

## Efecto de distintos hidrocoloides sobre transiciones térmicas y movilidad molecular en masa de harina de trigo

### Effect of different hydrocolloids on thermal transitions and molecular mobility in wheat flour dough

Linlaud, N<sup>1</sup> Puppo, MC<sup>1,2</sup> Ferrero, C<sup>1</sup>

(1)CIDCA-Fac. Ciencias Exactas-UNLP-CCT La Plata (CONICET), 47 y 116 La Plata, Buenos Aires

(2)Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales-UNLP, 60 y 119 La Plata, Buenos Aires, Argentina.

[nlinlaud@cidca.org.ar](mailto:nlinlaud@cidca.org.ar)

#### RESUMEN

En el presente trabajo se analizó la influencia de hidrocoloides sobre la gelatinización de almidón, y la cantidad de agua congelable a través de calorimetría diferencial de barrido. Se estudió también la movilidad molecular del sistema a través de ensayos de tiempo de relajación,  $\lambda$ , por resonancia magnética nuclear (<sup>1</sup>H spin-spin RMN). Se utilizaron como sistemas modelo masas frescas y liofilizadas, preparadas a partir de harina de trigo comercial (tipo 000, CAA) con distintos hidrocoloides (1,5 g/100g harina): goma guar (GG), goma xántica (GX), goma garrofin (LBG), pectina de alto metoxilo (P) y la mezcla de garrofin y xántica 50:50 (LBG+GX) cuyos valores de absorción farinográfica (A) fueron 62,1%, 66,4%, 66%, 62%, 65,5%, respectivamente. Se evaluó la gelatinización del almidón obteniéndose temperatura inicial (Ti), de pico (Tp), final (Tf) y la entalpía del proceso. En las masas frescas elaboradas con agua farinográfica se observó una disminución de la Tf respecto al control con el agregado de LBG+GX, LBG y GX. Las masas liofilizadas y rehidratadas en relación sólido:agua 1:0,5, presentaron un corrimiento de ambos picos del termograma, cuyas Tp (TpI y TpII) se vieron incrementadas por el agregado de hidrocoloides en la mayoría de los casos. La Tf aumentó significativamente con LBG+GX, LBG, GX y GG. Las variaciones en las temperaturas observadas se pueden relacionar con la disminución de cantidad de agua disponible para la gelatinización cuando la muestra contiene hidrocoloide.

El porcentaje de agua congelable de las masas frescas aumentó significativamente respecto al control cuando se agregó la mezcla LBG+GX.

De los datos obtenidos por RMN se observó que en las masas la movilidad molecular aumentó en forma creciente respecto a la masa control con el agregado de LBG, GX y LBG+GX, no varió con el agregado de GG y disminuyó significativamente con P.

Estos resultados sugieren que los hidrocoloides interactúan con los componentes de la masa en forma diferente según su estructura, generando en particular un cambio en la disponibilidad de agua para procesos como la gelatinización del almidón y la congelación y una alteración en la movilidad de los protones del sistema, probablemente relacionada con una reestructuración de la matriz. El estudio más detallado de estos cambios es relevante en la masa panaria dado el rol de las interacciones del agua con proteínas de gluten y almidón.

#### ABSTRACT

In the present work, the influence of hydrocolloids on starch gelatinization and freezable water was evaluated by differential scanning calorimetry- The molecular mobility of the system was also studied by RMN relaxation assays (<sup>1</sup>H spin-spin RMN). Guar gum (GG), xanthan gum (XG), locust beam gum (LBG), high methoxyl pectin (P) and the mixture of locust beam gum and xanthan gum 50:50 (LBG+XG) were employed at a 1.5 g/100g flour level. Farinographic water absorption (A) values of blends were 62.1 %, 66.4 %, 66.0 %, 62.0 %, 65.5 %, respectively. A commercial wheat flour was used. The following starch gelatinization parameters were obtained: onset temperature (Ti), peak temperature (Tp), final temperature (Tf) and gelatinization enthalpy. In fresh doughs, obtained with the farinographic amount of water, a decrease in Tf, respect to control, was observed when LBG+GX, LBG and GX. were added. Lyophilized and rehydrated doughs (solids:water = 1:0.5) exhibited a shift of both peaks in thermograms, with the Tp (TpI y TpII) values increased in most cases because of

