

63TCA. ESTABILIDAD DE INGREDIENTES FUNCIONALES OBTENIDOS DE RAICES TUBEROSAS

DOPORTO M. C., DINI C., MUGRIDGE A., VIÑA S. Z., GARCÍA M. A.

CIDCA (Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos)

Facultad Ciencias Exactas UNLP–CONICET La Plata.

47 y 116, B1900AJJ, La Plata, Buenos Aires–Argentina.

E-mail: magarcia@quimica.unlp.edu.ar

Resumen: Ciertos cultivos que en nuestro país tienen una distribución regional, así como otros que en la actualidad se encuentran subutilizados, recobran interés dado el requerimiento de una mayor diversidad de ingredientes para la elaboración de alimentos funcionales. La mandioca (*Manihot esculenta*) y la ahípa (*Pachyrhizus ahípa*) presentan potencialidades al respecto. El objetivo del presente trabajo fue estudiar la estabilidad de harinas y almidón obtenidos a partir de raíces tuberosas de ahípa y mandioca como ingredientes funcionales de productos libres de gluten y caracterizar sus propiedades fisicoquímicas y térmicas. Se emplearon raíces cultivadas en la EEA Montecarlo-INTA (Misiones, Argentina). El procesamiento consistió en pelar las raíces y cortarlas en rodajas, que se secaron hasta peso constante, moliéndose posteriormente para obtener harina. Para la extracción de almidón, las raíces peladas fueron ralladas y la pasta obtenida fue colocada en agua y almacenada a 4°C. A las 24 h la mezcla se filtró y la suspensión acuosa de almidón se recogió en un recipiente, siendo mantenida por 24 h a 4°C. El almidón decantado en las extracciones sucesivas fue recuperado. La composición química de las harinas se evaluó cuantificando humedad, cenizas, lípidos y proteínas totales, mediante métodos oficiales. Para la harina de ahípa, se determinó la presencia de prolaminas mediante una técnica de enzimoimmunoensayo competitivo, empleando anticuerpos policlonales. Se midió el color de las harinas y almidones, en base a la coordenada L* y los valores hue y Chroma. Las propiedades térmicas de los ingredientes se evaluaron por calorimetría diferencial de barrido. Además, se obtuvieron las isothermas de sorción, por gravimetría; los datos experimentales fueron ajustados matemáticamente. Los enzimoimmunoensayos indicaron niveles no detectables de prolaminas en harina de ahípa, aunque el aporte de proteínas (no gliadinas) resultaría de cierta relevancia nutricional. La harina de ahípa gelatinizó a menor temperatura que la de mandioca. Las isothermas de adsorción de los ingredientes estudiados (harinas y almidones) correspondieron al Tipo II, según la clasificación de BET. Se aplicaron 8 modelos matemáticos, siendo el propuesto por Chirife el que mejor ajustó los datos experimentales de las harinas y el desarrollado por GAB, los de almidones. El contenido de agua de la monocapa (X_m) fue estimado a partir del modelo de GAB, con valores comprendidos entre 0.072 y 0.096, indicando una estabilidad aceptable para ambos ingredientes.

Palabras claves: harinas y almidones no tradicionales, productos libres de gluten, temperatura y entalpía de gelatinización, isothermas de sorción.

1. Introducción

Los nuevos estilos de vida han contribuido a la pérdida de ciertos hábitos de alimentación saludables, relacionados en gran medida con las tradiciones de los diferentes países y regiones. La alta incidencia de desequilibrios y desajustes alimentarios se vincula con la aparición de un gran número de enfermedades, algunas de ellas con carácter de pandemias, en especial el llamado síndrome metabólico. A partir de estas consideraciones surge la importancia de indagar sobre ciertas especies vegetales que tienen una distribución

regional o bien en la actualidad se encuentran subutilizadas, como potenciales fuentes de materias primas e ingredientes para la elaboración de alimentos funcionales. Esta clase de productos están en muchos casos destinados a compensar los desequilibrios alimentarios y garantizar la ingesta de nutrientes recomendada por los profesionales de la salud y la alimentación. Las raíces de mandioca (*Manihot esculenta*) y de ahípa (*Pachyrhizus ahípa*), perteneciente al grupo de raíces y tubérculos andinos, presentan potencialidades al respecto. La ahípa es una especie Leguminosa productora de raíces tuberosas a partir de las cuales es factible obtener harina y almidón, aunque su cultivo en nuestro país se encuentra restringido a ciertas regiones.

