de retención de agua del almidón, el único HPMC que afectó significativamente esta propiedad del almidón cuando el porcentaje de adición fue del 1%, fue el HPMC 3. Todos los HPMC afectaron significativamente cuando el porcentaje en la mezcla fue del 2% en base almidón. No hubo diferencias significativas entre el mismo HPMC cuando se aumentó el porcentaje del 1 al 2%.

El único HPMC que disminuyó significativamente la capacidad de hinchamiento del almidón con respecto a la muestra control cuando se adicionó al 1%, fue el HPMC 4. En los demás casos, no hubo diferencias significativas entre la muestra control y la muestra con el HPMC en un porcentaje del 1%, disminuyendo la capacidad de hinchamiento el HPMC 1 y aumentándola el HPMC 2 y HPMC 3. Cuando el HPMC se mezcló al 2%, aumentaron significativamente la capacidad de hinchamiento los HPMC 2 y HPMC 3. Se encontraron diferencias significativas entre el mismo HPMC cuando se aumentó el porcentaje del 1 al 2% en los HPMC 2, HPMC 3 y HPMC 4.

Cuando la cantidad incorporada de HPMC fue del 1% (en base gluten), aumentaron significativamente la capacidad de retención de agua del gluten con respecto a la muestra control todos los HPMC menos el HPMC 1. Este aumento fue significativo en los cuatro HPMC cuando el porcentaje en la mezcla fue del 2%. Se encontraron diferencias significativas entre el mismo HPMC cuando se aumentó el porcentaje del 1 al 2% en los cuatro HPMC.

No obstante, Bárcenas et al. 2009, encontraron que la adición de HPMC produjo un descenso significativo en la capacidad de hinchamiento del gluten, en la capacidad de retención de agua (sin someter la muestra a una centrifugación) y en la capacidad de ligar agua del gluten (después de ser sometido a una centrifugación). Aunque en este estudio los porcentajes de HPMC adicionados (0,002; 0,007 y 0,013 g de HPMC/g de gluten) fueron menores que en el presente trabajo. Se comparó con el efecto que producía la adición de otros hidrocoloides en las propiedades de hidratación del gluten: mientras que la goma arábica no produjo una modificación significativa de los valores, la adición de pectina también produjo un descenso significativo en la capacidad de hinchamiento y en la capacidad de retención de agua del gluten, y por otro lado, un aumento significativo de la capacidad de ligar agua del gluten.

En estudios de las propiedades de hidratación con fibras dietéticas se obtuvo que generalmente, la capacidad de retención de agua se relaciona con el tamaño de partícula, asociándose un menor tamaño con una menor capacidad de retención de agua (Sangmark y Noomhorm, 2003; Zhang y Moore, 1997). No obstante, también se ha descrito que un menor tamaño de partícula conlleva una mayor proporción de superficie expuesta, y por tanto,

un mayor contacto de grupos polares con el agua que rodea la molécula (Chau et al., 2006; Rosell et al., 2006). Sin embargo, las propiedades de hidratación varían también con la estructura química de las fibras (Robertson y Eastwood, 1981).

TABLA 3. Propiedades de hidratación de almidón y gluten en presencia de HPMC.

MUESTRA	HPMC (% b.s)*	ALMIDÓN				GLUTEN				
		Capacidad de retención de agua (g agua/g muestra)	DS		Hinchamiento (ml/g)	DS		Capacidad de retención de agua (g agua/g muestra)	DS	
CONTROL	0	0,840	± 0,014	a	1,841	± 0,057	b	1,502	± 0,018	a
HPMC 1	1	1,105	± 0,049	abc	1,782	± 0,140	ab	1,521	± 0,070	ab
	2	1,250	± 0,127	bc	1,891	± 0,013	bc	1,771	± 0,012	d
HPMC 2	1	1,115	± 0,092	abc	1,850	± 0,071	b	1,590	± 0,014	bc
	2	1,360	± 0,085	c	2,000	± 0,000	c	1,752	± 0,056	d
HPMC 3	1	1,150	± 0,028	bc	1,850	± 0,071	b	1,871	± 0,041	e
	2	1,290	± 0,396	c	2,024	± 0,061	c	2,153	± 0,021	f
HPMC 4	1	0,995	± 0,092	ab	1,700	± 0,000	a	1,610	± 0,000	c
	2	1,260	± 0,057	bc	1,891	± 0,013	bc	1,736	± 0,065	d

*: Porcentaje de HPMC adicionado con respecto al peso de de almidón o gluten.