hydrocolloid addition. Tf significantly increased by addition of LBG+GX, LBG, GX and GG. The variations in temperature can be related to the decrease in the quantity of water available for the gelatinization process when the sample contains hydrocolloids. The percentage of freezable water of fresh dough significantly increased respect to control with the addition of the mixture LBG+XG. By NMR assays, it could be observed that the molecular mobility increased with the addition of LBG, XG and LBG+XG. No differences in relaxation time were observed when GG was added but a significant decrease was observed when P was incorporated. From these results, it can be concluded that hydrocolloids can interact with the other dough components in different ways according to their structure, thus inducing a change in water availability for processes like starch gelatinization and freezing. A change in protons mobility was observed, probably related to restructuring of the system matrix. A more detailed study of these changes is relevant in bread dough taking into account the role of the interactions among water, gluten proteins and starch.

**PALABRAS CLAVE:** *hidrocoloides, movilidad molecular, disponibilidad de agua, masa panaria.*

**KEYWORDS:** *hydrocolloids, molecular mobility, bread dough, water availability.*

## **INTRODUCCIÓN**

En la panificación, los componentes de la masa pueden sufrir diversas transiciones como la gelatinización del almidón y en el caso de la utilización de masas congeladas, la formación de hielo. Estas transiciones pueden verse afectadas por el agregado de aditivos que, por su naturaleza, influyen en la disponibilidad de agua del sistema. La absorción de agua de una harina es un factor importante en la panificación ya que ella contribuirá a la calidad del producto, su vida útil y el rendimiento del proceso. Durante el amasado la harina, el agua y otros ingredientes son mezclados hasta alcanzar un desarrollo óptimo de la red de gluten. Para ello, la red debe estar bien hidratada y las partículas de almidón inmersas en ella deben estar distribuidas uniformemente. La movilidad del agua en la masa es un parámetro importante ya que está relacionado directamente con la calidad de la red de gluten (Leung y col, 1979). Entre los parámetros que inciden en la absorción de agua se encuentran el grado de molienda, calidad y cantidad de gluten, porcentaje de almidón dañado, presencia de fibra. Como parte de esta última se puede considerar tanto la fibra endógena (fundamentalmente pentosanos) como la agregada como mejorador (polisacáridos de distinto origen). Los hidrocoloides son polisacáridos de diferentes orígenes con alto peso molecular cuya característica principal es su capacidad de retener agua. Su alta hidrofiliidad puede afectar en forma significativa la absorción de agua de la harina (Linlaud y col, 2009). Su presencia en productos de panificación puede modificar la gelatinización del almidón, extender la vida útil del producto, puede ser usado como reemplazo de grasa, como sustituto del gluten y como fuente de fibra dietaria (Guarda y col., 2004, Rosell y col., 2001). El efecto de los hidrocoloides en las propiedades funcionales de la masa y la calidad del pan depende de la naturaleza, origen y tamaño de las partículas de los hidrocoloides y la dosificación incorporada en la formulación de la masa (Ribotta y col., 2005).

Los objetivos del presente trabajo fueron: a) analizar la influencia de hidrocoloides sobre la gelatinización de almidón y la cantidad de agua congelable a través de calorimetría diferencial de barrido (DSC); b) estudiar la movilidad molecular del sistema a través de ensayos de tiempo de relajación mediante resonancia magnética nuclear (RMN).

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

### **Caracterización de la harina y mezclas utilizadas**

Se utilizó una harina comercial tipo 000 según el CAA provista por Molino Campodónico (La Plata, Argentina). El contenido de proteína total de esta harina fue de 13,1%, el de gluten de 9,7% y la relación gluten húmedo/gluten seco de 2,77, cenizas, 0.705% y humedad 14.89%. Se utilizaron hidrocoloides comerciales como goma guar (GG), goma xántica (GX), pectina de alto metoxilo (P), goma garrofin (LBG) y mezcla de goma garrofin y xántica (50:50) (LBG+GX) (Saporiti S.A., Argentina) en concentración 1,5 % en base a harina. Los valores de absorción farinográfica (A) para las harinas aditivadas fueron 62,1% (con GG), 66,4% (con GX), 62,0% (con P), 66,0% (con LBG) y 65,5% (con LBG+GX). El valor de A para el control (harina sin aditivar) fue de 62,0%.

### **Elaboración de las masas**

Para la preparación de las masas se empleó la siguiente fórmula: cada 100 gramos de harina se utilizaron 2 g de NaCl, los hidrocoloides en la concentración indicada y la cantidad de agua según la absorción farinográfica de cada mezcla o según absorción farinográfica de la masa control (agua constante). Para evitar cambios durante los ensayos no se utilizó levadura. Las masas se prepararon en la amasadora de un microfarinógrafo de Brabender con capacidad de 10 g.