Por otra parte, es sabida la importancia que reviste el concepto de actividad acuosa (a_w) en el análisis de la estabilidad bioquímica y microbiológica de los alimentos. Esta se relaciona con una serie de consideraciones termodinámicas que generan la expresión matemática del potencial químico del agua de un sistema y su tendencia a ser retenida o escapar del mismo. En tal sentido, cuanto menos interactúe el agua con las diversas estructuras atómicas y moleculares de un alimento, mayor será la cantidad de agua disponible para diversas reacciones químicas y bioquímicas, en particular las relacionadas con el deterioro del producto.

2. Objetivo

El objetivo del presente trabajo fue estudiar la estabilidad de harinas y almidones de ahípa y mandioca como ingredientes funcionales de productos libres de gluten y caracterizar sus propiedades fisicoquímicas y térmicas.

3. Metodología

Se emplearon raíces de ahípa y mandioca provenientes de la EEA-INTA Montecarlo (Misiones, Argentina). Las raíces se seleccionaron, se lavaron y se sanitizaron en solución de NaClO (250 ppm de cloro activo, 10 min). Luego se dejaron secar a temperatura ambiente, se pelaron manualmente y se removieron las partes dañadas. Para la obtención de harina, el material se procesó en rodajas, que fueron secadas a 55°C hasta peso constante, y finalmente se molieron. Asimismo para la extracción de almidón las raíces peladas fueron procesadas en un rallador de disco rotatorio. La pasta obtenida fue colocada en agua (2 L de agua/kg de raíces) y almacenada a 4 °C durante 24 h. La mezcla se filtró y la suspensión acuosa de almidón (lechada de almidón) se recogió en un recipiente. El residuo (pulpa de ahípa y mandioca) se sometió nuevamente al proceso de extracción. Este proceso de filtración y extracción se repitió al menos cinco veces. El material insoluble decantado, constituido principalmente por almidón, fue recuperado y secado en estufa a 40°C.

Composición química. Se determinó el contenido de humedad de las harinas y de los almidones por gravimetría, deshidratando las muestras en estufa a 105°C hasta peso constante; asimismo se cuantificó el tenor de cenizas totales por calcinación en mufla a 500-550°C (aproximadamente 5 h); el contenido de compuestos liposolubles, mediante extracción continua con hexano en un extractor Soxhlet y el porcentaje de proteínas totales, aplicando el método Kjeldahl (AOAC, 1990).

Presencia de gliadinas. En el caso de la harina de ahípa, se determinó mediante enzimoinmunoensayo competitivo empleando anticuerpos policlonales, según Chirido y colaboradores (1995). Las muestras fueron remitidas al Laboratorio de Investigación en el Sistema Inmune (LISIN) de la Facultad de Ciencias Exactas UNLP, donde se llevaron a cabo las determinaciones.

Color. Se caracterizó el color de los productos obtenidos, empleando un colorímetro Konica Minolta CR-400 (Japón) y registrando la coordenada L* y los valores hue y Chroma.

Propiedades térmicas. Se determinaron la temperatura y entalpía de gelatinización de las harinas y de los almidones por calorimetría diferencial de barrido (DSC), según López y colaboradores, (2008). Se empleó un calorímetro Q100 (TA, USA) controlado mediante un módulo TA 5000, bajo atmósfera de N₂ (20 mL min⁻¹). Para la caracterización de las harinas, se pesaron aproximadamente 7 mg de muestra y se le adicionaron 15 µl de agua destilada en cápsulas de aluminio. En cambio para las de almidón, se colocaron en las cápsulas alrededor de 12 µl de una suspensión al 20%p/p. Las cápsulas se cerraron herméticamente. Se utilizó una cápsula vacía como referencia. La velocidad de barrido fue 10°C min⁻¹. El rango de calentamiento varió entre 10-120°C.

Isotermas de sorción. Se obtuvieron por el método gravimétrico estático estandarizado por el “European Cooperative Project COST 90” (Speiss y Wolf, 1983).

TABLA 1. Modelos matemáticos de isotermas de sorción utilizados.

Modelo	Ecuación matemática
BET	$X = \frac{X_m C_B a_w}{(1 - a_w)(1 - a_w + C_B a_w)}$
GAB	$X = \frac{X_m K C_G a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C_G K a_w)}$
Halsey	$a_w = \exp\left(-\frac{A}{X^B}\right)$
Peleg	$X = k_1 a_w^{n_1} + k_2 a_w^{n_2}$
Oswin	$X = A \times \left(\frac{a_w}{1 - a_w}\right)^B$
Henderson	$(1 - a_w) = \exp(A \times X^B)$
Chirife	$X = \exp(A + B \times \ln(C - \ln a_w))$
Smith	$X = A + (B \times \log(1 - a_w))$

X, contenido de humedad de equilibrio (g agua/g sólido seco); a_w, actividad acuosa, X_m, contenido de humedad de equilibrio de la monocapa (g agua/g sólido seco); A, B, C, K, k₁, k₂, n₁ y n₂ son parámetros de ajuste de las ecuaciones.

