



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH

Escola Superior d'Agricultura de Barcelona

---

# EFFECTE DELS ADDITIUS I LA TEMPERATURA EN LA REOLOGIA DEL PURÉ DE PATATA

---

Treball final de grau  
Enginyeria Alimentària



10 / GENER / 2018

CLÀUDIA RIBA TAMBURINI

Tutor/a: Montserrat Pujolà i Francesc Sepulcre

## Resum

Tenint en compte que el puré de patata és ric en midó, s'han estudiat algunes de les propietats reològiques d'aquest producte per tal d'avançar en les noves tecnologies com la impressió 3D. El material utilitzat ha estat el puré comercial i s'ha analitzat l'efecte de la temperatura de preparació d'aquest puré, comparant mostres elaborades a 40°C i 100°C juntament amb l'efecte dels additius agar i alginat a diferents concentracions 0,2%, 0,4% i 0,6% en els paràmetres de viscositat, tixotropia i límit elàstic. Els resultats obtinguts han confirmat que el puré de patata és un fluid no newtonià i que les interaccions entre els hidracol·loides (agar i alginat) i els grànuls de midó del puré creen una xarxa que fa que augmenti la viscositat, la tixotropia i el límit elàstic del midó. D'acord amb aquests resultats, s'ha vist que les baixes concentracions d'additius inhibeixen l'inflament dels grànuls de midó, limitant l'accés de l'aigua dins d'aquests i, com a conseqüència, redueixen la viscositat, tixotropia i el límit elàstic de les barreges; mentre que concentracions superiors (0,6%) generen l'efecte contrari.

També s'ha comprovat l'efecte de la temperatura de preparació de les mostres sobre les propietats reològiques del puré, ja que a les mostres preparades a 100°C, el midó ha gelificat, mentre que a les mostres preparades a 40°C no. Independentment de les concentracions dels additius, les mostres preparades a 40°C han mostrat valors de viscositat, tixotropia i límit elàstic inferiors a les mostres preparades a 100°C.

Per tant, s'ha observat que tant l'agar com l'alginat demostren la seva capacitat d'afectar al puré de patata i d'estabilitzar-lo. Tot i així, s'ha vist que l'agar hi causa major efecte, ja que és amb el que més clara es veu la ruptura dels grànuls de midó i amb el que s'assoleixen valors de viscositat, tixotròpics i de rendiment més alts.

Gràcies a aquest estudi s'han conegut els efectes que els additius i les diferents temperatures poden exercir en l'estructura del midó del puré de patata comercial i en la seva reologia per millorar l'ús del puré de patata en tecnologies alimentaries avançades com pot ser la impressió 3D d'aliments.

**Paraules clau:** Viscositat, tixotropia, límit elàstic, midó, agar, alginat.

## Resumen

Teniendo en cuenta que el puré de patata es rico en almidón, se han estudiado algunas de las propiedades reológicas de este producto con el fin de avanzar en las nuevas tecnologías como la impresión 3D. El material utilizado ha sido el puré comercial i se ha analizado el efecto de la temperatura de preparación de este puré, comparando muestras elaboradas a 40°C i 100°C junto con el efecto de los aditivos agar i alginato a diferentes concentraciones 0,2%, 0,4% i 0,6% en los parámetros de viscosidad, tixotropía y límite elástico. Los resultados obtenidos han confirmado que el puré de patata es un fluido no newtoniano y que las interacciones entre los hidracoloides (agar y alginato) y los gránulos de almidón del puré crean una red que hace que aumente la viscosidad, la tixotropía y el límite elástico del almidón. De acuerdo con estos resultados, se ha visto que las bajas concentraciones de aditivos inhiben el hinchamiento de los gránulos de almidón, limitando el acceso del agua dentro de estos y, como consecuencia, reducen la viscosidad, tixotropía y el límite elástico de las mezclas; mientras que concentraciones superiores (0,6%) generan el efecto contrario.

También se ha comprobado el efecto de la temperatura de preparación de las muestras sobre las propiedades reológicas del puré, ya que las muestras preparadas a 100°C el almidón ha gelificado, mientras que a las muestras preparadas a 40°C, no. Independientemente de las concentraciones de los aditivos, las muestras preparadas a 40°C han mostrado valores de viscosidad, tixotropía y límite elástico inferiores a las muestras preparadas a 100°C. Así pues, se ha observado que tanto el agar como el alginato demuestran su capacidad de afectar al puré de patata y de estabilizarlo. Aún y así, se ha visto que el agar causa un mayor efecto, ya que es con el que más claramente se ve la ruptura de los gránulos de almidón y con el que se logran valores de viscosidad, tixotropía y de rendimiento más altos.

Gracias a este estudio, se han conocido los efectos que los aditivos y las diferentes temperaturas pueden ejercer en la estructura del almidón del puré de patata comercial y en su reología, con el fin de mejorar el uso del puré de patata en tecnologías alimentarias avanzadas como puede ser la impresión 3D de alimentos.

**Palabras clave:** Viscosidad, tixotropía, límite elástico, almidón, agar, alginato.

## Abstract

Considering that potato puree is rich in starch, some of the rheological properties of this product have been studied in order to advance in new technologies such as 3D printing. The material used was the commercial purée and the effect of the preparation temperature of this purée was analyzed, comparing samples elaborated at 40°C and 100°C together with the effect of agar and alginate additives at different concentrations 0,2%, 0,4% and 0,6% in the parameters of viscosity, thixotropy and elastic limit. Results obtained have confirmed that the mashed potato is a non-Newtonian fluid and that the interactions between the hydra colloids (agar and alginate) and the starch granules of the mash create a network that increases the viscosity, the thixotropy and the limit elastic of the starch. According to these results, it has been seen that low concentrations of additives, inhibit the swelling of starch granules, limiting the access of water within them and, as a consequence, reduce the viscosity, thixotropy and the elastic limit of the mixtures; while higher concentrations (0.6%) generate the opposite effect.

The effect of the preparation temperature of the samples on the rheological properties of the mash has also been verified; in samples prepared at 100°C the starch has gelled, while the samples prepared at 40°C, it hasn't gelled. Regardless of the concentrations of the additives, the samples prepared at 40°C have shown values of viscosity, thixotropy and elastic limit lower than the samples prepared at 100°C.

Thus, it has been observed that both agar and alginate demonstrate their ability to affect potato mash and stabilize it. Even so, it has been seen that the agar causes a greater effect, since it is with the clearest starch granules breaking and with which higher viscosity, thixotropy and yield values are achieved.

Thanks to this study, the effects that additives and different temperatures can exert on the starch structure of commercial potato mash and its rheology have been known, in order to improve the use of mashed potatoes in advanced food technologies such as it can be 3D food printing.

**Keywords:** Viscosity, thixotropy, elastic limit, starch, agar, alginate.

## Índex

1.	Introducció .....	1
1.1.	Importància dels paràmetres reològics en la Indústria Alimentària .....	1
1.2.	Cas dels gels dèbils com el puré de patata: importància dels paràmetres reològics .....	2
1.3.	El midó .....	3
1.3.1.	Efectes dels additius sobre el midó i les seves propietats reològiques.....	5
1.3.2.	Efectes de la temperatura sobre el midó i les seves propietats reològiques.....	6
1.3.3.	Efectes de l'extrusió sobre el midó.....	10
2.	Objectius.....	12
3.	Materials i mètodes.....	13
3.1.	Matèries primeres i additius.....	13
3.2.	Equips utilitzats.....	15
3.2.1.	Reòmetre.....	15
3.3.	Proves preliminars .....	16
3.4.	Disseny experimental .....	17
3.4.1.	Mètode reòmetre .....	18
3.5.	Mesures reològiques estudiades .....	19
3.5.1.	Viscositat.....	19
3.5.2.	Tixotropia.....	21
3.5.3.	Límit elàstic basat en el mètode de la rampa .....	22
3.6.	Anàlisi de dades .....	23
4.	Resultats i discussió .....	24
4.1.	Viscositat .....	24
4.1.1.	Efecte de la rèplica en la mesura de la corba de viscositat.....	25
4.1.2.	Efecte del temps transcorregut entre la preparació del puré i la mesura de la viscositat	28
4.2.	Tixotropia.....	34
4.3.	Límit elàstic basat en el mètode de la rampa .....	39
4.3.1.	Efecte de la rèplica en la mesura del límit elàstic .....	40
4.3.2.	Efecte del temps transcorregut entre la preparació del puré i la mesura del límit elàstic	42
5.	Conclusions.....	47
6.	Bibliografia.....	48
6.1.	Recursos electrònics.....	48

## Índex de figures

<b>Figura 1.</b> Estructura de l'amilosa (esquerra) i estructura de l'amilopectina (dreta). Font: (Burgess Clifford, n.d.).....	4
<b>Figura 2.</b> Organització estructural interna d'un grànul de midó. Font: adaptat de (Bertoft & Blennow, 2016b).....	4
<b>Figura 3.</b> Nivells d'organització estructural del midó. Font: adaptat de (Gous, Fox, Gous, Gilbert & Fox, 2015). .....	5
<b>Figura 4.</b> Seguiment morfològic mitjançant microscopi òptic d'una solució de midó sotmesa a escalfament i agitació constant fins a aconseguir la gelatinització Font: (Daniel Felipe Quintero Novoa & Jeferson Armando Ramírez Rueda, 2013).....	7
<b>Figura 5.</b> Variació de $G'$ i $G''$ en funció de la temperatura per a dos condicions de concentració de midó (30% i 50% p/p). Font: (Daniel Felipe Quintero Novoa & Jeferson Armando Ramírez Rueda, 2013). .....	8
<b>Figura 6.</b> Variació de la temperatura de gelatinització respecte a la velocitat de tall per dues solucions de midó-glicerina amb diferent condició de concentració (30% w/w i 50% w/w). Font: (Daniel Felipe Quintero Novoa & Jeferson Armando Ramírez Rueda, 2013).....	9
<b>Figura 7.</b> Preparat de puré de patata. ....	13
<b>Figura 8.</b> Procés de preparació del puré de patata. ....	14
<b>Figura 9.</b> Aparell reòmetre HAAKE Viscotester. ....	15
<b>Figura 10.</b> Sondes SV 2 (esquerra) i MV2 (dreta) del reòmetre. ....	15
<b>Figura 11.</b> Disseny experimental. ....	17
<b>Figura 12.</b> Esquema dels temps en què s'han pres les diferents mesures reològiques. ....	18
<b>Figura 13.</b> Viscositat alginat sodi 0,2% amb la sonda MV2P. ....	20
<b>Figura 14.</b> Viscositat alginat sodi 0,2% amb la sonda SV2. ....	20
<b>Figura 15.</b> Cicle tixotròpic d'un mostreig de puré sol a 100°C realitzat mitjançant el programa RheoWin. ....	21
<b>Figura 16.</b> Exemple gràfic de límit elàstic (viscositat/tensió tallant) de la mostra de puré sense additius preparat a 40°C. ....	22
<b>Figura 17.</b> Exemple d'una de les taules de les dades que s'han utilitzat per poder elaborar les gràfiques de a continuació. En aquest cas es tracta dels valors obtinguts en la repetició 1 de l'alginat 0,4% als diferents temps (T1, T2, T3, T4). ....	23
<b>Figura 18.</b> Efecte de la rèplica sobre la viscositat en les mostres de: a) Puré + agar (0,2-0,4-0,6%) preparat a 100°C, b) Puré + alginat (0,2-0,4-0,6%) preparat a 40°C, c) Puré + alginat (0,2-0,4%) preparat a 100°C, d) Puré sense additius preparat a 40 i 100°C. ....	28

<b>Figura 19.</b> Efecte del temps transcorregut des de la preparació del puré fins la seva mesura sobre la viscositat de les mostres de puré + agar preparades a 100°C: a) Puré + agar 0,2% b) Puré + agar 0,4% i c) Puré + agar 0,6%.	30
<b>Figura 20.</b> Efecte del temps transcorregut des de la preparació del puré fins la seva mesura sobre la viscositat de les mostres de puré + alginat preparades a 40 i 100°C: a) Puré + alginat 0,2%, b) Puré + alginat 0,4%, c) Puré + alginat 0,6%, d) Puré + alginat 0,2% a 100°C i e) Puré + alginat 0,4% a 100°C.	32
<b>Figura 21.</b> Efecte del temps transcorregut des de la preparació del puré fins la seva mesura sobre la viscositat de les mostres de puré preparades a 40 i 100°C: a) Puré a 40°C i b) Puré a 100°C.	33
<b>Figura 22.</b> Corba tixotròpica del puré preparat a 40°C sense additius mesurada en la rampa de 30°C.	35
<b>Figura 23.</b> Corba tixotròpica del puré amb additius mesurada en la rampa de 30°C; a) Puré + alginat 0,4% preparat a 40°C i b) Puré + agar 0,4% preparat a 100°C.	35
<b>Figura 24.</b> Àrea tixotropica de les mostres mesurades en funció dels diferents temps (T1=10min, T2= 15min, T3= 20min, T4= 25min): a) Puré + agar (0,2-0,4-0,6%) preparat a 100°C, b) Puré + alginat (0,2-0,4-0,6%) preparat a 40°C, c) Puré + alginat (0,2-0,4%) preparat a 100°C i d) Puré sense additius preparat a 40 i 100°C.	38
<b>Figura 25.</b> Límit elàstic en funció de la rèplica de les mostres de: a) Puré + agar (0,2-0,4-0,6%) preparat a 100°C, b) Puré + alginat (0,2-0,4-0,6%) preparat a 40°C, c) Puré + alginat (0,2-0,4%) preparat a 100°C i d) Puré sense additius preparat a 40 i 100°C.	41
<b>Figura 26.</b> Efecte del temps transcorregut entre la preparació del puré i la seva mesura sobre el límit elàstic de les mostres de puré + agar preparades a 100°C: a) Puré + agar 0,2% b) Puré + agar 0,4% i c) Puré + agar 0,6%.	43
<b>Figura 27.</b> Efecte del temps transcorregut entre la preparació del puré i la seva mesura sobre el límit elàstic de les mostres de puré + alginat preparades a 40 i 100°C: a) Puré + alginat 0,2% 40°C, b) Puré + alginat 0,4% 40°C, c) Puré + alginat 0,6% 40°C, d) Puré + alginat 0,2% 100°C i e) Puré + alginat 0,4% 100°C.	44
<b>Figura 28.</b> Efecte del temps transcorregut entre la preparació del puré i la seva mesura sobre el límit elàstic de les mostres de puré a 40 i 100°C: a) Puré preparat a 40°C, b) Puré preparat a 100°C.	45

## Índex de taules

<b>Taula 1.</b> Composició nutricional mitjana del puré de patata comercial. Font: Maggi. ....	13
<b>Taula 2.</b> Resum dels pics de viscositat máxima de cadascuna de les gràfiques estudiades anteriorment.....	34
<b>Taula 3.</b> Resum amb les àrees màximes de tixotropía de cadascuna de les gràfiques estudiades anteriorment. ....	38
<b>Taula 4.</b> Resum dels pics dels límits elàstics de cadascuna de les gràfiques estudiades. ....	46



# 1. Introducció

## 1.1. Importància dels paràmetres reològics en la Indústria Alimentària

La reologia és la ciència del flux i deformació de la matèria; fent referència en particular, al seu comportament en l'àrea transitòria entre sòlids i líquids. D'altra banda, la reologia també defineix la relació entre l'actuació d'estrès en un material donat i la deformació resultant i/o el flux que té lloc. Aquesta ciència té moltes aplicacions en el camp d'acceptabilitat, processament i manipulació d'aliments (Barbosa-Ca'novas, Kokini, Ma, i Ibarz, 1996). Els aliments però, són materials complexos tant estructuralment com reològicament i en molts casos són mescles de sòlids i poden tenir components estructurals de fluids (Finney, 1972).

Tot i que les propietats reològiques de diferents aliments s'han reportat i publicat com a valors exactes, hi ha varis factors que influeixen en les propietats reològiques: la varietat, maduresa, el mètode de processat, la composició, la temperatura, el temps, les tècniques instrumentals i els mètodes analítics.

Alguns aliments com ara postres de gelatina, ous cuits, frankfurts, surimis, gelats de fruites, etc., es poden considerar gels (col·loides sòlid-dins-líquid en el quals la fase sòlida forma una estructura de xarxa que immobilitza la líquida i produeix propietats semblants a sòlids). Per tant, el gel consisteix en un fluid que té la notable capacitat de comportar-se com un sòlid, tot i mantenir moltes característiques de les propietats dels fluids. Les substàncies macromoleculares responsables de la formació de les xarxes de gel dels sistemes alimentaris són principalment polisacàrids (com el midó) i proteïnes.

Per avaluar les propietats reològiques dels gels s'ha de tenir en compte la seva composició. Per exemple, els gels formats a partir de mescles de proteïna-polisacàrid, depenen de la compatibilitat termodinàmica i estructural entre ambdues macromolècules. Depenent de les condicions experimentals, les macromolècules poden gelificar separatament en una sola fase (gel mixt) o bé una de les macromolècules gelificar i l'altre pot ser dispers com a farciment (gel ple) (Embola, Swanson, Barbosa-Ca'novas, & Luedecke, 1996). Els gels de biopolímers es poden classificar segons el nivell

d'ordre de la macromolècula, en funció del comportament macroscòpic del sistema gelificat:

- 1) Gels dèbils formats per biopolímers desordenats, com carragenans, pectines, midó, gelatina, com per exemple el puré de patata.
- 2) Xarxes de gel amb interaccions específiques entre partícules més denses i menys flexibles com ara proteïnes globulars tèrmicament desnaturalitzades i proteïnes agregades per l'acció enzimàtica o química.

Així doncs, els primers es caracteritzen per una tènue xarxa similar a un gel que es trenca fàcilment quan es presenta a una tensió suficient, mentre que els segons són conseqüència del desenvolupament de les xarxes de tres dimensions.

## 1.2. Cas dels gels dèbils com el puré de patata: importància dels paràmetres reològics

De manera general, conèixer el comportament reològic d'un producte ajuda en el desenvolupament de nous productes, sobretot a nivell de característiques texturals i qualitats atributives desitjades, millorant l'acceptabilitat de l'aliment. A més, aquest coneixement és important per poder predir el disseny del procés i les condicions de flux en la manipulació i processat dels aliments, com per exemple, podria ser l'aplicació de noves tecnologies com la impressió 3D d'aliments. Així doncs, tan en el cas del puré de patata com per qualsevol altre aliment, conèixer les propietats reològiques és una recerca bàsica per poder conèixer les diferents interaccions entre ingredients.

