

# UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FÍSICAS Y NATURALES  
DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Tesis Doctoral



Obtención, caracterización y utilización de harinas y  
almidones modificados de sorgo

Autor: Ing. Pablo Martín Palavecino

Director: Dr. Pablo Daniel Ribotta

Marzo de 2019



# Obtención, caracterización y utilización de harinas y almidones modificados de sorgo

*por*

Ing. Pablo Martín Palavecino

Dr. Pablo Daniel Ribotta  
Director

COMISIÓN ASESORA:  
Dr. Pablo D. Ribotta  
ICYTAC-CONICET-UNC

Dra. María Cecilia Penci  
ICYTAC-CONICET-UNC

Dra. Gabriela T. Pérez  
ICYTAC-CONICET-UNC

Esta Tesis fue enviada a la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba para cumplimentar los requerimientos de obtención del grado académico de Doctor en Ciencias de la Ingeniería.

Córdoba, Argentina  
Marzo de 2019





**ACTA DE EXAMENES**

Libro: 00001 Acta: 04650 Hoja 01/01  
LLAMADO: 1 20/03/2019  
CATEDRA - MESA:

DI002 TESIS DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

NUMERO	APELLIDO Y NOMBRE	DOCUMENTO	INGRESO	COND.	NOTA	FIRMA
33963901	PALAVECINO, Pablo Martín	DNI: 33963901	2014	T	APROBADO	

CALANDRI, Edgardo - CAMPOS, Carmen - ANDREATTA, Alfonsina Ester - LOPEZ, Abel Gerardo -

Observaciones:

Córdoba, \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_-

Certifico que la/s firma/s que ha/n sido puesta/s en la presente Acta pertenece/n a: EDGARDO CALANDRI

1 0 1 0 2  
Inscriptos Ausentes Examinados Reprobados Aprobados  
13/03/2019 13:44:24

Libro/Acta: 0000104650 Hoja: 01/01



*A mis padres y hermanos, por hacerme quien soy*

*A Mariela y Tomás, por hacerme quien quiero ser*





## **Agradecimientos**

Primero que nada, voy a agradecer a mis padres, por haberme enseñado que la solidaridad es un valor imprescindible, que el esfuerzo da sus frutos y que el amor tiene muchas formas. A mis hermanos Ceci, Laura y Laureano por haberme acompañado en cada etapa de mi vida y haberme enseñado cosas que no se aprenden en ninguna Universidad. A mi sobrino Facu por reconectarme con mi niño interno y llenarme de cariño en cada abrazo.

A Mari por el amor incondicional y tierno de todos los días, por permitirme desterrar juntos los prejuicios y vencer todas las estadísticas, por haberme enseñado a ver el vaso medio lleno y cómo hacer para seguir llenándolo.

A Tomás por enseñarme que el amor a primera vista existe y que una sonrisa puede cambiar el mundo que te rodea.

A Pablo y Ceci por guiarme a lo largo de este camino de descubrimiento académico y personal, por permitirme expresar mi creatividad y darme libertad para mi desarrollo.

A toda la gente del Lab de Agro: a Beto y Gaby P. gracias por ayudarme en todos estos años; a Lore, Euge, Popy y Male por enseñarme que un grupo es más que la suma de sus partes; a Silvi, Pablito, Cande, Romi, Sole, Carito, Anita y Fer por estar ahí en mis mejores y peores días y aceptarme como soy.

A mis compañeros de oficina Rena, Marce y Gabi por acompañarme todos estos años, por compartir conmigo un poco de ustedes y por las largas charlas que nos enriquecieron como personas y amigos.

A todos los integrantes del ICTA, especialmente a Romi, Patri, Pato, Flor, Abel, Alexis, Edgardo, Emi y Ernesto por compartir conmigo más que un espacio en común, sino historias, mates, risas y lágrimas.

A Meli y Chula por dejarme guiarlas en el final de su camino como estudiantes y en el comienzo de su vida profesional.

Al Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos de Córdoba (ICYTAC) y a CONICET por haberme brindado la posibilidad de mi desarrollo académico.

A la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba y al Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (ICTA) por permitirme el desarrollo de mi carrera y de mi tesis doctoral.

A la Universidad Nacional de Villa María por dejarme ser parte de su comunidad docente y de esta manera cumplir uno de mis objetivos y deseos más grandes que es tratar de transmitir a otros lo que he aprendido.



# Índice

## Contenido

Índice .....	1
Resumen .....	7
Abstract.....	8
Introducción general .....	11
Sorgo .....	11
Generalidades de la producción del sorgo .....	11
Usos del sorgo .....	14
Características del grano .....	14
Molienda .....	16
Almidón .....	18
Propiedades del almidón.....	20
Usos y mercado .....	24
Modificaciones .....	25
Objetivos.....	28
Objetivo General .....	28
Objetivos Específicos .....	28
Capítulo I .....	29
Introducción.....	30
Materiales y Métodos .....	31
Materiales .....	31
Análisis proximal .....	32
Contenido de amilosa y de almidón total.....	33
Polifenoles totales.....	33
Determinación del color .....	34

Capacidad de retención de agua .....	35
Análisis de difracción de rayos X .....	35
Propiedades térmicas .....	35
Propiedades de <i>pasting</i> .....	36
Análisis estadístico .....	36
Resultados y Discusión .....	36
Composición química.....	36
Color .....	38
Capacidad de retención de agua .....	40
Análisis de difracción de rayos X .....	40
Propiedades térmicas .....	41
Propiedades de <i>pasting</i> .....	42
Análisis multivariado .....	45
Conclusiones.....	48
Capítulo II .....	49
Introducción.....	50
La enfermedad celíaca.....	50
Pastas libres de gluten.....	50
Producción de pastas .....	51
Pastas con sorgo .....	52
Propiedades nutricionales.....	52
Optimización de la formulación .....	54
Materiales y Métodos .....	55
Materiales .....	55
Propiedades de la harina de sorgo.....	56
Diseño experimental .....	56
Preparación de la pasta .....	57
Propiedades de cocción.....	57
Análisis de textura.....	58

Determinación del color .....	60
Análisis de datos y optimización multivariable.....	60
Evaluación nutricional.....	60
Evaluación sensorial.....	63
Producción industrial.....	64
Análisis estadístico .....	64
Resultados y Discusión .....	64
Propiedades de la harina de sorgo.....	64
Propiedades de cocción.....	65
Análisis de textura.....	70
Color .....	71
Optimización multivariable .....	72
Evaluación nutricional .....	75
Evaluación sensorial .....	82
Producción industrial.....	83
Conclusiones.....	84
Capítulo III .....	86
Introducción.....	87
Modificaciones físicas .....	87
Molino planetario.....	88
Modelado del proceso de molienda.....	89
Materiales y Métodos .....	92
Materiales .....	92
Molienda planetaria.....	92
Determinación del tamaño de partícula.....	92
Modelado de la molienda .....	93
Caracterización morfológica.....	94
Determinación de almidón dañado.....	94
Capacidad de retención de agua .....	94

Caracterización térmica y reológica .....	94
Determinación del grado de cristalinidad .....	95
Análisis estadístico .....	95
Resultados y Discusión .....	95
Cambio en el tamaño de partículas.....	95
Modelado de la molienda .....	97
Caracterización morfológica.....	100
Propiedades físico químicas .....	101
Conclusiones.....	106
Capítulo IV .....	107
Introducción.....	108
Mandioca .....	108
Aislamiento de almidón .....	109
Modificaciones químicas del almidón .....	110
Materiales y Métodos .....	113
Materiales .....	113
Aislamiento de almidón de sorgo .....	113
Composición proximal de almidones nativos.....	113
Modificaciones químicas .....	114
Rendimiento de recuperación .....	114
Grado de sustitución .....	115
Propiedades químicas de los almidones modificados .....	115
Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) .....	116
Color del almidón .....	116
Determinación morfológica y estructural .....	116
Capacidad de retención de agua y aceite .....	116
Claridad de la pasta de almidón gelatinizado .....	117
Propiedades térmicas y de pasting .....	117
Propiedades del gel .....	117

Análisis reológico .....	118
Análisis estadístico .....	118
Resultados y Discusión .....	118
Composición proximal de almidones nativos.....	118
Rendimientos de recuperación.....	119
Propiedades químicas de los almidones modificados .....	119
Color del almidón .....	123
Morfología y estructura .....	124
Propiedades de absorción de agua y aceite.....	131
Claridad de la pasta de almidón gelatinizado .....	133
Gelatinización .....	134
Propiedades de <i>pasting</i> .....	135
Sinéresis.....	139
Resistencia a la congelación.....	140
Textura del gel .....	143
Análisis reológico .....	144
Análisis de conglomerados .....	148
Conclusiones.....	149
Capítulo V .....	151
Introducción.....	152
Separación de almidón .....	152
Molino coloidal .....	153
Hidrociclones .....	154
Nuevos sistemas de construcción de prototipos.....	156
Materiales y Métodos .....	157
Materiales .....	157
Distribución de tamaño de partículas .....	157
Determinación del contenido de almidón .....	157
Molienda húmeda .....	158

Determinación del $d_{50}$ .....	158
Diseño del ciclón.....	158
Construcción del sistema y medición de parámetros .....	159
Funcionamiento y caracterización del sistema .....	160
Análisis estadístico .....	160
Resultados y Discusión .....	161
Molino coloidal .....	161
Determinación del $d_{50}$ .....	162
Hidrociclón .....	163
Conclusiones.....	168
Conclusiones generales.....	169
Bibliografía.....	172
Anexos.....	190
Publicaciones de artículos en revistas internacionales con referato. ....	196
Trabajos presentados en eventos Científico-Tecnológicos .....	196
Presentaciones Orales.....	196
Presentaciones en Poster .....	196



# Resumen

El sorgo es un cereal producido en todo el mundo debido a sus características agronómicas, que le permiten crecer en condiciones de sequía y suelos salinos, además, es un cultivo de bajo costo, no genéticamente modificado y libre de gluten. Estas características lo colocan en una posición estratégica para el futuro de la industria alimenticia, ya que los consumidores buscan con mayor ahínco productos elaborados mediante sistemas sustentables. Además, posee cerca del 70% de almidón y una gran variedad de compuestos antioxidantes.

En Argentina es el cuarto cereal en volumen de producción y, al igual que en todo el continente, es utilizado en su mayoría para la nutrición animal, por lo que no es aprovechado para la producción de alimentos. Por ello, a lo largo de esta tesis se planteó analizar distintas estrategias de agregado de valor mediante su incorporación en la industria de alimentos.

En el Capítulo I se evaluó la composición química y las características térmicas y físicas de harinas de sorgo, producidas a partir de híbridos comerciales, para conocer cuáles eran sus diferencias más importantes. Luego, en el Capítulo II se describe el desarrollo de pastas a partir de harinas de sorgo, donde sus características tecnológicas, sensoriales y nutricionales fueron optimizadas. En el Capítulo III se expone el efecto de la modificación física mediante molienda planetaria sobre las propiedades de las harinas, con foco en los cambios en la estructura del almidón y sus propiedades reológicas y térmicas. En el Capítulo IV se investigó el efecto de distintas modificaciones químicas sobre almidones de sorgo aislados y se las comparó con resultados obtenidos en almidones de mandioca comerciales. Por último, en el Capítulo V se investigaron las etapas de molienda húmeda y de separación de partículas para aislar almidón de sorgo a escala piloto.

Palabras claves: sorgo, harinas, almidones modificados, pastas libres de gluten

# Abstract

Sorghum is a cereal produced all over the world due to its agronomic characteristics that allow it to grow in drought conditions and saline soils. It is also a low-cost, non-genetically modified, gluten-free crop. These characteristics place it in a strategic position for the future of the food industry as consumers are more eagerly looking for products made through sustainable systems. In addition, from the point of view of its properties, it has about 70% starch and a wide variety of antioxidant compounds.

In Argentina it is the fourth most produced cereal and, as in the whole continent, is used mostly for animal nutrition so it is not used for food production. For this reason, throughout this thesis it was proposed to analyze different strategies for adding value by its incorporation into the food industry.

In Chapter I, the chemical composition and thermal and physical characteristics of sorghum flours produced from commercial hybrids were evaluated to determine their most important differences. Then, Chapter II describes the development of pasta from sorghum flours, in which their technological, sensory and nutritional characteristics were optimized. The third chapter describes the effect of physical modification by planetary milling on the properties of flours, focusing on changes in the structure of starch and its rheological and thermal properties. Chapter IV investigated the effect of different chemical modifications of isolated sorghum starches and compared them with results obtained in commercial cassava starches. Finally, in Chapter V the stages of wet milling and particle separation to isolate sorghum starch on a pilot scale were investigated.

Keywords: sorghum, flour, modified starch, gluten-free pasta

# Resumo

O sorgo é um cereal produzido em todo o mundo devido às suas características agronómicas que lhe permitem crescer em condições de seca e solos salinos. É também uma cultura de baixo custo, não geneticamente modificada e sem glúten. Estas características colocam-na numa posição estratégica para o futuro da indústria alimentar, na medida em que os consumidores procuram mais avidamente produtos fabricados através de sistemas sustentáveis. Além disso, do ponto de vista das suas propriedades, possui cerca de 70% de amido e uma grande variedade de compostos antioxidantes.

Na Argentina é o quarto cereal em volume de produção e, como em todo o continente, é utilizado principalmente na alimentação animal, portanto não é utilizado na produção de alimentos. Por esta razão, ao longo desta tese foi proposta a análise de diferentes estratégias de agregação de valor, incorporando-as à indústria de alimentos.

O Capítulo I avaliou a composição química e as características térmicas e físicas das farinhas de sorgo produzidas a partir de híbridos comerciais, a fim de determinar as suas diferenças mais importantes. Em seguida, o Capítulo II descreve o desenvolvimento de pastas a partir de farinhas de sorgo, onde as suas características tecnológicas, sensoriais e nutricionais foram optimizadas. O Capítulo III explica o efeito da modificação física por moagem planetária nas propriedades das farinhas, concentrando-se nas alterações na estrutura do amido e nas suas propriedades reológicas e térmicas. O Capítulo IV investigou o efeito de diferentes modificações químicas em amidos de sorgo isolados e comparou-os com os resultados obtidos em amidos de mandioca comercial. Finalmente, o Capítulo V investigou as fases de moagem por via húmida e de separação de partículas para isolar o amido de sorgo numa escala piloto.

Palavras-chave: sorgo, farinhas, amidos modificados, pastas sem glúten



# Introducción general



## Sorgo

### Generalidades de la producción del sorgo

El sorgo (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) pertenece al grupo de las gramíneas oriundas de las regiones tropicales y subtropicales de África Oriental y presenta ventajas desde el punto de vista agronómico: es resistente a plagas y enfermedades, muestra flexibilidad en cuanto a la época de siembra, se adapta a zonas áridas, las semillas son de bajo costo y no necesitan fertilizantes y agroquímicos (Ministerio de Agroindustria 2016; Taylor, Schober y Bean 2006; Pérez et al. 2010). Además, es uno de los cultivos más eficientes en la conversión de la energía solar y el uso del agua, lo que posiciona al sorgo como un cultivo amigable con el medio ambiente (Beta, Obilana y Corke 2001).

Estas características permiten una amplia distribución geográfica para su siembra y gracias a ello se cultiva alrededor de todo el globo desde la segunda mitad del Siglo XX. Actualmente es el quinto cereal más producido de todo el mundo, detrás del maíz, trigo, arroz y cebada (FAO 2017).

En la Tabla 1 se observan los datos del mercado de sorgo a nivel global y se pueden inferir algunas conclusiones al respecto. La mitad del sorgo que se utiliza en Asia proviene de países externos, lo que indica que la producción regional no alcanza a suplir su propia demanda. En este sentido, África consume todo lo que produce, siendo el 70% destinado al consumo humano. Respecto de América, es el continente de mayor producción y exportación con Estados Unidos, México y Argentina como protagonistas. Esto implica que su utilización representa cerca del 67% de lo producido y de ello apenas el 3% es destinado para la alimentación humana. Europa y Oceanía son pequeños productores, pero con la diferencia que la mayor parte de lo que se produce en el primero es utilizada y en el segundo es exportada.

Tabla 1. Datos del mercado mundial de sorgo promedios anuales entre 2013 y 2016 (Bedford et al. 2017).

Región	Producción	Importación	Exportación	Uso Total	Consumo*
	(Millones de Toneladas)				(kg/persona)
ASIA	8,8	8,4	0,1	17,6	1,4
China	2,9	7,3	-	10,3	0,5
India	5,0	-	0,1	5,0	3,7
Japón	-	1,0	-	1,1	-
AFRICA	25,1	1,0	1,0	25,6	18,0
Burkina Faso	1,7	-	0,2	1,6	77,7
Etiopia	4,1	0,1	0,4	3,7	29,2
Nigeria	5,9	-	-	5,9	30,8
Sudan	3,6	0,3	0,5	4,0	84,9
AMERICA	25,5	1,1	8,5	17,2	0,8
México	6,5	0,6	-	6,8	-
Argentina	3,4	-	1,0	2,0	-
Brasil	2,2	-	-	2,2	-
Venezuela	0,1	-	-	0,1	-
Estados Unidos	12,1	0,1	7,4	4,3	-
EUROPA	1,2	0,1	0,1	1,1	0,3
OCEANIA	1,9	0,1	1,0	1,0	0,2
MUNDO	62,5	10,7	10,7	62,5	3,7

\*en la alimentación humana.

Nota: el balance por país puede ser inconsistente debido a la diversidad de fuentes consultadas por el autor (Bedford et al. 2017).

La economía mundial del sorgo se compone de dos sectores. Uno constituido por la agricultura tradicional, de subsistencia y en pequeña escala, en la que la mayor parte de la producción se consume directamente como alimento y se desarrolla principalmente en África y Asia. En este contexto, el futuro del sorgo se encuentra ligado a su contribución a la seguridad alimentaria y la mitigación de la pobreza. El otro es un sector moderno, altamente mecanizado y a gran escala, en el que la producción se utiliza en gran medida como alimento para animales. Se da principalmente en los países desarrollados y en América Latina, donde la economía y desarrollo del cultivo dependen del uso eficiente de los recursos naturales (Léder 2004; Ratnavathi y Patil 2013).

En Argentina es el cuarto cereal más producido con 3,4 millones de toneladas por año, y como se mencionó anteriormente nuestro país es el segundo exportador luego de Estado Unidos con cerca de 1 millón de toneladas anuales, similar a la cantidad exportada por Australia (Bedford et al. 2017).

En la Figura 1 se muestra la evolución del cultivo de sorgo en Argentina en la última década, destacando que la cantidad varía de un año a otro debido a las cambiantes condiciones del

mercado interno y externo (Ministerio de Agroindustria 2016). A su vez, el rendimiento se ha mantenido prácticamente constante alrededor de 4,5 t/ha.

El principal importador de sorgo en la actualidad es China (Tabla 1), absorbiendo alrededor del 65% del comercio mundial. Para el sorgo argentino representa una oportunidad de posicionamiento en un nuevo mercado, pero actualmente las altas exigencias fitosanitarias de ese país hacen que las negociaciones comerciales resulten dificultosas (Ministerio de Agroindustria 2016).

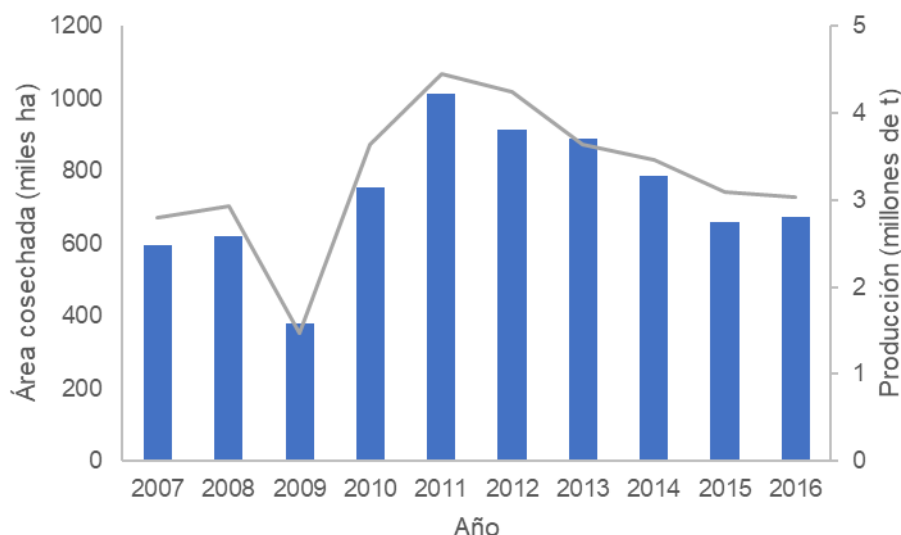


Figura 1. Producción anual de sorgo en Argentina entre 2007 y 2016 (FAOSTAT, 2018)

En Argentina, las principales áreas de producción de sorgo son las provincias de Córdoba y Santa Fe, pero su cultivo se extiende a lo largo de todo el país. En este sentido, puede encontrarse sorgo desde las provincias de Buenos Aires y La Pampa hasta Salta y Jujuy (Figura 2). Cabe mencionar que, en el marco del Plan Sorgo-Maíz 2013 (Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación) se realizaron las primeras siembras experimentales en la Patagonia con resultados prometedores.

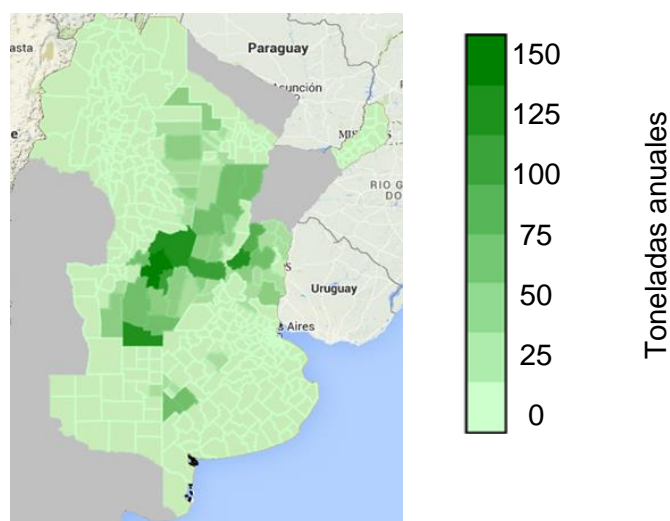


Figura 2. Distribución geográfica del cultivo de sorgo en Argentina 2007-2014 (SIIA, 2014)

## Usos del sorgo

El sorgo es un cultivo versátil no solo por su adaptabilidad climática, sino también por la variedad de sus híbridos que permiten utilizarlo con diversos fines como grano, forraje, para la producción de biomasa o para la producción de jarabes.

El sorgo forrajero, dependiendo de la especie y la variedad seleccionada, puede crecer hasta 4,5 m (altura) y puede utilizarse para el pastoreo y ensilado en la alimentación del ganado. El sorgo de biomasa alcanza la mayor altura de todas las variedades (6 m) y se utiliza principalmente para la producción de bioenergía. Por otro lado, el sorgo dulce se cultiva para obtener sus tallos que se trituran de manera similar a la caña de azúcar para producir jarabe. Este último se utiliza actualmente como un edulcorante alternativo o para producir alcohol (Belton y Taylor 2002; Pennington y Birdwell 2016).

El sorgo granífero es aquel que tiene una gran proporción de granos comparado a los demás híbridos y es el tipo más cultivado en el mundo. En occidente, este grano se utiliza principalmente para la alimentación animal y la producción de etanol, pero su potencial como ingrediente de la dieta humana aún no se ha explotado plenamente.

Lentamente se está haciendo popular en la industria alimentaria y en otros mercados emergentes, debido a que es una excelente fuente de carbohidratos complejos, hierro, zinc, vitaminas del complejo B, polifenoles y antocianinas. A su vez, el sorgo puede satisfacer las necesidades de las personas con enfermedad celíaca o intolerancia al gluten (Belton y Taylor 2002; Kulamarva, Sosle y Raghavan 2009; Anglani 1998).

Actualmente los consumidores están demandando alimentos a base de cereales que no sean OGM (organismos genéticamente modificados), que no contengan gluten, que ofrezcan beneficios potenciales para la salud y que sean más respetuosos con el medio ambiente, según indican los numerosos estudios de mercado de la plataforma gubernamental de los Estados Unidos, Sorghum Checkoff (2016).

## Características del grano

Los granos de sorgo pueden clasificarse por su color y existe una gran cantidad de variantes entre los cuales se encuentran sorgos rojos, marrones, blancos y negros. El color está dado por la naturaleza de sus capas más externas y en muchos casos esto determina el uso que se le da al mismo (Beta, Obilana y Corke 2001; Beta et al. 2001).

El grano de sorgo es un esferoide de aproximadamente 3 mm de diámetro y está compuesto esencialmente por tres partes: el germen y el endospermo en el interior del grano y el salvado conformado por capas que lo recubren por fuera ( Figura 3).



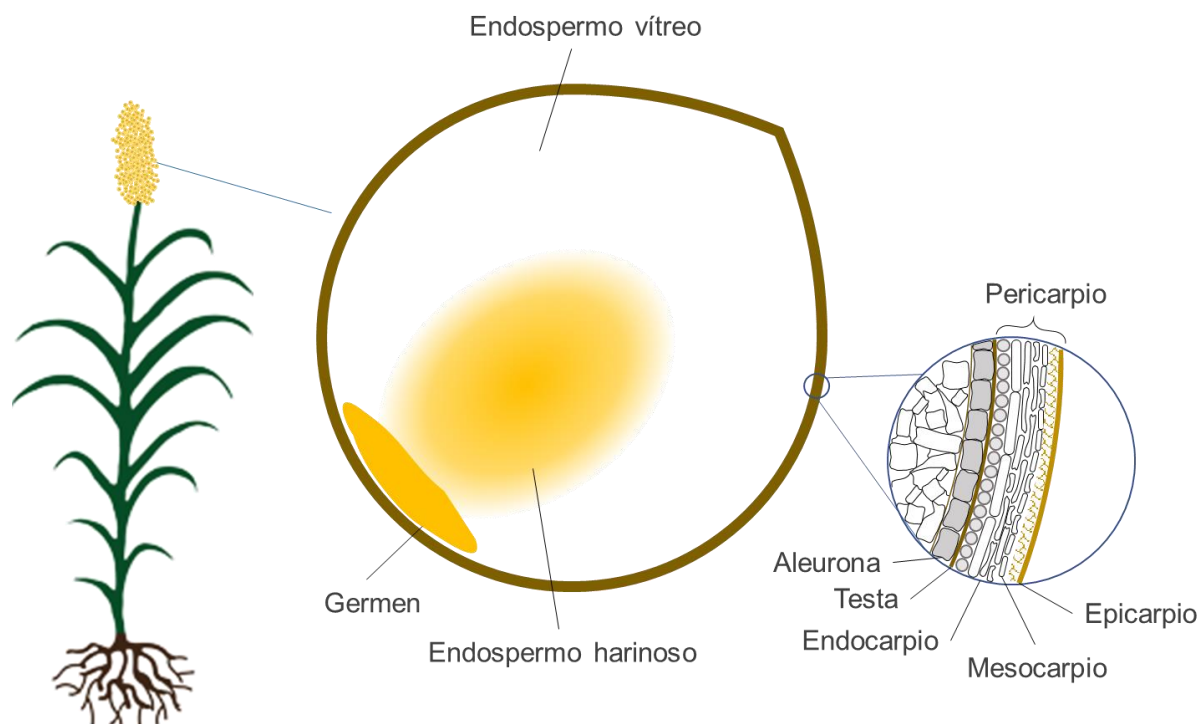


Figura 3. Estructura de la planta y el grano de sorgo.

El germen se encuentra en el interior del grano contiguo a las capas externas y contiene principalmente proteínas, lípidos y enzimas, necesarios para el desarrollo de una nueva planta (Xie y Seib 2000).

El endospermo contiene cuerpos proteicos y gránulos de almidón y, a su vez, se subdivide en córneo (o vítreo) y harinoso. El endospermo vítreo se encuentra adyacente a la capa de aleurona y en esta región los gránulos de almidón se encuentran fuertemente empaquetados sin aire entre ellos gracias a la unión brindada por las proteínas. Esto causa bajos niveles de difracción de la luz, dando una apariencia traslúcida. En el centro del grano se localiza el endospermo harinoso en el cual los gránulos de almidón están menos apretados y por lo tanto son más fáciles de separar unos de otros y al ser iluminados dan una apariencia opaca (Ezeogu, Duodu y Taylor 2005; Eckhoff y Watson 2009; Delcour y Hosney 2010).

La Figura 3 muestra que la región externa del grano se conforma por la capa de aleurona, la testa y el pericarpio. La de aleurona consiste en una sola capa de células, que contienen proteínas y aceite, en cambio la testa es una membrana que puede ser muy fina y prácticamente invisible en sorgos blancos, pero en sorgos de color, sobre todo en aquellos de alto tanino es una capa gruesa que le confiere su color al grano. Finalmente, el pericarpio contiene un tejido ceroso debajo del cual se encuentra una capa de células epidérmicas de paredes gruesas (epicarpio) y debajo de éstas hay dos o tres capas de células más pequeñas. El mesocarpio tiene células alargadas de paredes finas que pueden contener gránulos de

almidón y por debajo de esta se encuentra el endocarpio (Hoseney, Davis y Harbers 1974; Earp, McDonough y Rooney 2004).

El sorgo es un cereal rico en almidón, ya que este representa cerca de un 70% de la masa de su grano, con aproximadamente 25% de amilosa. Desde hace mucho tiempo se reconoce que las propiedades funcionales de las harinas de alto contenido de almidón dependen de una serie de factores combinados, entre los cuales se incluyen el contenido de proteínas, así como también el contenido y la composición del almidón (Winger et al. 2014; Khan et al. 2013).

En general, los sorgos contienen algún tipo de compuestos antioxidantes e independientemente del color, en todos se pueden encontrar ácidos fenólicos y la mayoría posee flavonoides, aunque sólo los híbridos con tegumentos pigmentados pueden llegar a desarrollar taninos condensados (Awika y Rooney 2004). Algunos de estos taninos retardan la hidrólisis de los alimentos mediante la reducción de la digestibilidad de proteínas y almidón, aumentando así los niveles de fibra dietética. A su vez, debido a esto, la presencia de estos componentes pueden también considerarse como un factor antinutricional para los animales monogástricos (Dykes y Rooney 2006; Anglani 1998).

Existen algunas consideraciones arraigadas erróneamente respecto al sorgo, una de las cuales es que todas las variedades rojas y marrones contienen taninos condensados. En este sentido erróneo, se publicaron numerosas investigaciones indicando que no podía utilizarse este cereal como ingrediente de la dieta humana o animal. Por el contrario, muchos alimentos y bebidas son preparados a partir de sorgos altos en taninos, desde cerveza hasta sorgo inflado. De esta manera, el sorgo ofrece la oportunidad de producir alimentos con diversos colores naturales, altos niveles de fibras dietética y antioxidantes (Dykes y Rooney 2006; Schofield, Mbugua y Pell 2001; Llopart et al. 2013).

Igualmente, los sorgos se pueden clasificar según la presencia de los taninos en: Tipo I (sin taninos y niveles bajos de fenoles, antocianinas y flavonoides), Tipo II (contienen taninos en la testa) y Tipo III (contienen taninos en la testa y pericarpio).

### **Molienda**

La harina de sorgo es definida por el CAA (Artículo 663bis, Capítulo IX) y por el *Codex Alimentarius* (Stan 173-1989, 1995) como el producto que se obtiene de granos de sorgo mediante un proceso de molienda que elimine el tegumento y gran parte del germen y triture el endosperma. En cuanto a la composición química, el CAA sólo restringe la cantidad de cenizas a 0,65% y el Codex establece el contenido mínimo de proteína en 8%, lípidos entre 2,2 y 4,7% y el máximo de fibra cruda en 1,8%.

La creciente producción de harina de sorgo ha impulsado el desarrollo de diferentes métodos de molienda, aunque en muchos países de África y Asia todavía se emplean técnicas tradicionales, con muchas tareas realizadas de manera manual. Tanto en estos procedimientos como en los más modernos el primero de los pasos es una decorticación. Esta etapa remueve las capas externas y parte del germen, y se reduce el contenido de taninos, mejora el color de los productos finales y disminuye el contenido de ácido fítico, así como también incrementa la disponibilidad de minerales (Belton y Taylor 2002).

La molienda mediante molinos de martillos con decorticación previa del grano y la molienda con rodillos da como resultado harinas con colores más claros y menor nivel de cenizas, taninos y grasas (Beta, Rooney y Taylor 2000; Beta et al. 2001).

Industrialmente la decorticación se lleva a cabo mediante sistemas de abrasión que desgastan la superficie del grano, por la acción de elementos con superficies preparadas para tal fin (Figura 4). En otros casos se utilizan sistemas donde el grano es impulsado contra mallas que lo destruyen parcialmente y su cascara es separada por succión o tamización (Awika, McDonough y Rooney 2005).

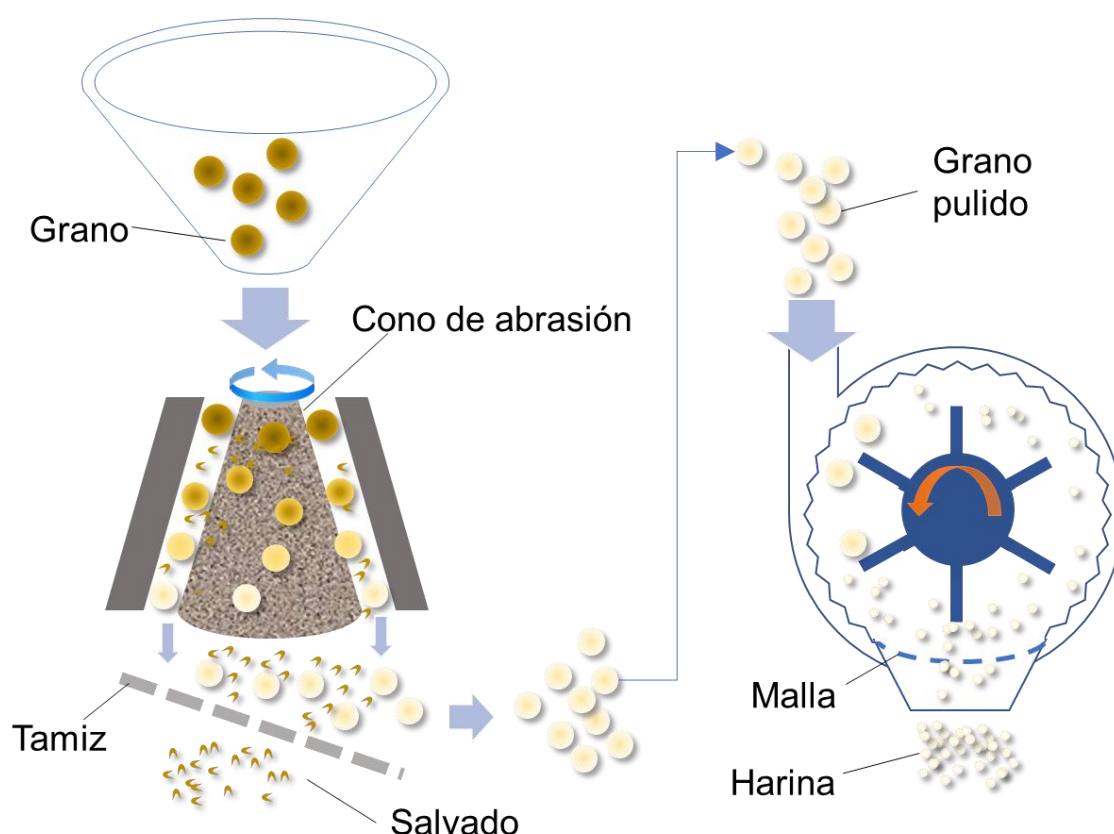


Figura 4. Esquema del proceso de decorticación seguido por molienda mediante molino de martillos.

En los últimos años se comenzaron a utilizar en Sudáfrica, y luego en el resto del continente, molinos de rodillos para la producción de harina de sorgo. Esta tecnología consiste en una serie de pares de rodillos opuestos que rompen y reducen el endospermo del grano, seguido de un tamizado para separar la mayor parte del salvado (Figura 5). En general estos dispositivos poseen dos o tres pares de rodillos, donde los primeros son utilizados para quebrar el grano y los posteriores sirven para reducir el tamaño de las partículas (Beta, Rooney y Taylor 2000).

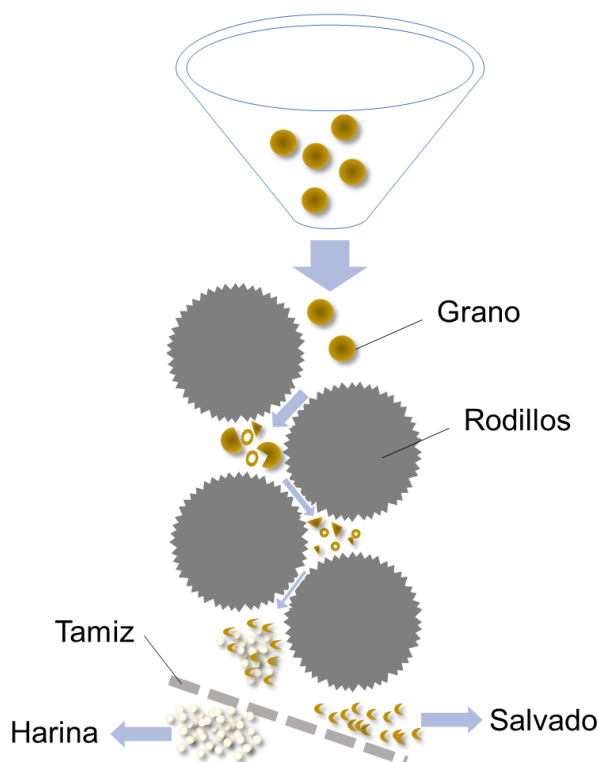


Figura 5. Esquema de la molienda de sorgo mediante rodillos dentados.

## Almidón

El almidón es un polímero natural, renovable y biodegradable, producido por muchas especies vegetales para almacenar energía. Se encuentra principalmente en las raíces de las plantas, los tallos y las semillas (Le Corre, Bras y Dufresne 2010).

El almidón está formado por dos fracciones poliméricas de glucosa: amilosa y amilopectina (Figura 6). La amilosa es un polímero esencialmente lineal, que se compone de entre 500 y 6000 unidades de glucosa unidas por enlaces  $\alpha$ -(1-4), y sus cadenas pueden formar hélices simples o dobles. La amilopectina es un polímero ramificado, formado por un gran número de cadenas cortas de glucosas unidas mediante enlaces  $\alpha$ -(1-4) las cuales se encuentran unidas

por su extremo reductor mediante enlaces  $\alpha$ -(1-6) a una cadena principal de entre  $3 \cdot 10^5$  a  $3 \cdot 10^6$  unidades de glucosa (Biliaderis 2009).

Normalmente la amilopectina se encuentra formando dobles hélices, que se organizan en *clústeres* densamente empaquetados y junto con la amilosa forman gránulos. Los gránulos de almidón nativo, es decir, tal y como se encuentran en la planta, se caracterizan por ser semicristalinos y presentan un grado de cristalinidad de 20 a 40% debido principalmente a la estructura de la amilopectina. El gránulo de almidón está formado por anillos amorfos de amilosa y las regiones de ramificación de la amilopectina, los cuales están alternados con capas semicristalinas, constituidas por cadenas de amilopectina acomodadas en arreglos de doble hélice (Figura 7) (Thomas, D. J. and Atwell 1999).

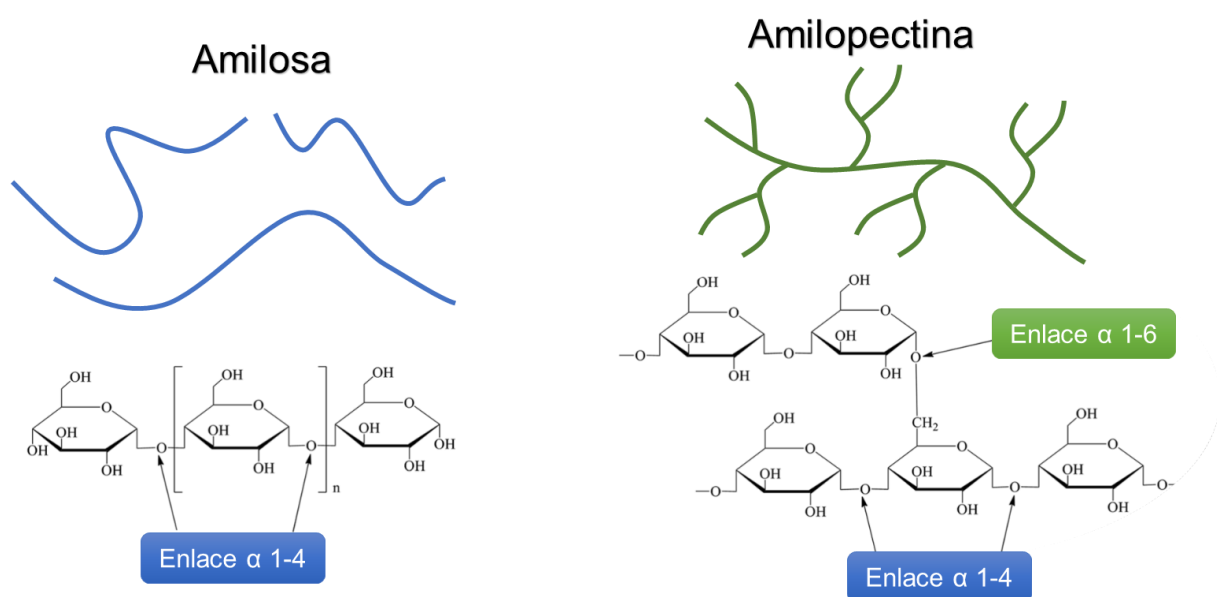


Figura 6. Estructura química del almidón. Adaptado de Chen et al. (2015)

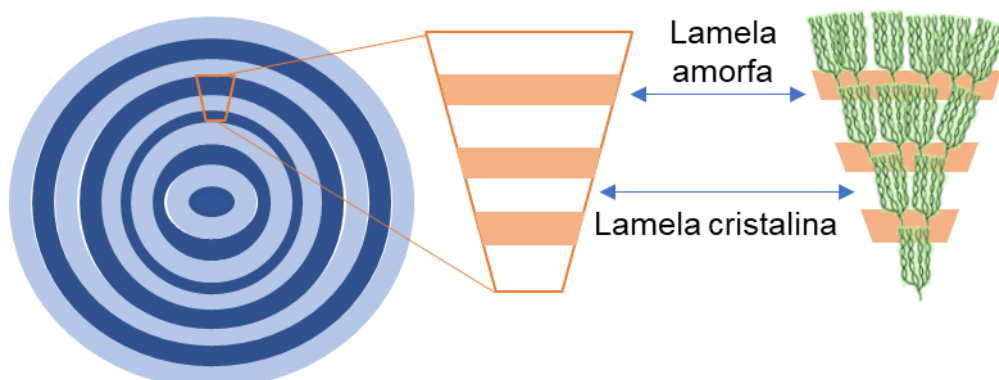


Figura 7. Representación de la estructura semicristalina del gránulo de almidón.

## Propiedades del almidón

El almidón es el componente principal de los cereales y como tal desempeña un papel fundamental en todos los alimentos a base de ellos. La calidad del almidón va a depender de los requerimientos del producto en función de las características finales que se le exijan.

### *Propiedades térmicas*

La transformación del almidón, desde los gránulos en estado nativo semicristalino a un estado amorfo debido a la pérdida de su estructura cristalina mediante la aplicación de calor y agua se denomina gelatinización (Ai y Jane 2018). Este proceso es endotérmico, por lo que se investiga mediante técnicas que permiten medir la transferencia de calor entre ellas, la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés).

La gelatinización permite una gran variedad de aplicaciones alimentarias y no alimentarias del almidón y regula fenómenos como la gelificación y la retrogradación. La popularidad del almidón se debe a la gran diversidad de propiedades funcionales que posee y permiten la sustitución de otros ingredientes de mayor precio (Barrera, León y Ribotta 2012; Gençcelep et al. 2017).

La gelatinización se produce en dos etapas, primero el agua es absorbida en las regiones amorfas de los gránulos, que comienzan a hincharse facilitando la movilidad molecular. Luego se produce la disociación de las dobles hélices de las cadenas de amilopectina y da como resultado la ruptura irreversible de la estructura cristalina. Para que la gelatinización pueda producirse correctamente se requiere de agua en exceso, ya que por debajo de cierto contenido acuoso (aproximadamente 60%p/p de agua para mezclas almidón/agua), la energía es utilizada para fundir regiones cristalinas no hidratadas (Wang y Copeland 2013).

El termograma característico de un almidón obtenido por DSC (Figura 8), muestra una serie de endotermas, en donde M1 y M2 representan las transiciones asociadas con la fusión de regiones cristalinas de amilopectina (temperaturas menores a 100°C), mientras que M3 constituye la fusión del complejo amilosa-lípido (temperaturas entre 100 y 130°C) (Wang y Copeland 2013; Liu et al. 2006).

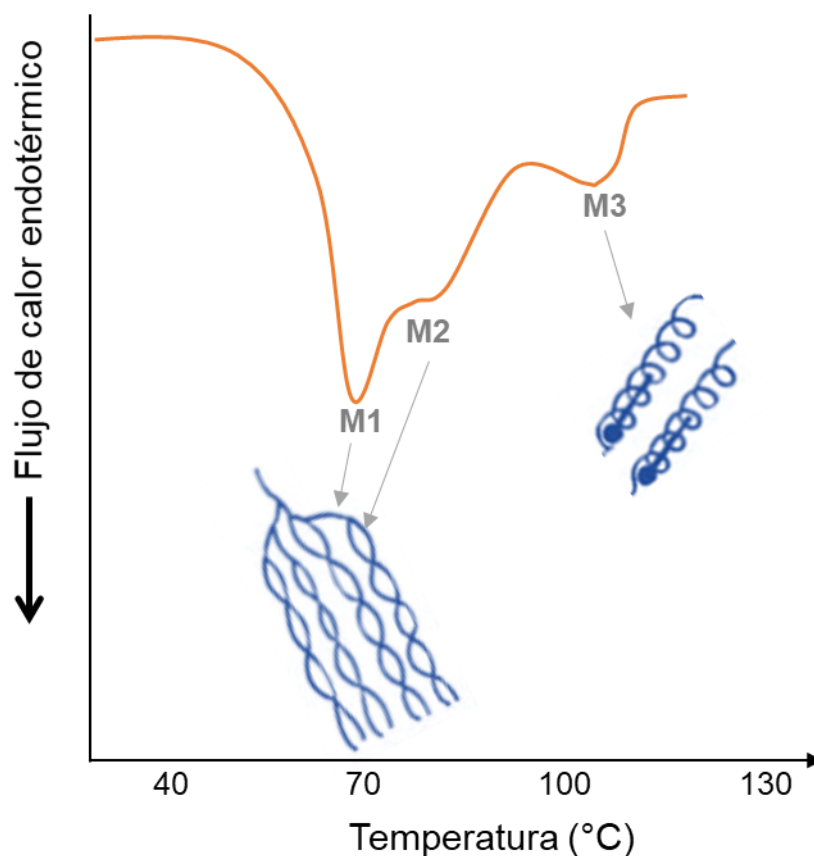


Figura 8. Representación esquemática del perfil térmico del almidón con sus múltiples transiciones.

### Caracterización reológica y térmica

Otro aspecto del almidón que aumenta la importancia de esta materia prima son las propiedades reológicas que puede impartir a un sistema alimentario. Por lo tanto, las propiedades de viscosidad de las pastas y geles de almidón son una información clave para las futuras aplicaciones del almidón en la industria alimentaria (Ai y Jane 2015).

Cuando se calienta una suspensión de harina o almidón en agua los gránulos la absorben y se hinchan, se produce la disrupción de las regiones cristalinas y la amilosa lixiviana al medio. Estos procesos se dan paulatina y simultáneamente y así reducen tanto la cantidad de agua disponible en el medio como el espacio entre partículas; esto hace que la viscosidad del sistema aumente significativamente. La temperatura a la cual esto sucede se denomina “temperatura de *pasting*”. Luego, los gránulos continúan hinchándose hasta llegar a un máximo (Figura 9, viscosidad de pico) y posteriormente se rompen por efecto de la agitación provocando una disminución en la viscosidad (viscosidad media). Esta caída en la viscosidad indica la estabilidad del gránulo y se denomina *breakdown*. Finalmente, durante el período de enfriamiento, las moléculas se reordenan y pierden movilidad, por lo que la viscosidad

aumenta nuevamente manifestándose así el fenómeno de retrogradación. La viscosidad alcanzada al culminar el proceso se denomina viscosidad final y este aumento respecto de la viscosidad media se denomina *setback* (Copeland et al. 2009).

Estos cambios de viscosidad producidos por efecto del calentamiento y enfriamiento proporcionan una curva característica, que puede analizarse mediante diversos métodos. En este sentido, el analizador rápido de viscosidad (RVA, por sus siglas en inglés) es un tipo de viscosímetro que determina la resistencia al flujo ante un esfuerzo de corte constante. Se utiliza fundamentalmente para caracterizar el almidón mediante un ciclo térmico donde la suspensión es calentada y enfriada, mientras la viscosidad se mide constantemente para obtener un perfil de la misma (curva de *pasting*, Figura 9).

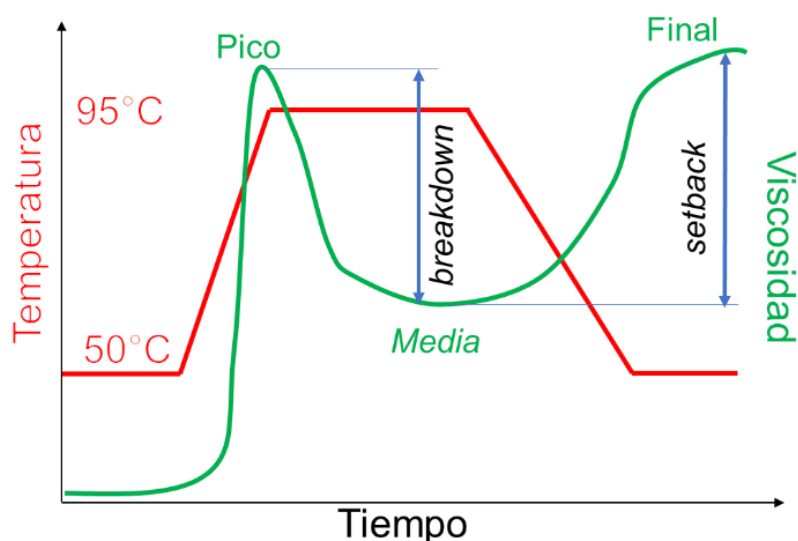


Figura 9. RVA y curva de *pasting* característica.

### Gelificación y retrogradación

El enfriamiento de la suspensión de almidón luego de su gelatinización incrementa la viscosidad del sistema, debido a que se acrecientan las interacciones intermoleculares entre amilosa y amilopectina, aunque también entre gránulos y amilosa lixiviada. Si la concentración de almidón supera el 5%, usualmente se forma una matriz continua, compuesta por una estructura tridimensional de amilosa, donde se encuentran dispersos los gránulos (ahora ricos en amilopectina) formando el gel (Jane 2009).

En la gelificación las moléculas de amilosa forman dobles hélices, que luego de algunas horas adoptan una estructura semicristalina muy estable, en cambio, las moléculas de amilopectina tardan varios días en recristalizar parcialmente (Han y BeMiller 2007).



Este proceso de reorganización de las estructuras luego de la gelatinización se conoce como retrogradación. La velocidad y la extensión de la misma depende de una serie de factores tales como el pH y la presencia de lípidos, azúcares y ácidos (Wang y Copeland 2013).

### *Claridad de pastas*

La claridad de la pasta de almidón es fundamental para algunos usos, pero con diferentes requisitos, por ejemplo, en el espesante de relleno de tartas de frutas el gel debe ser transparente, pero en el aderezo para ensaladas debe ser opaco (Bello-Pérez et al. 1998). Sin embargo, en ambos casos no es deseable que los productos liberen agua, entonces la sinéresis de las pastas debe ser muy baja o nula (Mbougoung et al. 2012). A su vez, el almidón se utiliza comúnmente para formar o estabilizar este tipo de pastas, debido a su capacidad de interactuar simultáneamente con agua y lípidos (Genççelep et al. 2017).

Estas diferencias en el comportamiento de las suspensiones de almidón gelatinizado frente a la luz se ve influenciada por la cantidad y tamaño de los gránulos que quedan en la matriz continua de amilosa y la retrogradación de esta última (Bello-Pérez et al. 1998).

### *Cristalinidad*

Los materiales cristalinos y semicristalinos presentan un arreglo espacial de sus moléculas que les permite difractar los rayos X. La relación entre el ángulo de incidencia de un haz de rayos x ( $\theta$ ), con la distancia entre los átomos que conforman un material cristalino responde a la ley de Bragg. De esta manera, se pueden conocer las distancias interatómicas y su abundancia y así deducir sus arreglos cristalinos (Bryant y Small 2018).

Los difractogramas, muestran picos que representan las fases cristalinas, mientras que la fase amorfa se observa a través de aumento de intensidad no puntual (Figura 10). Estos se cuantifican a través de un proceso de deconvolución de su señal y el grado de cristalinidad o cristalinidad relativa se determina entonces como el cociente entre la intensidad integrada de la fase cristalina y la intensidad integrada de la fase amorfa (Ribotta et al. 2004).

Se han identificado distintos tipos de cristales en el almidón mediante difracción de rayos X a grandes ángulos (WAXS, por sus siglas en inglés) y se conocen como patrones tipo A, B, C o V.

El tipo de cristal está determinado por la cantidad de amilopectina, su tamaño y su grado de ramificación. En general, los cereales presentan almidones tipo A, caracterizados por picos  $2\theta$  en  $9,9^\circ$ ,  $11,2^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $18,1^\circ$  y  $23,3^\circ$ , mientras que los tubérculos tienen almidones tipo B con picos en  $5,6^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $22^\circ$ , y  $24^\circ$  (Copeland et al. 2009).

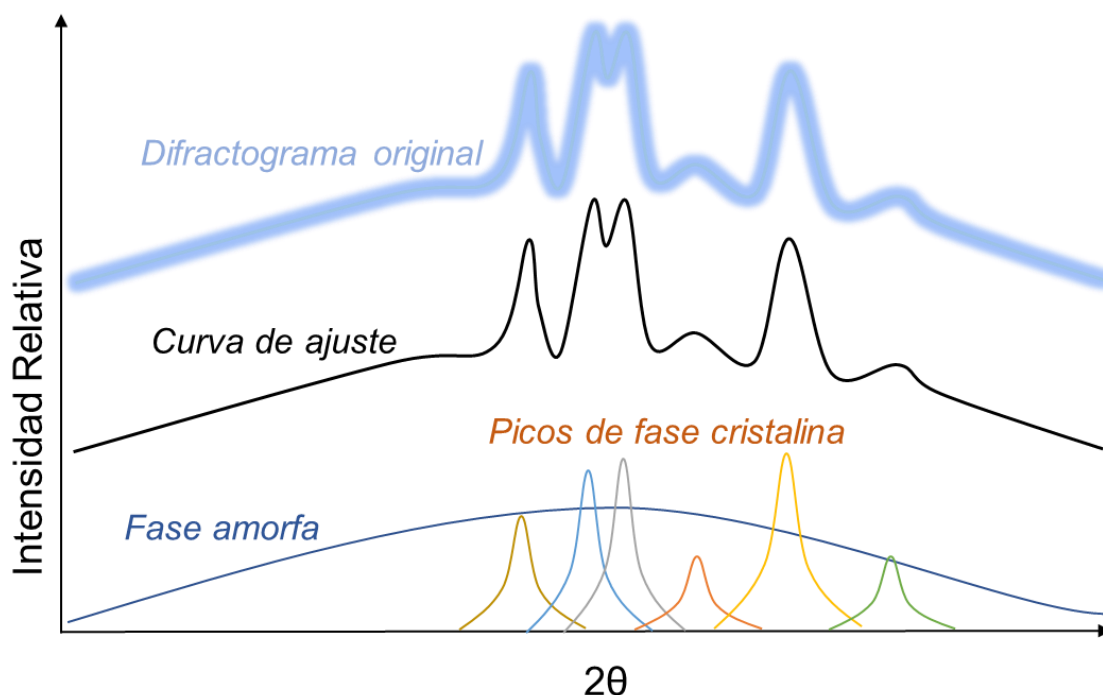


Figura 10. Curva característica obtenida por difracción de rayos X (difractograma).

### Usos y mercado

El almidón contribuye en gran medida a las propiedades texturales de muchos tipos de alimentos y tiene numerosas aplicaciones industriales como espesante, estabilizante coloidal, agente gelificante, de carga, de retención de agua y como adhesivo. En la industria de alimentos se utiliza ampliamente en sopas y salsas, productos de panadería, productos lácteos, confitería, snacks, coberturas y productos cárnicos. El almidón afecta diferentes características de los productos alimenticios, como textura, viscosidad, formación de geles, adhesividad, retención de la humedad, formación de película y homogeneidad. Por ello, los nuevos productos con valor agregado, resultantes de numerosos estudios sobre las propiedades morfológicas, reológicas, térmicas y texturales de diversas fuentes de almidón son de particular interés para la industria alimentaria (Belton y Taylor 2002; Singh, Kaur y McCarthy 2007).

El mercado mundial de almidón es de 60 mil millones de €, con una producción de alrededor de 72 millones de toneladas, donde el almidón más producido y utilizado a nivel mundial proviene del maíz con un 73% (Eckhoff y Watson 2009).

Está proyectado que para 2022 el mercado alcanzará los 100 mil millones de € y una producción de 115 millones de toneladas. Este crecimiento será impulsado por el aumento en la demanda de alimentos de Asia y Norteamérica y debido a sus múltiples funcionalidades, el almidón se utilizará en una amplia gama de industrias. Se debe tener en cuenta que países

como China, India y Tailandia están en una mejor posición para producir almidón a precios más competitivos que los países desarrollados de Europa y América del Norte, debido a los menores costos de materias primas y producción, así como a regulaciones ambientales menos estrictas (Bedford et al. 2017; Laycock y Halley 2014).

El sorgo tiene características similares al maíz, ambos son gramíneas tropicales diploides, aunque el genoma del sorgo tiene apenas un tercio del tamaño del que tiene el maíz. Así mismo, ambos granos poseen zonas vítreas y harinosas, y sus almidones tienen formas y tamaños muy similares. Sendos cultivos se domesticaron hace más de 5000 años, pero en el caso del sorgo fue en África y el maíz a en la región central de América. Por ello, el sorgo está más adaptado a climas secos y sus requerimientos de agua son menores (Eckhoff y Watson 2009; Belton y Taylor 2002).

Desde un punto de vista económico, el precio del sorgo en el mercado está condicionado por el del maíz y alcanzan valores similares, aunque la producción de sorgo implica menor inversión en el costo de la semilla y menores cantidades de riego, fertilizantes y plaguicidas (Ministerio de Agroindustria 2016).

## **Modificaciones**

Los almidones nativos retrogradan fácilmente al ser cocinados, las pastas tienen tendencia a la gelificación, producen sinéresis y presentan complicaciones en el procesamiento. Para superar las deficiencias de los almidones nativos y aumentar así su utilidad para aplicaciones industriales, se llevan a cabo diversas modificaciones en su estructura. Estas no sólo superan esas deficiencias, sino también mejoran la claridad de las pastas, el brillo, la adhesión y la textura de los geles, y la formación y adhesión de películas (Shah et al. 2016; Ashogbon y Akintayo 2014; Masina et al. 2017; Öztürk y Köksel 2014).

La modificación de almidones ha provocado una evolución de las tecnologías de procesamiento y de las nuevas tendencias del mercado. Estos derivados, altamente funcionales, han sido diseñados para dar una ventaja competitiva en nuevos productos al mejorar la textura y consistencia, la estética del producto, reducir los costos de producción, eliminar rechazos de los lotes, y extender la vida útil. Esto hace al almidón un elemento claramente relevante en todas las etapas del ciclo de vida de un producto alimentario (Kaur et al. 2012; Mason 2009).

Mediante algunas modificaciones se pueden producir almidones de diferentes velocidades de digestión, entre los que se encuentran aquellos resistentes y los de digestión lenta. Estos poseen un bajo índice glicémico y resultan beneficiosos para personas con diabetes tipo II,

aquellos que estén realizando dieta para perder peso y para atletas, debido a que no producen picos hiperglucémicos luego de la ingesta, prolongan la saciedad y proveen una fuente más consistente de glucosa sistémica (Han y BeMiller 2007).

Las propiedades alcanzadas mediante la modificación de almidón dependen fundamentalmente del origen y del tipo de modificación (Singh, Kaur y McCarthy 2007). Durante los últimos años, almidones de distintas fuentes se han modificado por diversos métodos, que se pueden agrupar básicamente en cuatro tipos: física, química, enzimática y genética.

La modificación física no implica presencia de ningún compuesto químico extraño y en esta se somete al almidón a procesos como extrusión, aplicación de alta presión, ciclos de congelación-descongelación y microondas (BeMiller y Huber 2015). Estos almidones pueden usarse de manera segura en los productos alimenticios y su uso se discute con mayor profundidad en el Capítulo III.

La modificación química de almidón es aquella donde se reemplaza alguno de los grupos hidroxilos disponibles e incluye, entre otras, la esterificación, la eterificación o la oxidación de los de los gránulos de almidón (Ashogbon y Akintayo 2014) y se discute con mayor profundidad en el Capítulo IV.

Las modificaciones enzimáticas son similares a las químicas, pero implican el uso de enzimas, con la ventaja de ser más específicas. Una aplicación muy común es el empleo de enzimas hidrolíticas, que generan cadenas cortas para posteriores aplicaciones, principalmente geles termorreversibles aplicables en la industria alimentaria (Tomasik y Horton 2012).

Las modificaciones genéticas se refieren a aquellas que alteran el gránulo en la planta mediante el control de las condiciones de cultivo, la selección de la variedad de semillas y las transformaciones por a través de manipulaciones genéticas y bioquímicas de la misma (Belton y Taylor 2002).

A su vez, en los últimos años se han desarrollado nuevos métodos donde se combinan diferentes modificaciones, para acelerar el proceso de transformación del almidón, aumentar sus ventajas y disminuir sus falencias (Chen et al. 2015).

Las modificaciones no se aplican sólo sobre almidones aislados, sino también sobre harinas, debido a que pueden mejorarse sus propiedades e incrementarse sus aplicaciones. Las harinas contienen no sólo almidón, sino también otros compuestos como polisacáridos distintos del almidón, lípidos o proteínas. Por ello, las modificaciones aplicadas sobre las

harinas provocan cambios en las interacciones entre estos componentes y el efecto debe ser estudiado (Sun et al. 2014a).

Las ventajas de modificar harinas radican en que no es necesario aislar el almidón, por lo que se ahorra tiempo y etapas del proceso. A su vez, las harinas suelen contener compuestos nutricionalmente deseables que pueden convertirlas en ingredientes funcionales (Poquette, Gu y Lee 2014).

En base a lo expuesto anteriormente, se puede inferir que el sorgo es una materia prima con muy buenas propiedades para ser utilizada tanto en los hogares como en la industria de alimentos, pero su empleo actual resulta escaso. Por ello es que a lo largo de esta tesis se plantearon distintos enfoques para una futura utilización del sorgo donde mejor se aprovechen sus virtudes, se exploten sus ventajas y se minimicen sus desventajas.

# Objetivos

## Objetivo General

Analizar distintas estrategias para el agregado de valor al sorgo mediante su incorporación en la industria de alimentos, considerando aspectos tecnológicos, nutricionales y sensoriales.

## Objetivos Específicos

1. Evaluar la composición química y las características térmicas y físicas de la harina de sorgo obtenida a partir de híbridos comerciales disponibles en la región.
2. Desarrollar pastas a partir de harina de sorgo teniendo en cuenta las características tecnológicas, sensoriales y nutricionales del producto final
3. Estudiar el efecto de la modificación física de las harinas de sorgo sobre las propiedades químicas, reológicas, térmicas y estructurales de los almidones.
4. Analizar el efecto de la modificación química sobre sus propiedades químicas, reológicas, térmicas y estructurales.
5. Desarrollar los procedimientos para la separación de almidón a escala piloto y establecer parámetros adecuados para el control y la optimización del proceso.

# Capítulo I



En este capítulo se analizan las propiedades físicas, químicas y térmicas de la harina de sorgo para evaluar su idoneidad en el desarrollo de productos alimenticios. Se obtuvieron harinas de sorgo por molienda de rodillos de veinte híbridos comerciales cultivados en Argentina. La composición química (en base seca) de las muestras osciló entre: 0,3 y 1,0% de ceniza, 1,7 y 5,4% de lípidos, 8,7 y 17,0% de proteína, 74,2 y 85,1% de almidón (amilosa 24,1 y 29,8%) y los polifenoles variaron entre 17,2 y 79,6 mg de ácido tánico cada 100 g de harina. Se encontró un alto grado de variabilidad entre los atributos evaluados, particularmente en las propiedades de *pasting*: viscosidad pico (2809 - 5184 cP), *breakdown* (1169 - 3170 cP) y viscosidad final (3030-4401 cP). La temperatura de *onset* ( $T_o$ ) y la entalpía de gelatinización ( $\Delta H$ ) variaron entre 66,8 y 72,6°C, y 5,38 y 8,4J /g, respectivamente. El análisis de Componentes Principales (ACP) demostró que la composición química de la harina fue independiente del color del grano y el análisis de conglomerados permitió separar las harinas en tres grupos con diferentes características térmicas y fisicoquímicas, que posibilitan la selección de híbridos a través del perfil de *pasting* o de la composición química. La mayoría de las harinas obtenidas cumplieron con las disposiciones del *Codex Alimentarius* y del CAA, lo que las hace aptas para ser utilizadas en la industria alimentaria. Los resultados permitieron concluir que la harina de sorgo es un ingrediente que puede obtenerse de manera simple y su versatilidad permite utilizarla en diversas aplicaciones alimentarias.

## Introducción

Las características de las materias primas y la calidad de los productos están estrechamente relacionadas en la producción de alimentos (Tan, Li y Tan 2009). Por lo tanto, la caracterización de los híbridos de sorgo, disponibles comercialmente, es necesaria para poder elegir aquellos con las propiedades más adecuadas para cada aplicación.

Como ejemplo, la producción de galletas requiere que la materia prima muestre baja absorción de agua, ya que de lo contrario se producen cambios indeseables en la textura de la masa y del producto final, así como también mayor desarrollo de color y cambios durante el proceso de horneado (Dayakar Rao et al. 2016). En cambio, para la producción de pan libre de gluten y bizcochuelos se procura la utilización de harinas con alta viscosidad pico y alto *setback*, ya que impiden que los productos batidos colapsen durante el horneado y el enfriamiento (Hesso et al. 2015; Marston, Khouryieh y Aramouni 2015).

Los agricultores productores de sorgo utilizan como criterios de selección más importantes la medición directa del rendimiento de grano y la estabilidad del rendimiento de grano frente a diversas condiciones edáficas y ambientales. Aunque la selección se basa comúnmente en pruebas de rendimiento en un gran número de sitios y años (Gizzi y Gambin 2016), es esencial una mayor caracterización de los híbridos de sorgo para desarrollar plenamente su potencial.

La molienda de los granos tiene gran influencia sobre las características de las harinas obtenidas. El grano de sorgo tiene una variabilidad en su tamaño de alrededor de 10% dentro de una misma panoja, esto puede ser aún mayor dentro de un mismo cultivo y se torna difícil de establecer si se consideran diferentes lugares de siembra y condiciones agroecológicas. Esta falta de uniformidad en el tamaño de los granos genera problemas a la hora de llevar a cabo su pulido, haciendo necesaria una separación por tamaños y la modificación de las condiciones de pelado para cada lote separado. De lo contrario, los granos más grandes pierden mayor cantidad de masa durante el pelado y los más pequeños conservan las capas coloreadas que afectan negativamente el contenido de cenizas y el color de la harina (Lee, Pedersen y Shelton 2002).

La mayor parte de los productos a base de sorgo utilizan harinas producidas por este método y cabe destacar que el alto contenido de fibras y compuestos fenólicos del salvado, convierten a esta fracción en un subproducto que puede ser utilizado como ingrediente funcional para elaborar alimentos saludables (Moraes et al. 2015).