Valores medios. N=3 réplicas.

DS: Desviación estándar

Los valores seguidos de la misma letra no fueron significativamente diferentes ($p < 0,05$) entre ellos.

3.3. Propiedades viscométricas:

El HPMC que afectó en mayor medida las propiedades viscométricas del almidón de trigo fue el HPMC 2 tanto al 1 como al 2%, el cual incrementó significativamente la viscosidad en caliente del almidón. Estos resultados son muy diferentes a los obtenidos cuando se analizaron las propiedades viscométricas de los HPMC por separado, ya que los valores de viscosidad del HPMC 2 fueron los menores, tanto en el ciclo calentamiento-enfriamiento como en la viscosidad a 30 y a 50°C. Por tanto, el HPMC 2 incrementa notablemente la viscosidad cuando interacciona con el almidón.

El comportamiento de las demás muestras fue muy similar, salvo el HPMC 3 que aumentó considerablemente la viscosidad en frío llegando a ser los valores de viscosidad final próximos a los del HPMC 2.

Cuando se incorporaron los HPMC a una concentración del 1%, se disminuyó la viscosidad máxima con respecto a la muestra control en el caso del HPMC 1 y se aumentó en el del HPMC 2. La adición de los HPMC 3 y HPMC 4 a esta misma concentración no varió apenas este parámetro. Cuando se aumentó la concentración a un 2% se mantuvo la viscosidad máxima prácticamente constante en el HPMC 1, mientras que se aumentó

en los HPMC 2, HPMC 3 y HPMC 4. El mayor incremento de viscosidad máxima fue producido por el HPMC 2.

A la temperatura de formación de pasta se produce un incremento brusco de la viscosidad de la pasta, lo que caracteriza el inicio del proceso de formación de pasta. Este incremento en la viscosidad total del sistema es el resultado de dos procesos: la viscosidad del hidrocoloide que se incrementa más conforme se concentra ya que disminuye el volumen disponible de agua y la viscosidad debida a la gelatinización del almidón. Esta última se produce por una ruptura de la integridad del gránulo de almidón que tiene como consecuencia el hinchamiento del mismo y la liberación de amilosa.

En el caso del HPMC la formación del gel tiene lugar en dos etapas. La primera etapa consiste en la formación de un pregel, mediante una desorganización de la estructura y deshidratación, o una separación de fases y una agregación simultánea de las secciones más hidrofóbicas a una temperatura cercana a los 30°C (Hussain et al. 2002; Kato et al 1978; Pérez et al., 2006). Se produce una gelificación posterior por interacciones hidrofóbicas que produce un gel estable a una temperatura sobre los 75°C. Esta transición de pregel a gel en los derivados de la metilcelulosa ocurre sobre los 50°C (Haque et al., 1994; Kobayashi, et al. 1999), y después se produce una disminución de la viscosidad que continua hasta el final del periodo durante el que se mantiene la temperatura a 95°C. A lo largo del posterior enfriamiento hasta los 50°C se produce una recuperación de la viscosidad, lo que indica que el gel formado es termorreversible.

La adición de hidrocoloides tienen como consecuencia que el hinchamiento de los gránulos de almidón tenga lugar a una menor temperatura, probablemente debido a una interrupción de la integridad del gránulo (Liu et al. 2003) o por interacción con la amilosa liberada (She y BeMiller, 2002)

En cuanto a la viscosidad mínima a 95°C, que se relaciona con la capacidad de los almidones para soportar las altas temperaturas, cuando el porcentaje de adición de HPMC fue del 1%, se mantuvo constante para los HPMC 1 y HPMC 4, mientras que se aumentó para el HPMC 2 y el HPMC 3. Cuando se incrementó el porcentaje de hidrocoloide a un 2%, se aumentó este parámetro en los cuatro HPMC. No obstante, el mayor incremento lo produjo el HPMC 2.