El tiempo de amasado fue de 9 minutos. Luego se dejó reposar la masa 10 minutos a temperatura ambiente, cubierta con film para evitar deshidrataciones.

### **Caracterización de las masas**

#### **Gelatinización del almidón**

Pequeñas cantidades de las masas obtenidas se liofilizaron y rehidrataron hasta obtener una relación sólido:agua de 1:0,5. Se colocó una pequeña cantidad de masa rehidratada (10-14 mg) en una cápsula de aluminio la cual fue sellada herméticamente con una prensa. En otra serie de ensayos se utilizó masa con cantidad de agua variable, ajustada según valores farinográficos. Como referencia se utilizó una cápsula vacía. Se realizó un calentamiento controlado desde una temperatura inicial de 20 °C hasta alcanzar 130 °C a una velocidad de 10 °C/min en un calorímetro Q100 (TA Instruments, USA). De los termogramas obtenidos (flujo calórico en función de la temperatura) se determinaron las temperaturas inicial (Ti), final (Tf) y de pico (TPI, TPII) y las entalpías de gelatinización utilizando el software del equipo. Los ensayos se realizaron por duplicado.

#### **Resonancia magnética nuclear**

Se analizó la movilidad molecular del sistema a través de ensayos de tiempo de relajación (T2) por 1H spin-spin RMN. En el caso particular de las masas esta movilidad está determinada en gran medida por la cantidad de agua agregada y las interacciones entre ésta y los componentes hidrofílicos de la masa. Los núcleos de hidrogeno son excitados por pulsos de pocos milisegundos y cuando el pulso cesa los núcleos vuelven a su estado original emitiendo una señal. La amplitud de la señal es proporcional al número de núcleos de hidrógeno en la muestra y decrece en función del tiempo.

Se elaboraron las masas según la técnica descrita, con agua farinográfica y con agua constante. Cada masa se colocó en un tubo de vidrio de 10 mm de diámetro con la ayuda de una varilla hasta una altura de 3 cm aproximadamente y se tapó para evitar la deshidratación. Los tubos se colocaron en la celda del equipo (Bruker, USA) y se realizó la medida a temperatura ambiente. Se obtuvieron las curvas de decaimiento de la señal en función del tiempo de las masas con el agregado de hidrocoloide las cuales se ajustaron con la ecuación (1) y se obtuvieron los tiempos de relajación para cada masa (Tabla 2).

$$I = A e^{(-t/\lambda)} \quad (1)$$

donde: I intensidad de la señal,  $\lambda$  tiempo de relajación, A factor pre exponencial, t tiempo

Los ensayos se realizaron por triplicado.

#### **Porcentaje de agua congelable**

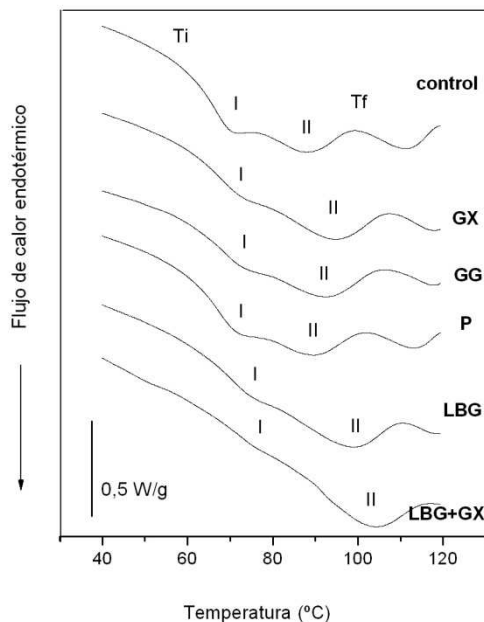
Para este ensayo se utilizó masa fresca elaborada con los hidrocoloides en una concentración de 1,5% y agua agregada según el valor de absorción farinográfica. Se colocó una pequeña cantidad de masa (10-14 mg) en una cápsula de aluminio previamente pesada la cual fue sellada herméticamente con una prensa. La cápsula se colocó en la celda del equipo junto a una cápsula vacía sellada como referencia. Se realizaron las corridas por duplicado en un calorímetro Q100 (TA Instruments, USA). La muestra fue equilibrada a 20 °C durante 5 minutos luego se enfrió hasta -60 °C manteniéndose a esa temperatura durante 60 minutos. Se realizó luego un calentamiento a 2 °C/ min hasta llegar a una temperatura final de 20 °C. Se obtuvieron las entalpías de fusión del hielo formado y se calcularon los porcentajes de agua congelada en cada muestra. Los ensayos se realizaron por duplicado.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **Gelatinización del almidón**