El estudio sistemático de los diferentes híbridos cultivados permite su caracterización para determinar los más adecuados en cada uso particular de la industria alimentaria y para la producción de almidones nativos y modificados.

El objetivo del presente Capítulo fue evaluar la composición química y las propiedades funcionales de las harinas de sorgo producidas a partir de veinte híbridos comerciales, lo que permitió adquirir una mejor comprensión de sus propiedades y, de este modo, poder seleccionar las harinas de sorgo adecuadas para diferentes alimentos.

## Materiales y Métodos

### Materiales

En conjunto con productores de una empresa local de molienda de sorgo (Amylum S.A.), se seleccionaron veinte híbridos comerciales de sorgo de alto rendimiento, de la región central de Argentina, durante la campaña de 2013 (Tabla 2).

*Tabla 2. Híbridos comerciales de sorgo seleccionados.*

Sorgo	Muestra	Color del grano
Neogen-SAC100	Ag10	Rojo
Neogen-SAC110	Ag11	Rojo
Neogen-SAC610	Ag61	Rojo
Argenetics-Argensor125B	Ar12	Blanco
Argenetics-110T	ArS8	Marrón
Argenetics-130T	ArS9	Marrón
Argenetics-Malon	ArMa	Marrón
Argenetics-Paisano	ArPa	Rojo
Dupont-Arvaes382	Ar38	Rojo
Nuseed-Joward Food	BJo	Blanco
Dekalb-Dk51	DK51	Rojo
Mezcla bajo tanino	MeBa	Marrón
Pannar-8706 W	Pa87	Blanco
Pioneer-80T25	PiAl	Marrón
Pioneer-84G62	Pb84	Rojo
Pioneer-81G67 (Concept)	Pb81	Marrón
Pioneer-83G19 (Concept)	Pb83	Marrón
Pioneer-83G19 (Cruiser)	PbCr	Marrón
Pioneer-83G19 (C-C)	PbCC	Marrón
Syngenta-NK240	SyNK	Marrón

Los granos blancos, rojos y marrones fueron limpiados de toda impureza ajena mediante un soplador y un tamizador. Luego fueron molidos en un molino de rodillos (Agromatic AG AQC 109, Laupen, Suiza) y finalmente cernidos a través de una malla ASTM 60 (250  $\mu\text{m}$ ) para separar la mayor parte de las capas externas. Esto se realizó con el fin de cumplir con las regulaciones establecidas por el Codex Alimentarius (Codex Alimentarius 1995). Todos los reactivos utilizados para las determinaciones de las propiedades fueron de calidad analítica.

### **Análisis proximal**

Las determinaciones de humedad, ceniza, lípidos, proteína y carbohidratos totales (CT, por diferencia) se llevaron a cabo mediante métodos estándar (AACC 2000). Todas las determinaciones se realizaron al menos en duplicado y se expresaron como porcentaje en base seca.

#### *Contenido de humedad*

El contenido de humedad se determinó midiendo la pérdida de peso de la muestra al ser calentada. Se pesaron 2 g de harina sobre placas de Petri de vidrio y luego las muestras se mantuvieron en una estufa de convección forzada a 130°C durante aproximadamente 2 horas hasta peso constante.

#### *Contenido de cenizas*

El contenido de cenizas es una medida de la cantidad total de minerales presentes y se determinó mediante la calcinación de la muestra. Para ello se colocaron 2 g de harina en un crisol cerámico y se situaron en una mufla por 24 horas en una rampa de calentamiento que llegó hasta los 525°C, luego el contenido de cenizas se calculó por diferencia de peso.

#### *Contenido de lípidos*

El contenido total de lípidos se determinó mediante una extracción continua sólido-líquido. Se realizó en un equipo Soxhlet durante 12 horas, con hexano como disolvente y cartuchos de papel con 2 g de muestra. El contenido se cuantificó por diferencia de peso.

#### *Contenido de proteínas*

El contenido de proteínas se determinó por el Método de Kjeldahl modificado. Este consiste de tres etapas: mineralización, destilación y titulación. En la primera etapa el ácido sulfúrico concentrado efectúa la destrucción oxidativa de la materia orgánica de la muestra y la reducción del nitrógeno orgánico a amoníaco, el cual es retenido como bisulfato de amonio. Para ello se mineralizó 200 mg de harina y se la colocó en un tubo con el catalizador (2,6 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y 0,44 g  $\text{CuSO}_4$ ), luego se agregó 4 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y se colocaron en el digestor a 400°C 15 minutos. La destilación alcalina se realizó en una unidad de destilación (UDK 126

A, VELP, Italia) y se destiló sobre ácido bórico. Finalmente, el amoníaco recolectado se tituló con ácido clorhídrico y el contenido de proteínas totales se calculó utilizando la *Ecuación 1*.

$$Proteinas(\%) = \frac{V N FC PM}{P} \times 100$$

*Ecuación 1*

Donde, V es volumen de HCl (mL), N es concentración del HCl corregida (N), FC es el factor de conversión para el nitrógeno a proteínas (6,25 para sorgo), PM peso de los miliequivalentes de nitrógeno (0,014) y P peso de la muestra (g).

### **Contenido de amilosa y de almidón total**

El contenido de amilosa y de almidón total se determinó por el método de Gibson et al. (1997), utilizando un kit de ensayo de amilosa/amilopectina (K-Amyl, Megazyme International Ireland Ltd., Irlanda). La harina se dispersó en dimetil sulfóxido (DMSO) con calentamiento, el almidón gelatinizado se precipitó con etanol (95% v/v) y luego se separó por centrifugación. El sobrenadante fue descartado, y el pellet fue suspendido en solución tampón DMSO y acetato. Posteriormente se tomó una alícuota y el almidón se hidrolizó a D-glucosa y su cantidad se determinó utilizando el reactivo glucosa-oxidasa/peroxidasa (GOPOD). En otra alícuota, la amilopectina se precipitó con concanavalina A (Con A) y se eliminó por centrifugación, determinándose el contenido de amilosa por GOPOD en el sobrenadante. Estas determinaciones se realizaron al menos en duplicado.

### **Polifenoles totales**

El contenido total de polifenoles (TP) se cuantificó utilizando el ensayo del azul de prusia, descrito por Finocchiaro, Ferrari y Gianinetti (2010) con algunas modificaciones. La harina de sorgo (100 mg) se extrajo durante 1 h con 3 mL de NaOH 1 M en tubos de centrifuga de 15 mL. Se añadieron a los extractos 3 mL de agua destilada, 1 mL de 0,016 M  $K_3Fe(CN)_6$  y 1 mL de 0,02 M  $FeCl_3$ . La mezcla se agitó en un vortex durante 10 s y se dejó reposar durante 15 min. Luego, se agregaron 3 mL de  $H_3PO_4$  6 M seguidos de 2 mL de goma de acacia al 1% (51198 SIGMA, SIGMA-ALDRICH Co, EUA) y 2 min más tarde la mezcla se agitó en el vortex. La absorbancia se midió a 700 nm utilizando un espectrofotómetro (Lambda 35, Perkin Elmer, EUA) y la curva de calibración se realizó utilizando concentraciones crecientes (de 0 a 90  $\mu g mL^{-1}$ ) de ácido tánico (403040 SIGMA, SIGMA-ALDRICH Co, EUA) y se verificó la linealidad ( $R^2 = 0,996$ ) en el rango de concentraciones utilizado. Los polifenoles totales se midieron al menos en duplicado y se expresaron entonces en mg de ácido tánico por cada 100 g de harina seca.

## Determinación del color

El color puede ser medido mediante diversos dispositivos y escalas, donde una de las más utilizadas es la CIELAB (Figura 11), debido a que provee una serie de parámetros muy fácilmente comparables y de gran versatilidad para varios usos (Caivano y Buera 2012). Esta escala posee tres parámetros adimensionales  $L^*$  (luminosidad de 0 a 100),  $a^*$  (desde el tono verde al rojo), y  $b^*$  (desde el tono azul al amarillo).

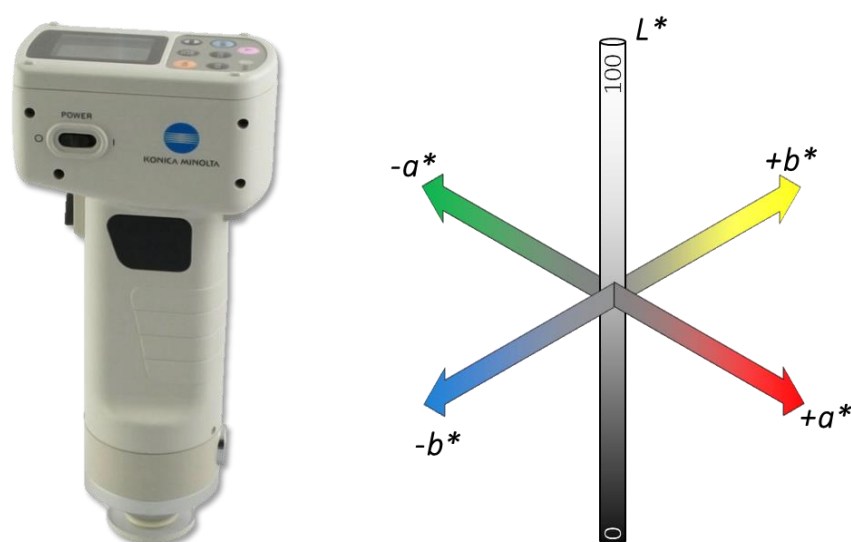


Figura 11. Espectrofotómetro de superficie y escala de color CIELAB

El color se determinó usando un espectrofotómetro de superficie (CM-600d; Konica Minolta, Japón) con un iluminante D65 y un ángulo de observación de  $10^\circ$ . Los resultados se expresaron usando parámetros CIELAB ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ). El color de las muestras fue comparado a través del índice de blancura (IB, Ecuación 2) y el ángulo *hue* ( $h_{ab}$ , Ecuación 3) (Caivano y Buera 2012). Donde IB indica cuán cerca está la muestra de un blanco ideal ( $IB = 100$ ) y  $h_{ab}$  indica la cromaticidad ( $0^\circ$ , rojo;  $90^\circ$ , amarillo;  $180^\circ$ , verde;  $270^\circ$ , azul).

Para la medición de los parámetros de color de la harina de sorgo se colocaron aproximadamente 3 g de harina sobre una superficie plana blanca, se cubrió con un vidrio de reflectancia 0%, y se colocó el espectrofotómetro en el centro del vidrio para tomar las medidas. Este procedimiento se repitió al menos tres veces por cada muestra.

$$IB = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}}$$

Ecuación 2

$$h_{ab} = \tan^{-1} \left( \frac{b^*}{a^*} \right)^2$$

*Ecuación 3*

### Capacidad de retención de agua

La capacidad de retención de agua (CRA) se determinó siguiendo el método de Rodríguez-Sandoval, Lascano y Sandoval (2012), y este índice se utilizó para caracterizar el comportamiento de la harina en los sistemas acuosos.

Se pesaron las muestras de harina de sorgo ( $P_m$ ,  $500 \pm 5$  mg en base seca) y se colocaron en tubos de centrifuga de 15 mL, después de lo cual se añadieron 6 mL de agua y se incubaron a 25 °C durante 30 minutos, agitándose a los 0, 10, 20 y 30 minutos. A continuación, se centrifugaron los tubos durante 20 minutos a  $3.000 \times g$  antes de invertirlos en papel absorbente para drenar el exceso de líquido. Se pesó el tubo con la muestra humectada ( $P_h$ ) y se calculó la CRA mediante la Ecuación 4. Este procedimiento se realizó al menos en duplicado.

$$CRA = \frac{P_h}{P_m}$$

*Ecuación 4*

### Análisis de difracción de rayos X

La estructura cristalina de la harina de sorgo se analizó con un difractómetro de rayos X (Miniflex 600, Rigaku, Japón), con radiación producida por un tubo de rayos X (Philips PW3830, Cu K, filtro de Ni con una apertura de 0,5 mm, voltaje de 45 kV y corriente de 15 mA). Se utilizó un detector de ultra alta velocidad D-tex para obtener patrones de difracción de alta calidad, se realizó un barrido de 2 a  $60^\circ$  con un tamaño de paso de  $0,01^\circ$  y una tasa de  $5^\circ \text{ min}^{-1}$ .

Las fases cristalinas (picos) y amorfas fueron cuantificadas a través de la deconvolución de los difractogramas usando el software Peakfit v4 (Peakfit, Jandel Scientific, San Rafael, EUA). El grado de cristalinidad (GC) se calculó como el cociente entre la intensidad integrada de la fase cristalina y la intensidad integrada de la fase amorfa y se expresó como porcentaje siguiendo el procedimiento de Ribotta et al. (2004).

### Propiedades térmicas

El análisis térmico de las muestras se realizó utilizando un calorímetro de barrido diferencial (DSC 823e, Mettler Toledo, Suiza), y los termogramas se evaluaron con el software STARe (V 9.00, Mettler Toledo, Suiza). Se pesaron las muestras de harina (10 mg bs) y se colocaron en cápsulas de aluminio de 100  $\mu\text{L}$  con 20  $\mu\text{L}$  de agua desionizada. Estas cápsulas se sellaron

herméticamente y se dejaron reposar durante 24 horas a temperatura ambiente antes de su análisis. Las muestras se calentaron desde 20°C hasta 120°C a una velocidad de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup>. Se utilizó un recipiente vacío y sellado como referencia para todas las mediciones. Las transiciones térmicas se caracterizaron por la temperatura de inicio (To), la temperatura de pico (Tp), la temperatura de conclusión (Tc) y la entalpía de gelatinización ( $\Delta H$ ), expresada en J/g de harina. Este procedimiento se realizó por duplicado para todas las muestras.

### **Propiedades de *pasting***

Las propiedades de *pasting* de la harina de sorgo se determinaron utilizando un analizador rápido de viscosidad (Figura 9, RVA 4500, Perten Instruments, Australia). Para realizar el ensayo, se suspendieron 3,5 g de cada muestra (14% de humedad) en 25 g de agua destilada y se colocaron en los recipientes de aluminio. Las propiedades de *pasting* se analizaron utilizando el perfil estándar del RVA con algunas modificaciones. Las dispersiones se agitaron a 960 rpm durante 10 s, seguidos de una agitación constante a 160 rpm hasta el final del ensayo, manteniendo la temperatura a 50°C durante 1 minuto, aumentándola a 95°C en el minuto 5 y manteniéndola durante 2,5 minutos, enfriándola a 50°C en 3 minutos y manteniéndola finalmente a 50°C durante 2 minutos. Se utilizó el software Thermocline para Windows (V 3.15, Perten Instruments, Australia) para obtener los parámetros de *pasting*, que incluyeron la temperatura de *pasting* (TP), la viscosidad pico (VP), el tiempo de pico, la viscosidad media (VM) y la viscosidad final (VF). Otros parámetros calculados fueron el *breakdown* (BD=VP-VM) y el *setback* (SB=VF-VM).

Se utilizó como referencia almidón de maíz de calidad alimentaria (Maizena<sup>®</sup>, Argentina) y este procedimiento se realizó por duplicado para todas las muestras.

### **Análisis estadístico**

Todos los ensayos se realizaron al menos por duplicado. El análisis de varianza (ANOVA, comparación múltiple de Fisher,  $\alpha=5\%$ ), los coeficientes de correlación de Pearson (r) y el análisis multivariado (análisis de conglomerados y análisis de componentes principales, ACP) se realizaron utilizando el software InfoStat (Di Rienzo et al., 2011). Todos los gráficos se obtuvieron utilizando el software Excel (Office Versión 2016, Microsoft) e InfoStat.

## **Resultados y Discusión**

### **Composición química**

La Tabla 3 muestra la composición química de las harinas de sorgo, donde puede observarse que se encontraron diferencias significativas entre las harinas de los distintos híbridos. El contenido de cenizas varió desde 0,3% (DK51) hasta 1,0% (PbCr) en base seca. En

contraste, Liu et al. (2012) y Winger et al. (2014) informaron valores más altos para el contenido de cenizas (alrededor de 1,4% bs) en la harina de sorgo decorticada. Otros autores han encontrado que la harina de sorgo con bajo contenido de cenizas tiene mejores propiedades de horneado (Belton y Taylor 2002; Florin 2011). Cabe destacar que en el presente estudio ninguna muestra excedió el límite de cenizas del 1,5% establecido por el Codex Alimentarius (1995), mientras que si se considera el límite de 0,65% establecido por el Código Alimentario Argentino (Artículo 663 bis, Capítulo IX) algunas de ellas lo superan.

Respecto del contenido de lípidos, los híbridos oscilaron entre 1,7 y 5,7% (bs) con un valor promedio de 3,6% (bs). Este valor medio está de acuerdo con la bibliografía (Moraes et al. 2015), aunque sólo la mitad de las muestras cumplen los límites recomendados por el Codex Alimentarius (1995) ( 2,2 y 4,7%).

El contenido de proteínas juega un papel importante en la nutrición humana, especialmente si se consideran las proteínas de sorgo, ya que la harina es segura para los pacientes celíacos y permite el desarrollo de alimentos sabrosos, de precio razonable y nutritivos (de Mesa-Stonestreet, Alavi y Bean 2010). El contenido de proteína más bajo se encontró en Dk51 (8,4% bs) y el más alto en Ag61 (17,1% bs) con un valor medio de 12,21% (bs). Este último fue más alto que el obtenido en otros trabajos para distintas harinas de sorgo (Liu et al. 2012; Winger et al. 2014), pero cercano al de granos enteros (Eckhoff y Watson 2009; Moraes et al. 2015).

El contenido total de carbohidratos se situó entre 77,0 y 89,0% (bs) con un valor medio de 83,4% (bs) y el valor promedio del almidón total fue del 79,7% (bs), con niveles que oscilaron entre el 71,8% y el 85,1% (bs). Este valor medio de almidón está de acuerdo con otros valores informados en la literatura (Beta y Corke 2001a).

Las harinas de los híbridos analizados presentaron un contenido de almidón más bajo que en el endospermo, pero más alto que en el grano entero (Belton y Taylor 2002), esta diferencia en el contenido de almidón se debe probablemente al comportamiento del grano durante la molienda y evidencia, junto con las cenizas, la presencia de algo de las capas externas del grano en las harinas.

Finalmente, el contenido de amilosa varió de 24,1 a 29,8% (Tabla 3), resultados normales para los granos de sorgo (Zhu 2014). Sólo los valores más bajos (Ag61) y más altos (Pa87) revelaron diferencias significativas entre muestras. Algunas correlaciones con este parámetro se discuten a continuación.

De los compuestos fitoquímicos del sorgo, principalmente los taninos, los ácidos fenólicos y los antocianos tienen el potencial de generar un impacto considerable en la salud humana

(Awika, Rooney y Waniska 2005). En este caso se cuantificaron los polifenoles totales y los resultados se expresaron en mg de ácido tánico por cada 100 g de harina (Tabla 3), con valores que oscilaron entre 16,8 y 79,6 y con una media de 34,9 mg de ácido tánico/100 g de harina. No se encontró correlación entre los polifenoles totales y el color de las muestras, y todos los valores fueron inferiores a los informados por otros autores en harina integral (Khan et al. 2013; Mkandawire et al. 2013). El Codex Alimentarius establece que el contenido de tanino en la harina de sorgo no debe exceder el 0,3% (bs) (300 mg de ácido tánico en 100 g de harina), por lo que todas las muestras cumplieron con lo recomendado en esta norma.

*Tabla 3. Composición química de harinas en base seca obtenidas de híbridos comerciales de sorgo.*

Híbrido	Cenizas (%)	Proteínas (%)	Almidón (%)	Lípidos (%)	Polifenoles*	AM
Ag10	0,5 <sup>c</sup>	12,9 <sup>h</sup>	77,5 <sup>cd</sup>	2,6 <sup>de</sup>	55,2 <sup>k</sup>	27,1 <sup>b</sup>
Ag11	0,7 <sup>e</sup>	16,9 <sup>j</sup>	74,7 <sup>bc</sup>	5,3 <sup>jk</sup>	79,6 <sup>m</sup>	26,6 <sup>b</sup>
Ag61	1,0 <sup>g</sup>	17,0 <sup>k</sup>	79,1 <sup>de</sup>	2,9 <sup>e</sup>	24,2 <sup>e</sup>	24,1 <sup>a</sup>
Ar12	0,5 <sup>c</sup>	12,7 <sup>g</sup>	74,2 <sup>ab</sup>	2,5 <sup>cd</sup>	25,8 <sup>e</sup>	27,0 <sup>b</sup>
ArS8	0,5 <sup>c</sup>	12,7 <sup>g</sup>	77,5 <sup>cd</sup>	4,9 <sup>hi</sup>	53,6 <sup>k</sup>	25,1 <sup>ab</sup>
ArS9	0,5 <sup>c</sup>	15,2 <sup>i</sup>	74,9 <sup>bc</sup>	5,4 <sup>jk</sup>	21,0 <sup>cd</sup>	28,0 <sup>bc</sup>
ArMa	0,5 <sup>c</sup>	13,5 <sup>gh</sup>	81,3 <sup>de</sup>	3,0 <sup>e</sup>	18,2 <sup>ab</sup>	28,3 <sup>bc</sup>
ArPa	0,7 <sup>e</sup>	12,7 <sup>g</sup>	82,9 <sup>ef</sup>	2,0 <sup>ab</sup>	16,8 <sup>a</sup>	27,1 <sup>b</sup>
Ar38	0,7 <sup>e</sup>	9,6 <sup>bc</sup>	82,6 <sup>ef</sup>	4,4 <sup>f</sup>	32,5 <sup>g</sup>	25,7 <sup>ab</sup>
BIJo	0,9 <sup>f</sup>	10,3 <sup>cd</sup>	83,1 <sup>ef</sup>	4,8 <sup>gh</sup>	31,8 <sup>g</sup>	26,0 <sup>ab</sup>
DK51	0,3 <sup>a</sup>	8,5 <sup>a</sup>	71,8 <sup>a</sup>	2,3 <sup>bc</sup>	63,2 <sup>l</sup>	27,2 <sup>b</sup>
MeBa	0,7 <sup>gh</sup>	11,5 <sup>e</sup>	80,5 <sup>de</sup>	4,6 <sup>fg</sup>	32,8 <sup>g</sup>	24,9 <sup>ab</sup>
Pa87	0,6 <sup>d</sup>	12,3 <sup>f</sup>	77,3 <sup>cd</sup>	1,7 <sup>a</sup>	22,3 <sup>d</sup>	29,8 <sup>c</sup>
PiAl	0,3 <sup>a</sup>	14,9 <sup>i</sup>	78,8 <sup>de</sup>	5,7 <sup>k</sup>	50,8 <sup>j</sup>	27,2 <sup>b</sup>
Pb84	0,9 <sup>f</sup>	10,8 <sup>e</sup>	85,1 <sup>f</sup>	2,1 <sup>ab</sup>	29,3 <sup>f</sup>	25,3 <sup>ab</sup>
Pb81	0,9 <sup>f</sup>	9,9 <sup>cd</sup>	83,4 <sup>ef</sup>	4,3 <sup>f</sup>	45,3 <sup>i</sup>	25,2 <sup>ab</sup>
Pb83	0,9 <sup>f</sup>	10,4 <sup>d</sup>	83,3 <sup>ef</sup>	5,3 <sup>ij</sup>	19,6 <sup>bc</sup>	27,3 <sup>b</sup>
PbCr	1,0 <sup>g</sup>	9,1 <sup>b</sup>	82,9 <sup>ef</sup>	2,6 <sup>d</sup>	17,3 <sup>a</sup>	26,4 <sup>ab</sup>
PbCC	0,9 <sup>f</sup>	11,3 <sup>e</sup>	82,6 <sup>ef</sup>	5,1 <sup>i</sup>	17,2 <sup>a</sup>	25,8 <sup>ab</sup>
SyNK	0,4 <sup>b</sup>	11,6 <sup>e</sup>	81,9 <sup>e</sup>	1,8 <sup>a</sup>	40,7 <sup>h</sup>	28,0 <sup>bc</sup>
Promedio	0,7	12,2	79,7	3,7	34,9	26,6

Medias con letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre las muestras ( $p < 0,05$ ). \* mg de ácido tánico por cada 100 g de harina (bs). AM: contenido de amilosa expresado en % respecto del almidón total.

## Color

Los valores promedio para L\*, a\* y b\* fueron 84,9, 2,5 y 9,1, respectivamente. Florin (2011) informó valores similares para los tres parámetros de la escala de color en harinas de sorgo decorticadas, obtenidas mediante diferentes ciclos de molienda. Además, no se encontraron



diferencias significativas entre las harinas de grano blanco (Ar12, BIJo y Pa87) y las de grano de color, un resultado que podría estar relacionado con el proceso de molienda que redujo el contenido de capas externas (responsables del color del grano) en las muestras de harina de sorgo. En este sentido, los valores de  $b^*$  fueron menores a los informados para harinas integrales, mientras que los de  $L^*$  fueron superiores (Marston, Khouryieh y Aramouni 2015).

Los valores del índice de blancura oscilaron entre 74,0 y 84,5 (Tabla 4) y mostraron diferencias significativas entre las muestras.

Tabla 4. Parámetros de color de harinas, capacidad de retención de agua (CRA) y grado de cristalinidad de las harinas de sorgo (GC) obtenidas de híbridos comerciales de sorgo.

Híbridos	$L^*$	$a^*$	$b^*$	IB	$h_{ab}$	CRA	GC
Ag10	81,4 <sup>b</sup>	3,0 <sup>h</sup>	8,5 <sup>c</sup>	79,3 <sup>bc</sup>	70,3 <sup>de</sup>	2,91 <sup>hi</sup>	32,1 <sup>c</sup>
Ag11	76,9 <sup>a</sup>	6,8 <sup>j</sup>	9,7 <sup>de</sup>	74,0 <sup>a</sup>	55,0 <sup>a</sup>	3,10 <sup>i</sup>	33,4 <sup>f</sup>
Ag61	82,6 <sup>c</sup>	3,5 <sup>i</sup>	10,0 <sup>f</sup>	79,6 <sup>c</sup>	70,5 <sup>e</sup>	2,71 <sup>ef</sup>	33,3 <sup>f</sup>
Ar12	86,8 <sup>h</sup>	1,8 <sup>d</sup>	8,5 <sup>c</sup>	84,2 <sup>h</sup>	78,3 <sup>i</sup>	2,79 <sup>g</sup>	32,7 <sup>d</sup>
ArS8	86,7 <sup>h</sup>	2,3 <sup>e</sup>	9,7 <sup>ef</sup>	83,4 <sup>e</sup>	68,2 <sup>c</sup>	2,79 <sup>g</sup>	32,7 <sup>d</sup>
ArS9	86,7 <sup>gh</sup>	2,3 <sup>e</sup>	9,4 <sup>de</sup>	83,5 <sup>fg</sup>	76,8 <sup>h</sup>	2,76 <sup>fg</sup>	30,8 <sup>a</sup>
ArMa	86,1 <sup>fg</sup>	2,5 <sup>f</sup>	9,4 <sup>de</sup>	83,1 <sup>g</sup>	79,3 <sup>j</sup>	2,80 <sup>g</sup>	34,1 <sup>g</sup>
ArPa	84,7 <sup>e</sup>	2,1 <sup>e</sup>	8,2 <sup>b</sup>	82,5 <sup>fg</sup>	75,5 <sup>g</sup>	2,69 <sup>e</sup>	33,0 <sup>e</sup>
Ar38	86,1 <sup>f</sup>	1,8 <sup>d</sup>	9,5 <sup>de</sup>	83,1 <sup>fg</sup>	75,3 <sup>g</sup>	2,58 <sup>cd</sup>	31,7 <sup>b</sup>
BIJo	88,1 <sup>i</sup>	0,0 <sup>a</sup>	11,5 <sup>h</sup>	83,5 <sup>g</sup>	89,6 <sup>l</sup>	2,61 <sup>de</sup>	32,2 <sup>c</sup>
DK51	86,8 <sup>h</sup>	1,8 <sup>d</sup>	8,5 <sup>c</sup>	84,2 <sup>h</sup>	78,3 <sup>i</sup>	2,68 <sup>e</sup>	32,8 <sup>d</sup>
MeBa	83,5 <sup>d</sup>	3,1 <sup>h</sup>	8,4 <sup>bc</sup>	81,2 <sup>d</sup>	69,5 <sup>de</sup>	2,63 <sup>de</sup>	32,9 <sup>e</sup>
Pa87	87,0 <sup>h</sup>	0,5 <sup>b</sup>	11,2 <sup>g</sup>	82,8 <sup>ef</sup>	87,6 <sup>k</sup>	2,84 <sup>gh</sup>	32,5 <sup>cd</sup>
PiAl	87,0 <sup>h</sup>	1,6 <sup>c</sup>	8,4 <sup>a</sup>	84,5 <sup>b</sup>	79,4 <sup>j</sup>	3,07 <sup>i</sup>	31,8 <sup>b</sup>
Pb84	86,7 <sup>h</sup>	3,1 <sup>h</sup>	7,7 <sup>bc</sup>	84,3 <sup>d</sup>	76,2 <sup>gh</sup>	2,39 <sup>ab</sup>	31,4 <sup>b</sup>
Pb81	84,0 <sup>d</sup>	3,1 <sup>h</sup>	8,4 <sup>bc</sup>	81,7 <sup>h</sup>	69,9 <sup>de</sup>	2,55 <sup>c</sup>	32,7 <sup>d</sup>
Pb83	87,1 <sup>h</sup>	3,1 <sup>i</sup>	7,7 <sup>c</sup>	84,3 <sup>h</sup>	75,8 <sup>b</sup>	2,51 <sup>b</sup>	33,6 <sup>fg</sup>
PbCr	87,1 <sup>e</sup>	2,2 <sup>e</sup>	8,6 <sup>b</sup>	82,5 <sup>e</sup>	66,0 <sup>gh</sup>	2,33 <sup>a</sup>	32,7 <sup>d</sup>
PbCC	81,3 <sup>b</sup>	2,8 <sup>g</sup>	9,5 <sup>de</sup>	78,9 <sup>h</sup>	73,7 <sup>f</sup>	2,59 <sup>d</sup>	29,9 <sup>a</sup>
SyNK	82,3 <sup>c</sup>	3,6 <sup>i</sup>	9,7 <sup>de</sup>	79,5 <sup>c</sup>	69,4 <sup>d</sup>	2,75 <sup>fg</sup>	32,2 <sup>c</sup>
<i>Promedio</i>	<i>84,9</i>	<i>2,5</i>	<i>9,1</i>	<i>82,0</i>	<i>74,2</i>	<i>2,70</i>	<i>32,4</i>

Medias con letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre las muestras ( $p < 0,05$ ).  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$ : parámetros de color en escala CIELAB; IB: índice de blancura;  $h_{ab}$ : ángulo hue; CRA: capacidad de retención de agua (g/g de harina) y GC: grado de cristalinidad (%).

El IB exhibió una correlación negativa con el contenido de proteínas y polifenoles ( $p < 0,05$ ,  $r = -0,65$  y  $-0,60$ , respectivamente) de acuerdo con Subramanian, Hosney y Bramel-Cox (1994), quienes lo informaron sobre almidones de sorgo aislados. Como el IB es una característica importante de muchos alimentos (Moussa et al. 2011), entonces las harinas

obtenidas en este Capítulo podrían ser utilizadas cuando se desea una alta blancura, aunque esto implique un menor contenido de proteínas y polifenoles.

En cuanto al ángulo *hue* (Tabla 4), los valores mostraron un promedio de 74,2 con un rango entre 55,0 y 89,1, por lo que se encontraron en el cuadrante rojo/amarillo. Esto indica que la tonalidad amarilla es la característica cromática más importante de estas harinas de sorgo. Este hallazgo puede deberse a la presencia de una mayor proporción de endospermo córneo amarillo y el bajo contenido de salvado (Eckhoff y Watson 2009).

### Capacidad de retención de agua

Las diferencias en los valores de la CRA están relacionadas con la presencia de compuestos hidrófilos. En este caso, las muestras de harina de sorgo mostraron una gran diversidad en los valores de la CRA, que oscilaron entre 2,33 y 3,09, con una media de 2,70 (Tabla 4). En relación a esto, el contenido de proteínas presentó una correlación positiva con la CRA ( $p < 0,05$ ,  $r = 0,71$ ), posiblemente debido a que las kafirinas (prolaminas más abundante del sorgo) tienen una interacción débil con el agua (de Mesa-Stonestreet, Alavi y Bean 2010).

Además, hubo una correlación negativa entre la CRA y el contenido de amilosa ( $p < 0,05$ ,  $r = -0,48$ ) y, en consecuencia, las muestras con mayor proporción de amilopectina presentaron valores de absorción más altos, lo que puede explicarse por la formación de enlaces puente hidrógeno permitidos por la estructura ramificada, el tamaño molecular y la distribución de la cadena de amilopectina (Schirmer et al. 2013).

### Análisis de difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) permiten la caracterización de la estructura cristalina de los gránulos y también la cuantificación de la proporción amorfa/cristalina, lo que resulta importante para explicar el comportamiento térmico y reológico de los almidones. La cristalinidad del almidón se relaciona con la disposición espacial de la amilopectina (y en menor medida con la amilosa) para formar *clústeres*, entonces cualquier alteración de este arreglo espacial causa un cambio en el grado de cristalinidad (Zhang, Zhao y Xiong 2010).

La harina de sorgo presentó un patrón de difracción de rayos X tipo A con reflexiones principales en  $2\theta$   $15^\circ$  y  $23^\circ$  y un doblete en  $17^\circ$  y  $18^\circ$  (Figura 12), similar al de la mayoría de los almidones de cereales (Ehtiati et al. 2017). Este espectro exhibió claramente las regiones cristalinas y amorfas del almidón. La proporción de regiones cristalinas y amorfas es uno de los factores que indican la facilidad con la que se puede hidrolizar el almidón, que es esencial para muchas sus aplicaciones (Boudries et al. 2009; Man et al. 2013).

Las harinas de sorgo estudiadas en este Capítulo presentan diferentes grados de cristalinidad (GC), que oscilaron entre el 29,9 y el 34,0% (Tabla 4). En general, fueron superiores a los

informados para las harinas de sorgo (Sun et al. 2014b) y para el almidón de sorgo aislado (Boudries et al. 2009). Estos resultados pueden estar asociados con el contenido de amilopectina, la extensión de sus cadenas o simplemente el método de análisis (Zhu 2014).

Aunque otros autores (Boudries et al. 2009) informaron que el almidón de sorgo rojo presentaba diferente GC que el almidón de sorgo blanco, en esta Tesis no se observó una diferenciación en los niveles de GC según el color del grano.

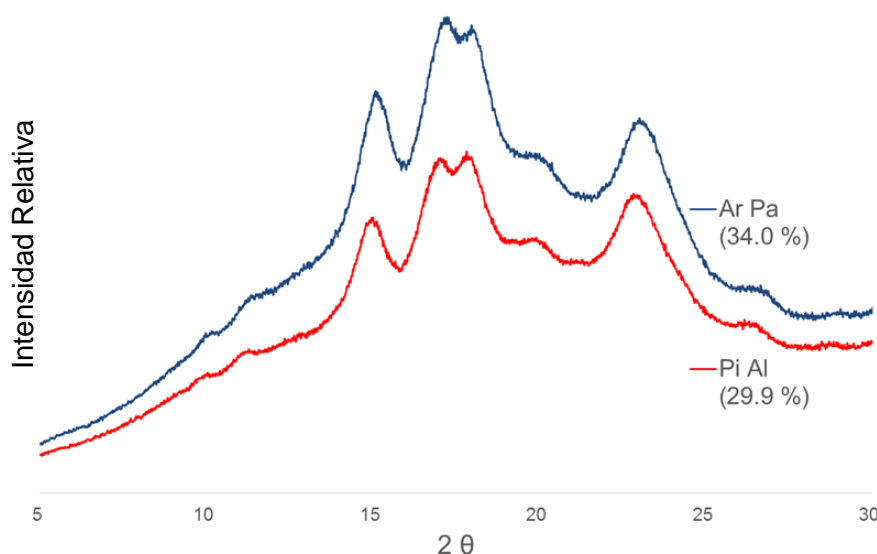


Figura 12. Patrón de difracción de rayos X de muestras de harina de sorgo con grados de cristalinidad mínimos y máximos (PiAl y ArPa, respectivamente).

### Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas de los almidones son muy variables y están determinadas, entre otras cosas, por la proporción de su región cristalina, largo de las cadenas de amilosa y amilopectina y la presencia de otros componentes, influenciados a su vez por factores genéticos y ambientales (Onyango et al. 2011).

La Figura 13 muestra los termogramas de dos muestras representativas, revelando endotermas bien definidas que corresponden a la gelatinización del almidón, y mostrando variaciones entre ellas para la entalpía de gelatinización y sus temperaturas de transición. En la Tabla 5 se muestran los valores de entalpía ( $\Delta H$ ) y temperatura de *onset* ( $T_o$ ).

Los valores de  $\Delta H$  promedio y máximo encontrados en esta investigación (7,33 J/g y 8,48 J/g, respectivamente) fueron consistentes con los observados para almidones de sorgo argelinos y harinas de sorgo chinas (Sun et al. 2014b; Shewayrga et al. 2012), aunque el mínimo (5,38 J/g) fue inferior a los informados por estos autores. Estas variaciones pueden estar relacionadas con diferencias en la estructura molecular de la amilopectina, la proporción de

amilosa a amilopectina, el GC, la forma del gránulo o el porcentaje de gránulos grandes y pequeños (Singh et al. 2003). De hecho, como el GC mostró una ligera variación entre muestras, las diferencias en los valores de  $\Delta H$  se atribuyeron principalmente al contenido de amilosa, almidón y proteínas.

Además, el contenido de proteína mostró una correlación negativa con  $\Delta H$  ( $p < 0,05$ ,  $r = -0,55$ ), debido al efecto de dilución sobre la concentración de almidón y la potencial competencia con el almidón por el agua disponible.

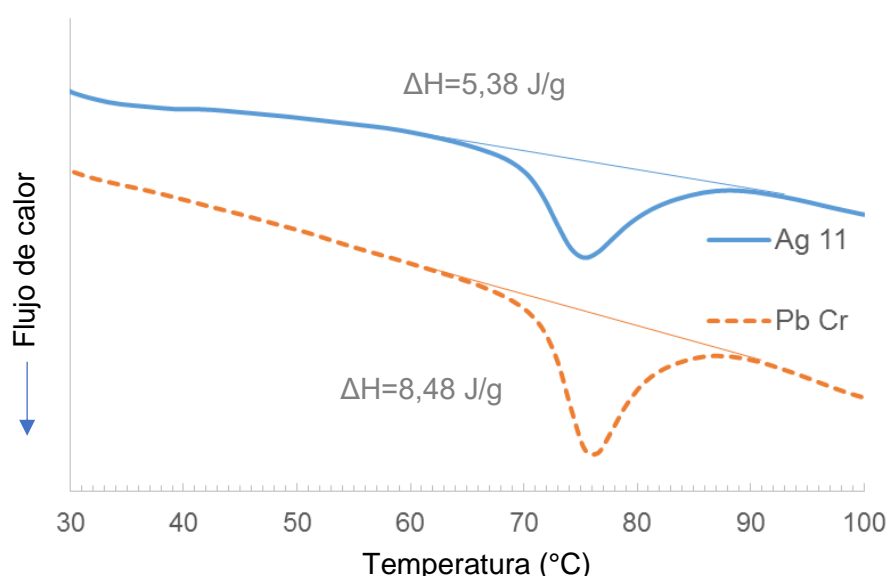


Figura 13. Termogramas obtenidos por DSC de muestras de harina de sorgo con valores mínimos y máximos de  $\Delta H$  (Ag11 y PbCr, respectivamente).

El promedio de temperaturas de gelatinización ( $T_o = 69,0$  °C,  $T_p = 74,0$  °C y  $T_c = 81,7$  °C) fueron más altas que las observadas por otros autores (Sun et al. 2014b; Boudries et al. 2009), lo que indica una mayor estabilidad de los cristales de almidón. Además, no se encontraron diferencias significativas entre las temperaturas de gelatinización del sorgo blanco y pigmentado, siendo su rango promedio ( $T_c - T_o$ ) de  $12,6$  °C. Este valor fue superior a los  $5,7$  °C informados por Sun et al. (2014) para la harina de sorgo, y también a los  $10,2$  °C y  $8,6$  °C observados por Boudries et al. (2009) para los almidones de sorgo blanco y rojo, respectivamente. Un alto rango de temperaturas de gelatinización indica heterogeneidad de estructuras ordenadas (principalmente arreglos de amilopectina) dentro de gránulos de almidón y también puede indicar heterogeneidad en su población.

### Propiedades de *pasting*

La Tabla 5 resume los parámetros de RVA de las muestras, y la Figura 14 muestra los perfiles de *pasting* de muestras representativas, que denotan el amplio rango de propiedades de estas harinas. De estos, Pb81 reveló la VP más alta (5185 cP) y Ag11 la más baja (2809 cP);

la VF varió de 3030 a 4402 cP; BD tuvo un rango entre 1169 y 3171 cP y los valores de SB entre 1376 y 1968 cP. En contraste, el tiempo de pico y PT presentaron valores similares para todas las muestras, con valores de  $4,7 \pm 0,1$  min y  $74,0 \pm 1,1$  °C, respectivamente.

La harina Ar12 mostró valores bajos de VP y BD, lo que indica que el granulo se hincho levemente durante el calentamiento, aunque no presentó alto nivel de desintegración luego del pico de viscosidad; a su vez, esta muestra presentó el valor más alto para SB. Estos resultados pueden explicarse considerando que una gran cantidad de amilosa fue lixiviada al medio durante la gelatinización, por lo que su retrogradación provocó la elevación de la viscosidad al final del ensayo. En el caso de la harina Pb81 no sólo mostró valor alto de VP sino también el valor máximo de BD, lo cual indica que los gránulos se hincharon considerablemente durante el calentamiento, pero se rompieron parcialmente luego del pico, mostrando así una elevada debilidad.

Aunque los valores promedio para todos los parámetros de *pasting* de las harinas de sorgo analizadas fueron similares a los informados para otras harinas de este cereal (Sun et al. 2014b), también se encontraron importantes diferencias con otro estudio de harina de sorgo integral en donde los niveles observado fueron menores (Shewayrga et al. 2012).

Las propiedades de *pasting* determinan la idoneidad de los ingredientes para su incorporación en alimentos. En este sentido, se observan en la Figura 14 las curvas de *pasting* para algunas harinas de sorgo seleccionadas y la de un almidón de maíz comercial. Se destaca el comportamiento de Dk51 que tuvo un perfil de *pasting* similar al del almidón de maíz y por lo tanto esta harina de sorgo podría ser una posible alternativa a aquel desde el punto de vista de su perfil de viscosidad.

Los parámetros de viscosidad son condicionados principalmente por las propiedades del almidón, y en este sentido, se observó una correlación positiva entre el contenido de almidón y los valores de VP ( $p < 0,05$ ;  $r = 0,60$ ) y BD ( $p < 0,05$ ;  $r = 0,75$ ). Se sabe que un aumento de la viscosidad se atribuye a dos procesos principales: hinchamiento del gránulo y lixiviación de la amilosa. En consecuencia, la VP mostró una correlación positiva con el contenido de amilosa ( $p < 0,01$ ,  $r = 0,56$ ), lo que sugiere que una mayor cantidad de amilosa fue capaz de lixiviar y consecuentemente aumentar la viscosidad.

La VP también presentó una correlación negativa con el contenido de proteínas ( $p < 0,05$ ,  $r = -0,82$ ), como resultado de la menor proporción de almidón en las muestras ricas en proteínas, además del efecto de encapsulación de proteínas alrededor de los gránulos de almidón que dificultan la absorción de agua y el hinchamiento (Mahasukhonthachat, Sopade y Gidley 2010).

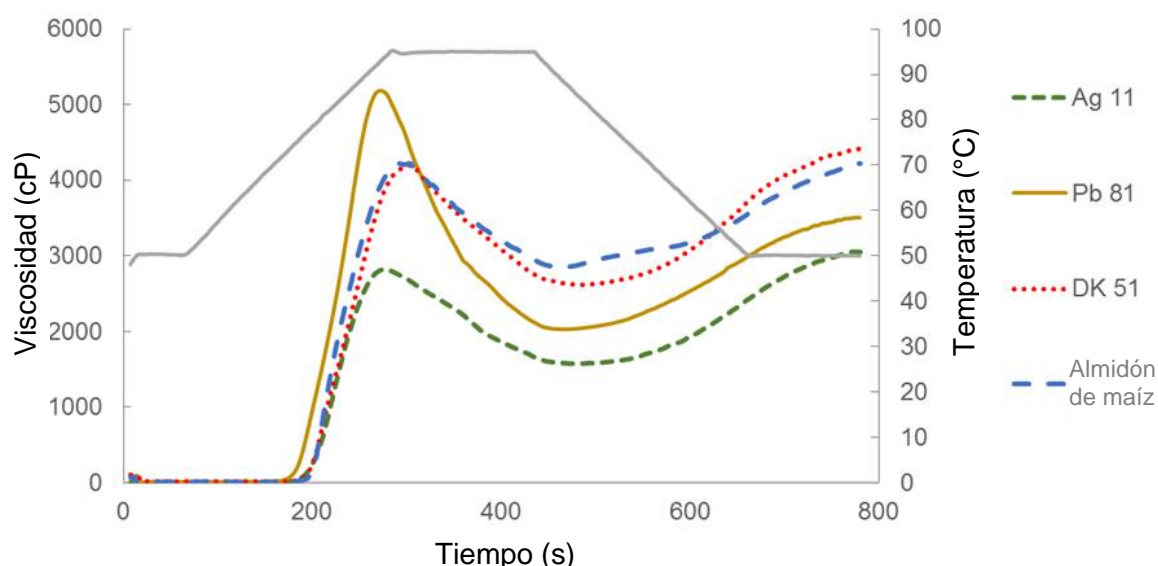


Figura 14. Curvas de pasting para harinas de sorgo seleccionadas y almidón de maíz comercial.

La extensión del SB refleja la retrogradación del almidón a través de la interacción entre las cadenas y la formación de agregados. El contenido de lípidos presentó una correlación negativa con el SB ( $p < 0,05$ ,  $r = -0,45$ ), sugiriendo que estos pueden producir geles menos compactos y, por lo tanto, resultar en una menor viscosidad final como informaron Zhang y Hamaker (2003).

Como se detalló previamente, algunas propiedades de *pasting* estuvieron altamente correlacionadas entre sí. En relación a esto, Shewayrga et al. (2012) informaron relaciones análogas. Las curvas de *pasting* (Figura 14) mostraron el perfil de viscosidad habitual de las harinas de cereal y se encontraron curvas con formas similares entre las muestras.

En el presente Capítulo, las propiedades térmicas se correlacionaron con las propiedades de *pasting*. La TP y To presentando una alta correlación ( $p < 0,01$ ,  $r = 0,84$ ) y se observó que TP fue más alta que el To en todas las muestras, lo que podría explicarse por el hecho de que la To indica el inicio de la desestructuración de la amilopectina y la TP es la temperatura de inicio del aumento de la viscosidad debido al hinchamiento del gránulo y la lixiviación de la amilosa. Dado que las propiedades de *pasting* dependen de la rigidez del gránulo y el  $\Delta H$  principalmente de la cristalinidad (Sandhu y Singh 2007), se encontraron algunas asociaciones. Particularmente, las propiedades térmicas de la harina de sorgo VP y BD, correlacionaron positivamente con  $\Delta H$  ( $p < 0,05$ ,  $r = 0,52$  y  $r = 0,49$  respectivamente).

Las propiedades de *pasting* son fundamentales para regular el comportamiento de la viscosidad durante el procesamiento y almacenamiento de varios sistemas alimentarios. En este sentido, la harina de sorgo tiene ingredientes potenciales para su uso en el desarrollo de alimentos, por ejemplo, en formulaciones de fideos (ver Capítulo II). Las harinas con altos

valores de VF y VM pueden utilizarse para mejorar la calidad de los fideos y aumentar su elasticidad (Beta y Corke 2001b).

Tabla 5. Propiedades térmicas y parámetros del perfil de pasting de las harinas de sorgo.

Híbrido	DSC		RVA (cP)					
	$\Delta H$ (J/g)	To (°C)	VP	VM	BD	VF	SB	PT (°C)
Ag10	7,07 <sup>c</sup>	72,6 <sup>f</sup>	3039 <sup>c</sup>	1715 <sup>c</sup>	1324 <sup>bc</sup>	3415 <sup>e</sup>	1700 <sup>h</sup>	75,8 <sup>f</sup>
Ag11	5,38 <sup>a</sup>	69,8 <sup>d</sup>	2809 <sup>a</sup>	1554 <sup>ab</sup>	1256 <sup>b</sup>	3042 <sup>a</sup>	1489 <sup>bc</sup>	75,1 <sup>def</sup>
Ag61	7,12 <sup>c</sup>	67,4 <sup>ab</sup>	2886 <sup>b</sup>	1509 <sup>ab</sup>	1377 <sup>cd</sup>	3030 <sup>a</sup>	1521 <sup>cd</sup>	74,7 <sup>de</sup>
Ar12	6,87 <sup>bc</sup>	69,8 <sup>d</sup>	2910 <sup>b</sup>	1741 <sup>cd</sup>	1169 <sup>a</sup>	3709 <sup>h</sup>	1968 <sup>j</sup>	75,1 <sup>def</sup>
ArS8	6,93 <sup>c</sup>	70,1 <sup>d</sup>	3447 <sup>f</sup>	1924 <sup>g</sup>	1523 <sup>e</sup>	3300 <sup>b</sup>	1376 <sup>a</sup>	73,0 <sup>ab</sup>
ArS9	6,86 <sup>bc</sup>	67,5 <sup>ab</sup>	3422 <sup>ef</sup>	1776 <sup>d</sup>	1646 <sup>g</sup>	3323 <sup>bc</sup>	1548 <sup>de</sup>	72,2 <sup>a</sup>
ArMa	6,81 <sup>c</sup>	67,4 <sup>ab</sup>	3775 <sup>g</sup>	1840 <sup>f</sup>	1936 <sup>i</sup>	3414 <sup>e</sup>	1575 <sup>e</sup>	72,6 <sup>ab</sup>
ArPa	7,29 <sup>bc</sup>	68,2 <sup>b</sup>	3794 <sup>g</sup>	1940 <sup>g</sup>	1855 <sup>h</sup>	3524 <sup>f</sup>	1585 <sup>ef</sup>	72,6 <sup>ab</sup>
Ar38	7,06 <sup>bc</sup>	67,2 <sup>ab</sup>	4306 <sup>j</sup>	1945 <sup>g</sup>	2361 <sup>k</sup>	3533 <sup>f</sup>	1588 <sup>ef</sup>	74,4 <sup>cd</sup>
BIJo	8,00 <sup>cd</sup>	66,8 <sup>a</sup>	4255 <sup>ij</sup>	1956 <sup>g</sup>	2299 <sup>k</sup>	3548 <sup>f</sup>	1592 <sup>ef</sup>	73,0 <sup>ab</sup>
DK51	7,25 <sup>c</sup>	71,0 <sup>e</sup>	4156 <sup>h</sup>	2596 <sup>l</sup>	1560 <sup>ef</sup>	4402 <sup>k</sup>	1806 <sup>i</sup>	75,4 <sup>ef</sup>
MeBa	7,82 <sup>cd</sup>	68,8 <sup>c</sup>	3796 <sup>g</sup>	1600 <sup>b</sup>	2196 <sup>j</sup>	3056 <sup>a</sup>	1456 <sup>b</sup>	74,3 <sup>cd</sup>
Pa87	6,90 <sup>bc</sup>	68,8 <sup>c</sup>	3493 <sup>f</sup>	1869 <sup>f</sup>	1624 <sup>fg</sup>	3629 <sup>g</sup>	1760 <sup>i</sup>	73,4 <sup>bc</sup>
PiAl	8,09 <sup>cd</sup>	67,4 <sup>ab</sup>	3233 <sup>d</sup>	1830 <sup>ef</sup>	1404 <sup>d</sup>	3348 <sup>bc</sup>	1518 <sup>cd</sup>	74,2 <sup>cd</sup>
Pb84	7,93 <sup>d</sup>	71,4 <sup>e</sup>	4198 <sup>hi</sup>	1838 <sup>f</sup>	2360 <sup>k</sup>	3364 <sup>cd</sup>	1526 <sup>cd</sup>	73,1 <sup>ab</sup>
Pb81	8,05 <sup>cd</sup>	68,2 <sup>b</sup>	5185 <sup>k</sup>	2014 <sup>h</sup>	3171 <sup>m</sup>	3516 <sup>f</sup>	1502 <sup>cd</sup>	72,2 <sup>a</sup>
Pb83	8,46 <sup>b</sup>	70,3 <sup>d</sup>	4507 <sup>l</sup>	2176 <sup>j</sup>	2331 <sup>k</sup>	3848 <sup>j</sup>	1672 <sup>gh</sup>	75,0 <sup>def</sup>
PbCr	8,48 <sup>d</sup>	71,4 <sup>e</sup>	4561 <sup>k</sup>	2227 <sup>i</sup>	2334 <sup>k</sup>	3819 <sup>j</sup>	1592 <sup>ef</sup>	75,1 <sup>de</sup>
PbCC	6,49 <sup>cd</sup>	69,9 <sup>d</sup>	4569 <sup>k</sup>	2066 <sup>k</sup>	2503 <sup>l</sup>	3769 <sup>j</sup>	1703 <sup>h</sup>	74,7 <sup>def</sup>
SyNK	7,81 <sup>cd</sup>	68,7 <sup>c</sup>	3365 <sup>e</sup>	1785 <sup>de</sup>	1581 <sup>fg</sup>	3410 <sup>de</sup>	1626 <sup>fg</sup>	74,7 <sup>de</sup>
<i>Promedio</i>	7,33	69,1	3785	1895	1890	3500	1605	74,0

Medias con letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre las muestras ( $p < 0,05$ ).  $\Delta H$ : entalpía de gelatinización, To: temperatura de *onset*, VP: viscosidad pico; VM: viscosidad media; BD: breakdown; VF: viscosidad final; SB: setback; TP: temperatura de *pasting*.

### Análisis multivariado

El análisis multivariado se utiliza a menudo como método de cribado de datos para obtener una mejor comprensión de la estructura y las variables que son objeto del estudio. Se realizó un Análisis de Componentes Principales (ACP), donde se utilizó como variables los valores estandarizados de la composición química (Tabla 3) y de las propiedades medidas (Tabla 4 y Tabla 5), y las muestras fueron seleccionadas como criterio de clasificación.

Este estudio reveló que los dos primeros componentes representaron el 68,1% (CP1 41,4% y CP2 26,7%) de la variación entre las muestras, con una correlación cofenética de 0,933.

El gráfico *bi-plot* de CP1 vs CP2 (Figura 15) muestra las relaciones entre la distribución de las muestras y los parámetros medidos. Las muestras se representan con puntos coloreados según el color del grano de sorgo (Tabla 2) y las propiedades seleccionadas se representan con triángulos. El gráfico *bi-plot* del ACP revela la variabilidad de los parámetros de composición química. El componente 1 se definió por el contenido de polifenoles, lípidos y proteínas a lo largo del eje positivo, mientras que el eje negativo de CP1 se describió por el contenido de almidón, amilosa, carbohidratos totales y cenizas.

Luego, se aplicó un análisis de conglomerados para evaluar si las muestras podían agruparse de acuerdo con los parámetros medidos. Esto se realizó con la composición química utilizando el algoritmo de agrupamiento de Ward y la distancia euclídea, con el número de conglomerados arbitrariamente ajustado a 3. Posteriormente, se aplicó un análisis de varianza entre los grupos de conglomerados, y los resultados indicaron que los conglomerados se diferenciaron en varios parámetros (Tabla 6). La Figura 15 también muestra los conglomerados sobre el gráfico *bi-plot* del ACP.

El clúster 1 incluyó las muestras Ag10, Ag11, Ag61, ArS8, ArS9 y PiAl y se caracterizó por el bajo contenido de cenizas, carbohidratos totales, almidón, AM, y por bajos valores de VP, BD, VF, SB,  $\Delta H$  y To, así como alto contenido de proteínas, lípidos, CRA e IB.

El clúster 2 se caracterizó por valores altos de carbohidratos totales, CRA, VF e IB, y valores bajos para los otros parámetros. Este grupo contuvo las muestras Ar12, Ar38, ArMa, ArPa, Dk51 y Pa87, mientras que el grupo 3 incluyó las muestras restantes y se caracterizó por valores altos de lípidos, proteína y CRA, y valores bajos para los otros parámetros. Puede verse que las muestras no se agruparon por el color del grano de sorgo, por lo que esta característica no resultó relevante para elegir la harina con las propiedades deseadas.

En resumen, los resultados mostraron que las diferentes harinas de sorgo estudiadas pudieron separarse en grupos según las propiedades evaluadas. La selección de una harina de sorgo adecuada para cada producto alimenticio requiere un estudio exhaustivo sobre el desempeño de cada grupo y sus efectos en las diferentes matrices alimentarias. La agrupación de muestras en el presente Capítulo representa el primer paso para alcanzar este objetivo.



Tabla 6. Propiedades de las muestras de harina de sorgo agrupadas por análisis de conglomerados

Propiedad	Clúster		
	1	2	3
Cenizas (%)	0,6 <sup>a</sup>	0,5 <sup>a</sup>	0,8 <sup>b</sup>
Lípidos (%)	4,5 <sup>b</sup>	2,3 <sup>a</sup>	3,9 <sup>a</sup>
Proteínas (%)	14,9 <sup>b</sup>	11,9 <sup>a</sup>	10,5 <sup>a</sup>
Carbohidratos totales (%)	79,9 <sup>a</sup>	85,2 <sup>b</sup>	84,7 <sup>b</sup>
Almidón (%)	78,1 <sup>a</sup>	77,5 <sup>a</sup>	82,8 <sup>b</sup>
AM (%)	25,4 <sup>a</sup>	26,2 <sup>a</sup>	27,6 <sup>b</sup>
CRA	2,89 <sup>b</sup>	2,76 <sup>b</sup>	2,55 <sup>a</sup>
VP (cP)	3139 <sup>a</sup>	3625 <sup>a</sup>	4304 <sup>b</sup>
BD (cP)	1422 <sup>a</sup>	1629 <sup>a</sup>	2348 <sup>b</sup>
VF (cP)	3243 <sup>a</sup>	3735 <sup>b</sup>	3540 <sup>ab</sup>
SB (cP)	1525 <sup>a</sup>	1584 <sup>a</sup>	1739 <sup>b</sup>
ΔH (J/g)	6,91 <sup>a</sup>	7,02 <sup>ab</sup>	7,79 <sup>b</sup>
IB	79,6 <sup>a</sup>	83,6 <sup>b</sup>	82,8 <sup>b</sup>

Medias con letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre las muestras ( $p < 0,05$ ). CRA: capacidad de retención de agua, ΔH: entalpía de gelatinización, VP: viscosidad pico; BD: breakdown; VF: viscosidad final; SB: setback.

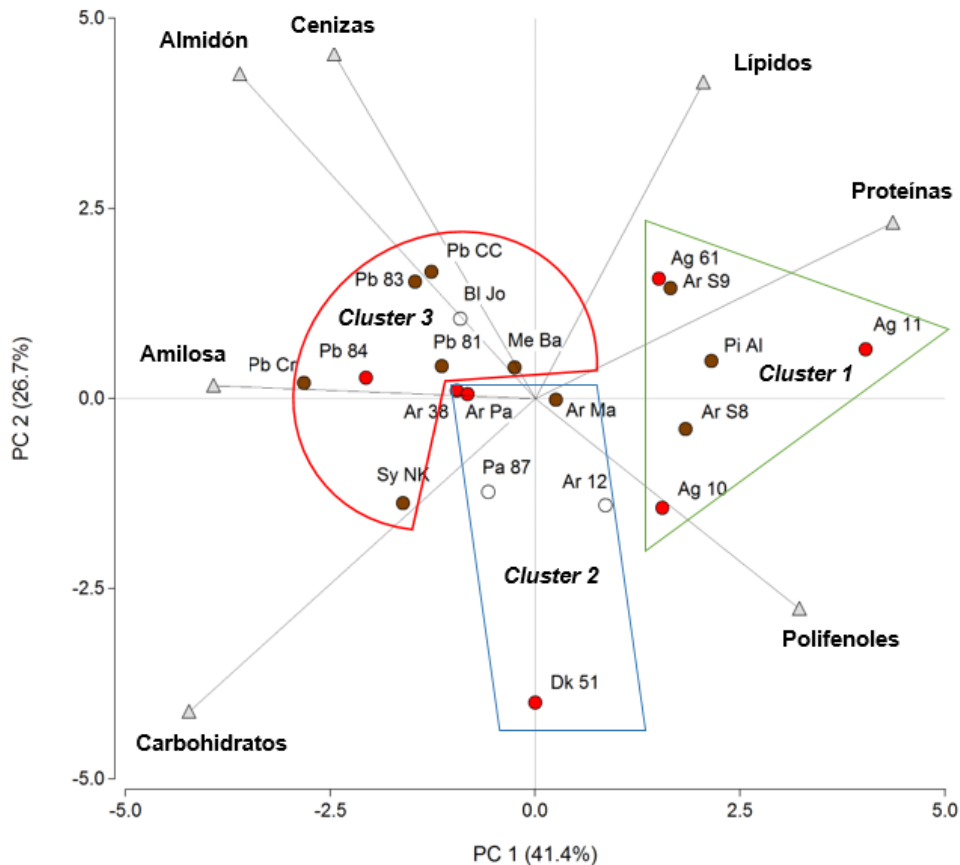


Figura 15. Gráfico bi-plot de ACP que muestra la variación de las muestras y los grupos del análisis de clúster. Triángulos y conectores muestran las variables y los puntos indican las muestras (el color del punto indica el color del grano de sorgo).

## Conclusiones

Las propiedades térmicas de las harinas de sorgo, principalmente los parámetros de *pasting*, presentaron una variabilidad considerable que podría ser útil para la selección de híbridos con potencial interés comercial. El análisis multivariado indicó que estas diferencias estuvieron fuertemente influenciadas por la composición química, principalmente el contenido de proteínas y almidón. Además, se demostró que el color del grano de sorgo no tuvo relación con la composición química ni en el comportamiento térmico de las harinas obtenidas. Un análisis de conglomerados permitió dividir las harinas de sorgo en tres grupos con diferentes características. En consecuencia, la selección de los híbridos podría hacerse a través del perfil de *pasting* o de la composición química. La mayoría de las harinas obtenidas cumplieron con el reglamento del *Codex Alimentarius* y del CAA, lo que las hace aptas para ser utilizadas en la industria alimentaria. Estos resultados proporcionan una base para estudios adicionales que promueven la industrialización del sorgo.

# Capítulo II



## Desarrollo de pastas libres de gluten

El sorgo es un cereal libre de gluten (LG) subutilizado en la producción de alimentos humanos, por ello, con el objetivo de ofrecer a las personas sensibles al gluten una nueva y mejor alternativa alimenticia, se desarrollaron pastas sin gluten a partir de harina de sorgo. En el presente capítulo se exponen los resultados de la evaluación de los efectos e interacciones de diferentes ingredientes sobre la calidad tecnológica de pastas LG. Como ingredientes se utilizaron albúmina de huevo (A), huevo en polvo (H), goma xántica (X) y almidón de maíz pregelatinizado (P). Se aplicó el diseño experimental de Box-Behnken para estudiar los efectos de estos ingredientes sobre el comportamiento durante la cocción, el color y los atributos de textura de la pasta. Las respuestas se ajustaron a una ecuación polinómica de segundo orden y se realizó una optimización multivariable. A continuación, se validaron las formulaciones óptimas y sus propiedades nutricionales y sensoriales fueron comparadas con pastas comerciales LG. Finalmente, se realizó un ensayo a escala industrial. Los coeficientes de regresión indicaron que A y P mejoraron las propiedades de cocción, mientras que A y H fueron los que más contribuyeron a mejorar las propiedades texturales de la pasta. Como los efectos X y P variaron en función del tipo de harina de sorgo utilizada, los niveles óptimos de las formulaciones fueron diferentes, pero en ambos casos estos modelos fueron satisfactorios y capaces de predecir las respuestas. Las pastas de sorgo presentaron un alto contenido de proteínas ( $\approx 17$  g/100 g), fibra dietética ( $\approx 8$  g/100 g), polifenoles y actividad antioxidante, además mostraron una digestibilidad *in vitro* de almidón más lenta que las pastas LG comerciales, con un alto nivel de digestibilidad de proteínas. Además, se pudo demostrar que gran parte de los componentes bioactivos fueron potencialmente bioaccesibles. En la evaluación sensorial la pasta de sorgo blanco mostró una mayor aceptabilidad que la de sorgo marrón por lo que fue la seleccionada para pruebas a escala industrial. Esta pasta elaborada industrialmente resultó con propiedades de cocción ligeramente mejores que la producida en el laboratorio y la formulación se adaptó satisfactoriamente al proceso industrial convencional de la pasta de trigo. En conclusión, las pastas de sorgo presentaron muy buenas propiedades de cocción, texturales, sensoriales y nutricionales, adaptándose perfectamente a la producción industrial. Por todo esto, representan una alternativa de alto potencial a las pastas comerciales actuales.

## Introducción

### La enfermedad celíaca

La enfermedad celíaca es un trastorno autoinmune inducido por la ingesta de alimentos que contienen ciertas proteínas que sólo se encuentran en cereales como el trigo, la cebada, el centeno, el kamut, la avena y el triticale. Esta afección produce la destrucción de las vellosidades intestinales, que son las encargadas de la absorción de los nutrientes, por eso, a largo plazo provoca desnutrición y normalmente se manifiesta con síntomas como vómitos, diarrea y malestar estomacal (Hager et al. 2012). A su vez, la sensibilidad al gluten es una enfermedad distinta a la celiacía (no es un desorden autoinmune) pero presenta síntomas muy similares. Actualmente el único paliativo para ambas enfermedades es llevar a cabo una dieta libre de la ingesta de gluten (Semrad 2000; Fasano y Catassi 2012).

Existe una creciente demanda de productos libres de gluten (LG), debido al incremento en el número de consumidores de estos productos. Esto se debe a la mejora en el diagnóstico de dichas afecciones y el crecimiento poblacional, además de aquellas personas que optan por no consumir productos que contengan gluten (Bustos, Perez y Leon 2015a; Marti y Pagani 2013). Actualmente se estima que cerca del 1% de la población mundial padece celiacía, lo cual representa más de 70 millones de personas (Green y Cellier 2007).

### Pastas libres de gluten

Resulta dificultoso producir alimentos LG de buena calidad como pasta, galletas y pan sin las propiedades tecnológicas que proporciona el gluten (Sciarini et al. 2012). Particularmente en las pastas, el gluten genera una red tridimensional que rodea los gránulos de almidón. Durante la cocción, las proteínas se desnaturalizan y forman una estructura que no permite que estos gránulos se liberen al agua de cocción y les otorgan a las pastas la textura firme y elástica que las caracteriza (Bustos, Perez y Leon 2015a).

Las pastas son un producto con gran aceptabilidad a nivel mundial y un elemento clave en la dieta básica de la mayoría de las culturas, y es consumida en todos los estratos sociales y a todas las edades. Esto las convierte en uno de los alimentos más consumidos en el mundo. Además, son de bajo costo, fácil preparación, larga vida útil cuando se almacenan secas y poseen muy buenas propiedades nutricionales (Bustos, Perez y Leon 2015a; Marti y Pagani 2013).

La aceptación por parte del consumidor de la pasta cocida se basa principalmente en sus propiedades de textura pero, desafortunadamente, la pasta LG tiende a ser pegajosa, generar mayor cantidad de residuos de cocción y tener una textura desagradable (Marti y Pagani 2013). Por lo tanto, con el fin de mejorar estas propiedades, actualmente se investigan

ingredientes de diferentes fuentes, como almidones nativos y modificados, harinas LG, gomas, suero de leche y proteínas de huevo (Kahlon, Milczarek y Chiu 2013; Larrosa et al. 2016; Marti et al. 2014; Giuberti et al. 2015).

Las harinas de cereales más utilizadas para la producción de pasta LG son las de arroz y maíz, aunque existen muchos cereales y tubérculos capaces de desempeñar este papel. Por ejemplo, el grano de sorgo es rico en almidón y compuestos polifenólicos, y ha mostrado buenos resultados en la producción de diversos tipos de alimentos (Marston, Khouryieh y Aramouni 2015; Ratnavathi y Patil 2013).