Con respecto a la caída por ruptura, la incorporación de todos los HPMC excepto el HPMC 2, disminuyó los valores del parámetro tanto al 1 como al 2%, en el caso del HPMC 2 los aumentó a ambas concentraciones.

Otro parámetro estudiado fue el efecto de los HPMC sobre la viscosidad final. Se incrementaron los valores con respecto a la muestra control a partir de un porcentaje de adición del 1% en los cuatro HPMC estudiados. El incremento de la concentración del HPMC hasta un 2% también produjo un aumento de la viscosidad final en los cuatro HPMC. Los dos HPMC que dieron los mayores valores fueron el HPMC 2 y el HPMC 3.

Por último, en cuanto al setback total, la adición de HPMC produjo un aumento tanto el 1 como al 2%. Este incremento fue muy importante en el caso del HPMC 3.

Se ha estudiado también como afectan otros hidrocoloides en las propiedades viscométricas del almidón durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento. La goma guar y la goma xantana produjeron una modificación más importante, provocando un aumento de la viscosidad durante el calentamiento y enfriamiento mientras que el HPMC sólo incrementó la viscosidad de la pasta en la etapa de enfriamiento (Rosell et al. 2011). Por otro lado, la adición de goma arábica produjo un descenso importante de los valores del perfil viscosimétrico del almidón, mientras que la adición de pectina a un nivel de 0,013 g pectina/g almidón incrementó la viscosidad máxima, la caída por ruptura, la viscosidad final, la viscosidad al final del periodo a 95°C y la viscosidad a 50°C (Bárceñas et al. 2009).

Se ha descrito un aumento en la viscosidad máxima, final y en la caída por ruptura provocado por la adición de goma guar y goma de garrofín. Dada la capacidad de retención de agua de los hidrocoloides, éstos inmovilizan agua provocando un aumento en la concentración efectiva de almidón (Yoshimura et al. 1996).

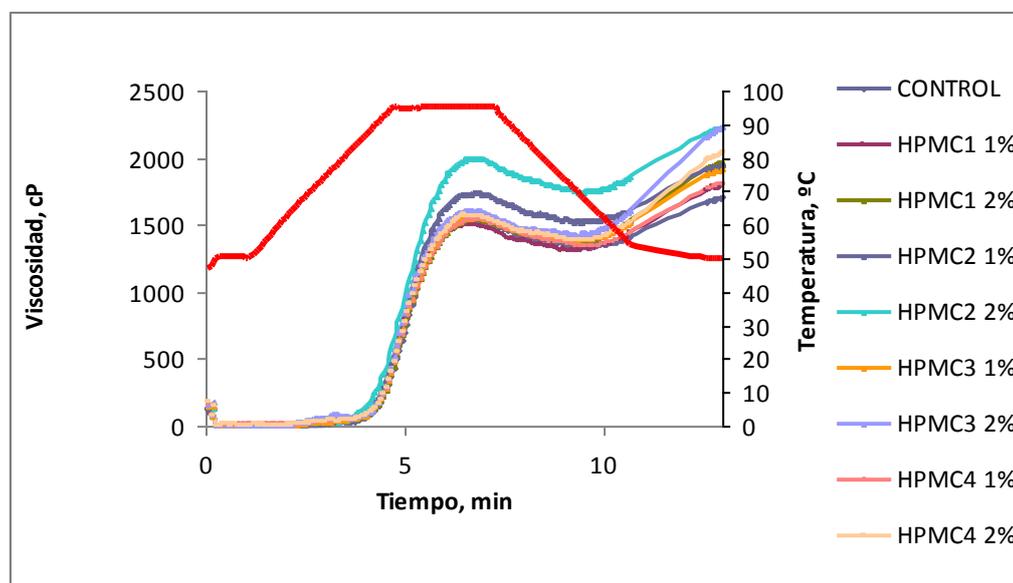


FIGURA 2. Propiedades viscométricas del almidón en presencia del HPMC. Los números de la leyenda se corresponden con la concentración de HPMC en la mezcla HPMC-almidón.