Se colocaron las muestras de harina y almidón previamente pesadas en un desecador con CaCl₂ anhidro durante 7 días para deshidratar completamente las muestras. Luego, se pesaron y se transfirieron a recipientes herméticos que contenían soluciones saturadas de diferentes sales cuyas actividades acuosas variaron entre 0,11 y 0,91 (Thys et al., 2010). Las muestras se almacenaron a 20°C y se pesaron diariamente hasta alcanzar el equilibrio. Finalmente, se determinó la humedad de las muestras secando en estufa a 105°C hasta peso constante. Las isotermas de sorción se determinaron por triplicado. Los datos experimentales obtenidos se ajustaron matemáticamente con los modelos de isotermas de sorción presentados en la Tabla 1, utilizando el módulo de regresión no lineal del programa Systat 10.0 (SYSTAT, Inc., Evanston, IL, USA). En el caso del modelo BET sólo se regresionaron los valores para a_w<0,5. Se estimaron los valores de los parámetros

correspondientes a cada modelo y la bondad de ajuste de los mismos a través del coeficiente de correlación (r^2).

Diseño experimental y análisis estadístico. Para el análisis estadístico de resultados se utilizó el software Systat® (Versión 10.0). Se efectuó el análisis de varianza (ANOVA) y la comparación de medias mediante la prueba de la diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher, con un nivel de significación $p=0,05$.

4. Resultados

Los inmunoensayos permitieron calificar a la harina de ahípa como un producto libre de gluten, con un límite de detección de 0,1 mg de gliadinas/100g de muestra. Se indica como no detectable el contenido de prolaminas inferior a dicho límite. Sin embargo, por tratarse de una Leguminosa, el aporte de proteínas (no gliadinas) de las raíces de ahípa ($10,1\pm 0,4\%$ base seca) resultaría relevante desde el punto de vista nutricional. La composición química de ambas harinas se presenta en la Tabla 2.

TABLA 2. Composición química (% en base seca) de almidón y harina de ahípa y mandioca.

Composición química	Ahípa		Mandioca	
	Almidón	Harina	Almidón	Harina
Materia seca (%)	88,39±0,13	88,80±0,20	88,19±0,08	89,80±0,10
Lípidos totales (%)	0,03±0,00	0,44±0,01	-	0,48±0,02
Proteína bruta (%)	0,49±0,14	10,10±0,40	0,88±0,13	3,70±0,70
Cenizas totales (%)	0,23±0,00	2,82±0,01	-	3,45±0,04

En cuanto a los atributos de color, (Tabla 3), tanto la harina como el almidón de mandioca presentan valores de luminosidad y del parámetro hue significativamente ($p<0,05$) mayores que los correspondientes a ahípa. Con respecto al parámetro Chroma, las harinas presentan valores mayores que sus almidones debido a las reacciones de pardeamiento que tienen lugar dada su composición química. Específicamente en el caso de harina de ahípa, los altos valores de Chroma obtenidos se correlacionan con el mayor contenido de proteínas de la raíz tuberosa (Tabla 2).

TABLA 3. Color superficial de harina y almidón de ahípa y mandioca.

Muestra	L*	hue	Chroma
Harina de Ahípa	84.1±1.1	85.4±0.4	15.1±1.0
Harina de Mandioca	90.9±0.9	91.3±0.3	11.9±0.5
Almidón de Ahípa	93.5±0.7	85.8±0.5	4.4±0.2
Almidón de Mandioca	96.2±0.7	91.9±0.4	4.9±0.2

Los termogramas obtenidos por DSC mostraron un pico endotérmico asociado principalmente a la gelatinización del almidón presente en la harina. En la Tabla 4 se presentan los parámetros térmicos de las harinas y almidones observándose que la harina de ahípa gelatiniza a una menor temperatura que la de mandioca, indicando una mayor aptitud para la cocción. Una tendencia similar se observa para los almidones.

TABLA 4. Parámetros térmicos de harina y almidón de ahipa y mandioca.