Aunque los resultados anteriores son alentadores, en ninguno de estos trabajos se optimizó la proporción de ingredientes, a pesar de que las propiedades de cocción y textura de la pasta son esenciales para el desarrollo de productos de buena calidad.

### **Producción de pastas**

Las pastas se pueden producir principalmente mediante dos métodos: laminado o extrusión. En ambos métodos el primer paso consiste en poner en contacto los materiales secos con el líquido (agua, huevo o ambos) y mezclarlos hasta alcanzar la humectación de todos los materiales. Habitualmente en pastas de trigo se llega a una humedad final del 30 al 35%.

En el laminado, el material resultante de la etapa de mezcla se pasa en repetidas oportunidades entre dos rodillos que van integrando y reduciendo progresivamente el espesor de la lámina que se va formando, y luego de alcanzado el tamaño deseado, se corta con la forma requerida. Mediante este método solo se pueden producir pastas largas (tallarines, por ejemplo) o pastas cortas tipo moñitos.

El proceso de extrusión consiste en hacer pasar el material humectado por ranuras que le dan forma a la pasta al forzar el material mediante la acción de un tornillo helicoidal. Este proceso puede generar pastas largas o pastas cortas con el simple cambio del molde y la adición de un cortador. Las ventajas de este método se basan en que es posible automatizarlo fácilmente y permite la producción tanto a pequeña como a gran escala.

Además, el laminado exige que el material posea mayor elasticidad para permitir su correcto manejo y una baja pérdida de material. Por ello, para la producción de pastas LG se opta por un proceso de extrusión.

Otra de las etapas críticas de la elaboración de pastas es el secado, en esta se pretende que el contenido de humedad disminuya hasta un rango comprendido entre 8 y 12%. Un contenido acuoso mayor promovería la proliferación de microorganismos y la activación de las enzimas propias de los ingredientes utilizados. Por el contrario, un menor contenido de humedad produciría un encogimiento de la estructura que genera grietas en la superficie de la pasta

las cuales provocan finalmente una pasta cocida rota y grandes pérdidas de material en el agua de cocción.

### **Pastas con sorgo**

El uso de sorgo para la elaboración de pastas fue investigado por varios autores, cuya estrategia en la mayoría de los casos fue utilizar mezclas con trigo. Khan et al. (2013, 2014) realizaron pastas a partir de trigo candeal con reemplazos de hasta 40% de harina de sorgo blanco o marrón. Gracias a estas incorporaciones obtuvieron pastas con mayor capacidad antioxidante, mayor contenido de almidón resistente y menor cantidad de almidón rápidamente digerible *in vitro*. Aunque en los ensayos de estos autores las propiedades de cocción se vieron afectadas, la textura y las propiedades sensoriales resultaron en un detrimento con el agregado de la harina de sorgo. Benhur et al. (2015) también mezclaron harina de sorgo con trigo candeal obteniendo resultados similares a los descriptos anteriormente, pero con una proporción de hasta 70% de sorgo.

Otros autores optaron por el desarrollo de pastas libres de gluten mezclando harina de sorgo con otras harinas. Kahlon, Milczarek y Chiu (2013) desarrollaron pastas a partir de harinas integrales de mijo, arroz, maíz y sorgo con el agregado de goma guar y harina de frijol negro. Evaluaron las características sensoriales de las 4 muestras donde obtuvieron una aceptación general intermedia para las muestras de sorgo, aunque, no informaron las propiedades de cocción ni de textura de las pastas.

Liu et al. (2012) caracterizaron cuatro híbridos de sorgo y evaluaron su comportamiento sobre la calidad de fideos chinos al huevo y concluyeron que era posible fabricar este tipo de productos con buenos atributos físicos. En otro estudio, Ferreira et al. (2016) analizaron varias mezclas en el desarrollo de pastas LG y encontraron que los mejores resultados se obtuvieron mezclando harina de sorgo, harina de arroz y fécula de papa. Suhendro et al. (2000) investigaron el efecto del cultivar, el tamaño de las partículas de la harina y las condiciones de procesamiento en la calidad de cocción de los fideos preparados a partir de harina de sorgo decorticado a escala de laboratorio. Estos autores estudiaron el precalentamiento de la masa (harina, sal y agua) usando una placa caliente o un horno de microondas, y encontraron que la utilización de harinas más finas, y el método de microondas produjo fideos de mejor calidad. Como elaboraron fideos asiáticos (*noodles*), la alta pegajosidad y su textura suave obtenidas fueron atributos positivos.

### **Propiedades nutricionales**

En los últimos años, la pasta ha sido reconocida por su calidad nutricional y como una excelente opción para el enriquecimiento con ingredientes funcionales, principalmente para proporcionar fuentes de fibra, antioxidantes y polifenoles (Krishnan & Prabhasankar, 2012).

Por ello, la evaluación de los atributos nutricionales es muy importante, más aún en pastas LG porque la mayoría de los aditivos utilizados para sustituir al gluten son proteínas, almidones modificados, gomas y lípidos. En este sentido, los estudios que evaluaron la calidad nutricional de las pastas LG son escasos (Flores-Silva, Berrios, Pan, Osorio-Díaz, & Bello-Pérez, 2014; Padalino, Mastromatteo, Lecce, Cozzolino, & Del Nobile, 2013).

El índice glucémico (IG) es una forma de clasificar los alimentos que contienen hidratos de carbono en función del aumento de la glucosa postprandial (generado en la sangre después del consumo). En este sentido, la ausencia de gluten en alimentos LG ricos en carbohidratos puede aumentar la respuesta glicémica, especialmente en la pasta debido a que la red de gluten atrapa el almidón y limita su hidrólisis por parte de las enzimas digestivas (Pellegrini y Agostoni, 2015).

Otro aspecto que vale la pena considerar es el hecho que las estrategias más comúnmente utilizadas para la sustitución del gluten incluyen almidones modificados como los pregelatinizados o la aplicación de altas temperaturas que gelatinizan el almidón de las harinas sin gluten. Esto permite la creación de una matriz que proporciona buenas propiedades de textura y retiene los componentes durante la cocción de la pasta (Marti, Caramanico, Bottega, & Pagani, 2013), sin embargo, aumenta la proporción de almidón disponible para las enzimas y, en consecuencia, el índice glicémico del producto final. Debido a esto, la evaluación de la digestibilidad del almidón es crucial para proporcionar a los celíacos productos que no sólo tengan una buena calidad tecnológica, sino también atributos nutricionales aceptables.

La mayor parte de la pasta comercial LG disponible se produce con arroz, maíz o harina de soja, mientras que la harina de sorgo sólo es utilizada en algunas premezclas como un ingrediente minoritario. El desarrollo de productos libres de gluten a base de harina de sorgo puede representar grandes ventajas nutricionales, principalmente por su contenido de polifenoles y taninos. Los polifenoles en los sorgos son principalmente ácidos fenólicos y flavonoides, que han ganado interés debido a su actividad antioxidante, sus propiedades para reducir el colesterol y otros posibles beneficios para la salud (Awika & Rooney, 2004). Los taninos son los componentes fitoquímicos más importantes del sorgo, ya que poseen propiedades que también han sido asociadas a impactos positivos en la salud humana (Chung, Wong, Wei, Huang y Lin, 1998). Por el contrario, los taninos disminuyen la digestibilidad y biodisponibilidad de las proteínas debido a la formación de complejos (Jakobek, 2015). Todas estas características refuerzan el potencial de la harina de sorgo en el desarrollo de productos novedosos LG con una proporción considerable de compuestos bioactivos.

## Optimización de la formulación

El enorme número de variables que intervienen en el desarrollo de un producto dificulta la mejora de sus características, especialmente si se tiene en cuenta que la mejora de una propiedad suele ser perjudicial para otra. En este sentido, el modelado de las propiedades de textura y de cocción de las pastas, utilizando ecuaciones empíricas, proporciona una mejor comprensión de la matriz alimentaria y, en consecuencia, puede dar lugar a mejoras.

Las técnicas de diseño experimental proporcionan un medio eficaz para optimizar estas variables, donde se destacan los diseños factoriales incompletos. Estos brindan la posibilidad de realizar la regresión de los datos para modelar los efectos que produce cada variable y sus interacciones, al mismo tiempo que reducen la cantidad de puntos de medición sin perder fidelidad (Ferreira et al. 2007).

Uno de los diseños factoriales incompletos más utilizados es el de Box-Behnken, el cual está basado en diseños de segundo orden y tres niveles. El número de experimentos (N) está dado por  $N=2k(k-1)+C_o$  donde  $k$  son los factores y  $C_o$  son la cantidad de puntos centrales. Este diseño demostró ser mucho más eficiente que otros (central centrado en las caras y factorial completo) teniendo en cuenta la cantidad de coeficientes que puede determinar el modelo ante la menor cantidad de experimentos. Otra ventaja de este diseño es que no incluye puntos donde todos los factores están en sus niveles superiores o inferiores simultáneamente, lo cual ayuda a evitar experimentos bajo condiciones extremas (Ding et al. 2016; Ferreira et al. 2007).

La forma general de un modelo de segundo orden con  $k$  factores que describe el comportamiento de la respuesta ( $Y$ ) viene dada por la Ecuación 5:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$

*Ecuación 5*

Donde  $X_1, X_2, \dots, X_k$  son las variables independientes,  $\beta_0$  es una constante,  $\beta_i$  son los coeficientes lineales,  $\beta_{ij}$  son los coeficientes de interacción (cuando  $i = j$ ,  $\beta_{ij}$  son los coeficientes cuadráticos) y  $\varepsilon$  es el error aleatorio (Ferreira et al. 2007).

Los valores de los coeficientes de interacción determinan la importancia de cada variable para la respuesta evaluada y para obtener una formulación con las mejores propiedades, se aplica algún método de optimización.

Derringer y Suich (1980) propusieron la función de deseabilidad ( $d$ ) que se construye para cada una de las respuestas y permite mediante su maximización, la optimización del sistema.



Esta función toma un valor de 1 cuando la respuesta está en el objetivo y 0 cuando la respuesta es inaceptable (Larrosa et al. 2013). Para esto, cada respuesta se estandariza y luego es transformada en funciones individuales de deseabilidad.

En el caso de la optimización de respuesta múltiple, es decir, cuando más de una propiedad es optimizada al mismo tiempo, se utiliza la deseabilidad compuesta  $D$  (Ecuación 6) propuesta por Derringer (1994) como la media geométrica ponderada de  $d_i$ .

$$D = \left( \prod_i^p d_i^{w_i} \right)^{\frac{1}{\sum w_i}}$$

*Ecuación 6*

En la Ecuación 6,  $d_i$  es la función individual de deseabilidad de la respuesta  $i$ -ésima ( $i=1, \dots, p$ ), y  $w_i$  son ponderaciones que asignan la importancia de cada respuesta al producto final (Costa, Lourenço y Pereira 2011). Finalmente se aplica un algoritmo para determinar los niveles de variables independientes que maximizan  $D$  (Ferreira et al. 2007).

Por todo lo expuesto, el objetivo del presente capítulo fue determinar los principales efectos e interacciones de los diferentes ingredientes sobre la calidad de pastas LG a base de harina de sorgo, y así poder optimizar sus propiedades de cocción y textura para luego evaluar sus propiedades nutricionales y sensoriales en comparación con las pastas comerciales sin gluten.

## Materiales y Métodos

### Materiales

Se utilizó harina de sorgo parcialmente decortificada producida a escala industrial por Amylum S.A. (Córdoba, Argentina). Las harinas de sorgo blanco (HSB, híbrido Pannar-8706 W) y marrón (HSM, híbrido Pioneer-81G67) fueron producidas mediante la decorticación de los granos con un pelador vertical (MNMLs 3, Green Horse, China) hasta una pérdida de peso del 10% y luego la trituration se realizó en un molino industrial de martillos (Bartoli Hnos., Argentina) con motor de 125 HP y malla de triangular de 0,4 mm acoplado a un cernidor con malla de 210 micrones de un solo canal

Los siguientes ingredientes de grado alimenticio fueron adquiridos a un proveedor local (Nicco S.R.L., Córdoba, Argentina): almidón de maíz pregelatinizado (P) (Ingredion, Argentina), goma xántica (X) (Deosen Biochemical Corporation Ltd., China), huevo en polvo (H) y albúmina de huevo (A) (Tecno S.A., Argentina).

Del mercado local se obtuvieron pastas de arroz (PA) (Blue Patna pastas, Coopar S.A., Uruguay), pastas de soja (PS) (Elca Alimentos Saludables, FRI-DIET, Argentina), pastas de maíz (PM) elaboradas con maíz blanco (var. *Capia*) (CAUQUEVA, Argentina) y pastas de maíz con verduras (PMV) elaboradas con maíz blanco (var. *Capia*) (CAUQUEVA, Argentina).

La amilasa del páncreas porcino (A3176), la pepsina de la mucosa gástrica porcina (P7000), la pancreatina del páncreas porcino (P7545), las sales biliares (B8756), Trolox (238813) y la serina (68353) fueron compradas a Sigma-Aldrich (Buenos Aires, Argentina).

### Propiedades de la harina de sorgo

Se realizó un análisis proximal de HSB y HSM según los métodos estándar (AACC 2000) descriptos en el Capítulo I - Análisis proximal.

La distribución granulométrica se determinó utilizando un vibrador de tamices tipo Ro-Tap (EJR 2000, Zonytest) y tamices de malla 200, 140, 100, 70, 40, 30 y 20 ASTM (según el método 965.22, AOAC 2000).

Las propiedades de *pasting* se determinaron usando un analizador rápido de viscosidad siguiendo la metodología descrita en el Capítulo I.

### Diseño experimental

Se seleccionó un diseño de Box-Behnken para estudiar el comportamiento de los ingredientes de forma muy precisa en una región relativamente pequeña. Para ello se establecieron los niveles máximos de los cuatro factores (ingredientes) en experimentos preliminares para garantizar una fácil manipulación de la masa (Tabla 7).

En este sentido, el contenido máximo de P fue limitado debido a que una gran cantidad de este ingrediente genera una masa altamente viscosa que causa problemas en el proceso de extrusión (Marti y Pagani 2013), y para el contenido de X se consideraron los límites establecidos por el reglamento del Codex Alimentarius.

El diseño experimental utilizado para cada harina de sorgo consistió en 27 formulaciones, incluyendo 3 puntos centrales (nivel medio de todos los ingredientes) en orden aleatorio (Anexo 1).

Tabla 7. Niveles del diseño experimental de las variables seleccionadas

Variable	Factor	Nivel (g/100 g)		
		Bajo	Medio	Alto
Goma xántica	X	0,00	1,25	2,50
Albumina de huevo	A	0,00	5,50	11,00
Huevo en polvo	E	0,00	4,50	9,00
Almidón pregelatinizado	P	0,00	15,00	30,00

El proceso de elaboración de las pastas y la determinación de las respuestas del modelo (propiedades de cocción y textura) se explican a continuación.

### **Preparación de la pasta**

Las condiciones del proceso de elaboración son críticas para asegurar una buena textura y comportamiento frente a la cocción. En este caso, la pasta se preparó con una máquina extrusora de pasta doméstica (FP 4070, ATMA, Argentina) de acuerdo al siguiente procedimiento:

En primer lugar, se mezclaron durante 3 minutos los ingredientes secos (50 g) con una cantidad adecuada de agua para cada muestra (aproximadamente 20 mL, en función de la consistencia de la masa) en el compartimiento correspondiente de la extrusora.

Una vez obtenida la masa, fue forzada a pasar por el extremo de la extrusora equipada con una trefila para espaguetis de 2 mm de diámetro. La extrusión se realizó tres veces para mejorar la calidad y homogeneidad, siguiendo las recomendaciones de Suhendro et al. (2000). Finalmente, la pasta fue cortada manualmente en trozos de 150 mm de largo y colocada sobre bandejas perforadas.

El secado consistió en dos etapas y se realizó siguiendo el procedimiento de Bustos, Pérez y León (2011). Primero el presecado se realizó a 40°C durante 30 minutos con horno de circulación forzada de aire sin control de humedad (Modelo 600 D060602, Memmert, Alemania). Posteriormente el secado de las pastas se realizó a 45°C y 75% de humedad relativa en un secador de pasta (CDH4060, FAC, Argentina) durante 17 horas.

### **Propiedades de cocción**

El tiempo óptimo de cocción (TOC) se determinó por la desaparición de la línea opaca en el centro de la pasta mediante el método 16-50 de la AACC (2000). La pasta seca se cortó en tiras de 40 mm para obtener 4 g de muestra y se colocó en 200 mL de agua destilada hirviendo. El TOC se determinó comprimiendo una muestra de pasta entre dos portaobjetos de vidrio y observando la desaparición de la línea, mediante la toma de muestras a intervalos de 1 minuto.

Las propiedades de cocción de la pasta LG se determinaron según los métodos propuestos por Tudorică (2002).

La absorción de agua (AA) de la pasta se determinó como la diferencia de peso entre la pasta cocida en TOC y la pasta cruda expresada como porcentaje de la pasta cruda.

El índice de hinchamiento (IH) se determinó como la diferencia de peso entre la pasta cocida en TOC y la pasta cocida seca a 105°C.

El residuo de cocción (RC) se determinó por evaporación del agua de cocción contenida en el vaso de precipitados, a 105°C hasta peso constante. El RC se expresó en gramos de sólidos/100 gramos de pasta cruda.

Los valores expresados para todos los parámetros de cocción fueron la media de al menos dos réplicas para cada muestra.

### **Análisis de textura**

Debido a las dificultades para dotar de objetividad las mediciones sensoriales, se desarrollaron métodos para medir la textura de manera mecánica. Para ello se diseñaron métodos donde los movimientos ejecutados por una persona al consumir el alimento pueden ser reproducidos y medidos. Los dispositivos contruidos para tal fin se denominan texturómetros.

Dentro de los muchos análisis que se pueden realizar con este tipo de equipos se encuentra el Análisis de Perfil de Textura (TPA, por sus siglas en inglés), el cual intenta medir las propiedades de textura de un alimento de una manera integral. En este, la muestra se somete a dos etapas de compresión y se obtienen parámetros físicos correlacionables con características evaluadas sensorialmente.

De acuerdo al sistema de clasificación propuesto por Szczesniak (1963), la textura de la pasta cocida puede ser definida por algunos parámetros mecánicos. La firmeza es la fuerza necesaria para alcanzar una dada deformación (pico máximo de la 1ª compresión, Figura 16), la cohesividad es la medida en que un material puede deformarse antes de su ruptura ( $\text{Área 2}/\text{Área 1}$ , Figura 16), la elasticidad es el grado en que un material deformado vuelve a su estado original luego que la fuerza es removida ( $\text{Distancia 2}/\text{Distancia 1}$ , Figura 16), la adhesividad es el trabajo necesario para superar las fuerzas de atracción entre la superficie del alimento y la superficie de otro material que haya entrado en contacto con él ( $\text{Área 3}$ ); y la masticabilidad se relaciona con la energía requerida para reducir el alimento a un estado listo para ser tragado ( $\text{firmeza} \times \text{cohesividad} \times \text{elasticidad}$ ).

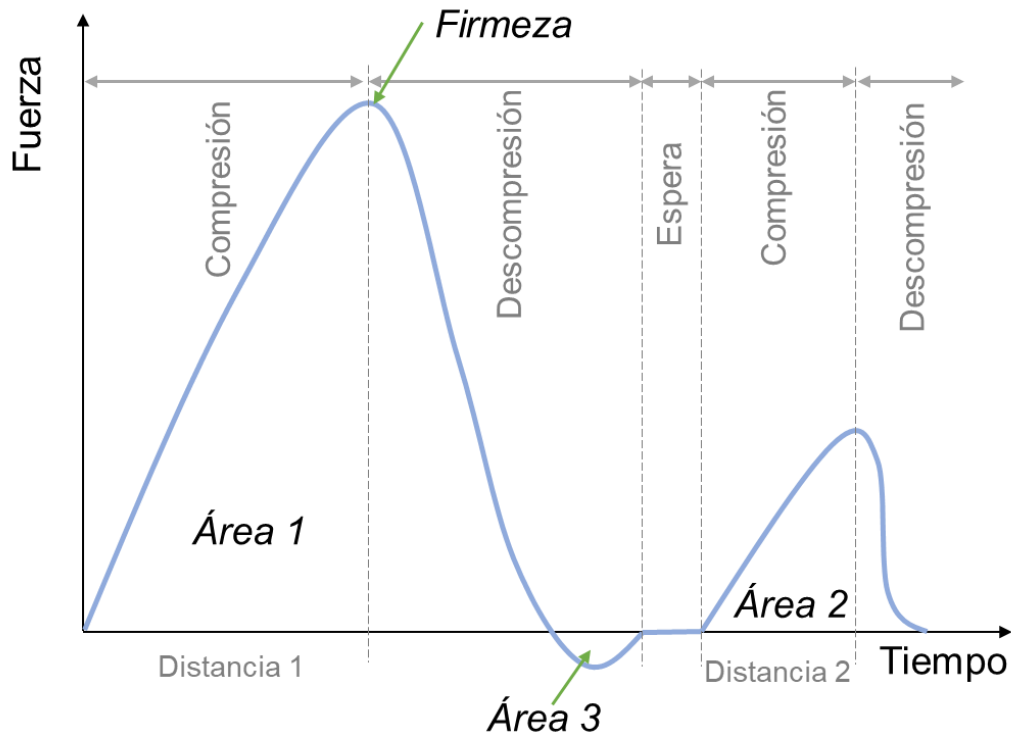


Figura 16. Curva típica de un Análisis de Perfil de Textura.

La firmeza, la masticabilidad y la adhesividad de la pasta cocida se determinaron mediante una máquina de ensayos universales (Universal Testing Machine modelo 3342, Instron, EUA) equipado con una celda de carga de 500 N acoplada a una sonda cilíndrica de 25 mm de diámetro. Las muestras se cocinaron hasta su TOC y se colocaron cuatro piezas de 50 mm en la plataforma (Figura 17). La prueba de análisis de perfil de textura (TPA) se llevó a cabo según Tudorică, Kuri y Brennan (2002). El ensayo consistió en dos ciclos de compresión al 30% de la altura original, a una velocidad de prueba de 50 mm min<sup>-1</sup> y una fuerza de inicio de 0,05 N y se realizaron al menos cuatro réplicas para cada muestra. Se utilizó el software Bluehill 2<sup>®</sup> para Windows (Instron, EUA) para el funcionamiento de los instrumentos y la recopilación de datos.

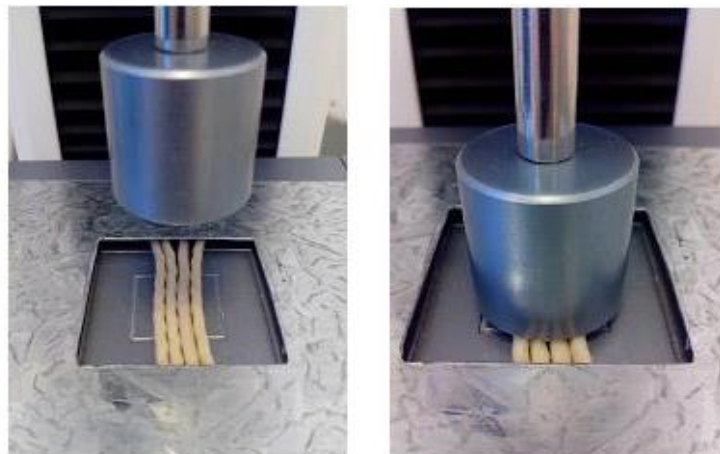


Figura 17. Ensayo de Perfil de Textura de pastas.

### Determinación del color

Los parámetros de color de la harina se midieron según lo expresado en el Capítulo I - Determinación del color. La evaluación del color de la pasta cocida se realizó según un método estándar (14-22, AACC 2000): cuatro hebras de pasta de 50 mm de largo se colocaron en paralelo sobre un fondo blanco y el espectrofotómetro de superficie (CM-600d; Konica Minolta, Japón) se colocó ligeramente sobre las muestras para recoger los datos.

Los resultados se expresaron de acuerdo con el sistema de color CIELab y se calcularon los valores de la diferencia total de color ( $\Delta E$ , Ecuación 7) para la comparación de los parámetros de color de las harinas y sus pastas correspondientes. Cada muestra se midió al menos por triplicado.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

*Ecuación 7*

### Análisis de datos y optimización multivariable

Los datos obtenidos se ajustaron mediante regresión no lineal a ecuaciones polinómicas de segundo orden (Ecuación 5). Se realizó un análisis de la varianza (ANOVA) para corroborar la relevancia estadística de cada parámetro y la adecuación del modelo para cada propiedad se evaluó a través de los niveles de  $R^2$ . Por último, se llevaron a cabo la prueba de "falta de ajuste" y la de distribución de residuos mediante la estadística de Durbin-Watson. Para estas dos pruebas un  $p$  valor mayor 0,05 indica la falsedad de las hipótesis, es decir, que la ecuación ajusta los datos y los residuos no tienen una distribución relacionada con el experimento.

Luego se aplicó el método de deseabilidad general ( $D$ ) para obtener las formulaciones que maximizaran los parámetros positivos y minimizaran los atributos negativos. Finalmente, se prepararon las formulaciones optimizadas para cada harina, y se midieron sus propiedades para validar los modelos.

Este procedimiento matemático de regresión, análisis estadístico y de optimización se realizaron mediante el paquete de software estadístico Statgraphics Centurion XVI (StatPoint Technologies, Inc., EUA), que también se utilizó para trazar los gráficos de superficies.

### Evaluación nutricional

Para el análisis de la calidad nutricional de las pastas LG se utilizaron las muestras obtenidas con las formulaciones optimizadas de las pastas de sorgo, junto con las pastas comerciales descritas anteriormente en la sección Materiales.

### *Determinación de los principales compuestos de interés nutricional*

Las muestras fueron cocidas hasta su TOC, liofilizadas y molidas para su posterior análisis. La pasta liofilizada cocida (1 g) fue molida para la determinación del contenido total de fibra dietética se determinó según el método 32-05 (AACC 2000). Se analizaron dos réplicas y los resultados se expresaron en gramos de fibra dietética total cada 100 g de pasta cocida en base seca. Las proteínas se determinaron siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo I-Contenido de proteínas, se analizaron dos réplicas y los resultados se expresaron en gramos cada 100 g de pasta cocida en base seca.

Para determinar el contenido total de polifenoles se realizó una extracción con acetona: agua (70:30) con una concentración de 0,1% de HCl. La mezcla de disolventes (1,5 mL) y muestra (100 mg) se mezclaron durante 10 minutos y luego se centrifugaron a 12.000 x g durante 15 minutos. El sobrenadante fue recuperado y la extracción se repitió una vez más. La extracción se realizó por duplicado para determinar el contenido total de polifenoles y los análisis de actividad antioxidante. Los polifenoles totales se determinaron utilizando el método Folin-Ciocalteu, con ácido gálico (AG) como patrón de calibración (Prior, Wu y Schaich, 2005) por duplicado en cada extracto. El contenido total de polifenoles (CPT) se expresó en mg AG cada 100 g de pasta cocida en base seca.

### *Determinaciones de actividad antioxidante*

La capacidad atrapadora del radical catión ABTS<sup>•+</sup> (CARC-ABTS<sup>•+</sup>) se midió de acuerdo con Re *et al* (1999) usando Trolox como estándar. La capacidad reductora de hierro (CRH) de las pastas LG fue determinada por el ensayo FRAP de acuerdo con Pulido *et al*, (2000) utilizando AG como estándar. En ambos análisis se realizaron dos determinaciones en cada réplica de los extractos obtenidos anteriormente y los resultados se expresaron en  $\mu\text{mol}$  de equivalente de Trolox cada 100 g o mg de AG cada 100g de pasta cocida en base seca, respectivamente.

### *Índice glicémico estimado (IGE)*

La determinación de Índice glicémico estimado (IGE) se realizó por duplicado de acuerdo al método multienzimático de Bustos *et al*. (2011) utilizando pan blanco como referencia. En resumen, se mezclaron 4 g de pasta cocida con buffer fosfato salino 0,01 M (0,12 M NaCl, 2,7 mM KCl), pH 6,9 y se realizó una simulación de la masticación con un embolo durante 2 minutos. Posteriormente, se realizó una digestión con pepsina pancreática porcina a pH 1,5 durante 30 minutos y finalmente una digestión con alfa amilasa pancreática porcina a pH 6,9 durante 180 minutos, ambas llevadas a cabo a 37 °C. Durante esta última etapa se extrajeron alícuotas a diferentes tiempos (30, 60, 90, 120 y 180 minutos) para ser analizadas de acuerdo al contenido de azúcares reductores a través del método del ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) utilizando maltosa como estándar. Se calculó el almidón equivalente, multiplicando la maltosa

por 0,9. La cantidad de almidón hidrolizado fue expresado como porcentaje del almidón total a los diferentes tiempos. Se construyeron curvas del porcentaje de almidón hidrolizado en función del tiempo las cuales se ajustaron al modelo no lineal establecido por Goñi et al. (1997) para obtener el valor del índice glicémico estimado. El almidón total en las pastas LG cocidas se midió por duplicado en cada muestra de acuerdo al método 32-40 (AACC, 2000).

### *Digestión in vitro de la pasta*

La digestión *in vitro* de las muestras de pasta LG se realizó por duplicado según Bustos *et al.* (2017) evaluándose la cantidad de almidón, polifenoles y la actividad antioxidante potencialmente bioaccesible y dializable. Para esto, se simularon las tres etapas digestivas (oral, gástrica e intestinal), utilizando una la relación de 50/50 p/v: pasta/Líquido Salival Simulado (LSS); contenido oral/Líquido Gástrico Simulado (LGS) y contenido gástrico/Líquido Intestinal Simulado (LIS). Se tomaron alícuotas de 1 mL en el inicio y después de la digestión oral, a los 10, 30, 60 y 120 minutos de la digestión gástrica y a los 10, 30, 90 y 180 minutos de la etapa intestinal para monitorear el grado de hidrólisis del almidón y sus parámetros cinéticos.

El contenido de almidón, polifenoles y actividad antioxidante, determinados al finalizar la digestión *in vitro* corresponde a la fracción potencialmente bioaccesible. Por otro lado, para determinar la dializabilidad de almidón y polifenoles y la actividad antioxidante la digestión *in vitro* ya descrita se llevó a cabo con la incorporación de un tubo de diálisis (10000 a 12000 kDa) durante la etapa intestinal y se analizó una alícuota del interior del tubo.

### *Análisis cinético de la hidrólisis del almidón durante la digestión in vitro*

La hidrólisis del almidón se evaluó mediante el análisis del contenido de azúcares reductores en cada alícuota, utilizando el método del DNS, con maltosa como estándar y un factor de conversión de 0,9. Se aplicaron dos modelos no lineales para describir, por separado, la hidrólisis del almidón durante la etapa oral-gástrica y la intestinal (Ecuación 8 y Ecuación 9, respectivamente). La estimación de parámetros se realizó utilizando el software Sigma Plot (versión 12, Systat Software Inc., EUA).

$$C_g = C_{g\infty} (1 - e^{-K_g t})$$

*Ecuación 8*

$$C_i = C_0 + C_{i\infty} (1 - e^{-K_i t})$$

*Ecuación 9*

donde los parámetros de la etapa oral-gástrica se identifican con el subíndice *g* y de la intestinal con *i*; *C* es el porcentaje de almidón hidrolizado en el momento *t* durante la digestión,



$C_{\infty}$  es el porcentaje de almidón hidrolizado en el momento infinito,  $K$  es la constante cinética y  $C_0$  es el porcentaje de almidón hidrolizado en el comienzo de la fase intestinal.

A partir de los parámetros de ajuste de las ecuaciones, se calcularon las fracciones de almidón de acuerdo a la clasificación de Englyst y otros (2000): almidón rápidamente digerible (ARD), aquel que es hidrolizado dentro de los primeros 20 min de reacción; el almidón lentamente digerible (ALD), que es degradado entre los 20 y 120 min y el almidón resistente (AR) como aquel que sólo es hidrolizado luego de transcurridos 120 min de reacción.

### *Digestibilidad de las proteínas*

La proteína digerida de la pasta, durante el método de digestión *in vitro*, fue medida por duplicado por el método de Nielsen *et al.* (2001) usando el reactivo OPA (P1378, Sigma-Aldrich) y se utilizó serina como estándar.

### **Evaluación sensorial**

Para comprobar la calidad sensorial de la pasta, la formulación óptima de cada harina de sorgo, junto con una pasta comercial de harina de arroz (Soyarroz, Argentina) fueron evaluadas por un panel de 25 jueces semi-entrenados (7 hombres y 18 mujeres con edades comprendidas entre 20 y 55 años). La muestra control (Blu Patna, Uruguay) elaborada con harina de arroz y huevo, se seleccionó por sus buenas propiedades de cocción y textura (datos no mostrados).

Previo a la evaluación sensorial de las muestras de pastas, se reunió a los jueces y se les proporcionó un instructivo con la definición de los atributos y una breve explicación de las técnicas para su evaluación. Además, se presentaron las planillas de análisis y se indicó el procedimiento. Se utilizó la muestra control como referencia para el entrenamiento y se le asignó de manera arbitraria los valores medios de la escala, lo cual se mostró en las fichas de evaluación. De este modo, las muestras a ser evaluadas podían ser puntuadas respecto del valor asignado al control.

Se valoró el aspecto superficial por observación visual, la adhesividad fue evaluada por medio de manipulación con las manos, y por medio de la boca se determinó la firmeza y la masticabilidad. Para la evaluación de todos los parámetros, a excepción del aspecto superficial y el orden de preferencia, los jueces utilizaron gafas con un cristal de coloración rojiza a fin de enmascarar las diferencias de color entre las muestras, y evitar así posibles subjetividades.

La firmeza, masticabilidad y pegajosidad de la superficie de las pastas se evaluaron mediante el uso de una escala discontinua de 7 puntos (control = 4) y también se valoraron el aspecto de la superficie y la aceptabilidad general a través de una escala hedónica verbal de 9 puntos, tal y como se describe en Bustos, Perez y León (2011).

En el Anexo 2 se detallan los atributos, su definición y la técnica utilizada para medir cada uno de ellos. Además, en el Anexo 3 y el Anexo 4 se muestran ejemplos de las planillas de evaluación, con las diferentes escalas utilizadas.

### **Producción industrial**

Con el objetivo de determinar la capacidad de la formulación para ser producida a escala industrial, y para evaluar el efecto de este proceso en los atributos de la pasta, se elaboró la pasta de sorgo, según la formulación optimizada a escala de laboratorio, que obtuvo los mejores resultados en la evaluación sensorial en una industria (Fraymar S.A., Jesús María, Argentina);

Se pesó un lote de 70 kg de ingredientes secos y se colocó en una tolva de alimentación con un sistema de transporte neumático continuo, que alimentó la cavidad de mezclado de la extrusora de pasta (Cerrini S.R.L., Italia). Luego, se agregó agua para producir la masa, que se extrusó en forma de una pasta corta (*pipe rigate*). Después de la extrusión, el presecado de la pasta se realizó en una cámara con contraflujo de aire caliente ( $\approx 65^{\circ}\text{C}$ ). Finalmente, la pasta se secó en bandejas y estanterías con circulación forzada de aire a temperatura ambiente hasta una humedad final entre 10 y 12%. La calidad tecnológica de las pastas producidas industrialmente fue evaluada a través de las propiedades de cocción descriptas anteriormente.

### **Análisis estadístico**

Para los resultados de la evaluación nutricional, la sensorial y la prueba industrial el análisis de varianza (ANOVA, comparación múltiple de DGC,  $\alpha=5\%$ ) se realizó utilizando el software InfoStat (Di Rienzo et al., 2011).

## **Resultados y Discusión**

### **Propiedades de la harina de sorgo**

La composición de la harina de sorgo blanco (HSB) en base seca fue: cenizas  $1,2\pm 0,1\%$ , lípidos  $5,4\pm 0,1\%$ , proteína  $7,9\pm 0,2\%$  y carbohidratos  $85,5\%$ ; y para la proveniente de sorgo marrón (HSM) fue: cenizas  $1,3\pm 0,1\%$ , lípidos  $5,4\pm 0,2\%$ , proteína  $8,7\pm 0,2\%$  y carbohidratos  $84,6\%$ .

Los valores de lípidos fueron más altos que los informados por otros investigadores (Florin 2011; Liu et al. 2012), pero similares a los obtenidos en el Capítulo I. Sin embargo, el contenido de carbohidratos, proteínas y cenizas observados fueron valores normales para la harina de sorgo (Pellegrini y Agostoni 2015). El tamaño medio de partícula de ambas muestras fue 0,27 mm, por lo que atravesaron la malla 20 (0,83 mm de luz) y cumplieron lo establecido por norma (Stan 173-1989, *Codex Alimentarius*, 1995).

Varios autores han informado una relación entre los parámetros de *pasting* y la calidad de pastas. Aquí, al evaluar las propiedades de *pasting* de las harinas de sorgo blanco y marrón, sólo se encontraron diferencias pequeñas pero significativas ( $p < 0,05$ ) para VF (HSB 3579±35 cP y HSM 3785±48 cP) y SB (HSB 2050±42 cP y HSM 2215±37 cP), mientras que los otros parámetros de *pasting* no mostraron diferencias significativas entre estas harinas y presentaron los siguientes valores promedio: VP 1993±18 cP, VM 1546±22 cP, BD 447±24 cP, tiempo de pico 5,7±0,1 min y TP 88,5±1,1°C. Las ligeras diferencias entre los parámetros de *pasting* estuvieron de acuerdo con la composición de las harinas, que también fueron muy similares. Estos valores fueron consistentes con los informados en el Capítulo I y con los revisados por Zhu (2014).

Las harinas libres de gluten deben presentar ciertas características para la obtención de pastas de buena calidad. Entre ellas, deben tener una temperatura de pico baja para generar un menor residuo de cocción. Además, las harinas deben mostrar una curva de *pasting* con una viscosidad elevada y constante durante la etapa de calentamiento, ya que los altos valores de viscosidades media y final suelen asociarse con una mejor elasticidad de los fideos y mejores propiedades texturales (Heo, Jeon y Lee 2014; Thao y Noomhorm 2011).

### **Propiedades de cocción**

Las pastas de buena calidad se asocian a bajas cantidades de material en el agua de cocción. Valores menores al 8% de sólidos respecto a pasta cruda son aceptables ya que indican que la pasta no perdió integridad durante este proceso. A su vez, durante la cocción se pretende que la pasta absorba agua y se hinche pero que al mismo tiempo no se deforme o fragmente. La cantidad de agua en la pasta cocida debe estar entre 100% y 200%, ya que a valores inferiores o superiores su textura suele verse comprometida (Marti y Pagani 2013).

El proceso de cocción de la pasta implica una compleja transformación molecular: el almidón se hincha por contacto con agua caliente, algunos gránulos se gelatinizan y permanecen en la estructura de la pasta, pero otros se lixivian al medio junto con las cadenas de amilosa, causando una superficie indeseable de pasta pegajosa y agua de cocción turbia (Beta y Corke 2001a; Heo, Jeon y Lee 2014; Larrosa et al. 2016). La red tridimensional que retiene los

gránulos de la pasta LG suele estar formada por proteínas, almidón pregelatinizado e hidrocoloides (Marti y Pagani 2013).

Los valores mínimos, máximos y el promedio de los 3 puntos centrales del diseño experimental se informan en la Tabla 8. A su vez, los valores de todos los parámetros de calidad de las pastas se detallan en Anexo 5 y Anexo 6.

Los datos experimentales se ajustaron al modelo propuesto y en las Tabla 9 y Tabla 10 se puede observar su adecuación. Las Figura 18 y Figura 19 muestran las superficies de respuesta de las propiedades de cocción y textura de la pasta en función de los ingredientes de mayor influencia.

*Tabla 8. Mínimo y máximo de las variables y promedio de los 3 puntos centrales del diseño Box-Behnken.*

Parámetro	Pasta de sorgo blanco			Pasta de sorgo marrón		
	Mínimo	Puntos Centrales	Máximo	Mínimo	Puntos Centrales	Máximo
AA (%)	131,13	166,17±9,02	190,49	116,86	172,08±4,27	194,15
IH	1,67	2,11±0,07	3,10	1,77	2,35±0,22	2,91
RC (g/100 g)	4,00	4,75±0,21	10,77	3,68	4,36±0,17	11,94
Firmeza (N)	8,73	28,46±1,42	45,17	8,73	17,55±1,41	52,08
Masticabilidad(N)	1,34	13,97±2,26	24,54	0,96	8,74±1,03	34,08

AA: absorción de agua, IH: índice de hinchamiento, RC: residuo de cocción.

El TOC no se seleccionó como respuesta del diseño experimental, aunque también se evaluó, ya que el resto de los parámetros de calidad de las pastas dependen del tiempo de cocción. Sus valores oscilaron entre 8 y 12 min para la pasta de sorgo blanco (PSB, Anexo 5) y entre 7 y 10 min para la pasta de sorgo marrón (PSM, Anexo 6), siendo el valor más frecuente 9 min. Cabe señalar que todas las pruebas consiguientes se realizaron al TOC de cada muestra.

Los valores de absorción de agua para las PSB estuvieron entre 131,14 y 190,49%, mientras que para las PSM oscilaron entre 116,86 y 194,15% (Tabla 8), los cuales fueron superiores a los informados para otras formulaciones de pastas LG (Larrosa et al. 2016; Loubes, Flores y Tolaba 2016), pero similares a los encontrados en pastas de trigo (Bustos, Perez y León 2011) y de trigo parcialmente sustituido por harina de sorgo (Khan et al. 2014). Con respecto a la AA de las PSM, cinco efectos fueron significativos ( $p < 0,05$ ) y el modelo explicó el 75,4% de la variabilidad de los datos. La estadística de Durbin-Watson no mostró autocorrelación en los residuos y la falta de ajuste indicó que el modelo fue adecuado para describir los datos. Sin embargo, los parámetros estadísticos de AA para las PSB mostraron que el modelo no describió correctamente los datos ya que solo describió el 53,15% de su variabilidad y

ninguno de los ingredientes mostró un p-valor menor a 0,05. Igualmente, tanto las PSM como las PSB siguieron una tendencia similar respecto a los ingredientes, es decir, las formulaciones que contuvieron una mayor cantidad de huevo (H) y, especialmente, de albúmina (A) presentaron menor AA. Esto se debió probablemente a la formación de una red más compacta que impidió la absorción de agua de los otros ingredientes en concordancia con lo observado por otros autores (Larrosa et al. 2016).

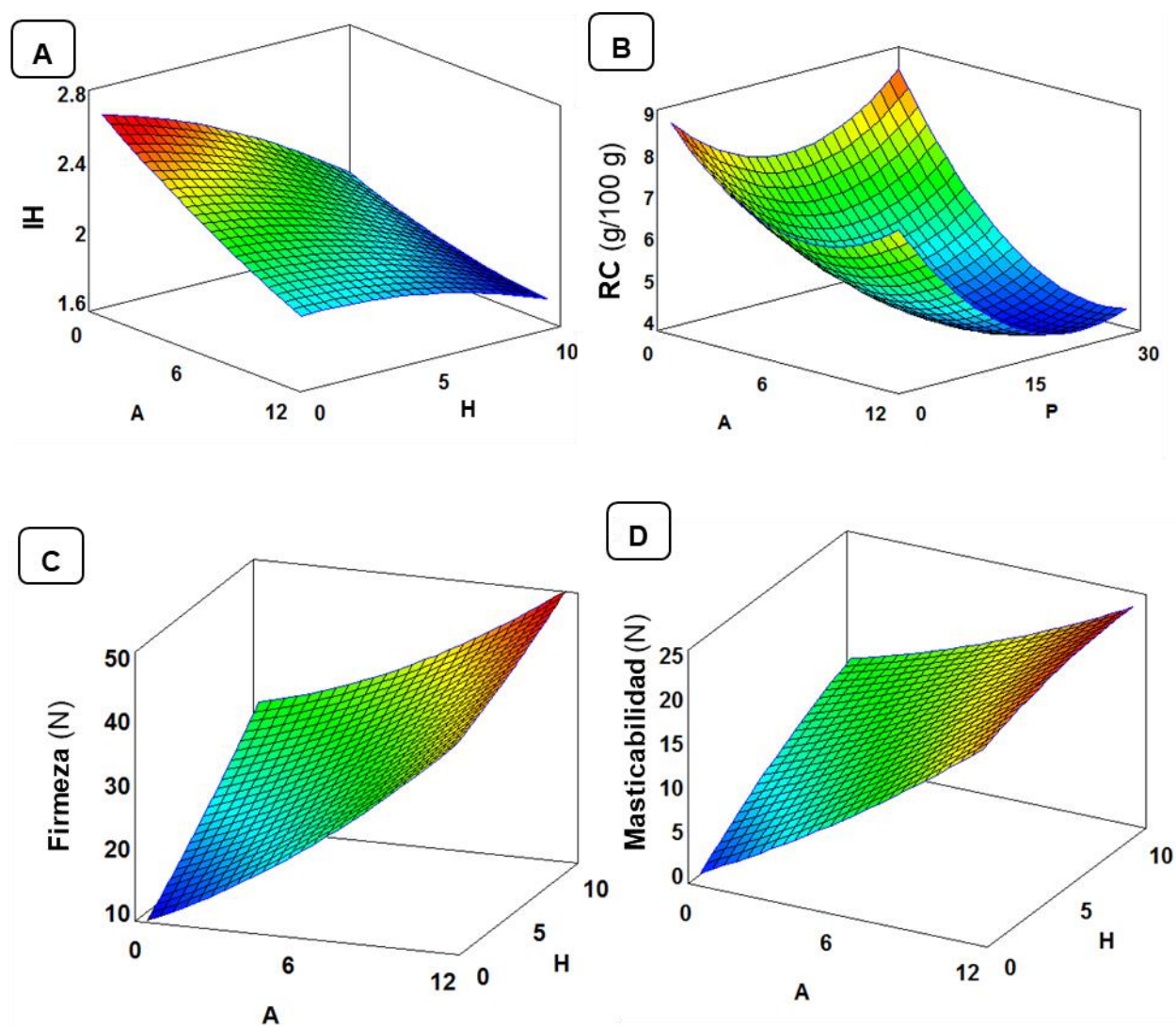


Figura 18. Propiedades de cocción relevantes y propiedades texturales de las pastas de sorgo blanco en función de los ingredientes con la mayor influencia. Los otros dos factores se mantuvieron constantes en sus valores medios. (A: Albúmina, H: huevo en polvo, X: goma xántica y P: almidón pregelatinizado)

El IH es determinado por la absorción de agua y la liberación de material al medio, entonces los valores bajos del IH son un factor importante de calidad de la pasta (Heo, Jeon y Lee 2014). En el presente estudio, el IH disminuyó a medida que los ingredientes (X, A, H y P)

aumentaron y, por lo tanto, se produjo un efecto deseable (Tabla 9 y Tabla 10). Además, este parámetro disminuyó bruscamente con el aumento de H y A (Figura 18-A y Figura 19-A), probablemente debido a la rápida coagulación de la proteína del huevo que limitó el hinchamiento y lixiviación del almidón, mientras que las formulaciones sin A exhibieron los niveles máximos de IH.

La aceptación por parte de los consumidores depende de la calidad de la pasta, que está fuertemente relacionada con los bajos valores de RC y, en consecuencia, con la resistencia de la pasta a la desintegración y a la lixiviación (Heo, Jeon y Lee 2014; Loubes, Flores y Tolaba 2016). Los valores de pérdida por cocción variaron de 4,00 a 10,77% y entre 3,68 y 11,94% para PSB y PSM, respectivamente (Tabla 8). Los valores más bajos de RC del presente estudio fueron inferiores a los informados por otros autores para pastas LG (Larrosa et al. 2016; Loubes, Flores y Tolaba 2016; Suhendro et al. 2000; Wang et al. 2016).

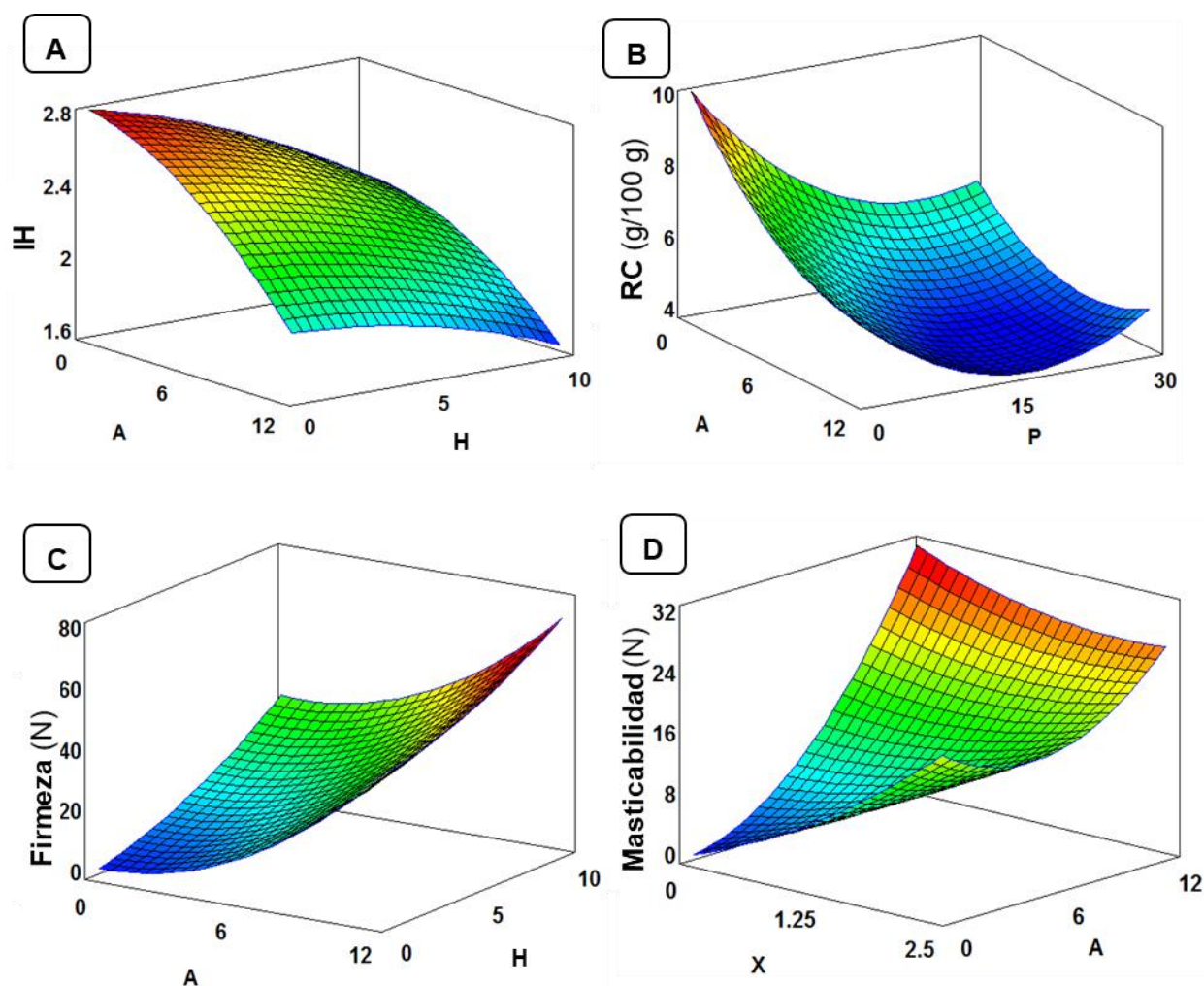


Figura 19. Propiedades de cocción relevantes y propiedades texturales de la pasta de sorgo marrón en función de los ingredientes con la mayor influencia. Los otros dos factores se mantuvieron constantes en sus valores medios. (A: Albúmina, H: huevo en polvo, X: goma xántica y P: almidón pregelatinizado)

Tabla 9. Coeficientes de regresión y significancia estadística de los modelos de predicción para las pastas de sorgo blanco.

Coeficientes	AA	IH	RC	Firmeza	Masticabilidad
Constante	189,45*	3,62*	11,63*	-10,92*	-13,79
X	-9,93	-0,72*	-1,39*	7,78*	7,29
A	2,92	-0,15*	-0,70*	2,54*	1,88*
H	-0,22	-0,07*	-0,29*	3,41*	2,42
P	-1,99	-0,04*	-0,26*	1,66*	1,10
X <sup>2</sup>	0,57	0,13*	0,12	0,39	-0,14
XA	-0,19	0,05*	0,03	-0,06	-0,05
XH	0,54	0,01	0,03	-0,82*	-0,44
XP	0,54	**	0,04*	-0,27*	-0,30
A <sup>2</sup>	-0,49	**	0,03*	0,08	0,03
AH	-0,13	**	0,02*	-0,08	-0,07
AP	0,10	**	-0,01*	-0,09*	-0,06
H <sup>2</sup>	-0,31	**	**	0,03	-0,04
HP	0,09	**	**	-0,08*	-0,04
P <sup>2</sup>	**	**	0,01*	-0,01*	**
R <sup>2</sup> (%)	53,15	79,86	77,61	73,99	78,45
Durbin-Watson (p)	0,292	0,125	0,552	0,360	0,990
Falta de ajuste (p)	0,190	0,099	0,251	0,062	0,437

\* significancia  $p < 0,05$ ; \*\*: coeficientes  $< 0,00$ ; AA: absorción de agua, IH: índice de hinchamiento, RC: residuo de cocción, A: Albúmina, H: huevo en polvo, X: goma xántica y P: almidón pregelatinizado

Tabla 10. Coeficientes de regresión y significancia estadística de los modelos de predicción para las pastas de sorgo marrón.

Coeficientes	AA	IH	RC	Firmeza	Masticabilidad
Constante	207,00*	2,97*	11,65*	-14,98*	-17,39*
X	2,37*	0,04*	-0,49*	7,28*	7,20*
A	-1,03*	-0,03*	-0,65*	1,47*	1,66*
H	-3,61	-0,04*	-0,10*	1,76*	2,17*
P	-1,13	-0,02	-0,44*	1,17	0,96
X <sup>2</sup>	-4,53	-0,04	-	4,50*	1,38*
XA	-0,40	-0,01	-0,07*	-1,23*	-0,87*
XH	1,34	**	-0,02	-0,20	0,24
XP	0,35*	0,01	0,05*	-0,47*	-0,34*
A <sup>2</sup>	-0,43	-0,01*	0,03*	0,33*	0,19
AH	0,22*	0,01*	0,01*	-0,04	-0,14*
AP	0,17	0,01*	0,01*	-0,07*	-0,04*
H <sup>2</sup>	-0,24	**	-0,02	0,17*	0,01
HP	0,07*	**	0,01	-0,10*	-0,09*
P <sup>2</sup>	-0,04	**	0,01*	0,01	**
R <sup>2</sup> (%)	75,48	78,57	84,09	91,36	82,18
Durbin-Watson (p)	0,276	0,734	0,842	0,571	0,842
Falta de ajuste (p)	0,073	0,647	0,203	0,052	0,294

\* significancia  $p < 0,05$ ; \*\*: coeficientes  $< 0,00$ ; AA: absorción de agua, IH: índice de hinchamiento, RC: residuo de cocción, A: Albúmina, H: huevo en polvo, X: goma xántica y P: almidón pregelatinizado

Los indicadores estadísticos mostraron que el modelo se ajustó a la respuesta de RC para pastas de ambas harinas, y que los coeficientes de regresión lineal tuvieron efectos negativos significativos (Tabla 9 y Tabla 10). Además, un aumento de cualquier ingrediente produjo una reducción del RC debido al fortalecimiento de la estructura de acuerdo con varios otros estudios (Larrosa et al. 2016; Loubes, Flores y Tolaba 2016; Marti y Pagani 2013; Wang et al. 2016). Los valores de RC más bajos se encontraron para los niveles máximos de P, mientras que los más altos se asociaron a las muestras sin adición de A o P (Figura 18-B y Figura 19-B). Por último, la goma xántica redujo el RC en las pastas elaboradas a partir de ambas harinas de sorgo y dio lugar a menores cantidades de material lixiviado durante la cocción, probablemente debido a su capacidad de formación de gel que ayuda al mecanismo de retención de almidón.

### **Análisis de textura**

Las Tabla 9 y Tabla 10 muestran los coeficientes de regresión y los parámetros estadísticos para la firmeza y la masticabilidad, donde se observa que los modelos se ajustaron correctamente a los datos obtenidos. En contraste, el modelo polinómico no se ajustó adecuadamente a los resultados de adhesividad (datos no mostrados) con  $R^2$  menores al 35%.

Aunque todos los ingredientes presentaron efectos significativos y positivos en la firmeza de las PSB, A y H tuvieron la influencia más relevante. En relación con esto, se puede observar (Figura 18-C) que la firmeza aumentó con el incremento de los niveles de A y H, lo que indica que las proteínas de huevo serían las responsables de la estructura que proporcionó la textura en las PSB, como también se informó en otros trabajos (Larrosa et al. 2016; Sozer 2009).

En el caso de las PSM, sin embargo, X fue el ingrediente más relevante para conferir firmeza, con una contribución menor de A y H, y sin que se encontrara un efecto significativo de la presencia de P. La goma xántica presentó efectos lineales y cuadráticos significativos y positivos (Figura 19-C). Esta mejoría en la firmeza de la pasta se debió posiblemente a su capacidad de formar un gel altamente consistente en soluciones acuosas (Marti et al. 2014; Sciarini et al. 2010). Otros autores (Larrosa et al. 2013) han señalado que los polisacáridos no almidonados, en particular la goma xántica, se utilizan comúnmente para imitar la textura elástica del gluten de la pasta, mejorar la firmeza e impartir sensación en la boca al producto final.

Los resultados obtenidos con las harinas de sorgo blanco y marrón pueden estar relacionados con su comportamiento viscoso durante el calentamiento, como se evidenció en el perfil de *pasting*, ya que las mayores capacidades de gelificación y retrogradación (mayor VF y SB) producen una mayor firmeza de la pasta (Liu et al. 2012; Thao y Noomhorm 2011) como fue



el caso de las pastas elaboradas con HSM. Sin embargo, parecería que las proteínas del huevo fueron menos efectivas para mejorar la firmeza en las PSM.

Los resultados de la masticabilidad de las PSB mostraron que sólo A tuvo un efecto significativo, y que el modelo ajustó con éxito los datos experimentales ( $R^2 = 78,45\%$ ) (Tabla 9). En la Figura 18-D se puede observar la superficie generada por la interacción de A y H, siendo A el efecto más relevante. Los demás ingredientes presentaron efectos positivos pero intrascendentes en este parámetro.

El modelo polinómico ajustó el 82,18% de la variabilidad de la masticabilidad de las PSM, a su vez, la falta de ajuste y las pruebas de Durbin-Watson confirmaron que este modelo fue adecuado para describir la relación funcional entre los factores experimentales y la variable de respuesta (Tabla 10). Se encontraron varios efectos significativos en las PSM, pero nuevamente, el más relevante fue A. En este sentido, en el gráfico de superficie (Figura 19), puede observarse que esta respuesta aumentó con el incremento de A. Ante un bajo contenido de A, la adición de X mejoró la masticabilidad, sin embargo, se observó una ligera disminución en este parámetro a niveles altos de ambos aditivos. Es conocido el efecto mejorador de la albúmina de huevo sobre la firmeza y la masticabilidad de la pasta debido a la formación de una fina capa alrededor de los gránulos de almidón (Marti et al. 2014). Por ello se propone que, a altos niveles de A y X, la capa de proteína de huevo fue ligeramente debilitada por la goma xántica. A su vez, tanto en PSM como en PSB, los valores máximos de masticabilidad se observaron en muestras sin P pero con el nivel máximo de A, lo que confirma la baja influencia del almidón pregelatinizado y el efecto positivo de las proteínas de huevo.

## Color

El color es uno de los principales atributos sensoriales evaluados en las pastas, ya que es lo primero que el consumidor valora en relación con el producto (Bustos, Perez y Leon 2015b). En el presente estudio, las muestras de harina blanca y marrón tuvieron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) en sus parámetros de color.

El sorgo posee una gran cantidad de compuestos que le pueden dar color a sus harinas, tales como antocianinas y polifenoles, presentes en su pericarpio, que le otorgan coloraciones marrones y rojizas, y proteínas y lípidos de su endosperma que generan tonos más amarillentos (Eckhoff y Watson 2009; Marston, Khouryieh y Aramouni 2015). En este sentido, la HSB presentó valores de  $L^*$  más altos que la HSM (82,21 comparado con 76,95) y la cromaticidad reveló que la HSM fue más roja y menos amarilla que la HSB con valores de  $a^*$  de 1,58 y 5,20, y valores de  $b^*$  de 14,28 y 10,95, respectivamente. Estas diferencias entre las harinas también se reflejaron en el color de la pasta.

Las PSB exhibieron valores de  $L^*$  que oscilaron entre 58,51 y 65,57, mientras que para las PSM estos valores se encontraron entre 47,27 y 57,17, lo que indicó una mayor luminosidad de las primeras. En todos los casos,  $L^*$  aumentó con P y A debido a que estos ingredientes son de color blanco (datos no mostrados). Al comparar los parámetros de color de las pastas con sus harinas mediante  $\Delta E$ , se vieron efectos significativos de los ingredientes. El incremento de A y P produjo una reducción de  $\Delta E$  ( $p < 0,05$ ), siendo sus valores de 17,66 y 22,08 para niveles altos de A y P, mientras que para los niveles bajos los valores fueron 21,90 y 27,08 para PSB y PSM, respectivamente.

En cuanto al parámetro  $a^*$ , aunque el tono rojizo de la harina fue relevante para el color de la pasta, los ingredientes no lo fueron. Además, los valores de  $a^*$  para las PSM fueron más altos (entre 7,48 y 10,87) que los del PSB (entre 2,93 y 5,24) y ambos superaron a los de otras pastas LG (Giuberti et al. 2015; Larrosa et al. 2016; Thao y Noomhorm 2011) o pastas de trigo regular (Bustos, Perez y León 2011; Khan et al. 2013) que oscilaron entre -1,20 y 0,72.

Las PSB fueron más amarillas que las PSM y, en ambos casos,  $b^*$  aumentó con H (como se esperaba debido al color del huevo) y con P, con valores promedio de 17,33 para el PSB y 12,38 para el PSM. Sin embargo, H no afectó significativamente los valores de  $\Delta E$  ( $p > 0,05$ ). También se encontraron resultados similares para la pasta de trigo sustituida por hasta un 40% de harina de sorgo roja y blanca (Khan et al. 2013).

A pesar de que el color de la pasta de sorgo es diferente al de otras pastas, debe notarse que la variedad de color usualmente se asocia a la presencia de compuestos saludables (Krishnan y Prabhasankar 2012).

### Optimización multivariable

Además de explicar el comportamiento de las variables mediante el uso de curvas de contorno, los modelos ajustados en este estudio también pueden aplicarse para la optimización mediante la función de deseabilidad (D), que se utilizó aquí para maximizar la AA, la firmeza y la masticabilidad y para minimizar IH y RC simultáneamente (Tabla 11).

Tabla 11. Criterios de optimización para las variables de calidad de pastas seleccionadas

Parámetro	Objetivo	Peso
AA (%)	Maximizar	1
IH	Minimizar	2
RC (g/100 g)	Minimizar	4
Firmeza(N)	Maximizar	2
Masticabilidad(N)	Maximizar	3

A cada modelo que describió adecuadamente el comportamiento de la respuesta ( $R^2 > 70\%$ , falta de ajuste  $p > 0,05$  y Durbin-Watson  $p > 0,05$ ) se le asignaron sus correspondientes ponderaciones (Tabla 11). Éstas se basaron en su importancia relativa como atributos de calidad a partir de nuestra experiencia en el desarrollo de productos y según lo sugerido por Derringer (1994). Finalmente, la pasta se elaboró utilizando estos niveles optimizados y se evaluaron sus atributos.

La Tabla 12 muestra el nivel óptimo de ingredientes para pastas producidas a partir de HSB y HSM obtenidos mediante la optimización multivariable ponderada. Estas formulaciones óptimas mostraron diferencias debido a la disparidad de resultados que las pastas habían mostrado en el análisis del diseño experimental.

*Tabla 12. Nivel de ingredientes para una formulación óptima de la pasta a base de harina de sorgo blanca y marrón.*

Ingrediente	Óptimo (g/100 g)	
	PSB	PSM
Goma xántica (X)	0,0	2,5
Albumina de huevo (A)	11,0	11,0
Huevo en polvo (H)	8,6	5,7
Almidón pregelatinizado (P)	17,7	1,0

Cabe destacar que ambas formulaciones óptimas contuvieron el valor máximo de A, que es el ingrediente que más influyó en los atributos de la pasta. La goma xántica no estuvo presente en la formulación óptima de la PSB, pero fue necesaria en su nivel máximo para la PSM. La cantidad de huevo fue mayor en la mezcla óptima de PSB que en la PSM, pero en ambas formulaciones se utilizaron cantidades superiores a la media de la región experimental, lo que puso en evidencia una vez más el hecho de que el huevo fue otro ingrediente con una influencia significativa en la calidad de la pasta. En cuanto al almidón pregelatinizado, el óptimo de PSM contuvo un nivel cercano al mínimo, mientras que PSB necesitó una cantidad superior a la media. Por lo tanto, se puede inferir que, mientras que la formulación de la PSB utilizó al almidón para reforzar la estructura de la pasta, la PSM lo hizo a través de la goma xántica.

La Tabla 13 muestra los valores de los parámetros de calidad predichos por el modelo, junto con los resultados obtenidos de la evaluación experimental de las formulaciones óptimas. Cabe destacar que el TOC para ambas formulaciones fue de 13 minutos.

La AA sólo se utilizó para la optimización en PSM porque el ajuste del modelo fue adecuado sólo en este caso. De hecho, la AA estimada para el óptimo PSM fue cercana al mínimo, mientras que el valor experimental fue cercano al promedio del diseño experimental y la AA

experimental para el óptimo PSB fue menor que el mínimo del diseño. Estos bajos valores de AA determinados para formulaciones óptimas fueron el resultado de la baja ponderación elegida para este factor. Sin embargo, estos valores fueron satisfactorios (entre 100 y 200%), tal como se ha explicado anteriormente.

*Tabla 13. Respuestas predichas y experimentales de los parámetros de calidad de pastas para formulaciones óptimas de sorgo blanco (PSB) y marrón (PSM).*

Parámetro	PSB		PSM	
	Predicho	Experimental	Predicho	Experimental
AA (%)	-	120,75	117,02	147,61
IH	1,64	1,62	1,67	1,92
RC (g/100 g)	4,16	5,76	4,05	5,38
Firmeza(N)	45,17	46,42	60,85	55,30
Masticabilidad(N)	21,97	30,20	32,72	32,25

El valor experimental del IH para la PSB fue similar al valor predicho y al valor mínimo del diseño experimental. Por otro lado, el IH experimental para el óptimo PSM fue más alto que el valor predicho, pero estuvo cerca del mínimo del diseño experimental. En ambos casos, las diferencias entre el IH óptimo y los valores máximos obtenidos para el IH en el diseño experimental fueron grandes, por lo que puede decirse que la minimización de este parámetro fue exitosa.

Aunque los valores RC del diseño experimental fueron completamente aceptables para ambos sorgos, la importancia de este factor en la pasta LG hizo que se le otorgara una ponderación alta. Los valores de RC obtenidos para las formulaciones óptimas fueron ligeramente superiores a los valores previstos, pero se acercaron al mínimo y fueron bajos en comparación con los valores de RC de las pastas convencionales y LG, como se ha comentado anteriormente.

Los parámetros de textura optimizados, firmeza y masticabilidad, se maximizaron. En la PSB, el valor experimental de la firmeza fue similar a los predichos y al máximo del diseño experimental. Mientras que el valor experimental de firmeza de la PSM óptima fue inferior al predicho, pero superior a todos los valores experimentales de diseño. Respecto del parámetro de masticabilidad, los valores fueron superiores a la predicción del modelo y al máximo obtenido del diseño experimental para la PSB. Por otro lado, los valores de masticabilidad experimentales y previstos para la formulación óptima de la PSM fueron similares, pero ligeramente inferiores a los resultados obtenidos en el diseño experimental.

Se puede concluir que los modelos predijeron los parámetros con cierta efectividad tratándose de un sistema tan complejo y se pudieron obtener pastas de mejor calidad dentro de la región

experimental que las elaboradas en el diseño original, lo cual indica que se logró la optimización simultánea de todos los parámetros de manera adecuada.