TABLA 4. Análisis viscométrico del almidón en presencia de HPMC

MUESTRA	HPMC (% b.s.)*	Viscosidad máxima (cP)	Viscosidad mínima a 95°C (cP)	Caída por ruptura (cP)
CONTROL	0	1541 ± 9	1331 ± 29	210 ± 24
HPMC1	1	1505 ± 20	1298 ± 1	208 ± 21
	2	1552 ± 35	1372 ± 28	181 ± 8
HPMC 2	1	1749 ± 33	1512 ± 28	237 ± 6
	2	2002 ± 60	1735 ± 29	267 ± 31
HPMC 3	1	1575 ± 14	1383 ± 13	192 ± 1
	2	1609 ± 2	1415 ± 8	194 ± 11
HPMC 4	1	1539 ± 36	1332 ± 25	207 ± 11
	2	1576 ± 28	1378 ± 73	199 ± 45

MUESTRA	HPMC (% b.s.)*	Viscosidad final (cP)	Setback total (cP)
CONTROL	0	1712 ± 4	380 ± 25
HPMC1	1	1794 ± 50	496 ± 51
	2	1967 ± 66	595 ± 38
HPMC 2	1	1949 ± 47	438 ± 19
	2	2229 ± 34	495 ± 5
HPMC 3	1	1917 ± 25	534 ± 38
	2	2238 ± 91	823 ± 82
HPMC 4	1	1805 ± 6	473 ± 18
	2	2034 ± 402	656 ± 330

Media ± desviación estándar. N=3 réplicas.

*Porcentaje de HPMC adicionado con respecto al peso de de almidón.

3.4. Índice de gluten:

Para determinar la incidencia de los distintos HPMC sobre la funcionalidad del gluten se determinó el índice de gluten relacionado con la calidad del gluten. Cuando se añadieron los HPMC al 1%, se disminuyó significativamente el índice de gluten en el caso del HPMC 2 y se disminuyó también, aunque sin diferencias significativas en el HPMC 1 y 4.

El único HPMC que aumentó significativamente el índice de gluten fue el HPMC 3 cuando se incorporó al 2%, comparado con la muestra control (en ausencia de hidrocólido). Respecto al efecto del nivel de hidrocólido adicionado, el índice de gluten aumentó significativamente cuando se incrementó el porcentaje de adición, excepto en el caso del HPMC 3. En general, se observó que la incorporación de HPMC incrementó la fuerza del gluten a partir de una concentración umbral. Probablemente, cuando se adiciona al 1% interfiere en la formación de los enlaces disulfuro entre las cadenas de gluten haciendo que la fuerza de la red de gluten se vea debilitada con respecto a la muestra control. Mientras que cuando se

incrementa la concentración de HPMC al 2% aumenta el índice de gluten, ya que a esta concentración el propio hidrocoloide forma un gel lo que provoca que pase menos gluten por el tamiz.

No obstante, Bárcenas et al. 2009, encontraron que la adición de HPMC no produjo modificaciones significativas en el índice de gluten, por otra parte, las cantidades de hidrocoloide que se adicionaron en este estudio fueron distintas: 0,002; 0,007; 0,013 g hidrocoloide/ g de gluten. Por otra parte, en el mismo estudio se obtuvo que la adición de otros hidrocoloides como goma arábica y pectina disminuyó significativamente estos valores, siendo mayor la disminución cuando se aumentó la cantidad de hidrocoloide.

Rosell y Foegeding (2007) analizaron como afecta la adición de HPMC al comportamiento viscoelástico del gluten, se concluyó que la incorporación de este hidrocoloide también modificó las propiedades viscoelásticas del gluten, debilitando la estructura del gluten, mientras que tras la desnaturalización térmica, el HPMC aportó más fuerza a la red de gluten.