Muestra	To (°C)	Tg (°C)	ΔH (J/g materia seca)
Harina de Ahipa	68.5±0.8	73.1±0.9	8.2±0.6
Harina de Mandioca	70.1±0.8	75.7±0.9	10.5±0.9
Almidón de Ahipa	64.3±0.2	67.2±0.1	9.5±0.6
Almidón de Mandioca	51.7±0.8	69.9±0.0	9.7±0.4

Con respecto a otras harinas de diferentes orígenes botánicos, las de ahipa y mandioca presentaron temperaturas de pico mayores que la correspondiente a harina de taro, la cual varía entre 55,6-68,7°C (Aboubakar et al. 2008) y comparables a la de plátano verde (Tribess et al., 2009).

La Figura 1 muestra las isothermas de sorción de harinas y almidones de ahipa y mandioca. Como era de esperar, a temperatura constante el contenido de humedad de equilibrio aumenta con la a_w . Las isothermas de sorción presentaron una forma sigmoidea típica, correspondiendo a isothermas Tipo II, según la clasificación de BET. Resultados similares se describen para las isothermas de harina de papa (McMinn y Magee, 2003; Kaymak-Ertekin y Gedik, 2004), piñón (Thys et al., 2010) y para almidones de diferente origen botánico (Al-Muhtaseb et al., 2004).

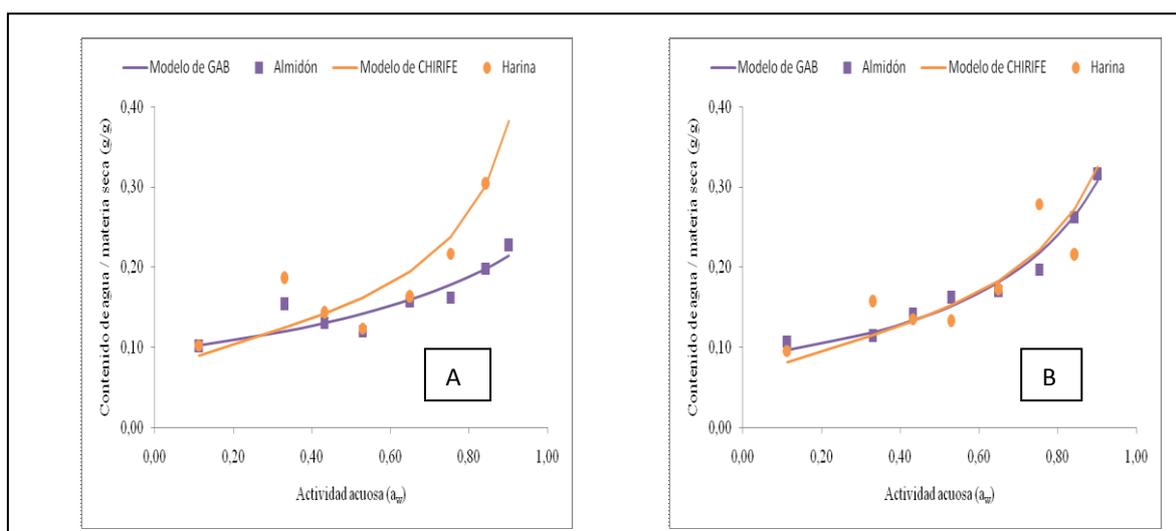


FIGURA 1. Isothermas de sorción a 20°C de harina y almidón de ahipa (A) y mandioca (B). Símbolos: datos experimentales; líneas: ajuste del modelo matemático de Chirife para las harinas y GAB para los almidones.

De los modelos matemáticos utilizados el de Chirife fue el que mejor ajustó los datos experimentales para ambas harinas ($r^2 > 0.966$). Cladera-Olivera y colaboradores (2009) encontraron que este modelo fue también el más adecuado para describir las isothermas de sorción de harina de piñones de *Araucaria angustifolia*. En cambio para los almidones el modelo que mejor ajustó los datos experimentales fue el de GAB ($r^2 > 0.991$)

Los modelos de BET y GAB permitieron estimar el contenido de agua de la monocapa, indicando los valores obtenidos una estabilidad aceptable para ambos ingredientes. Según Labuza (1984), el máximo contenido de humedad de la monocapa para alimentos corresponde a 10% (base seca); superando este valor, la estabilidad del producto frente a la humedad se ve comprometida.

Los valores de contenido de agua de la monocapa (X_m) estimados a través de ambos modelos se muestran en la Tabla 5, siendo éstos menores para la harina de mandioca, lo que indicaría una mayor estabilidad, respecto a la harina de ahípa. Una tendencia similar se observó en el caso de los almidones. El contenido de agua de la monocapa del almidón de mandioca fue menor que el informado por Perdomo y colaboradores (2009), siendo este de 0.0954g agua / g materia seca a 20°C.

TABLA 5. Parámetros de ajuste de los modelos de GAB para las isotermas de sorción de almidones y harinas de ahípa y mandioca.