## Evaluación nutricional

### *Principales compuestos de interés nutricional y actividad antioxidante.*

Uno de los problemas más frecuentes que surgen en una dieta celíaca es la falta de fibra alimentaria, debido al empleo de almidones modificados, útiles por sus propiedades espesantes y harinas muy refinadas, en las que se elimina el salvado del grano rico en fibras, minerales y vitaminas del grupo B (Hager et al. 2012; Torres et al. 2017).

En este sentido, en la Tabla 14 se muestran los valores de fibra dietética, proteínas, polifenoles totales y actividad antioxidante de las pastas cocidas libres de gluten elaboradas con sorgo y otras obtenidas del mercado.

*Tabla 14. Fibra dietética, proteínas, polifenoles totales y actividad antioxidante de las pastas cocidas libres de gluten cada 100 g de pasta cocida (bs)*

Muestra de pasta	Fibra dietética (g)	Proteínas (g)	CPT (mg AG)	CARC-ABTS <sup>+</sup> (μmol Trolox)	CRH (mg AG)
Pasta de sorgo blanco (PSB)	6,4 <sup>b</sup>	17,4 <sup>f</sup>	241 <sup>d</sup>	819 <sup>d</sup>	57 <sup>e</sup>
Pasta de sorgo marrón (PSM)	9,1 <sup>d</sup>	16,2 <sup>e</sup>	289 <sup>e</sup>	1129 <sup>e</sup>	72 <sup>f</sup>
Pasta de arroz (PA)	3,1 <sup>a</sup>	2,2 <sup>a</sup>	37 <sup>a</sup>	133 <sup>a</sup>	6 <sup>b</sup>
Pasta de soja (PS)	7,8 <sup>c</sup>	6,0 <sup>c</sup>	137 <sup>c</sup>	546 <sup>c</sup>	24 <sup>d</sup>
Pasta de maíz (PM)	3,4 <sup>a</sup>	9,1 <sup>d</sup>	52 <sup>b</sup>	308 <sup>b</sup>	3 <sup>a</sup>
Pasta de maíz con verduras (PMV)	10,4 <sup>e</sup>	5,2 <sup>b</sup>	131 <sup>c</sup>	510 <sup>c</sup>	21 <sup>c</sup>

Los valores con letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ). CPT: contenido total de polifenoles, CRH: capacidad reductora de hierro, CARC-ABTS<sup>+</sup>: capacidad atrapadora de radical catión ABTS<sup>+</sup>.

Una forma de incorporar carbohidratos complejos en la pasta es agregar vegetales deshidratados en la formulación, como es el caso de la muestra comercial de maíz con verduras (PMV), aumentando casi tres veces el contenido de la pasta de maíz regular (Tabla 14). Las PSM presentaron también un alto contenido de fibra dietética, mayor a la PSB. Por otro lado, las pastas a base de harina de soja presentaron valores intermedios. Considerando que un alto porcentaje de los productos LG se elaboran con harina de maíz y arroz con bajo contenido en fibra dietética, el uso de harina de sorgo parcialmente decortinado se convierte en una buena alternativa (Vici, Belli, Biondi, & Polzonetti, 2016).

El contenido proteico más bajo se encontró en las pastas de arroz probablemente debido a la falta de ingredientes como el huevo y la albúmina, aunque esta observación fue diferente

a la declarada en el rótulo del producto (6,6 g/100g de pasta seca). Esto puede deberse a que el contenido proteico se determinó en las pastas cocidas (Tabla 14) mientras que la tabla nutricional se calcula en el producto crudo. Tanto las muestras de maíz como las de soja mostraron niveles intermedios, mientras que las de sorgo evidenciaron el mayor contenido proteico en ambas muestras debido a la inclusión del huevo en la formulación.

En los últimos años muchos investigadores se han centrado en aumentar el contenido de compuestos bioactivos con actividad antioxidante en diferentes matrices alimentarias. Una forma de evaluar esto es a través del contenido total de polifenoles por el método Folin-Ciocalteu, que a pesar de mostrar algunas interferencias con otros componentes de los alimentos (Prior et al., 2005), igualmente presenta una alta correlación con diferentes métodos de actividad antioxidante (Chen et al., 2014).

Una de las características destacables de la harina de sorgo es su alto contenido en polifenoles y su actividad antioxidante (Awika & Rooney, 2004), por lo que es especialmente importante evaluar el contenido de polifenoles luego de la cocción, ya que los mismos podrían difundir hacia el agua de cocción. En este sentido, las muestras de pastas de sorgo mostraron valores muy superiores al resto de las muestras evaluadas (Tabla 14). A su vez, la incorporación de verduras en la pasta de maíz (según declara su fabricante en el rótulo) llevó a un aumento del contenido total de polifenoles respecto de la pasta de maíz regular, pero sin diferencias significativas con la muestra de pasta a base de harina de soja.

La actividad antioxidante fue analizada mediante dos métodos para evaluar distintos mecanismos: la captación de radicales y el poder reductor. Debido a los bajos valores obtenidos en la determinación de la capacidad reductora, es posible afirmar que el mecanismo antioxidante predominante es el atrapamiento de radicales libres, determinado para el radical catión ABTS<sup>+</sup> (Tabla 14). A su vez, el contenido total de polifenoles mostró una alta correlación con dicho mecanismo ( $r=0,98$ ,  $p<0,05$ ) y el poder reductor ( $r=0,99$ ,  $p<0,05$ ), siendo la PSM la que presentó los valores más altos. Entonces, la elaboración de pastas con harina de sorgo y el agregado de verduras en la formulación conduce a productos con un mejor perfil que el arroz, y de esta manera se mejoran las opciones de sabores de las pastas LG, lo cual está de acuerdo con lo observado por Marti et al. (2017).

### *Índice glucémico estimado*

Los índices glicémicos estimados de las pastas LG fueron muy similares entre las muestras, como se puede ver en la Figura 20, donde las pastas elaboradas a base de arroz o maíz blanco mostraron los valores más altos. Todas las muestras pueden clasificarse como de índice glucémico estimado moderado (IG entre 50 y 69), con la de arroz en el límite de un alto índice glucémico (69,8). Estos resultados están de acuerdo con otros reportados en los que

las pastas de arroz y de maíz presentaron un alto índice glucémico (Marti et al., 2017; Scazzina, Dall'Asta, Pellegrini, & Brighenti, 2014). Muchos celíacos también padecen diabetes o trastornos metabólicos del azúcar, lo que requiere el desarrollo de productos de pasta LG con un índice glucémico reducido, poniendo en evidencia que las pastas de sorgo desarrolladas presentaron valores aceptables de IG estimado.

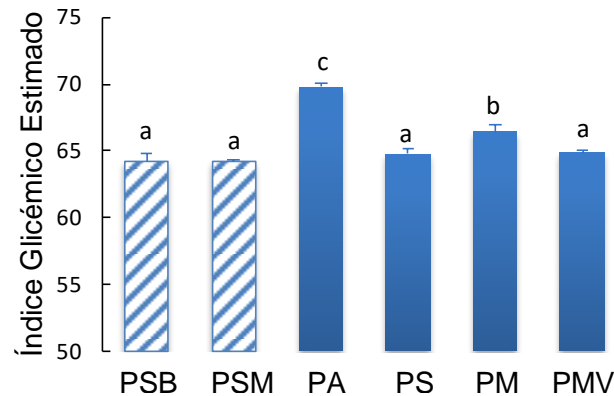


Figura 20. Índice glicémico estimado de pastas libres de gluten. PSB: pasta de sorgo blanco, PSM: pasta de sorgo marrón, PA: pasta de arroz, PM: pasta de maíz, PMV: pasta de maíz con vegetales. Diferentes letras en las columnas indican una diferencia significativa  $p < 0,05$

#### Digestión *in vitro* de las pastas cocidas

Se realizó la digestión *in vitro* de las pastas LG para evaluar el grado y la cinética de la hidrólisis del almidón. La Tabla 15 muestra los resultados encontrados. Los valores experimentales se ajustaron a la Ecuación 8 y la Ecuación 9 donde los valores de  $R^2$  de las curvas ajustadas fueron superiores a 0,97 en todos los casos, lo que indicó que el modelo describió los datos adecuadamente.

El mayor grado de hidrólisis del almidón durante la fase oral de la digestión *in vitro* se observó para ambas muestras de pasta de sorgo, y el valor más bajo se encontró para la pasta de maíz con vegetales (Tabla 15). El bajo grado de hidrólisis de almidón de la muestra de CPV podría deberse a la fibra vegetal que retarda la acción de la amilasa (Bustos, Pérez y León, 2015). El mayor grado de digestión *in vitro* de almidón en la etapa oral de las pastas de sorgo puede deberse a que estas muestras fueron elaboradas con un extrusor doméstico, que generó una estructura menos compacta, en comparación con las otras pastas LG ensayadas; además contienen almidón de maíz pregelatinizado, lo cual facilita el acceso de las enzimas a su sustrato.

Tabla 15. Parámetros ajustados de las ecuaciones cinéticas para la hidrólisis de almidón, hidrólisis de almidón durante las fase oral e hidrólisis total de almidón y proteínas de las pastas LG.

Muestra	Parámetros ecuaciones cinéticas*					Hidrólisis del almidón (%)		Proteína digerida (%)
	$C_{g\infty}$	$K_g$	$C_0^{**}$	$C_{i\infty}$	$K_i$	Oral	Total	
PSB	24,9 <sup>b</sup>	0,025 <sup>a</sup>	25,3	30,0 <sup>c</sup>	0,029 <sup>a</sup>	5,9 <sup>c</sup>	55,0 <sup>b</sup>	86 <sup>d</sup>
PSM	20,8 <sup>a</sup>	0,044 <sup>c</sup>	23,9	33,2 <sup>d</sup>	0,017 <sup>a</sup>	5,2 <sup>c</sup>	54,3 <sup>b</sup>	66 <sup>c</sup>
PA	37,6 <sup>d</sup>	0,030 <sup>b</sup>	36,9	35,9 <sup>e</sup>	0,115 <sup>b</sup>	3,2 <sup>b</sup>	73,5 <sup>d</sup>	100 <sup>e</sup>
PS	43,7 <sup>f</sup>	0,026 <sup>a</sup>	41,9	23,0 <sup>b</sup>	0,229 <sup>c</sup>	3,1 <sup>b</sup>	66,7 <sup>c</sup>	19 <sup>a</sup>
PM	42,1 <sup>e</sup>	0,023 <sup>a</sup>	40,1	23,5 <sup>b</sup>	0,230 <sup>c</sup>	4,0 <sup>b</sup>	65,6 <sup>c</sup>	34 <sup>b</sup>
PMV	34,2 <sup>c</sup>	0,020 <sup>a</sup>	30,3	14,6 <sup>a</sup>	0,119 <sup>b</sup>	2,7 <sup>a</sup>	48,7 <sup>a</sup>	64 <sup>c</sup>

Diferentes letras en las columnas indican una diferencia significativa  $p < 0,05$ . PSB: pasta de sorgo blanco, PSM: pasta de sorgo marrón, PA: pasta de arroz, PM: pastad de maíz, PMV: pasta de maíz con vegetales \* Ecuación 8 y Ecuación 9:  $g$ : fase oral-gástrica,  $i$ : fase intestinal,  $C$ : porcentaje de almidón,  $C_{\infty}$ : porcentaje de almidón hidrolizado a tiempo infinito,  $K$ : constantes cinéticas ( $\text{min}^{-1}$ ) y  $C_0$ : porcentaje de almidón hidrolizado en el comienzo de la fase intestinal. \*\*El parámetro  $C_0$  no tiene análisis estadístico ya que es equivalente a  $C_{g\infty}$ .

En cuanto a la cinética de la hidrólisis de almidón, se observó una constante cinética muy baja para la fase oral-gástrica comparada con la intestinal, excepto en las pastas de sorgo que presentaron valores bajos en ambos casos (Tabla 15). Esto puede explicarse debido al hecho que a pesar que después de la fase oral, se reduce el pH y se agrega pepsina, parte de la  $\alpha$ -amilasa pudo permanecer activa con una  $K_g$  muy baja en comparación con la  $K_i$  en donde las condiciones del medio son ideales para la acción de la amilasa tal como ocurre en la etapa intestinal (Bhattarai, Dhital, & Gidley, 2016; Bustos et al., 2017). Durante la fase gástrica, el maíz y la pasta de soja mostraron una mayor hidrólisis de almidón que las otras muestras, y se observaron los valores más bajos para las muestras de pasta de sorgo ( $p < 0,05$ ). A pesar de lo observado para la fase oral, el nivel más bajo de hidrólisis de almidón durante la fase gástrica se encontró para las muestras de pasta de sorgo, probablemente debido al aumento de la viscosidad causada por los hidrocoloides utilizados en la formulación, lo cual se sabe que retardan la acción de las enzimas (Fabek, Messerschmidt, Brulport, & Goff, 2014).

La fase intestinal mostró valores para la hidrólisis del almidón similares (aunque significativamente diferentes) entre las pastas de sorgo y de arroz, mientras que la de soja y ambas de maíz presentaron valores considerablemente más bajos, particularmente para la pasta de maíz con adición de vegetales (Tabla 15). Estas observaciones podrían explicarse por la acción de los polifenoles liberados, en condiciones de pH bajos, durante la digestión



gástrica, afectando la acción de las enzimas digestivas según se ha informado por otros autores (Williamson 2013).

El bajo grado de hidrólisis observado para las pastas de maíz, con verduras en su formulación, está relacionado con la alta proporción de fibra dietética que podría reducir la susceptibilidad *in vitro* del almidón a la amilasa. Este fenómeno está asociado con el cambio en la microestructura de la pasta y la limitación de la disponibilidad de agua para la gelatinización del almidón generada por la hidratación de las fibras (Fabek et al. 2014; Bustos, Perez y Leon 2015a).

Los valores de hidrólisis total del almidón se presentan en el Tabla 15, donde PA y PMV mostraron los valores más altos y más bajos, respectivamente. Por otro lado, las muestras de pastas, sorgo presentaron valores intermedios de hidrólisis de almidón, que es una característica nutricional importante que las diferencia de las de arroz y maíz, que son las más comunes en el mercado.

Otro aspecto nutricional importante a evaluar es la hidrólisis de proteínas durante la digestión *in vitro*. Como puede verse en la Tabla 15, la extensión de la hidrólisis de proteínas al final del método *in vitro* fue total para la pasta de arroz, probablemente atribuida a la desnaturalización de proteínas durante el procesamiento (Marti et al., 2017; Singh, Gamlath, & Wakeling, 2007) aunque debe tenerse en cuenta que esta es la muestra con menor contenido proteico (Tabla 14). Las PSB mostraron una mayor digestibilidad proteica que las PSM, de manera similar a lo expuesto para la hidrólisis del almidón. Los mismos factores podrían influir en la liberación de aminoácidos y péptidos (Chung et al., 1998). El menor grado de digestión de proteínas se observó en las PS, seguidas por las PM y las PMV. El alto grado de hidrólisis del almidón junto con el bajo nivel de digestión de proteínas en la pasta de soja podría explicarse por la presencia de inhibidores de enzimas (Friedman y Brandon 2001). Por el contrario, el mayor grado de hidrólisis en las PMV respecto a PM puede deberse a la estructura abierta que suele generar la incorporación de fibras vegetales a la formulación, haciendo que las proteínas sean más accesibles para las enzimas (Padalino et al., 2013). Finalmente, las pastas PSB mostraron un alto nivel de hidrólisis proteica durante la digestión *in vitro* en comparación con las otras muestras seleccionadas, otro importante atributo nutricional que podría ayudar a mejorar la calidad de la dieta de los celíacos.

A partir de las curvas de hidrólisis del almidón se calcularon las tres fracciones de almidón definidas según su digestibilidad por Englyst et al. (2000) y la Tabla 16 muestra los resultados.

Tabla 16. Fracciones de almidón de digestión rápida (ARD), lenta (ALD) y resistente (AR) en pastas LG en g/100 g de pasta.

Muestra	ARD	ALD	AR
Pasta de sorgo blanco (PSB)	38,4 <sup>b</sup>	16,0 <sup>d</sup>	45,6 <sup>c</sup>
Pasta de sorgo marrón (PSM)	33,3 <sup>a</sup>	19,4 <sup>e</sup>	47,3 <sup>c</sup>
Pasta de arroz (PA)	69,2 <sup>e</sup>	3,7 <sup>c</sup>	27,1 <sup>a</sup>
Pasta de soja (PS)	64,7 <sup>d</sup>	0,2 <sup>a</sup>	35,1 <sup>b</sup>
Pasta de maíz (PM)	63,3 <sup>d</sup>	0,2 <sup>a</sup>	36,5 <sup>b</sup>
Pasta de maíz con verduras (PMV)	43,5 <sup>c</sup>	1,4 <sup>b</sup>	55,2 <sup>d</sup>

Diferentes letras en las columnas indican una diferencia significativa  $p < 0,05$ .

La mayor parte del almidón digerido fue ARD, y se observó una cantidad despreciable de ALD en todas las muestras que no contuvieron sorgo (Tabla 16). Esto significa que se espera un aumento rápido y elevado del azúcar en sangre tras la ingestión de pasta comercial LG, lo que constituye un grave problema para los celíacos, que con frecuencia tienen problemas asociados en el metabolismo del azúcar (Vici et al. 2016). En este sentido, cabe destacar que las muestras de pasta de sorgo han mostrado una buena proporción de almidón de digestión lenta (ALD), lo cual está relacionado con las interacciones de polifenoles y proteínas ya mencionadas o debido a la adición de huevo y albúmina que podrían retrasar la acción enzimática, de manera similar a la matriz del gluten.

Al momento no se ha discutido en detalle en la literatura disponible estudios respecto al contenido de compuestos bioactivos y actividad antioxidante potencialmente bioaccesible en pastas libres de gluten, es decir aquella que se genera luego de la digestión *in vitro* o bien de la fracción dializable, como el contenido de polifenoles y actividad antioxidante presentes en el interior de una membrana de diálisis durante la misma digestión. Este análisis resulta fundamental para poder establecer de manera más confiable la calidad nutricional de los productos y el aprovechamiento de los nutrientes más allá de su contenido en el producto crudo.

La Figura 21 muestra como todos los productos analizados evidenciaron un mayor contenido de polifenoles potencialmente bioaccesibles que los observados después de la cocción (Tabla 14), lo que significa que todas las muestras se caracterizaron por una cantidad considerable de fenoles ligados, los cuales son liberados durante la digestión *in vitro*, como se ha informado para un pan enriquecido con polifenoles (Świeca, Gawlik-Dziki, Dziki, & Baraniak, 2017). El alto contenido de polifenoles en las muestras de PMV, generadas por la adición de hortalizas, presentó el mayor contenido potencialmente bioaccesible, mientras que PA y PM presentaron los valores más bajos.

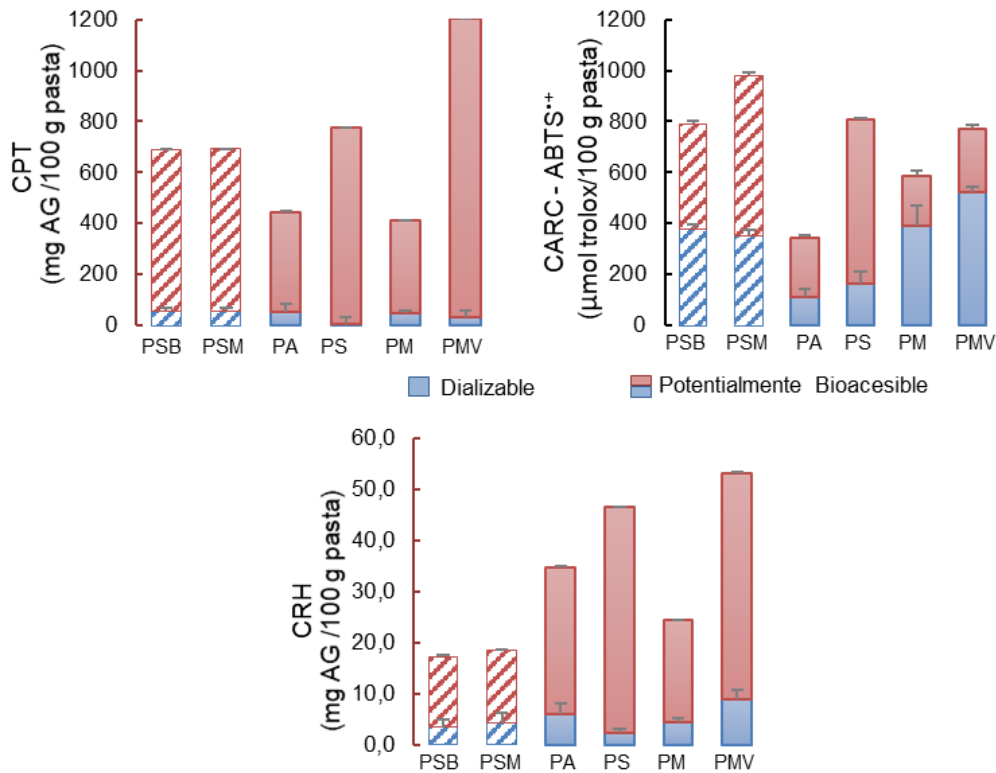


Figura 21. Contenido total de polifenoles (CPT), capacidad atrapadora de radical catión ABTS<sup>+</sup> (CARC-ABTS<sup>+</sup>) y capacidad reductora de hierro (CRH) dializables y potencialmente bioaccesibles de las pastas LG. PSB: pasta de sorgo blanco, PSM: pasta de sorgo marrón, PA: pasta de arroz, PM: pastad de maíz, PMV: pasta de maíz con vegetales

La CARC-ABTS<sup>+</sup> no mostró diferencias entre el contenido de la pasta cocida (Tabla 14) y la fracción bioaccesible en ambas muestras de pasta de sorgo; sin embargo, todas las demás muestras de pasta sin gluten mostraron alrededor del doble del valor observado en la pasta cocida. Resultados similares se encontraron en la capacidad reductora de hierro que disminuyó tres veces después de la digestión de la pasta de sorgo y aumentó en todas las demás muestras de pasta LG (Tabla 14 y Figura 21). Estas observaciones podrían explicarse por el hecho de que ambos tipos de pasta de sorgo mostraron el menor aumento de polifenoles después de la digestión (2,9 y 2,4 veces), lo que condujo a modificaciones mínimas en la actividad secuestrante al final de la digestión y a una disminución de la capacidad de reducción de hierro. En el sorgo la mayoría de los polifenoles se encuentran esterificados con componentes de la pared celular y pueden ser extraídos en condiciones alcalinas (Awika & Rooney, 2004), por lo que las condiciones utilizadas en nuestro modelo de digestión *in vitro* resultan leves, para alcanzar la liberación de polifenoles. Otra posible explicación es que los polifenoles interactuaron con la matriz de la pasta, como se describe en Świeca et al. (2017) para pan enriquecido con fenoles. Por otro lado, las pastas comerciales LG ensayadas mostraron una alta liberación de polifenoles que probablemente contribuyeron al aumento de la actividad antioxidante LG (Figura 21). Estas observaciones

mostraron que los fenoles de las muestras de pasta analizadas fueron altamente bioaccesibles *in vitro*.

Los valores de dializabilidad indicaron que los polifenoles potencialmente bioaccesibles de la pasta LG fueron escasamente dializables *in vitro* (Figura 21) en todas las muestras evaluadas. En este sentido, los valores más altos se encontraron para ambos tipos de pasta de sorgo, siendo dializable el 8% de los compuestos liberados durante la digestión, mientras que el valor más bajo se determinó para la PS (< 1% del contenido bioaccesible).

Considerando la actividad antioxidante en la fracción dializable, los valores fueron muy inferiores a los determinados al final de la digestión *in vitro*, de acuerdo a lo observado en el contenido total de polifenoles. La actividad secuestrante fue mínima para la PA y la PS (32% y 20% respecto a la actividad en la fracción bioaccesible, respectivamente) y máxima en la PMV, con un 68% de actividad en el dializado. Las pastas de sorgo mostraron valores intermedios con un 48% y un 36% de actividad en comparación con los detectados después de la digestión para las muestras de pastas de sorgo blanco y marrón, respectivamente. Finalmente, la PMV mostró el valor máximo de poder reductor en la fracción dializable (16% respecto a la actividad bioaccesible) y las PSB y PSM presentaron valores intermedios (19% y 22% respecto a la actividad bioaccesible).

Los resultados del contenido de polifenoles y su actividad dializable mostraron que los compuestos bioactivos no son capaces de permear el tubo de diálisis probablemente debido a la polaridad, tamaño o interacción con la matriz alimentaria (Jakobek 2015; Świeca et al. 2017).

Está claro que la matriz alimentaria afectó a los compuestos potencialmente bioaccesibles y dializables; sin embargo, su mecanismo sigue siendo poco claro y debe ser estudiado a fondo. En particular, los productos LG suelen incluir hidrocoloides en su formulación, que probablemente aumentan la viscosidad durante la digestión *in vitro*, lo que retrasa el paso de los compuestos a través de la membrana de diálisis. Estos resultados indican que las muestras de pastas de sorgo presentan mayor presencia de polifenoles potencialmente bioaccesibles, actividad secuestrante de radicales libres y poder reductor, además de valores dializables más altos que aquellos comparados con las pastas de arroz y maíz, que son las pastas LG más comúnmente disponibles.

### **Evaluación sensorial**

La Tabla 17 muestra los valores medios para cada atributo sensorial de las dos muestras de pasta de sorgo y de la pasta comercial de arroz. Aunque no se encontraron diferencias entre

las pastas de sorgo en cuanto a firmeza o masticabilidad, las pastas comerciales de arroz revelaron valores más altos que las pastas de sorgo y el control. Tanto la pasta de sorgo blanca como la marrón mostraron menos adhesividad que la pasta de arroz comercial, a su vez, estos valores fueron inferiores al control, lo que puede estar relacionado con el alto nivel de RC de este último (8,39 g/100 g).

En cuanto al aspecto superficial y a la preferencia general, las pastas de arroz tuvieron valores más altos que las dos muestras de pastas de sorgo. En particular, la PSB reveló valores más altos que la PSM, lo que puede haber sido consecuencia de la marcada diferencia de color entre las dos. Así, en resumen, la PSB óptima presentó mejores atributos sensoriales que la PSM óptima.

*Tabla 17 Evaluación sensorial y aceptación general de pastas óptimas de sorgo blanco y marrón (PSB y PSM, respectivamente) y pastas comerciales de arroz.*

Muestra	Firmeza*	Masticabilidad*	Adhesividad*	Apariencia superficial**	Preferencia**
Óptimo PSM	2,8 <sup>a</sup>	3,1 <sup>a</sup>	1,8 <sup>a</sup>	4,4 <sup>a</sup>	3,8 <sup>a</sup>
Óptimo PSB	3,7 <sup>ab</sup>	3,3 <sup>a</sup>	2,0 <sup>a</sup>	5,4 <sup>b</sup>	4,5 <sup>b</sup>
Pasta arroz comercial	4,4 <sup>b</sup>	4,4 <sup>b</sup>	3,0 <sup>b</sup>	6,8 <sup>c</sup>	5,8 <sup>c</sup>

Dentro de la misma columna, los valores con la misma letra no son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

Escala utilizada: \*Escala discontinua de 7 puntos \*\* Escala hedónica de 9 puntos.

### Producción industrial

Como consecuencia de los resultados de la evaluación sensorial, se seleccionó la PSB óptima para llevar a cabo la prueba industrial. Cabe destacar que la formulación ensayada no presentó ningún inconveniente durante los procesos de transporte neumático, hidratación, mezcla o extrusión, que normalmente se utilizan para la producción de pasta de trigo.

La comparación de los parámetros de textura entre la pasta industrial y la de laboratorio no fue posible debido a la forma diferente de la pasta obtenida industrialmente (pasta corta con forma de codo, *pipe rigate*). Sin embargo, el comportamiento de cocción se evaluó en las muestras industriales, con resultados similares a las pastas obtenidas a escala laboratorio para IH y RC (1,55 y 5,18 g/100 g, respectivamente) y con un mejor valor en AA (208,43%) que el alcanzado para las pastas elaboradas en el laboratorio. Este comportamiento estuvo de acuerdo con lo informado por Alamprese, Casiraghi y Pagani (2007), donde pastas LG a base de trigo sarraceno y harinas de arroz producidas a escala industrial mostraron un mayor aumento de peso, pero una pérdida de materia similar a las de laboratorio. Según estos autores se debió a que las pastas producidas a nivel industrial sufrieron un tratamiento térmico previo al envasado a diferencia de las realizadas en el laboratorio.

En comparación con las muestras comerciales, la PSB industrial presentó un IH similar al de la pasta de arroz (1,57) pero inferior en comparación con la pasta de maíz (2,13). En la muestra de producción industrial, el RC fue superior a la de la pasta comercial de arroz (3,19 g/100 g), pero inferior a la de maíz (8,39 g/100 g). La AA fue superior a la de ambos tipos de pasta comercial (112,28% para la pasta de arroz y 150,44% para el arroz con pasta al huevo).

Así, el proceso industrial fue capaz de mejorar el comportamiento de cocción del PSB, probablemente debido a una modificación de las características estructurales del producto, como observaron Alamprese, Casiraghi y Pagani (2007). En esta Tesis, la mayor presión de extrusión desarrollada por el equipo industrial comparado con la máquina de pastas doméstica permitió obtener un producto de mejor calidad que a escala laboratorio. Además, el proceso de pre-secado y secado fueron distintos en ambas escalas, por lo que probablemente esto produjo cambios en la estructura de la pasta que se reflejaron en las propiedades medidas.

## Conclusiones

Los resultados indicaron que la goma xántica, la albúmina de huevo, el huevo en polvo y el almidón pregelatinizado tuvieron diferentes efectos sobre los parámetros de calidad de las pastas libres de gluten a base de harina de sorgo. Las proteínas de la albúmina de huevo fueron las que más afectaron la calidad de las pastas, ya que junto con el almidón pregelatinizado redujeron las pérdidas de material durante la cocción y al igual que el huevo colaboraron con el aumento en la firmeza y la masticabilidad de la pasta. Además, la goma xántica minimizó el índice de hinchamiento de la pasta de sorgo marrón y ayudó significativamente a aumentar su masticabilidad. Mientras que la albúmina y el almidón pregelatinizado modificaron el color de la pasta, otorgándoles alta luminosidad. Los modelos de regresión describieron adecuadamente los efectos de los ingredientes sobre los atributos de calidad de la pasta y permitieron optimizar las formulaciones. Los valores experimentales de las pastas optimizadas fueron coherentes con los predichos por ambos modelos. Los resultados del análisis nutricional *in vitro* indicaron que las pastas de sorgo presentaron baja velocidad y grado de hidrólisis del almidón y alto contenido de almidón de digestión lenta. A su vez, mostraron mayor capacidad secuestrante de cationes y poder reductor comparadas con las muestras comerciales. Además, exhibieron el nivel más alto de polifenoles potencialmente disponibles sin diferencias significativas entre las variedades de sorgo. La evaluación sensorial mostró que la pasta optimizada de sorgo blanco fue más aceptable que la marrón. Por su parte, la prueba industrial reveló que las pastas secas de sorgo LG pueden ser producidas industrialmente, en instalaciones convencionales, con equipamiento similar al

utilizado para pastas de trigo, y que presentaron mejores propiedades de cocción, tanto respecto a las elaboradas en laboratorio y como a las comerciales. En resumen, el estudio realizado en este capítulo afirma que la pasta LG a partir de harina de sorgo constituye una buena alternativa para los individuos sensibles al gluten y proporciona una alternativa con potencial en el mercado de pastas para los productores industriales.

# Capítulo III



En los últimos años ha habido un creciente interés por los métodos físicos para mejorar las propiedades funcionales de las harinas, donde podemos destacar la molienda planetaria de bolas. Esta tecnología es capaz de mejorar las características del material sin generar productos indeseables. El objetivo del presente Capítulo fue evaluar los efectos de la molienda de bolas sobre las propiedades térmicas y morfológicas de la harina de sorgo con el fin de ampliar las aplicaciones de este cereal. La harina de sorgo blanco parcialmente decorticada (76,0% bs de almidón total) se molió utilizando un molino planetario de bolas y la energía de molienda se fijó en cinco niveles (0,26, 0,99, 1,96, 2,93 y 5,84 kJ/g de muestra). El tamaño medio de las partículas ( $D_{50}$ ) disminuyó con el aumento de la energía de 57,2  $\mu\text{m}$  a 20,8  $\mu\text{m}$ , pero el *span* (dispersión del tamaño de las partículas) permaneció prácticamente constante. Los parámetros obtenidos tras el ajuste de la ley general de molienda indicaron que una fracción de la energía aplicada se utilizó para generar nuevas superficies. El deterioro de los gránulos de almidón observado por SEM se reflejó en un aumento del contenido de almidón dañado en la harina, alcanzando valores de 17,9%. En lo que respecta a los parámetros de RVA, sólo la viscosidad final y consecuentemente el *setback* mostraron diferencias significativas entre las muestras. Las temperaturas de gelatinización no fueron afectadas significativamente por el tratamiento. Sin embargo, la entalpía de gelatinización ( $\Delta H$ ) disminuyó con el aumento de la energía de molienda y estuvo de acuerdo con la disminución del grado de cristalinidad de las muestras de 28,8% a 17,0%. La molienda planetaria de bolas afectó significativamente las propiedades térmicas y morfológicas de la harina de sorgo debido a la destrucción parcial de la estructura granular. Esto demostró que este método es adecuado para la producción de harinas modificadas.



## Introducción

### Modificaciones físicas

La modificación física de las harinas es una estrategia para aumentar sus usos, sin incurrir en el empleo de agentes químicos externos. En los últimos años, se han utilizado diversos métodos, que se basan en la molienda de bolas, el tratamiento hidrotérmico, la extrusión y la sonicación (Roa et al. 2014b).

La ausencia de compuestos químicos en este tipo de modificaciones las transforma en amigables con el medio ambiente y poseen una mejor aceptación por parte de los consumidores. Estos procedimientos se pueden clasificar en térmicos y no térmicos dependiendo de la temperatura a la cual se realicen. Los procesos térmicos a distintos niveles de humedad fueron largamente estudiados, y entre ellos se pueden destacar la pregelatinización, el recocido y el tratamiento con calor y humedad como los más utilizados (Ashogbon y Akintayo 2014).

Los almidones pregelatinizados se obtienen al cocinar y secar simultáneamente por diferentes métodos el almidón. Esto puede lograrse mediante el precocido por tambor, precocido mediante secado spray, cocción en etanol acuoso y cocción por extrusión. Estos tratamientos gelatinizan el almidón y de esta manera pueden espesar las mezclas en frío y se evita la necesidad de cocinarlas. La pregelatinización puede aplicarse a almidones nativos o modificados para conseguir una gama versátil de productos. (BeMiller y Huber 2015).

Otra de las modificaciones físicas más habituales es el recocido. Este proceso es similar al que se usa en materiales como el acero o el vidrio para aliviar tensiones. En el caso del almidón, éste se calienta a 40 - 55°C con contenidos acuosos de al menos 40% durante 12 horas o más. Lo cual produce una pérdida progresiva de la distancia entre las cadenas, aunque no cambia el patrón de difracción de rayos X o las isoterms de sorción pero afecta las propiedades de *pasting* y las propiedades térmicas, aumentando la temperatura de inicio de la gelatinización (Singh et al. 2011; Tester y Debon 2000).

El calentamiento con humedad (HMT, por sus siglas en inglés: *Heat moisture treatment*) consiste en mantener el almidón o la harina con contenidos de humedad de 18-35% a altas temperaturas (90 – 100°C) por 12-16 h. Esto altera significativamente la estructura molecular y aumenta el rango y temperatura de gelatinización, la capacidad de retención de agua, la estabilidad de las pastas de almidón al calor y al cizallamiento y, en la mayoría de los casos, la susceptibilidad de los gránulos a la hidrólisis catalizada por enzimas (Singh et al. 2005; Chung, Hoover y Liu 2009; Sun et al. 2014b).

Todos estos procedimientos utilizan grandes cantidades de energía y los resultados obtenidos en algunos de ellos no son tan marcados, por lo que es necesario estudiar otras alternativas.

Recientemente se realizaron modificaciones mediante tratamientos no térmicos al aplicar sobre distintas harinas y almidones alta presión hidrostática, ultrasonido, campo eléctrico pulsante y microondas (Ashogbon y Akintayo 2014). A su vez, métodos más sencillos como la clasificación granulométrica y la molienda fina fueron las estrategias de modificación más comunes para producir harinas y almidones destinados a productos libres de gluten (Gómez y Martínez 2016).

En particular, los procesos de reducción de tamaño como la molienda abrasiva y la molienda planetaria a bolas modifican la cristalinidad y consecuentemente la absorción de agua, los parámetros térmicos y el comportamiento reológico (Roa et al. 2014b). A su vez, Liu et al. (2011) describió una pérdida del orden cristalino, una ligera despolimerización de la amilosa y la descomposición de la amilopectina en los gránulos dañados del almidón de trigo. Esto resultó en la disminución de la entalpía y la temperatura de gelatinización con el aumento de los niveles de daño al almidón.

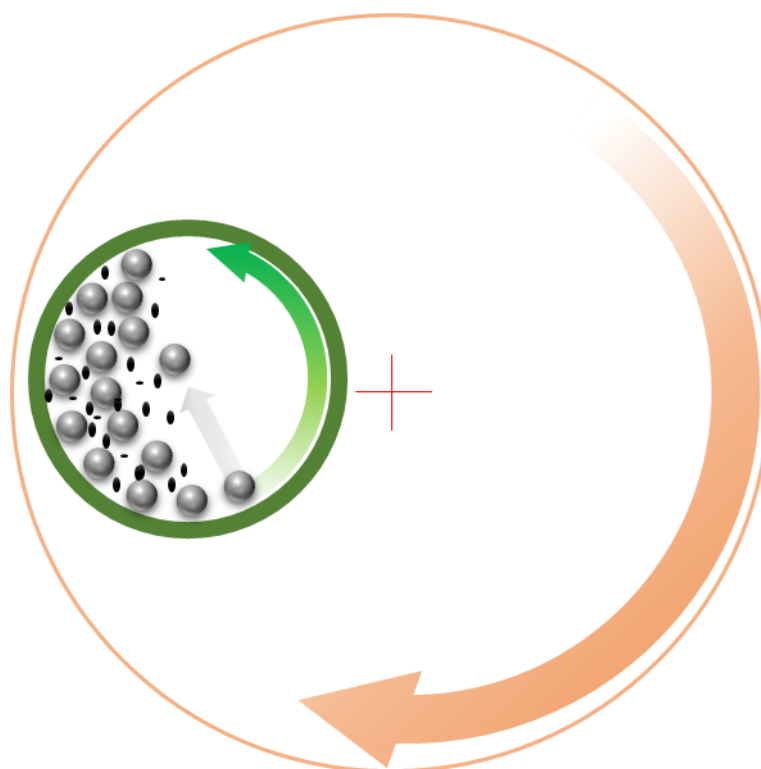
### **Molino planetario**

La molienda de bolas es un método no térmico que puede aplicarse con o sin la presencia de agua y consiste en el uso de pequeñas esferas (entre 1 y 150 mm) que son forzadas a moverse y durante este desplazamiento friccionan unas contra otras o con el material a tratar. El material de estas esferas es de muy alta dureza e inocuo, ya que trazas del mismo pueden llegar al alimento. Las aplicaciones de los molinos de bolas están muy extendidas en la industria de procesamiento de minerales, metalúrgica, producción de cemento, industria farmacéutica y cosmética (Monov, Sokolov y Stoenchev 2012).

Un molino de bolas consiste usualmente en un cilindro que gira sobre su propio eje y su tamaño depende entre otros aspectos del tipo de material de entrada y el sistema de descarga del producto. El medio de molienda (las esferas) pueden ser metálicas o cerámicas y la velocidad de rotación de la jarra es la que determina su trayectoria y su consecuente efecto en el material a moler (Burmeister y Kwade 2013).

En los molinos de bolas planetarios la jarra de molienda no se encuentra sobre el eje de la rueda principal, sino a un lado del mismo. A su vez, rueda y recipiente giran en sentido contrario como se esquematiza en la Figura 22. Debido a esto las bolas y su recipiente contenedor tienen distintas velocidades, lo que produce una fuerza combinada entre el choque y la fricción produciendo un alto grado de trituración. Esta energía de molienda tan

alta se traduce en tiempos de tratamientos muy cortos (RETSCH 2017). En los molinos de bolas convencionales existe una velocidad crítica, en la cual las bolas dejan de ser proyectadas y simplemente comienzan a centrifugar sobre las paredes del equipo sin producir ningún efecto de molienda, algo que por su diseño no sucede en los molinos planetarios (Burmeister y Kwade 2013).



*Figura 22. Esquema de funcionamiento de un molino planetario.*

La molienda de bolas mediante un molino de planetario es una tecnología novedosa muy poco utilizada en la industria alimentaria, pero es cada vez más empleada en la obtención de nanopulvos destinados a la síntesis química y a aplicaciones farmacéuticas (Loubes y Tolaba 2014; Santhanam y Dreizin 2012). También se ha estudiado la aplicación en seco de esta metodología en amaranto y en arroz para producir harinas modificadas previniendo el sobrecalentamiento (Roa et al. 2014b; Loubes y Tolaba 2014).

### **Modelado del proceso de molienda**

El modelado de los procesos de molienda tiene como objetivo obtener relaciones matemáticas entre los tamaños de partícula de la alimentación y del producto que permitan diseñar molinos y sistemas de molienda. Tres diferentes mecanismos ocurren al mismo tiempo: abrasión, división y fractura. El primero representa los choques de baja energía que deterioran la superficie de las partículas generando partículas considerablemente más pequeñas que la original. La división ocurre cuando tensiones relativamente intensas, pero de baja velocidad son aplicadas separando la partícula inicial entre 3 o 4 fragmentos. La

fractura es el resultado de impactos (alta intensidad y velocidad) que reduce la partícula a muchos fragmentos pequeños. Dependiendo del tipo de molino, las condiciones de operación y el material a moler, puede que uno de estos mecanismos sea el dominante (Austin 1971; Snow et al. 1999; Austin y Concha 1994).

Es posible escalar el proceso de molienda a nivel industrial a partir de datos de laboratorio sin la necesidad de construir y operar equipos de tamaño piloto. A partir de esto se han desarrollado distintos métodos de diseño y modelado que permiten obtener resultados efectivos por métodos simples (Austin y Concha 1994). Las pruebas discontinuas en un molino de laboratorio permiten enfocarse cuantitativamente en los factores que afectan la ruptura debido a que son más rápidos y pueden ser controlados con mayor precisión. Para ello deben considerarse múltiples tipos de interacciones entre las herramientas de molienda, el contenedor de molienda y el polvo molido (Santhanam y Dreizin 2012).

Las principales suposiciones que se toman para el modelado de la molienda es que se parte de un material monodisperso (que tiene un tamaño de partícula con una sola población de distribución normal) y que las partículas de las que se parte son significativamente de mayor tamaño que las resultantes. Además, la mayoría de los modelos se aplican a distribuciones en peso de las partículas y no a la distribución volumétrica (Verkoeijen et al. 2002).

El tamizado ya no es el método de medición preferido, sino que fue reemplazado por mejores técnicas para determinar la distribución de tamaño de las partículas. Entre ellos encontramos métodos basados en el análisis de imágenes o en la dispersión de la luz. Muchos de estos nuevos métodos miden las distribuciones de volumen, no la de masa, por lo que los modelos basados en el volumen son ventajosos (Verkoeijen et al. 2002). La mayoría de estos métodos no permiten medir de manera precisa la superficie de las partículas debido a que distan mucho de ser regulares.

La aplicación de estos modelos se focaliza en los mecanismos de división y fractura, pero no estudian la abrasión. En este caso, como el material a tratar son harinas, se estima que se puede relacionar el efecto de abrasión al investigar el contenido de almidón dañado. Los gránulos, cuya integridad se ve afectada por operaciones mecánicas, se denominan almidón dañado y presentan pérdidas parciales de sus estructuras cristalinas, alta absorción de agua y son más susceptibles a la hidrólisis enzimática (Barrera, Bustos, et al. 2013).

La energía suministrada por unidad de masa procesada para producir un pequeño cambio en tamaño de las partículas puede expresarse como una función del tipo ley de la potencia, la cual es una interpretación general de varias leyes presentadas por diferentes autores y es conocida como ley general de la molienda (Ecuación 10).

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{C}{x^n}$$

Ecuación 10

Donde E es la energía específica,  $n$  y C son constantes relacionadas con el material y  $x$  es la dimensión característica).

Por otro lado, si se desea estimar la distribución granulométrica de las partículas molidas a distintos tiempos de molienda es necesario describir matemáticamente el cambio en la distribución de tamaño de partículas durante la misma. Para ello se utilizan modelos cinéticos, donde la molturación por lotes puede expresarse con una cinética de primer orden mediante la Ecuación 11 (Lee et al. 2018), originalmente publicada por Austin (1971) utilizando balances en peso.

$$\frac{dv_i(t)}{dt} = \sum_{j=1}^{i-1} S_j b_{ij} w_j(t) - S_i v_i(t)$$

Ecuación 11

Donde  $v_i(t)$  es el volumen de partículas presentes del tamaño  $i$  en el tiempo  $t$ ;  $S_i$  es la función de selección para la fractura del tamaño  $i$ , con unidades de tiempo<sup>-1</sup>; y  $b_{ij}$  es la distribución de fractura del tamaño  $j$  en un tamaño  $i$  más pequeño;  $b_{ij} = B_{ij} - B_{i+1,j}$ .

Entonces, la Ecuación 11 consiste en dos funciones interrelacionadas, una de selección que representa la probabilidad de que una partícula se rompa ( $S_j$ , Ecuación 12) y una de distribución que representa como se distribuyen los fragmentos producidos por la rotura de cada partícula ( $B_{ij}$ , Ecuación 13).

La relación entre el tamaño de las partículas y la velocidad específica de rotura para la molienda en molinos de bolas puede expresarse mediante la Ecuación 12 (Lee et al. 2018), donde  $x_j$  es el tamaño de partícula para el intervalo de tamaño  $j$ ;  $x_0$  es el tamaño de partícula máximo;  $A$  es el índice específico de rotura y  $\alpha$ ,  $\alpha'$  y  $\mu$  son parámetros de la función.

$$S_j = A \left(\frac{x_j}{x_0}\right)^\alpha \frac{1}{1 - \left(\frac{x_j}{\mu}\right)^{\alpha'}}$$

Ecuación 12

La Ecuación 13 describe la distribución acumulada de fractura, donde  $\Phi$ ,  $\gamma$ , y  $\beta$  son los parámetros de la función.

$$B_{ij} = \Phi \left(\frac{x_{i-1}}{x_j}\right)^\gamma + (1 - \Phi) \left(\frac{x_{i-1}}{x_j}\right)^\beta \quad i > j \geq 1$$

Ecuación 13

En vista de lo anterior, es evidente la necesidad de investigar las modificaciones físicas sobre las harinas de sorgo, ya que las que se han realizado hasta el momento son escasas y han utilizado métodos poco eficaces. Se estima que la modificación de harina de sorgo mediante una tecnología novedosa, el estudio de sus efectos y el modelado del proceso, permitirá conocer su comportamiento y ampliar sus aplicaciones.

El objetivo del presente capítulo fue evaluar y modelar los efectos de la energía de la molienda planetaria de bolas, sobre las propiedades físico-químicas, térmicas y morfológicas de la harina de sorgo.

## Materiales y Métodos

### Materiales

La harina de sorgo blanco (HSB) fue producida por Amylum S.A. (Córdoba, Argentina), mediante la metodología descrita en el Capítulo II. Se seleccionó el híbrido Pannar-8706 W debido a que posee propiedades funcionales intermedias (Capítulo I).

### Molienda planetaria

La harina de sorgo blanco parcialmente decorticada (76,0% bs de almidón total) se molió en seco utilizando un molino de bolas planetario (PM-100, Retsch, Alemania) con una relación bolas de óxido de circonio:harina de 5:1 y la energía de molienda se fijó en el equipo en cinco niveles (Tabla 18). La velocidad de rotación de la jarra se fijó en 400 rpm con cambio de dirección de giro cada 30 segundos y pausas de 40 minutos cada 10 minutos de tratamiento (para evitar que la temperatura superara los 55°C).

Tabla 18. Tratamientos mediante molino planetario de bolas.

Tratamiento	Tiempo (min)	Energía (kJ/g)
0	0	-
1	5	0,26
2	20	0,99
3	40	1,96
4	60	2,93
5	120	5,84

### Determinación del tamaño de partícula

La distribución del tamaño de las partículas de las muestras se midió en un analizador láser de tamaño de partículas (LA-960, Horiba Instruments, Japón), utilizando el muestreador líquido que se encuentra equipado con un sonicador. Las muestras se suspendieron en agua y tanto la velocidad de circulación como la agitación se fijaron en el nivel 10 (de 15). Los

índices de refracción utilizados fueron 1,54 para las muestras y 1,33 para el dispersante. Luego para evaluar el hinchamiento de las diferentes poblaciones de partículas se agitaron, constantemente durante 3 horas, suspensiones de harina en agua al 10% p/p y se evaluó su distribución de tamaño de partícula siguiendo el procedimiento explicado previamente. Los resultados expresados por el equipo fueron moda, media y mediana ( $DV_{50}$ ). Además, se midieron  $DV_{10}$  y  $DV_{90}$  que son los diámetros correspondientes a los volúmenes acumulados de 10 y 90%, respectivamente. A partir de ellos se calculó el *span* que es una medida de la dispersión de las partículas:  $(DV_{90} - DV_{10}) / DV_{50}$ .

Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

### Modelado de la molienda

Se aplicó una forma integral de la ley de molienda general (Ecuación 14) y se ajustó con distintas medidas características de las muestras: media, mediana,  $DV_{10}$  y  $DV_{90}$ .

$$E = \frac{C}{1-n} (x_f^{1-n} - x_i^{1-n})$$

*Ecuación 14*

Donde  $x_i$  son los valores iniciales de las medidas características y  $x_f$  son los correspondientes a cada tiempo de tratamiento.

Además, se evaluó el ajuste de la cinética de fractura a un modelo de primer orden utilizando la propuesta por Mio, Kano y Saito (2004) (Ecuación 15). Donde  $D_t$ ,  $D_0$  y  $D_l$  son los valores de la media a tiempo  $t$ , tiempo 0 y tiempo límite de la molienda, respectivamente y  $k$  es la constante de velocidad de fractura.

$$\frac{D_t}{D_0} = \left(1 - \frac{D_l}{D_0}\right) e^{-k t} + \frac{D_l}{D_0}$$

*Ecuación 15*

Los parámetros de fractura de la Ecuación 12 Ecuación 13 se pueden obtener mediante un gran número de ensayos individuales, que insumen una considerable cantidad de tiempo y en general no dan buenos resultados por ello, los parámetros de estas ecuaciones se encuentran mediante ajuste no lineal de los datos experimentales (Lee et al. 2018).

Si se integra la Ecuación 11 se puede obtener la distribución en volumen del tamaño de partículas para un tiempo dado. La solución de la Ecuación 11 requiere los valores de los parámetros de la Ecuación 12 Ecuación 13. Entonces, para encontrarlos, la fracción de volumen acumulado obtenido en cada tiempo y para cada diámetro partícula fueron

comparados con los obtenidos experimentalmente y se ajustaron para minimizar sus diferencias (sujeto a que todos los parámetros son  $>0$ ).

En todos los casos se utilizó un ajuste por minimización de diferencias entre datos experimentales y calculados mediante el método de mínimos cuadrados con el uso de la herramienta *Solver* de Excel (2016, Microsoft, EUA)

### **Caracterización morfológica**

La morfología de los gránulos de almidón se analizó mediante imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido (Sigma, Carl Zeiss, Alemania) a una aceleración electrónica de 3 kV bajo condiciones de alto vacío. Para ello, las muestras se colocaron sobre los porta muestras de aluminio con cinta adhesiva de carbono y se recubrieron con una fina capa de oro. Las imágenes fueron tomadas con los detectores principal y secundario y sus combinaciones a distintas magnificaciones.

### **Determinación de almidón dañado**

El almidón dañado se estimó siguiendo el método de hidrólisis enzimática (Método 76-30A; AACC, 2000) que permite determinar el porcentaje de almidón en harinas, que es susceptible a la hidrólisis enzimática por  $\alpha$ -amilasa. La determinación consiste en dos etapas, la primera involucra la digestión con dicha enzima y la segunda es la titulación de los azúcares reductores resultantes.

La hidrólisis consiste en suspender 1,00 g de harina (14% de humedad) y 0,050 g de  $\alpha$ -amilasa del *Aspergillus Oryzae* en 45 mL de buffer acetato (pH 4,6) e incubarlos a 30°C durante 20 minutos. Posteriormente se filtra, se toma una alícuota y se determinan los azúcares reductores mediante titulación con tiosulfato de sodio, siguiendo las indicaciones del Método 22-18 (AACC, 2000). Finalmente, se utiliza la tabla propuesta en este método para transformar los azúcares reductores en almidón dañado expresado como porcentaje (gramos de almidón dañado por cada 100 g de muestra).

### **Capacidad de retención de agua**

La capacidad de retención de agua de la harina se determinó siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo I – Capacidad de retención de agua.

### **Caracterización térmica y reológica**

Los parámetros de *pasting* de almidones se determinaron utilizando un analizador rápido de viscosidad (RVA 4500, Perten Instruments, Australia) al 10% p/p, con un perfil de temperatura estándar descrito en el Capítulo I - Propiedades de *pasting*.



Los termogramas se obtuvieron con un calorímetro de barrido diferencial (DSC 823e, Mettler Toledo, Suiza) utilizando 100 bandejas de aluminio  $\mu\text{L}$  herméticamente selladas con 10 mg (bs) de harina y 20  $\mu\text{L}$  de agua desionizada siguiendo el procedimiento explicado en el Capítulo I - Propiedades térmicas.

En ambos casos, las muestras se analizaron al menos por duplicado.

### **Determinación del grado de cristalinidad**

La dispersión de rayos X de alto ángulo (WAXS) se utilizó para evaluar el grado de cristalinidad (GC) según el procedimiento expresado en el Capítulo I - Análisis de difracción de rayos X. El análisis se llevó a cabo por duplicado para cada muestra.

### **Análisis estadístico**

Todos los ensayos se realizaron al menos por duplicado y el análisis de varianza (ANOVA, comparación múltiple de DGC,  $\alpha=5\%$ ) se realizó utilizando el software InfoStat (Di Rienzo et al., 2011). Todos los gráficos se obtuvieron utilizando el software Excel (Office Versión 2016, Microsoft).

## **Resultados y Discusión**

### **Cambio en el tamaño de partículas**

Las muestras de harina de sorgo, tratadas con el molino de bolas planetario a diferentes niveles de energía de molienda, sufrieron cambios significativos en la distribución del tamaño de sus partículas. El tamaño medio de las partículas disminuyó significativamente con el aumento de la energía aplicada desde 86,6  $\mu\text{m}$  a 36,0  $\mu\text{m}$  (Tabla 19). A su vez, el *span* (dispersión del tamaño de las partículas) osciló levemente alrededor de 3,3 denotando una dispersión muy amplia en todas las muestras. También pudo observarse que la mediana ( $Dv_{50}$ ) fue considerablemente menor que la media para todos los casos, lo cual indicó una marcada asimetría. Roa et al. (2014) encontró resultados similares para harina de amaranto tratadas en el mismo equipo, aunque en ese caso el *span* se redujo leve pero significativamente. Por otro lado,  $Dv_{90}$  reúne las partículas de mayor tamaño y mostró un marcado descenso con el incremento de la energía de molienda.

Se observa en la Figura 23 la distribución del tamaño de partícula de cada muestra. En ella, puede verse que la harina no tratada (0) tiene dos poblaciones muy marcadas, generando una curva bimodal con picos en 18 y 152  $\mu\text{m}$ . Los tratamientos evidencian la aparición de otra población de partículas, con máximo local alrededor de los 100  $\mu\text{m}$  y que se mantiene relativamente invariante con el tiempo de proceso en aproximadamente 5% v/v desde el punto 1 hasta el 4 (60 minutos). Luego, en la muestra tratada 120 minutos (punto 5) puede verse que la población predominante es la correspondiente al pico en 18  $\mu\text{m}$ .

Tabla 19. Parámetros característicos de la distribución de tamaño de partículas de las harinas.

Tratamiento	Sin hidratación			Luego de 3 horas de hidratación		
	Mediana ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )	Dv <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ )	Mediana ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )	Dv <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ )
0 (Control)	57,2 <sup>d</sup>	86,6 <sup>f</sup>	202,9 <sup>f</sup>	76,8 <sup>e</sup>	92,6 <sup>e</sup>	209,9 <sup>e</sup>
1 (0,26 kJ/g)	66,4 <sup>f</sup>	83,3 <sup>e</sup>	193,8 <sup>e</sup>	85,2 <sup>f</sup>	101,7 <sup>f</sup>	221,5 <sup>f</sup>
2 (0,99 kJ/g)	58,4 <sup>e</sup>	76,0 <sup>d</sup>	178,5 <sup>d</sup>	54,5 <sup>d</sup>	73,8 <sup>d</sup>	178,3 <sup>d</sup>
3 (1,96 kJ/g)	34,0 <sup>c</sup>	58,15 <sup>c</sup>	134,9 <sup>c</sup>	28,3 <sup>c</sup>	53,6 <sup>c</sup>	120,4 <sup>c</sup>
4 (2,93 kJ/g)	27,8 <sup>b</sup>	52,5 <sup>b</sup>	118,8 <sup>b</sup>	23,9 <sup>b</sup>	44,6 <sup>b</sup>	98,2 <sup>b</sup>
5 (5,84 kJ/g)	20,8 <sup>a</sup>	36,0 <sup>a</sup>	82,5 <sup>a</sup>	20,4 <sup>a</sup>	32,3 <sup>a</sup>	70,8 <sup>a</sup>

Medias con letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ )

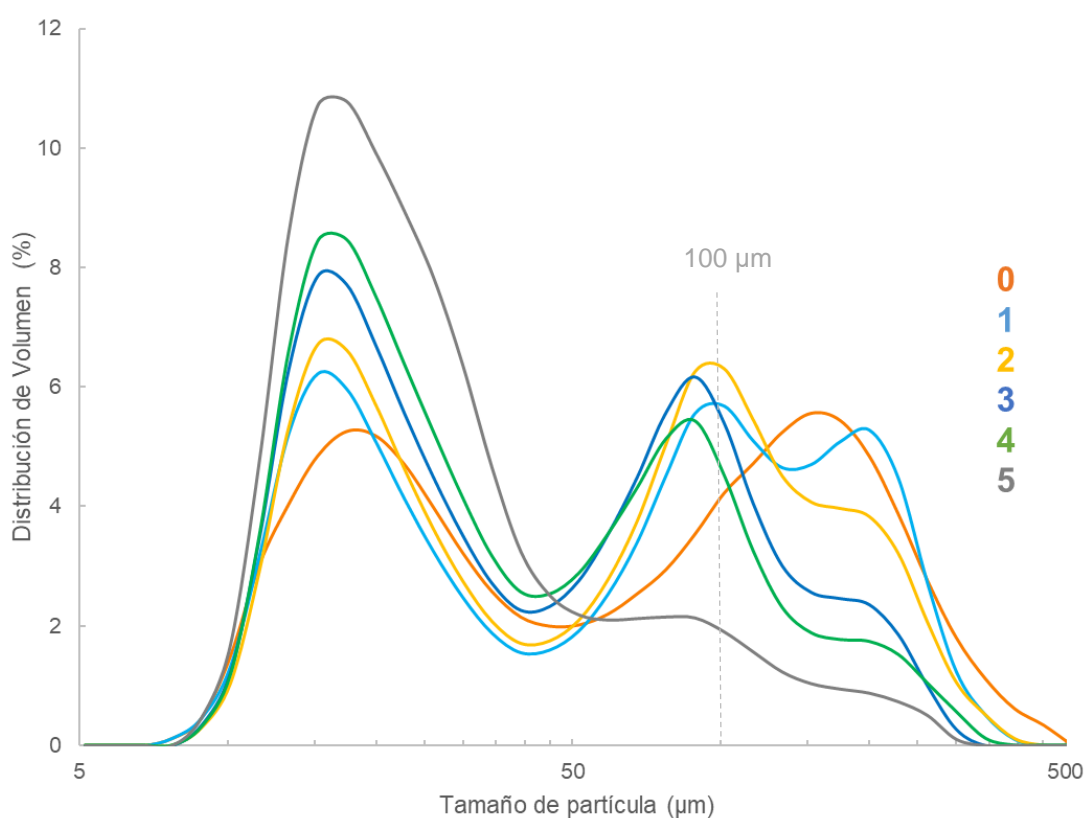


Figura 23. Distribución de tamaño de partícula de harina tratada en molino planetario. 0: sin tratamiento, 1: 0,26 kJ/g, 2: 0,99 kJ/g, 3: 1,96 kJ/g, 4: 2,93 kJ/g, 5: 5,84 kJ/g.

El hinchamiento de las partículas fue evaluado luego de 3 horas de hidratación y como puede observarse en la Figura 24, las curvas son similares a las de las muestras sin hidratar. En este caso se continúan detectando las tres poblaciones de partículas con los picos para similares diámetros, pero se observan cambios en su forma. El hinchamiento causó un aumento en la altura y una disminución de los anchos en todos los picos. En este sentido, la

harina control presentó un pico a 100  $\mu\text{m}$  el cual se evidenció levemente en la muestra sin hidratar.

En las muestras hidratadas, la media,  $DV_{50}$  y  $DV_{90}$  disminuyeron significativamente en las muestras con poco o nulo tratamiento (puntos 0 y 1) y en el resto de las muestras estos parámetros aumentaron hasta un 20% (Tabla 19). Esto puede deberse al hinchamiento simultáneo de partículas de fibras y de los gránulos de almidón dañado, que a su vez cambian a con los tratamientos.

Estos comportamientos van en concordancia con lo encontrado por otros autores para almidón de trigo con alto grado de dañado (Barrera, Bustos, et al. 2013), quienes registraron desplazamiento de las curvas hacia diámetros mayores en comparación con las no hidratadas.

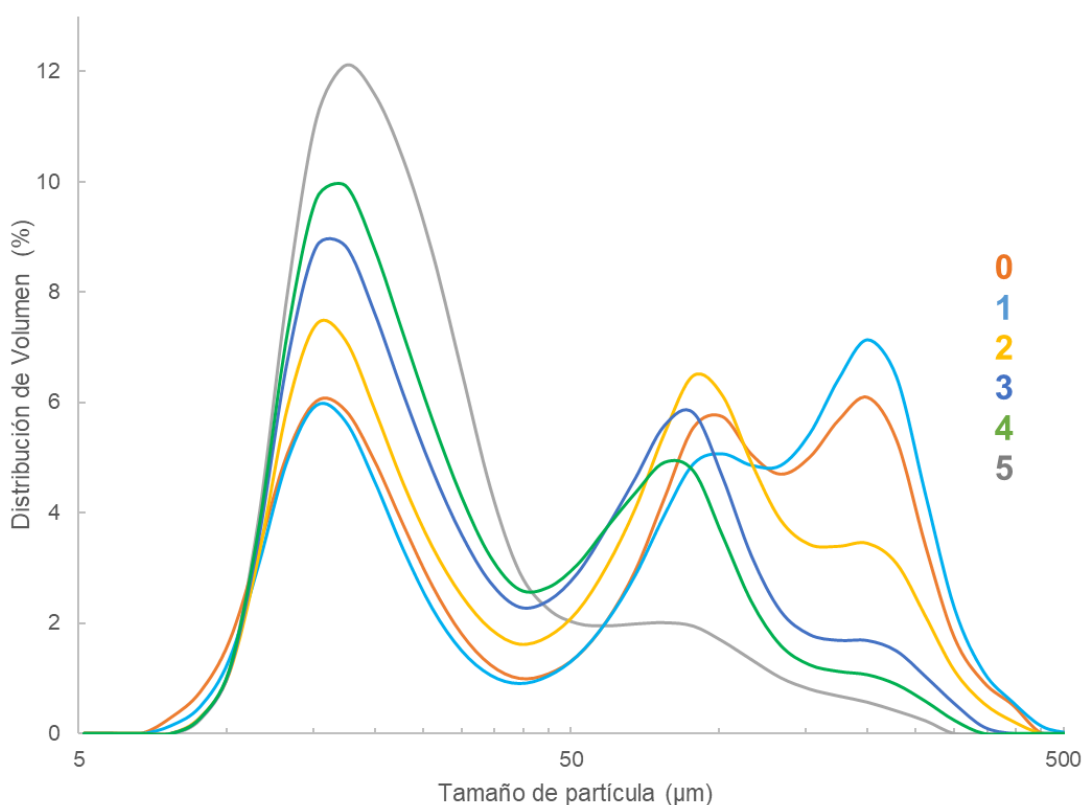


Figura 24. Distribución de tamaño de partícula de harina tratada luego de 3 horas de hidratación. 0: sin tratamiento, 1: 0,26 kJ/g, 2: 0,99 kJ/g, 3: 1,96 kJ/g, 4: 2,93 kJ/g, 5: 5,84 kJ/g.

### Modelado de la molienda

Para el modelado de la molienda se ajustaron media,  $DV_{10}$ ,  $DV_{50}$  y  $DV_{90}$  a la Ecuación 14, donde la media fue seleccionada como un índice de tamaño conveniente para el modelado, ya que se obtuvo el coeficiente de regresión más alto ( $R^2 = 0,98$ ) con respecto a los otros parámetros evaluados. Se observa en la Figura 25 la regresión no lineal obtenida para esta ecuación.

El valor  $n$  del ajuste de la Ecuación 14 está relacionado con la eficiencia con que se generan nuevas superficies con respecto a la energía aplicada durante el proceso de reducción de tamaño. El  $n$  obtenido fue de 2,44, lo que indica que sólo una fracción de la energía aplicada se utilizó para generar nuevas superficies (Snow et al. 1999), por lo que se estima que otra parte se disipó probablemente como energía térmica, colisiones elásticas con partículas de fibra o en los cambios en la cristalinidad (Roa et al. 2014a).

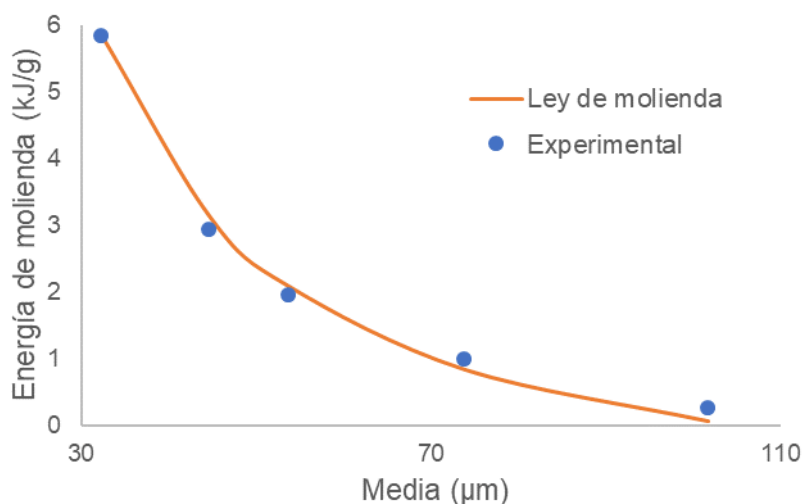


Figura 25. Relación entre la energía de molienda y la media.

Por otro lado, la Figura 26 muestra la relación entre la media normalizada ( $D_t/D_0$ ) y el tiempo de molienda, donde puede observarse como ésta disminuye rápidamente en la fase inicial de la molienda y luego tiende a estabilizarse, como se observó en otros tratamientos con molinos de bolas planetarios (Mio, Kano y Saito 2004). Los datos experimentales fueron ajustados por la Ecuación 15 ( $R^2 = 0,98$ ), lo cual permitió relacionar esta molienda con una cinética de primer orden con un  $k$  de  $0,014 \text{ min}^{-1}$  y  $D_i$  de  $27,1 \text{ µm}$ .