TABLA 4: Índice de gluten en presencia de HPMC

MUESTRA	HPMC (% <i>, b.s</i>)*	Índice de gluten	DS	
CONTROL	0	98,089	± 0,125	bc
HPMC 1	1	97,521	± 0,298	ab
	2	98,407	± 0,084	c
HPMC 2	1	97,251	± 0,266	a
	2	98,411	± 0,193	c
HPMC 3	1	98,722	± 0,275	cd
	2	99,188	± 0,368	d
HPMC 4	1	97,651	± 0,329	ab
	2	98,667	± 0,715	cd

*Porcentaje de HPMC adicionado con respecto al peso de gluten.

DS: Desviación estándar

Los valores seguidos de la misma letra no fueron significativamente diferentes ($p < 0,05$) entre ellos.

4. CONCLUSIONES

Los resultados del análisis viscométrico de los HPMCs comerciales revelaron un comportamiento diverso a pesar de su misma estructura química. Asimismo, el comportamiento viscométricas de los HPMCs fue distinto cuando se analizaron individualmente y cuando se mezclaron con almidón de trigo. Mientras que por separado el HPMC que menor viscosidad presentó durante el ciclo calentamiento-enfriamiento fue el HPMC 2, cuando

se mezclaron los hidrocoloides con almidón este HPMC 2 fue el que afectó en mayor medida las propiedades viscométricas del almidón, incrementando significativamente la viscosidad en caliente del mismo.

En cuanto a las propiedades de hidratación, la adición de los cuatro HPMC incrementó los valores con respecto a las muestras control de almidón o gluten, derivado de la capacidad de ligar agua de estos hidrocoloides.

La adición de HPMC aumentó el índice de gluten en los cuatro casos a partir de una concentración umbral en la cual la gelificación del hidrocoloide proporciona fuerza a la red proteica.

Los resultados indican que es necesario un estudio específico de las propiedades funcionales de cada HPMC comercial previo a su aplicación como ingredientes en procesos de panificación.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de investigación ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto AGL 2008-00092 ALI) y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

6. REFERENCIAS

- AACC, 1995. American Association of Cereal Chemist, métodos aprobados de la AACC (9ª ed.). St. Paul, MN: The Association.
- AACC, 1999. Método 56-30 Métodos Aprobados de la American Association of Cereal Chemist. The Association, St. Paul, MN.
- Alloncle, M., Doublier, J.L., 1991. Viscoelastic properties of maize starch/hydrocolloid pastes and gels. *Food Hydrocolloids* 5, 455-467.
- Armero, E., Collar, C., 1998. Crumb and kinetics of wheat breads with antistaling additives. *Journal of Cereal Science* 28, 165-174.
- Bárcenas, M.E., Benedito, C., Rosell, C.M., 2004. Use of hydrocolloids as bread improvers in interrupted baking process with frozen storage. *Food Hydrocolloids* 18, 769-774.
- Bárcenas, M.E., De la O-Keller, J., Rosell, C.M., 2009. Influence of different hydrocolloids on major wheat dough components (gluten and Starch). *Journal of Food Engineering* 94, 241-247.
- Bárcenas, M.E., Rosell, C.M., 2006. Different approaches for improving the quality and extending the shelf life of the partially baked bread: low temperatures and HPMC addition. *Journal of Food Engineering* 72, 92-99.
- Bermiller, J.N., 2008. Hydrocolloids. In E.K. Arendt & Fabio (Eds.), *Gluten-free cereal products and beverages* (2ª ed., pp. 203-214). London: Academic Press.
- Chau, C. F., Wen. Y. L., Wang, Y.T. (2006). Improvement of the functionality of a potential fruit insoluble fibre by micron technology. *International Journal of Food Science and Technology*, 41, 1054-1060.
- Dikeman, C.L., Fahey, G.C., 2006. Viscosity as related to dietary fibre: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46, 649-663.
- Gray, J., Bermiller, J.N., 2003. Bread staling: Molecular basis and control. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2, 1-21.
- Haque, A., Morris, E. R., Richardson, R. K., 1994. Polysaccharide substitutes for gluten in non-wheat bread. *Carbohydrate Polymers*, 25, 377-384.