Estructuralment, el puré de patata consisteix en cèl·lules individuals de midó i agregats cel·lulars incrustats dins una matriu de gel de midó en la que s'alliberen les cèl·lules danyades durant la cocció i mescla del procés de preparació. D'aquesta manera, el comportament reològic del puré de patata comercial es basa en:

- L'estructura del midó
- El contingut d'amilosa
- La distribució de la mida dels grànuls
- La forma del grànul
- La fracció del volum del grànul
- Les interaccions entre els diferents grànuls de midó

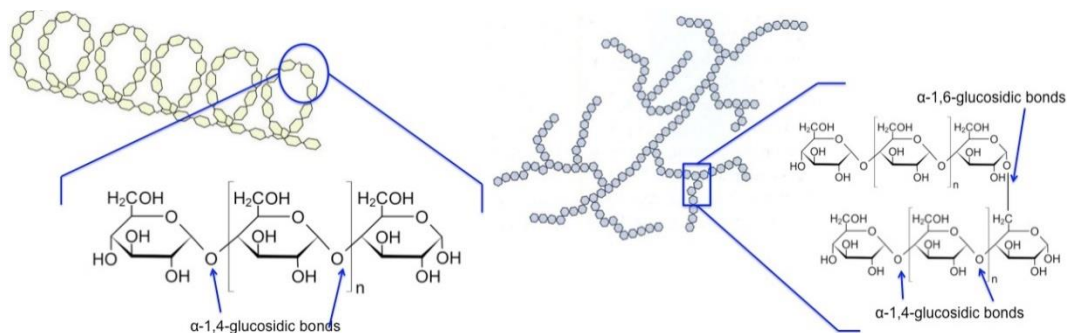
On, la viscositat màxima del puré a una determinada concentració dependrà de la capacitat dels grànuls d'inflar-se lliurement abans no siguin malmesos per la cocció i la mescla de l'elaboració del puré. L'inflament ve determinat per la lixiviació dels grànuls i per la formació de la xarxa tridimensional responsable de les modificacions reològiques a l'escalfar i trencar el midó (Tabilo-Munizaga & Barbosa-Cánovas, 2005).

### 1.3. El midó

Recentment s'ha utilitzat el puré de patata com a substrat per la tècnica de impressió en 3D, gràcies a la mal·leabilitat de les propietats texturals del midó; la seva capacitat d'estabilitzadora col·loïdal i d'agent de carga.

El midó es troba als teixits vegetals, ja que és la forma d'emmagatzematge d'energia per a les plantes i s'obté i es modifica fàcilment mitjançant diferents mètodes químics, enzimàtics i físics per variar les seves característiques funcionals, convertint el midó del puré com un dels polímers preferits per manipulacions tecnològiques en la indústria alimentaria. El midó és un biopolímer natural-versàtil compost per dos polisacàrids de glucosa, una cadena lineal d'amilosa i amb moltes ramificacions d'amilopectina.

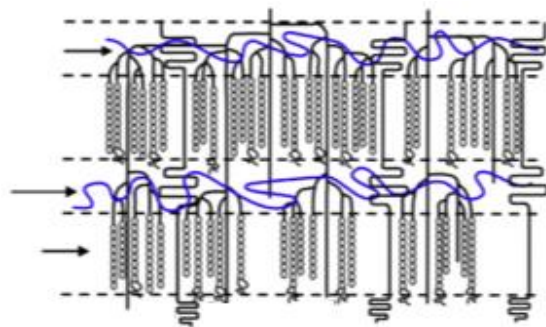
L'amilosa forma cadenes lineals amb l'enllaç  $\alpha$ -1,4-glucosidic (Figura 1) i amb 500 residus de glucosa i l'amilopectina ramificades amb els enllaços  $\alpha$ -1,4-glycosidic i  $\alpha$ -1,6-glycosidic (Figura 1), conté aproximadament 105 residus. L'amilosa (lineal) mitjana representa el 20-30% de la quantitat total de midó, mentre que l'amilopectina representa un 70-80%, tot i que varia entre cada espècie: hi ha alguns midons, com el del blat de moro, que només conté amilopectina (ramificada); altres poden contenir només amilosa. Aquestes diferents proporcions dels dos tipus de midó dins els grans de midó de la planta li donen cada midó propietats característiques en la formació de gel. En l'extrusió, les molècules amilosa i amilopectina contribueixen a la formació de gel i de viscositat a la pasta cuinada.



**Figura 1.** Estructura de l'amilosa (esquerra) i estructura de l'amilopectina (dreta). Font: (Burgess Clifford, n.d.).

L'amilosa i l'amilopectina s'agrupen en grànuls, els quals tenen una estructura definida en dues regions situades en forma d'anells; les regions amorfa i cristal·lina, composta majoritàriament per amilopectina (Figura 2). Durant la hidratació dels grànuls, les cadenes d'amilopectina augmenten el seu volum degut a la presència d'aigua i es reorganitzen formant dobles hèlixs i en forma de làmina fins a compondre un dels anells esmentats (Burgess Clifford, n.d.). Els grànuls són de mida variable, però en el midó de patata, solen tenir forma lenticular, de 10-100 µm. Als grànuls de la patata, hi ha compostos de fòsfor en forma de fosfats units covalentment a l'amilopectina que contribueixen a les propietats que té el midó de la patata (Bertoft & Blennow, 2016a).

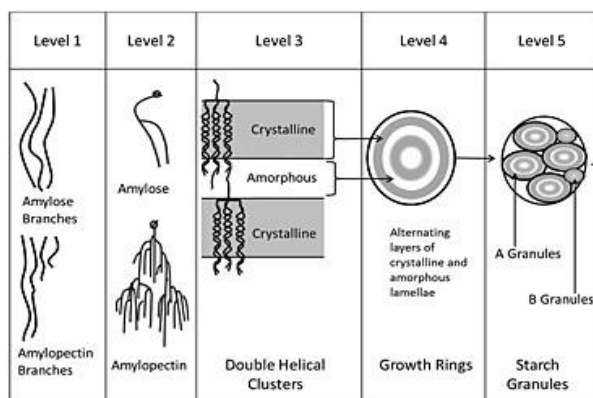
A la Figura 2 es pot veure una secció on es diferencien les dues regions en forma de làmina; la regió cristal·lina on les cadenes s'organitzen de forma lineal i ordenada mentre que a l'amorfa no segueixen cap patró definit.



**Figura 2.** Organització estructural interna d'un grànul de midó. Font: adaptat de (Bertoft & Blennow, 2016b).

En la Figura 3 es mostra els nivells d'organització del midó des de l'amilosa i

l'amilopectina sense ramificar fins als grànuls, passant per la formació de les làmines i anells de creixement dels grànuls de midó. Les interaccions que mantenen els grànuls amb aquesta estructura són interaccions febles: forces de Van der Waals i sobretot ponts d'hidrogen.



**Figura 3.** Nivells d'organització estructural del midó. Font: adaptat de (Gous, Fox, Gous, Gilbert & Fox, 2015).

### 1.3.1. Efectes dels additius sobre el midó i les seves propietats reològiques.

El midó de la patata i els seus derivats, com seria el cas del puré de patata, s'utilitzen generalment en aplicacions industrials alimentaries després de barrejar-se amb diferents hidracol·loides i additius alimentaris, ja que el midó natiu generalment no posseeix les propietats ideals per la preparació de productes alimentaris. Aquesta mescla amb additius millora la funcionalitat, estabilitat i textura del producte i facilita la seva actuació durant el processat, al mateix temps que ajusta les propietats reològiques a valors compatibles (Álvarez, Fernández, Canet & Tortosa, 2004).

Tot i així, és molt difícil trobar les condicions òptimes i les característiques reològiques en un sistema alimentari tan complex com és el del puré de patata amb additius. BeMiller va explicar la dificultat de trobar un mecanisme únic per explicar els efectes dels hidracol·loides en l'estructura del midó. A causa de la complexitat i varietat d'aquests sistemes, les seves propietats depenen tant del rati midó-hidracol·loide com de la seva combinació. De la mateixa manera, s'ha vist que l'addició d'alginat sodi i carragens al midó podria preservar l'estructura granular rica en amilosa i fer que els grànuls siguin rígids i inflats, atribuint conseqüentment l'increment de viscositat. L'addició d'altres tipus d'hidracol·loides com i la goma xantana i la goma guar, ha revelat diferents mètodes d'interaccions, els quals inhibeixen l'inflament dels grànuls prevenint que penetri l'aigua. Els additius agar-agar i alginat tenen diferents maneres de comportar-se:

- L'agar-agar té la capacitat d'interaccionar amb altres polisacàrids donant lloc a una sinergia d'augment de viscositat.

- L'alginat sodi és un polisacàrid compost per dos polímers, àcid B-d-manurònic i àcid alfa-1-gulurònic, que proporciona espessament, estabilització, formació d'una pel·lícula i propietats productores de gel a l'aliment. Fins ara, les principals aplicacions dels alginats es basaven principalment en la seva capacitat de formació de gel i s'utilitzaven com a additius alimentaris en mermelades, etc. per millorar i estabilitzar l'estructura dels aliments. En aquest àmbit, també són àmpliament utilitzats com a additius capaços de fer més viscosos i estables les solucions emulsionants.

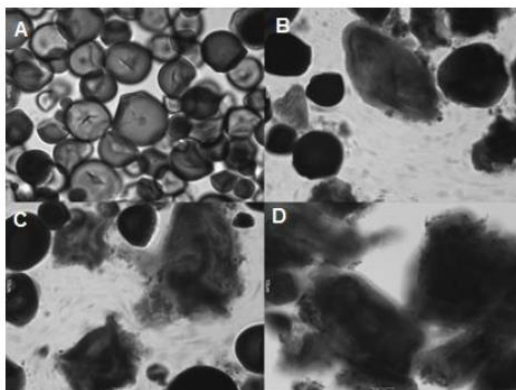
Segons l'estudi de Dankar, Haddarah, El Omar, Sepulcre & Pujolà, (2018) que analitza els efectes de diferents additius (agar, alginat, lecitina i glicerol) sobre les propietats reològiques del puré de patata, es va observar que les propietats reològiques del puré estudiades (viscositat, tixotropia i límit d'estrès) són alterades tant per l'additiu com per la seva concentració.

### 1.3.2. Efectes de la temperatura sobre el midó i les seves propietats reològiques.

La temperatura és un paràmetre a tenir en compte ja que afecta a la gelatinització del midó. La gelatinització és el procés on els grànuls de midó que són insolubles a aigua freda, degut a la seva estructura altament organitzada, s'escalfen (60-70°C) i s'inicia un procés lent d'absorció d'aigua en les zones intermicel·lars amorfes que són menys organitzades i més accessibles. Per tant, es dona en presència d'aigua i a temperatura elevada i és el procés pel qual es trenquen els grànuls de midó: aquests s'inflen i augmenten de volum fins a un volum màxim a una determinada temperatura, la regió cristal·lina perd l'estructura i s'hidrata la molècula, l'aigua queda atrapada a la regió amorfa; el gel resultant és altament viscos. Quan es refreda té lloc la retrogradació, és a dir, part de l'aigua és expulsada ja que la part cristal·lina recupera part de l'estructura original, encara que hi ha components dels aliments com els sucres i altres espècies no iòniques que poden deprimir la gelatinització, augmentant la temperatura necessària d'iniciació i disminuint l'entalpia de gelatinització.

A la Figura 4 es pot observar el procés seqüencial d'inflament dels grànuls de midó: inicialment els grànuls tenen una forma semiesfèrica-polièdrica (dimensió més gran) i amb una gran quantitat d'espais lliures entre els grànuls, cosa que facilita la mobilitat i la

difusió de la calor en el medi. Posteriorment es presenta un inflament on la majoria dels grànuls perden la seva forma esfèrica i passen a tenir formes ovoides o polièdriques depenent del nivell d'empaquetament, és a dir, de la concentració de midó. Degut a aquest inflament els grànuls sofreixen la desestructuració de la seva superfície i comença la interpenetració entre ells. Finalment els grànuls s'entrellacen i generen una xarxa polimèrica de caràcter sòlid elàstic.



**Figura 4.** Seguiment morfològic mitjançant microscopi òptic d'una solució de midó sotmesa a escalfament i agitació constant fins a aconseguir la gelatinització Font: (Daniel Felipe Quintero Novoa & Jeferson Armando Ramírez Rueda, 2013).

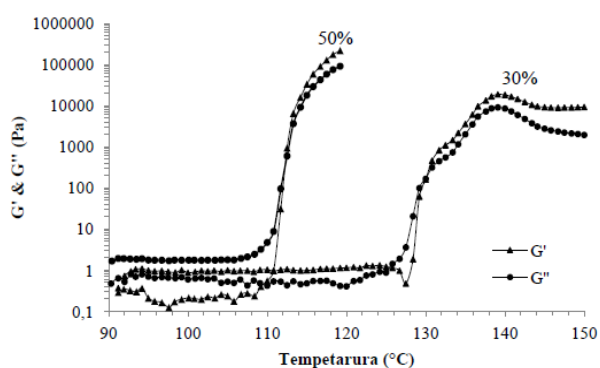
Per tant, la gelatinització del midó es dóna a una temperatura o altra segons la concentració d'aquest, és a dir, no hi ha un valor de temperatura fix per tot el midó. En aquest rang de gelatinització (temperatura en el que es dóna l'inflament de tots els grànuls) és característic de la varietat particular de midó que s'està investigant.

Al produir-se l'inflament dels grànuls també hi ha una extracció de l'amilosa. Aquesta amilosa alliberada queda en dispersió col·loïdal on els grànuls estan intactes en suspensió. Si es continua administrant calor als grànuls inflats, aquests es trencaran parcialment i l'amilosa i amilopectina es dispersaran al llarg de la solució. Al final d'aquest procés es genera una pasta o gel en el que existeixen cadenes d'amilosa altament hidratades que envolten els agregats, també hidratats, de les restes dels grànuls.

La reologia és una bon eina per caracteritzar el comportament del procés de gelatinització (Baks et al., 2007). S'ha comprovat que la temperatura de gelatinització és independent del esforç aplicat en un rang de 0,5Pa a 50Pa, cosa que ratifica que en aquest rang d'esforços, el material es troba en una zona de viscositat lineal. Per altra banda, un increment de temperatura implica una disminució del temps en el que s'arriba a la gelatinització completa. Un altre paràmetre que pot afectar a la temperatura de gelatinització és el dissolvent emprat. Teyssandier, et al., 2011 van comprovar que segons

el dissolvent emprat (aigua, etanol, glicerol, etc.), era necessari elevar la temperatura i el temps per tal d'aconseguir la xarxa cristal·lina desitjada.

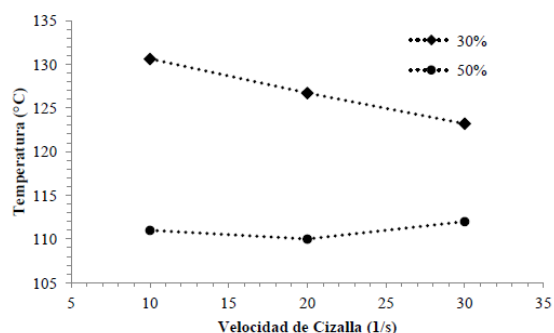
En l'estudi de Quintero Novoa i Ramírez Rueda (2013) sobre el midó de iuca, van observar la influència de la concentració sobre la temperatura de gelatinització. En la Figura 5 es representa el comportament dels mòduls elàstic i viscos en diferents concentracions de midó (30% i 50% p/p) d'alguns dels resultats obtinguts. Com es pot observar, hi ha un augment sobtat d'aquests mòduls per a ambdues solucions a l'assolir una temperatura característica, representatiu de l'increment del pes molecular de la xarxa polimèrica. A partir d'aquí es produeix un creuament entre els dos mòduls, on el material deixa de tenir un caràcter viscos. Aquest comportament és característic dels materials com el midó, que pateixen transformacions de fase sòlida-líquida. Quan les molècules guanyen pes molecular, els grànuls de midó s'entrellacen i s'arriba a un punt d'equilibri que representa el canvi de naturalesa del material, és a dir, la seva solidificació, el qual es caracteritza matemàticament per mitjà de la equació de transició sol-gel proposada per Kramers-Kronig ( $G' = G''$ ) i no té en compte l'aparició d'altres fenòmens propis de midó. De la mateixa manera, s'evidencia que a major concentració de midó es presenta una gelatinització a una temperatura més baixa (a més grànuls, més interaccions es donaran, més ràpid es formarà la xarxa i no es requerirà tanta temperatura).



**Figura 5.** Variació de  $G'$  i  $G''$  en funció de la temperatura per a dos condicions de concentració de midó (30% i 50% p/p). Font: (Daniel Felipe Quintero Novoa & Jeferson Armando Ramírez Rueda, 2013).

En aquest mateix treball s'estudia l'efecte de la concentració de midó sobre la temperatura de gelatinització (Figura 6). A solucions més diluïdes (30%), la velocitat de cisalla és un factor de gran influència sobre el procés, ja que una major velocitat comporta una menor temperatura de gelatinització, mentre que per a solucions concentrades (50%) no s'observa cap variació considerable.





**Figura 6.** Variació de la temperatura de gelatinització respecte a la velocitat de tall per dues solucions de midó-glicerina amb diferent condició de concentració (30% w/w i 50% w/w). Font: (Daniel Felipe Quintero Novoa & Jeferson Armando Ramírez Rueda, 2013).

Altres treballs estudien l'efecte de la facilitat de dissolució dels grànuls de midó en el medi observant un augment de la viscositat per l'acció de les molècules d'amilopectina, ja que actuen com a barreres rígides mentre es dona el procés de gelatinització (Perry et al., 2000).

Aquesta gelatinització també afectarà a les propietats texturals del midó. Els resultats d'Álvarez et al. (2004) suggereixen que a temperatures al voltant dels 55°C, hi ha gelatinització parcial del midó que podria suposar l'augment dels valors de TPA i dels paràmetres de fermesa. Segons el tipus de puré emprat, natural, natural congelat/descongelat o puré comercial, varen observar que la temperatura afecta significativament als paràmetres texturals com la duresa, elasticitat i gomositat. També s'evidencia que la temperatura afecta de forma més significativa a les mostres processades que a les mostres fresques. En el fresc, la duresa i la gomositat són majors a partir de 55°C, igual que en el cas del puré que ha estat congelat/descongelat. Tots els paràmetres excepte la cohesió augmenten amb l'augment de temperatura, indicant que l'augment de temperatura reforça la força estructural (Álvarez et al., 2004).

Pel que fa a la fermesa, també es veu afectada per la temperatura de la mostra; els paràmetres més alts s'han trobat als 55°C. A l'assolir una temperatura més alta (a partir de 65°C) els valors dels paràmetres disminueixen, indicant la pèrdua de força estructural i la fluïdificació del producte a partir d'aquesta temperatura, és a dir, hi ha un debilitament de l'estructura de gel tant del puré natural com el processat.

El puré de patata és un aliment ric en midó i la gelatinització del midó de la patata es produeix en un rang de temperatura entre 50-60°C. Segons l'estudi d'Álvarez et al., els resultats suggereixen que a temperatures més altes (principalment 55°C), hi ha alguna

gelatinització del midó que podria suposar l'augment dels valors de TPA i dels paràmetres de fermesa.