En la **Figura 1** se muestran los termogramas de las muestras analizadas, para una relación sólidos:agua 1:0,5. El pico I (PI) y el pico II (PII) corresponden a la gelatinización de almidón, que presenta el desdoblamiento característico debido a la restricción en la cantidad de agua disponible para el proceso (Biliaderis, 1992). El tercer pico corresponde a la disociación del complejo amilosa-lípido. La **Tabla 1** muestra los valores obtenidos de temperaturas y entalpías del proceso. De acuerdo a estos

resultados se observó que con GG, LBG y LBG+GX aumentó significativamente TPI mientras que TPII fue afectada por el agregado de GX, LBG y LBG+GX. La Tf se vio significativamente incrementada por todas las gomas excepto P. Este corrimiento de temperaturas y en particular de Tf, se puede relacionar con la disminución de cantidad de agua disponible en las muestras con hidrocoloide (Ferrero y col, 1996). La entalpía total del proceso no presentó diferencias significativas respecto al control.



**Figura 1.** Termogramas obtenidos de las masas liofilizadas y rehidratadas (relación sólidos:agua 1:0,5) sin (control) y con 1,5% de goma

**Tabla 1.** Temperatura de los picos, áreas totales bajo las curvas de los termogramas de las masas liofilizadas.

Masa	Ti (°C)	TPI (°C)	TPII (°C)	Tf (°C)	Area total (J/g)
control	59,84 a	70,87 a	90,53 ac	100,78 a	5,75 ab
GX	59,79 a	72,57 ab	95,67 b	107,54 b	5,69 ab
GG	60,83 a	73,88 bc	92,87 ab	105,99 b	4,24 a
P	60,76 a	71,11 a	89,19 c	99,75 a	5,69 ab
LBG	61,99 a	75,79 c	100,84 d	112,61 c	6,18 b
LBG+X	61,69 a	76,32 c	103,14 d	113,99 c	5,35 <sup>a</sup> b

Letras distintas dentro de un mismo grupo corresponden a valores significativamente distintos ( $p < 0,05$ ).

Cuando se gelatinizaron masas preparadas con cantidad farinográfica de agua no se observó este efecto de corrimiento en la Tf (resultados no mostrados).

### Movilidad molecular a través de ensayos de relajación RMN

Los tiempos de relajación obtenidos para cada masa son mostrados en la **Tabla 2**. En el caso de las masas hechas con agua farinográfica se observó que el tiempo de relajación  $\lambda$ , relacionado con la movilidad molecular, aumentó significativamente respecto a la masa control con el agregado de LBG, GX y LBG+GX, no observándose variaciones con el agregado de GG. En este caso se encontró una correlación positiva entre la cantidad de agua agregada y el tiempo de relajación ( $R^2 = 0,6306$ ). Por otro lado, para las masas preparadas con agua constante (utilizando la absorción farinografica de la masa control) no se observaron diferencias significativas respecto al control, excepto en la muestra con P. Con el agregado de P disminuyó la movilidad molecular significativamente respecto al control tanto para las masas preparadas con la cantidad de agua farinográfica correspondiente como para las preparadas con la cantidad de agua del control. En un trabajo previo, Linlaud y col. (2009) informaron que las estabilidades farinográficas de las masas con 1,5 % de hidrocoloide decrecían en el siguiente orden: GG (27 min) > GX (21 min) > control (19.5 min) > LBG (17 min) > LBG+GX (15 min) > P (9.5

min). De acuerdo a esto se observa que la masa con GG (la más estable) absorbe la misma cantidad de agua (62 %) que la aditivada con P (la menos estable) y según lo mostrado en **Tabla 2**, ambas masas presentan tiempos de relajación que no son significativamente diferentes. Las masas con GX, LBG y la mezcla de LBG+GX son las que más agua absorben lo que podría contribuir a la mayor movilidad molecular encontrada. En estos casos, la estabilidad no resulta muy diferente del control salvo para la mezcla LBG+GX. Esto indicaría no hay una relación directa entre la cantidad de agua y movilidad molecular con la estabilidad de la masa; ésta dependerá finalmente de la forma en que el hidrocoloide se pueda integrar a la matriz y en particular a la red proteica, fortaleciéndola como en el caso de GG o debilitándola como en el caso de P.