- Hussain, S., Keary, C., Craig, D. Q. M., 2002. A thermological investigation into the gelation and phase separation of hydroxypropylmethylcellulose aqueous systems. *Polymer*, 43, 5623-5628.
- ICC-Standard N° 155 Aprobado 1994. International Association for Cereal Science and Technology. Viena, Austria.
- Kato, T., Yokoyama, M., Takahashi, A., 1978. Melting temperatures of thermally reversible gels IV. Methylcellulose-water gels. *Colloid and Polymer Science*, 266, 15-21.
- Kobayashi, K., Huang, C., Lodge, T. P., 1999. Thermoreversible gelation of aqueous methylcellulose solutions. *Macromolecules*, 32, 7070- 7077.
- Lazaridou, A. Duta, D., Papageorgiou, M., Belc, N., Biliaderis, C.G., 2007. Effects of hydrocolloids on dough rheology and bread quality parameters in gluten-free formulations. *Journal of Food Engineering* 79, 1033-1047.
- Liu, H., Eskin, N.A., 1998. Interactions of native and acetylated pea starch with yellow mustard mucilage, locust bean and gelatin. *Food Hydrocolloids* 12, 37-41.
- Liu, H., Eskin, N.A., Cui S.W., 2003. Interaction of wheat and rice starches with yellow mustard mucilage. *Food Hydrocolloids*, 17, 863-869.
- Marco, C., Rosell, C.M., 2008. Breadmaking performance of protein enriched, gluten-free breads. *European Food Research Technology* 227, 1205-1213.
- Pérez, O. E., Wargon, V., Pilosof, A. M. R., 2006. Gelation and structural characteristics of incompatible whey proteins/hydroxypropylmethylcellulose mixtures. *Food Hydrocolloids*, 20, 966-974.
- Robertson, J.A., Eastwood, M.A., 1981. An examination of factors which may affect the water holding capacity of dietary fibre. *British Journal of Nutrition*, 45-83.
- Rosell, C. M., Foegeding, A., 2007. Interaction of hydroxypropylmethylcellulose with gluten proteins: Small deformation properties during thermal treatment. *Food Hydrocolloids*, 21, 1092-1100.
- Rosell, C.M., Rojas, J.A., Benedito de Barber, C., 2001. Influence of hydrocolloids on dough rheology and bread quality. *Food Hydrocolloids* 15, 75-81.
- Rosell, C. M., Santos, E., Collar, C., 2006. Mixing properties of fibre enriched wheat bread doughs: A response surface methodology study. *European Food Research and Technology*, 223, 333-340.
- Rosell, C.M., Yokoyama, W., Shoemaker, C., 2011. Rheology of different hydrocolloids-rice starch blends. Effect of successive heating cooling cycles. *Carbohydrate Polymers* 84, 373-382.
- Sangmark, A., Noomhorm, A., 2003. Effect of particle sizes on functional properties of dietary fibre prepared from sugarcane bagasse. *Food Chemistry*, 80, 221-229.
- Shi, X., BeMiller, J.N., 2002. Effects of gums on viscosities of starch suspensions during pasting. *Carbohydrate Polymers* 50, 7-18.
- Stampfli, L., Nernsten, B., 1995. Emulsifiers in bread making. *Food Chemistry*, 52, 353-360.
- Taylor, J.R.N., Schoeber, T.J., Bean, S.R., 2006. Novel food and non-food uses for sorghum and millet. *Journal of Cereal Science*, 44, 252-271.
- Techawipharat, J., Suphantharika, M., BeMiller, J.N., 2008. Effects of cellulose derivatives and carragenans on the pasting, paste and gel properties of rice starches. *Carbohydrate Polymers* 73, 417-426.
- Yoshimura, M., Takaya, T., Nishinari, K., 1996. Effects of konjac-glucomannan on the gelatinization and retrogradation of corn starch as determined by rheology and differential scanning calorimetry. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 44, 2970-2976.
- Zhang, D., Moore, W.R., 1999. Wheat bran particle size effects on bread baking performance and quality. *Journal of Food and Agriculture*, 79, 805-809.