Tant la fermesa a 25°C, com el TPA a 55 i 65°C, són més alts en mostres processades que en naturals, indicant que la congelació i descongelació del puré porta a la creació d'una estructura molt agregada.

### 1.3.3. Efectes de l'extrusió sobre el midó.

Una gran quantitat d'aplicacions alimentàries utilitzen l'extrusió per la producció d'aliments. El procés genera canvis nutricionals en les proteïnes, en els carbohidrats com el sucre i el midó, en els perfils dels aminoàcids, en la reacció de Maillard, en els lípids, en les vitamines, en els minerals i en els components no-nutritius saludables. Per obtenir una extrusió del producte equilibrada nutricionalment, és essencial tenir un control acurat dels paràmetres del procés.

Aquest procés es dona a alta temperatura durant un període curt de temps i és capaç de trencar els enllaços covalents dels biopolímers i alterar la seva estructura interna, tot modificant les propietats funcionals dels ingredients alimentaris. A més, aquest procés descompon enzims indesitjables, inactiva alguns factors antinutricionals i esterilitza el producte acabat, tot conservant els colors naturals i els sabors dels aliments.

Aquest procés té un gran nombre d'aplicacions; snacks dolços i salats, menjar precuinat, etc. En la majoria d'aplicacions d'extrusió és d'importància, la prevenció o reducció de destrucció de nutrients, juntament amb les millores en el contingut de midó o digestibilitat de proteïnes. Els efectes nutricionals beneficiosos d'aquest procés van, des de l'augment de la proteïna i la digestibilitat del midó fins a la preparació d'aliments *low cost*, aliments enriquits amb proteïna o aliments equilibrats nutricionalment.

Els estudis dels efectes de l'extrusió sobre el midó són significatius; els éssers humans i altres espècies mono gàstriques no poden digerir fàcilment el midó sense gelatinitzar-lo. L'extrusió és única ja que produeix la gelatinització a nivells més baixos d'humitat (12-22%) del que és necessari en altres formes de processos alimentaris (Qu & Wang, 1994). Es requereix d'altres condicions de cisallament per maximitzar la conversió de midó a glucosa. L'ús d'amilasa termostable accelera considerablement aquest procés.

Durant l'extrusió, es forma el complex amilosa-lípid. El grau de dificultat de la formació d'aquest complex depèn tant del midó com de tipus de lípids presents en un aliment. A l'afegir midó d'alt contingut en amilosa, els monoglicèrids i àcids grassos lliures són més propenses a formar complexos que els triglicèrids (Bhatnagar & Hanna, 1994). Així doncs, a més temps de residència i més viscositat, més afavorida es veu la formació d'aquest complex.

## 2. Objectius

L'objectiu principal d'aquest treball consisteix en avaluar l'efecte dels additius i/o la temperatura de preparació del puré de patata en les seves característiques reològiques.

Per aconseguir l'objectiu principal, hi ha objectius específics que són els següents:

- Avaluar l'efecte de la temperatura de preparació en les propietats reològiques del puré (viscositat, tixotropia i límit elàstic).
- Avaluar l'efecte de la concentració d'additiu (agar i alginat) en les propietats reològiques del puré (viscositat, tixotropia i límit elàstic).
- I finalment, comparar l'efecte de la concentració d'additiu i la temperatura de preparació en les propietats reològiques del puré (viscositat, tixotropia i límit elàstic).

### 3. Materials i mètodes

#### 3.1. Matèries primeres i additius

##### Puré de patata

El puré de patata comercial s'ha obtingut en el supermercat. Aquest puré és lliure de gluten, conservants i colorants (a la Taula 1 es mostra la seva composició nutricional). Els ingredients que indica la seva etiqueta són:

- Patata deshidratada (99%)
- Emulgent (mono y diglicèrids d'àcids grassos)
- Aromes
- Espècies
- Antioxidants (extracte de Romero)

*Taula 1. Composició nutricional mitjana del puré de patata comercial. Font: Maggi.*

Valors mitjans	Unitats	Contingut en 100g
Valor energètic	kJ	1485
Greixos	g	0,8
Dels quals saturats		0,5
Hidrats de Carboni	g	75
Dels quals sucres		2,5
Fibra alimentaria	g	6,8
Proteïnes	g	7,4
Sal	mg	0,06

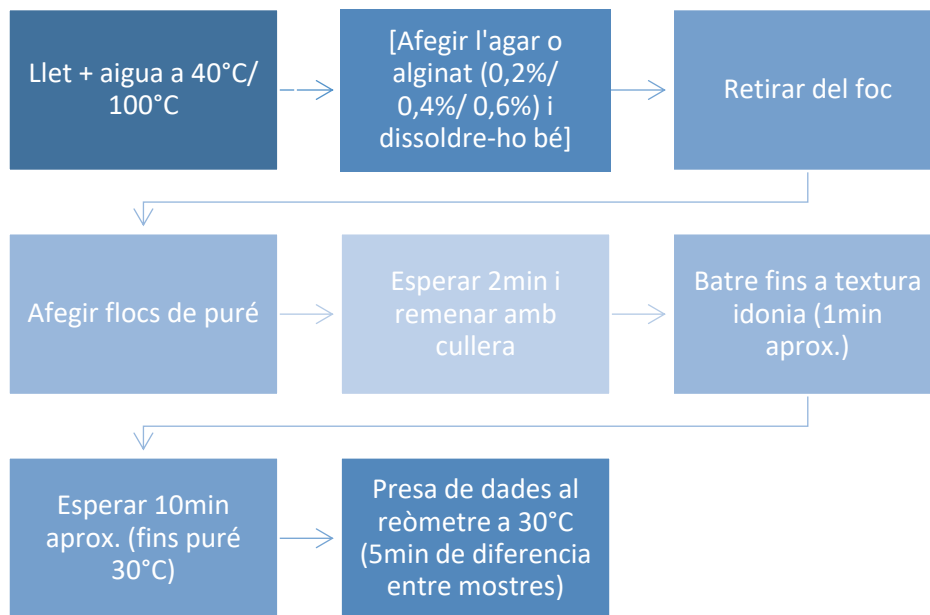
El producte s'ha conservat en un lloc fresc i sec fins al seu ús.

Per duu a terme la seva elaboració, es precisa d'aigua i llet sencera comercial. A la Figura 7 es mostra l'aspecte del puré elaborat a partir del qual s'han pres les mesures reològiques amb l'aparell.



*Figura 7. Preparat de puré de patata.*

Per poder elaborar el puré de patata es segueix el següent procediment (Figura 8):



*Figura 8. Procés de preparació del puré de patata.*

Les proporcions emprades per elaborar el puré han estat:

- 62,5mL aigua
- 31,25mL llet
- 14,4g flocs puré

### Additius:

#### **Agar-Agar**

L'agar-agar o E406 és un espessant natural i un escumant que s'obté per extracció d'algues marines roges de la família Gracilaria. A diferència d'altres gelatines, és efectiva en calent.

La seva temperatura de dissolució és al voltant de 100°C. El reactiu emprat és Scharlau. Aquest reactiu està caracteritzat per un màxim d'1% de matèria insoluble.

#### **Alginat sodi**

L'Alginat sodi o E401 és un escumant, espessant natural i gelificant. S'obté derivat de l'àcid algínic (E400), que s'obté per extracció d'algues marines marrons de la família Laminaria. Es caracteritza per tenir un màxim de 2% de matèria insoluble.

## 3.2. Equips utilitzats

### 3.2.1. Reòmetre

L'aparell utilitzat per fer les mesures reològiques de les diferents mostres ha estat el viscosímetre rotacional HAAKE Viscotester K10 (Figura 9). Aquest viscosímetre disposa de dues sondes que s'utilitzen d'acord amb el rang de viscositats que tingui l'aliment (Figura 10):

- MV2P: per a mostres de baixa viscositat.
- SV 2: per a mostres d'alta viscositat.

El programari RheoWin 4.41.19 s'encarrega de l'emmagatzematge de les dades i els resultats s'han reportat com la mitjana de les tres rèpliques (per cada repetició s'ha utilitzat una nova mostra).



*Figura 9. Aparell reòmetre HAAKE Viscotester.*



*Figura 10. Sondes SV 2 (esquerra) i MV2 (dreta) del reòmetre.*

En aquest cas, s'ha dut a terme la prova de la rotació constant.

### 3.3. Proves preliminars

Abans de fer el disseny experimental definitiu es varen realitzar una sèrie de proves preliminars per tal de trobar la metodologia adequada, per prendre les mesures amb el reòmetre i així trobar les condicions adients de la mostra.

Les barreges utilitzades en els assajos han estat:

- Puré preparat seguint les indicacions del fabricant: temperatura de preparació 40°C.
- Puré preparat seguint les indicacions del fabricant: temperatura de preparació 100°C.
- Puré + agar-agar a diferents concentracions (0,2%, 0,4%, 0,6%): temperatura de preparació 100°C.
- Puré + alginat sodi a diferents concentracions (0,2%, 0,4%, 0,6%): temperatura de preparació 40°C.
- Puré + alginat sodi a concentració (0,2%, 0,4%): temperatura de preparació 100°C.

Tots els assajos es varen realitzar per triplicat.

En les proves preliminars realitzades es va constatar la falta d'homogeneïtat de la mostra. Per millorar aquesta homogeneïtat i consistència de la mostra, en comptes de remenar-ho amb una cullera, es va utilitzar una batedora durant un minut.

També es va observar que les barreges de puré amb agar o alginat al posar-les al reòmetre amb la sonda MV2P l'aparell s'encallava i per tant, la sonda no podia rotar, ja que es tractava d'un puré més viscos. A partir d'aquí es va canviar a la sonda SV2 (Figura 10).

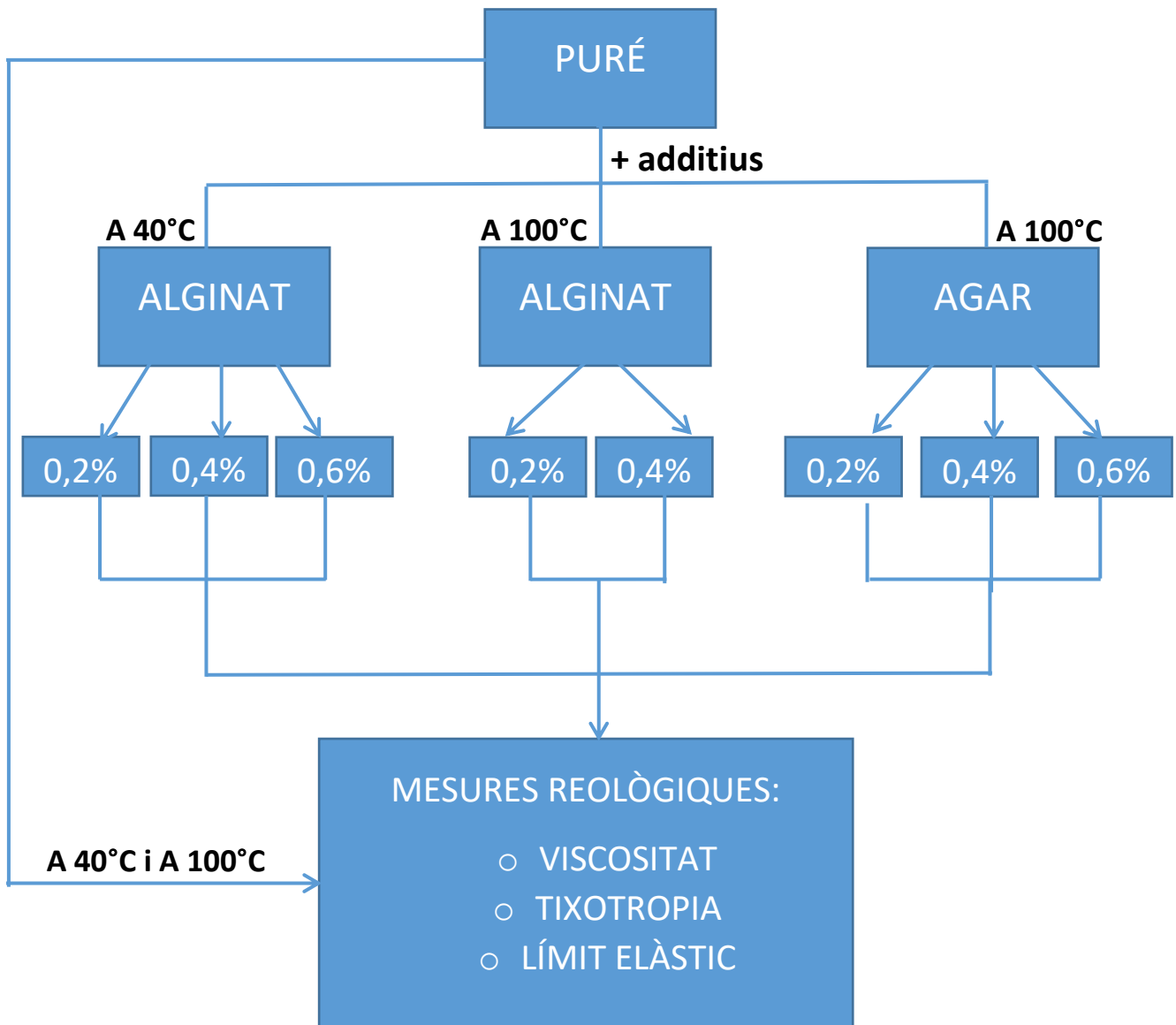
Un altre factor que es va tenir en compte en els assajos previs va ser la temperatura de treball del reòmetre. Inicialment es van fer mesures amb l'aparell a 20°C però, donat que l'elaboració del puré es feia a 40°C, el temps de temperat era massa llarg i això tenia repercussions sobre les mesures reològiques. Per solucionar aquest problema es va decidir canviar la temperatura de treball a 30°C i d'aquesta manera només transcorrien 10' des de que s'elabora el puré fins que es posa dins de la sonda la primera mostra.

Un altre paràmetre que es va controlar va ser si el resultat del reòmetre era el mateix si s'utilitzava la sonda varies vegades sense canviar la mostra. Donat que es va veure que si, la mostra es va anar canviant entre repeticions.



### 3.4. Disseny experimental

A continuació a la Figura 11 es resumeix el procés dut a terme. Es poden observar les diferents variables que s'han analitzat amb el reòmetre; puré sol/ sense additius preparat a 40°C, puré sol preparat a 100°C, puré amb agar-agar preparat a 100°C, puré amb alginat sodi preparat a 40°C i puré amb alginat sodi preparat a 100°C.



*Figura 11. Disseny experimental.*

Totes les mostres es preparen al moment, ja que no es volen alterar les qualitats del midó del puré.

Preparació de la mostra: la llet i aigua s'escalfen fins a 40°C o 100°C, depenent de si es vol preparar puré sol (que es prepara a 40°C), puré amb agar-agar (a 100°C) o puré amb alginat sodi (a 40°C). Una vegada s'ha escalfat la solució s'hi afegeix els flocs de puré o les proporcions de l'additiu corresponent i els flocs a continuació i es deixa refredar fins als 30°C; aproximadament passen 10 minuts des de que s'ha elaborat el puré fins que es porta la primera mostra al reòmetre. A partir d'aquí, es fan quatre preses de mostra; T1 al cap de 10 minuts, T2 als 15 minuts, T3 als 20 minuts i T4 als 25 minuts (Figura 12).



**Figura 12.** Esquema dels temps en què s'han pres les diferents mesures reològiques.

La quantitat de mostra que hi cap a la sonda és de 15mL aproximadament. Cada assaig dura 90 segons; a continuació es neteja la sonda i es posa mostra nova. Es deixa el temps restant fins a 5 minuts per tal de seguir el mateix temps exacte entre els diferents mostrejors. Es repeteix el procediment tres vegades, fins obtenir un total de 4 preses de dades. De cadascuna de les varietats es fan 3 repeticions.

Una vegada fetes les anàlisis descrites anteriorment i vistos els resultats es decideix fer un parell de sèries més d'anàlisis elaborant el puré de patata a 100°C; s'afegeix alginat sodi en comptes d'agar, per veure com influeix en l'additiu la temperatura de preparació i així comparar la influència de la temperatura de preparació i el tipus d'additiu.

#### 3.4.1. Mètode reòmetre

Per la recollida de dades de viscositat, temps, velocitat de cisallament i tensió tallant s'ha utilitzat el programari RheoWin.

Així doncs, després de varies proves, el programa del reòmetre s'ha ajustat de la següent manera:

- Primera fase: Rampa de velocitat logarítmica ascendent (0,01 1/s – 10 1/s) en 30 segons.
- Segona fase: Velocitat constant (10 1/s) en 30 segons.

- Tercera fase: Rampa de velocitat descendent logarítmica ( $10 \text{ 1/s} - 0,01 \text{ 1/s}$ ) en 30 segons.

En totes tres fases del procés la temperatura del mètode ha estat de  $30^\circ\text{C}$ .

Com a conseqüència, la viscositat ( $\eta$ ) i la tensió tallant ( $\tau$ ) es graven, juntament amb el rendiment d'estrès de cada mostra.

### 3.5. Mesures reològiques estudiades

#### 3.5.1. Viscositat

La viscositat és la mesura de la resistència al moviment quan se li aplica un estrès tallant (Shear stress,  $\tau$ ) (Tabilo-Munizaga & Barbosa-Cánovas, 2005). S'ha mesurat amb el reòmetre HAAKE Viscotester amb la sonda SV2. S'expressa en Pa·s.

El comportament reològic del midó està governat per la grandària de la distribució del grànul, la forma del grànul i la interacció entre grànuls, entre d'altres factors. En aquest sentit, la viscositat reflecteix la capacitat dels grànuls d'inflar-se lliurement abans del seu desglossament físic. És gràcies a l'estructura ramificada de l'amilopectina que fa que el midó sigui susceptible al tall o cisalla. La viscositat és un paràmetre que permet conèixer els canvis estructurals d'un material (Copeland, 2009).

##### *3.5.1.1. Proves per elecció de la sonda: Sonda MV2P vs. Sonda SV2*

Inicialment les mesures s'han pres amb la sonda MV2P però, tal i com se pot observar en la Figura 13, aquesta donava viscositats més elevades del que haurien de ser i a més, feia que en moltes ocasions el viscosímetre s'encallés a l'hora de treballar sobre la mostra i moltes proves fossin errònies.

Proves; viscositat del puré amb 0,2% d'alginat sodi transcorreguts 25' des de que s'ha elaborat el puré. En la Figura 13 la presa de dades s'ha fet amb la sonda MV2P, mentre que en la gràfica de la Figura 14, la viscositat s'ha analitzat amb la SV2, que ha estat la utilitzada finalment en el disseny experimental.