**Tabla 2** Tiempos de relajación ( $\lambda$ ) de las masas.

Masa	$\lambda$ (milisegundos)	
	Agua farinográfica	Agua constante
Control	12,9 cd	12,9 a
GX	14,5 a	13,0 a
GG	12,4 bc	12,4 ab
P	11,5 b	11,6 b
LBG	13,8 ad	12,7 a
LBG+GX	14,5 a	13,4 a

Letras distintas dentro de un mismo grupo corresponden a valores significativamente distintos ( $p < 0,05$ ).

### Porcentaje de agua congelable

En la **Tabla 3** se muestran los porcentajes de agua congelable obtenidos para cada masa (preparadas con agua farinográfica). Se observó una tendencia a aumentar el porcentaje de agua congelable en presencia de hidrocoloides, siendo este aumento significativo respecto al control con el agregado de la mezcla LBG+GX. Comparando los valores de **Tablas 2** y **3** se observa que las masas (agua farinográfica) con mayor movilidad son las que presentan también un mayor porcentaje de agua congelable. Esto indicaría que cuando se agrega agua en cantidad suficiente (agua farinográfica) en presencia de hidrocoloide se genera al amasar una matriz donde el agua estaría más lábil o disponible que en el control. Esta mayor disponibilidad explicaría la ausencia de corrimiento en las temperaturas finales ( $T_f$ ) de gelatinización si se las compara con las masas preparadas con restricción de agua (agua farinográfica del control).

**Tabla 3** Agua congelable (%) de las masas

Masa	% Agua congelable
Control	57,3 a
GX	61,5 ab
GG	58,1 a
P	59,3 ab
LBG	61,1 ab
LBG+GX	63,7 b

Letras distintas dentro de un mismo grupo corresponden a valores significativamente distintos ( $p < 0,05$ ).

### CONCLUSIONES

Los hidrocoloides generan una restricción de la disponibilidad de agua en la masa, que puede afectar procesos como la gelatinización del almidón cuando se trabaja con niveles constantes de agua. Sin embargo, en masas con hidrocoloide preparadas de acuerdo a la absorción farinográfica de cada muestra, se observaron en general mayores tiempos de relajación, relacionados con una mayor movilidad molecular y un mayor porcentaje de agua congelable. Esto indicaría la formación, en presencia de cantidad suficiente de agua, de una matriz en donde ésta se encuentra más disponible, lo

que se relacionaría con las interacciones que pueden establecer hidrocoloides, proteínas y almidón entre sí así como su respectiva interacción con el agua presente. La diferente estructura de los hidrocoloides, que influye en el tipo de interacciones que pueden establecer, explicaría su diferente efecto al ser incorporados a la masa.

### **AGRADECIMIENTOS**

El siguiente trabajo pudo realizarse gracias a la asistencia financiera de los proyectos: PICTR 2003-00286 (ANPCyT) y CONICET-PIP 6353

### **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Biliaderis, C.,G., 1992. Structures and phase transitions of starch in food systems. *Food Technology*, 46: 98-109.

Ferrero, C., Martino, M.N., Zaritzky, N.E. 1996. Effect of hydrocolloids on starch thermal transitions, as measured by DSC. *Journal of Thermal Analysis*, 47: 1247-1266.

Guarda, A., Rosell, C.M., Benedito, C., Galotto, M.J., 2004. Different hydrocolloids as bread improvers and antistaling agents. *Food Hydrocolloids*, 18: 241-247.

Leung, H. K., Magnuson, J. A., and Bruinsma, B. L., 1979. Pulsed NMR study of water mobility in flour dough. *Journal of Food Science*, 44: 1408-1411.

Linlaud, N.E., Puppo, M.C., Ferrero, C. 2009. Effect of hydrocolloids on water absorption of wheat flour and farinograph and textural characteristics of dough. *Cereal Chemistry*. En prensa

Ribotta P.D., Ausar S.F., Beltramo D.M., León A.E. 2005. Interactions of hydrocolloids and sonicated-gluten proteins. *Food Hydrocolloids*, 19: 93-99.

Rosell, C. M., Rojas, J.A., Benedito de Barber, C., 2001. Influence of hydrocolloids on dough rheology and bread quality. *Food Hydrocolloids*, 15: 75-81.