Parámetro	Ahípa		Mandioca	
	Almidón	Harina	Almidón	Harina
X_m	0.096	0.072	0.088	0.082
K	0.612	0.917	0.792	0.862
C	$4.54 \cdot 10^{14}$	$2.73 \cdot 10^{14}$	$1.42 \cdot 10^{15}$	$1.81 \cdot 10^{14}$
r^2	0.991	0.977	0.997	0.966

Si bien no existen referencias respecto a harina de ahípa, los valores de X_m hallados fueron mayores que los correspondientes a harina de piñón (comprendidos entre 0,05 y 0,07 g agua/g sólidos secos, según Cladera-Olivera et al. 2009).

5. Conclusiones

A partir de raíces de ahípa y mandioca se pueden obtener harinas naturalmente libres de gluten y nutricionalmente diferenciadas por su contenido de proteínas, el que resulta significativamente mayor en harina de ahípa. Además, la harina de ahípa se caracteriza por presentar mayor desarrollo de color evaluado a través del parámetro Chroma. Las isotermas de sorción permitieron evaluar el contenido de humedad que garantiza la estabilidad de las harinas y almidones bajo diferentes condiciones de almacenamiento. El proceso de adsorción de agua pudo modelarse satisfactoriamente utilizando diferentes modelos matemáticos, siendo el de Chirife el que mejor ajustó los datos experimentales correspondientes a las harinas y el de GAB para los almidones. Los valores del contenido de agua de la monocapa (X_m) observados indican que los ingredientes obtenidos a partir de las raíces tuberosas estudiadas son productos estables a la humedad relativa ambiente. Por otra parte, el análisis de las propiedades térmicas indicaría que tanto la harina de ahípa como la de mandioca tienen una adecuada aptitud al proceso de cocción, relacionada con sus correspondientes temperaturas de gelatinización.

6. Bibliografía

- Aboubakar, Njintang, Y.N., Scher, J., Mbofung, C.M.F. 2008. Physicochemical, thermal properties and microstructure of six varieties of taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) flours and starches. *J. Food Eng.*, 86, 294–305.
- Al-Muhtaseb, A.H., McMin, W.A.M., Magee, T.R.A. 2004. Water sorption isotherms of starch powders. Part 1: mathematical description of experimental data. *J. Food Eng.*, 61, 297.
- AOAC (1990). Official Methods of Analysis. 15th edition. Edited by Kenneth Helrich. Arlington, Virginia 22201, U.S.A.

- Chirido, F.G., Añón, M.C., Fossati, C.A. 1995. Optimization of a competitive ELISA with polyclonal antibodies for quantification of prolamins in foods. *Food Agric Immunol* 7(4), 333-343.
- Cladera-Olivera, F., Marczak, L.D.F., Noreña, C.P.Z., Pettermann, A.C., 2009. Modeling water adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) flour and thermodynamic analysis of the adsorption process. *J. Food Process Eng.*, 34, 3, 826-843.
- Kaymak-Ertekin, F., Gedik, A. 2004. Sorption isotherms and isotheric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *LWT*, 37, 429.
- Labuza, T.P., 1984. *Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use*. American Association of Cereal Chemists, American, St. Paul, MN.
- López, O.V., García, M.A., Zaritzky, N.E. (2008). Film forming capacity of chemically modified corn starches. *Carbohydrate Polymers*, 73, 573.
- McMinn, W.A.M., Magee, T.R.A. 2003. Thermodynamics properties of moisture sorption of potato. *J. Food Eng.* 60, 157.
- Perdomo, J.; Cova, A.; Sandoval, A.J.; García, L.; Laredo, E. y Müller, A.J. 2009. Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. *Carbohydr. Polym.*, 76, 305–313.
- Spiess, W.E.L., Wolf, W. (1983). The result of the COST 90 project on water activity. En *Physical Properties of Foods*, eds R. Jowitt, F. Escher, B. Hallstrom, H. F. Th. Meffert, W.E.L. Spiess & G. Vos. Applied Science Publishers, London, pp. 65-88.
- Thys, R.C.S., Noreña, C.P.Z., Marczak, L.D.F., Gomes Aires, A., Cladera-Olivera, F. (2010). Adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch and thermodynamic analysis. *J. Food Eng.* 100, 468.
- Tribess, T.B., Hernández-Uribe, J.P., Méndez-Montealvi, M.G.C., Menezes, E.W., Bello-Pérez, L.A., Tadini, C.C. (2009). Thermal properties and resistant starch content of green banana flour (*Musa cavendishii*) produced at different drying conditions. *LWT*, 42, 022–1025.