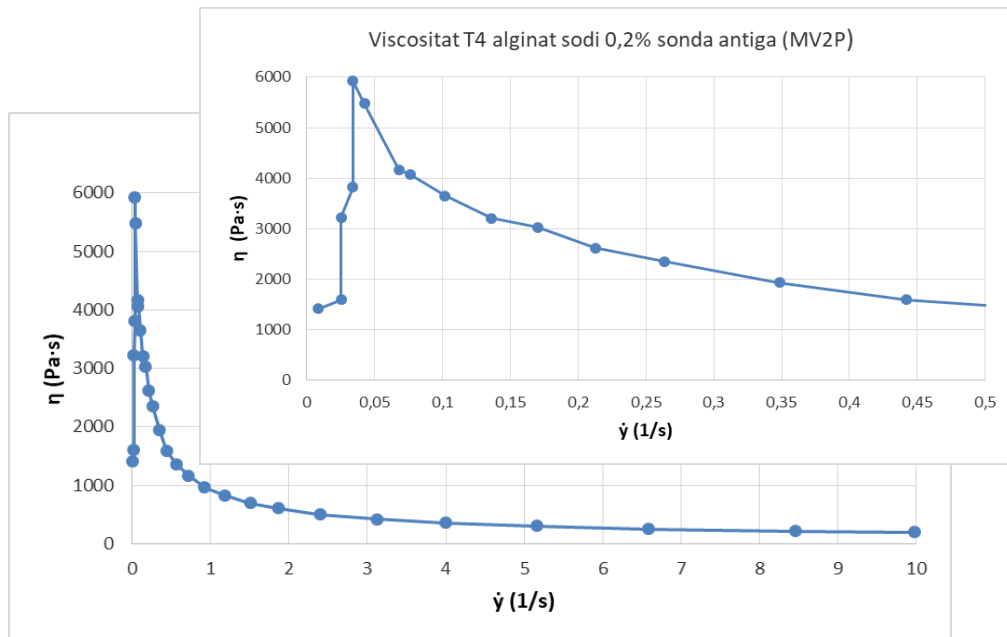


Figura 13. Viscositat alginat sodi 0,2% amb la sonda MV2P.

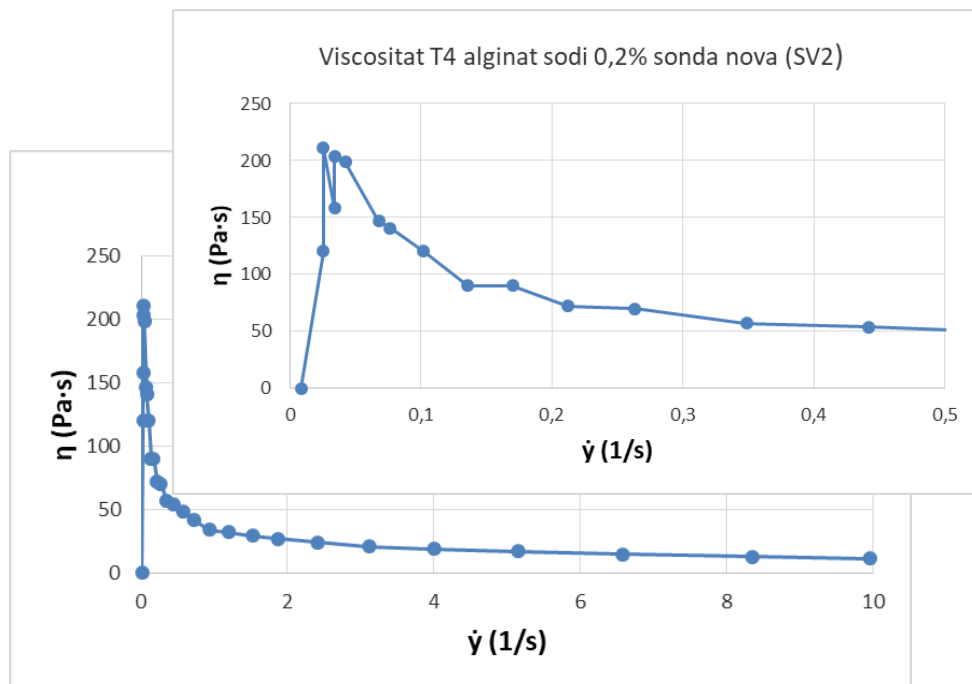


Figura 14. Viscositat alginat sodi 0,2% amb la sonda SV2.

Com es pot observar, amb la sonda MV2P s'obté una viscositat amb valors molt més elevats del que hauria de tenir el puré amb alginat 0,2%. Per aquest motiu, totes les mostres comparades en aquest disseny experimental s'han mesurat amb la sonda nova

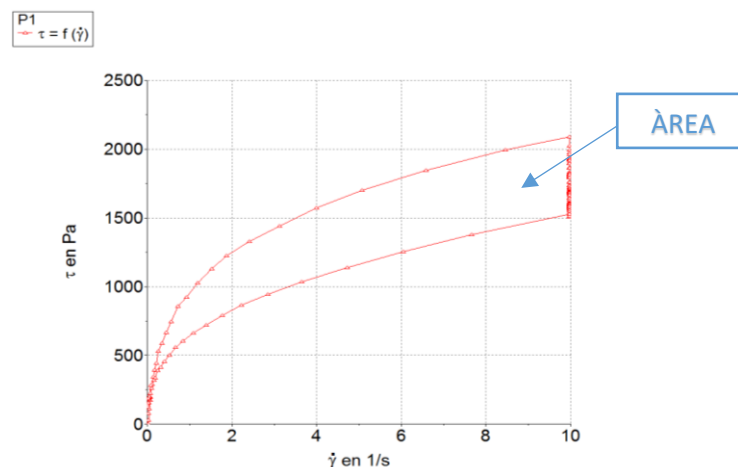
(SV2), ja que és més fiable i apte per aquest experiment, que treballa amb viscositats elevades.

Per tal de demostrar que el puré de patata es considera un fluid no newtonià, ja que al variar la velocitat de cisallament també varia la viscositat, s'han ampliat totes les gràfiques de viscositat, centrant-nos en el tram inicial (els primers 2 minuts).

### 3.5.2. Tixotropia

Aquest paràmetre indica el comportament de la mostra envers l'esforç que se li aplica. Un comportament tixotròpic mostra la reducció de la força estructural durant el període d'augment de velocitat (i per tant de més estrès) i la recuperació o no durant el període de repòs (Tabilo-Munizaga & Barbosa-Cánovas, 2005). Com més alta sigui la tixotropia voldrà dir que el fluid no ha recuperat l'estructura durant el període de repòs. En canvi, una tixotropia baixa indica la ràpida recuperació de l'estructura o bé que la força feta durant el període de càrrega no l'afecta.

La tixotropia es calcula a partir de la gràfica tensió tallant/velocitat de cisallament representada a la Figura 15. En aquesta gràfica s'observa un cicle, l'àrea d'aquest és la seva tixotropia.



**Figura 15.** Cicle tixotròpic d'un mostreig de puré sol a 100°C realitzat mitjançant el programa RheoWin.

S'avalua l'àrea per saber si l'estrès aplicat durant la fase de càrrega sobre el puré provoca un trencament més o menys permanent en l'estructura del midó.

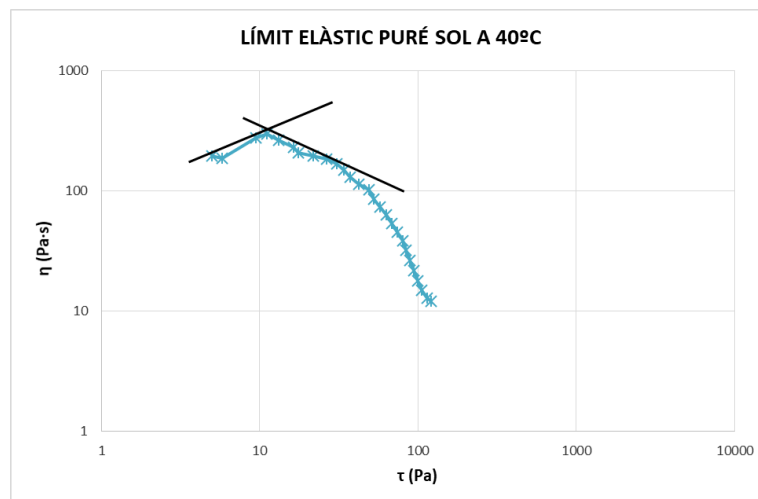
### 3.5.3. Límit elàstic basat en el mètode de la rampa

L'estrès de rendiment o límit de fluència és un altre paràmetre reològic important per predir el processament del producte i/o el rendiment d'ús final. És el nivell d'estrès necessari per iniciar el flux, és a dir, la força que cal fer per tal que una mostra flueixi. Per tant, està relacionat al nivell d'estructura interna del material que ha de ser destruït abans que es pugui produir el flux.

A partir dels paràmetres de viscositat ( $\eta$ ) i tensió tallant (*shear stress*,  $\tau$ ) es troba la força necessària per trencar gran part de les interaccions del fluid. Aquesta força es veu mostrada en un punt, en el qual la viscositat decreix perquè part de l'estructura interna cedeix a l'estrès aplicat; és el punt en què la mostra 'comença a fluir'.

Aquesta representació gràfica també ens informa de l'homogeneïtat de la mostra; es tracta d'una mostra molt homogènia si la caiguda des del punt de trencament té un pendent pronunciat, mentre que, en mostres heterogènies, el pendent d'aquest tram és més suau.

La manera de calcular aquesta força és fent la intersecció entre les rectes tangents que es poden extreure de la corba (Fig. 16). Per trobar aquest punt de força, es fa gràficament.



**Figura 16.** Exemple gràfic de límit elàstic (viscositat/tensió tallant) de la mostra de puré sense additius preparat a 40°C.

### 3.6. Anàlisi de dades

Les dades s'han recollit en format Excel a través del programa RheoWin. Amb aquest programa es troben els valors reològics del puré; les mitjanes i desviacions de les quatre repeticions de cada tipus de mostra. A partir de les dades obtingudes amb el programari (taules de la Figura 17) s'han calculat les seves mitjanes i s'han elaborat els corresponents gràfics de viscositat, tixotropia i límit elàstic.

REPETICIÓ 1															
P1				P2				P3				P4			
t	en Pa	y en 1/s	η en Pas	t	en Pa	y en 1/s	η en Pas	t	en Pa	y en 1/s	η en Pas	t	en Pa	y en 1/s	η en Pas
11	5,376	0,008499	632,544983	11	6,912	0,008499	813,272156	11	13,824	0,008499	1626,54431	11	0	0,008499	0
12	8,448	0,025497	331,333099	12	9,216	0,025497	361,454285	12	17,664	0,025497	692,787415	12	0,768	0,025497	30,121193
13	10,752	0,025497	421,896686	13	11,52	0,025497	451,817902	13	18,431999	0,025497	722,908569	13	5,376	0,025497	210,848343
14	10,752	0,033996	316,272491	14	10,752	0,033996	316,272491	14	20,736	0,033996	609,954102	14	6,144	0,033996	180,7271
15	14,592	0,033996	429,226959	15	13,824	0,033996	406,638078	15	19,968	0,033996	587,36322	15	11,52	0,033996	338,8634
16	16,128	0,042495	379,527039	16	16,128	0,042495	379,527039	16	22,271999	0,042495	524,108765	16	11,52	0,042495	271,0907
17	18,431999	0,067992	271,090698	17	18,431999	0,067992	271,090698	17	25,344	0,067992	372,749725	17	13,824	0,067992	203,3180
18	19,200001	0,076491	251,009964	18	19,968	0,076491	261,050354	18	25,344	0,076491	331,33313	18	16,128	0,076491	210,8483
19	23,808001	0,101988	233,43924	19	25,344	0,101988	248,439832	19	29,952	0,101988	293,68161	19	21,504	0,101988	210,8483
110	26,112	0,135984	192,022583	110	28,416	0,135984	208,965759	110	36,096001	0,135984	265,442993	110	23,040001	0,135984	169,4317
111	33,023998	0,16998	194,281677	111	33,792	0,16998	198,799866	111	39,167999	0,16998	230,427124	111	30,719999	0,16998	180,7271
112	33,023998	0,212475	155,425339	112	36,096001	0,212475	169,883353	112	42,239998	0,212475	198,799866	112	32,256001	0,220974	145,9719
113	41,472	0,283469	157,407532	113	43,775997	0,280467	156,082535	113	50,688	0,280467	180,727158	113	39,167999	0,280467	139,6528
114	44,543999	0,348459	127,83139	114	47,616001	0,348459	136,647354	114	54,528	0,348459	156,483261	114	46,080002	0,356958	129,0908
115	54,528	0,441948	123,381035	115	56,832001	0,441948	128,594315	115	62,208	0,441948	140,758636	115	55,296001	0,458946	120,4847
116	62,976002	0,569433	110,594231	116	66,047997	0,569433	115,389059	116	70,655998	0,577932	122,256592	116	64,512001	0,577932	111,6255
117	69,888	0,722415	96,74218	117	72,959999	0,730914	99,820221	117	79,872002	0,730914	109,276878	117	71,423996	0,730914	97,7187
118	79,104004	0,93489	84,613167	118	81,408005	0,93489	87,077629	118	90,624001	0,93489	96,935471	118	81,408005	0,943389	86,2531
119	90,624001	1,18986	76,163582	119	92,160004	1,18986	77,454491	119	102,911995	1,198359	85,877434	119	95,232002	1,198359	79,4686
120	102,143997	1,521321	67,141647	120	105,215996	1,521321	69,16095	120	114,432007	1,521321	75,218849	120	105,984001	1,538319	68,8959
121	112,896004	1,95477	57,754112	121	117,503998	1,95477	60,11142	121	128,255997	1,95477	65,611809	121	122,112	1,95477	62,4687
122	123,648003	2,405217	51,406253	122	129,791992	2,490207	52,120968	122	140,543991	2,490207	56,438679	122	133,632004	2,490207	53,66301
123	135,167999	3,119133	43,335117	123	139,008011	3,119133	44,566235	123	154,367996	3,119133	49,490673	123	146,688004	3,204123	45,781017
124	151,296005	4,003029	37,795383	124	156,671997	4,096518	38,245167	124	169,728012	4,096518	41,432266	124	161,279999	4,096518	39,370026
125	165,888	5,158893	32,155739	125	170,495997	5,158893	33,04895	125	185,087997	5,158893	35,877468	125	175,871994	5,252381	33,484238
126	180,479996	6,586724	27,40057	126	187,391998	6,671715	28,087532	126	203,519989	6,586724	30,989514	126	193,536011	6,671715	29,006436
127	198,911987	8,456505	23,521772	127	206,591995	8,541494	24,186869	127	221,951996	8,541494	25,985147	127	213,503998	8,634984	24,725466
128	212,735992	9,969326	21,339054	128	219,647995	9,969326	22,032381	128	239,615997	9,969326	24,035326	128	228,864014	9,969326	22,95682

Figura 17. Exemple d'una de les taules de les dades que s'han utilitzat per poder elaborar les gràfiques de a continuació. En aquest cas es tracta dels valors obtinguts en la repetició 1 de l'alginat 0,4% als diferents temps (T1, T2, T3, T4).

## 4. Resultats i discussió

### 4.1. Viscositat

La viscositat s'ha analitzat en les dues primeres parts del mètode reològic; en la rampa ascendent de velocitat i en el període de velocitat constant. Així doncs, en les gràfiques resultants s'observa el pic de viscositat d'aquesta rampa ascendent i la posterior baixada fins a l'estabilització de la viscositat.

Analitzar aquestes corbes et permet estimar viscositats diferents segons la quantitat i el tipus d'additiu i segons la temperatura d'elaboració del puré.

Els resultats de la viscositat es comentaran a partir de l'efecte que ha tingut la rèplica i segons l'efecte que ha tingut el temps transcorregut des de la preparació de la mostra fins la seva mesura en l'aparell.

Les corbes de les diferents mostres de puré mostren un exponencial decreixement de la viscositat de tall, indicant el puré com un producte no newtonià i amb un comportament de tall de cisalla fort (Maceiras et al., 2007; Yousefi & Razavi, 2015).

L'agar exerceix diferents efectes sobre la viscositat de tall del puré de patata comercial segons la quantitat d'agar afegit: a baixa concentració la viscositat decreix, mentre que a major concentració aquesta augmenta fins a l'1%, on casi s'elimina el comportament elàstic del puré i fa que es comporti més com un material rígid-sòlid (Dankar, Haddarah, El Omar, Sepulcre & Pujolà, 2018). Per tant, tal i com s'observa a continuació, hidrocol·loides com l'agar, a concentracions baixes disminueixen la viscositat del midó (ja que l'aigua accedeix al grànul més tard i s'inhibeix el seu inflament). En canvi, a altes concentracions (a partir de 0,6%) l'augment de viscositat s'explica per la formació del gel d'agar i/o de la xarxa a través de les interaccions entre les cadenes d'agar i els grànuls de midó, d'aquesta manera es pleguen els grànuls i s'associen més.

Quan s'utilitza alginat la viscositat és inferior a la del puré sol; això és atribuïble a que l'alginat és un hidrocol·loide aniònic i per tant, a l'interactuar amb la superfície del grànul de midó disminueix la viscositat del puré degut a la mida d'aquest hidrocol·loide i a les forces de repulsió entre els grups de fosfat dins dels grànuls de midó i la càrrega negativa de la molècula d'alginat (anió).



La relació de proporcionalitat inversa entre la concentració d'alginat i la viscositat es pot explicar a través de la dominació dels dos efectes de l'alginat: a baixa concentració domina l'efecte de repulsió dels grànuls de midó sobre la càrrega negativa d'alginat, portant a una disminució de la viscositat. Mentre que a altes concentracions, la capacitat de l'alginat d'interactuar entre els grànuls de midó predomina degut al seu alt pes molecular, portant a un augment de la viscositat del puré (Dankar, Haddarah, El Omar, Sepulcre & Pujolà, 2018).

Així doncs, el pes molecular de l'agar o l'alginat és suficientment gran com per dificultar la seva entrada dins dels grànuls de midó (altres additius més petits si que entren més fàcilment) i com a conseqüència, alterar la seva estructura interrompent els ponts d'hidrogen intermoleculars i/o regions cristal·lines o amorfes.

#### 4.1.1. Efecte de la rèplica en la mesura de la corba de viscositat

Es vol mirar l'efecte de la rèplica a les diferents concentracions estudiades al llarg dels diferents dies que s'han pres mesures reològiques sense tenir en compte l'efecte del temps entre rèpliques.

S'observa que l'aleatorietat no té gaire influència sobre els resultats de la viscositat, ja que les diferents rèpliques han donat valors similars. Per aquest motiu, s'han englobat els resultats de cada mostra en una sola gràfica amb les seves respectives desviacions.

A la Figura 18 A es pot observar l'efecte de l'agar en la viscositat del puré de patata comercial; a mesura que s'augmenta la concentració d'agar hi ha més interaccions entre les cadenes d'agar i els grànuls de midó i per tant, més gel d'agar i més viscositat, proporcional a la concentració emprada. També s'observa que les mostres d'agar 0,2% són més heterogènies que les de 0,4% i 0,6%, ja que hi ha menys repetibilitat, tal i com mostren les desviacions.