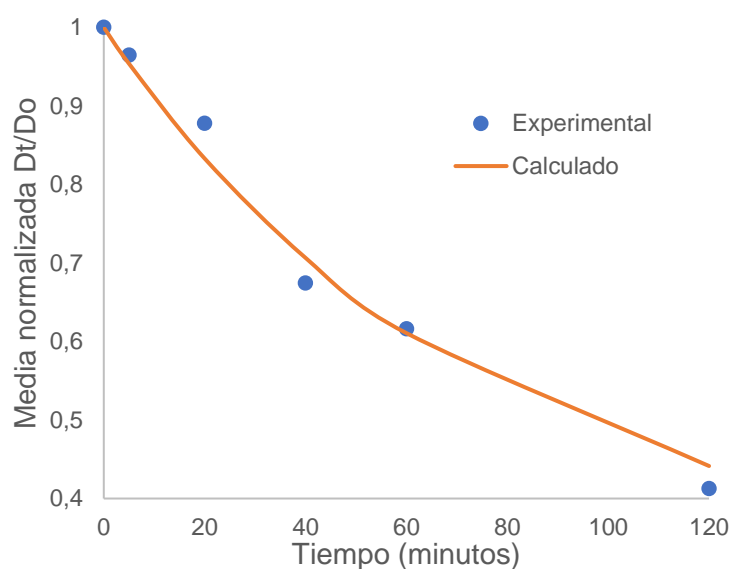


Figura 26. Relación entre la media normalizada y el tiempo de molienda.

Finalmente, se ajustaron los valores de la Ecuación 11 mediante la obtención de los parámetros de las Ecuación 12 y Ecuación 13. Los valores predichos para los datos de distribución de tamaño fueron cercanos a los obtenidos experimentalmente para los tratamientos 1 a 4 explicando al menos el 80% de los datos (Figura 27). Por ello, las funciones de fractura y de distribución son válidas para el rango especificado. Por el contrario, el ajuste del tratamiento 5 arrojó parámetros muy diferentes y con bajo nivel de precisión. En este sentido, la Tabla 20 muestra el promedio de los parámetros de las funciones de fractura y de distribución obtenidos a partir de regresión no lineal de los datos experimentales.

Tabla 20. Parámetros de fractura (Ecuación 12 y Ecuación 13).

Función	Parámetro	Valor	Desvío
Velocidad específica de rotura	A	0,011	0,002
	$\alpha$	0,173	0,063
	$\alpha'$	2,5	0,2
	$\mu$	593	8
Distribución acumulada de fractura	$\Phi$	0,16	0,05
	$\gamma$	0,26	0,05
	$\beta$	5,3	0,5

En la Figura 27 se puede observar la distribución de tamaño de partícula (volumen acumulado) realizadas con los datos obtenidos de manera experimental (puntos) y los calculados a partir de los parámetros de la Tabla 20 (línea continua). Se destaca que, a pesar de tratarse de un material no mono disperso, a valores bajos de tamaño de partícula, los datos son predichos con precisión.

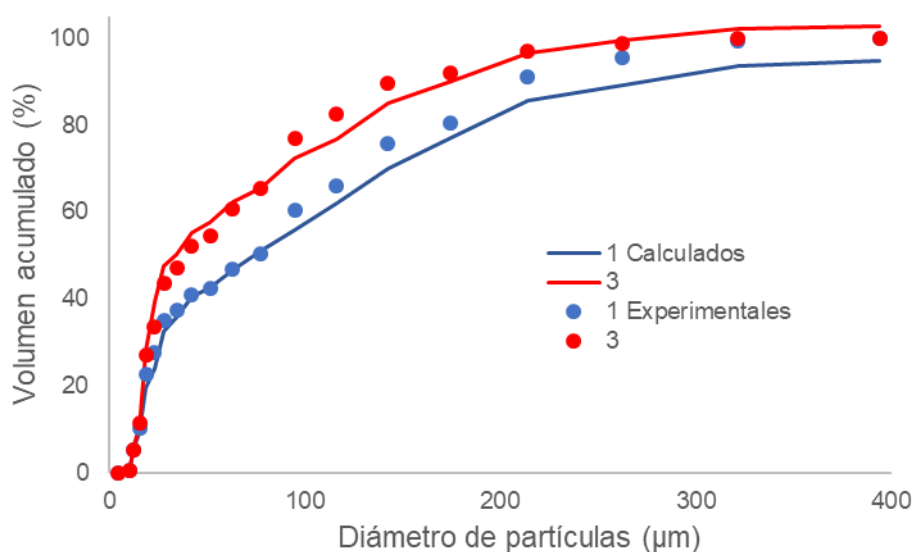


Figura 27. Datos experimentales y calculados de la distribución volumétrica la (Ecuación 11) (muestras tratadas 1: 0,26 kJ/g y 3: 1,96 kJ/g).

### Caracterización morfológica

En las imágenes adquiridas mediante SEM (Figura 28) se pudo observar la rotura progresiva de las partículas de harina y el aumento de los daños producidos en la superficie del gránulo. En la Figura 28-0A se observan partículas grandes (cercanas a 100  $\mu\text{m}$ ) que son totalmente desintegradas durante los tratamientos y por lo tanto ya no se observan (Figura 28-5A).

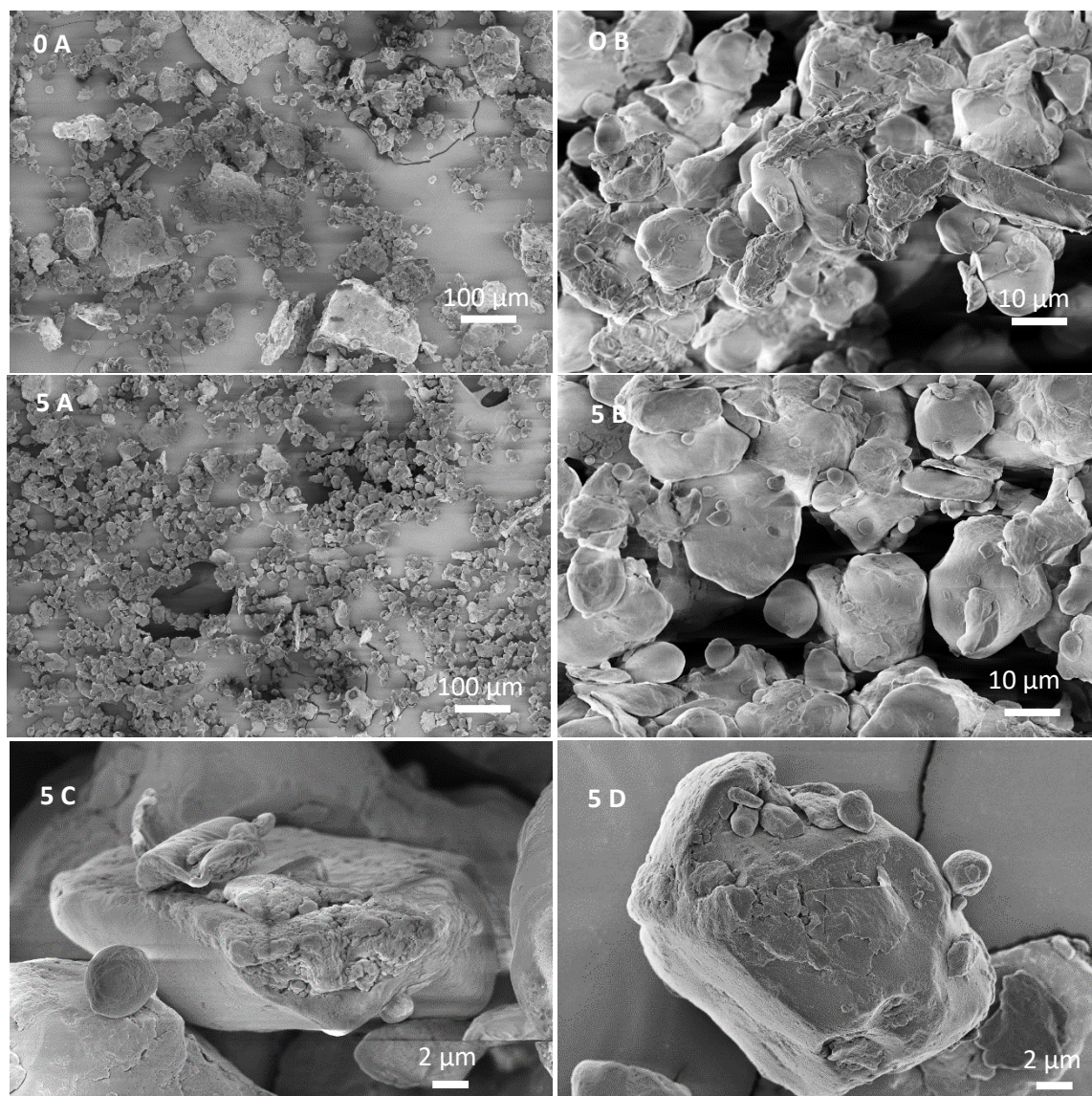


Figura 28. Imágenes de SEM de harina sin tratar (0) y luego de un tratamiento intenso (5: 5,84 kJ/g.)

A mayor magnificación se puede observar (Figura 28-0B) trozos de endospermo donde se distinguen los gránulos de almidón y cuerpos proteicos, además de las partículas de fibra tal como fue descrito por otros autores (Hager et al. 2012; Belton y Taylor 2002). En cambio, luego del tratamiento más extenso (Figura 28-5B) los gránulos ya no se encuentran unidos entre sí, no se observan grandes partículas de fibra y los cuerpos proteicos se desintegraron. A su vez, los gránulos de almidón presentan un evidente daño con la molienda de molino

planetario (Figura 28-5C y D). La superficie de los gránulos de almidón cambió de lisa a rugosa y la mayoría de ellos distorsionados por el proceso de molienda planetaria. Resultados similares fueron descritos por Barrera et al. (2013) para almidón de trigo sometido a un tratamiento intensivo mediante un molino de discos.

### Propiedades físico químicas

El proceso de molienda planetaria no solo produce la fractura de las partículas de harina como se describió en la sección anterior, sino que también produce cambios en el gránulo de almidón y por lo tanto en las propiedades estructurales, de absorción, térmicas y reológicas.

El tratamiento produjo el deterioro de los gránulos de almidón que se reflejó en un aumento del contenido de almidón dañado de la harina, alcanzando valores de 17,9% (Tabla 21). Esta podría ser una de las transformaciones más importantes producidas por la molienda de bolas, debido a que el almidón dañado generalmente influye en la absorción de agua y por lo tanto en su comportamiento térmico y reológico (Barrera, Bustos, et al. 2013).

Se investigó entonces el efecto de la energía aplicada en la molienda, sobre el contenido de almidón dañado, para lo cual se graficaron ambos parámetros (Figura 29) y se ajustó la curva (Ecuación 16) con un adecuado coeficiente de ajuste ( $R^2=0,987$ ).

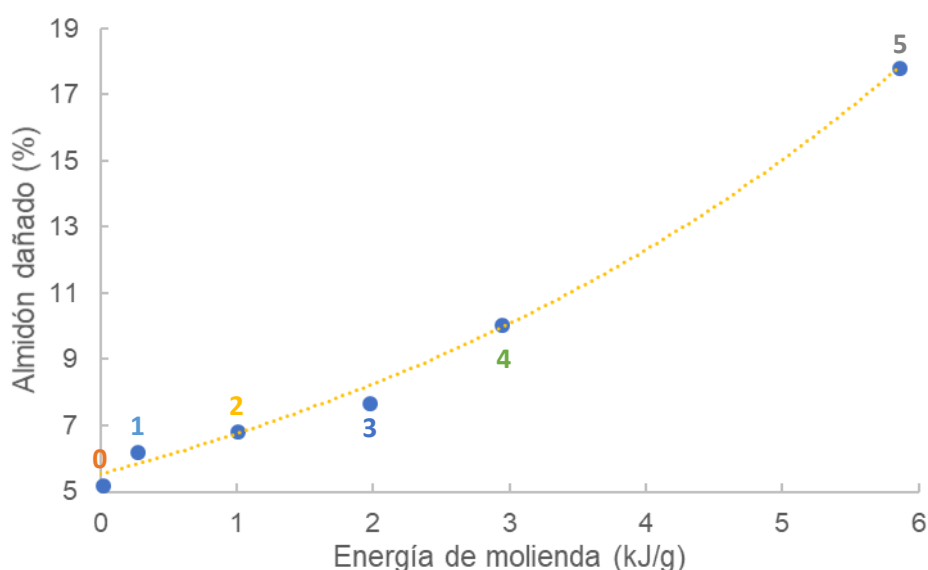


Figura 29. Efecto de la energía de molienda ( $E$ ) sobre el contenido de almidón dañado ( $AD$ ).

Este ajuste indicó que se necesita cada vez menos energía para generar el mismo cambio en la cantidad de almidón dañado. Por ejemplo, entre los tratamientos 1 y 2 se necesitó 0,73

kJ/g para producir una diferencia de 0,7% de AD, en cambio entre los puntos 4 y 5 la aplicación de 2,91 kJ/g produjo un aumento de 7,8% en el AD.

$$AD(\%) = 5,4 e^{0,2 E}$$

#### Ecuación 16

Este aumento progresivo en el contenido de AD con la energía aplicada, también produjo efectos sobre la capacidad de retención de agua. A mayor tiempo de tratamiento mayor fue la CRA (Tabla 21), donde la muestra que sufrió el tratamiento más intenso aumentó 15% su CRA respecto al control. A su vez, no se encontraron diferencias significativas entre el control y la muestra con el tratamiento más leve. Loubes (2014) informaron incrementos mayores en la CRA en harina de arroz tratada por molienda planetaria, probablemente debido a las diferencias en las condiciones del proceso y a la naturaleza de la muestra.

Estos resultados se debieron probablemente a la cantidad de daño producido en el almidón, generando gránulos con mayor afinidad por el agua. Los gránulos de almidón dañado absorben agua rápidamente, y lixivian no sólo amilosa sino también amilopectina cuando el daño es elevado. Esto le otorga la capacidad de hidratarse espontáneamente en agua fría, tal como los almidones pregelatinizados (Barrera, Bustos, et al. 2013).

Tabla 21. Contenido de almidón dañado (AD), entalpía de gelatinización ( $\Delta H$ ), propiedades del pico de gelatinización y grado de cristalinidad (GC).

Tratamiento	AD (%)	CRA	$\Delta H$ (J/g)	Altura de pico	Ancho de pico	GC (%)
0 (Control)	5,2 <sup>a</sup>	2,30 <sup>a</sup>	5,54 <sup>d</sup>	1,07 <sup>d</sup>	7,59 <sup>b</sup>	28,8 <sup>d</sup>
1 (0,26 kJ/g)	6,2 <sup>b</sup>	2,29 <sup>a</sup>	4,54 <sup>c</sup>	0,95 <sup>c</sup>	7,24 <sup>b</sup>	21,7 <sup>c</sup>
2 (0,99 kJ/g)	6,9 <sup>b</sup>	2,34 <sup>b</sup>	2,7 <sup>a</sup>	0,67 <sup>b</sup>	6,48 <sup>a</sup>	21,7 <sup>c</sup>
3 (1,96 kJ/g)	7,7 <sup>b</sup>	2,38 <sup>c</sup>	2,97 <sup>b</sup>	0,65 <sup>b</sup>	7,22 <sup>b</sup>	20,5 <sup>b</sup>
4 (2,93 kJ/g)	10,1 <sup>c</sup>	2,42 <sup>d</sup>	2,91 <sup>b</sup>	0,61 <sup>b</sup>	8,2 <sup>b</sup>	20,0 <sup>b</sup>
5 (5,84 kJ/g)	17,9 <sup>d</sup>	2,64 <sup>e</sup>	2,98 <sup>b</sup>	0,53 <sup>a</sup>	9,02 <sup>c</sup>	17,0 <sup>a</sup>

Medias con letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre las muestras ( $p < 0,05$ ).

La entalpía de gelatinización ( $\Delta H$ ) disminuyó con el aumento de la energía de molienda, lo cual coincidió con los resultados publicados por otros autores para muestras de trigo, amaranto y arroz (Barrera, León y Ribotta 2012; Roa, Baeza y Tolaba 2015; Loubes y Tolaba 2014). Los cambios en los valores de  $\Delta H$  se relacionaron con la reducción de la altura del pico y un leve ensanchamiento (Figura 30), que puede explicarse por la destrucción parcial de la estructura del almidón. Debido a esto el almidón dañado puede hidratarse rápidamente sin la necesidad de ser calentado, por lo que se produce una gelatinización espontánea de



estos gránulos (Barrera, Bustos, et al. 2013). Entonces los almidones que no han sido dañados y algunos fragmentos de los que si lo han sido son los que contribuyen con el valor de  $\Delta H$  (Barrera, León y Ribotta 2012).

Sin embargo, las temperaturas de gelatinización no se vieron afectadas significativamente por la molienda planetaria ( $T_o= 67,2\pm 1,1^\circ\text{C}$ ,  $T_p= 73,4\pm 0,4^\circ\text{C}$  y  $T_c= 80,4\pm 0,4^\circ\text{C}$ ), lo cual está de acuerdo a lo encontrado por otros autores para almidón de trigo con niveles de AD de hasta 23,8% (Barrera, León y Ribotta 2012). A su vez, Roa et al. (2015) solo encontraron diferencias significativas en la temperatura de comienzo de la gelatinización, para las muestras más intensamente tratadas mediante molienda planetaria de amaranto (6,52 kJ/g de energía aplicada).

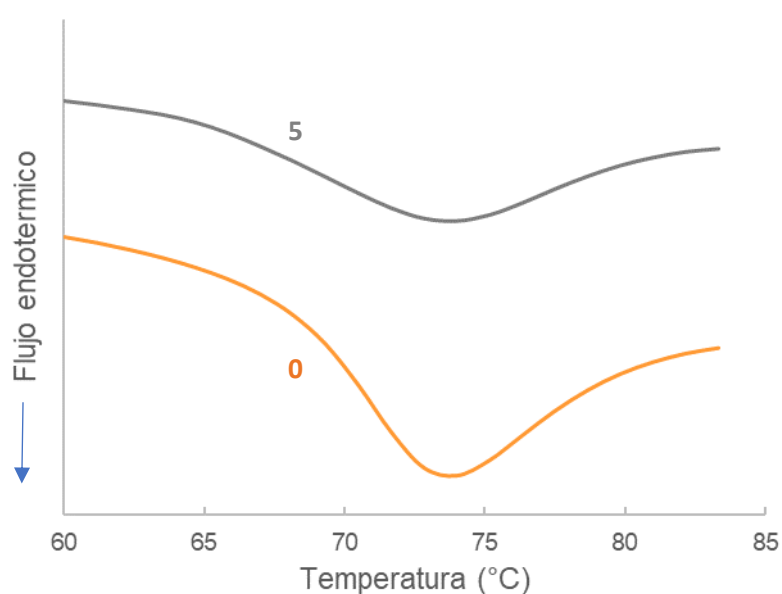


Figura 30. Termogramas de harinas tratadas con molino planetario de bolas. 0: sin tratamiento y 5: 5,84 kJ/g.

En este sentido, la metodología WAXS permitió determinar la pérdida de cristalinidad durante el proceso de molienda planetaria, disminuyendo el GC de 28,8% a 17,0% conforme el tratamiento fue más intenso (Tabla 21). Además, las harinas mostraron una estructura cristalina tipo A, característica de los cereales, con fuertes picos de refracción a  $15^\circ$  y  $23^\circ$  y un doble a  $17^\circ$  y  $18^\circ$  sin desplazamiento de los mismos con el tratamiento (Figura 31).

Esta pérdida en la cristalinidad y la conservación del patrón de difracción también fue reportado por otros autores para harinas y almidones con alto contenido de almidón dañado, no solo determinado por difracción de rayos x sino también mediante RMN (resonancia magnética nuclear) (Liu et al. 2011).

El ancho de pico de gelatinización presentó una correlación positiva con el contenido de almidón dañado ( $r=0,85$ ,  $p<0,05$ ) y a su vez el alto de pico lo hizo con el grado de cristalinidad

( $r=0,88$ ,  $p<0,05$ ). Estos resultados indican que la acción del molino produce la desintegración parcial de los cristales, formados principalmente de amilopectina, y provocan la reducción de la entalpía de gelatinización. Se puede asumir que los cristales se disgregan ligeramente en cristales más pequeños ya que no hay cambios en las temperaturas de gelatinización y los cambios en el ancho de los picos son leves.

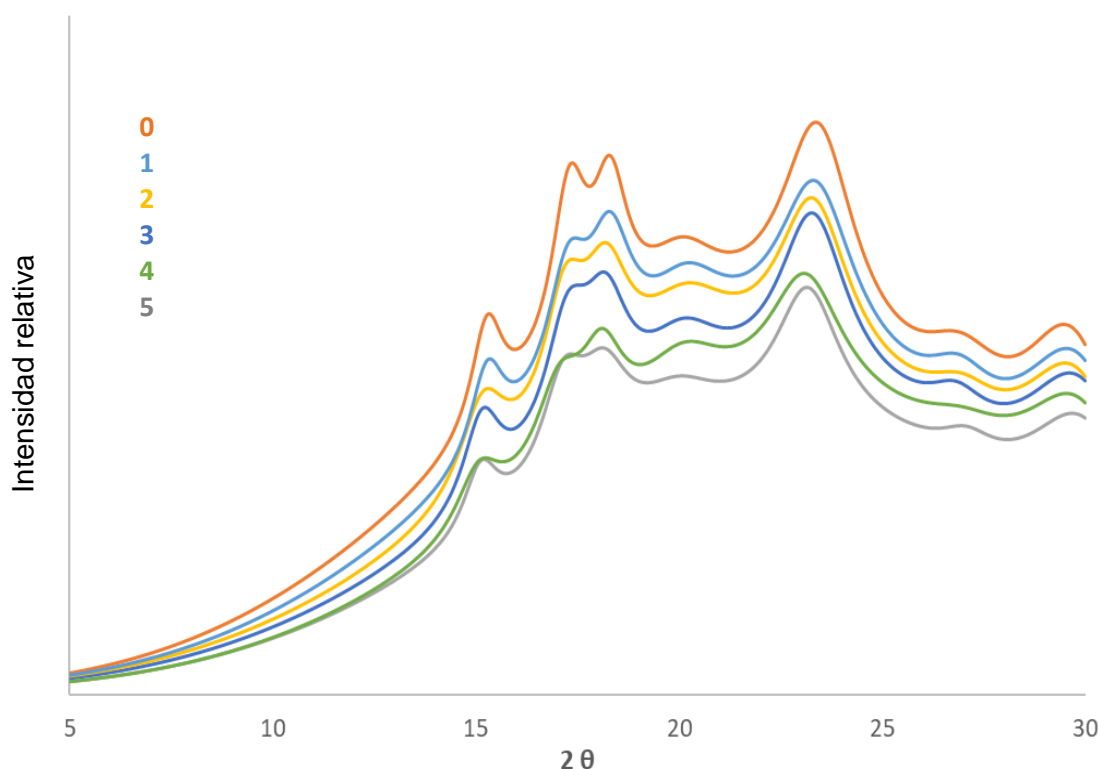


Figura 31. Patrón de difracción de rayos-x de harina tratada con molino planetario. 0: sin tratamiento, 1: 0,26 kJ/g, 2: 0,99 kJ/g, 3: 1,96 kJ/g, 4: 2,93 kJ/g, 5: 5,84 kJ/g.

En lo que respecta a los parámetros de RVA, la viscosidad final y en consecuencia, el *setback* mostraron diferencias significativas entre las muestras (Tabla 22). La viscosidad media y la viscosidad pico presentaron diferencias leves y el *breakdown* se mantuvo constante para todas las muestras. A su vez, tampoco se encontraron diferencias para la temperatura y tiempo de *pasting* y exhibieron valores promedio de 89,4°C y 5,8 minutos, respectivamente. Esto indica que en el comienzo de la curva de *pasting* el comportamiento fue similar en todas las muestras, como puede verse en la Figura 32.

En la curva de *pasting* se pueden observar además del pico habitual durante la etapa de mantenimiento a los 95°C otro pico durante el enfriamiento, que según lo publicado por Zhang y Hamaker (2003, 2005) se debe a la presencia de ácidos grasos libres y varía con el contenido de estos y el tamaño de sus cadenas alifáticas. Estos autores describen que las muestras almacenadas un cierto tiempo (2 meses) poseen este comportamiento debido a la degradación de los lípidos presentes en la harina y a los complejos almidón-lípido y almidón-

proteína-lípido. En nuestro caso, todas las muestras exhibieron un comportamiento similar, debido probablemente a que fueron almacenadas durante el mismo período de tiempo.

Tabla 22. Parámetros de RVA de las harinas tratadas mediante molienda planetaria.

Tratamiento	VP (cP)	VM (cP)	BD (cP)	VF (cP)	SB (cP)
0 (Control)	2145 <sup>a</sup>	1608 <sup>a</sup>	537 <sup>a</sup>	3947 <sup>c</sup>	2339 <sup>c</sup>
1 (0,26 kJ/g)	2114 <sup>a</sup>	1572 <sup>a</sup>	542 <sup>a</sup>	4057 <sup>c</sup>	2485 <sup>c</sup>
2 (0,99 kJ/g)	2241 <sup>b</sup>	1685 <sup>b</sup>	556 <sup>a</sup>	3813 <sup>b</sup>	2128 <sup>b</sup>
3 (1,96 kJ/g)	2234 <sup>b</sup>	1663 <sup>b</sup>	571 <sup>a</sup>	3592 <sup>a</sup>	1929 <sup>a</sup>
4 (2,93 kJ/g)	2253 <sup>b</sup>	1670 <sup>b</sup>	565 <sup>a</sup>	3584 <sup>a</sup>	1914 <sup>a</sup>
5 (5,84 kJ/g)	2212 <sup>b</sup>	1639 <sup>b</sup>	573 <sup>a</sup>	3535 <sup>a</sup>	1896 <sup>a</sup>

Medias con letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre las muestras ( $p < 0,05$ ). VP: viscosidad pico; VM: viscosidad media; BD: breakdown; VF: viscosidad final; SB: setback.

La muestra control de harina de sorgo presentó un SB de 2339 cP que disminuyó progresivamente hasta los 1896 cP para la muestra de máxima energía aplicada (5,84 kJ/g). La viscosidad final depende de varios factores, tales como el grado de amilosa lixiviada y el volumen y rigidez de los gránulos restantes. Un almidón más dañado implica una mayor desintegración de los gránulos, por lo tanto, menos volumen ocupado, más amilopectina en la fase continua y gránulos de almidón más débiles. En este sentido, el estudio publicado por Fu et al. (2018) sobre el comportamiento térmico y estructural de almidón de papa tratado por molienda de bolas sugiere que una pequeña cantidad de cristales remanentes restringen la retrogradación.

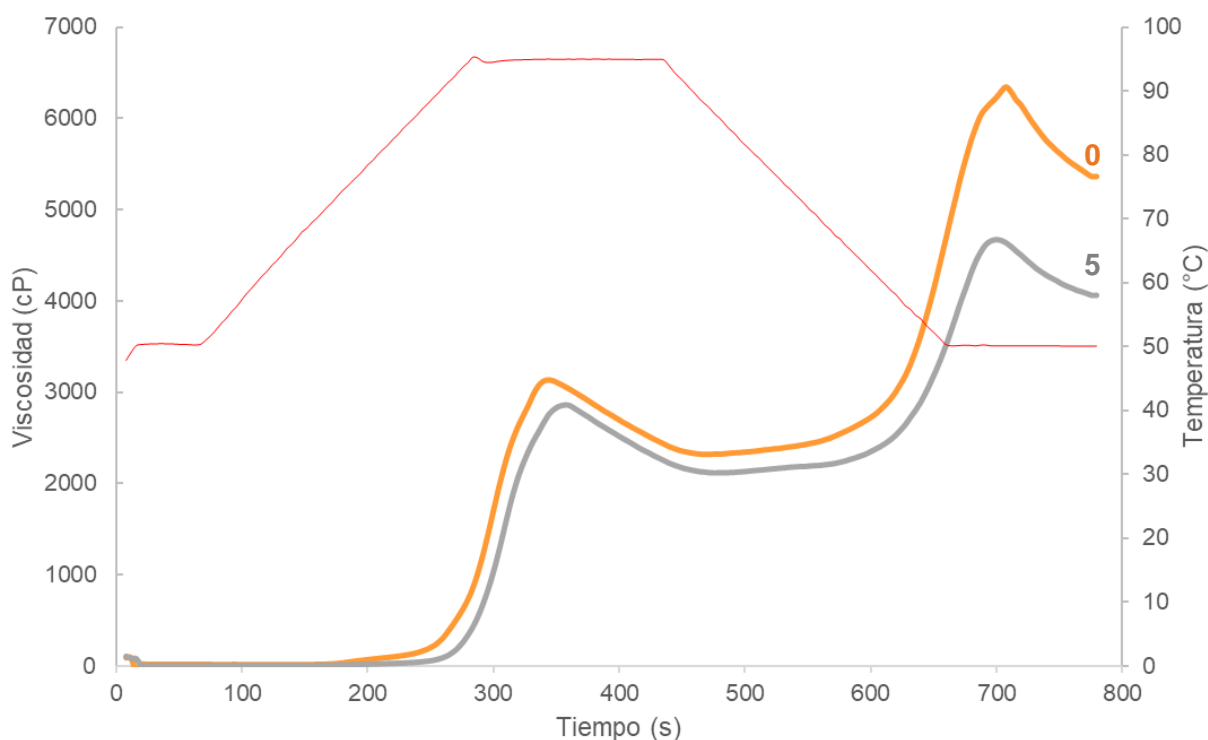


Figura 32. Curvas de pasting de las harinas tratadas con molino planetario (0: sin tratamiento 5: 5,84 kJ/g). (La línea roja corresponde al perfil de temperatura).

## Conclusiones

El proceso de molienda planetaria afectó la distribución de tamaño de partículas de la harina de sorgo, alcanzando una gran reducción en su tamaño a altos niveles de energía aplicada. A su vez, la molienda planetaria de bolas afectó significativamente las propiedades térmicas y morfológicas de la harina de sorgo debido a la destrucción parcial de la estructura del gránulo de almidón. En este sentido, la cantidad de almidón dañado aumentó significativamente con la aplicación de energía, lo que produjo un incremento en la absorción de agua, una disminución en el grado de cristalinidad del gránulo y por ende un descenso en su entalpía de gelatinización. Estos cambios provocaron diferencias en los perfiles de *pasting* obteniéndose menores viscosidades finales a medida que el proceso fue más intenso. A su vez, los resultados de los distintos modelos empleados indicaron que, durante la molienda, sólo una fracción de la energía aplicada se utilizó para generar nuevas superficies y que esta siguió una cinética de primer orden. Esto demuestra que la molienda planetaria es un método adecuado para la producción de harinas modificadas.

# Capítulo IV



## Modificación de almidón mediante métodos químicos

---

El objetivo de este capítulo fue evaluar el efecto de las modificaciones químicas sobre las propiedades químicas, morfológicas, reológicas y térmicas de almidones aislados de dos híbridos de sorgo diferentes y almidón de mandioca con fines comparativos. Los diferentes tratamientos se realizaron con ácido acético, anhídrido acético y cloruro de octanoílo. Se obtuvieron almidones con bajo grado de sustitución y como se observó mediante FTIR, las reacciones y la separación de productos se llevaron a cabo exitosamente. Las modificaciones produjeron la reducción del contenido de amilosa y un aumento del almidón dañado. Tanto la acetilación como el tratamiento con ácido no produjeron cambios significativos en el tamaño y la forma de los gránulos, pero aumentaron los poros superficiales. La modificación con cloruro de octanoílo (O) provocó la destrucción parcial de la estructura granular, por lo que la distribución granulométrica sufrió un cambio severo. Todas las modificaciones disminuyeron el grado de cristalización, pero el efecto fue más pronunciado se obtuvo en las tratadas con O. En general, las modificaciones aumentaron la absorción de agua de los almidones nativos, pero no se produjo un efecto considerable sobre la absorción de aceite. Los almidones nativos y modificados de mandioca presentaron valores más altos de claridad de la pasta que los almidones de sorgo. Los parámetros de gelatinización fueron alterados significativamente a lo largo de las modificaciones, puntualmente los esterificados con octanoílo presentaron una reducción en la entalpía de gelatinización ( $\Delta H$ ). Las modificaciones produjeron efectos significativos en el perfil de *pasting*. Las muestras de sorgo blanco presentaron los valores de viscosidad más bajos y la mandioca los más altos. Todas las muestras de sorgo presentaron mayor sinéresis que las de mandioca y la acetilación mejoró ligeramente la retención de agua. Los geles nativos de mandioca y sorgo blanco presentaron mayor firmeza, masticabilidad y dureza que los del sorgo marrón y los almidones modificados con octanoílo presentaron los valores más bajos de los parámetros de textura. Los ensayos reológicos mostraron  $G' > G''$  y ligera dependencia lineal a lo largo de la frecuencia estudiada. Los datos de flujo fueron ajustados adecuadamente por el modelo de ley de potencia ( $R^2 > 0,96$ ) con un índice de flujo  $< 1$ , pero con un comportamiento diferente para cada muestra. Las modificaciones produjeron grandes cambios en las interacciones con el agua, lo que resultó en una gama más amplia de propiedades funcionales.

## Introducción

En Capítulos anteriores se describieron algunas características y usos de la harina de sorgo, destacando su versatilidad y su potencial para la producción de alimentos. A partir del presente Capítulo la Tesis se desarrolla en torno a uno de los componentes principales de este cereal: el almidón.

Como se mencionó anteriormente el almidón se puede extraer de cereales, tubérculos o raíces, donde se destacan por su nivel de producción el maíz, la papa y la mandioca. Esta última posee algunas características especiales y por ello se utilizó como otra de las fuentes de almidón a estudiar, con fines comparativos, en el presente Capítulo.

### Mandioca

La mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) es un arbusto perenne (Figura 33) que constituye uno de los cultivos alimenticios más importantes de los trópicos y logra buen desarrollo en suelos pobres y ácidos, además de ser tolerante a la sequía. Sus raíces frescas contienen una gran cantidad de almidón (alrededor del 30%) con cerca del 30% de amilosa (Charoenkul et al. 2011; Kaur y Ahluwalia 2017).

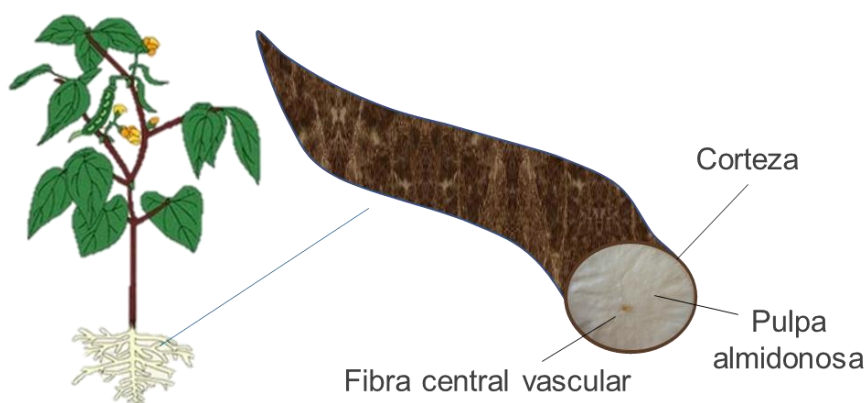


Figura 33. Esquema de la planta y raíz de mandioca.

El corto tiempo de almacenamiento sin deterioro de la mandioca hace imprescindible su rápido consumo o procesamiento, que usualmente consiste en su transformación en harina o almidón (Mbougeng et al. 2012). El almidón de mandioca puede aislarse fácilmente, pero debe ser sometido a algún tratamiento a fin de eliminar glucósidos cianogénicos.

En Argentina la mandioca se cultiva en la región noreste, especialmente en la provincia de Misiones (70% de la producción) con aproximadamente 80.000 hectáreas en total y alcanzando en 2010 una producción de 180.000 toneladas (Feltan, Villasanti y Padawer 2016; De Bernardi 2011).

La producción se divide entre autoconsumo (50%), comercialización en fresco (25%) y procesamiento industrial (25%). Las empresas que producen almidón de mandioca, se encuentran todas en la provincia de Misiones. Históricamente, las plantas procesadoras de mandioca no cubren su capacidad productiva, debido a la baja rentabilidad de la producción de este cultivo, que posee un manejo deficiente y un mercado muy inestable (Feltan, Villasanti y Padawer 2016). Esta situación no sólo sucede en Argentina, sino también en los países que más la producen a nivel mundial (Nigeria, Tailandia, Indonesia y Brasil).

Teniendo en cuenta este panorama, su economía rural podría verse fortalecida mediante la conversión de esa materia prima de relativo bajo costo en almidones de elevado valor.

El almidón de mandioca posee actualmente muchas aplicaciones alimentarias, pero sus propiedades funcionales para ser utilizado como aditivo son limitadas, por lo que varios autores investigaron sus modificaciones (Mbougoung et al. 2012; Cova et al. 2010).

Tanto la mandioca como el sorgo se cultivan en regiones económicamente deprimidas alrededor del mundo y se convierten en fundamentales para sus habitantes.

### **Aislamiento de almidón**

La purificación de almidón tiene como objetivo separarlo de todos los demás compuestos presentes en la materia prima. En el caso de los cereales, se deben separar el almidón de las proteínas, lípidos y fibras contenidas en el germen, el salvado y el mismo endospermo.

En la separación de almidón de sorgo a escala laboratorio se han introducido muchas mejoras y se han propuesto numerosas metodologías para lograrlo de manera efectiva (Belhadi et al. 2013; Pérez Sira y Lares Amaiz 2004; Park et al. 2006). En todos los casos el denominador común son el remojado y la molienda húmeda de los granos, como pasos iniciales dentro del proceso. A estos le siguen diversas estrategias para la separación físico química de los demás componentes.

Por otro lado, Higiuro, Flores y Seib (2003) desarrollaron un proceso de separación de almidón a partir de harinas decortadas de sorgo y no de granos. Estos obtuvieron rendimientos altos (mayores al 90%) y una luminosidad superior a 90. Sin embargo, no informaron los parámetros cromáticos de los almidones obtenidos y el procedimiento de obtención fue realizado a escala laboratorio.

El aislado de almidón de sorgo a escala piloto se desarrollará más extensamente en el próximo Capítulo.

## Modificaciones químicas del almidón

Las modificaciones químicas del almidón son un enfoque común para la solución de inconvenientes tecnológicos que presentan los almidones nativos. Estas implican el uso de reactivos para cambiar su estructura, que posee un gran número de grupos hidroxilos susceptibles a ser modificados químicamente. Tales modificaciones involucran la introducción de grupos funcionales dentro de la estructura del almidón, tales como carbonilo, hidroxipropilo o acetilos (Chen et al. 2015). De esta manera, los almidones modificados químicamente adquieren una diversidad de propiedades de gran importancia en muchas aplicaciones.

Las modificaciones químicas se llevan a cabo normalmente sobre los gránulos de almidón en su estado nativo, ya que se encuentran en una forma conveniente para ser recogidos y manipulados después de la reacción; así pues, sus estructuras influyen enormemente en las modificaciones que sufran (Singh, Kaur y McCarthy 2007).

Los reactivos penetran de manera diferente la superficie del gránulo, dependiendo de factores como la cantidad y tamaño de los poros superficiales, grado y tipo de cristalinidad, contenido de amilosa y presencia de componentes menores. En general, las regiones amorfas de los gránulos serán más fácilmente sustituidas que las cristalinas, por ello la amilosa estará más sustituida que la amilopectina (Benavent-Gil y Rosell 2017b; Singh, Kaur y McCarthy 2007).

En la Figura 34 se esquematizan las modificaciones químicas más usuales (Shrestha, Ashok K. y Halley 2014; Singh, Kaur y McCarthy 2007), entre las cuales se mencionan:

- Entrecruzamiento, donde el almidón reacciona con otro compuesto con dos o más grupos funcionales, creando enlaces inter o intracatenarios. Este refuerzo en la estructura suele otorgarle mayor estabilidad de las pastas y geles frente al esfuerzo de corte o medios ácidos.
- Oxidación donde los grupos hidroxilo son reemplazados por grupos carboxilo y carbonilo y ante tratamientos drásticos se depolimerizan. Esto genera pastas de baja viscosidad, alta claridad y buena estabilidad a bajas temperaturas.
- Esterificación, que consiste en la reacción del almidón con un ácido (inorgánico o carboxílico) para formar un éster. Es la más utilizada ya que, dependiendo del grupo funcional que se le una, se pueden obtener almidones con características muy distintas.
- Hidrólisis, donde se ponen en contacto los gránulos de almidón con ácidos y se produce su hidrólisis, generando polímeros de bajo peso molecular, y pastas con viscosidad reducida y mayor retrogradación.



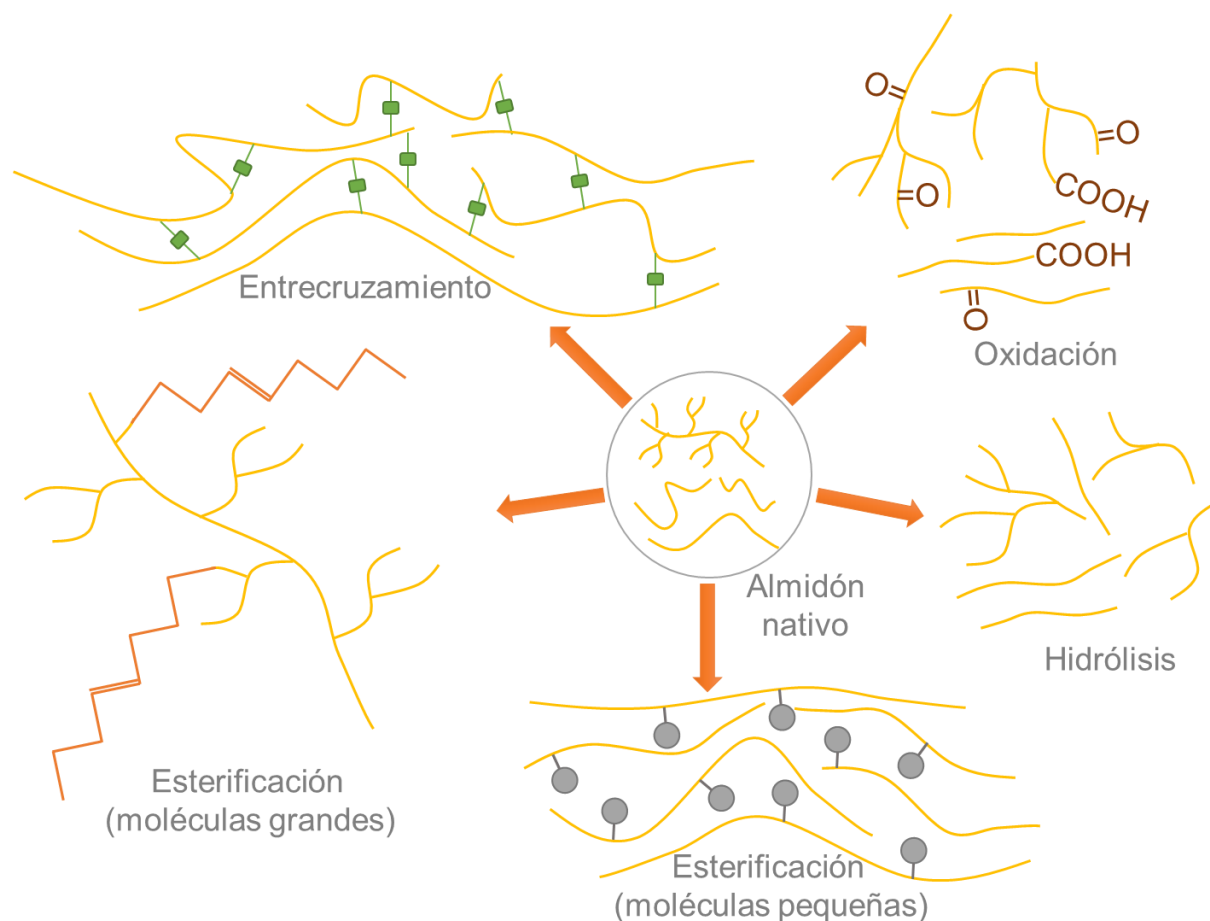


Figura 34. Esquema de modificaciones químicas de almidón.

Es fundamental determinar la cantidad de sustituyentes en la estructura, ya que afecta las propiedades funcionales del almidón, por ello se define el grado de sustitución (GS) como el número medio de grupos hidroxilo en las unidades D-glucosilo que han sido sustituidos. El GS toma valores de 0 a 3, donde 3 indica que todos los grupos hidroxilo posibles están sustituidos (Shrestha, Ashok K. y Halley 2014).

Las modificaciones químicas del almidón fueron investigadas durante muchos años, impulsadas por el descubrimiento de nuevas aplicaciones, las mejoras en el proceso y la novedad de los grupos sustituyentes. Para evitar los costosos métodos y el uso de solventes tóxicos, en los últimos años se adoptaron modificaciones con bajo grado de sustitución (Fang et al. 2004).

### *Esterificación*

Uno de los grupos que suelen incorporarse al almidón es el acetilo, por ello, se han investigado diferentes métodos de acetilación sobre un amplio rango de almidones en medios acuosos, siendo el almidón de maíz producido industrialmente la materia prima más común (Golachowski et al. 2015).

Singh, Sodhi y Singh (2012) aislaron el almidón de sorgo mediante un método de molienda húmeda que incluye la etapa de remojado con NaOH y luego el almidón obtenido se modificó utilizando anhídrido acético a varios niveles.

Por otro lado, Fang et al. (2004) desarrollaron un método económico y sencillo para la preparación de almidones de maíz esterificados e indicaron que la reacción con cloruro de octanoilo otorgó los resultados más satisfactorios tras el estudio de una amplia gama de condiciones de reacción.

En este sentido, Dapčević Hadnađev et al. (2015) informaron que la esterificación del almidón con largas cadenas de ácidos orgánicos mejoró las interacciones almidón-aceite, lo que permitió su uso como agente emulsionante y sustituto de grasa.

### *Hidrólisis*

El tratamiento con ácido produce hidrólisis de las cadenas, sin destruir la estructura granular y, como es de esperarse, las regiones amorfas son más susceptibles que las regiones cristalinas. Por ello, las propiedades físico-químicas del almidón cambian drásticamente, desde los parámetros de gelatinización hasta la tendencia a la retrogradación del almidón (Hoover 2000).

Normalmente este tipo de almidones se preparan utilizando ácidos minerales a 25-55°C durante distintos tiempos, en general durante días (Ma et al. 2008). Se debe tener en cuenta el tiempo prolongado de estos tratamientos, los riesgos que conlleva el manejo de ácidos inorgánicos fuertes y los residuos que se generan. Por ello, Babu et al. (2015) investigaron una alternativa natural para la modificación del almidón con bajo costo y trataron almidón de batata con ácidos orgánicos e inorgánicos en condiciones suaves, alcanzando buenos resultados.

Un almidón con esta modificación permite su uso en chicles y gelatinas, ya que aporta flexibilidad, y también puede emplearse en salchichas o aderezos, ya que imita el comportamiento de grasas y estabilizantes (Babu et al. 2015).

En vista de lo anterior, las posibilidades de producción de almidones modificados, con un enfoque respetuoso con el medio ambiente, son muchas y deben investigarse. Por lo tanto, el objetivo del presente Capítulo fue evaluar el potencial de los almidones de diferentes fuentes sostenibles, para ser modificados con el fin de mejorar sus propiedades.

No se han informado estudios que comparen los efectos producidos sobre las características morfológicas, reológicas, térmicas y químicas de los almidones de sorgo y de mandioca bajo condiciones de modificación similares.

En este Capítulo se evaluaron las propiedades químicas, morfológicas, térmicas y reológicas de los almidones modificados para generar información que permita futuras aplicaciones en la industria alimenticia. Se introduce como novedad de esta investigación el método de aislamiento del almidón de sorgo y la aplicación de iguales condiciones de modificación a dos almidones de sorgo y uno de mandioca, con el fin de comparar el efecto de los reactivos en distintas fuentes.

## **Materiales y Métodos**

### **Materiales**

Las harinas de sorgo blanco (HSB, híbrido Pannar-8706 W) y marrón (HSM, híbrido Pioneer-81G67) parcialmente decorticadas fueron suministradas por Amylum S.A. (Córdoba, Argentina) con las propiedades ya descritas en el Capítulo II. Estos híbridos fueron seleccionados por poseer propiedades funcionales significativamente distintas. El almidón de mandioca se adquirió en el mercado local (Montecarlo Coop., Argentina).

Los reactivos utilizados para los tratamientos fueron: ácido acético (Anedra S.A., Argentina), anhídrido acético (Sigma-Aldrich, EUA) y cloruro de octanoílo (Sigma-Aldrich, EUA) fueron reactivos de grado analítico y todas las soluciones se prepararon utilizando agua desionizada.

### **Aislamiento de almidón de sorgo**

El aislamiento del almidón se realizó por molienda húmeda, separando los otros componentes del grano. Para ello, se colocaron 1 kg de harina y 3 L de agua en un molino coloidal (MCE 35, Colmill, Brasil) y se trituró durante 15 min. La suspensión fue filtrada a través de un tamiz malla 80 (177  $\mu\text{m}$ ) adaptado a una centrífuga de tambor (Padrão C-I, GV Maquinas, Brasil) y la malla fue lavada con 3 L de agua, desechando el material retenido. Este procedimiento se repitió con un tamiz de 270  $\mu\text{m}$  (53  $\mu\text{m}$ ) y se permitió que la suspensión resultante se sedimentara durante 1 h, tras lo cual se descartó el sobrenadante y se resuspendió el sedimento en 3 L de agua. Esta lechada se bombeó a una mesa de sedimentación y se recogió para ser secada a 50°C durante la noche. Este procedimiento se realizó por duplicado para cada harina.

### **Composición proximal de almidones nativos**

La determinación de humedad, cenizas y proteínas se llevó a cabo según se describió en el Capítulo I. Cada ensayo se realizó por duplicado y la media se expresó como porcentaje de respecto del total de la muestra (bs).

El almidón total se determinó siguiendo el método 76-13.01 (AACC 2000) utilizando el kit de ensayo K-TSTA (Megazyme International, Irlanda) y la media de los duplicados se expresó como porcentaje de almidón respecto del total de la muestra (bs).

## Modificaciones químicas

### *Tratamiento ácido*

El tratamiento con ácido se basó en el procedimiento de Babu et al. (2015) con algunas modificaciones. El almidón se dispersó en ácido acético al 5% durante 1 hora a 45°C en un baño de agua con agitación constante y, a continuación, la solución se ajustó a pH 7,0 con 0,1 M NaOH. El almidón tratado con ácido acético (A) se recogió por filtración, y se lavó tres veces con agua desionizada y finalmente se secó a 50°C (*overnight*). Esta modificación se realizó al menos por duplicado para cada muestra.

### *Acetilación por tratamiento con anhídrido acético*

La acetilación del almidón se llevó a cabo siguiendo utilizando el método descrito por Singh, Sodhi y Singh (2012), con modificaciones. El almidón se dispersó en agua (35% p/p) y se añadieron 0,75 M NaOH hasta pH 8. A continuación, se añadió anhídrido acético (1 g/100 g de almidón) gota a gota bajo agitación mecánica constante, manteniendo el pH 8 con la solución de NaOH y, una vez añadido el anhídrido por completo, se dejó actuar durante 10 min. El pH se ajustó a 4,5 con HCl 0,5 N y el almidón se recogió por filtración con lavados posteriores con agua y etanol al 96%. Finalmente, el almidón tratado con anhídrido acético (H) se secó a 50°C (*overnight*). Esta modificación se realizó al menos por duplicado para cada muestra.

### *Esterificación con cloruro de octanoílo*

Los ésteres fueron preparados por acetilación de las cadenas de almidón gelatinizado con cloruro de octanoílo, siguiendo el proceso propuesto por Fang et al. (2004) con modificaciones. El almidón se suspendió en agua (5% p/p) y se agregó 2,5 M NaOH bajo atmósfera de nitrógeno hasta pH 10 con agitación mecánica constante. Después de 30 minutos se añadió el cloruro de octanoílo gota a gota (0,5 moles/ mol glucósido) y se llevó a cabo la reacción durante 1 h. Una vez finalizada la reacción, se neutralizó la suspensión hasta pH 7 con ácido acético. El producto se precipitó mediante la adición de etanol 96% v/v y posteriormente se recogió por filtración y se lavó dos veces con etanol. Después de la filtración, el etanol residual se eliminó por evaporación en el aire y el éster de almidón (O) se secó a 50°C (*overnight*). Esta modificación se realizó al menos por duplicado para cada muestra.

## Rendimiento de recuperación

El rendimiento de recuperación es la cantidad de producto obtenido respecto de la cantidad de almidón nativo utilizado y se expresó como porcentaje. Para ello se molió el almidón seco y se calculó el rendimiento de recuperación mediante la ecuación: (peso de almidón seco después de la reacción/peso de almidón seco antes de la reacción) x100.

### Grado de sustitución

El grado de sustitución (GS) se define como el número medio de grupos sustituyente por unidad de glucosa. El GS de almidón se determinó por titulación siguiendo el método de Singh, Sodhi y Singh (2012). El almidón modificado ( $0,50 \pm 0,02$  g bs) se pesó y se dispersó mediante agitación durante 30 minutos a  $50^{\circ}\text{C}$  en 25 mL de solución de etanol al 75%. Luego se enfrió la solución, se añadió 10 mL de KOH 0,5 M y se tituló el exceso de álcali con HCl de 0,5 M utilizando fenolftaleína como indicador. Como blanco de reacción se utilizó almidón nativo y el GS se calculó mediante la Ecuación 17.

$$GS = \frac{162 C (B - S)}{W - M C (B - S)}$$

*Ecuación 17*

donde  $C$  es la molaridad de la solución de HCl,  $B$  y  $S$  son el volumen de valoración de la solución de HCl (mL) consumida por el almidón nativo y el almidón modificado, respectivamente,  $W$  es el peso en seco (mg) del almidón modificado y  $M$  es el peso molecular de cada grupo sustituyente. Este procedimiento se llevó a cabo menos por duplicado para cada muestra.

### Propiedades químicas de los almidones modificados

La proporción de amilosa/amilopectina se analizó, al menos por duplicado para cada muestra, con un kit de ensayo comercial (K-AMYL, Megazyme International, Irlanda) basado en el método de Gibson, Solah y McCleary (1997), tal como se describió en el Capítulo I.

Los niveles de almidón dañado fueron estimados siguiendo métodos estándar (AACC 2000) como se indicó en el Capítulo III.

El almidón resistente se midió por triplicado de acuerdo con el método 32-40 (AACC 2000) con un kit de ensayo (K-RSTARCHE, Megazyme International, Irlanda) y se expresó como g de almidón resistente por cada 100 g de almidón. Las muestras fueron incubadas con  $\alpha$ -amilasa y amiloglucosidasa en un baño de agua, con agitación constante, durante 16 h a  $37^{\circ}\text{C}$ . La reacción se detuvo mediante la adición de etanol y el almidón resistente precipitado fue recuperado por centrifugación; el sobrenadante se conservó para el posterior análisis. El almidón resistente obtenido fue solubilizado en KOH 2 M con agitación en un baño de hielo. Posteriormente se neutralizó la solución con buffer fosfato y el almidón fue hidrolizado a glucosa por la acción de amiloglucosidasa. La D-glucosa proveniente de ambas fracciones fue determinada a través del reactivo GOPOD (glucosa oxidasa+peroxidasa).

## **Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)**

Los espectros FT-IR entre 650 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  se obtuvieron con un microscopio infrarrojo Nicolet iN10 con un detector refrigerado (Thermo Scientific, EUA) y una resolución de 8  $\text{cm}^{-1}$ . Las muestras secas (<2% de humedad) se colocaron sobre discos de KBr y los espectros se recogieron y analizaron con el software OMNIC™ (Thermo Scientific, USA).

## **Color del almidón**

El color del almidón en polvo fue medido con un espectrofotómetro de superficie, los resultados se expresaron en la escala CIELAB y se compararon mediante el índice de blancura (IB) como se indicó en el Capítulo I.

## **Determinación morfológica y estructural**

### *Distribución granulométrica*

La distribución del tamaño de partícula se midió en un analizador láser de tamaño de partícula (LA-960, Horiba Instruments, EUA) como fue descrito en el Capítulo III.

### *Difracción de rayos X (XRD)*

La estructura cristalina de los almidones se analizó con un difractómetro de rayos X (PW-1800, Philips, EE.UU.) a 40 KV y 30 mA y pasos de 0,02° cada 2,5 s para escanear de 2 a 30°.

El grado de cristalinidad (GC) se calculó mediante deconvolución por difractograma utilizando el software Peakfit como se indicó en el Capítulo I y se expresó como la media de ambas mediciones.

### *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

La morfología de los gránulos de almidón se analizó mediante imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido tal y como se explicó en el Capítulo II.

Para cuantificar las diferencias de microestructura entre las muestras de almidón, las imágenes fueron analizadas usando el software de código abierto ImageJ (v1.51s, National Health Institute, USA).

## **Capacidad de retención de agua y aceite**

La capacidad de retención de agua de los almidones se determinó siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo I y la capacidad para absorber aceite se realizó siguiendo las indicaciones de Yousif, Gadallah y Sorour (2012). Para ello, la muestra de almidón se suspendió en aceite de girasol a temperatura ambiente, se centrifugó y se descartó el sobrenadante. Se pesó el sedimento y se calculó la absorción como g de disolvente absorbido por g de muestra.

### Claridad de la pasta de almidón gelatinizado

La claridad de la pasta de almidón gelatinizado se determinó midiendo la transmitancia de la luz, siguiendo el método de Wongsagonsup et al. (2014), con algunas modificaciones. Se prepararon dispersiones de almidón de 0,1% p/p en tubos de centrífuga y se colocaron en un baño de agua a 90°C bajo agitación constante durante 30 min. Luego, la suspensión fue enfriada a temperatura ambiente y la transmitancia (%T) fue leída a 650 nm con espectrofotómetro UV-vis (V-730, Jasco Corp., Japón).

### Propiedades térmicas y de pasting

Las propiedades térmicas se obtuvieron y evaluaron mediante DSC y las curvas de *pasting* (RVA) siguiendo los procedimientos descritos en el Capítulo I.

### Propiedades del gel

Se prepararon geles al 3% en peso utilizando el equipo de RVA (con el perfil descrito en el Capítulo I) y se llevó a cabo el método descrito por Singh, Sodhi y Singh (2012). Las suspensiones resultantes fueron inmediatamente vertidas en tres tubos de microcentrífuga de 2 mL ( $\approx 1,5$  g) y fueron almacenadas durante 1, 7 y 14 días a 4°C. A continuación, se atemperaron los tubos a 25°C, se centrifugaron a 3000 x g durante 15 minutos y se midió la masa de agua retenida para calcular la sinéresis como porcentaje del agua liberada respecto de la contenida originalmente. El resultado expresado es el promedio de los triplicados.

Otra alícuota (aproximadamente 15,0 g) de la suspensión de RVA se vertió en un contenedor plástico (30 mm de diámetro, 50 mm de altura) y se almacenó durante 1, 7 y 14 días a 4°C. Las propiedades texturales fueron evaluadas utilizando un analizador de textura (Universal Testing Machine modelo 3342, Instron, EUA) equipado con una celda de carga de 500 N acoplada a una sonda de cilindro (diámetro: 25 mm). El ensayo de retroextrusión se realizó con una velocidad de sonda de 50 mm/min y se obtuvo la fuerza máxima, área y pendiente de la curva fuerza-distancia (Singh et al. 2003). Este procedimiento se realizó al menos por triplicado.

La resistencia a la congelación se evaluó vertiendo suspensiones preparadas al 5% mediante el RVA (siguiendo el perfil descrito en el Capítulo I) en tres tubos de microcentrífuga de 2 mL (aproximadamente 1,5 g) y se almacenaron a -18°C. Estos fueron retirados a las 24 horas, se atemperaron los tubos a 25°C, se centrifugaron a 3000 x g durante 15 minutos, se midió el agua liberada por diferencia de peso y se repitió este ciclo 5 veces. La cantidad de agua liberada en cada ciclo fue calculada y se expresó como porcentaje de la suspensión original.

## Análisis reológico

Las pastas de almidón al 5% se prepararon en el equipo de RVA (siguiendo el perfil descrito en el Capítulo I) y se almacenaron a 4°C durante 24 h. Las muestras se analizaron en un reómetro Physica MCR 301, (Anton Paar, Austria) con una geometría de cono y placa (CP50: 50 mm de diámetro, 1° de ángulo, 0,05 mm de abertura). Luego se mantuvieron en reposo durante 5 min a 25°C para la relajación de la tensión.

Se determinó la región viscoelástica lineal (LVR) y, a continuación, se utilizó una deformación del 1% para los ensayos de amplitud oscilatoria con frecuencias comprendidas entre 0,01 y 100 Hz, en los que se determinaron las propiedades reológicas dinámicas de las pastas de almidón, es decir, el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), el módulo de pérdida ( $G''$ ) y la tangente del ángulo de desfase ( $\tan \delta$ ).

Los ensayos de flujo se realizaron a diferentes velocidades de cizallamiento ( $\dot{\gamma}$ ), con una deformación de 0,1 a 200 s<sup>-1</sup> y luego se sometió la muestra a un cizallamiento constante de 200 s<sup>-1</sup> durante 60 s. El comportamiento reológico del segmento descendente se modeló utilizando la ley de potencia (Ecuación 18) (Rao 2007).

$$\tau = K \dot{\gamma}^n$$

*Ecuación 18*

donde  $n$  es el índice de comportamiento al flujo y  $K$  es el índice de consistencia.

El equipo fue controlado y los datos fueron adquiridos con el software Rheoplus (V3.10, Anton Paar, Austria) y todos los ensayos fueron realizados al menos por duplicado.

## Análisis estadístico

Todos los ensayos se realizaron al menos por duplicado y el análisis de varianza (ANOVA, prueba de comparación múltiple por el método DGC,  $\alpha=5\%$ ), los coeficientes de correlación de Pearson ( $r$ ) y el análisis de conglomerados se realizaron utilizando el software InfoStat (Di Rienzo et al. 2011) y los gráficos se realizaron utilizando el software Excel (Versión 2016, Microsoft).

## Resultados y Discusión

### Composición proximal de almidones nativos

El almidón aislado de sorgo blanco presentó 89,2±1,2% de almidón, con un contenido total de carbohidratos del 97,5%. El aislado de sorgo marrón presentó 90,3±1,0% (bs) de almidón y 7,9% fueron otros carbohidratos. El contenido de proteínas y lípidos fue inferior a 0,5 y 1,5%, respectivamente, para ambos aislados de sorgo. Considerando el contenido de almidón de los granos, la recuperación de almidón osciló entre el 65 y el 72% para ambas harinas.



Teniendo esto en cuenta los valores de pureza del almidón podrían considerarse altos en comparación con investigaciones anteriores (Belhadi et al. 2013; Boudries et al. 2009; Pérez Sira y Lares Amaiz 2004). Estos autores aplicaron largas etapas de remojo en álcali o dióxido de azufre e informaron recuperaciones de entre 27,7 y 80,4%, y pureza de 93 a 99% (bs).

El método de aislamiento desarrollado se basó únicamente en separaciones físicas y no utilizó ningún reactivo y tampoco etapas de remojo del grano.

Por otro lado, el almidón comercial de mandioca mostró un contenido total de carbohidratos de 97,5% y 92,3% de almidón.

### **Rendimientos de recuperación**

El rendimiento de recuperación del producto (R%, Tabla 23) es la relación entre los productos de reacción y los reactantes, en este caso, entre el almidón modificado y el almidón nativo.

El R% para las muestras tratadas con ácido se situó en el rango del 92-93% tanto para las muestras de sorgo como para las de mandioca, lo que indica una baja hidrólisis. Similares resultados fueron obtenidos por Babu et al. (2015) utilizando ácidos clorhídrico y cítrico.

Las otras dos modificaciones realizadas en este trabajo involucran un medio alcalino (NaOH), probablemente responsable de los bajos valores de R%, encontrados en ambas muestras de sorgo tratadas con anhídrido acético, debido a la hidrólisis parcial producida en las cadenas de almidón durante la reacción.

Por otra parte, todos los rendimientos de recuperación del producto de esterificación con cloruro de octanoílo fueron superiores a los encontrados por Fang et al. (2004), tal vez debido a la menor concentración de la solución de NaOH utilizada en esta Tesis y, en consecuencia, a la menor hidrólisis del almidón.

### **Propiedades químicas de los almidones modificados**

#### *Grado de sustitución*

El grado de sustitución (GS) indica la cantidad de hidroxilos sustituido por otros grupos por unidad de glucosa en los polímeros de almidón y los resultados se observan en la Tabla 23. Todas las muestras esterificadas presentaron bajos niveles de sustitución, de acuerdo con el objetivo del presente trabajo, alrededor de 0,016 para almidones de sorgo y entre 0,016 y 0,050 para muestras de mandioca.

Los almidones de sorgo tratados con ácido no revelaron diferencias significativas con los valores de GS de almidones nativos, lo que indica que el tratamiento con ácido acético no produjo esterificación.

Tabla 23. Efecto de las modificaciones químicas sobre las propiedades de los almidones de sorgo y mandioca.

Modificación	Fuente de almidón	R%	GS	Amilosa (%)	AR (%)	AD (%)
Nativo (N)	Sorgo blanco	-	-	23,3 <sup>d</sup>	1,1 <sup>b</sup>	1,7 <sup>a</sup>
	Sorgo marrón	-	-	21,3 <sup>c</sup>	1,5 <sup>c</sup>	1,7 <sup>a</sup>
	Mandioca	-	-	24,0 <sup>d</sup>	4,7 <sup>e</sup>	2,7 <sup>b</sup>
Octanoílo (O)	Sorgo blanco	93,0	0,016 <sup>b</sup>	22,0 <sup>c</sup>	1,4 <sup>c</sup>	13,9 <sup>c</sup>
	Sorgo marrón	98,0	0,016 <sup>b</sup>	22,3 <sup>c</sup>	0,6 <sup>a</sup>	18,1 <sup>d</sup>
	Mandioca	97,7	0,050 <sup>c</sup>	18,2 <sup>a</sup>	1,4 <sup>c</sup>	22,5 <sup>e</sup>
Anhídrido acético (H)	Sorgo blanco	85,0	0,016 <sup>b</sup>	19,7 <sup>b</sup>	0,6 <sup>a</sup>	1,7 <sup>a</sup>
	Sorgo marrón	89,3	0,016 <sup>b</sup>	17,3 <sup>a</sup>	0,7 <sup>a</sup>	1,7 <sup>a</sup>
	Mandioca	91,3	0,016 <sup>b</sup>	16,4 <sup>a</sup>	4,7 <sup>e</sup>	2,1 <sup>a</sup>
Ácido acético (A)	Sorgo blanco	92,0	0,000 <sup>a</sup>	21,6 <sup>c</sup>	0,6 <sup>a</sup>	1,7 <sup>a</sup>
	Sorgo marrón	92,3	0,000 <sup>a</sup>	20,4 <sup>b</sup>	2,9 <sup>d</sup>	1,3 <sup>a</sup>
	Mandioca	93,0	0,000 <sup>a</sup>	19,5 <sup>b</sup>	2,4 <sup>d</sup>	3,2 <sup>b</sup>

R%: rendimiento de recuperación del producto, GS: grado de sustitución (hidroxilos por unidad de glucosa), AR: almidón resistente, AD: almidón dañado. Los valores con letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ).

El valor de GS de las muestras tratadas con anhídrido fue menor de lo que se esperaba en comparación con otros investigadores que emplearon condiciones similares (Colussi et al. 2015; Singh, Sodhi y Singh 2012). Estos valores de GS podrían deberse a una baja porosidad de la superficie de los gránulos, lo que dificulta el acceso del reactivo a su interior e influye en la extensión de la reacción (Jayakody y Hoover 2002).

Los almidones esterificados con octanoílo también presentaron valores de GS inferiores a los alcanzados en el trabajo de Fang et al. (2004), que podría deberse a la falta de catalizador, al método diferente para determinar el GS y a las diferentes fuentes botánicas utilizadas para las modificaciones. Además, los almidones de sorgo presentaron bajos valores de GS en comparación con la muestra de mandioca, lo que lleva a pensar en una mayor susceptibilidad de los gránulos de origen radicular respecto de los de cereales.

### *Proporción de amilosa*

Todas las modificaciones produjeron una reducción en el contenido de amilosa con respecto a los almidones nativos (Tabla 23), donde el tratamiento con anhídrido acético produjo la mayor disminución. Esto se debió probablemente a que el ataque ácido o alcalino ocurre principalmente en la fase amorfa y en las cadenas de amilosa, tal como fue informado por otros autores (Man et al. 2012; Olayinka, Adebowale y Olu-Owolabi 2013).