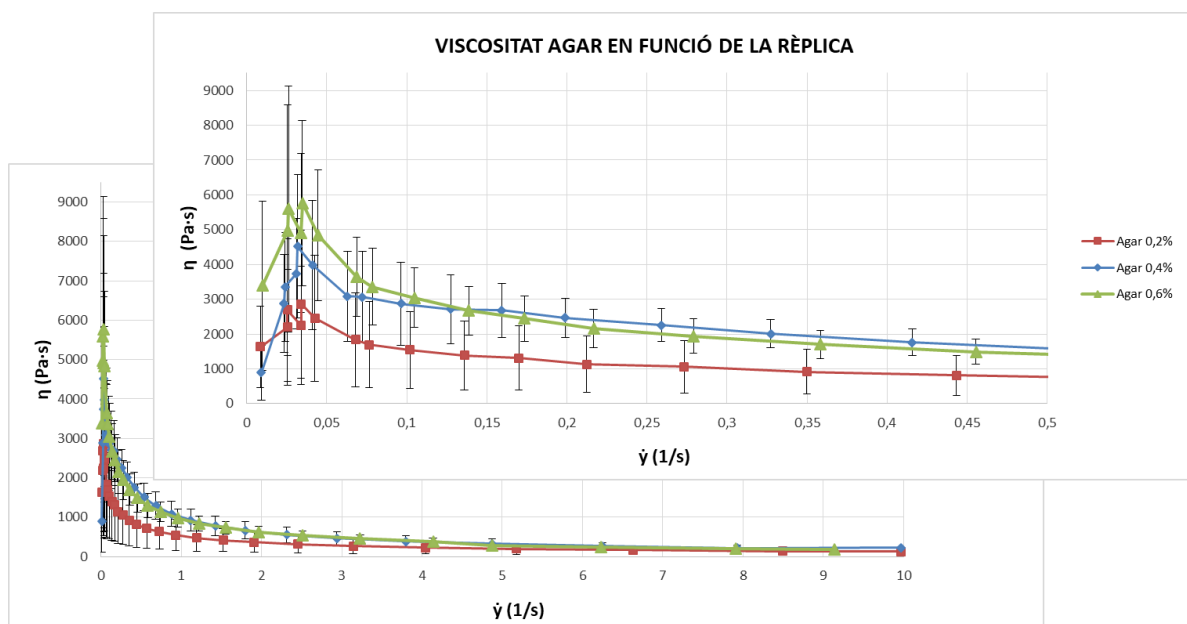
En el cas de l'alginat (Figura 18B i 18C) s'ha comprovat l'efecte que té la temperatura de preparació, ja que s'assoleixen valors de viscositats molt diferents a les preparacions de 40 i 100°C. Al preparar una mostra d'alginat a 100°C, la viscositat es multiplica per mil; per exemple, en les mostres amb un 0,2% d'alginat a 40°C s'assoleix un pic de 300Pa i a 0,2% d'alginat preparades a 100°C s'arriba als 3000Pa. També s'ha vist que la viscositat de puré amb alginat 40°C a concentracions baixes (Figura 18B) és inferior a la del puré sol

però que a altes concentracions, la viscositat passa a assolir valors de viscositat superiors als del puré sense additiu (Figura 18E).

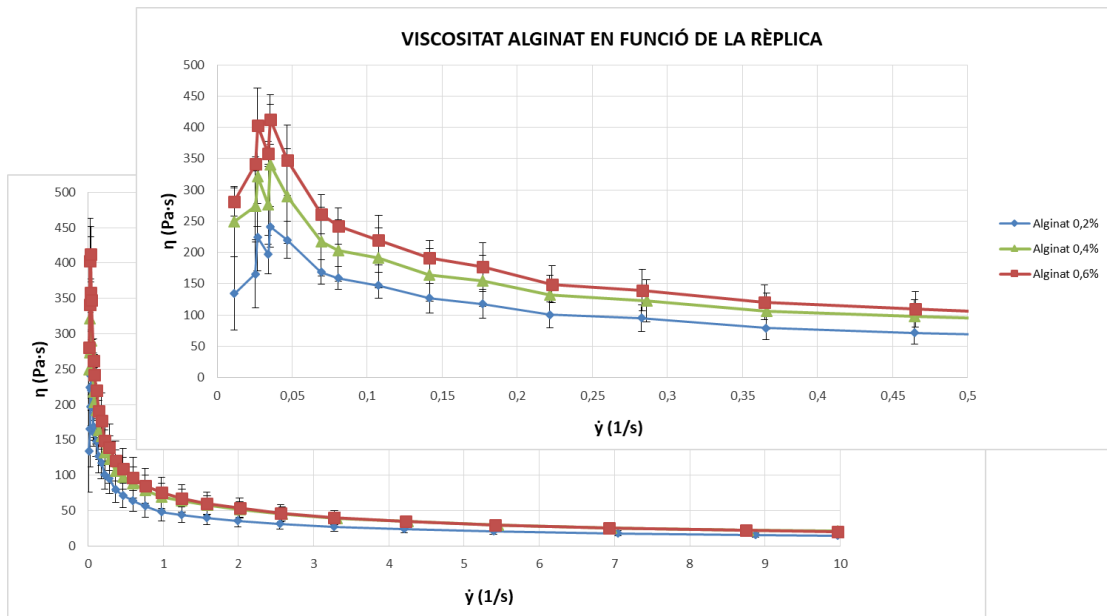
Al contrastar les Figures 18A i 18C dels purés amb additiu agar i alginat preparats a la mateixa temperatura (100°C), s'observen valors de viscositats més propers, tot i que els de l'agar són majors. En totes tres figures doncs (18A, 18B, 18C), s'observa una escala de concentració; a més concentració d'additiu, més viscositat.

La viscositat del puré sense additiu (Figura 18E) deixa constància de la importància de la temperatura de preparació del puré; en mostres amb baixa temperatura de preparació (40°C, la temperatura de preparació Standard) la viscositat és similar a les del puré amb alginat que es prepara a 40°C, mentre que a alta temperatura de preparació (100°C) els valors de viscositat són superiors i són similars amb els del puré amb agar, que es prepara a 100°C. En vista a aquests resultats, suposem que al deshidratar el midó per obtenir els flocs del puré, aquest perd tota l'estructura interna. Posteriorment, a l'elaborar el puré i afegir la solució de llet i aigua, aquesta estructura es recupera, es formen els ponts d'hidrogen i reapareix l'estructura de la patata igual que abans d'haver-la deshidratat. Per tant, l'aigua té un paper fonamental perquè a l'escalfar-la a 100°C s'observa més efecte que a 40°C, ja que l'estructura es trenca; la xarxa de midó queda entrecreuada i com a conseqüència augmenta la viscositat.

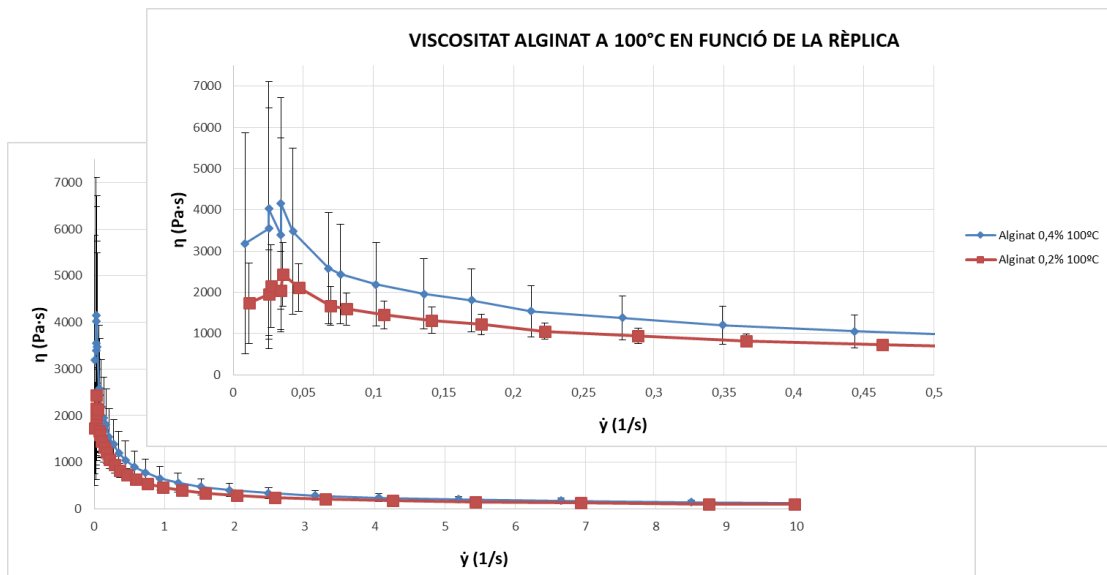
*A) Puré amb agar (0,2%, 0,4%, 0,6%) preparat a 100°C en funció de la rèplica*



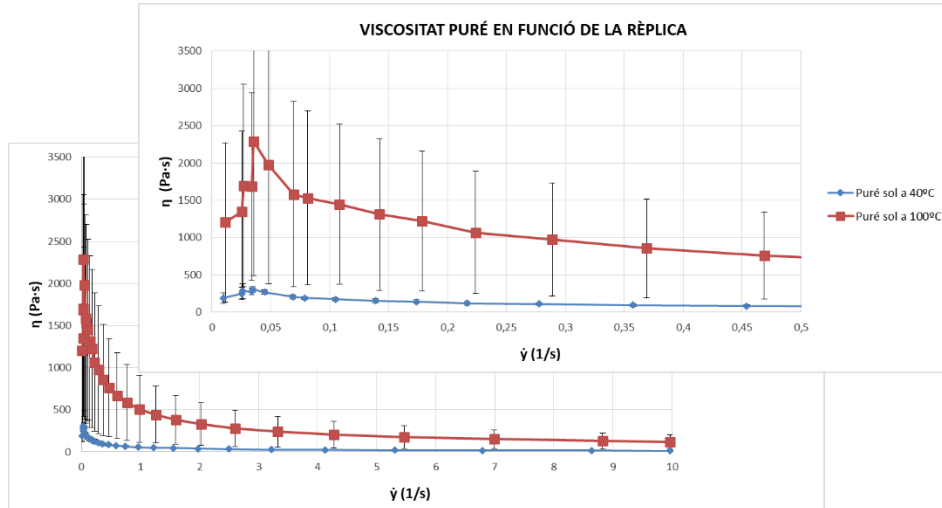
B) Puré amb alginat (0,2%, 0,4% i 0,6%) preparat a 40°C en funció de la rèplica



C) Alginat (0,2% i 0,4%) a 100°C en funció de la rèplica



D) Puré sol/ sense additiu preparat a 40 i 100°C en funció de la rèplica



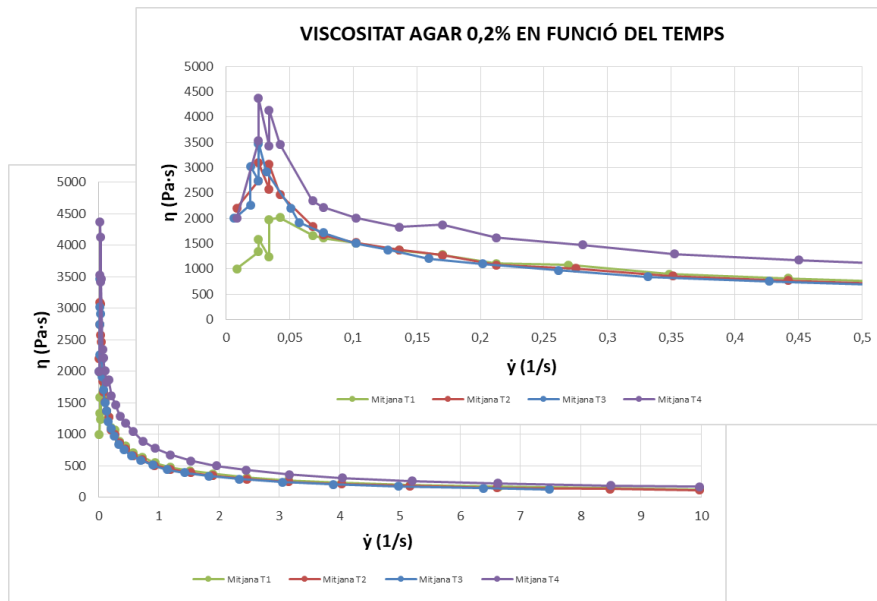
**Figura 18.** Efecte de la rèplica sobre la viscositat en les mostres de: a) Puré + agar (0,2-0,4-0,6%) preparat a 100°C, b) Puré + alginat (0,2-0,4-0,6%) preparat a 40°C, c) Puré + alginat (0,2-0,4%) preparat a 100°C, d) Puré sense additiu preparat a 40 i 100°C.

Nota: \*Les corbes obtingudes de cada repetició són resultat de la mitjana obtinguda de les diferents mostres analitzades en dies diferents. S'observen barres de desviació calculades a partir de les desviacions estàndards de les rèpliques de cada mostra.

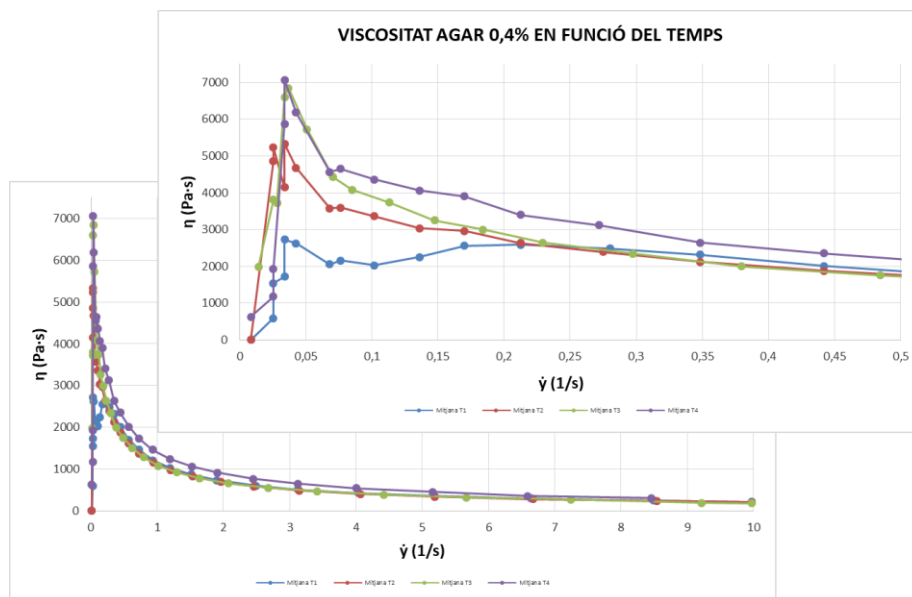
4.1.2. Efecte del temps transcorregut entre la preparació del puré i la mesura de la viscositat

Es vol mirar com afecta el temps que passa des de la preparació del puré fins la mesura de la seva viscositat (Figura 19, 20 i 21) ja que s'ha estudiat prèviament i s'ha vist que és un factor important. En tots els casos es pot veure com influeix el temps d'espera de les mostres, ja que a més temps transcorre des de la preparació fins a la presa de dades més augmenta la viscositat en el puré. A més, es reiteren els resultats obtinguts anteriorment en l'efecte de les rèpliques; a més concentració d'additiu, més viscositat té el puré de patata. També s'observa l'efecte de la temperatura de preparació, ja que la diferencia entre les viscositats de les gràfiques de mostres preparades a 40°C i de les de 100°C ve marcada per una diferencia de  $10^3$  Pa·s.

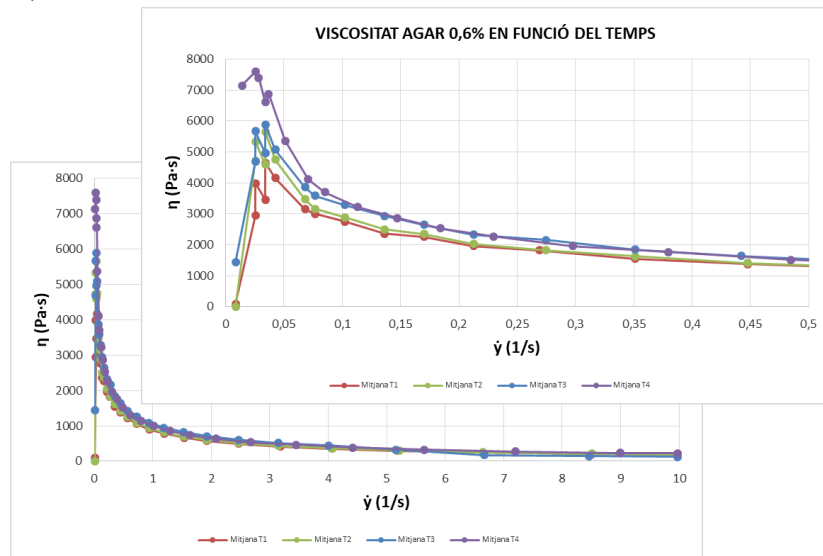
A) Puré amb agar 0,2% en funció del temps transcorregut des de la preparació de la mostra (100°C)



B) Puré amb agar 0,4% en funció del temps transcorregut des de la preparació de la mostra (100°C)



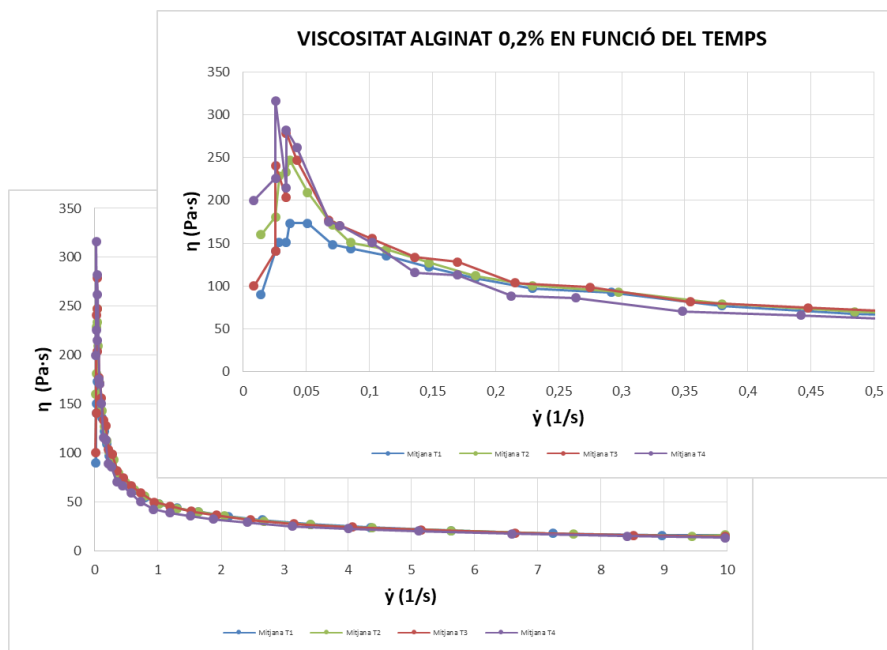
C) Puré amb agar 0,6% en funció del temps transcorregut des de la preparació de la mostra (100°C)



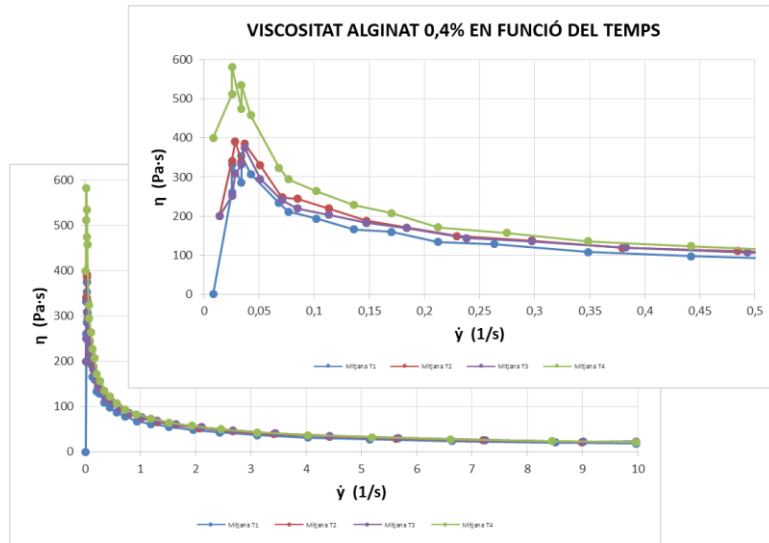
**Figura 19.** Efecte del temps transcorregut des de la preparació del puré fins la seva mesura sobre la viscositat de les mostres de puré + agar preparades a 100°C: a) Puré + agar 0,2% b) Puré + agar 0,4% i c) Puré + agar 0,6%.

Nota: \*A la llegenda es mostra per colors les diferents corbes de cada repetició per temps diferents (T1= mitjana de la repetició al minut 10 de les diferents rèpliques, T2= mitjana de la repetició al minut 15, T3= mitjana de la repetició al minut 20 i T4= mitjana de la repetició al minut 25). S'observen barres de desviació calculades a partir de les desviacions estàndards de les rèpliques de cada mostra.

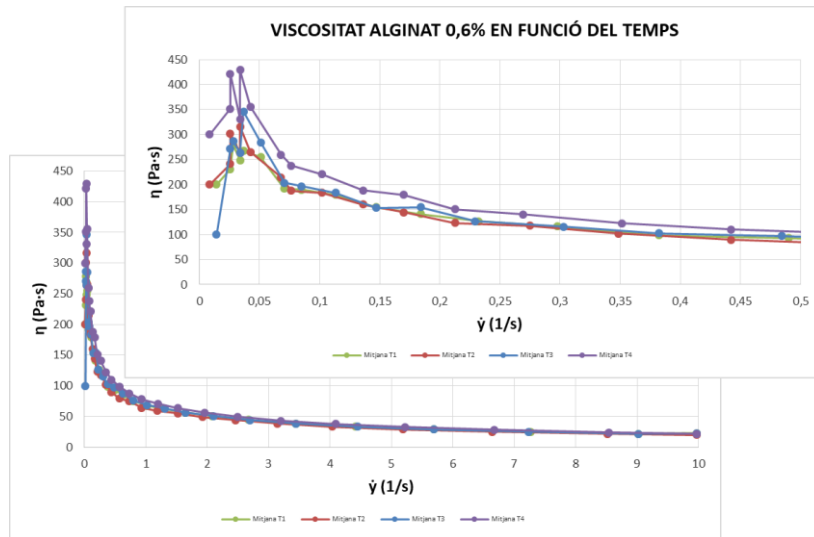
A) Puré amb alginat 0,2% en funció del temps transcorregut des de la preparació de la mostra (40°C)



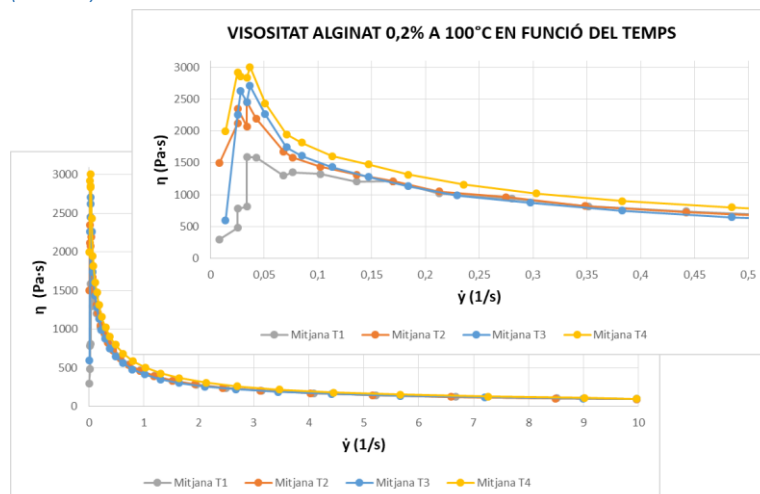
B) Puré amb alginat 0,4% en funció del temps transcorregut des de la preparació de la mostra (40°C)



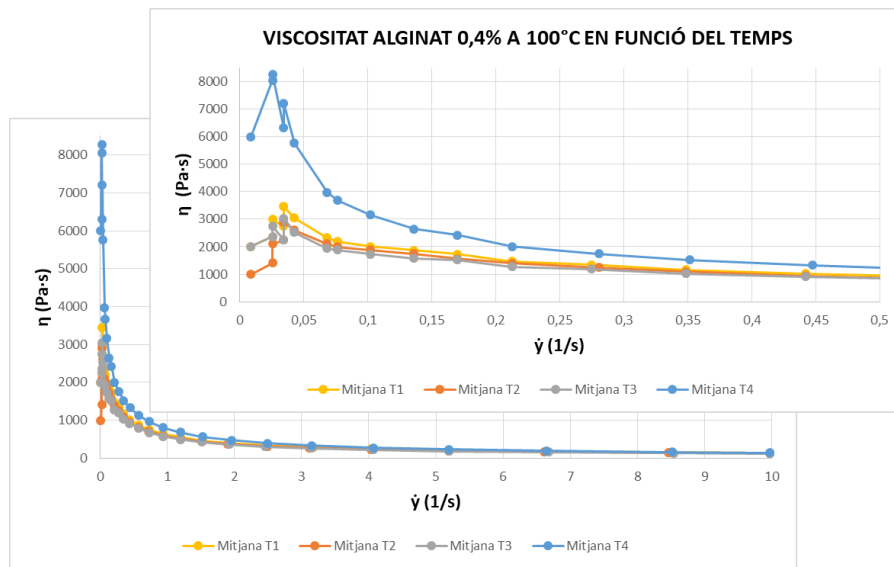
C) Puré amb alginat 0,6% en funció del temps transcorregut des de la preparació de la mostra (40°C)



D) Puré amb alginat 0,2% en funció del temps transcorregut des de la preparació de la mostra (100°C)



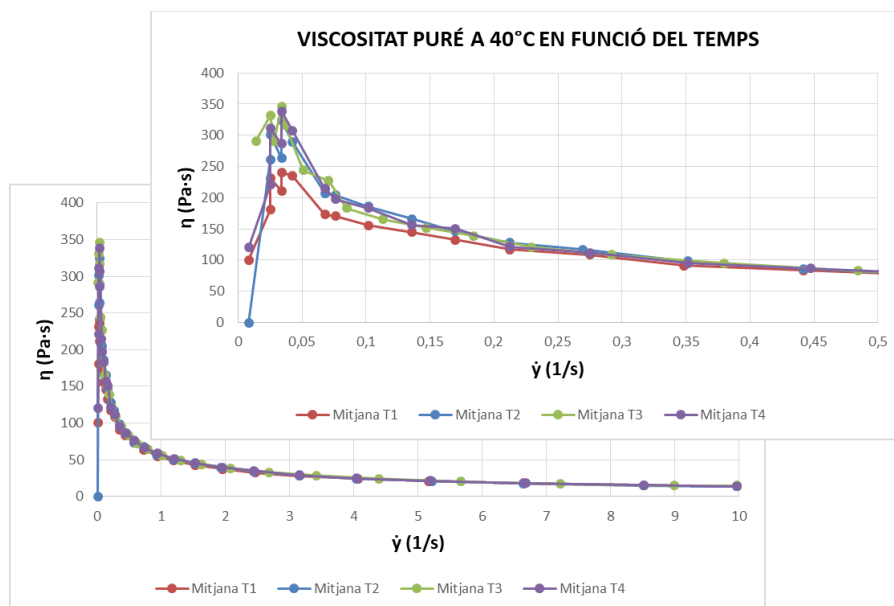
E) Puré amb alginat 0,4% en funció del temps transcorregut des de la preparació de la mostra (100°C)



**Figura 20.** Efecte del temps transcorregut des de la preparació del puré fins la seva mesura sobre la viscositat de les mostres de puré + alginat preparades a 40 i 100°C: a) Puré + alginat 0,2%, b) Puré + alginat 0,4%, c) Puré + alginat 0,6%, d) Puré + alginat 0,2% a 100°C i e) Puré + alginat 0,4% a 100°C.

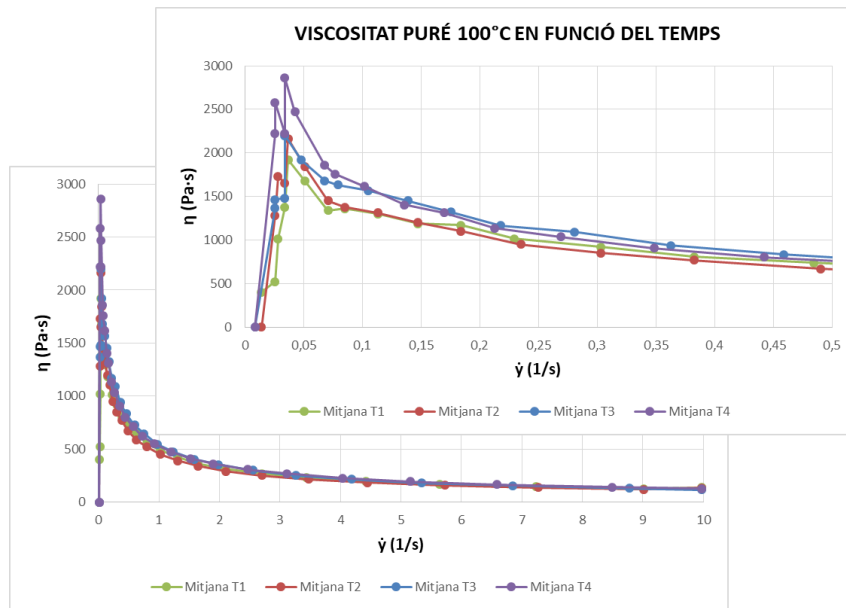
Nota: \*A la llegenda es mostra per colors les diferents corbes de cada repetició per temps diferents (T1= mitjana de la repetició al minut 10 de les diferents rèpliques, T2= mitjana de la repetició al minut 15, T3= mitjana de la repetició al minut 20 i T4= mitjana de la repetició al minut 25). S'observen barres de desviació calculades a partir de les desviacions estàndard de les rèpliques de cada mostra.

A) Puré sol en funció del temps transcorregut des de la preparació de la mostra (40°C)





B) Puré sol en funció del temps transcorregut des de la preparació de la mostra (100°C)



**Figura 21.** Efecte del temps transcorregut des de la preparació del puré fins la seva mesura sobre la viscositat de les mostres de puré preparades a 40 i 100°C: a) Puré a 40°C i b) Puré a 100°C.

Nota: \*A la llegenda es mostra per colors les diferents corbes de cada repetició per temps diferents (T1= mitjana de la repetició al minut 10 de les diferents rèpliques, T2= mitjana de la repetició al minut 15, T3= mitjana de la repetició al minut 20 i T4= mitjana de la repetició al minut 25). S'observen barres de desviació calculades a partir de les desviacions estàndards de les rèpliques de cada mostra.

A vista dels resultats obtinguts, a l'hora de fer la mesura cal tenir en compte que el temps transcorregut des de la preparació de la mostra fins a la mesura sigui el mateix, ja que sinó els resultats podrien variar i no seria per efecte de la mostra.

A continuació en la Taula 2 es mostra un resum dels valors més alts de viscositat de cada corba estudiada per tal de poder contrastar-los més genèricament. S'observa tant l'efecte del temps transcorregut entre mostres com el de la temperatura de preparació. Es mostra l'augment de viscositat a mesura que augmenta la concentració d'additiu, de la mateixa manera que es mostra que els valors de viscositat màxima més alts són els de les mostres que contenen agar. Es veu com el temps també afecta en l'increment de viscositat. Hi ha alguns valors de viscositat màxima en mostres de 100°C però, que no segueixen amb linealitat l'augment que haurien d'assolir, ja que és molt fàcil que hi hagi variabilitat en aquest tipus de mostres (per exemple el puré amb agar 0,6% té algun punt amb valors inferiors al puré amb agar 0,4%).

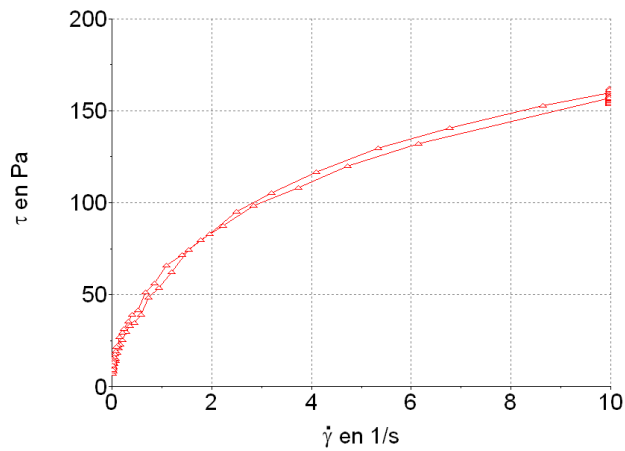
**Taula 2.** Resum dels pics de viscositat màxima de cadascuna de les gràfiques estudiades anteriorment.

Mostra analitzada		Pic de viscositat màxima aprox. segons efecte de la rèplica (Pa·s)	Pic de viscositat màxima aprox. segons efecte del temps (Pa·s)			
			T1	T2	T3	T4
Puré + agar 0,2%	100°C	3000	2000	3000	3500	4500
Puré + agar 0,4%		4500	2900	5100	6900	7000
Puré + agar 0,6%		5800	5000	6000	6000	7500
Puré + alginat 0,2%	40°C	250	170	250	280	320
Puré + alginat 0,4%		300	320	380	390	600
Puré + alginat 0,6%		410	300	330	350	430
Puré + alginat 0,2%	100°C	2500	1500	2500	2600	3000
Puré + alginat 0,4%		4000	3000	3000	3000	8000
Puré sense additiu	40°C	230	240	320	350	350
Puré sense additiu	100°C	2400	2000	2100	2100	2900

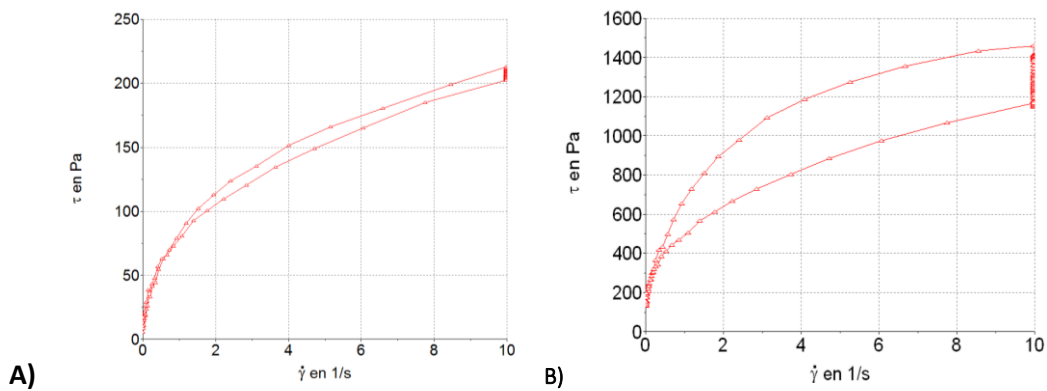
#### 4.2. Tixotropia

A les Figures 22 i 23 es mostren tres exemples de les corbes de flux obtingudes amb una velocitat de cisalla controlada, les del puré sol a 40°C, les del puré amb alginat 0,4% preparat a 40°C i les del puré amb agar 0,4% preparat a 100°C. S'observa que tant les mostres de puré sol com les de puré amb additiu tenen comportaments tixotròpics, ja que mostren una evident corba de flux. Hoover i Vasanthan (1994) van comprovar que, entre la civada, el blat, les llenties i el midó de la patata, només és evident la corba tixotròpica en la civada i en el midó de la patata, i així es reflecteix en les Figures 22 i 23. Zhang, Gu, Hong, Li & Cheng (2011) informen que només hi ha comportament tixotròpic del midó de la patata sota baixes taxes de cisallament; per sota de 10Pa i a altes taxes, per sobre de 150Pa. En canvi, a velocitats de cisallament intermitges entre 10 i 150 Pa, el midó de la patata posseeix un comportament reopètic. Donat que la prova tixotròpica d'aquest estudi ha estat realitzada a baixes taxes de cisallament (de 0,1 a 10 s<sup>-1</sup>), s'han pogut obtenir corbes tixotròpiques. S'observa com influeix l'efecte de l'additiu en l'àrea tixotròpica, ja que la corba de la Figura 22 (puré sense additiu) mostra una àrea inferior

a les de de la Figura 23 (puré amb additius) i també, l'efecte del tipus d'additiu, ja que la corba de puré amb agar mostra una àrea molt superior a la corba del puré amb alginat.



**Figura 22.** Corba tixotròpica del puré preparat a 40°C sense additius mesurada en la rampa de 30°C.



**Figura 23.** Corba tixotròpica del puré amb additius mesurada en la rampa de 30°C; a) Puré + alginat 0,4% preparat a 40°C i b) Puré + agar 0,4% preparat a 100°C.

A continuació s'han agrupat els resultats en gràfiques (Figura 24) amb els diferents valors d'àrees del puré amb agar, del puré amb alginat a 40 i 100°C i del puré sense cap dels dos additius.