El contenido de amilosa en el almidón de mandioca se redujo ligeramente más que en el almidón de sorgo en cada modificación, lo que podría explicarse por la estructura granular más débil del primero (Oladunmoye et al. 2014).

### *Almidón resistente*

Como se destacó en el Capítulo II, el almidón resistente es la porción que no es hidrolizada, luego de 120 min. El almidón resistente tipo 2 (AR2), posee amilopectina con una mayor proporción de ramas de cadena larga, lo que resulta en una estructura más rígida (almidones nativos de legumbres, papas, plátanos o almidones de maíz con alto contenido de amilosa). AR3 son aquellos que han sido gelatinizados y enfriados durante un período de tiempo prolongado (con gran cantidad de largas cadenas de amilosa) y los AR4 son aquellos que se han vuelto parcialmente indigeribles por fuertes tratamientos de oxidación, eterificación o esterificación (Dupuis, Liu y Yada 2014).

El contenido de almidón resistente (AR) de todas las muestras de almidón fue bajo (< 5%) y presentó leves cambios como resultado de las modificaciones químicas. Por otra parte, las muestras de mandioca mostraron un mayor contenido de AR que las de sorgo en casi todas las muestras. Como era de esperar, estas modificaciones químicas leves no aumentaron el contenido de AR debido que se produjo, en todos los casos, una hidrólisis parcial durante los procesos de modificación.

### *Almidón dañado*

La evaluación del contenido de almidón dañado (AD) es importante para la caracterización de la materia prima porque determina las propiedades finales del producto y se utiliza como indicador, tanto del proceso de molienda en harinas de cereales, como del método de aislamiento del almidón (Mariotti et al. 2012; Winger et al. 2014).

Las muestras nativas de almidón de sorgo mostraron una baja proporción de almidón dañado (Tabla 23), lo que indicó que mediante este método de separación se pueden producir almidones con bajo daño.

Mbougoung et al. (2012) informaron de un amplio rango de niveles de daños en los gránulos producidos por la acetilación del almidón, pero la evaluación se llevó a cabo sólo a través de microscopía. En los resultados obtenidos en esta Tesis, tanto el análisis por microscopía SEM como la evaluación mediante un método químico, mostraron que el procedimiento de acetilación y tratamiento ácido provocaron muy poco daño en la superficie del gránulo (Tabla 23).

Por otra parte, el AD se incrementó durante la esterificación con octanoílo debido a la hidrólisis alcalina del almidón. Estos resultados fueron consistentes con los cambios

encontrados en las imágenes SEM y el análisis de patrones de difracción de rayos x (ver más adelante sus resultados y discusión).

### *Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)*

La investigación e interpretación de los espectros FTIR de almidones ayuda a su caracterización química, permitiendo la identificación de las vibraciones características de los grupos funcionales propios de los grupos adicionados a los almidones. y la presencia de sustancias químicas que no han reaccionado. Para ello, se compararon los espectros de los almidones modificados con los nativos y con publicaciones previas de otros investigadores (Babu et al. 2015; Adak y Banerjee 2016; Fang et al. 2004; Barron y Rouau 2008; Colussi et al. 2015; Lin et al. 2014).

Aunque el análisis se realizó para todas las muestras, cada reacción produjo los mismos efectos sobre los otros almidones nativos, por ello la Figura 35 sólo muestra espectros de almidones de sorgo marrón nativo y modificado.

En las muestras de almidón esterificado (Figura 35 curvas H y O) el espectro exhibió una señal en la banda que le corresponde al éster ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ), y no se detectó la presencia de esta banda en los almidones nativos, lo que indicó que la reacción de sustitución ocurrió en ambos casos.

La señal a  $2930\text{ cm}^{-1}$  es característico de los estiramientos C-H asociados con los átomos de hidrógeno en el anillo glicosídico. Babu et al. (2015) informaron que la intensidad de éste se redujo ligeramente en almidones de batata tratados con ácidos en comparación con el nativo. A pesar de ello, en ninguna de las muestras tratadas con ácido acético en este estudio se observó esa diferencia con el espectro del almidón nativo.

En los almidones O, la ausencia de señal de  $1800\text{ cm}^{-1}$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$  implicó que no hubo presencia de cloruros ni de ácido caprílico (Fang et al. 2004). Sin embargo, a  $1640\text{ cm}^{-1}$  la presencia de un pico podría indicar que se detectaron sales del ácido, pero como este pico también se encontró en el espectro de almidón nativo, entonces probablemente se debió al agua fuertemente ligada al almidón. En la región de la huella dactilar ( $<1100\text{ cm}^{-1}$ ) se observaron diferencias con las otras muestras debido a la gelatinización parcial del almidón que cambia el estiramiento de la unión C-O. Estos resultados fueron similares a los encontrados por Fang et al. (2004).

El análisis FTIR sugiere que tanto los almidones H como los A estuvieron libres de reactivos: las muestras H con ausencia de picos en la región  $1850\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$  y las A debido a la falta de absorción en  $1700\text{ cm}^{-1}$ , estas observaciones estuvieron en concordancia con lo informado por Colussi et al. (2015).

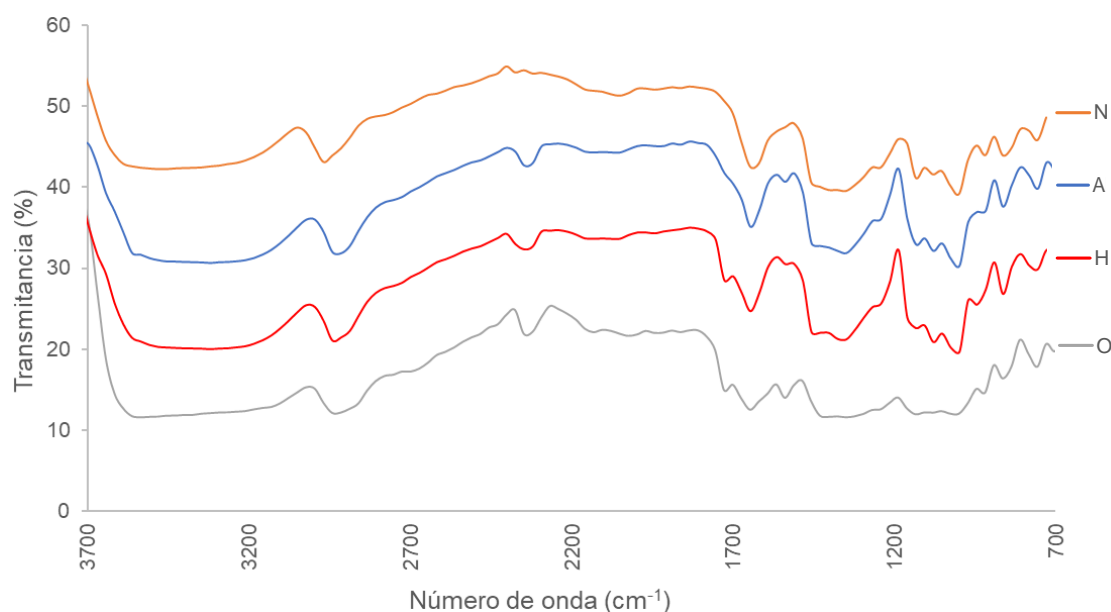


Figura 35. Espectros FTIR de almidones de sorgo marrón nativos (N) y almidones modificados con anhídrido acético (H), ácido acético (A) y cloruro de octanoílo (O).

### Color del almidón

El color es uno de los parámetros sensoriales más importantes para los consumidores y, en consecuencia, para la industria alimentaria que generalmente busca un almidón blanco y luminoso.

Los valores de los parámetros de color de los almidones de sorgo aislados resultaron con L\* altos, y los parámetros cromáticos (a\* y b\*) bajos (Tabla 24). Otros autores (Beta et al. 2001; Pérez Sira y Lares Amaiz 2004; Belhadi et al. 2013) informaron problemas con la separación de los polifenoles, que colorearon sus productos finales. El procedimiento propuesto en este trabajo permitió separar de manera exitosa los compuestos que otorgan el color al sorgo mediante el pulido previo a la molienda y el proceso de separación del almidón.

El análisis del color de las muestras en polvo mostró que ninguna de las modificaciones produjo un efecto significativo en los parámetros medidos a\* y b\*, cuyos valores promedio fueron de  $0,34 \pm 0,33$  y  $4,82 \pm 0,76$ , respectivamente. Adak y Banerjee (2016) informaron que los almidones esterificados con ácidos grasos se tornaron más amarillentos (aumento de b\*) a diferencia de nuestros resultados.

El parámetro L\* presentó cambios ligeros pero significativos como consecuencia de las modificaciones, con un valor medio de 92,60. El tratamiento con ácido produjo una disminución del valor de L\*, probablemente debido a un aumento de la rugosidad de la superficie por lo que la luz fue reflejada con menor intensidad. Por el contrario, el parámetro

L\* aumentó significativamente por la acetilación de los almidones nativos, contrariamente a lo informado por Mbougueng et al. (2012).

Tabla 24. Color de los almidones nativos y modificados químicamente

Modificación	Fuente	L*	a*	b*	IB
Nativo	Sorgo blanco	92,48 <sup>d</sup>	0,63 <sup>f</sup>	5,28 <sup>d</sup>	90,79 <sup>c</sup>
	Sorgo marrón	91,73 <sup>c</sup>	0,34 <sup>d</sup>	4,98 <sup>c</sup>	90,33 <sup>b</sup>
	Mandioca	93,63 <sup>g</sup>	0,59 <sup>f</sup>	4,87 <sup>c</sup>	91,96 <sup>e</sup>
Octanoílo	Sorgo blanco	93,28 <sup>f</sup>	0,00 <sup>b</sup>	5,23 <sup>d</sup>	91,48 <sup>d</sup>
	Sorgo marrón	92,53 <sup>d</sup>	0,10 <sup>b</sup>	5,00 <sup>c</sup>	91,01 <sup>c</sup>
	Mandioca	91,13 <sup>b</sup>	0,85 <sup>g</sup>	6,74 <sup>e</sup>	88,83 <sup>a</sup>
Anhídrido acético	Sorgo blanco	92,98 <sup>e</sup>	0,63 <sup>f</sup>	4,83 <sup>c</sup>	91,45 <sup>d</sup>
	Sorgo marrón	93,33 <sup>f</sup>	0,27 <sup>c</sup>	4,35 <sup>b</sup>	92,03 <sup>e</sup>
	Mandioca	94,05 <sup>h</sup>	0,35 <sup>d</sup>	4,30 <sup>b</sup>	92,65 <sup>f</sup>
Ácido acético	Sorgo blanco	90,72 <sup>a</sup>	-0,19 <sup>a</sup>	3,82 <sup>a</sup>	89,96 <sup>b</sup>
	Sorgo marrón	92,00 <sup>c</sup>	0,00 <sup>b</sup>	4,04 <sup>a</sup>	91,03 <sup>c</sup>
	Mandioca	93,33 <sup>f</sup>	0,48 <sup>e</sup>	4,40 <sup>b</sup>	91,99 <sup>e</sup>

Los valores con letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ). IB: índice de blancura.

Diferencias en los parámetros de color menores a 3 serían ligeramente notables o apenas percibidas por el ojo humano, según lo propuesto por Yamauchi (1989) y verificado por Khan et al. (2013). En este sentido, los valores de IB muestran diferencias significativas entre muestras que oscilaron entre 88,8 y 92,6, sin embargo, estos resultados no mostraron una tendencia clara con respecto a las modificaciones.

## Morfología y estructura

### *Distribución granulométrica*

Las partículas con distintos tamaños, por lo general, poseen diferentes respuestas a los tratamientos térmicos, absorción de agua y cinética de digestión, entonces elucidar la distribución del tamaño de las partículas es crítica (Al-Rabadi, Gilbert y Gidley 2009; Al-Rabadi et al. 2012). En este sentido, el efecto de las modificaciones químicas, sobre los parámetros de distribución de tamaño de los almidones de sorgo y mandioca pueden verse en la Tabla 25 y en la Figura 36.

El tamaño de los gránulos nativos de almidón de sorgo osciló entre 5 y 34  $\mu\text{m}$  y fueron ligeramente mayores que el almidón de mandioca (Tabla 25). Los tres almidones nativos presentaron medianas, medias y modas similares, por lo que su distribución fue normal como puede verse en la Figura 36. Valores similares han sido informados para sorgo (Ali y Hasnain 2011) y para mandioca (Mbougueng et al. 2012).

Tabla 25. Efecto de las modificaciones químicas sobre los parámetros de distribución de tamaño de los almidones de sorgo y mandioca.

Modificación	Fuente de almidón	Mediana ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )	Moda ( $\mu\text{m}$ )	Span	Dv <sub>10</sub> ( $\mu\text{m}$ )	Dv <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ )
Nativo	Sorgo blanco	16,1 <sup>b</sup>	16,6 <sup>b</sup>	16,3 <sup>b</sup>	0,729 <sup>a</sup>	10,9 <sup>b</sup>	22,6 <sup>a</sup>
	Sorgo marrón	16,2 <sup>b</sup>	16,6 <sup>b</sup>	16,3 <sup>b</sup>	0,691 <sup>a</sup>	11,2 <sup>b</sup>	22,3 <sup>a</sup>
	Mandioca	13,3 <sup>a</sup>	13,7 <sup>a</sup>	14,1 <sup>a</sup>	0,766 <sup>a</sup>	8,9 <sup>a</sup>	19,0 <sup>a</sup>
Octanoílo	Sorgo blanco	26,7 <sup>c</sup>	33,0 <sup>d</sup>	24,4 <sup>d</sup>	1,569 <sup>b</sup>	15,1 <sup>c</sup>	57,0 <sup>b</sup>
	Sorgo marrón	49,0 <sup>e</sup>	77,8 <sup>e</sup>	27,9 <sup>e</sup>	3,494 <sup>c</sup>	17,1 <sup>c</sup>	188,2 <sup>d</sup>
	Mandioca	34,6 <sup>d</sup>	74,8 <sup>e</sup>	18,6 <sup>c</sup>	5,597 <sup>d</sup>	13,1 <sup>b</sup>	206,9 <sup>c</sup>
Anhídrido acético	Sorgo blanco	16,4 <sup>b</sup>	16,8 <sup>b</sup>	16,4 <sup>b</sup>	0,731 <sup>a</sup>	11,1 <sup>b</sup>	23,0 <sup>a</sup>
	Sorgo marrón	17,5 <sup>b</sup>	18,0 <sup>c</sup>	18,4 <sup>c</sup>	0,725 <sup>a</sup>	11,9 <sup>b</sup>	24,6 <sup>a</sup>
	Mandioca	13,0 <sup>a</sup>	13,5 <sup>a</sup>	14,0 <sup>a</sup>	0,814 <sup>a</sup>	8,5 <sup>a</sup>	19,1 <sup>a</sup>
Ácido acético	Sorgo blanco	16,0 <sup>b</sup>	16,4 <sup>b</sup>	16,3 <sup>b</sup>	0,700 <sup>a</sup>	11,0 <sup>b</sup>	22,2 <sup>a</sup>
	Sorgo marrón	16,0 <sup>b</sup>	16,4 <sup>b</sup>	16,3 <sup>b</sup>	0,699 <sup>a</sup>	11,2 <sup>b</sup>	22,4 <sup>a</sup>
	Mandioca	13,7 <sup>a</sup>	14,4 <sup>a</sup>	14,2 <sup>a</sup>	0,894 <sup>a</sup>	8,7 <sup>a</sup>	20,9 <sup>a</sup>

Los valores con letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ).

Aunque Fornal et al. (2012) observaron que resulta factible producir una ligera disminución en el tamaño de los gránulos de almidón durante el tratamiento de acetilación, en este trabajo la acetilación no produjo cambios significativos en el tamaño de los gránulos, en concordancia con Ali y Hasnain (2011) para el almidón modificados con bajos niveles de acetilación.

Además, no se observaron diferencias significativas en la distribución del tamaño de los gránulos entre los almidones nativos y los tratados con ácido. Estos resultados fueron acordes con los de Babu et al. (2015), que utilizaron ácidos orgánicos e inorgánicos en bajas concentraciones. Por el contrario, Palma-Rodriguez et al. (2012) informaron cambios sustanciales en la distribución de tamaño de los almidones de arroz y maíz tratados con altas concentraciones de ácido sulfúrico, evidenciando un alto grado de hidrólisis.

El proceso de modificación con octanoílo provocó la destrucción parcial de la estructura granular por lo que la distribución del tamaño de las partículas sufrió un cambio severo respecto al correspondiente almidón nativo. Las distribuciones mostraron alteraciones en el perfil de la curva normal a una forma de meseta ancha que se extiende hasta  $\approx 400 \mu\text{m}$  (Figura 36). Como consecuencia, el *span* aumentó significativamente (Tabla 25), indicando una baja homogeneidad en las partículas de almidón. El más afectado fue el almidón de mandioca, probablemente porque los almidones de raíces y tubérculos presentan una débil organización interna de sus gránulos (Oladunmoye et al. 2014).

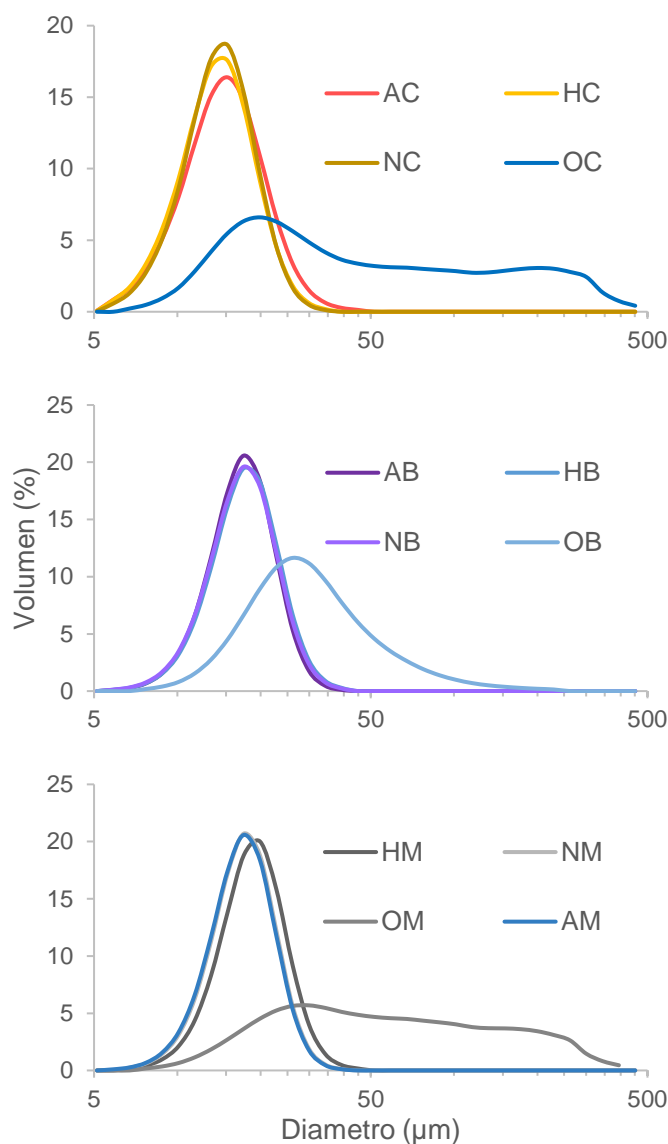


Figura 36. Distribución volumétrica porcentual de almidones de mandioca (C), sorgo marrón (M) y sorgo blanco (B): nativos (N) y anhídrido acético (H), ácido acético (A) y cloruro de octanoílo (O) modificados.

#### *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

Las imágenes SEM (Figura 37 a Figura 40) se utilizaron para investigar las características de forma y superficie de los gránulos nativos y el efecto causado por las diferentes modificaciones.

Los gránulos de almidón nativo de sorgo exhibieron formas diferentes, algunos fueron esféricos y presentaron superficies lisas, y otros poliédricos con caras planas, lo que concuerda con la descripción de varios autores (Ali y Hasnain 2011; Cruz et al. 2015). En unos pocos gránulos poliédricos se pudo observar una depresión en los bordes, donde solían ubicarse los cuerpos proteicos (Figura 37) como previamente reportó Belhadi et al. (2013).



Los gránulos de almidón de mandioca exhibieron forma esferoidal una superficie lisa sin poros y algunos presentaron extremo trunco. Estos resultados estuvieron de acuerdo con informes anteriores de productos comerciales similares y almidón aislado a escala de laboratorio (Lin et al. 2015; Mbougoung et al. 2012).

Las muestras H y A de la mandioca no mostraron diferencias en la superficie del gránulo en comparación con el almidón nativo. Olayinka et al (2013) y Singh et al. (2012) describieron que la modificación del almidón con anhídrido acético produjo una alteración de la superficie del gránulo, debido a la gelatinización durante la adición de NaOH. Sin embargo, en nuestro caso las muestras tratadas de manera similar no manifestaron un aumento de la rugosidad superficial como la descrita por estos autores.

A su vez, en el caso de los almidones sorgo acetilados se observó un aumento el tamaño y cantidad de los poros. El mismo comportamiento se observó en muestras tratadas con ácido, donde el diámetro de los poros osciló entre 37 y 809 nm para ambos almidones de sorgo con un área de poro de hasta 2,4% respecto a la superficie total del gránulo. Por otro lado, las muestras tratadas con anhídrido acético mostraron valores ligeramente superiores, presentando un diámetro mínimo de poro de 68 nm y máximo de 842 nm, alcanzando un área relativa de 6,9%. Estas diferencias se debieron probablemente a que el proceso para obtener almidones acetilados fue más agresivo.

Los poros y canales en el almidón fueron estudiados en profundidad por varios autores que destacan sus características diferenciales y el creciente interés (Ali y Hasnain 2011; Benavent-Gil y Rosell 2017b, 2017a ; Olayinka, Adebowale y Olu-Owolabi 2013). Los gránulos porosos tienen canales que conectan la superficie con el interior y generan una gran área específica que ayuda a la penetración de los reactivos y consecuentemente influye en la tasa y extensión de las transformaciones químicas y físicas.

Por otro lado, las muestras modificadas con octanoílo mostraron la destrucción parcial de la estructura del almidón (Figura 38), donde se destacan el aumento de la rugosidad superficial, la fusión de los gránulos de almidón y la pérdida de la identidad del gránulo. Se concluye que la estructura granular de la mandioca es más débil en comparación con el almidón de sorgo ya que sus gránulos fueron más deformados por este proceso.

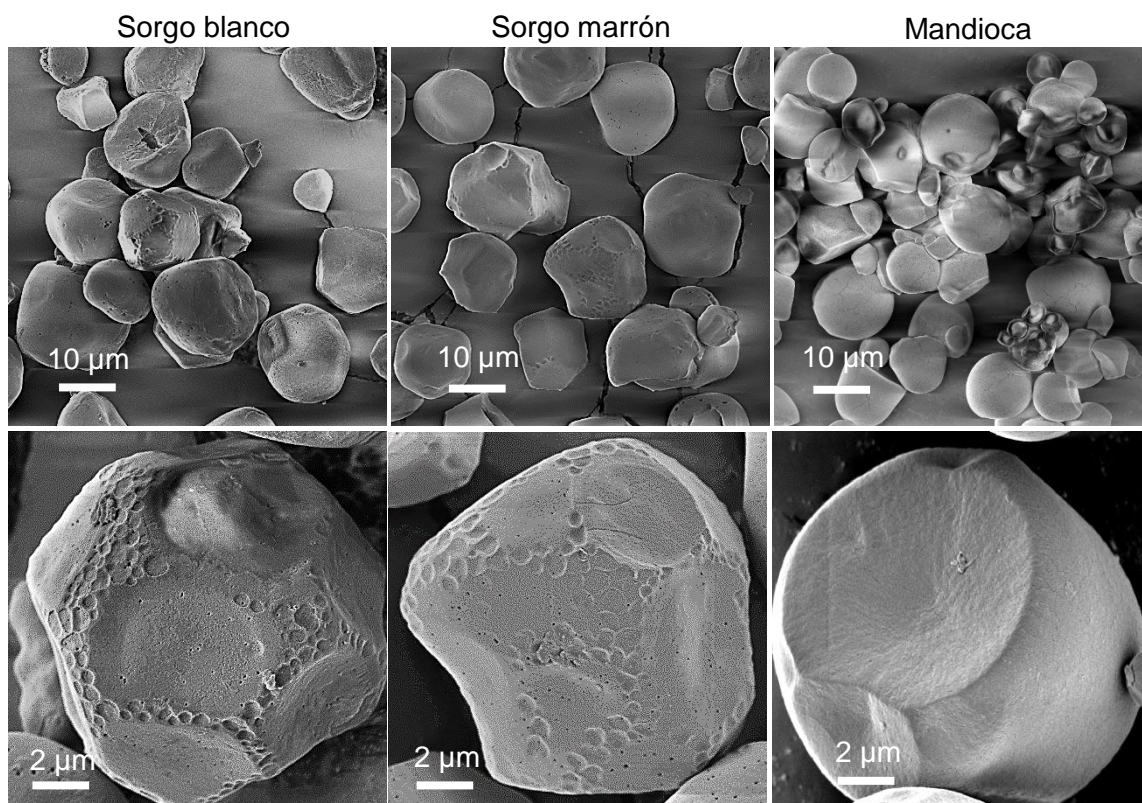


Figura 37. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de almidones nativos: sorgo blanco, sorgo marrón y mandioca.

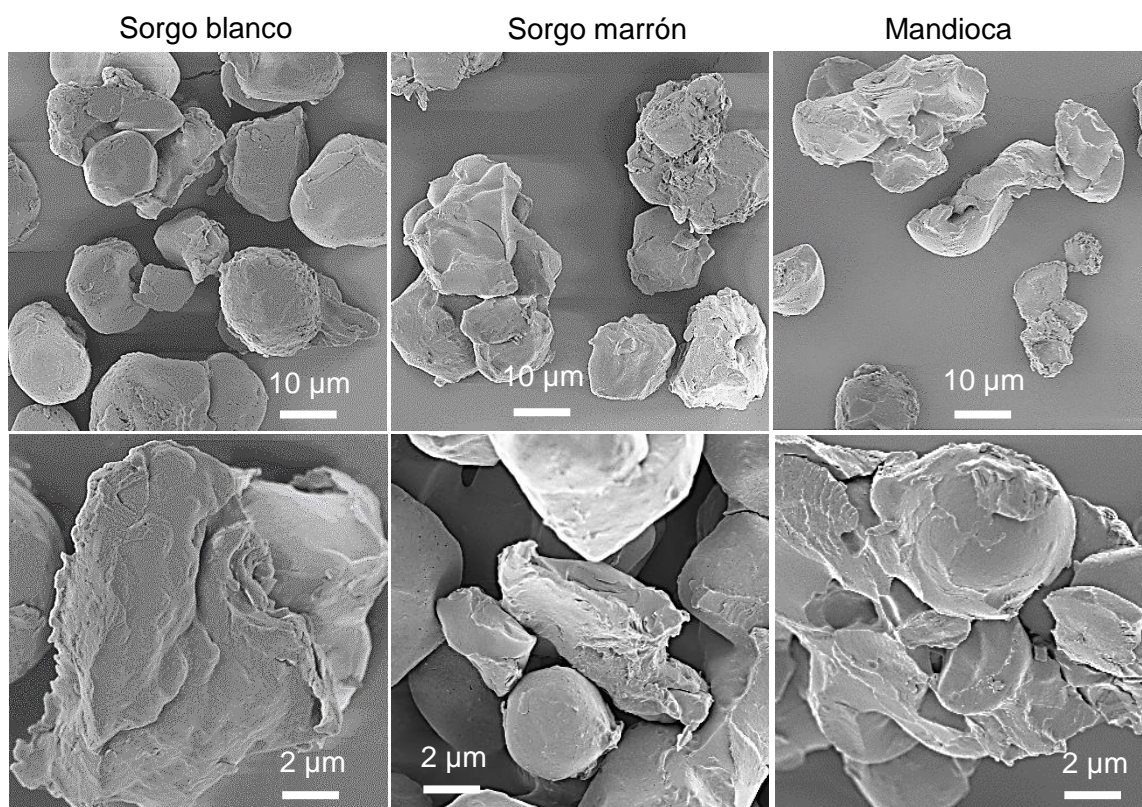


Figura 38. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de almidones modificados con octanoílo: sorgo blanco, sorgo marrón y mandioca.

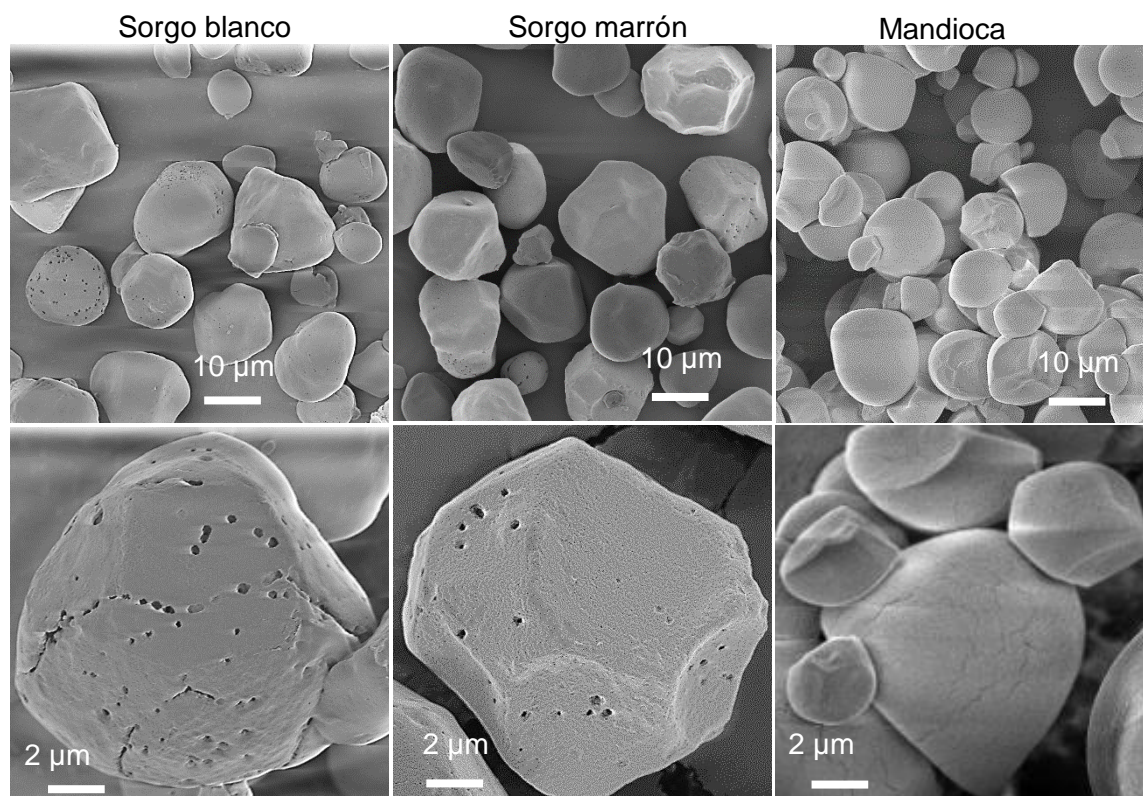


Figura 39. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de almidones modificados con ácido acético: sorgo blanco, sorgo marrón y mandioca.

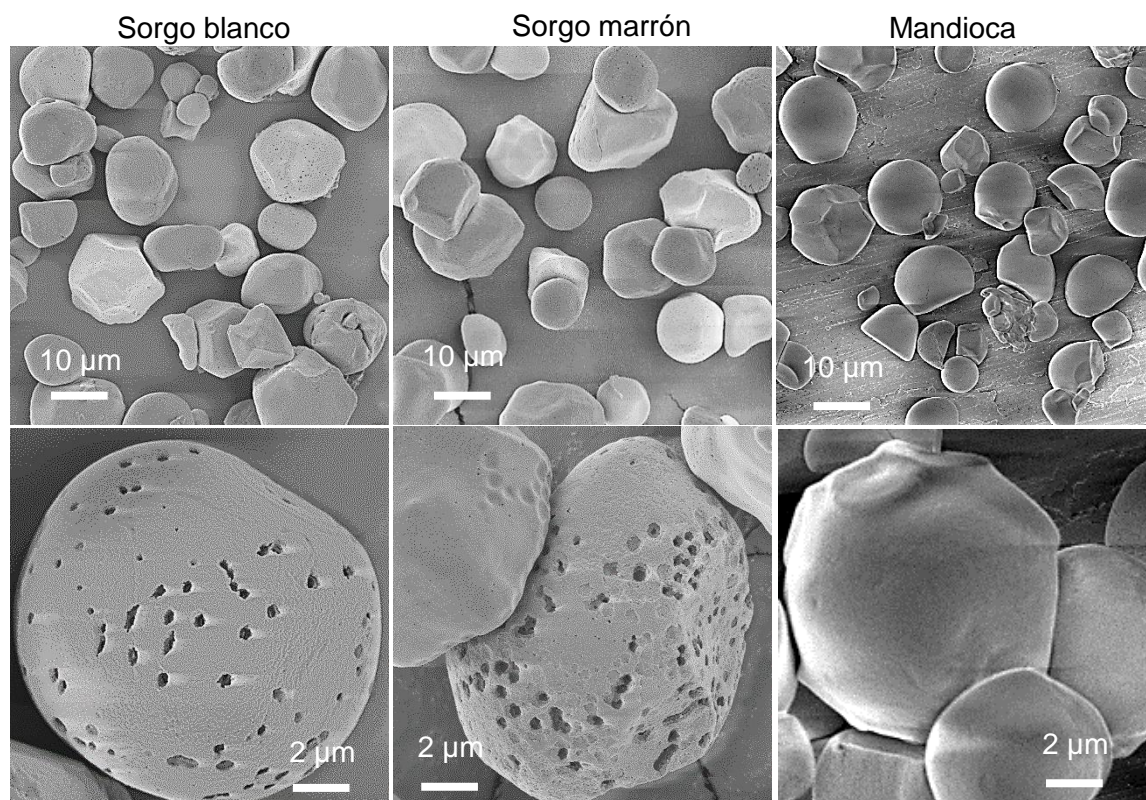


Figura 40. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de almidones modificados con anhídrido acético: sorgo blanco, sorgo marrón y mandioca.

### Difracción de rayos X

Todas las muestras presentaron un patrón de DRX de tipo A con reflexiones principales ( $2\theta$ ) a  $15^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $18^\circ$  y  $23^\circ$  y picos débiles a  $20^\circ$  y  $27^\circ$ . No se detectó presencia de nuevos picos en los almidones modificados, lo que indicó que no se formaron nuevos tipos de cristales. Los tratamientos provocaron cambios similares en los almidones nativos, por eso sólo se presentan las DRX de los productos obtenidos del sorgo marrón (Figura 41).

Puede observarse en la Figura 41 una reducción de las intensidades máximas en el patrón de DRX del almidón acetilado. Esta modificación consiste en la adición de un grupo acetilo a las cadenas de almidón, lo que produce una interrupción de los enlaces puente hidrógeno intra e intermoleculares que provocan un arreglo más débil de la amilopectina. En la bibliografía existen datos contradictorios: Singh et al. (2012) no encontraron ningún cambio significativo en los patrones de difracción del almidón modificado con anhídrido acético, pero por el contrario Lin et al. (2015) informaron cambios en el patrón de DRX para en los almidones esterificados con ácido abiético.

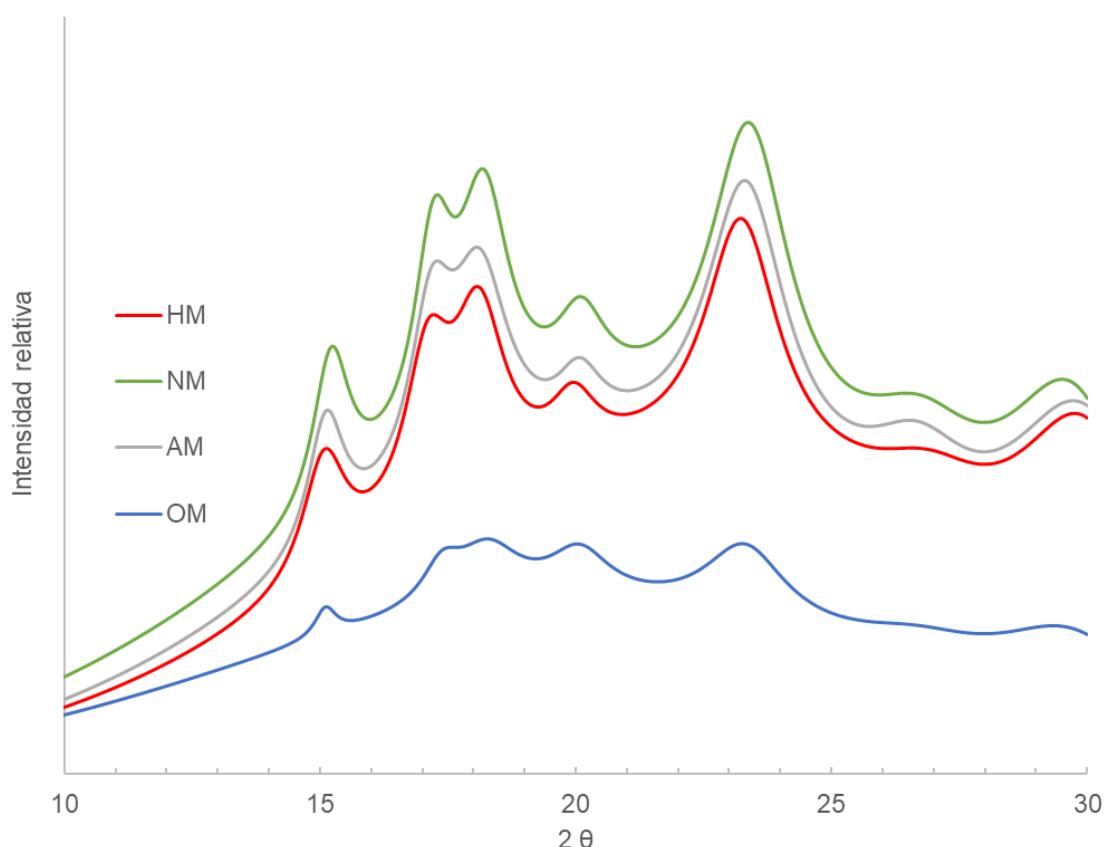


Figura 41. Patrón de difracción de rayos X de almidón de sorgo marrón nativo (NM) y almidones modificados: anhídrido acético (HM), ácido acético (AM) y cloruro de octanoílo (OM).

Por otro lado, las muestras tratadas en ácido también exhibieron picos con intensidades ligeramente más bajas, probablemente debido a la despolimerización de las cadenas de

almidón, de acuerdo con los resultados encontrados en almidones tratados con diversos ácidos por otros autores (Hoover 2000).

*Tabla 26. Efecto de las modificaciones químicas en el grado de cristalinidad (%) obtenido mediante el análisis de patrones DRX de almidones de sorgo y mandioca.*

Modificación	Sorgo blanco	Sorgo marrón	Mandioca
Nativo	24,4 <sup>c</sup>	24,6 <sup>c</sup>	24,5 <sup>c</sup>
Octanoílo	16,3 <sup>a</sup>	14,7 <sup>a</sup>	9,6 <sup>a</sup>
Anhídrido Acético	21,2 <sup>b</sup>	21,8 <sup>b</sup>	21,6 <sup>b</sup>
Ácido Acético	21,0 <sup>b</sup>	21,9 <sup>b</sup>	21,4 <sup>b</sup>

Los valores con letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ).

Esta reducción de la intensidad de los picos encontrada en los almidones modificados respecto del almidón nativo, se ve reflejado en la disminución del grado de cristalinidad (Tabla 26). En este sentido, el volumen del grupo sustituyente del octanoílo y la degradación del gránulo durante esta modificación se manifestaron en su bajo GC, el más bajo de los almidones modificados.

Las modificaciones aplicadas producen, en diferentes niveles, daño en los gránulos de almidón y por lo tanto, el GC exhibió una correlación negativa con el contenido de almidón dañado ( $p < 0,05$ ,  $r = -0,88$ ).

### **Propiedades de absorción de agua y aceite**

La introducción de grupos en la estructura molecular del almidón y su hidrólisis altera el carácter hidrofílico y lipofílico. Entonces, las propiedades de absorción del almidón modificado dependerán de la naturaleza del grupo sustituyente, el grado de sustitución, la fuente de almidón, el disolvente y la temperatura (Fang et al. 2004). La capacidad de absorción de agua y aceite de las muestras fueron resumidas en la Tabla 27.

En general, las modificaciones realizadas en el presente Capítulo aumentaron levemente la absorción de agua de los almidones nativos. En particular, la acetilación incrementó ligeramente la absorción de agua en los almidones de sorgo marrón y mandioca y no tuvo efecto en el almidón de sorgo blanco. Esto se debe probablemente a que la estructura de estos almidones no se modificó drásticamente.

Tabla 27. Efecto de las modificaciones químicas en la absorción de aceite y agua de los almidones de sorgo y mandioca (expresado en g de disolvente absorbido por g de muestra) y en la claridad de su pasta (%T)

Modificación	Fuente de almidón	CR Aceite	CRA	Claridad de pasta
Nativo	Sorgo blanco	2,03 <sup>a</sup>	2,04 <sup>a</sup>	33,42 <sup>a</sup>
	Sorgo marrón	2,12 <sup>b</sup>	2,03 <sup>a</sup>	48,84 <sup>c</sup>
	Mandioca	2,32 <sup>c</sup>	2,03 <sup>a</sup>	59,12 <sup>e</sup>
Octanoílo	Sorgo blanco	2,40 <sup>c</sup>	2,74 <sup>e</sup>	53,65 <sup>d</sup>
	Sorgo marrón	2,67 <sup>d</sup>	2,87 <sup>e</sup>	53,91 <sup>d</sup>
	Mandioca	2,35 <sup>c</sup>	3,04 <sup>f</sup>	64,84 <sup>f</sup>
Anhídrido acético	Sorgo blanco	2,21 <sup>b</sup>	1,98 <sup>a</sup>	39,31 <sup>b</sup>
	Sorgo marrón	2,05 <sup>a</sup>	2,12 <sup>b</sup>	41,32 <sup>b</sup>
	Mandioca	2,34 <sup>c</sup>	2,11 <sup>b</sup>	62,27 <sup>e</sup>
Ácido acético	Sorgo blanco	2,25 <sup>b</sup>	2,31 <sup>d</sup>	47,63 <sup>c</sup>
	Sorgo marrón	2,17 <sup>b</sup>	2,22 <sup>c</sup>	50,78 <sup>c</sup>
	Mandioca	2,37 <sup>c</sup>	2,09 <sup>b</sup>	53,86 <sup>d</sup>

CRA: capacidad de retención de agua. Los valores con letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ).

Por otro lado, el tratamiento con ácido acético produjo su mayor incremento de absorción de agua en el almidón de sorgo blanco, un ligero aumento en el almidón de sorgo marrón y no hubo diferencias significativas para el de mandioca. El comportamiento descrito podría explicarse por el aumento de la superficie promovida por los poros superficiales como se reportó previamente para estos almidones (Benavent-Gil y Rosell 2017a). Además, la hidrólisis ácida aumentó la región amorfa al crear cadenas de bajo peso molecular, cuyos grupos hidroxilos permiten la formación de más enlaces de hidrógeno y, por consiguiente, mejoran la capacidad de retención de agua (Babu et al. 2015).

Se sabe que los daños causados en los gránulos de almidón facilitan la absorción de agua: en comparación con el almidón nativo, el almidón dañado podría absorber hasta 10 veces más cantidad de agua (Barrera, León y Ribotta 2012). Por ello, la absorción de agua mostró una correlación significativa y alta con el contenido de almidón dañado ( $r=0,96$ ,  $p < 0,01$ ).

En este sentido, los almidones modificados con octanoílo absorbieron significativamente más agua y aceite que los nativos, debido principalmente a los daños producidos al almidón durante el método de modificación. Este proceso aumentó el tamaño de los gránulos y, en consecuencia, produjo una mayor superficie de almidón expuesta al contacto con el agua.

La capacidad de absorción de aceite de los almidones acetilados sólo aumentó significativamente en muestras de almidón de sorgo blanco. Es probable que la mayor cantidad de amilosa en estas muestras mejorara su capacidad de unir moléculas de aceite a través de la formación de complejos amilosa-lípido.

A pesar de poseer cantidades ligeramente menores de amilosa, el almidón de mandioca absorbió mayores cantidades de aceite que los de sorgo en el caso de las muestras nativas, acetiladas y tratadas con ácido. Esto se debió probablemente a que estos almidones con mayor absorción son los que tuvieron mayor cantidad de AD. En este sentido, las muestras O que poseen un alto nivel de daño, son las que obtuvieron los mayores valores de absorción de aceite. Estos resultados van en consonancia con lo descrito por otros autores para tratamientos donde el almidón fue degradado por ozonización (Obadi et al. 2018).

### **Claridad de la pasta de almidón gelatinizado**

La claridad de la pasta indica cuanta luz es capaz de atravesar una suspensión de almidón gelatinizado y es fundamental para la industria de alimentos en aplicaciones como coberturas y golosinas. En la Tabla 27 se pueden observar los valores de claridad de pasta de los almidones nativos y modificados.

La claridad de la pasta varía con la fuente de almidón, particularmente los almidones de cereal exhiben valores más bajos que los almidones de tubérculos, probablemente debido a la diferencia de concentración molar de amilosa y amilopectina y a la capacidad de formación de complejos amilosa-lípidos (Bello-Pérez et al. 1998; Wongsagonsup et al. 2014; Castanha, Matta Junior y Augusto 2017). En este sentido, los almidones nativos y modificados de mandioca presentaron valores más altos de claridad de la pasta que los almidones de sorgo.

Las modificaciones con octanoílo aumentaron la claridad de la pasta con respecto a los almidones nativos de las tres muestras. Esto se debió probablemente a que el tratamiento alcalino, al cual estuvieron sujetos estos almidones, colaboró en la reducción del contenido de estructuras remanentes después de la cocción que finalmente son las que determinan la transmitancia de la luz (Ehtiati et al. 2017).

Se han informado aumentos significativos en la claridad de la pasta de almidón después del proceso de acetilación para la mandioca (Mbougoung et al. 2012) y el sorgo (Ali y Hasnain 2011), argumentando en ambos casos que la razón principal es la mejor absorción de agua de los almidones modificados.

En el presente trabajo, el tratamiento de acetilación modificó significativamente la claridad de la pasta, pero con un comportamiento diferente para cada muestra, probablemente debido a diferencias en largo y cantidad de las cadenas de amilosa y amilopectina. En este sentido,

Nwokocha et al. (2009) encontraron diferentes mecanismos de retrogradación que ocurren por debajo de una concentración de 4,0% p/p de almidón de mandioca, lo que produjo variaciones en la transmitancia de la luz de la pasta de almidón.

La transmitancia de la luz de las pastas de almidón está íntimamente asociada a la solubilidad del almidón, por ello, una alta transmitancia indica el hinchamiento completo de los gránulos (Korma et al. 2016). En este sentido, el tratamiento con ácido produjo un aumento de la claridad de las pastas, probablemente debido a que estos almidones presentaron niveles más bajos de cristalinidad, lo cual influyó en la velocidad y eficiencia de penetración del agua en el gránulo y en la retrogradación.

Además de eso, se encontró una correlación significativa y negativa entre la claridad de la pasta y el *breakdown* ( $r=-0,79$ ,  $p<0,001$ ). Este parámetro de RVA está relacionado con la resistencia estructural del gránulo, entonces un gránulo más débil se romperá fácilmente y llevará a una mayor desintegración, menor dispersión de la luz y, por consiguiente, mayor transparencia.

### **Gelatinización**

Los parámetros de gelatinización de almidones nativos de sorgo y mandioca cambiaron significativamente debido a las modificaciones (Tabla 28).

La entalpía de gelatinización indica la cantidad de energía requerida para la gelatinización del almidón y está relacionada con la disposición en doble hélice y con los cambios de cristalinidad (Biduski et al. 2017; Ehtiati et al. 2017). En los almidones nativos, este parámetro estuvo dentro del rango normalmente informado (Boudries et al. 2009; Colman, Demiate y Schnitzler 2014; Cruz et al. 2015).

No se encontró ningún efecto significativo en los almidones de sorgo a través del tratamiento con ácido ni para los almidones de mandioca y de sorgo marrón con la acetilación. Una disminución en la entalpía de gelatinización, producida por acetilación, fue informada para diferentes fuentes de almidón por otros autores (Mbougoung et al. 2012; Singh, Sodhi y Singh 2012; Golachowski et al. 2015), aunque en nuestro caso un ligero incremento en  $\Delta H$  fue observado en sorgo blanco y mandioca.

Los almidones esterificados con octanoílo exhibieron valores de  $\Delta H$  más bajos que sus respectivos almidones nativos, probablemente debido a la destrucción parcial de la estructura granular durante el tratamiento con NaOH produciendo una gelatinización de alrededor del 35%. Además, esto se reflejó en niveles altos de almidón dañado (entre 13,9 y 22,5% de AD).



Tabla 28. Propiedades térmicas de almidones de sorgo y mandioca nativos y modificados químicamente determinadas por DSC.

Modificación	Fuente de almidón	$\Delta H$ (J/g)	To (°C)	Tp (°C)	Tc (°C)	Ancho de pico
Nativo	Sorgo blanco	6,86 <sup>b</sup>	67,87 <sup>b</sup>	73,12 <sup>b</sup>	80,35 <sup>a</sup>	7,14 <sup>d</sup>
	Sorgo marrón	8,75 <sup>c</sup>	68,19 <sup>b</sup>	73,08 <sup>b</sup>	81,78 <sup>b</sup>	7,84 <sup>e</sup>
	Mandioca	8,78 <sup>c</sup>	64,29 <sup>a</sup>	71,08 <sup>a</sup>	82,12 <sup>b</sup>	10,63 <sup>h</sup>
Octanoílo	Sorgo blanco	4,57 <sup>a</sup>	68,56 <sup>b</sup>	73,11 <sup>b</sup>	80,41 <sup>a</sup>	6,78 <sup>c</sup>
	Sorgo marrón	5,90 <sup>a</sup>	67,26 <sup>b</sup>	71,96 <sup>a</sup>	79,71 <sup>a</sup>	7,16 <sup>d</sup>
	Mandioca	5,46 <sup>a</sup>	65,22 <sup>a</sup>	72,8 <sup>b</sup>	81,98 <sup>b</sup>	9,97 <sup>g</sup>
Anhídrido acético	Sorgo blanco	10,56 <sup>d</sup>	66,62 <sup>b</sup>	71,34 <sup>a</sup>	79,08 <sup>a</sup>	7,19 <sup>d</sup>
	Sorgo marrón	9,35 <sup>c</sup>	65,13 <sup>a</sup>	71,75 <sup>a</sup>	79,11 <sup>a</sup>	7,22 <sup>d</sup>
	Mandioca	8,09 <sup>c</sup>	67,62 <sup>b</sup>	73,79 <sup>b</sup>	83,02 <sup>b</sup>	9,18 <sup>f</sup>
Ácido acético	Sorgo blanco	7,42 <sup>b</sup>	69,44 <sup>b</sup>	73,48 <sup>b</sup>	79,43 <sup>a</sup>	5,7 <sup>a</sup>
	Sorgo marrón	8,33 <sup>c</sup>	72,29 <sup>c</sup>	76,41 <sup>c</sup>	83,55 <sup>b</sup>	6,44 <sup>b</sup>
	Mandioca	12,22 <sup>e</sup>	65,14 <sup>a</sup>	72,53 <sup>b</sup>	83,85 <sup>b</sup>	11,1 <sup>i</sup>

Los valores con letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ).  $\Delta H$ : entalpía de gelatinización, To: temperatura de *onset*, Tp: temperatura del pico y Tc: temperatura de conclusión.

Las modificaciones no afectaron a las temperaturas de gelatinización de las muestras de sorgo blanco, pero en las muestras de sorgo marrón y mandioca se produjeron ligeros cambios en To, Tp y Tc.

A pesar de esto, el ancho del pico se vio afectado significativamente por las modificaciones, donde un pico más ancho implica una menor perfección cristalina y la heterogeneidad de las regiones amorfas y cristalinas de los gránulos de almidón (Kaur, Singh y Singh 2004). Los almidones modificados con ácido acético presentaron los picos más estrechos, lo que puede deberse a la reorganización de las cadenas durante el proceso de modificación, como se informó para los métodos de recocado en los que el almidón se calentó por debajo de su temperatura de gelatinización durante largos períodos de tiempo (Singh, Kaur y McCarthy 2007; Singh et al. 2011). También pudo deberse a que las cadenas menos organizadas fueron las más susceptibles a la hidrólisis ácida y de esta manera se redujo levemente la heterogeneidad de los cristales.

### Propiedades de *pasting*

El comportamiento de *pasting* tanto de almidones nativos como de almidones modificados se resume en la Tabla 29 y en la

Figura 42. Las modificaciones produjeron efectos significativos en el perfil de viscosidad.

En general, el sorgo blanco mostró los valores más bajos de viscosidad y la mandioca los más altos. Además, los almidones de sorgo mostraron parámetros similares a sus respectivas harinas (Capítulo I), lo cual indica que el almidón gobierna el comportamiento viscoso de las harinas.

Los resultados de las VP dependen principalmente del hinchamiento del gránulo, la lixiviación de la amilosa y la fricción entre gránulos hinchados (Wani, Sogi y Gill 2015). La esterificación con octanoílo produjo una drástica reducción de la VP causada por el deterioro de los gránulos durante el proceso de modificación, lo que condujo a un menor hinchamiento del gránulo, a lo que contribuyó la introducción del grupo hidrofóbico en la estructura. Además, la pendiente de viscosidad antes del pico se modificó en ambas muestras de sorgo (

Figura 42), probablemente debido a los cambios moleculares antes descritos y al amplio rango en los tamaños de los gránulos.

Tabla 29. Parámetros de pasting (RVA) de almidones de sorgo y mandioca, nativos y modificados químicamente.

Modificación	Almidón	VP (cP)	VM (cP)	BD (cP)	VF (cP)	SB (cP)	Tiempo (min)	TP (°C)
Nativo	Sorgo blanco	3742 <sup>b</sup>	2277 <sup>d</sup>	1465 <sup>a</sup>	3949 <sup>c</sup>	1672 <sup>d</sup>	5,4 <sup>e</sup>	79,9 <sup>i</sup>
	Sorgo marrón	5741 <sup>e</sup>	1535 <sup>a</sup>	4206 <sup>f</sup>	3552 <sup>b</sup>	2017 <sup>e</sup>	3,8 <sup>a</sup>	75,2 <sup>e</sup>
	Mandioca	7184 <sup>f</sup>	2121 <sup>c</sup>	5063 <sup>h</sup>	3580 <sup>b</sup>	1459 <sup>c</sup>	3,8 <sup>a</sup>	69,5 <sup>a</sup>
Octanoílo	Sorgo blanco	3243 <sup>a</sup>	1507 <sup>a</sup>	1736 <sup>c</sup>	2583 <sup>a</sup>	1076 <sup>b</sup>	5,1 <sup>d</sup>	73,5 <sup>d</sup>
	Sorgo marrón	3652 <sup>b</sup>	1692 <sup>b</sup>	1960 <sup>c</sup>	3326 <sup>b</sup>	1634 <sup>d</sup>	5,2 <sup>e</sup>	72,6 <sup>c</sup>
	Mandioca	4227 <sup>c</sup>	1827 <sup>b</sup>	2400 <sup>e</sup>	2830 <sup>a</sup>	1003 <sup>b</sup>	4 <sup>b</sup>	70,2 <sup>b</sup>
Anhídrido acético	Sorgo blanco	3943 <sup>b</sup>	2292 <sup>d</sup>	1651 <sup>b</sup>	4032 <sup>c</sup>	1741 <sup>d</sup>	5,4 <sup>e</sup>	80 <sup>i</sup>
	Sorgo marrón	4939 <sup>d</sup>	2572 <sup>e</sup>	2367 <sup>e</sup>	4192 <sup>c</sup>	1620 <sup>d</sup>	5,1 <sup>d</sup>	78,7 <sup>h</sup>
	Mandioca	7389 <sup>f</sup>	2438 <sup>e</sup>	4952 <sup>h</sup>	3720 <sup>b</sup>	1282 <sup>c</sup>	3,9 <sup>b</sup>	69,8 <sup>a</sup>
Ácido acético	Sorgo blanco	4464 <sup>c</sup>	2306 <sup>d</sup>	2158 <sup>d</sup>	4943 <sup>d</sup>	2637 <sup>f</sup>	4,8 <sup>c</sup>	75,9 <sup>f</sup>
	Sorgo marrón	4357 <sup>c</sup>	2489 <sup>e</sup>	1868 <sup>c</sup>	5061 <sup>d</sup>	2572 <sup>f</sup>	4,8 <sup>c</sup>	77,5 <sup>g</sup>
	Mandioca	7235 <sup>f</sup>	2588 <sup>e</sup>	4647 <sup>g</sup>	3381 <sup>b</sup>	793 <sup>a</sup>	4 <sup>b</sup>	71,9 <sup>c</sup>

Medias con letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre las muestras ( $p < 0,05$ ). VP: viscosidad pico; VM: viscosidad media; BD: breakdown; VF: viscosidad final; SB: setback; TP: temperatura de *pasting*.

Se han informado distintos efectos en la VP provocados por la acetilación: una disminución del VP de almidón de sorgo (Singh, Sodhi y Singh 2012) y otros almidones (Wani, Sogi y Gill

2015) pero también, se reportó un incremento de la VP en almidones de arroz (Colussi et al. 2015).

Los almidones acetilados de sorgo marrón presentaron menor VP que los nativos, por el contrario, el sorgo blanco no mostró diferencias significativas. Estos resultados podrían estar asociados a un comportamiento diferente para la despolimerización del almidón durante la acetilación (Colussi et al. 2015) o a la interrupción de los enlaces puente hidrógeno por la introducción de grupos acetilo (Singh, Sodhi y Singh 2012).

Las muestras de sorgo tratadas con ácido presentaron diferencias con sus almidones nativos, pero no entre ellas. A su vez, los almidones de mandioca A y H no mostraron diferencias significativas con los nativos en VP. Estos resultados pueden deberse a que el principal mecanismo para aumentar la viscosidad es el hinchamiento del gránulo y estas muestras presentaron similares propiedades de absorción de agua.

En general, la temperatura de *pasting* de los almidones modificados fue ligeramente diferente a la de sus contrapartes nativas, pero su pendiente de viscosidad fue menor, mostrando un retraso en el desarrollo del pico probablemente debido a las dificultades de hinchamiento de los gránulos producidas por los grupos hidrofóbicos. Con respecto a esto, otros autores han encontrado un incremento en la TP por acetilación de almidón (Singh, Sodhi y Singh 2012; Wani, Sogi y Gill 2015).

La viscosidad media (VM) de los almidones A y H fue similar entre ellos con un valor medio de  $\approx 2450$  cP y la VM más baja correspondió al almidón de sorgo marrón, tratado con cloruro de octanoílo.

El *breakdown* es una medida de la debilidad del almidón cocido y mostró un amplio rango de valores, desde 1465 cP hasta 5063 cP. Los valores más altos correspondieron a almidones de mandioca N, A y H, lo que indica que estos gránulos fueron los más susceptibles a la desintegración. Esto concuerda, como se mencionó antes, con el hecho de que los gránulos de tubérculos y raíces son más débiles que los de cereales.

La viscosidad final depende principalmente de los enlaces intermoleculares de la cadena de amilosa, por ende, factores como el grado de lixiviación de la amilosa y la longitud de la cadena influyen altamente en este parámetro.

Los valores más bajos de VF se observaron en muestras tratadas con octanoílo, lo que sugiere que este almidón no generó una estructura resistente al cizallamiento, probablemente debido a sus dificultades para retener el agua, como se señaló en secciones anteriores.

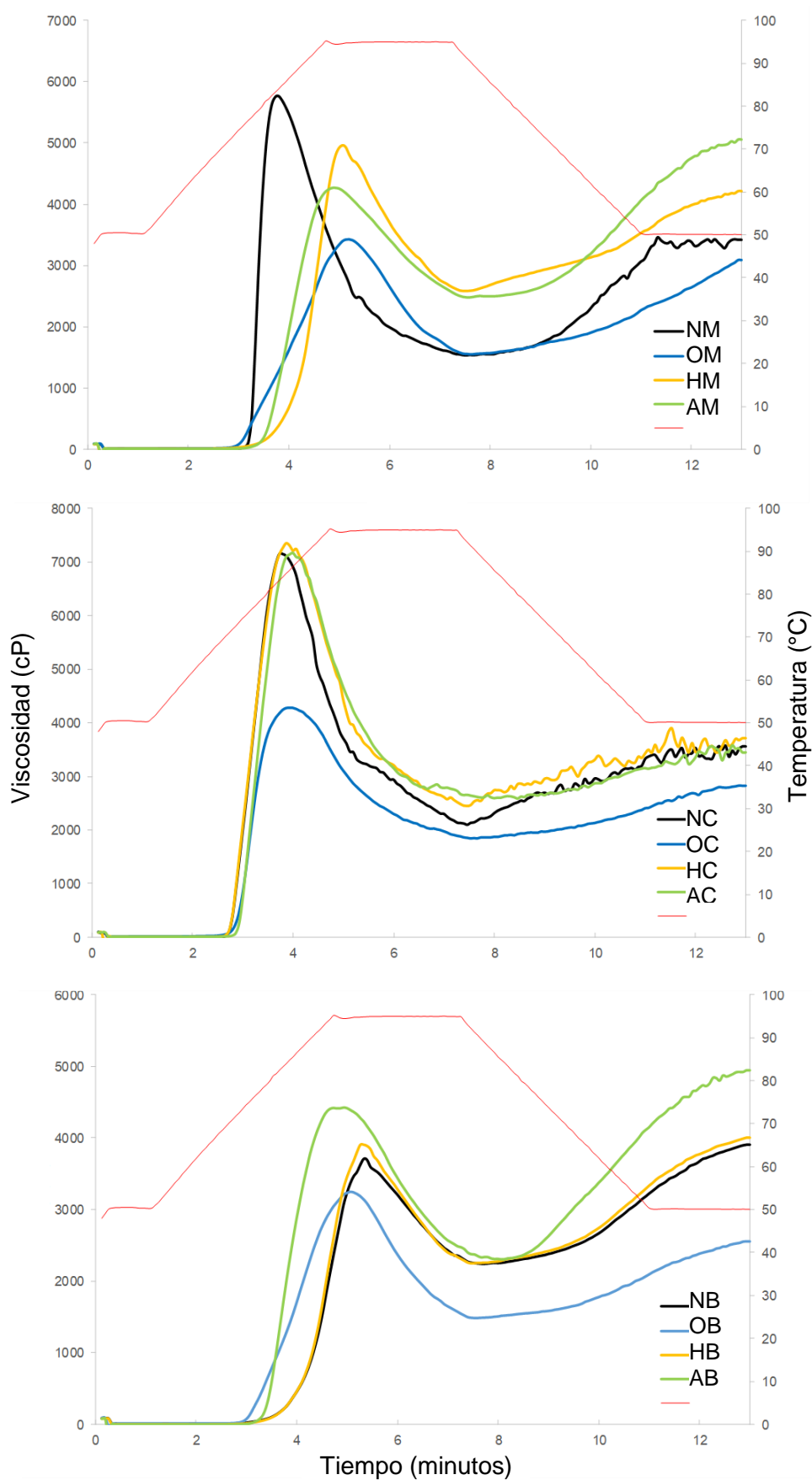


Figura 42. Perfiles de pasting de los almidones. Mandioca (C), sorgo marrón (M) y sorgo blanco (B) nativos (N) y modificados con anhídrido acético (H), ác. acético (A) y cloruro de octanoílo (O).

La viscosidad final de los almidones acetilados fue mayor que la de los nativos, tal como lo informaron otros autores (González y Pérez 2002; Colussi et al. 2015) para el almidón de arroz. Sin embargo, Singh et al. (2012) observaron que la acetilación redujo la VF. El tratamiento con ácido aumentó la VF de ambos almidones de sorgo, lo que puede atribuirse a que las cadenas de amilosa se aproximan mejor cuando se enfría la pasta de almidón tratada con ácido (Biduski et al. 2017).

Se observó en la mayoría de las muestras una reducción en los valores de SB; este efecto puede deberse a que la esterificación disminuyó la alineación de las cadenas de amilosa después del enfriamiento. Al contrario, el ácido acético aumentó el SB en el almidón de sorgo probablemente debido a una mayor lixiviación de la amilosa producida por la degradación de la superficie del gránulo y una mayor aproximación de la amilosa.

### **Sinéresis**

Los efectos significativos de las modificaciones del almidón producidos en la sinéresis de geles al 3% p/p pueden observarse en la Tabla 30. Se evaluó también la sinéresis de geles al 5% p/p y en todas las muestras se encontraron niveles de pérdida de agua inferiores al 1% sin diferencias significativas entre muestras, por ello no se muestran esos datos.

Se encontraron diferencias altamente significativas entre los valores de sinéresis para geles de mandioca y de sorgo, a pesar de los valores similares encontrados para la absorción de agua.

Todas las muestras de sorgo presentaron mayor sinéresis que las de mandioca, y los almidones de mandioca nativos y acetilados presentaron sinéresis inferiores al 1%. A su vez, la sinéresis de las muestras tratadas con ácido acético y octanoílo resultaron del 17% y el 34% al día 14, respectivamente.

La acetilación con anhídrido permitió la estabilización del almidón de sorgo blanco, lo que significa que no se encontró una diferencia de pérdida de agua significativa entre los días 1 y 14. En el caso del almidón de sorgo marrón, esta modificación provocó una reducción de la sinéresis de alrededor del 13% respecto al nativo y un resultado similar se alcanzó con el tratamiento con ácido acético para esta muestra. Sin embargo, no se encontraron diferencias significativas con los nativos para el almidón de sorgo blanco tratado con ácido.

La mejora en la retención de agua de los geles acetilados almacenados a baja temperatura puede atribuirse a la presencia de grupos acetilo, que impiden la reasociación de las cadenas de amilosa y la consiguiente exudación de agua (Ali y Hasnain 2011).

Por otro lado, la sinéresis de los geles de almidones modificados con octanoílo presentaron niveles significativamente superiores que los geles obtenidos de almidones nativos, principalmente en el almidón de mandioca. Además, se observó una disminución en la retención de agua con el tiempo. Estos comportamientos pueden deberse al efecto de la inclusión de cadenas hidrofóbicas en la estructura del almidón.

*Tabla 30. Sinéresis de geles de almidones nativos de sorgo y mandioca al 3% modificados químicamente.*

Modificación	Fuente de almidón	Sinéresis (%)		
		1 día	7 días	14 días
Nativo	Sorgo blanco	34,64 <sup>d</sup>	35,5 <sup>d</sup>	38,91 <sup>e</sup>
	Sorgo marrón	42,12 <sup>g</sup>	42,7 <sup>g</sup>	48,33 <sup>g</sup>
	Mandioca	0,06 <sup>a</sup>	0,08 <sup>a</sup>	0,08 <sup>a</sup>
Octanoílo	Sorgo blanco	46,27 <sup>h</sup>	49,8 <sup>h</sup>	52,17 <sup>h</sup>
	Sorgo marrón	51,26 <sup>i</sup>	52,9 <sup>i</sup>	53,5 <sup>i</sup>
	Mandioca	26,01 <sup>c</sup>	29,3 <sup>c</sup>	34,18 <sup>c</sup>
Anhídrido acético	Sorgo blanco	34,97 <sup>d</sup>	35,4 <sup>d</sup>	36,55 <sup>d</sup>
	Sorgo marrón	37,5 <sup>e</sup>	37,6 <sup>e</sup>	40,73 <sup>f</sup>
	Mandioca	0,01 <sup>a</sup>	0,02 <sup>a</sup>	0,03 <sup>a</sup>
Ácido acético	Sorgo blanco	39,38 <sup>f</sup>	40,5 <sup>f</sup>	41,08 <sup>f</sup>
	Sorgo marrón	34,72 <sup>d</sup>	39,5 <sup>f</sup>	42,67 <sup>f</sup>
	Mandioca	6,36 <sup>b</sup>	13,6 <sup>b</sup>	17,66 <sup>b</sup>

Letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre las muestras ( $p < 0,05$ )

### Resistencia a la congelación

Esta propiedad es fundamental a la hora de utilizar el almidón como aditivo en alimentos congelados para prevenir la pérdida de agua y la deformación del alimento al ser descongelado. Por ello, se asocia a una baja pérdida de agua en los ciclos de congelación-descongelación con una buena resistencia al proceso. Distintos almidones modificados se aplican en alimentos tales como medallones de carne, bolas de pescado, helados y panificados precocidos (Miyazaki et al. 2006; Bárcenas, Benedito y Rosell 2004).