Teòricament el puré sense additius té un major grau de tixotropia comparat amb les mostres d'agar o alginat (Dankar, Haddarah, El Omar, Sepulcre & Pujolà, 2018). Però en aquest cas, s'observa que les àrees de les mostres amb agar són superiors a les del puré sense additius (tant pel cas del puré preparat a 40°C com a 100°C). Les àrees de les mostres elaborades amb alginat a 40°C es mostren similars a les del puré sense additius preparat a 40°C. Comparant les àrees del puré amb alginat fetes a 100°C amb les del puré

sense additiu preparat a 100°C, ambdues assoleixen valors similars destacant àrees lleugerament superiors en les mostres d'alginat.

S'han comparat les gràfiques de les mostres preparades a 40°C i de les preparades a 100°C per veure l'efecte de la temperatura de preparació del puré, que és clau en els resultats obtinguts. Per altra banda, al comparar additiu s'observa com l'agar provoca un grau més alt de comportament tixotròpic que l'alginat.

L'àrea d'histerèsis és la indicació clau de l'energia que es necessita per destruir l'estructura interna del material responsable de la dependència del temps de flux (Dankar, Haddarah, El Omar, Sepulcre & Pujolà, 2018); així, el puré amb agar necessita l'energia més alta per trencar l'estructura interna del midó, indicant una alta resistència al flux depenent del temps i alts nivells de viscositat interna i estabilitat.

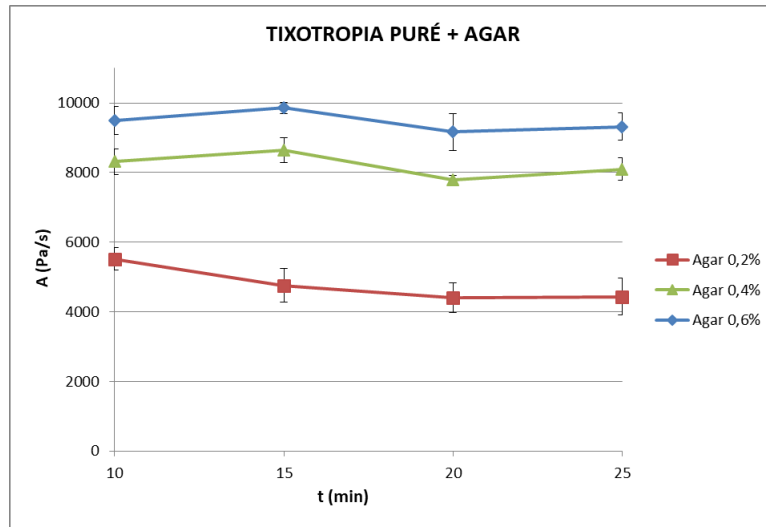
Quan una corba tixotròpica té un comportament petit de corba indica la poca tolerància de la mostra sota el tall/cisallament, que s'expressa per la poca força que s'ha de fer per desestabilitzar l'estructura interna (Costa, Garcia, Ribeiro, Soares Junior & Caliari, 2016).

Al disminuir el cisallament totes les mostres de puré mostren la capacitat de reformar la xarxa interna danyada i de recuperar les seves viscositats, excepte en casos d'alta concentració d'agar (al 1%) on no es recupera la viscositat després de decreïxer el tall de cisalla, ja que ha desaparegut la seva corba tixotròpica. Aquest fet està relacionat amb l'augment de concentració d'agar i la formació d'un gel més dur que es torna incapaç de recuperar la seva viscositat degut a la pèrdua de característiques elàstiques i viscoses. Així, en termes de tixotropia, el puré de patata amb diferents additiu es classifica en el següent ordre decreixent; puré amb agar, puré amb alginat i puré sol. (Dankar, Haddarah, El Omar, Sepulcre & Pujolà, 2018).

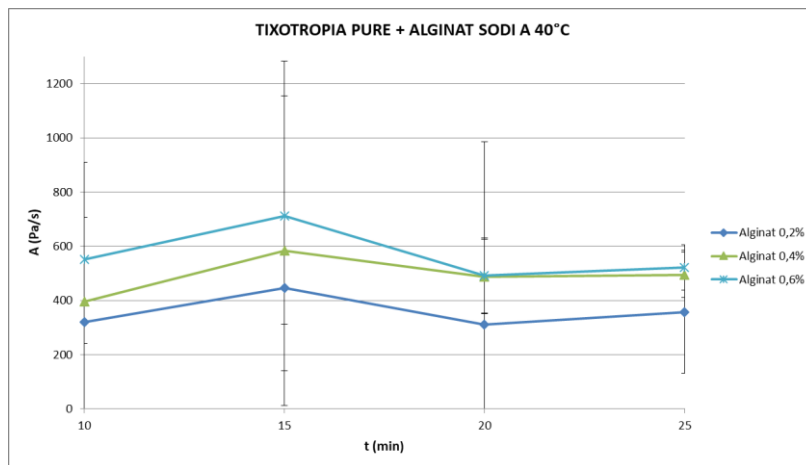
Pel que fa a la tendència que segueixen les rectes amb els diferents temps no es pot afirmar cap canvi lògic en els valors pel fet de deixar reposar la mostra de 5 a 15 minuts després de preparar-la (Figura 24).

També, s'observa que aquests resultats tixotròpics estan en acord amb els obtinguts del límit elàstic i amb els de la viscositat.

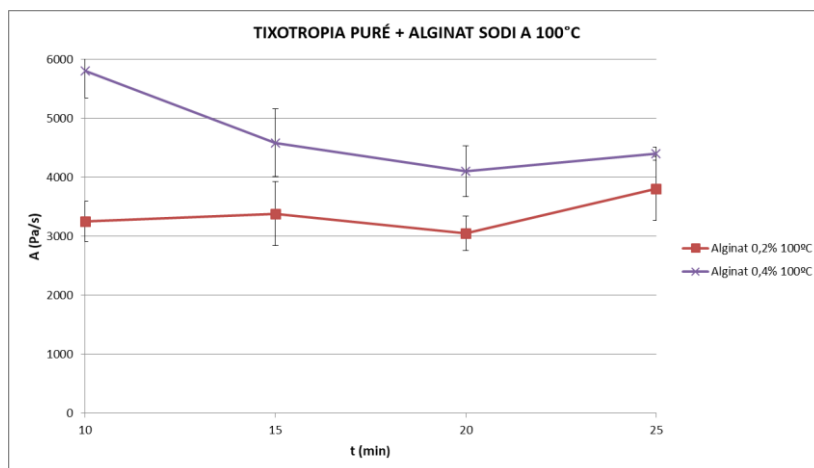
A) Puré amb agar (0,2%, 0,4%, 0,6%) a 100°C



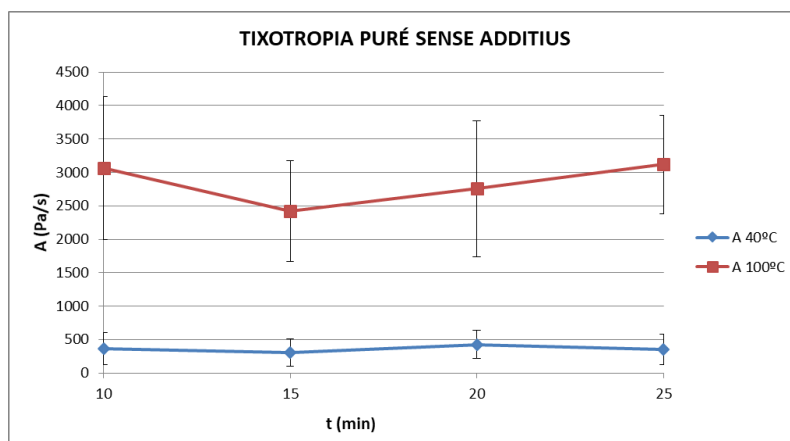
B) Puré amb alginat (0,2%, 0,4%, 0,6%) a 40°C



C) Puré amb alginat (0,2%, 0,4%) a 100°C



#### D) Puré sense additius



**Figura 24.** Àrea tixotròpica de les mostres mesurades en funció dels diferents temps ( $T_1=10\text{min}$ ,  $T_2=15\text{min}$ ,  $T_3=20\text{min}$ ,  $T_4=25\text{min}$ ): a) Puré + agar (0,2-0,4-0,6%) preparat a  $100^\circ\text{C}$ , b) Puré + alginat (0,2-0,4-0,6%) preparat a  $40^\circ\text{C}$ , c) Puré + alginat (0,2-0,4%) preparat a  $100^\circ\text{C}$  i d) Puré sense additius preparat a  $40$  i  $100^\circ\text{C}$ .

*Nota:* \*Les rectes obtingudes de cada repetició són resultat de la mitjana obtinguda de les àrees tixotròpiques de les mostres analitzades en temps i dies diferents. S'observen barres de desviació calculades a partir de les desviacions estàndards de les rèpliques de cada mostra.

A continuació a la Taula 3 es resumeixen els valors més alts d'àrees tixotròpiques de cada corba estudiada per tal de poder contrastar-les de manera més genèrica. S'observa un augment de l'àrea tixotròpica en les mostres amb additiu a mesura que va augmentant la seva concentració. També s'observa el major efecte de l'agar, seguit de l'alginat mentre que les mostres de puré sense additiu tenen àrees més petites.

**Taula 3.** Resum amb les àrees màximes de tixotropia de cadascuna de les gràfiques estudiades anteriorment.

Mostra analitzada		Àrea tixotròpica màxima aprox. (Pa/s)
Puré + agar 0,2%	100°C	5500
Puré + agar 0,4%		8500
Puré + agar 0,6%		10000
Puré + alginat 0,2%	40°C	450
Puré + alginat 0,4%		580
Puré + alginat 0,6%		700
Puré + alginat 0,2%	100°C	3800
Puré + alginat 0,4%		5800
Puré sense additius	40°C	400
Puré sense additius	100°C	3200

### 4.3. Límit elàstic basat en el mètode de la rampa

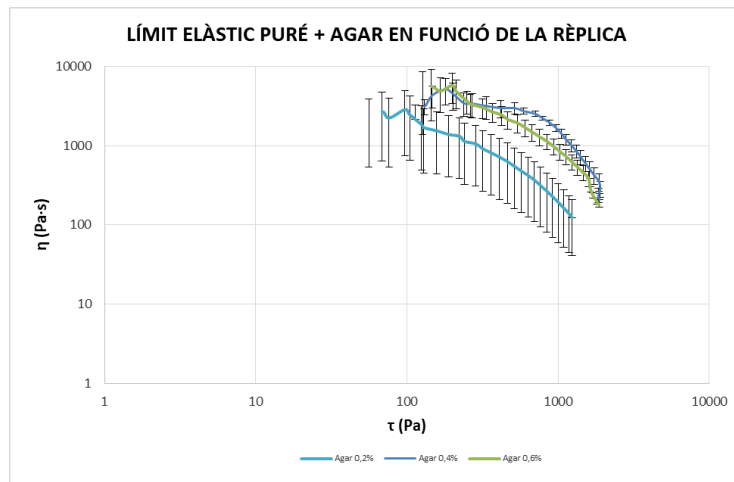
Aquest paràmetre permet analitzar la homogeneïtat de la mostra tot observant el pendent final de la corba juntament amb la força o estrès que resisteix la mostra en el mètode utilitzat. Aquesta força és la que es necessita per trencar les interaccions moleculars i la que determina que el puré comenci a fluir.

Per estimar el límit elàstic o rendiment d'estrès s'ha utilitzat la rampa d'estrès, una de les tècniques més utilitzades per analitzar les propietats reològiques dels aliments (Sun & Gunasekaran, 2009). Aquest nivell d'estrès crític és un paràmetre important, a partir del qual per sota d'ell, el material és completament elàstic i per sobre d'aquest, l'estructura interna es trenca i flueix (Sun & Gunasekaran, 2009). Tal i com es pot observar en les figures 24, 25 i 26, inicialment, les corbes de flux mostren un lleuger augment de viscositat i després assoleixen un altiplà on el rendiment d'estrès augmenta. Aquesta regió correspon al rendiment d'estrès en el que la mostra està totalment elàstica i és capaç d'absorbir l'energia d'estrès sense canviar la seva microestructura interna. En assolir el nivell d'estrès crític (aprox. 1000Pa per agar, 500Pa per alginat i 400Pa per patata), la viscositat decreix ràpidament per totes les mostres. Aquest decreixement abrupte indica un canvi en la microestructura del midó perquè les molècules de midó ja no poden absorbir més energia sense ser deformades (Tabilo-Munizaga & Barbosa-Cánovas, 2005). Per tant, la disminució pronunciada en la viscositat s'ha donat a causa del trencament de les molècules de midó.

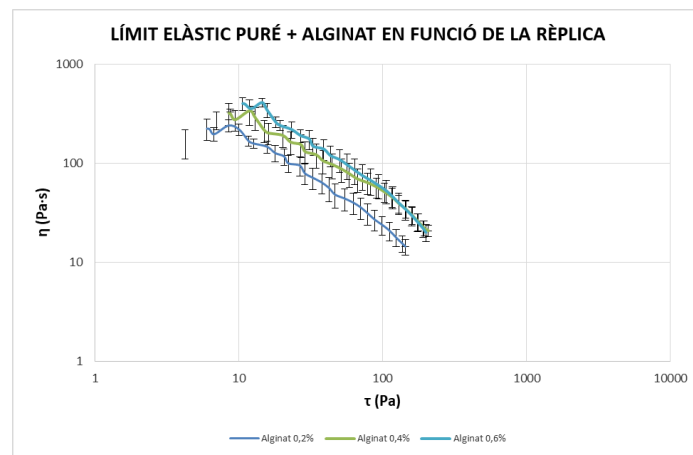
A continuació es mostren les gràfiques resultants dels límits elàstics de les diferents mostres segons l'efecte de la rèplica i segons l'efecte del temps transcorregut entre mostres.

#### 4.3.1. Efecte de la rèplica en la mesura del límit elàstic

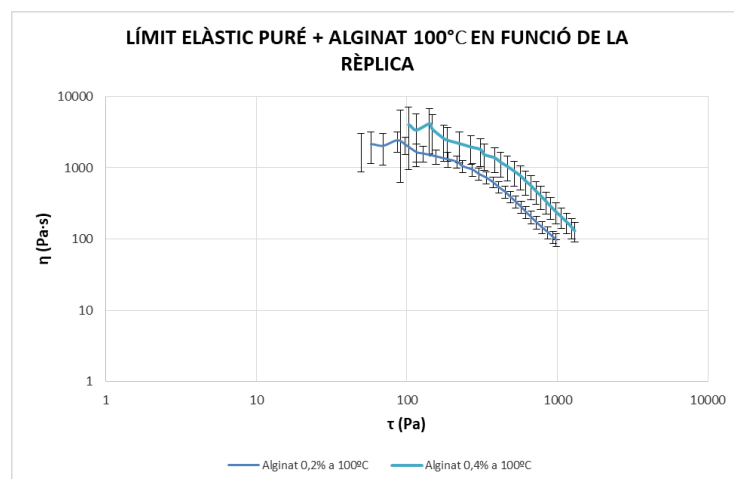
A) Puré amb agar (0,2%, 0,4%, 0,6%) a 100°C en funció de la rèplica



B) Puré amb alginat (0,2%, 0,4%, 0,6%) a 40°C en funció de la rèplica

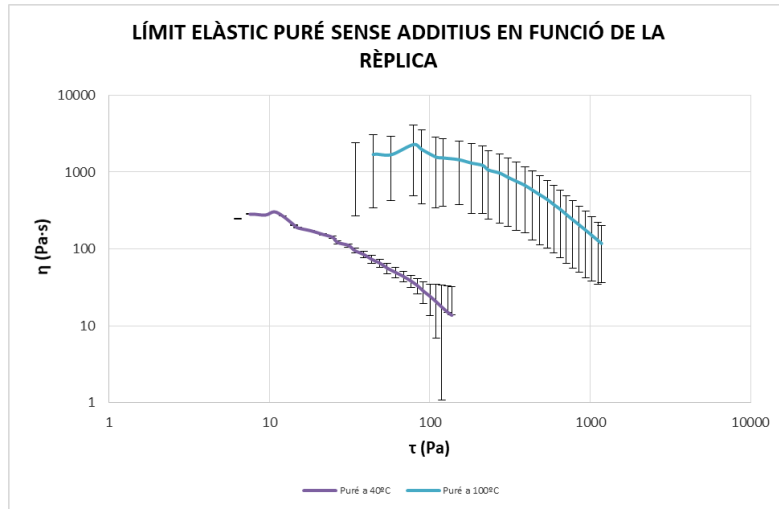


C) Puré amb alginat (0,2%, 0,4%, 0,6%) a 100°C en funció de la rèplica





D) Puré sense additius en funció de la rèplica



**Figura 25.** Límit elàstic en funció de la rèplica de les mostres de: a) Puré + agar (0,2-0,4-0,6%) preparat a 100°C, b) Puré + alginat (0,2-0,4-0,6%) preparat a 40°C, c) Puré + alginat (0,2-0,4%) preparat a 100°C i d) Puré sense additius preparat a 40 i 100°C.

En totes les gràfiques (Figura 25) es pot observar que l'aleatorietat afecta sobre els resultats del límit de fluència, ja que es mostren desviacions força grans. Però els factors que poden influir en aquesta aleatorietat no s'han determinat en aquest estudi. Per aquest motiu s'han englobat els resultats de cada mostra en una sola gràfica amb les seves desviacions.

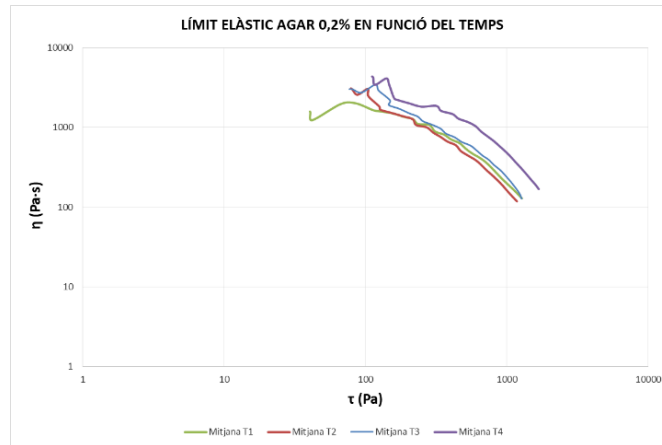
Tal i com ha succeït en l'estudi de les propietats reològiques anteriors, les mostres de puré amb agar són les que presenten uns valors de límits elàstics majors. També s'observa que a més concentració d'additiu (tant d'agar com d'alginat), més costa trencar l'estructura del puré i que aquest flueixi. A major temperatura de preparació del puré, major és el rendiment d'estrès; els valors dels purés elaborats a 40°C estan al voltant de 300-500 Pa mentre que els límits elàstics de les mostres elaborades a 100°C es troben entre 3000-5000 Pa. Aquest fet reafirma l'efecte de la gelatinització del midó.