Se puede observar en la Figura 43 el comportamiento de los geles de los distintos almidones y se destaca que los almidones de mandioca, presentaron muy baja pérdida de agua en los primeros 2 ciclos, y el nativo aumentó significativamente su pérdida de agua a partir del tercer ciclo. Este comportamiento está en concordancia con lo informado por otros autores, para geles de mandioca a distintas concentraciones (Nwokocho et al. 2009).

La sustitución de algún grupo hidroxilo por un grupo voluminoso como succinato, hidroxipropilo o fosfato generalmente disminuye las pérdidas de agua en los ciclos de congelación-descongelación (Shrestha, Ashok K y Halley 2014; Korma et al. 2016). En este

sentido, la acetilación mostró un comportamiento intermedio, ya que produjo una mejora significativa en los almidones de mandioca y sorgo blanco, pero mayores pérdidas de agua en el de sorgo marrón. A su vez, los almidones A mostraron leves pérdidas de agua en todos los ciclos, mejorando las propiedades de descongelación de los almidones nativos.

Por el contrario, los almidones modificados con O presentaron pérdidas de agua mayores a sus almidones nativos, por lo que su resistencia a la congelación es baja, pero teniendo en cuenta su relativamente alta absorción de aceite, estos almidones se podrían utilizar en sistemas más complejos ricos en lípidos (Gençcelep et al. 2017).

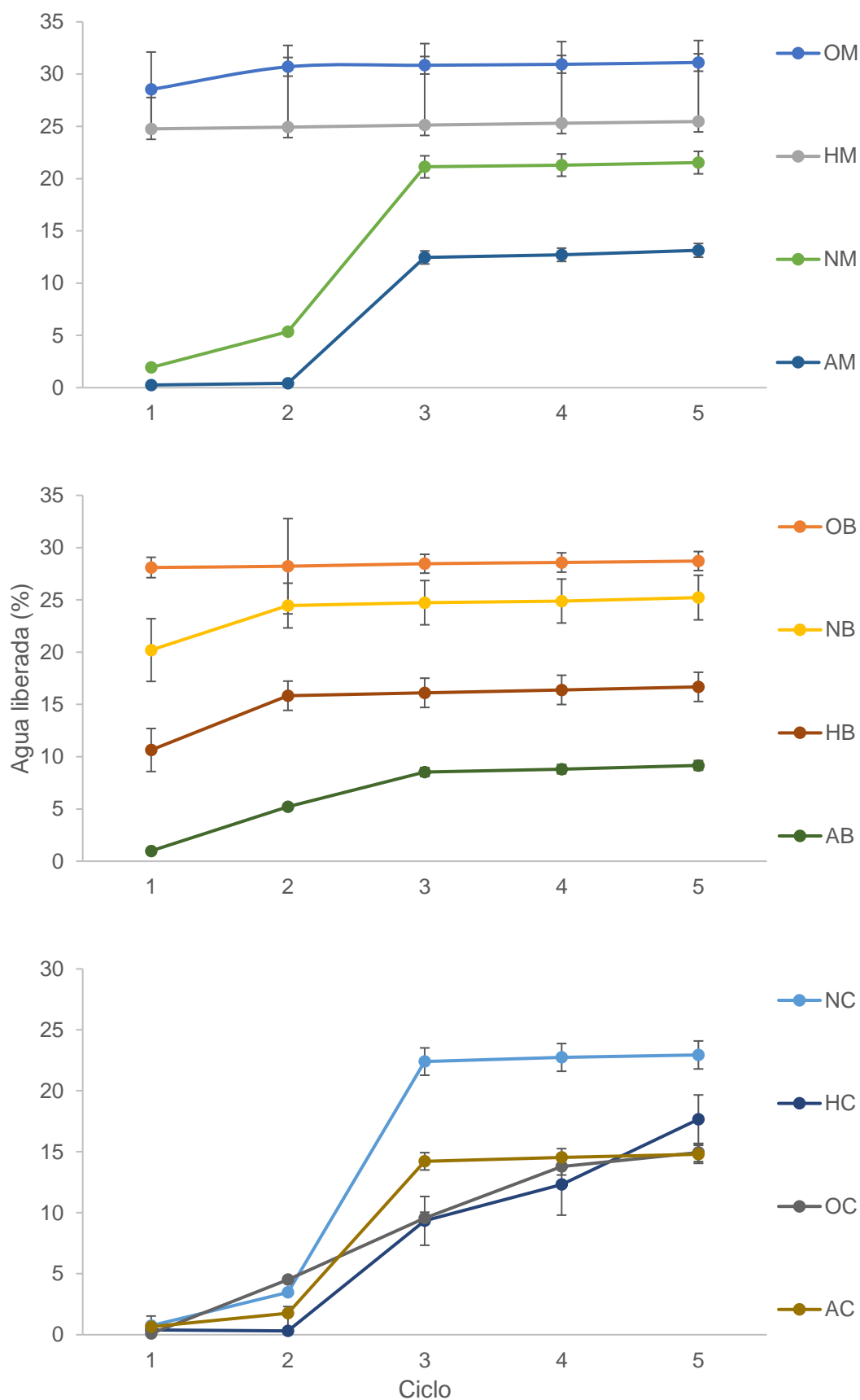


Figura 43. Resistencia a la congelación de almidones modificados químicamente. Mandioca (C), sorgo marrón (M) y sorgo blanco (B) nativos (N) y modificados con anhídrido acético (H), ác. acético (A) y cloruro de octanoílo (O).



## Textura del gel

El comportamiento de la textura de los geles se observa en la Figura 44, donde se muestra la fuerza máxima durante la extrusión, el área por debajo de las curvas fuerza-distancia (relacionada con la masticabilidad de las muestras) y la pendiente (relacionada con la dureza) (Singh et al. 2003).

Se encontraron diferencias significativas entre los diferentes almidones, para los tres parámetros evaluados, y a su vez, para cada hubo diferencias entre tratamientos. Los cambios en las propiedades de textura pueden atribuirse a variaciones en el proceso de modificación, el grupo funcional esterificado, el contenido de amilosa y el tamaño y la forma de los gránulos.

Los geles nativos de mandioca y sorgo blanco presentaron mayor fuerza máxima, masticabilidad y dureza que los del sorgo marrón. Singh et. al (2002) mostraron que el gel de almidón de papa presentó mayores fuerzas de punción que el gel de almidón de maíz y atribuyeron esto a un gránulo de almidón de papa hinchado y apretado.

En general, los almidones modificados con octanoílo presentaron los valores más bajos de los parámetros de textura y, en particular, la masticabilidad disminuyó progresivamente durante el almacenamiento. Esto puede atribuirse a la introducción del grupo hidrofóbico en estos almidones, lo que aumentó su sinéresis a lo largo del tiempo.

Cabe señalar que la dureza y la fuerza máxima de los geles de las muestras acetiladas aumentaron con el tiempo de almacenamiento, probablemente debido a la recristalización de las moléculas de amilopectina, lo que afectó la rigidez de estos sistemas.

Además, los almidones tratados con ácido presentaron una mayor dureza en sus geles que los de almidón nativo, probablemente debido a que las cadenas cortas mejoran la interacción, tal como fue encontrado por Genççelep et al. (2017) en geles y emulsiones de almidón modificado con ácido. A su vez, Biduski et al. (2017) encontraron que las películas preparadas con almidón modificado con ácido aumentaron el módulo de Young (relación entre la tensión aplicada y la deformación del material) cuando se utiliza en bajas concentraciones.

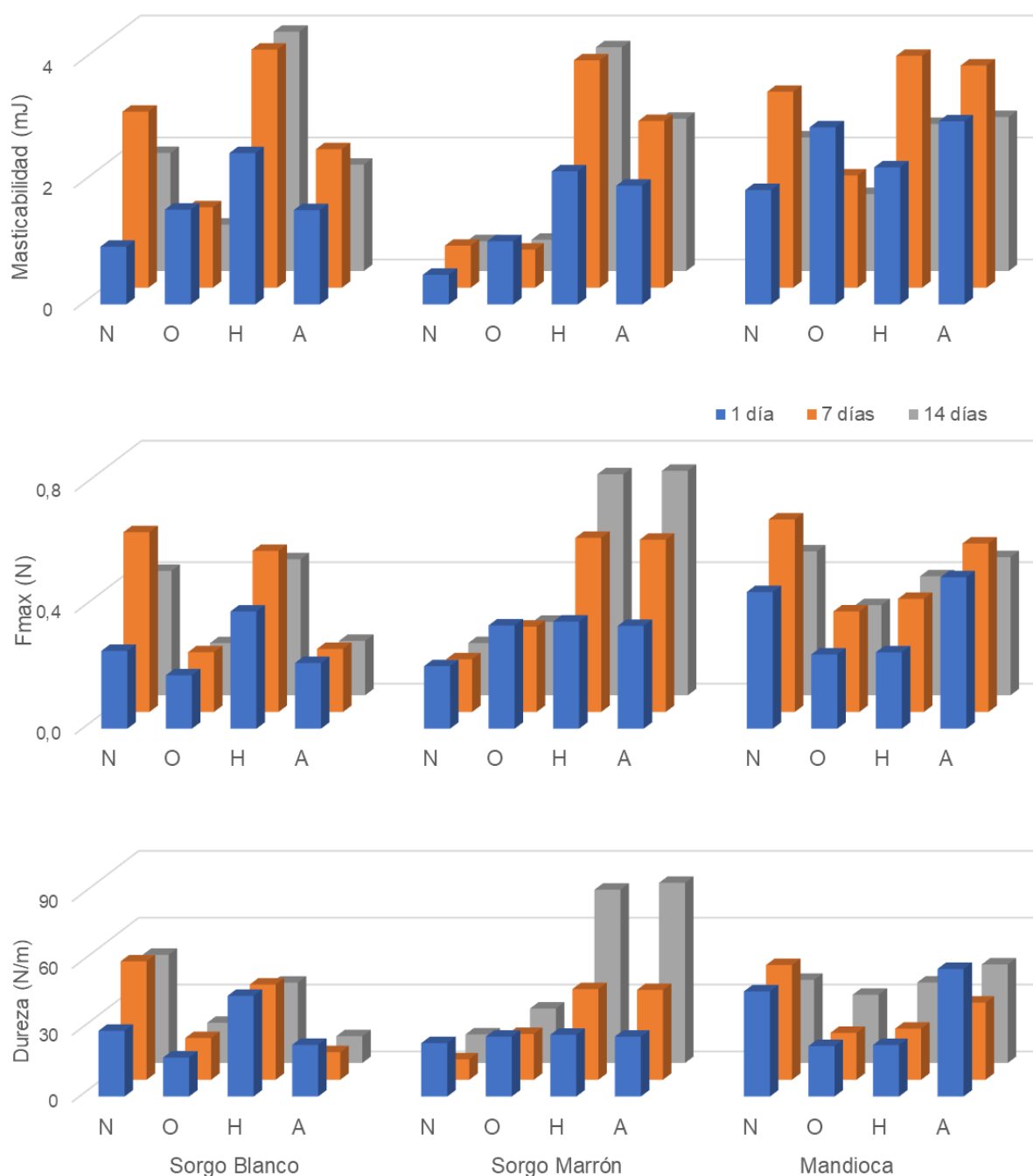


Figura 44. Textura de geles de almidones nativos (N) y modificados con anhídrido acético (H), ác. acético (A) y cloruro de octanoílo (O).

### Análisis reológico

Se realizaron ensayos oscilatorios y curvas de flujo para evaluar el efecto de las modificaciones de cada almidón sobre las propiedades reológicas de las pastas. En la Tabla 31 se observan los valores de los módulos a 1 Hz y en la Figura 45 se pueden observar las curvas de  $\tan \delta$ .

Los parámetros reológicos estudiados tanto de pastas de almidones nativos como de modificados mostraron diferencias significativas entre ellos. Sin embargo, todas las muestras

presentaron valores del módulo de almacenamiento considerablemente mayores que el módulo de pérdida ( $G' > G''$ ) y presentaron una ligera dependencia lineal a lo largo de la frecuencia estudiada, sugiriendo que los geles eran más similares a un sólido que a un material líquido (Rivera-Corona et al. 2014; Ai y Jane 2015).

Tabla 31. Módulos de pérdida ( $G''$ ) y de almacenamiento ( $G'$ ) y parámetros del modelo de ley de potencia de pastas al 5% p/p de almidones nativos y modificados químicamente.

Modificación	Fuente de almidón	Parámetros reológicos a 1 Hz			Ley de Potencia	
		$G''$ (Pa)	$G'$ (Pa)	Tan $\delta$	$K$ (Pa.s <sup>n</sup> )	$n$
Nativo	Sorgo blanco	11,3 <sup>g</sup>	148,0 <sup>g</sup>	0,076 <sup>a</sup>	11,1 <sup>f</sup>	0,29 <sup>b</sup>
	Sorgo marrón	5,0 <sup>b</sup>	33,2 <sup>b</sup>	0,150 <sup>d</sup>	8,7 <sup>e</sup>	0,45 <sup>c</sup>
	Mandioca	7,5 <sup>c</sup>	29,0 <sup>b</sup>	0,258 <sup>g</sup>	12,5 <sup>g</sup>	0,45 <sup>c</sup>
Octanoílo	Sorgo blanco	14,8 <sup>h</sup>	131,0 <sup>f</sup>	0,113 <sup>c</sup>	3,4 <sup>a</sup>	0,42 <sup>c</sup>
	Sorgo marrón	15,7 <sup>i</sup>	128,0 <sup>f</sup>	0,122 <sup>c</sup>	4,8 <sup>b</sup>	0,28 <sup>b</sup>
	Mandioca	7,9 <sup>c</sup>	47,1 <sup>c</sup>	0,168 <sup>e</sup>	7,5 <sup>c</sup>	0,40 <sup>c</sup>
Anhídrido acético	Sorgo blanco	10,3 <sup>f</sup>	129,0 <sup>f</sup>	0,079 <sup>a</sup>	15,3 <sup>i</sup>	0,24 <sup>a</sup>
	Sorgo marrón	11,1 <sup>g</sup>	130,5 <sup>f</sup>	0,085 <sup>b</sup>	13,6 <sup>h</sup>	0,22 <sup>a</sup>
	Mandioca	4,3 <sup>a</sup>	20,7 <sup>a</sup>	0,209 <sup>f</sup>	13,8 <sup>h</sup>	0,45 <sup>c</sup>
Ácido acético	Sorgo blanco	8,4 <sup>d</sup>	92,1 <sup>d</sup>	0,091 <sup>b</sup>	9,2 <sup>e</sup>	0,31 <sup>b</sup>
	Sorgo marrón	9,4 <sup>e</sup>	110,0 <sup>e</sup>	0,085 <sup>b</sup>	8,1 <sup>d</sup>	0,31 <sup>b</sup>
	Mandioca	4,4 <sup>a</sup>	20,9 <sup>a</sup>	0,211 <sup>f</sup>	8,9 <sup>e</sup>	0,44 <sup>c</sup>

Letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre las muestras ( $p < 0,05$ )

El módulo de almacenamiento estuvo entre 12,5 Pa y 150,0 Pa, mientras que el módulo de pérdidas osciló entre 1,7 Pa y 10,5 Pa, mostrando un amplio rango de valores. Por otro lado, los valores de tan  $\delta$  oscilaron entre 0,06 y 0,36 en las frecuencias estudiadas, lo que resalta que existen diferencias entre los valores de los módulos, sin embargo, los geles tuvieron un comportamiento reológico similar para todas las muestras (Figura 45).

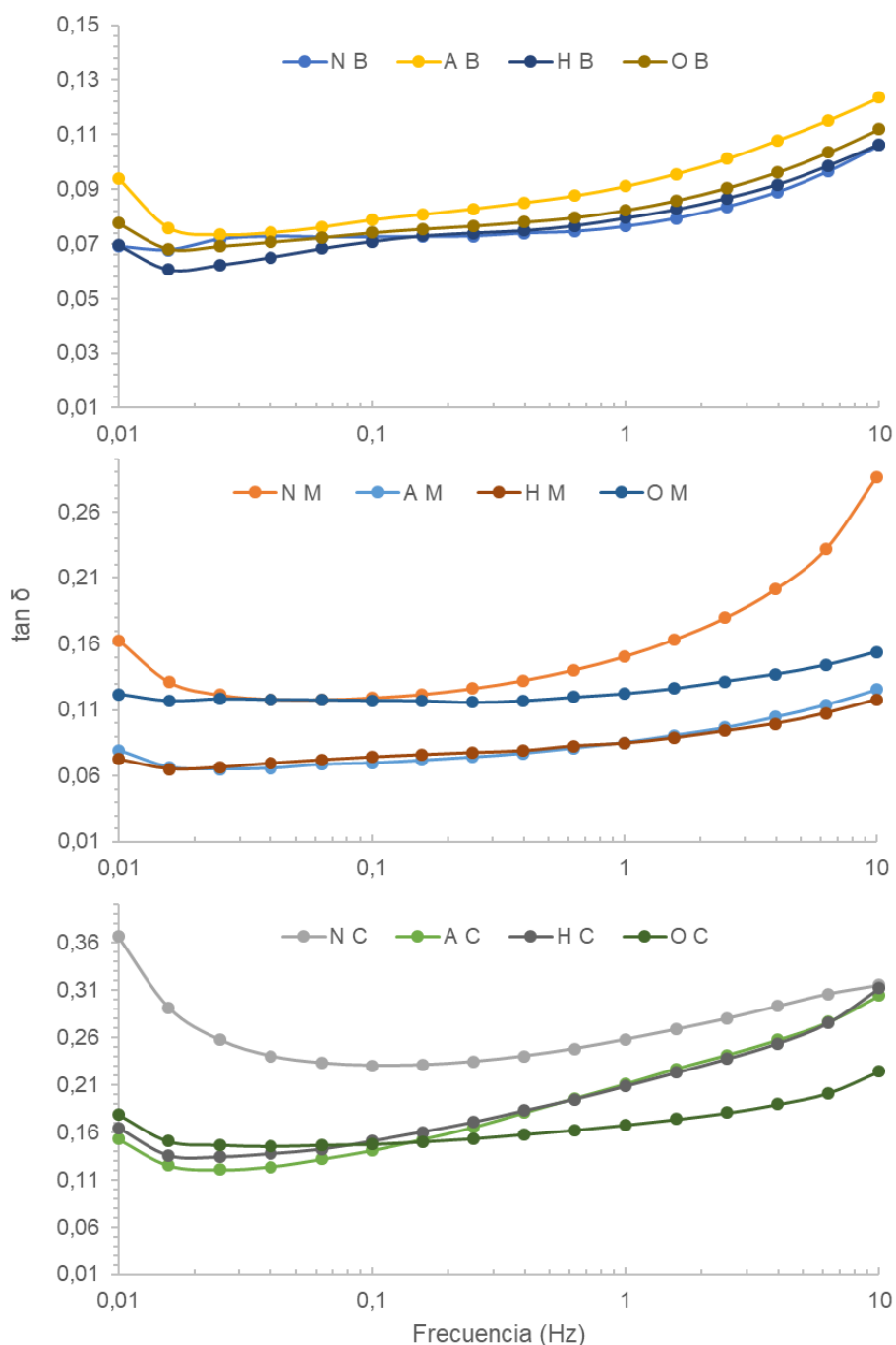


Figura 45.  $\tan \delta$  de los almidones. Mandioca (C), sorgo marrón (M) y sorgo blanco (B) nativos (N) y modificados con anhídrido acético (H), ác. acético (A) y cloruro de octanoilo (O).

Los módulos de almacenamiento de las muestras de mandioca fueron significativamente menores que los de sorgo en todos los casos, lo que indicó geles más débiles. Esto puede deberse a que la baja proporción de amilosa en estas muestras generó una fase continua endeble, además los gránulos de mandioca presentan baja rigidez, por lo tanto, no colaboraron con la dureza del sistema. En este sentido, Ribotta y Rosell (2010) observaron que los geles de mandioca están formados por gránulos completamente desintegrados y producen una fase continua de polímeros donde no se pueden vislumbrar gránulos.

El módulo  $G'$  del sorgo blanco disminuyó ligeramente con las modificaciones y sugiere un menor entrecruzamiento de los polímeros en los geles. Los valores de este módulo fueron similares en todos los almidones modificados de ambos sorgos, pero no así en el nativo, donde el sorgo marrón fue inferior al blanco.

Por otra parte, las muestras modificadas de sorgo marrón mostraron mayores valores de  $G'$  y  $G''$  que su almidón nativo. Como también puede verse en el perfil de *pasting*, este almidón nativo de sorgo mostró una elevada debilidad y las modificaciones rigidizaron la estructura.

En general se observó el crecimiento de  $\tan \delta$  con la frecuencia, por lo tanto, una disminución de la diferencia entre los módulos, lo que indica una mayor desestabilización de la estructura como consecuencia de la deformación (Figura 45). Por el contrario, el almidón de mandioca nativo mostró una disminución de  $\tan \delta$  con la frecuencia a valores inferiores a 0,1 Hz. A su vez, se puede ver que los geles de almidón nativo de sorgo marrón mostraron una fuerte dependencia de  $\tan \delta$  con la frecuencia, a diferencia de sus almidones modificados.

La acetilación produjo la disminución de  $\tan \delta$  en ambos sorgos, en concordancia con lo presentado por Shon y Yoo (2006) para almidones de arroz acetilados, pero no produjo cambios significativos en mandioca.

Este comportamiento reológico podría ser el resultado de las diferencias encontradas en el tamaño y forma de los gránulos y de las moléculas lineales de almidón (principalmente amilosa) dispersas en el medio (Kaur et al. 2004; Ai y Jane 2015).

Los datos de esfuerzo vs. velocidad de cizallamiento fueron ajustados adecuadamente por el modelo de la ley de potencia ( $R^2 > 0.96$ ) donde todas las pastas exhibieron un índice de comportamiento de flujo  $< 1$  (Tabla 31), lo que indica que la viscosidad aparente disminuye con el aumento de las velocidades de cizallamiento, por lo tanto, las muestras manifestaron un comportamiento pseudoplástico.

Las modificaciones en el almidón de mandioca no provocaron cambios significativos en los valores del índice de flujo, a su vez, los almidones modificados con sorgo marrón presentaron valores de  $n$  más bajos que los nativos. La esterificación de almidón de sorgo blanco con anhídrido acético disminuyó el valor del índice de flujo, pero la modificación con octanoílo aumentó ese parámetro, lo cual indicó un carácter más newtoniano en este último.

El coeficiente de consistencia mostró la misma tendencia en cada almidón: el tratamiento con anhídrido aumentó la consistencia, el octanoílo la redujo fuertemente y el tratamiento con ácido la disminuyó ligeramente. Además, las muestras presentaron valores de  $K$  similares entre las modificaciones.

Las diferencias en el coeficiente de consistencia entre las pastas de almidón se debieron probablemente al tamaño y forma del gránulo de almidón, la absorción de agua, la debilidad del gránulo y el contenido de amilosa (Singh et al. 2002; Ehtiati et al. 2017). Así, una red de amilosa más entrecruzada y gránulos más hinchados produjeron la consistencia más alta de almidones tratados con anhídrido, y contrariamente a eso, los bajos niveles de K de almidones tratados con octanoílo pudieron deberse a que los grandes tamaños de gránulos previenen la formación de la red de amilosa.

En general, los geles producidos a partir de los almidones tratados con octanoílo parecieron estar afectados por grandes deformaciones, pero no por las pequeñas, esto podría ser el resultado de que sus grandes gránulos que absorben elevadas cantidades de agua, pero la liberan rápidamente. En el caso de las muestras tratadas con anhídrido acético, fue evidente la influencia del grupo acetilo para evitar la reasociación de las moléculas de almidón. Por otro lado, las cadenas más cortas producidas por la hidrólisis con ácido acético condujeron a estructuras más débiles, que fluyen fácilmente, tanto en deformaciones altas como bajas.

### **Análisis de conglomerados**

Se aplicó un análisis de conglomerados para agrupar las muestras según sus propiedades funcionales medidas al utilizar el algoritmo de Ward y la distancia euclídea, donde el número de clústeres se fijó arbitrariamente en 4. Posteriormente, se aplicó un análisis de varianza entre grupos para caracterizar cada uno (Tabla 32).

El grupo 1 incluyó al almidón nativo de sorgo marrón y ambas muestras de sorgo A, y su característica distintiva fue su alto SB y G', por lo que estos almidones podrían utilizarse en formulaciones de pastas, tal como lo describimos anteriormente en el Capítulo III. El grupo 2 se caracterizó por una alta absorción de agua y aceite y valores bajos de  $\Delta H$ . Este grupo incluyó las muestras de O y su combinación de propiedades sugieren que sería un aditivo ideal para batidos como bizcochuelos y madalenas; ya que requiere baja cantidad de energía para gelatinizar, lo que permitiría una rápida fijación de la estructura, además al ser afín tanto a agua como a lípidos, podría funcionar como emulsionante (Hesso et al. 2015).

El resto de las muestras de mandioca formaron el *clúster* 3 y se caracterizaron por su alta absorción de aceite, PV, BD y alta K y n e indicaron la formación de geles consistentes pero fluidos, que podrían ser utilizados para varias aplicaciones como por ejemplo la formulación de queso crema bajo en grasa (Brighenti et al. 2018).

El *clúster* 4 incluye ambos almidones de sorgo acetilados y el de sorgo blanco nativo. En estas muestras se puede destacar su fuerte textura gelatinosa ya que posee gran fuerza máxima de extrusión y bajo índice de flujo.

Los resultados mostraron que los almidones estudiados podrían separarse en grupos según sus propiedades, pero deberían realizarse estudios exhaustivos de los efectos del rendimiento de cada grupo en diferentes matrices de alimentos.

Tabla 32. Propiedades de los almidones nativos y modificados agrupados por clústeres.

Clúster	CRA	CR Aceite	VP (cP)	BD (cP)	SB (cP)	$\Delta H$ (J/g)	Sinéresis (%)	Fmax (N)	G' (Pa)	Tan $\delta$	K (Pa.s <sup>n</sup> )	n
1	2,19 <sup>a</sup>	2,18 <sup>a</sup>	4854 <sup>a</sup>	2744 <sup>a</sup>	2408 <sup>b</sup>	8,17 <sup>b</sup>	38,7 <sup>b</sup>	0,22 <sup>a</sup>	78,4 <sup>b</sup>	0,11 <sup>a</sup>	8,67 <sup>a</sup>	0,36 <sup>b</sup>
2	2,88 <sup>b</sup>	2,47 <sup>b</sup>	3707 <sup>a</sup>	2032 <sup>a</sup>	1237 <sup>a</sup>	5,31 <sup>a</sup>	41,1 <sup>b</sup>	0,25 <sup>a</sup>	102,0 <sup>b</sup>	0,13 <sup>a</sup>	5,23 <sup>a</sup>	0,37 <sup>b</sup>
3	2,08 <sup>a</sup>	2,34 <sup>b</sup>	7269 <sup>b</sup>	4887 <sup>b</sup>	1178 <sup>a</sup>	9,7 <sup>b</sup>	2,1 <sup>a</sup>	0,32 <sup>a</sup>	23,5 <sup>a</sup>	0,23 <sup>b</sup>	11,73 <sup>b</sup>	0,45 <sup>b</sup>
4	2,05 <sup>a</sup>	2,10 <sup>a</sup>	4208 <sup>a</sup>	1827 <sup>a</sup>	1677 <sup>a</sup>	8,92 <sup>b</sup>	35,7 <sup>b</sup>	0,44 <sup>b</sup>	135,8 <sup>b</sup>	0,08 <sup>a</sup>	13,33 <sup>b</sup>	0,25 <sup>a</sup>

Medias con letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre las muestras ( $p < 0,05$ ). CRA: capacidad de retención de agua, VP: viscosidad pico; BD: breakdown; SB: setback;  $\Delta H$ : entalpía de gelatinización, G': módulo de almacenamiento, Tan  $\delta$ : factor de pérdida, K: consistencia, n: índice de flujo.

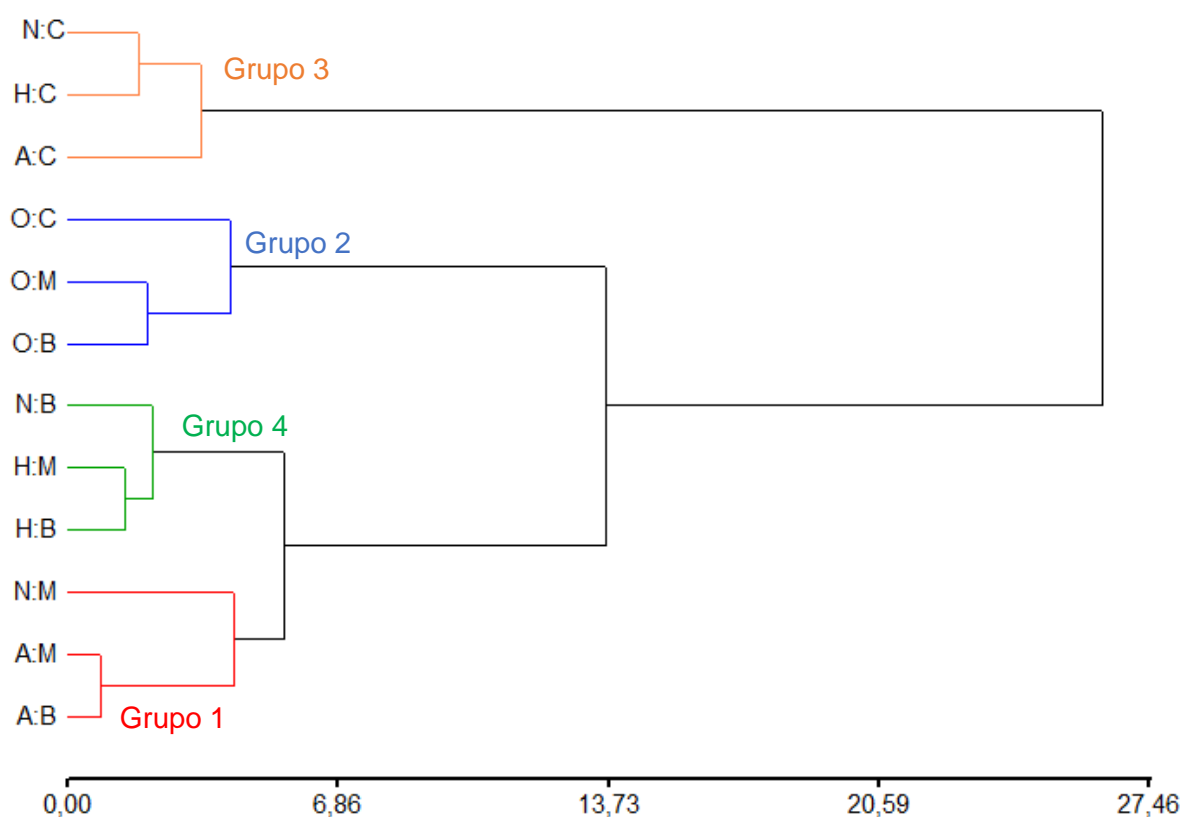


Figura 46. Almidones nativos y modificados agrupados por clústeres. Mandioca (C), sorgo marrón (M) y sorgo blanco (B) nativos (N) y modificados con anhídrido acético (H), ác. acético (A) y cloruro de octanoílo (O).

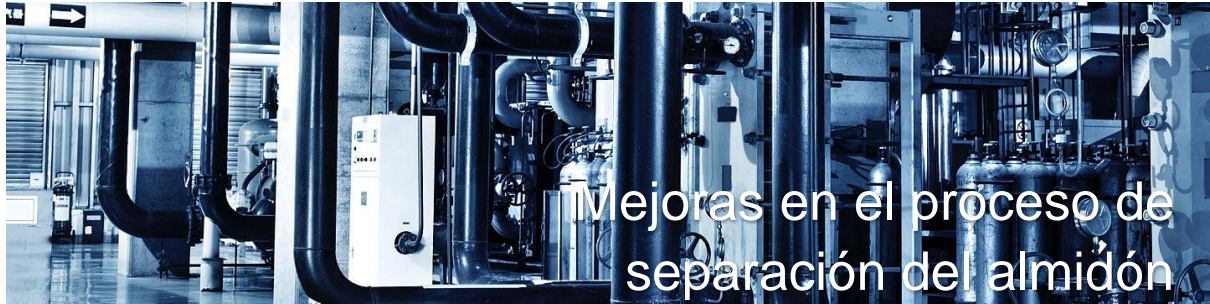
## Conclusiones

El método de separación del almidón de sorgo fue eficaz para ambos híbridos, teniendo en cuenta la pureza y los bajos niveles de almidón dañado. Las modificaciones aplicadas mostraron diferencias significativas entre la mandioca y los almidones de sorgo exhibiendo a

su vez, estos últimos, un comportamiento similar. Las modificaciones generaron cambios significativos en las propiedades químicas, morfológicas, térmicas y reológicas de los almidones. La acetilación y la hidrólisis ácida produjeron almidones con características ligeramente diferentes. Estas modificaciones, y en particular la esterificación del octanoílo, produjeron grandes cambios en el almidón dañado, la distribución del tamaño de las partículas, la forma de los gránulos, el grado de cristalinidad y el patrón DRX. La acetilación, el tratamiento ácido y la esterificación con cloruro de octanoílo provocaron cambios en las interacciones de los almidones con el agua, lo que resultó en una gama más amplia de propiedades funcionales. En general, las modificaciones aumentaron la absorción de agua de los almidones nativos, pero se produjo un leve efecto sobre la absorción de aceite. Los almidones de mandioca presentaron una mayor claridad de las suspensiones de almidón gelatinizado que los almidones de sorgo. Los parámetros de gelatinización y el perfil de *pasting* cambiaron significativamente con las modificaciones, particularmente en la esterificación con octanoílo. Todas las muestras de sorgo presentaron mayor sinéresis que las de mandioca y la acetilación mejoró ligeramente las pérdidas de agua. Las propiedades texturales de la pasta y los resultados reológicos, sugirieron un comportamiento físico del gel, donde la mandioca y el sorgo blanco nativo exhibieron un comportamiento más rígido de los geles. El análisis de conglomerados permitió separar adecuadamente las muestras en grupos por sus propiedades. Las modificaciones químicas aplicadas bajo condiciones acuosas fueron un poderoso instrumento para modificar las propiedades de los almidones nativos.



# Capítulo V



La separación del almidón de los granos normalmente se realiza por procedimientos que implican su molienda húmeda, y luego se plantean diversas etapas de separación. En el capítulo IV se utilizó un procedimiento de separación con muy buenos resultados respecto del producto final, pero algunas de sus etapas debían ser mejoradas. El objetivo del presente capítulo fue analizar las etapas claves para desarrollar un procedimiento de separación de almidón de sorgo a escala piloto. Para ello se planteó un procedimiento de separación que utilizó como materia prima harina de grano pulido, luego ésta se sometió a una molienda húmeda mediante un molino coloidal, donde se estudió el cambio de tamaño de partículas en función de la concentración de la suspensión y el tiempo de proceso. Posteriormente, para la separación de las partículas se diseñó, construyó y caracterizó un hidrociclón. El dimensionamiento del equipo se realizó a partir de ecuaciones empíricas y luego se construyó mediante impresión 3D. La concentración y tiempo óptimos de molienda fueron 12% v/v y 47 minutos, respectivamente. Las variables de diseño del hidrociclón dieron como resultado la elección de una geometría tipo Bradley y las siguientes dimensiones: diámetro interno de 80 mm, largo total de 548 mm y diámetro de 10 mm para la entrada. Se encontró una separación óptima alimentando el hidrociclón con suspensiones de 1% v/v de harina de sorgo en agua a 25 L/min, con una presión de entrada de 148 kPa, obteniéndose un producto final de 89,6% de almidón en base seca. Los resultados indicaron que la estrategia de molienda fue efectiva y que el método con el que se diseñó el hidrociclón pudo predecir adecuadamente el comportamiento real del mismo. También es posible concluir que la impresión 3D fue una alternativa económica y viable para la construcción de prototipos a escala piloto.

## Introducción

### Separación de almidón

Sí bien durante la Segunda Guerra Mundial se utilizó el sorgo como materia prima de partida en la producción comercial de almidón y dextrosa, a la fecha, no se conocen industrias de molienda húmeda de sorgo. Rooney y Serna-Saldivar (2000) detallaron un proceso comercial de molienda húmeda para sorgo, aunque con dificultades para separar correctamente la fibra y el germen.

La separación del almidón de los granos normalmente se realiza por procedimientos, que implican molienda húmeda y diversas etapas de separación. Normalmente se comienza con una etapa de remojo de los granos, que puede durar desde 24 a 48 horas y tiene como fin ablandarlos y solubilizar parte de sus proteínas. En esta etapa se suele agregar  $\text{SO}_2$  para disminuir el pH (impidiendo el desarrollo de microorganismos) y para contribuir a la separación de los gránulos de almidón, de las proteínas unidas a estos. La etapa de remojo implica tanques de gran tamaño (hasta 600 toneladas en el caso del maíz), el control estricto del proceso, trabajar con sustancias peligrosas, instalaciones con una gran inversión inicial y elevados costos de operación (Eckhoff y Watson 2009).

A diferencia del maíz, el sorgo posee un pericarpio más débil y pigmentos que influyen en el contenido de proteínas y el color del almidón resultante (Wronkowska 2016). Como se mencionó en el Capítulo anterior, la molienda húmeda de sorgo para la separación de almidón a escala laboratorio fue estudiada por varios autores (Belhadi et al. 2012; Higiro, Flores y Seib 2003; Pérez Sira y Lares Amaiz 2004; Xie y Seib 2000). Estos autores analizaron la influencia del agregado de distintas sustancias químicas, el tiempo, el uso de ultrasonido y la temperatura en las etapas de remojo y molienda de los granos evaluando los rendimientos y composición del producto final. Sus resultados fueron alentadores pero los procesos propuestos insumían tiempo de proceso, el manejo de sustancias peligrosas y bajos rendimientos, a pesar de la pequeña escala.

Para evitar estos inconvenientes, se propone un proceso diferente para la obtención de almidón de sorgo, el cual implica el pelado del grano (para eliminar gran parte del pericarpio), molienda en seco, molienda húmeda y separaciones físicas. La molienda en seco se realiza para disminuir el tamaño de partícula y acelerar la disolución de las proteínas e hidratación de todos los demás componentes en la siguiente etapa. La molienda en húmedo de la harina tiene como objetivo romper las partículas de harina para así separar los gránulos de almidón unos de otros, y además disolver proteínas. Para llevar a cabo esta etapa se eligió un molino coloidal. Luego, la separación del almidón de las demás partículas puede llevarse a cabo por

diversos métodos, donde el más habitual a escala industrial es la centrifugación, aunque en este capítulo se propone utilizar un separador hidrociclónico.

### Molino coloidal

Los molinos coloidales (

Figura 47) poseen un rotor que gira a altas velocidades (más de 10.000 rpm) y un estator levemente separado de este. Normalmente la alimentación se realiza colineal al eje del rotor, y la misma es empujada por fuerzas centrifugas contra la pared del estator. En ese espacio que separa ambas partes se producen altas fuerzas de corte que dan lugar a la rotura de las partículas contenidas en la alimentación.

Este tipo de equipos es fácilmente escalable, ocupa poco espacio y puede trabajar tanto en continuo como en lotes. Además, produce menos daño en el almidón que otros molinos (Solanki et al. 2005), lo cual es esencial para obtener mayores rendimientos y mejor calidad de almidón aislado.

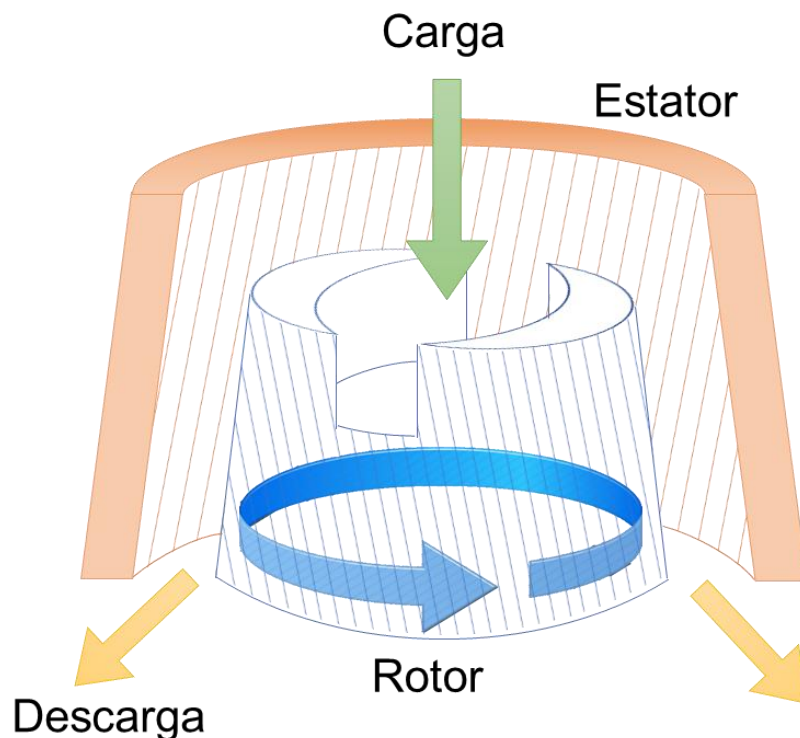


Figura 47. Esquema del conjunto rotor-estator de un molino coloidal.

Puchongkavarin, Varavinit y Bergthaller (2005) utilizaron un molino coloidal para la separación de almidón de arroz partiendo de granos pulidos y mediante el agregado de enzimas o la

utilización de un medio alcalino, lo cual resultó en almidones con alta pureza y bajo nivel de daño.

## Hidrociclones

Los equipos de clasificación se pueden dividir en dos categorías: aquellos que basan la separación en un fluido y aquellos que someten las partículas a una serie de mallas. Los primeros se basan en la velocidad relativa que adquieren las partículas al moverse en un fluido cuando están sometidas a una fuerza exterior (Austin y Concha 1994).

En el Capítulo anterior se utilizó para la separación del almidón ambas estrategias, primero se sometió a la suspensión a pasar por una serie de mallas y luego se hizo pasar el fluido resultante por un separador de flujo transversal donde la fuerza impulsora para la separación fue la gravedad.

En los clasificadores centrífugos la fuerza es producida por la rotación del fluido y puntualmente en los hidrociclones la fuerza centrífuga la produce la entrada tangencial de la alimentación.

Desde hace muchos años, la industria del almidón utiliza hidrociclones para purificar el almidón, separándolo de las impurezas mediante un sistema de lavado. Los hidrociclones presentan algunas ventajas: el bajo costo, la ausencia de partes móviles y el amplio rango de operación. Se pueden enumerar también ciertas desventajas, como la baja capacidad y la relativamente baja eficiencia (van Esch 1991). Para superar esta última desventaja, a nivel industrial se utilizan baterías de al menos tres hidrociclones en serie y para mejorar la capacidad se elige una disposición de hidrociclones en paralelo.

Los hidrociclones consisten en una sección cilíndrica con un tubo central conectado a una sección cónica con un tubo de descarga (Figura 48). El conducto de entrada es tangencial al cilindro y está unido a la sección superior del mismo. El fluido que ingresa al hidrociclón causa remolinos dentro del dispositivo, generando así fuerzas centrífugas que envían las partículas más gruesas y pesadas hacia la pared y son arrastradas hacia el extremo inferior del cono. A su vez, esta salida restringe el flujo en espiral descendente y genera una columna central de líquido en espiral ascendente, que sale a través del tubo superior (*vortex*). Este flujo ascendente contiene las partículas más finas y ligeras (Hsieh y Rajamani 1991).

El rendimiento de separación mediante un hidrociclón está influenciado por su geometría, tamaño, variables operativas y propiedades físicas de los sólidos y del fluido. Los mecanismos de separación e hidrodinámica que actúan en los hidrociclones son muy complejos y difíciles de modelar teóricamente, siendo común la adopción de modelos empíricos basados en pruebas de laboratorio, para estimar el rendimiento de los mismos (Silva et al. 2012). El

modelo más utilizado para el cálculo del tamaño de corte en hidrociclones fue propuesto por Plitt (1976) y a lo largo de los años se realizaron muchas revisiones y correcciones al modelo. Una de las modificaciones en esta ecuación fue propuesta por Silva et al. (2012) e incluye variables que no fueron tenidas en cuenta en el trabajo original de Plitt:

$$d_{50} = \frac{50,5 D_c^{0,46} D_i^{0,6} D_o^{1,21} \mu^{0,5} e^{0,063\phi}}{D_u^{0,71} h^{0,38} Q^{0,45} (\rho_s - \rho_l)^{0,5}}$$

Ecuación 19

Donde,  $D_c$  (cm) es el diámetro interno de la sección cilíndrica del hidrociclón,  $D_i$  (cm) es el diámetro interno de la entrada,  $D_o$  (cm) es el diámetro interno de la salida superior (*overflow*),  $D_u$  (cm) es el diámetro interno de la salida inferior (*underflow*),  $h$  (cm) es la distancia entre la parte inferior del vortex y la salida inferior,  $Q$  (L/min) es el flujo volumetrico de la alimentación,  $\rho_s$  (g/cm<sup>3</sup>) es la densidad del sólido y  $\rho_l$  (g/cm<sup>3</sup>) es la densidad del líquido,  $\mu$  es la viscosidad dinámica del fluido (cP),  $\phi$  (%) es la fracción volumétrica de sólidos en la alimentación y  $d_{50}$  (µm) es el tamaño de corte, es decir, el diámetro de partícula que exhibe una eficacia de separación del 50%.

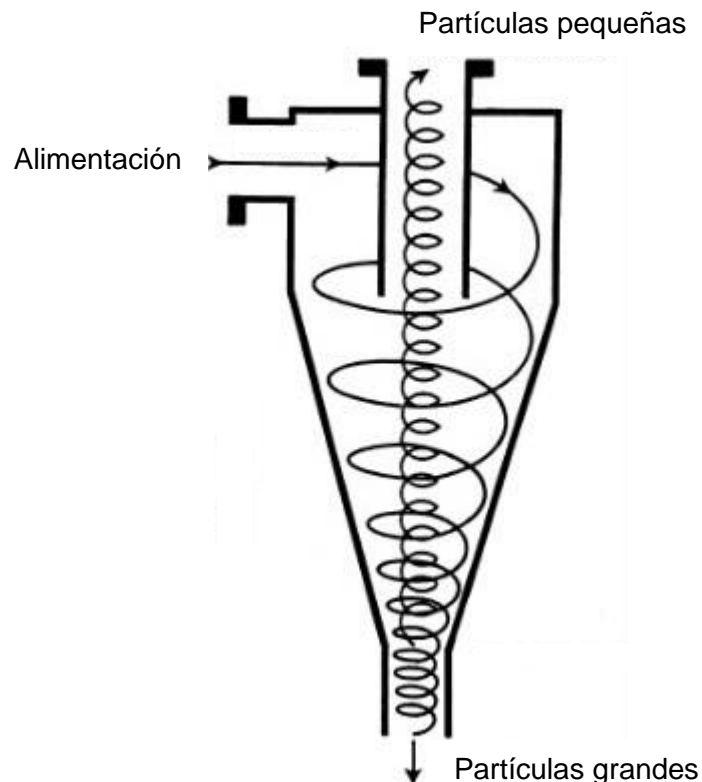


Figura 48. Esquema de un hidrociclón.

Es posible agrupar los hidrociclones en familias según sus características geométricas. Entre ellas se encuentran hidrociclones tipo Bradley, que exhiben diámetros de corte más precisos

pero menores rendimientos (Svarovsky y Thew 2013). Este tipo de ciclones presentan relaciones geométricas constantes; por lo tanto son equipos fácilmente escalables.

Sáiz Rubio (2009) estudió la separación de almidón de trigo de sus fibras mediante el uso de ocho hidrociclones distintos bajo diferentes condiciones, combinando concentraciones entre 153 y 237 g/L y presiones entre 500 y 700 kPa. La eficiencia de recuperación de almidón obtenida fue de hasta un 77%, pero utilizando muy altas presiones y a una pequeña escala.

Por otro lado, Emami et al. (2007) separaron almidón a partir de harina de garbanzo molida en un molino de pines. Estos obtuvieron alta eficiencia de separación de almidón (hasta 99,8%) mediante el uso de dos pasadas por el equipo, un paso intermedio de desgrasado y un pH de 9.

### **Nuevos sistemas de construcción de prototipos**

En un sistema de separación es necesario conocer, entre otras cosas, el caudal y la presión de los fluidos. Existen en el mercado innumerable cantidad de sensores y dispositivos para tal fin. En general estos son muy onerosos, poco flexibles y dotados de software prohibitivos (no accesibles a su código fuente y cuya licencia de uso es paga). Igualmente, existen estrategias para poder obtener mediciones replicables y a bajo costo.

Arduino es una plataforma de prototipos electrónicos de código abierto (*open-source*) basada en hardware y software flexibles y fáciles de usar. Las placas Arduino pueden recibir entradas desde una gran variedad de sensores y pueden controlar diversos dispositivos, son fácilmente programables y son capaces de funcionar de manera autónoma o comunicándose con, por ejemplo, una computadora (Souza et al. 2011).

A esta plataforma se pueden conectar sensores de todo tipo y programar de manera sencilla al utilizar no sólo los conocimientos propios sino los de expertos que lo comparten abiertamente, y de esta manera ahorrar tiempo y mejorar los diseños.

Diferentes estrategias se han desarrollado a lo largo de los años para construir sistemas de prueba donde una de las más novedosas es el uso de la tecnología de impresión 3D. Diferentes tecnologías fueron desarrolladas desde la década del 60, pero recién pasado el año 2000 se extendió su uso. Entre ellas encontramos la estereolitografía (polimerización de resinas contenidas en una cuba mediante rayos UV), la impresión por chorro de tinta (similar a la 2D pero en capas contiguas) y el modelado por material fundido (FDM por sus siglas en inglés). Esta última consiste en una máquina que mediante coordenadas en tres dimensiones deposita el material fundido (generalmente plásticos) sobre una plataforma en capas sucesivas (Gross et al. 2014).

La impresión 3D permite realizar prototipos de manera fácil, a bajo costo, personalizado y con una gran flexibilidad en cuanto al objeto que se va a imprimir y el material a utilizar. En algunos casos, de producción en baja escala la impresión 3D es conveniente frente a otros métodos (Schubert, Van Langeveld y Donoso 2014).

Entre los materiales más usados para este fin se encuentra el ABS (acrilonitrilo butadieno estireno) ya que puede soportar un amplio rango de temperaturas de uso (entre -20°C y 80°C), posee alta resistencia mecánica, es reutilizable y puede ser soldado mediante procesos químicos.

El uso de este tipo de estrategias para la construcción de los sistemas de pruebas en la ciencia permite que estos sean reproducidos y mejorados por la comunidad científica.

En vista de lo anterior, en el desarrollo de este Capítulo se buscó optimizar la etapa de molienda coloidal y reemplazar la etapa de centrifugación descritas en el Capítulo IV. De esta manera se pretendió obtener un proceso superador a lo ya realizado previamente y a lo descrito en la bibliografía. Por ello, el objetivo de este Capítulo fue analizar las etapas claves para desarrollar un procedimiento de separación de almidón de sorgo a escala piloto.

## Materiales y Métodos

### Materiales

Se utilizó harina de sorgo blanco a partir del híbrido comercial Pannar-8706 W al igual que en los Capítulos II, III y IV. La cual fue obtenida a escala industrial con un proceso de pelado parcial y luego molienda mediante un molino de martillos. Esta harina posee en base seca 1,2% de cenizas, 5,4% de lípidos, 7,9% proteínas y 85,5% de carbohidratos (65,8% de almidón).

### Distribución de tamaño de partículas

Se realizó siguiendo el mismo método descrito en el Capítulo III. En este caso la muestra se encontró en suspensión, por lo que se colocó en el equipo mediante pipetas Pasteur. Los resultados expresados son la media del triplicado de las muestras.

### Determinación del contenido de almidón

El contenido de almidón total se determinó mediante el kit de almidón total (*Total starch assay kit*, Megazyme, Irlanda) siguiendo el mismo método descrito en el Capítulo III. Se realizó este ensayo al menos por duplicado para cada muestra.

## Molienda húmeda

Se procedió a la remolienda de la harina utilizando un molino coloidal escala piloto (MCE-35, Indusmill, Brasil). El objetivo de esta etapa fue obtener gránulos de almidón como partículas individuales. Para el estudio de las condiciones óptimas del proceso se modificaron la concentración de harina y se analizaron los cambios en la distribución de tamaño de partículas con el tiempo de molienda. La luz entre el rotor y el estator del molino se mantuvieron al mínimo que permite este equipo (200  $\mu\text{m}$ ) ya que, por experiencias previas es condición fundamental para producir el efecto de molturación de las partículas de harina.

Se utilizaron concentraciones de 5, 10 y 20% v/v y las suspensiones (5 L) se trataron 60 minutos tomando muestras a los 0, 1, 3, 5, 10, 15, 30 y 60 minutos. Cada condición se ensayó al menos dos veces.

Se realizaron correlaciones no lineales de estos resultados utilizando ecuaciones de segundo orden (Ecuación 5) y se obtuvo el punto óptimo de concentración y tiempo de tratamiento al maximizar la proporción de partículas de almidón. Se utilizó al igual que en el Capítulo II el software estadístico y de cálculos Statgraphics Centurion XVI (StatPoint Technologies, Inc.).

## Determinación del $d_{50}$

El tamaño de corte se determinó mediante el análisis de los resultados de capítulos anteriores y se corroboró mediante la tamización del producto proveniente de la etapa de molienda húmeda y la posterior medición del almidón total, en el retenido de cada tamiz. Para la tamización se utilizó una serie de tamices con mallas ASTM 400, 270, 100 y 50.

## Diseño del ciclón

El dimensionamiento del equipo se realizó a partir de la Ecuación 19 teniendo en cuenta las relaciones geométricas de un ciclón tipo Bradley explicitadas en la Tabla 33. Donde  $l$  es el largo del *vortex* y  $L$  es el largo total del hidrociclón (Silva et al. 2012).

Tabla 33. Relaciones geométricas de un ciclón tipo Bradley.

Dimensiones del hidrociclón	$D_i/D_c$	$D_o/D_c$	$D_w/D_c$	$l/D_c$	$L/D_c$	Ángulo del cono
Tipo Bradley	0,13	0,20	0,07	0,33	6,85	9°

Para el diseño se utilizaron los siguientes valores de las propiedades de los componentes de la mezcla: viscosidad dinámica del agua a 25°C = 0,9 cP, su densidad = 1 g/cm<sup>3</sup> y la densidad de la harina de sorgo = 1,6 g/cm<sup>3</sup> de acuerdo con Singh y Eckhoff (1995).

La fracción volumétrica de sólidos en la alimentación ( $\phi$ ) estuvo limitada por la etapa anterior del proceso (molienda mediante un molino coloidal). Además, a concentraciones medias y



altas las suspensiones de almidón no se comportan como fluidos newtonianos, condición donde la Ecuación 19 deja de ser válida. Por ello la  $\phi$  establecida como límite superior y la utilizada para el diseño fue de 5%.

Debido a que las pruebas fueron realizadas en lotes y debe lograrse que el hidrociclón opere en régimen estacionario, se limitaron los volúmenes de corriente de entrada a 25 L. Como consecuencia se eligió como variable de diseño un caudal de 25 L/min.

El sistema de ecuaciones para el dimensionamiento del hidrociclón fue resuelto mediante el software de cálculo Mathcad (versión 15, PTC).

### Construcción del sistema y medición de parámetros

El diseño final para la impresión 3D del hidrociclón se realizó mediante el software de diseño y desarrollo de productos 3D CATIA (v5, Dassault Systemes). La impresión se realizó en ABS (por sus siglas en inglés, acrilonitrilo butadieno estireno) mediante una impresora ensamblada por Scope Ingeniería (Córdoba, Argentina).

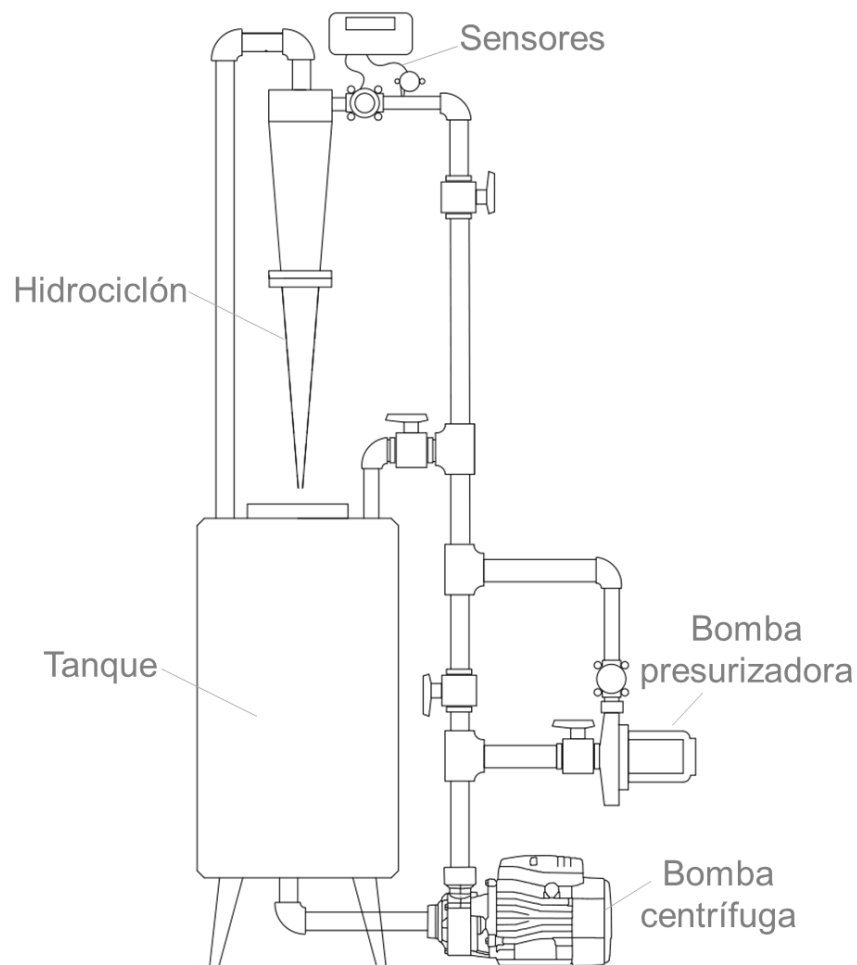


Figura 49. Esquema del sistema del hidrociclón.

La medición de las variables de proceso más importantes fue llevada a cabo mediante un sistema construido a partir de una placa Arduino (Uno Rev3, Italia) conectado a una pantalla LCD (16x2 Hd44780). La presión se midió con un sensor integrado de presión (MPX5700AP) y el caudal se midió mediante un caudalímetro (Okd-hz43). El esquema del sistema se detalla en la Figura 49 y el código de programación se encuentra en el Anexo 7.

El sistema se construyó con caños de PVC para transporte de agua de 1" y se utilizaron dos bombas conectadas en serie con un bypass para poder regular la presión del sistema al controlar el flujo que pasa por la bomba presurizadora y el caudal se controló mediante la recirculación. Las bombas utilizadas fueron una centrifuga de 0,5 HP (Amp 37, LEO, China) y una presurizadora (Tango SFL 20, Rowa, Argentina).

### Funcionamiento y caracterización del sistema

La validación del modelo (Ecuación 19) se llevó a cabo analizando las variables de operación, para una proporción volumétrica de partículas inferior a  $d_{50}(R_v)$ . Las elegidas para esto fueron el caudal ( $Q$ ) y la fracción volumétrica de sólidos en la alimentación ( $\phi$ ) y la presión de entrada del hidrociclón ( $P$ ). El rango operativo investigado fue desde 5 a 25 L/min, desde 1 a 5% v/v de concentración y desde 95 a 180 kPa, respectivamente. Se realizaron al menos dos ensayos en cada condición de operación y los valores expresados son un promedio de las mismas.

La recuperación de sólidos ( $R$ ) es la relación entre la tasa de sólidos en una de las corrientes de producto y la tasa de sólidos en la alimentación, tal como describe la Ecuación 20 (Saengchan, Nopharatana y Songkasiri 2009). Normalmente se expresa la recuperación de los sólidos de la corriente inferior, pero en este caso la corriente más importante fue la superior.

$$R = \frac{Q_o C_o}{Q \phi}$$

*Ecuación 20*

donde  $Q_o$  y  $C_o$  son el caudal volumétrico y la concentración de sólidos en la corriente de flujo superior (*overflow*), respectivamente.

### Análisis estadístico

Todos los ensayos se realizaron al menos por duplicado y el análisis de varianza (ANOVA, prueba de comparación múltiple por el método DGC,  $\alpha=5\%$ ) se realizó utilizando el software InfoStat (Versión 13p, Di Rienzo et al. 2011). Los gráficos se realizaron utilizando el software Excel (Versión 2016, Microsoft) y los planos utilizando LibreCAD (versión 2.1.3, código abierto).

## Resultados y Discusión

### Molino coloidal

En capítulos anteriores se discutió acerca del tamaño de partículas de los almidones de sorgo medidos por difracción laser y por microscopía electrónica a partir de ese análisis se determinó que la totalidad de las partículas de almidón fueron inferiores a 39  $\mu\text{m}$ . Por ello se decidió como objetivo de esta etapa maximizar el contenido de partículas menores a 39  $\mu\text{m}$  para permitir en etapas posteriores una adecuada separación.

El comportamiento reológico del almidón, y de las harinas ricas en este componente, provocan limitaciones en la agitación de las mezclas y condicionan la máxima concentración de sólidos para esta etapa. Las suspensiones de almidón nativo con elevadas concentraciones ( $\approx 30\% \text{p/p}$ ) presentan un comportamiento no newtoniano dilatante, esto es, al aumentar el esfuerzo aplicado aumenta también la viscosidad aparente (Rao 2007). Como consecuencia, las suspensiones de alta concentración de almidón requieren agitadores particulares donde los esfuerzos de corte sean mínimos. En un molino coloidal ocurre todo lo contrario, la porción de la suspensión contenida entre rotor y estator está sometida a esfuerzos de corte puntuales muy grandes. Debido a esto, en suspensiones concentradas de almidón, mucha de la energía aplicada en su agitación es transformada en calor, se fuerzan los motores y por lo tanto se convierte en un proceso muy ineficiente.

La Figura 50 muestra la proporción volumétrica de partículas con tamaños menores a 39  $\mu\text{m}$  ( $R_v$ ) de las diferentes suspensiones de harina en el tiempo de molienda a diferentes concentraciones. En general, la cantidad de estas partículas aumentó con el tiempo de tratamiento, lo cual indicó que el mismo es efectivo y ambas variables, concentración y tiempo de molienda variaron significativamente ( $p < 0,05$ ). A su vez, se observó que se alcanza mayor reducción de tamaño entre los 30 y 50 minutos a concentraciones medias que a bajas y altas concentraciones de harina. En el caso de las bajas concentraciones esto puede deberse a un efecto de dilución, esto es, las partículas presentes en el espacio entre rotor y estator son escasas. Por el contrario, a altas concentraciones, las partículas son numerosas y reducen la eficiencia del tratamiento.

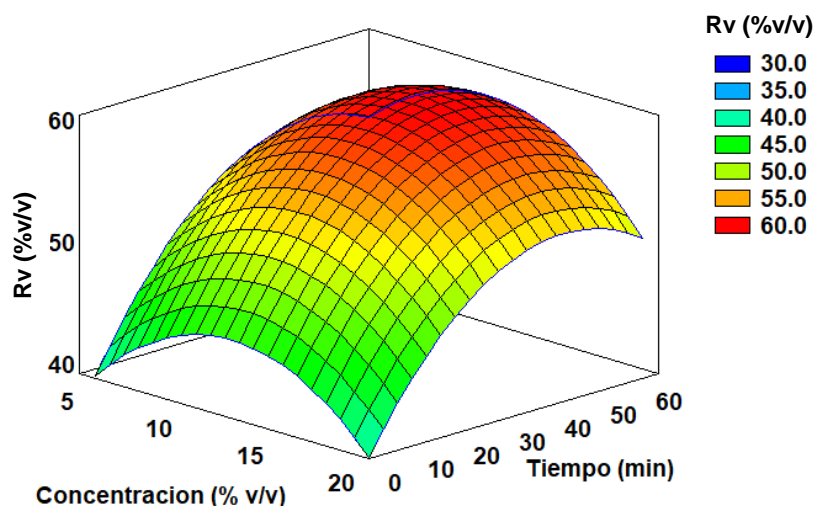


Figura 50. Proporción de partículas con tamaños menores a 39  $\mu\text{m}$  ( $R_v$ ) de las diferentes suspensiones de harina en el tiempo a diferentes concentraciones.

La ecuación de segundo grado pudo ser ajustada y el estadístico  $R^2$  indicó que esta explicó el 87,3% de los datos. A partir de este ajuste se obtuvo el punto óptimo de tratamiento mediante la aplicación de la función de deseabilidad individual (ver Capítulo II - Análisis de datos y optimización multivariable). Las condiciones de proceso para maximizar  $R_v$  fueron 11,7% v/v de concentración y 45 minutos, donde teóricamente se obtienen 60,1% v/v de partículas menores a 39  $\mu\text{m}$ .

Se realizó la validación de estas condiciones y se obtuvo un  $R_v$  de 57,9% v/v. Un valor superior a todos los obtenidos en el diseño experimental, corroborando que estas condiciones representaron un máximo local.

### Determinación del $d_{50}$

El diámetro de corte se estableció en 39  $\mu\text{m}$  a partir de lo expuesto en el punto anterior. Para corroborar que este tamaño fuera el correcto, se tamizó el producto obtenido del punto óptimo de la etapa de molienda húmeda con el fin de separar las distintas poblaciones de partículas y luego se analizó el contenido de almidón total de cada una.

Tabla 34. Contenido de almidón (%) en base seca de los retenidos en cada tamiz.

Malla ASTM	% Almidón (bs)
50	7,0 $\pm$ 0,9
100	35,6 $\pm$ 0,8
270	59,4 $\pm$ 1,0
400	44,4 $\pm$ 0,5
Fondo	89,6 $\pm$ 0,8

El material con diámetro equivalente menor a malla 400 (37  $\mu\text{m}$ , el tamaño tamiz comercial más similar a lo deseado) contuvo 89,6% de almidón en base seca (Tabla 34), valor significativamente superior al obtenido para los demás retenidos. Por lo tanto, 39  $\mu\text{m}$  fue confirmado como  $d_{50}$ .

### Hidrociclón

Las variables de diseño de la geometría tipo Bradley dieron como resultado las siguientes dimensiones: diámetro interno de 8,0 cm, largo total de 54,8 cm y diámetro de 1,0 cm para la entrada. El plano del diseño final del hidrociclón (sin cotas) puede observarse en la Figura 51. Este debió dividirse en cuatro partes para su impresión 3D debido a los límites de la impresora. Dos de las uniones son permanentes (Detalles B y C de la Figura 51) y la tercera es una unión brida con un *o-ring* de goma (Detalle D - Figura 51).

El equipo se diseñó para trabajar a 25 L/min de caudal de entrada y a una concentración de 1% v/v, pero para probar su robustez y sensibilidad ante los cambios de parámetros se evaluó su desempeño en otras condiciones.

En la Tabla 35 se pueden observar los resultados de ensayos experimentales, donde se cambió el caudal de la alimentación a concentración de 1% v/v de harina de sorgo. Se encontró la mejor separación alimentando el hidrociclón a 25 L/min con una presión de entrada (P) de 145 kPa, obteniéndose un producto final con 67,3% v/v de partículas menores a 39  $\mu\text{m}$ .

Tabla 35. Comportamiento de la presión entrada (P), recuperación de sólidos (R) y porcentaje debajo de  $d_{50}$  ( $R_v$ ) a diferentes caudales (Q) a una concentración ( $\phi$ ) de 1%v/v.

$\phi$ (% v/v)	Q (L/min)	P (kPa)	R (%)	$R_v$ (%v/v)
1	13	135	63,5	54,1 $\pm$ 2,3
1	5	100	39,3	55,7 $\pm$ 0,8
1	25	145	70,8	67,3 $\pm$ 1,2

Se probó entonces con un caudal de 25 L/min a concentraciones de 5 y 10% v/v; obteniéndose menores recuperaciones de sólidos y cantidad de partículas inferiores a  $d_{50}$  que a 1% de concentración (Tabla 36).