Dels dos additius estudiats l'agar presenta el límit elàstic més alt, ja que té l'efecte d'augmentar el límit elàstic del puré a 1000Pa. Igualment, l'alginat també ha augmentat aquest límit a 500Pa. Aquest allargament del rendiment d'estrès es pot explicar pel factor que la microestructura interna del midó estava afectada tant per l'agar com per l'alginat, els quals han contribuït a l'elasticitat de la xarxa del midó del puré de patata, generant

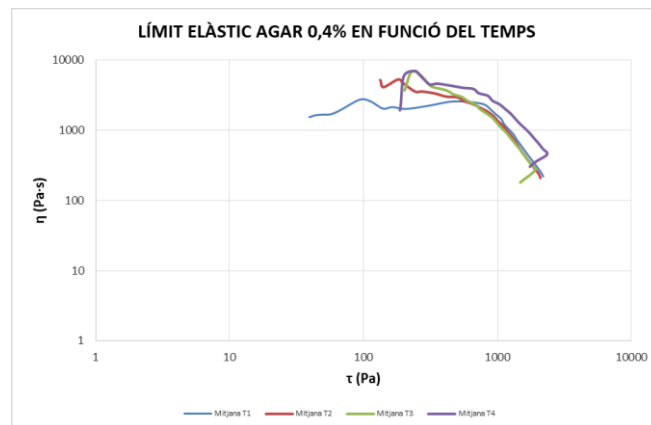
com a conseqüència una microestructura interna de midó més resistent a ser deformada en la regió de rendiment d'estrès, moment en que la mostra és totalment elàstica.

#### 4.3.2. Efecte del temps transcorregut entre la preparació del puré i la mesura del límit elàstic

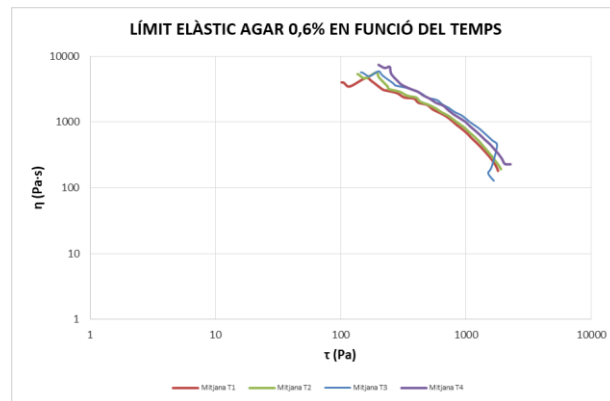
A) Puré amb agar 0,2% en funció del temps transcorregut des de la preparació de la mostra (100°C)



B) Puré amb agar 0,4% en funció del temps transcorregut des de la preparació de la mostra (100°C)



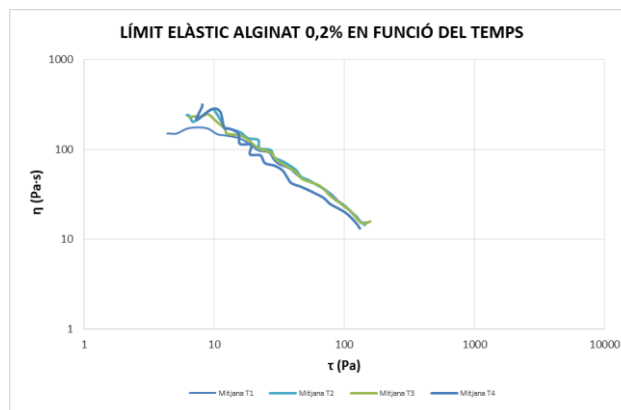
C) Puré amb agar 0,6% en funció del temps transcorregut des de la preparació de la mostra (100°C)



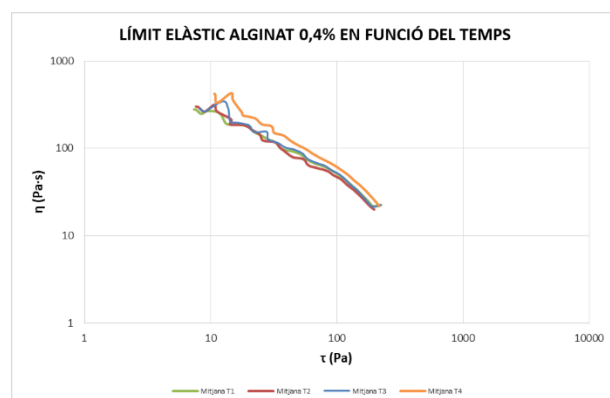
**Figura 26.** Efecte del temps transcorregut entre la preparació del puré i la seva mesura sobre el límit elàstic de les mostres de puré + agar preparades a 100°C: a) Puré + agar 0,2% b) Puré + agar 0,4% i c) Puré + agar 0,6%.

Nota: \*A la llegenda es mostra per colors les diferents corbes de cada repetició segons el temps en què s'ha pres la mostra (T1= mitjana de la repetició al minut 10 de les diferents rèpliques, T2= mitjana de la repetició al minut 15, T3= mitjana de la repetició al minut 20 i T4= mitjana de la repetició al minut 25).

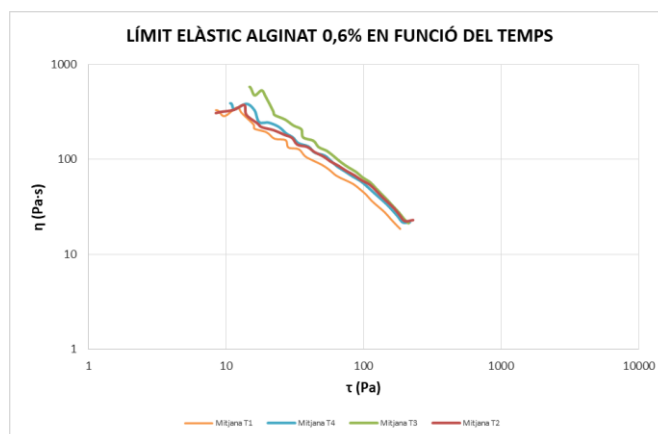
A) Puré amb alginat 0,2% en funció del temps transcorregut des de la preparació de la mostra (40°C)



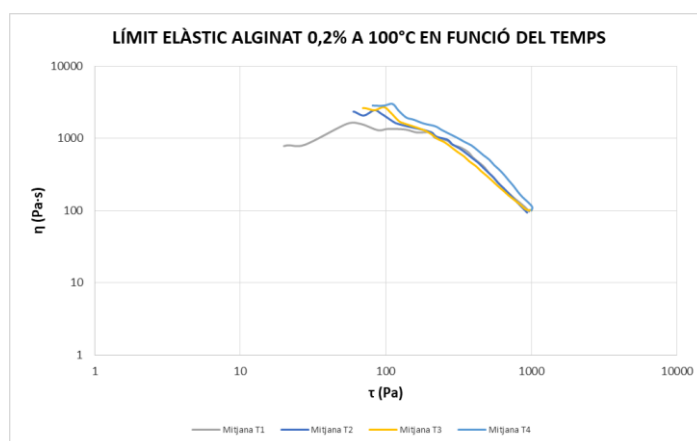
B) Puré amb alginat 0,4% en funció del temps transcorregut des de la preparació de la mostra (40°C)



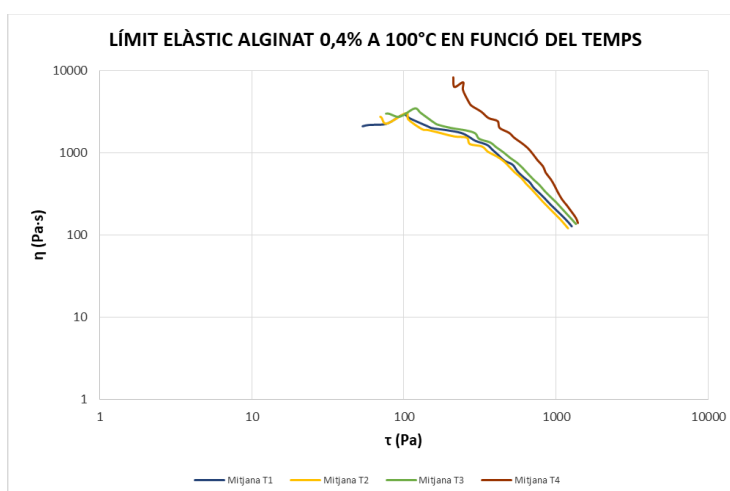
C) Puré amb alginat 0,6% en funció del temps transcorregut des de la preparació de la mostra (40°C)



D) Puré amb alginat 0,2% en funció del temps transcorregut des de la preparació de la mostra (100°C)



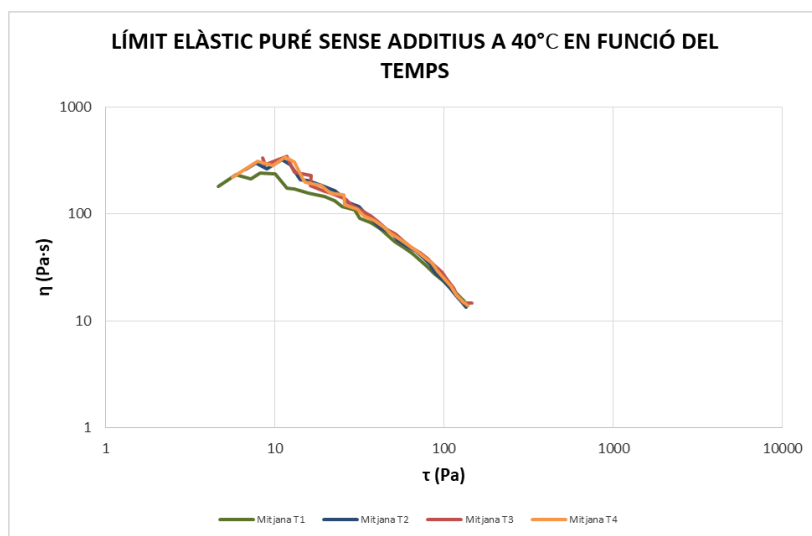
E) Puré amb alginat 0,4% en funció del temps transcorregut des de la preparació de la mostra (100°C)



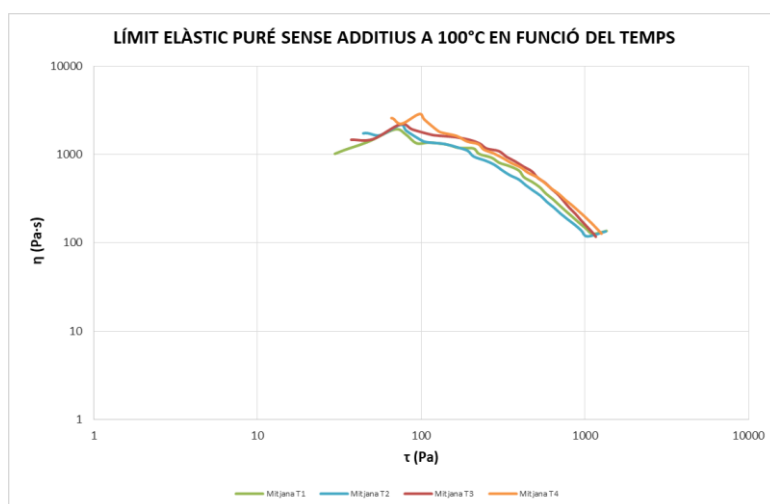
**Figura 27.** Efecte del temps transcorregut entre la preparació del puré i la seva mesura sobre el límit elàstic de les mostres de puré + alginat preparades a 40 i 100°C: a) Puré + alginat 0,2% 40°C, b) Puré + alginat 0,4% 40°C, c) Puré + alginat 0,6% 40°C, d) Puré + alginat 0,2% 100°C i e) Puré + alginat 0,4% 100°C.

Nota: \*A la llegenda es mostra per colors les diferents corbes de cada repetició segons el temps en què s'ha pres la mostra (T1= mitjana de la repetició al minut 10 de les diferents rèpliques, T2= mitjana de la repetició al minut 15, T3= mitjana de la repetició al minut 20 i T4= mitjana de la repetició al minut 25).

A) Puré sense additiu elaborat a 40°C en funció del temps transcorregut des de la preparació de la mostra



B) Puré sense additiu elaborat a 100°C en funció del temps transcorregut des de la preparació de la mostra



**Figura 28.** Efecte del temps transcorregut entre la preparació del puré i la seva mesura sobre el límit elàstic de les mostres de puré a 40 i 100°C: a) Puré preparat a 40°C, b) Puré preparat a 100°C.

Nota: \*A la llegenda es mostra per colors les diferents corbes de cada repetició segons el temps en què s'ha pres la mostra (T1= mitjana de la repetició al minut 10 de les diferents rèpliques, T2= mitjana de la repetició al minut 15, T3= mitjana de la repetició al minut 20 i T4= mitjana de la repetició al minut 25).

Com es pot veure a les Figures 27 i 28, a més temps passa més costa trencar l'estructura de midó perquè flueixi, per tant el límit elàstic és major. Així doncs, de la mateixa manera

que succeïa en el cas de les altres propietats reològiques, mesurar el temps transcorregut entre la preparació de la mostra i la mesura és vital per obtenir resultats fiables.

A continuació es mostra en la Taula 4 un resum dels valors dels límits elàstics de cada corba estudiada per tal de poder contrastar-los més genèricament. S'observa tant l'efecte del temps transcorregut entre mostres com el de la temperatura de preparació, ja que en aquest cas, la diferència principal dels valors està en si la mostra s'ha preparat a 40°C o 100°C.

**Taula 4.** Resum dels pics dels límits elàstics de cadascuna de les gràfiques estudiades.

Mostra		Límit elàstic màxim segons l'efecte de la rèplica (Pa·s)	Límit elàstic màxim segons l'efecte del temps (Pa·s)
Puré + agar 0,2%	100°C	Entre 1000 i 10000 (augmentant proporcionalment amb la concentració d'agar)	Entre 1000 i 10000 (augmentant a mesura que transcorre el temps des de la preparació de la mostra fins que es prenen les dades).
Puré + agar 0,4%			
Puré + agar 0,6%			
Puré + alginat 0,2%	40°C	Entre 100 i 1000 (augmentant proporcionalment amb la concentració d'alginat)	Entre 100 i 1000 (augmentant a mesura que transcorre el temps des de la preparació de la mostra fins que es prenen les dades).
Puré + alginat 0,4%			
Puré + alginat 0,6%			
Puré + alginat 0,2%	100°C	Entre 1000 i 10000 (augmentant proporcionalment amb la concentració d'alginat però valors inferiors a l'agar)	Entre 1000 i 10000 (augmentant a mesura que transcorre el temps des de la preparació de la mostra fins que es prenen les dades).
Puré + alginat 0,4%			
Puré sense additius	40°C	Entre 100 i 1000 (però inferior al puré amb alginat)	Entre 100 i 1000 (augmentant a mesura que transcorre el temps des de la preparació de la mostra fins que es prenen les dades).
Puré sense additius	100°C	Entre 1000 i 10000 (però inferior al puré amb agar)	Entre 1000 i 10000 (augmentant a mesura que transcorre el temps des de la preparació de la mostra fins que es prenen les dades).

## 5. Conclusions

D'acord amb els objectius establerts en aquest treball, podem concloure que:

- La **temperatura de preparació** del puré ha estat determinant en totes les proves reològiques, ja que en les mostres preparades a 40°C el midó del puré no ha arribat a gelatinitzar-se, en canvi, en les mostres de puré elaborades a 100°C, els grànuls de midó s'han gelificat; és a dir, s'han inflat i unit formant una xarxa polimèrica amorfa (un gel) a causa d'aquest increment de temperatura i de l'aplicació d'esforços tallants.
- Els efectes reològics dels **additius** han estat dependents de la seva concentració; a baixa concentració (0,2%), tan en l'agar com en l'alginat els valors de les propietats reològiques del puré (viscositat, tixotropia i límit elàstic) han estat inferiors que a alta concentració (0,6%), on han augmentat aquests valors. Aquest efecte és degut al seu alt pes molecular, ja que retarda l'entrada dels grànuls de midó i conseqüentment, retarda la formació de la xarxa (hidrocol·loide-midó).
- Tant l'agar com l'alginat tenen l'efecte d'augmentar l'estabilitat del puré donant-li una millor textura i aparença, ja que davant d'un canvi de concentració de 0,2% fins a 0,6%, la viscositat, la tixotropia i el límit elàstic augmenten però, la temperatura d'elaboració del puré és un paràmetre que pot alterar aquests resultats. Així doncs, elaborar les mostres d'alginat 0,2% i 0,4% a 100°C, ha permès comparar en igualtat de condicions els dos additius i veure el major efecte que causa l'agar en el puré, ja que és amb el que més clara es veu la ruptura dels grànuls de midó i amb el que s'assoleixen valors de viscositat, tixotòpics i de rendiment més alts.

Per tant, aquests resultats poden contribuir al coneixement dels efectes que els additius i les diferents temperatures poden exercir en la microestructura del midó del puré de patata comercial i en la seva reologia i, a més, proporcionar explicacions dels seus efectes i mecanismes per millorar l'ús del puré de patata en tecnologies alimentaries avançades com pot ser la impressió 3D d'aliments.

## 6. Bibliografia

- Alvarez, M.D., & Fernández, C., & Canet, W., & Tortosa, M.E. (2004). The texture and structure of mashed potatoes on heating. *Alvarez et al., e-rheo.pt, 4, 13-20*
- Bertoft, E., & Blennow, A. (2016b). Structure of Potato Starch. *Advances in Potato Chemistry and Technology: Second Edition (Second Edi)*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800002-1.00003-0>
- Dankar, I., & Haddarah, A., & El Omar, F., & Sepulcre, F. & Pujolà, M. (2018). Assessing the microstructural and rheological changes induced by food additives on potato puree. *Food Chemistry* 240, 304-313. <Http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.121>
- Quintero Novoa, D.F., & Ramírez Rueda, J.A. (2013). Estudio del mecanismo de gelatinización del almidón de yuca. *Departamento de Ingeniería Química Universidad de Los Andes*. <https://es.scribd.com/document/365909271/Estudio-Del-Mecanismo-de-Gelatinizacion-Del>
- Singh, S., & Gamlath, S., & Wakeling, L. (2007). Nutritional aspects of food extrusion. *International Journal of Food Science and Technology* 42, 916-929.
- Tabilo-Munizaga, G., & Barbosa-Cánovas, G. V. (2005). Rheology for the food industry. *Journal of Food Engineering* 67, 147-156. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.062>
- Woolfe, J. A. (1987). *The potato in the human diet*. Cambridge: Cambridge University Press.

### 6.1. Recursos electrònics

Additivos alimentarios. Disponible a: <http://www.aditivos-alimentarios.com/2014/01/e406-agar-agar.html> [Consulta 15 de setembre de 2017].

Additivos alimentarios. Disponible a: <http://www.aditivos-alimentarios.com/2014/01/e401-alginato-sodio.html> [Consulta 15 de setembre de 2017].