Tabla 36. Comportamiento de la presión entrada (P), recuperación de sólidos (R) y porcentaje debajo de  $d_{50}$  ( $R_v$ ) a un caudal de 25 L/min (Q) a diferentes concentraciones ( $\phi$ ).

$\phi$ (% v/v)	Q (L/min)	P (kPa)	R (%)	$R_v$ (%v/v)
5	25	140	47,2	57,1 $\pm$ 1,9
10	25	143	39,4	45,7 $\pm$ 2,8

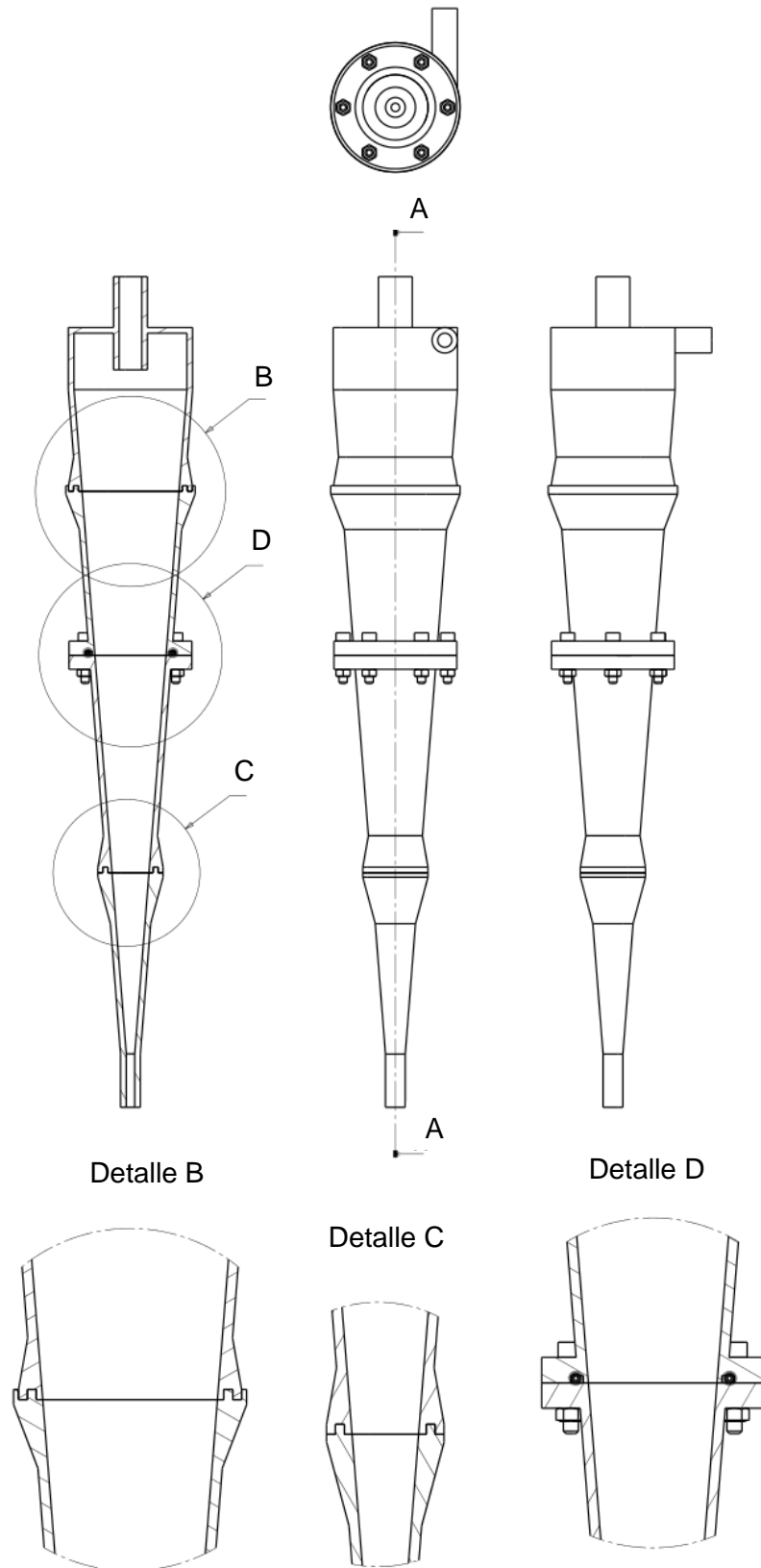


Figura 51. Plano del hidrociclón impreso en 3D

Este comportamiento se debió probablemente a efectos producidos en la pared del hidrociclón, donde la corriente descendente retuvo mayor cantidad de material y mayor

cantidad de partículas pequeñas que a bajas concentraciones. En este sentido, Chu, Chen y Lee (2002) observaron que el aumento de la concentración de la alimentación disminuye la velocidad radial de las partículas y va en detrimento de la eficiencia de separación.

Saengchan, Nopharatana y Songkasiri (2009) no observaron cambios en la fracción volumétrica de almidón a distintas concentraciones de la alimentación, aunque en ese caso el objetivo fue concentrar el almidón a partir de suspensiones en agua y, por lo tanto, no contenían otras partículas.

En la Figura 52 puede observarse la distribución de partículas de las corrientes de alimentación, *underflow* y *overflow* del hidrociclón con una alimentación a 25 L/min y 1% v/v. Estos resultados muestran como la corriente de *overflow* posee mayor proporción de la población de partículas más pequeñas (pico en 15  $\mu\text{m}$ ) y, por el contrario, la de *underflow* posee mayores cantidades de la población de tamaño con pico en 88  $\mu\text{m}$ .

Para estas condiciones la recuperación de sólidos ( $R$ ) alcanzó el 70,8%, es decir, la mayor parte de los sólidos salieron del equipo por esta corriente. Por lo tanto, si se tienen en cuenta esto y que  $R_v$  fue del 67,3% v/v, se concluye que la mayor parte del almidón fue obtenida en la corriente de *overflow*.

En la Figura 53 se puede observar la tasa de recuperación de sólidos ( $R$ ) vs. el tamaño de partícula. En esta se muestra que el tamaño de corte obtenido para estas condiciones de operación fue de 34  $\mu\text{m}$ .

Para que la eficiencia de corte sea alta, la mayor parte de las partículas de diámetros mayores  $d_{50}$  deberían ser expulsadas del hidrociclón por la corriente inferior y por lo tanto la curva de  $R$  vs el tamaño de partícula se hace asintótica a 0 luego del diámetro de corte. Por consiguiente, en la Figura 53 se puede ver que la eficiencia del corte no fue buena. Esto puede deberse a que las partículas no sólo tienen tamaños distintos, sino también densidades distintas, por lo tanto, la fuerza de empuje puede ser la misma en partículas totalmente diferentes (Saengchan, Nopharatana y Songkasiri 2009).

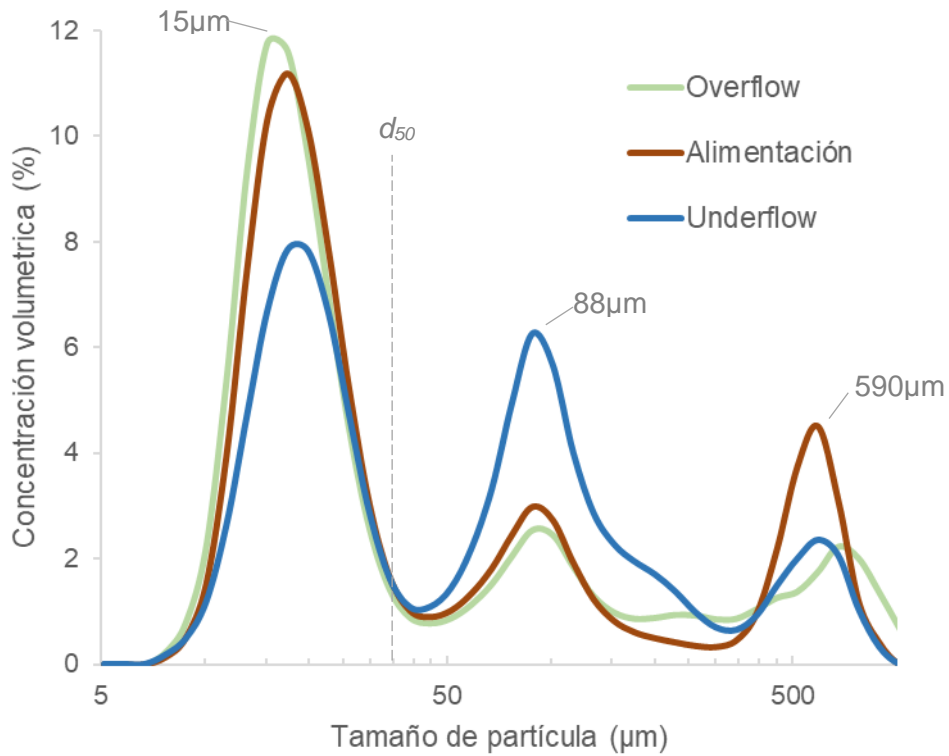


Figura 52. Distribución de tamaño de partículas de las corrientes de alimentación, underflow y overflow del hidrociclón ( $\phi = 1\%$ ,  $Q = 25 \text{ L/min}$ ).

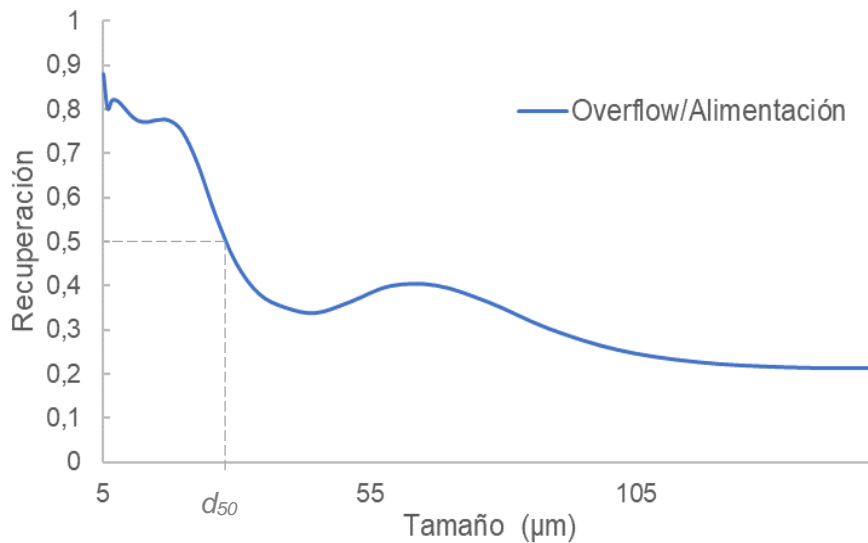


Figura 53. Tasa de recuperación de sólidos ( $R$ ) vs tamaño de partícula.

A partir de estas condiciones se evaluó el efecto de la presión sobre la separación de las partículas. Se presenta en la Figura 54 las curvas de distribución de tamaño de partículas de la corriente de *overflow* a diferentes presiones de entrada. En esta se puede ver cómo la población de partículas mayores a 300 µm aumentó con el incremento de la presión, disminuyendo la nitidez de la separación.



Las razones de la disminución de la eficiencia de separación pueden ser la aparición de direcciones de flujo indeseables dentro del hidrociclón y la formación de una zona concentrada cerca de su superficie. Esta falta de nitidez se produce especialmente en los casos en que se separan suspensiones que contienen partículas sólidas de diferentes densidades y formas (Svarovsky y Thew 2013). La harina de sorgo, luego de pasar por la etapa de molienda en húmedo consiste en gránulos aislados de almidón, pequeños trozos de endospermo, germen y fibras con formas alargadas y planas. Durante el movimiento radial que ocurre en la capa límite hidrociclónica (entre las corrientes ascendente y descendente) las partículas fibrosas son atrapadas y obstaculizadas por las partículas de almidón, por lo que su trayectoria se ve impedida.

En resumen, dentro del rango experimental estudiado las mejores condiciones para la separación del almidón con el hidrociclón fueron con un caudal de 25 L/min, concentración de 1% v/v y una presión de entrada de 148 kPa.

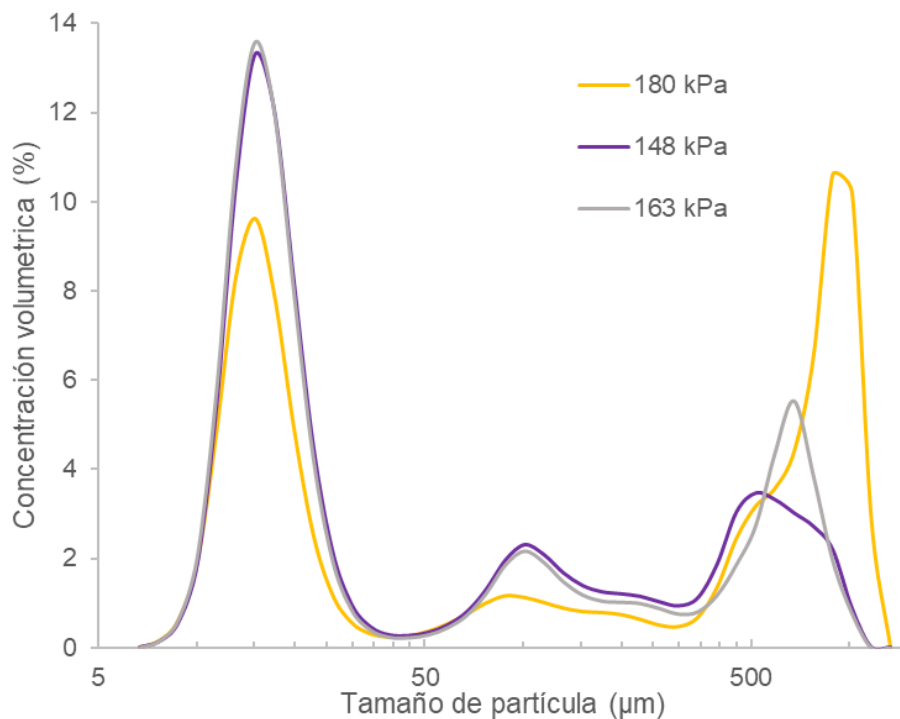


Figura 54. Distribución de tamaño de partículas de las corrientes de overflow del hidrociclón a distintas presiones de entrada ( $\phi = 1\%$ ,  $Q = 25$  L/min).

El producto obtenido en esta etapa debe seguir el proceso de separación para obtener un almidón lo más puro posible. Para ello deberían agregarse más hidrociclones en serie, diseñados teniendo en cuenta el flujo de su predecesor. Una vez obtenida una lechada con baja concentración de impurezas, el almidón debe concentrarse para luego ser secado. Esta etapa puede realizarse también mediante el uso de hidrociclones de manera eficiente como ha sido demostrado en numerosas investigaciones (Emami et al. 2007; Saengchan,

Nopharatana y Songkasiri 2009; Singh y Eckhoff 1995). A su vez, debe investigarse el método para la recuperación y recirculación del agua utilizada en el proceso.

## Conclusiones

La etapa de molienda húmeda mediante un molino coloidal fue optimizada satisfactoriamente para producir la mayor cantidad de partículas de almidón. A su vez, en la etapa de separación a través de un hidrociclón, los resultados indicaron que el comportamiento real del equipo puede predecirse adecuadamente a través de un modelo empírico, por lo que la estrategia de diseño fue adecuada. El método de construcción aplicando impresión 3D fue una alternativa económica y viable para la construcción de prototipos a escala piloto y se logró una buena separación del almidón de sorgo mediante el hidrociclón, pero el proceso debe seguir mejorándose, por ejemplo, a través de la instalación de un mayor número de hidrociclones diseñados según los flujos de proceso.

# Conclusiones generales



Los consumidores y la industria buscan alimentos cada vez más comprometidos con el entorno regional donde se producen y acorde con las tendencias globales. En este sentido, el contexto internacional augura limitaciones de agua cada vez más marcadas, exige un mejor uso de la energía y prevé un crecimiento poblacional con su consecuente mayor demanda de alimentos elaborados a partir de cultivos no genéticamente modificados y libres de gluten.

Esto coloca al sorgo como un futuro protagonista de la agroindustria de alimentos, lo que estimula la investigación para mejorar sus aplicaciones es fundamental. Se espera que este estudio contribuya con alternativas que conduzcan al aumento del consumo de sorgo y a reducir el costo de los alimentos mediante el reemplazo de los almidones modificados de elevado costo.

El almidón es el componente más abundante en los cereales y, por ende, en los productos elaborados a partir de estos, por ello, con el fin de avanzar hacia una mayor utilización del sorgo como ingrediente de alimentos, resulta necesario ampliar el conocimiento relacionado con algunas propiedades funcionales importantes de su almidón, como las de hidratación o gelificación.

Entre las distintas estrategias para la incorporación de sorgo en la dieta, surge el producto más habitualmente elaborado a partir de cereales: la harina. Esta debe cumplir con ciertos parámetros físicos y químicos para ser considerada apta para el consumo, lo que se consigue eliminando parte de las capas externas del grano, para disminuir el contenido de fibras y cenizas.

La obtención de harina mediante molino de rodillos resultó una estrategia viable para generar muestras dentro de los parámetros recomendados para el consumo humano. A su vez, las harinas resultaron con colores similares a pesar de la variedad de colores de los granos, y donde las principales diferencias se encontraron en las propiedades térmicas y de viscosidad.

El estudio de la producción y caracterización de harinas de distintos híbridos cultivados en la región constituyó una novedad para el sorgo y destacó su versatilidad como un componente para aplicaciones alimentarias.

Las modificaciones físicas cambian las propiedades de la materia prima sin el agregado de compuestos químicos en el proceso. La molienda mediante molino planetario generó fractura y abrasión en las partículas de harina, lo cual disminuyó su tamaño y produjo altos porcentajes de almidón dañado. Los cambios producidos en las propiedades de la harina se modelaron en función de la energía aplicada en el proceso, obteniéndose niveles satisfactorios de ajuste. Gracias a esto se pueden estimar las transformaciones producidas mediante esta modificación. La molienda modificó las propiedades funcionales, donde mayores niveles de energía aplicada produjeron el aumento de la absorción de agua, la reducción de la entalpia de gelatinización, de los parámetros de *pasting* y del grado de cristalinidad. La molienda mediante molino planetario no se había evaluado aún, por lo que los resultados generados son un gran aporte que amplían el conocimiento sobre las propiedades de las harinas y habilitan su uso para diferentes fines.

La harina obtenida mediante la decorticación por abrasión y posterior molienda también cumple con los requerimientos sugeridos para el consumo. Por ello, se desarrollaron pastas libres de gluten con buenas características tecnológicas, sensoriales y nutricionales a partir de harina de sorgo de distintos híbridos. El estudio de las formulaciones mostró que cada aditivo ensayado arrojó comportamientos similares para dos harinas distintas, pero sus niveles óptimos fueron muy diferentes. Esto refuerza el hecho de que cada formulación en un producto libre de gluten debe ser estudiada particularmente. A su vez, las pastas obtenidas fueron superadoras, respecto a las comerciales, desde el punto de vista tecnológico y nutricional, con la ventaja de que se pueden producir en una industria similar a la utilizada para pastas de trigo, sin equipamientos onerosos.

La separación del almidón se planteó de manera distinta a lo informado en los últimos años por otros autores, ya que se priorizó la obtención de un producto no coloreado, realizándolo a escala piloto con equipos fácilmente escalables. A su vez, se evitó la presencia de una etapa de remojado que obliga al uso de reactivos agresivos y aumenta considerablemente el tiempo de procesado.

La utilización de un molino coloidal para reducir el tamaño de las partículas de harina y separarlas en gránulos individuales de almidón resultó ser un proceso simple y rápido. La posterior separación de los gránulos mediante el hidrociclón fue satisfactoria y reemplazó de manera efectiva el proceso clásico de centrifugación. El color de los productos resultantes fue

similar a los alcanzados en almidones comerciales sin influencia del tipo de sorgo utilizado. Por ello, el proceso de separación propuesto presenta una nueva y mejor alternativa.

El almidón nativo puede ser modificado para evitar alguna de sus limitaciones, una manera de hacerlo es mediante modificación química. Este proceso es de los más económicos para tal fin, pero también suele implicar reactivos peligrosos. Debido a esto se optó por el uso de modificaciones más amigables con el medio ambiente. Se utilizaron almidones de sorgo aislados de dos híbridos distintos y también se utilizó mandioca con el fin de comparar el efecto de los reactivos en distintas fuentes.

Las modificaciones químicas ensayadas produjeron cambios similares en las propiedades de ambos almidones de sorgo y mandioca, aunque este último fue más afectado. En general, las modificaciones cambiaron levemente las propiedades químicas de los almidones, pero a pesar de esto, los efectos sobre las características morfológicas y fisicoquímicas fueron significativos. En este sentido, los cambios estructurales sobre los gránulos de almidón pudieron observarse en el grado de cristalinidad, los cambios en la forma y superficie y la relación amilosa/amilopectina. Las modificaciones afectaron las entalpías y temperaturas de gelatinización y los perfiles de *pasting*. A su vez, modificaron el comportamiento de las suspensiones gelatinizadas, donde aumentaron la claridad de pastas y disminuyeron la sinéresis en la mayoría de los casos y cambiaron su comportamiento reológico.

Las modificaciones químicas mediante métodos simples y rápidos, permitieron obtener almidones con propiedades muy variadas, lo que puede ampliar la utilización del almidón de sorgo y mandioca en distintos productos de la industria alimenticia.

Este estudio permitió ahondar en el conocimiento que se tenía sobre el sorgo en Argentina y planteó estrategias válidas para su utilización y su puesta en valor dentro de la cadena alimenticia.

# Bibliografía



- AACC, 2000. *Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists*. 10th. St. Paul, USA: s.n.
- ADAK, S. y BANERJEE, R., 2016. A green approach for starch modification: Esterification by lipase and novel imidazolium surfactant. *Carbohydrate Polymers*, vol. 150, pp. 359-368. ISSN 01448617. DOI 10.1016/j.carbpol.2016.05.038.
- AI, Y. y JANE, J., 2015. Gelatinization and rheological properties of starch. *Starch - Stärke*, vol. 67, no. 3-4, pp. 213-224. ISSN 00389056. DOI 10.1002/star.201400201.
- AI, Y. y JANE, J., 2018. Understanding Starch Structure and Functionality. *Starch in Food*. S.I.: Elsevier, pp. 151-178.
- AL-RABADI, G.J., TORLEY, P.J., WILLIAMS, B. a., BRYDEN, W.L. y GIDLEY, M.J., 2012. Particle size heterogeneity in milled barley and sorghum grains: Effects on physico-chemical properties and starch digestibility. *Journal of Cereal Science*, vol. 56, no. 2, pp. 396-403. ISSN 07335210. DOI 10.1016/j.jcs.2012.04.009.
- AL-RABADI, G.J.S., GILBERT, R.G. y GIDLEY, M.J., 2009. Effect of particle size on kinetics of starch digestion in milled barley and sorghum grains by porcine alpha-amylase. *Journal of Cereal Science*, vol. 50, no. 2, pp. 198-204. ISSN 07335210. DOI 10.1016/j.jcs.2009.05.001.
- ALAMPRESE, C., CASIRAGHI, E. y PAGANI, M.A., 2007. Development of gluten-free fresh egg pasta analogues containing buckwheat. *European Food Research and Technology*, vol. 225, no. 2, pp. 205-213. ISSN 1438-2377. DOI 10.1007/s00217-006-0405-y.
- ALI, T.M. y HASNAIN, A., 2011. Functional and Morphological Characterization of Low-Substituted Acetylated White Sorghum ( Sorghum bicolor ) Starch. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 16, no. 3, pp. 187-198. ISSN 1023-666X. DOI 10.1080/1023666X.2011.562690.
- ANGLANI, C., 1998. Sorghum for human food - A review. *Plant Foods for Human Nutrition*, vol. 52, no. 1, pp. 85-95. ISSN 09219668. DOI 10.1023/A:1008065519820.
- AOAC, 2000. *Official Methods of Analysis*. 17th. Gaithersburg, MD, USA: s.n.
- ASHOGBON, A.O. y AKINTAYO, E.T., 2014. Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: A review. *Starch/Staerke*, vol. 66, no. 1-2, pp. 41-57. ISSN 00389056. DOI 10.1002/star.201300106.

- AUSTIN, G.L. y CONCHA, A.F., 1994. *Diseño y simulación de circuitos de molienda y clasificación*. S.I.: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología. ISBN 9567418015.
- AUSTIN, L.G., 1971. Introduction to the mathematical description of grinding as a rate process. *Powder Technology*, vol. 5, no. 1, pp. 1-17. ISSN 00325910. DOI 10.1016/0032-5910(71)80064-5.
- AWIKA, J.M., MCDONOUGH, C.M. y ROONEY, L.W., 2005. Decorticating sorghum to concentrate healthy phytochemicals. *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 53, no. 16, pp. 6230-4. ISSN 0021-8561. DOI 10.1021/jf0510384.
- AWIKA, J.M. y ROONEY, L.W., 2004. Sorghum phytochemicals and their potential impact on human health. *Phytochemistry*, vol. 65, no. 9, pp. 1199-1221. ISSN 00319422. DOI 10.1016/j.phytochem.2004.04.001.
- AWIKA, J.M., ROONEY, L.W. y WANISKA, R.D., 2005. Anthocyanins from black sorghum and their antioxidant properties. *Food Chemistry*, vol. 90, no. 1-2, pp. 293-301. ISSN 03088146. DOI 10.1016/j.foodchem.2004.03.058.
- BABU, A., PARIMALAVALLI, R., JAGANNADHAM, K. y RAO, J., 2015. Chemical and structural properties of sweet potato starch treated with organic and inorganic acid. *Journal of Food Science and Technology*, vol. 52, no. 9, pp. 5745-5753. ISSN 0022-1155. DOI 10.1007/s13197-014-1650-x.
- BÁRCENAS, M.E., BENEDITO, C. y ROSELL, C.M., 2004. Use of hydrocolloids as bread improvers in interrupted baking process with frozen storage. *Food Hydrocolloids*, vol. 18, no. 5, pp. 769-774. ISSN 0268005X. DOI 10.1016/j.foodhyd.2003.12.003.
- BARRERA, G.N., BUSTOS, M.C., ITURRIAGA, L., FLORES, S.K., LEÓN, A.E. y RIBOTTA, P.D., 2013. Effect of damaged starch on the rheological properties of wheat starch suspensions. *Journal of Food Engineering*, ISSN 02608774. DOI 10.1016/j.jfoodeng.2012.11.020.
- BARRERA, G.N., CALDERÓN-DOMÍNGUEZ, G., CHANONA-PÉREZ, J., GUTIÉRREZ-LÓPEZ, G.F., LEÓN, A.E. y RIBOTTA, P.D., 2013. Evaluation of the mechanical damage on wheat starch granules by SEM, ESEM, AFM and texture image analysis. *Carbohydrate polymers*, vol. 98, no. 2, pp. 1449-57. ISSN 1879-1344. DOI 10.1016/j.carbpol.2013.07.056.
- BARRERA, G.N., LEÓN, A.E. y RIBOTTA, P.D., 2012. Effect of damaged starch on wheat starch thermal behavior. *Starch - Stärke*, vol. 64, no. 10, pp. 786-793. ISSN 00389056. DOI 10.1002/star.201200022.
- BARRON, C. y ROUAU, X., 2008. FTIR and Raman signatures of wheat grain peripheral tissues. *Cereal Chemistry*, vol. 85, no. 5, pp. 619-625. ISSN 00090352. DOI 10.1094/CHEM-85-5-0619.
- BEDFORD, D., CLARO, J., GIUSTI, A.M., KARUMATHY, G., LUCARELLI, L., MANCINI, D., MAROCCO, E., MILO, M. y YANG, D., 2017. *Food Outlook*. S.I.: s.n. ISBN 9789251097823.
- BELHADI, B., DJABALI, D., SOUILAH, R. y YOUSFI, M., 2012. procedures for isolation of starch from sorghum grains cultivated in Sahara of Algeria. *Food and Bioproducts Processing*, no. September, pp. 1-8. ISSN 0960-3085. DOI 10.1016/j.fbp.2012.09.008.
- BELHADI, B., DJABALI, D., SOUILAH, R., YOUSFI, M. y NADJEMI, B., 2013. Three small-scale laboratory steeping and wet-milling procedures for isolation of starch from sorghum grains cultivated in Sahara of Algeria. *Food and Bioproducts Processing*, vol. 91, no. 3,

- pp. 225-232. ISSN 09603085. DOI 10.1016/j.fbp.2012.09.008.
- BELLO-PÉREZ, L.A., ORTÍZ-MALDONADO, F., VILLAGÓMEZ-MENDEZ, J. y TORO-VAZQUEZ, J.F., 1998. Effect of Fatty Acids on Clarity of Starch Pastes. *Starch - Stärke*, vol. 50, no. 9, pp. 383-386. ISSN 0038-9056. DOI 10.1002/(SICI)1521-379X(199809)50:9<383::AID-STAR383>3.0.CO;2-O.
- BELTON, P.S. y TAYLOR, J.R.N., 2002. *Pseudocereals and Less Common Cereals*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. ISBN 978-3-642-07691-6.
- BEMILLER, J.N. y HUBER, K.C., 2015. Physical Modification of Food Starch Functionalities. *Annual Review of Food Science and Technology*, vol. 6, no. 1, pp. 19-69. ISSN 1941-1413. DOI 10.1146/annurev-food-022814-015552.
- BENAVENT-GIL, Y. y ROSELL, C.M., 2017a. Comparison of porous starches obtained from different enzyme types and levels. *Carbohydrate Polymers*, vol. 157, pp. 533-540. ISSN 01448617. DOI 10.1016/j.carbpol.2016.10.047.
- BENAVENT-GIL, Y. y ROSELL, C.M., 2017b. Morphological and physicochemical characterization of porous starches obtained from different botanical sources and amylolytic enzymes. *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 103, pp. 587-595. ISSN 18790003. DOI 10.1016/j.ijbiomac.2017.05.089.
- BENHUR, D.R., BHARGAVI, G., KALPANA, K., VISHALA, A.D., GANAPATHY, K.N. y PATIL, J. V., 2015. Development and standardization of sorghum pasta using extrusion technology. *Journal of Food Science and Technology*, vol. 52, no. 10, pp. 6828-6833. ISSN 09758402. DOI 10.1007/s13197-015-1801-8.
- BETA, T. y CORKE, H., 2001a. Genetic and Environmental Variation in Sorghum Starch Properties. *Journal of Cereal Science*, vol. 34, no. 3, pp. 261-268. ISSN 07335210. DOI 10.1006/jcsc.2000.0379.
- BETA, T. y CORKE, H., 2001b. Noodle quality as related to sorghum starch properties. *Cereal Chemistry*, vol. 78, no. 4, pp. 417-420. ISSN 0009-0352. DOI 10.1094/CCHEM.2001.78.4.417.
- BETA, T., CORKE, H., ROONEY, L.W. y TAYLOR, J.R.N., 2001. Starch properties as affected by sorghum grain chemistry. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 81, no. 2, pp. 245-251. ISSN 00225142. DOI 10.1002/1097-0010(20010115)81:2<245::AID-JSFA805>3.0.CO;2-S.
- BETA, T., OBILANA, a. B. y CORKE, H., 2001. Genetic Diversity in Properties of Starch from Zimbabwean Sorghum Landraces. *Cereal Chemistry*, vol. 78, no. 5, pp. 583-589. ISSN 0009-0352. DOI 10.1094/CCHEM.2001.78.5.583.
- BETA, T., ROONEY, L.W. y TAYLOR, J.R., 2000. Effect of chemical conditioning on the milling of high-tannin sorghum. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 80, no. 15, pp. 2216-2222. ISSN 0022-5142. DOI 10.1002/1097-0010(200012)80:15<2216::AID-JSFA766>3.0.CO;2-O.
- BHATTARAI, R.R., DHITAL, S. y GIDLEY, M.J., 2016. Interactions among macronutrients in wheat flour determine their enzymic susceptibility. *Food Hydrocolloids*, vol. 61, pp. 415-425. ISSN 0268005X. DOI 10.1016/j.foodhyd.2016.05.026.
- BIDUSKI, B., SILVA, F.T. da, SILVA, W.M. da, HALAL, S.L. de M. El, PINTO, V.Z., DIAS, A.R.G. y ZAVAREZE, E. da R., 2017. Impact of acid and oxidative modifications, single or dual, of sorghum starch on biodegradable films. *Food Chemistry*, vol. 214, pp. 53-60. ISSN 18737072. DOI 10.1016/j.foodchem.2016.07.039.
- BILIADERIS, C.G., 2009. *Starch*. S.I.: Elsevier. ISBN 9780127462752.



- BOUDRIES, N., BELHANECHÉ, N., NADJEMI, B., DEROANNE, C., MATHLOUTHI, M., ROGER, B. y SINDIC, M., 2009. Physicochemical and functional properties of starches from sorghum cultivated in the Sahara of Algeria. *Carbohydrate Polymers*, vol. 78, no. 3, pp. 475-480. ISSN 01448617. DOI 10.1016/j.carbpol.2009.05.010.
- BRIGHENTI, M., GOVINDASAMY-LUCEY, S., JAEGGI, J.J., JOHNSON, M.E. y LUCEY, J.A., 2018. Effects of processing conditions on the texture and rheological properties of model acid gels and cream cheese. *Journal of Dairy Science*, pp. 1-14. ISSN 15253198. DOI 10.3168/jds.2018-14391.
- BRYANT, G. y SMALL, D.M., 2018. Characterisation of sorghum starch granules using SAXS: effects of moisture on crystallinity and structure. *International Journal of Food Science and Technology*, pp. 1-8. ISSN 09505423. DOI 10.1111/ijfs.13989.
- BURMEISTER, C.F. y KWADE, A., 2013. Process engineering with planetary ball mills. *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 18, pp. 7660-7667. ISSN 14604744. DOI 10.1039/c3cs35455e.
- BUSTOS, M.C., PEREZ, G.T. y LEON, A.E., 2015a. Structure and quality of pasta enriched with functional ingredients. *RSC Adv.*, vol. 5, no. 39, pp. 30780-30792. ISSN 2046-2069. DOI 10.1039/C4RA11857J.
- BUSTOS, M.C., PEREZ, G.T. y LEON, A.E., 2015b. Structure and quality of pasta enriched with functional ingredients. *RSC Adv.*, vol. 5, no. 39, pp. 30780-30792. ISSN 2046-2069. DOI 10.1039/C4RA11857J.
- BUSTOS, M.C., PEREZ, G.T. y LEÓN, A.E., 2011. Sensory and nutritional attributes of fibre-enriched pasta. *LWT - Food Science and Technology*, vol. 44, no. 6, pp. 1429-1434. ISSN 00236438. DOI 10.1016/j.lwt.2011.02.002.
- BUSTOS, M.C., PÉREZ, G.T. y LEÓN, A.E., 2011. Effect of four types of dietary fiber on the technological quality of pasta. *Food Science and Technology International*, vol. 17, no. 3, pp. 213-221. ISSN 10820132. DOI 10.1177/1082013210382303.
- BUSTOS, M.C., VIGNOLA, M.B., PÉREZ, G.T. y LEÓN, A.E., 2017. In vitro digestion kinetics and bioaccessibility of starch in cereal food products. *Journal of Cereal Science*, vol. 77, pp. 243-250. ISSN 07335210. DOI 10.1016/j.jcs.2017.08.018.
- CAIVANO, J. y BUERA, M. del P., 2012. *Color in Food*. S.I.: CRC Press. ISBN 978-1-4398-7693-0.
- CASTANHA, N., MATTA JUNIOR, M.D. da y AUGUSTO, P.E.D., 2017. Potato starch modification using the ozone technology. *Food Hydrocolloids*, vol. 66, pp. 343-356. ISSN 0268005X. DOI 10.1016/j.foodhyd.2016.12.001.
- CHAROENKUL, N., UTTAPAP, D., PATHIPANAWAT, W. y TAKEDA, Y., 2011. Physicochemical characteristics of starches and flours from cassava varieties having different cooked root textures. *LWT - Food Science and Technology*, vol. 44, no. 8, pp. 1774-1781. ISSN 00236438. DOI 10.1016/j.lwt.2011.03.009.
- CHEN, G.-L., CHEN, S.-G., ZHAO, Y.-Y., LUO, C.-X., LI, J. y GAO, Y.-Q., 2014. Total phenolic contents of 33 fruits and their antioxidant capacities before and after in vitro digestion. *Industrial Crops and Products*, vol. 57, pp. 150-157. ISSN 09266690. DOI 10.1016/j.indcrop.2014.03.018.
- CHEN, Q., YU, H., WANG, L., UL ABDIN, Z., CHEN, Y., WANG, J., ZHOU, W., YANG, X., KHAN, R.U., ZHANG, H. y CHEN, X., 2015. Recent progress in chemical modification of starch and its applications. *RSC Adv.*, vol. 5, no. 83, pp. 67459-67474. ISSN 2046-2069. DOI 10.1039/C5RA10849G.

- CHU, L.-Y., CHEN, W.-M. y LEE, X.-Z., 2002. Effects of geometric and operating parameters and feed characters on the motion of solid particles in hydrocyclones. *Separation and Purification Technology*, vol. 26, no. 2-3, pp. 237-246. ISSN 13835866. DOI 10.1016/S1383-5866(01)00171-X.
- CHUNG, H.-J., HOOVER, R. y LIU, Q., 2009. The impact of single and dual hydrothermal modifications on the molecular structure and physicochemical properties of normal corn starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 44, no. 2, pp. 203-210. ISSN 01418130. DOI 10.1016/j.ijbiomac.2008.12.007.
- CHUNG, K.-T., WONG, T.Y., WEI, C.-I., HUANG, Y.-W. y LIN, Y., 1998. Tannins and Human Health: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol. 38, no. 6, pp. 421-464. ISSN 1040-8398. DOI 10.1080/10408699891274273.
- CODEX ALIMENTARIUS, 1995. *Codex Standard for Sorghum Flour*. 1995. S.I.: FAO/WHO Food Standards Programme.
- COLMAN, T.A.D., DEMIATE, I.M. y SCHNITZLER, E., 2014. The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 115, no. 3, pp. 2245-2252. ISSN 13886150. DOI 10.1007/s10973-012-2866-5.
- COLUSSI, R., EL HALAL, S.L.M., PINTO, V.Z., BARTZ, J., GUTKOSKI, L.C., ZAVAREZE, E. da R. y GUERRA DIAS, A.R., 2015. Acetylation of rice starch in an aqueous medium for use in food. *LWT - Food Science and Technology*, vol. 62, no. 2, pp. 1076-1082. ISSN 00236438. DOI 10.1016/j.lwt.2015.01.053.
- COPELAND, L., BLAZEK, J., SALMAN, H. y TANG, M.C., 2009. Form and functionality of starch. *Food Hydrocolloids*, vol. 23, no. 6, pp. 1527-1534. ISSN 0268005X. DOI 10.1016/j.foodhyd.2008.09.016.
- COSTA, N.R., LOURENÇO, J. y PEREIRA, Z.L., 2011. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems Desirability function approach: A review and performance evaluation in adverse conditions. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 107, no. 2, pp. 234-244. ISSN 0169-7439. DOI 10.1016/j.chemolab.2011.04.004.
- COVA, A., SANDOVAL, A.J., BALSAMO, V. y MÜLLER, A.J., 2010. The effect of hydrophobic modifications on the adsorption isotherms of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, vol. 81, no. 3, pp. 660-667. ISSN 01448617. DOI 10.1016/j.carbpol.2010.03.028.
- CRUZ, D.B. da, SILVA, W.S.V. Da, SANTOS, I.P. Dos, ZAVAREZE, E.D.R. y ELIAS, M.C., 2015. Structural and technological characteristics of starch isolated from sorghum as a function of drying temperature and storage time. *Carbohydrate Polymers*, vol. 133, pp. 46-51. ISSN 01448617. DOI 10.1016/j.carbpol.2015.07.003.
- DAPČEVIĆ HADNAĐEV, T., HADNAĐEV, M., POJIĆ, M., RAKITA, S. y KRSTONOŠIĆ, V., 2015. Functionality of OSA starch stabilized emulsions as fat replacers in cookies. *Journal of Food Engineering*, vol. 167, pp. 133-138. ISSN 02608774. DOI 10.1016/j.jfoodeng.2015.02.002.
- DAYAKAR RAO, B., ANIS, M., KALPANA, K., SUNOOJ, K. V., PATIL, J. V. y GANESH, T., 2016. Influence of milling methods and particle size on hydration properties of sorghum flour and quality of sorghum biscuits. *LWT - Food Science and Technology*, vol. 67, pp. 8-13. ISSN 00236438. DOI 10.1016/j.lwt.2015.11.033.
- DE BERNARDI, L., 2011. Mandioca. *Revista Alimentos Argentinos*, pp. 81.
- DE MESA-STONESTREET, N.J., ALAVI, S. y BEAN, S.R., 2010. Sorghum Proteins: The Concentration, Isolation, Modification, and Food Applications of Kafirins. *Journal of Food*

- Science*, vol. 75, no. 5, pp. no-no. ISSN 00221147. DOI 10.1111/j.1750-3841.2010.01623.x.
- DELCOUR, J.A. y HOSENEY, R.C., 2010. *Principles of Cereal Science and Technology*. Third. S.I.: s.n. ISBN 9781891127632.
- DERRINGER, G., 1994. A balancing act optimizing a product's properties. *Quality Progress*, vol. 27, no. 4, pp. 51-58.
- DERRINGER, G. y SUICH, R., 1980. Simultaneous optimization of several response variables. *Journal of Quality Technology*, vol. 12, no. 4, pp. 214-219. ISSN 00224065.
- DI RIENZO, J.A., CASANOVES, F., BALZARINI, M.G., GONZALEZ, L., TABLADA, M. y ROBLEDO, C.W., 2011. *InfoStat*. 2011. versión 24. Córdoba, Argentina: Universidad Nacional de Córdoba.
- DING, Y., ZHENG, J., XIA, X., REN, T. y KAN, J., 2016. Box-Behnken design for the optimization of nanoscale retrograded starch formation by high-power ultrasonication. *LWT - Food Science and Technology*, vol. 67, pp. 206-213. ISSN 00236438. DOI 10.1016/j.lwt.2015.11.022.
- DUPUIS, J.H., LIU, Q. y YADA, R.Y., 2014. Methodologies for Increasing the Resistant Starch Content of Food Starches: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 13, pp. 1219-1234. ISSN 15414337. DOI 10.1111/1541-4337.12104.
- DYKES, L. y ROONEY, L.W., 2006. Sorghum and millet phenols and antioxidants. *Journal of Cereal Science*, vol. 44, no. 3, pp. 236-251. ISSN 07335210. DOI 10.1016/j.jcs.2006.06.007.
- E.L. SUHENDRO, C.F.K.C.M.M.L.W.R.R.D.W., 2000. Cooking characteristics and quality of noodle from food sorghum. *Cereal Chem*, vol. 77, no. 2, pp. 96-100. ISSN 00090352. DOI 10.1094/CCHEM.2000.77.2.96.
- EARP, C.F., MCDONOUGH, C.M. y ROONEY, L.W., 2004. Microscopy of pericarp development in the caryopsis of *Sorghum bicolor* (L.) Moench. *Journal of Cereal Science*, vol. 39, no. 1, pp. 21-27. ISSN 07335210. DOI 10.1016/S0733-5210(03)00060-2.
- ECKHOFF, S.R. y WATSON, S.A., 2009. Corn and Sorghum Starches. En: F.S. and TECHNOLOGY (ed.), *Starch*. 3. S.I.: Elsevier, pp. 373-439. ISBN 9780127462752.
- EHTIATI, A., KOOCHEKI, A., SHAHIDI, F., RAZAVI, S.M.A. y MAJZOBI, M., 2017. Pasting, rheological, and retrogradation properties of starches from dual-purpose sorghum lines. *Starch - Stärke*, vol. 69, no. 7-8, pp. 1600262. ISSN 00389056. DOI 10.1002/star.201600262.
- EMAMI, S., TABIL, L.G., TYLER, R.T. y CRERAR, W.J., 2007. Starch-protein separation from chickpea flour using a hydrocyclone. *Journal of Food Engineering*, vol. 82, no. 4, pp. 460-465. ISSN 02608774. DOI 10.1016/j.jfoodeng.2007.03.002.
- ENGLYST, K.N., HUDSON, G.J. y ENGLYST, H.N., 2000. Starch Analysis in Food. En: R.A. MEYERS (ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, pp. 4246-4262.
- EZEOGU, L.I., DUODU, K.G. y TAYLOR, J.R.N., 2005. Effects of endosperm texture and cooking conditions on the in vitro starch digestibility of sorghum and maize flours. *Journal of Cereal Science*, vol. 42, no. 1, pp. 33-44. ISSN 07335210. DOI 10.1016/j.jcs.2005.02.002.
- FABEK, H., MESSERSCHMIDT, S., BRULPORT, V. y GOFF, H.D., 2014. The effect of in vitro digestive processes on the viscosity of dietary fibres and their influence on glucose

- diffusion. *Food Hydrocolloids*, vol. 35, pp. 718-726. ISSN 0268005X. DOI 10.1016/j.foodhyd.2013.08.007.
- FANG, J., FOWLER, P., SAYERS, C. y WILLIAMS, P., 2004. The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions. *Carbohydrate Polymers*, vol. 55, no. 3, pp. 283-289. ISSN 01448617. DOI 10.1016/j.carbpol.2003.10.003.
- FAO, 2017. *FAO Statistical Pocketbook 2015*. S.l.: s.n. ISBN 9789251088029.
- FASANO, A. y CATASSI, C., 2012. Clinical practice. Celiac disease. *The New England journal of medicine*, vol. 367, pp. 2419-26. ISSN 1533-4406. DOI 10.1056/NEJMcp1113994.
- FELTAN, R., VILLASANTI, A. y PADAWER, A., 2016. La mandioca. Tecnología en Alimentos para la Economía Social. . S.l.: Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva.
- FERREIRA, S.L.C., BRUNS, R.E., FERREIRA, H.S., MATOS, G.D., DAVID, J.M., BRANDÃO, G.C., DA SILVA, E.G.P., PORTUGAL, L.A., DOS REIS, P.S., SOUZA, A.S. y DOS SANTOS, W.N.L., 2007. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*, vol. 597, no. 2, pp. 179-186. ISSN 00032670. DOI 10.1016/j.aca.2007.07.011.
- FERREIRA, S.M.R., DE MELLO, A.P., DE CALDAS ROSA DOS ANJOS, M., KRÜGER, C.C.H., AZOUBEL, P.M. y DE OLIVEIRA ALVES, M.A., 2016. Utilization of sorghum, rice, corn flours with potato starch for the preparation of gluten-free pasta. *Food Chemistry*, vol. 191, pp. 147-151. ISSN 03088146. DOI 10.1016/j.foodchem.2015.04.085.
- FINOCCHIARO, F., FERRARI, B. y GIANINETTI, a., 2010. A study of biodiversity of flavonoid content in the rice caryopsis evidencing simultaneous accumulation of anthocyanins and proanthocyanidins in a black-grained genotype. *Journal of Cereal Science*, vol. 51, no. 1, pp. 28-34. ISSN 07335210. DOI 10.1016/j.jcs.2009.09.003.
- FLORES-SILVA, P.C., BERRIOS, J.D.J., PAN, J., OSORIO-DÍAZ, P. y BELLO-PÉREZ, L.A., 2014. Gluten-free spaghetti made with chickpea, unripe plantain and maize flours: functional and chemical properties and starch digestibility. *International Journal of Food Science & Technology*, vol. 49, no. 9, pp. 1985-1991. ISSN 09505423. DOI 10.1111/ijfs.12529.
- FLORIN, I., 2011. *New processing alternatives for production of low fat and ash sorghum flour*. S.l.: Kansas State University.
- FORNAL, J., SADOWSKA, J., BŁASZCZAK, W., JELIŃSKI, T., STASIAK, M., MOLENDNA, M. y HAJNOS, M., 2012. Influence of some chemical modifications on the characteristics of potato starch powders. *Journal of Food Engineering*, vol. 108, no. 4, pp. 515-522. ISSN 02608774. DOI 10.1016/j.jfoodeng.2011.09.016.
- FRIEDMAN, M. y BRANDON, D.L., 2001. Nutritional and Health Benefits of Soy Proteins †. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 49, no. 3, pp. 1069-1086. ISSN 0021-8561. DOI 10.1021/jf0009246.
- FU, Z., WU, M., ZHANG, H. y WANG, J., 2018. Retrogradation of partially gelatinised potato starch prepared by ball milling. *International Journal of Food Science & Technology*, vol. 53, no. 4, pp. 1065-1071. ISSN 09505423. DOI 10.1111/ijfs.13683.
- GENÇCELEP, H., ANIL, M., SARICAOĞLU, F.T. y AĞAR, B., 2017. The effects of different modified starches on some physical and texture properties of meat emulsion. *GIDA / THE JOURNAL OF FOOD*, vol. 42, no. 6, pp. 773-786. ISSN 13003070. DOI 10.15237/gida.GD17038.

- GIBSON, T.S., SOLAH, V. a. y MCCLEARY, B.V., 1997. A Procedure to Measure Amylose in Cereal Starches and Flours with Concanavalin A. *Journal of Cereal Science*, vol. 25, pp. 111-119. ISSN 07335210. DOI 10.1006/jcrs.1996.0086.
- GIUBERTI, G., GALLO, A., CERIOLI, C., FORTUNATI, P. y MASOERO, F., 2015. Cooking quality and starch digestibility of gluten free pasta using new bean flour. *Food Chemistry*, vol. 175, pp. 43-49. ISSN 03088146. DOI 10.1016/j.foodchem.2014.11.127.
- GIZZI, G. y GAMBIN, B.L., 2016. Eco-physiological changes in sorghum hybrids released in Argentina over the last 30 years. *Field Crops Research*, vol. 188, pp. 41-49. ISSN 03784290. DOI 10.1016/j.fcr.2016.01.010.
- GOLACHOWSKI, A., ZIĘBA, T., KAPELKO-ZEBERSKA, M., DROZDZ, W., GRYSZKIN, A. y GRZECHAC, M., 2015. Current research addressing starch acetylation. *Food Chemistry*, vol. 176, pp. 350-356. ISSN 18737072. DOI 10.1016/j.foodchem.2014.12.060.
- GÓMEZ, M. y MARTÍNEZ, M.M., 2016. Changing flour functionality through physical treatments for the production of gluten-free baking goods. *Journal of Cereal Science*, vol. 67, pp. 68-74. ISSN 10959963. DOI 10.1016/j.jcs.2015.07.009.
- GOÑI, I., GARCIA-ALONSO, A. y SAURA-CALIXTO, F., 1997. A starch hydrolysis procedure to estimate glycemic index. *Nutrition Research*, vol. 17, no. 3, pp. 427-437. ISSN 02715317. DOI 10.1016/S0271-5317(97)00010-9.
- GONZÁLEZ, Z. y PÉREZ, E., 2002. Effect of Acetylation on Some Properties of Rice Starch. *Starch - Stärke*, vol. 54, no. 3-4, pp. 148-154. ISSN 00389056. DOI 10.1002/1521-379X(200204)54:3/4<148::AID-STAR148>3.0.CO;2-N.
- GREEN, P.H.R. y CELLIER, C., 2007. Celiac disease. *The New England journal of medicine*, vol. 357, no. 17, pp. 1731-1743. ISSN 1533-4406. DOI 10.1056/NEJMra071600.
- GROSS, B.C., ERKAL, J.L., LOCKWOOD, S.Y., CHEN, C. y SPENCE, D.M., 2014. Evaluation of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences. *Analytical Chemistry*, vol. 86, no. 7, pp. 3240-3253. ISSN 15206882. DOI 10.1021/ac403397r.
- HAGER, A.S., WOLTER, A., JACOB, F., ZANNINI, E. y ARENDT, E.K., 2012. Nutritional properties and ultra-structure of commercial gluten free flours from different botanical sources compared to wheat flours. *Journal of Cereal Science*, vol. 56, no. 2, pp. 239-247. ISSN 07335210. DOI 10.1016/j.jcs.2012.06.005.
- HAN, J.-A. y BEMILLER, J.N., 2007. Preparation and physical characteristics of slowly digesting modified food starches. *Carbohydrate Polymers*, vol. 67, no. 3, pp. 366-374. ISSN 01448617. DOI 10.1016/j.carbpol.2006.06.011.
- HEO, S., JEON, S. y LEE, S., 2014. Utilization of *Lentinus edodes* mushroom  $\beta$ -glucan to enhance the functional properties of gluten-free rice noodles. *LWT - Food Science and Technology*, vol. 55, no. 2, pp. 627-631. ISSN 00236438. DOI 10.1016/j.lwt.2013.10.002.
- HESSO, N., MARTI, A., LE-BAIL, P., LOISEL, C., CHEVALLIER, S., LE-BAIL, A. y SEETHARAMAN, K., 2015. Conformational changes of polymers in model batter systems. *Food Hydrocolloids*, vol. 51, pp. 101-107. ISSN 0268005X. DOI 10.1016/j.foodhyd.2015.05.010.
- HIGIRO, J., FLORES, R. a. y SEIB, P. a., 2003. Starch Production from Sorghum Grits. *Journal of Cereal Science*, vol. 37, no. 1, pp. 101-109. ISSN 07335210. DOI 10.1006/jcrs.2002.0480.
- HOOVER, R., 2000. Acid-treated starches. *Food Reviews International*, vol. 16, no. 3, pp. 369-392. ISSN 8755-9129. DOI 10.1081/FRI-100100292.

- HOSENEY, R.C., DAVIS, A.B. y HARBERS, L.H., 1974. Pericarp and endosperm structure of sorghum grain by SEM. *Cereal Chemistry*, vol. 51, pp. 552-558.
- HSIEH, K.T. y RAJAMANI, R.K., 1991. Mathematical model of the hydrocyclone based on physics of fluid flow. *AIChE Journal*, vol. 37, no. 5, pp. 735-746. ISSN 0001-1541. DOI 10.1002/aic.690370511.
- JAKOBEK, L., 2015. Interactions of polyphenols with carbohydrates, lipids and proteins. *Food Chemistry*, vol. 175, pp. 556-567. ISSN 03088146. DOI 10.1016/j.foodchem.2014.12.013.
- JANE, J., 2009. Structural Features of Starch Granules II. *Starch*. S.I.: Elsevier, pp. 193-236.
- JAYAKODY, L. y HOOVER, R., 2002. The effect of lintnerization on cereal starch granules. *Food Research International*, vol. 35, no. 7, pp. 665-680. ISSN 09639969. DOI 10.1016/S0963-9969(01)00204-6.
- KAHLON, T.S., MILCZAREK, R.R. y CHIU, M.M., 2013. Whole Grain Gluten-free Egg-free Pastas. *Cereal Foods World*, vol. 58, no. 1, pp. 4-7. ISSN 0146-6283. DOI 10.1094/CFW-58-1-0004.
- KAUR, B., ARIFFIN, F., BHAT, R. y KARIM, A.A., 2012. Progress in starch modification in the last decade. *Food Hydrocolloids*, vol. 26, no. 2, pp. 398-404. ISSN 0268005X. DOI 10.1016/j.foodhyd.2011.02.016.
- KAUR, K. y AHLUWALIA, P., 2017. Cassava as Potential Crop for the Food and Fermentation Industry: A review. *International Journal of Food and Fermentation Technology*, vol. 7, no. 1, pp. 1. ISSN 2249-1570. DOI 10.5958/2277-9396.2017.00001.0.
- KAUR, L., SINGH, N. y SINGH, J., 2004. Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches. *Carbohydrate Polymers*, vol. 55, no. 2, pp. 211-223. ISSN 01448617. DOI 10.1016/j.carbpol.2003.09.011.
- KHAN, I., YOUSIF, A., JOHNSON, S.K. y GAMLATH, S., 2013. Effect of sorghum flour addition on resistant starch content, phenolic profile and antioxidant capacity of durum wheat pasta. *Food Research International*, vol. 54, no. 1, pp. 578-586. ISSN 09639969. DOI 10.1016/j.foodres.2013.07.059.
- KHAN, I., YOUSIF, A.M., JOHNSON, S.K. y GAMLATH, S., 2014. Effect of sorghum flour addition on in vitro starch digestibility, cooking quality, and consumer acceptability of durum wheat pasta. *Journal of Food Science*, vol. 79, no. 8. ISSN 17503841. DOI 10.1111/1750-3841.12542.
- KORMA, S., KAMAL-ALAHMAD, NIAZI, S., AMMAR, A.-F., ZAABOUL, F. y ZHANG, T., 2016. Chemically Modified Starch and Utilization in Food Stuffs. *International Journal of Nutrition and Food Sciences*, vol. 5, no. 4, pp. 264. ISSN 2327-2694. DOI 10.11648/j.ijnfs.20160504.15.
- KRISHNAN, M. y PRABHASANKAR, P., 2012. Health based pasta: Redefining the concept of the next generation convenience food. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol. 52, no. 1, pp. 9-20. ISSN 10408398. DOI 10.1080/10408398.2010.486909.
- KULAMARVA, A.G., SOSLE, V.R. y RAGHAVAN, G.S.V., 2009. Nutritional and rheological properties of sorghum. *International Journal of Food Properties*, vol. 12, no. 1, pp. 55-69. ISSN 10942912. DOI 10.1080/10942910802252148.
- LARROSA, V., LORENZO, G., ZARITZKY, N. y CALIFANO, A., 2013. Optimization of rheological properties of gluten-free pasta dough using mixture design. *Journal of Cereal Science*, vol. 57, no. 3, pp. 520-526. ISSN 07335210. DOI 10.1016/j.jcs.2013.03.003.

- LARROSA, V., LORENZO, G., ZARITZKY, N. y CALIFANO, A., 2016. Improvement of the texture and quality of cooked gluten-free pasta. *LWT - Food Science and Technology*, vol. 70, pp. 96-103. ISSN 00236438. DOI 10.1016/j.lwt.2016.02.039.
- LAYCOCK, B.G. y HALLEY, P.J., 2014. *Starch Applications*. S.I.: Elsevier B.V. ISBN 9780444537300.
- LE CORRE, D., BRAS, J. y DUFRESNE, A., 2010. Starch nanoparticles: a review. *Biomacromolecules*, vol. 11, no. 5, pp. 1139-53. ISSN 1526-4602. DOI 10.1021/bm901428y.
- LÉDER, I., 2004. Sorghum and Millets. En: G. FÜLEKY (ed.), *Cultivated Plants, Primarily as Food Sources*. Oxford, UK: Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), pp. 66-84. ISBN 9780470384923.
- LEE, H., KIM, K., KIM, J., YOU, K. y LEE, H., 2018. Breakage Characteristics of Heat-Treated Limestone Determined via Kinetic Modeling. *Minerals*, vol. 8, no. 1, pp. 18. ISSN 2075-163X. DOI 10.3390/min8010018.
- LEE, W., PEDERSEN, J. y SHELTON, D., 2002. Relationship of Sorghum kernel size to physiochemical, milling, pasting, and cooking properties. *Food Research International*, vol. 35, no. 7, pp. 643-649. ISSN 09639969. DOI 10.1016/S0963-9969(01)00167-3.
- LIN, R., LI, H., LONG, H., SU, J. y HUANG, W., 2015. Structure and characteristics of lipase-catalyzed rosin acid starch. *Food Hydrocolloids*, vol. 43, pp. 352-359. ISSN 0268005X. DOI 10.1016/j.foodhyd.2014.06.008.
- LIN, R., LI, H., LONG, H., SU, J., HUANG, W. y WANG, S., 2014. Optimization of lipase-catalyzed rosin acid starch synthesis by response surface methodology. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, vol. 105, pp. 104-110. ISSN 18733158. DOI 10.1016/j.molcatb.2014.04.010.
- LIU, H., YU, L., XIE, F. y CHEN, L., 2006. Gelatinization of cornstarch with different amylose/amylopectin content. *Carbohydrate Polymers*, vol. 65, no. 3, pp. 357-363. ISSN 01448617. DOI 10.1016/j.carbpol.2006.01.026.
- LIU, L., HERALD, T.J., WANG, D., WILSON, J.D., BEAN, S.R. y ARAMOUNI, F.M., 2012. Characterization of sorghum grain and evaluation of sorghum flour in a Chinese egg noodle system. *Journal of Cereal Science*, vol. 55, no. 1, pp. 31-36. ISSN 07335210. DOI 10.1016/j.jcs.2011.09.007.
- LIU, T.Y., MA, Y., YU, S.F., SHI, J. y XUE, S., 2011. The effect of ball milling treatment on structure and porosity of maize starch granule. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, vol. 12, no. 4, pp. 586-593. ISSN 14668564. DOI 10.1016/j.ifset.2011.06.009.
- LLOPART, E.E., DRAGO, S.R., DE GREEF, D.M., TORRES, R.L. y GONZÁLEZ, R.J., 2013. Effects of extrusion conditions on physical and nutritional properties of extruded whole grain red sorghum (sorghum spp). *International journal of food sciences and nutrition*, vol. 7486, pp. 1-8. ISSN 1465-3478. DOI 10.3109/09637486.2013.836737.
- LOUBES, M. y TOLABA, M., 2014. Thermo-mechanical rice flour modification by planetary ball milling. *LWT - Food Science and Technology*, vol. 57, no. 1, pp. 320-328. ISSN 00236438. DOI 10.1016/j.lwt.2013.12.048.
- LOUBES, M.A., FLORES, S.K. y TOLABA, M.P., 2016. Effect of formulation on rice noodle quality: Selection of functional ingredients and optimization by mixture design. *LWT - Food Science and Technology*, vol. 69, pp. 280-286. ISSN 00236438. DOI 10.1016/j.lwt.2016.01.055.

- MA, X., JIAN, R., CHANG, P.R. y YU, J., 2008. Fabrication and Characterization of Citric Acid-Modified Starch Nanoparticles / Plasticized-Starch Composites Fabrication and Characterization of Citric Acid-Modified Starch Nanoparticles / Plasticized-Starch Composites. , pp. 3314-3320. DOI 10.1021/bm800987c.
- MAHASUKHONTHACHAT, K., SOPADE, P. a. y GIDLEY, M.J., 2010. Kinetics of starch digestion in sorghum as affected by particle size. *Journal of Food Engineering*, vol. 96, no. 1, pp. 18-28. ISSN 02608774. DOI 10.1016/j.foodeng.2009.06.051.
- MAN, J., QIN, F., ZHU, L., SHI, Y.-C., GU, M., LIU, Q. y WEI, C., 2012. Ordered structure and thermal property of acid-modified high-amylose rice starch. *Food Chemistry*, vol. 134, no. 4, pp. 2242-2248. ISSN 03088146. DOI 10.1016/j.foodchem.2012.04.100.
- MAN, J., YANG, Y., HUANG, J., ZHANG, C., ZHANG, F., WANG, Y., GU, M., LIU, Q. y WEI, C., 2013. Morphology and structural properties of high-amylose rice starch residues hydrolysed by amyloglucosidase. *Food chemistry*, vol. 138, no. 4, pp. 2089-98. ISSN 0308-8146. DOI 10.1016/j.foodchem.2012.12.009.
- MARIOTTI, M., IAMETTI, S., FONGARO, L., RASMUSSEN, P. y LUCISANO, M., 2012. Characterisation of gluten-free pasta through conventional and innovative methods: Evaluation of the cooking behaviour. *Journal of Cereal Science*, vol. 56, no. 3, pp. 667-675. ISSN 07335210. DOI 10.1016/j.jcs.2012.08.014.
- MARSTON, K., KHOURYIEH, H. y ARAMOUNI, F., 2015. Evaluation of sorghum flour functionality and quality characteristics of gluten-free bread and cake as influenced by ozone treatment. *Food Science and Technology International*, vol. 21, no. 8, pp. 631-640. ISSN 15321738. DOI 10.1177/1082013214559311.
- MARTI, A., BARBIROLI, A., MARENGO, M., FONGARO, L., IAMETTI, S. y PAGANI, M.A., 2014. Structuring and texturing gluten-free pasta: egg albumen or whey proteins? *European Food Research and Technology*, vol. 238, no. 2, pp. 217-224. ISSN 1438-2377. DOI 10.1007/s00217-013-2097-4.
- MARTI, A., CARAMANICO, R., BOTTEGA, G. y PAGANI, M.A., 2013. Cooking behavior of rice pasta: Effect of thermal treatments and extrusion conditions. *LWT - Food Science and Technology*, vol. 54, no. 1, pp. 229-235. ISSN 00236438. DOI 10.1016/j.lwt.2013.05.008.
- MARTI, A. y PAGANI, M.A., 2013. What can play the role of gluten in gluten free pasta? *Trends in Food Science & Technology*, vol. 31, no. 1, pp. 63-71. ISSN 09242244. DOI 10.1016/j.tifs.2013.03.001.
- MARTI, A., PARIZAD, P.A., MARENGO, M., ERBA, D., PAGANI, M.A. y CASIRAGHI, M.C., 2017. In Vitro Starch Digestibility of Commercial Gluten-Free Pasta: The Role of Ingredients and Origin. *Journal of Food Science*, vol. 82, no. 4, pp. 1012-1019. DOI 10.1111/1750-3841.13673.
- MASINA, N., CHOONARA, Y.E., KUMAR, P., DU TOIT, L.C., GOVENDER, M., INDERMUN, S. y PILLAY, V., 2017. A review of the chemical modification techniques of starch. *Carbohydrate Polymers*, vol. 157, pp. 1226-1236. ISSN 01448617. DOI 10.1016/j.carbpol.2016.09.094.
- MASON, W.R., 2009. Chapter 20 – Starch Use in Foods. *Starch*. S.l.: s.n., pp. 745-795. ISBN 9780127462752.
- MBOUGUENG, P.D., TENIN, D., SCHER, J. y TCHIÉGANG, C., 2012. Influence of acetylation on physicochemical, functional and thermal properties of potato and cassava starches. *Journal of Food Engineering*, vol. 108, no. 2, pp. 320-326. ISSN 02608774. DOI 10.1016/j.foodeng.2011.08.006.



- MINISTERIO DE AGROINDUSTRIA, 2016. Informe sobre sorgo. . Argentina:
- MIO, H., KANO, J. y SAITO, F., 2004. Scale-up method of planetary ball mill. *Chemical Engineering Science*, vol. 59, no. 24, pp. 5909-5916. ISSN 00092509. DOI 10.1016/j.ces.2004.07.020.
- MIYAZAKI, M., VAN HUNG, P., MAEDA, T. y MORITA, N., 2006. Recent advances in application of modified starches for breadmaking. *Trends in Food Science & Technology*, vol. 17, no. 11, pp. 591-599. ISSN 09242244. DOI 10.1016/j.tifs.2006.05.002.
- MKANDAWIRE, N.L., KAUFMAN, R.C., BEAN, S.R., WELLER, C.L., JACKSON, D.S. y ROSE, D.J., 2013. Effects of Sorghum ( *Sorghum bicolor* (L.) Moench) Tannins on  $\alpha$ -Amylase Activity and in Vitro Digestibility of Starch in Raw and Processed Flours. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 61, no. 18, pp. 4448-4454. ISSN 0021-8561. DOI 10.1021/jf400464j.
- MONOV, V., SOKOLOV, B. y STOENCHEV, S., 2012. Grinding in ball mills: Modeling and process control. *Cybernetics and Information Technologies*, vol. 12, no. 2, pp. 51-68. ISSN 13119702.
- MORAES, É.A., MARINELI, R.D.S., LENQUISTE, S.A., STEEL, C.J., MENEZES, C.B. De, QUEIROZ, V.A.V. y MARÓSTICA JÚNIOR, M.R., 2015. Sorghum flour fractions: Correlations among polysaccharides, phenolic compounds, antioxidant activity and glycemic index. *Food Chemistry*, vol. 180, pp. 116-123. ISSN 03088146. DOI 10.1016/j.foodchem.2015.02.023.
- MOUSSA, M., QIN, X., CHEN, L.F., CAMPANELLA, O.H. y HAMAKER, B.R., 2011. High-quality instant sorghum porridge flours for the West African market using continuous processor cooking. *International Journal of Food Science and Technology*, vol. 46, no. 11, pp. 2344-2350. ISSN 09505423. DOI 10.1111/j.1365-2621.2011.02755.x.
- NIELSEN, P.M., PETERSEN, D. y DAMBMANN, C., 2001. Improved method for determining food protein degree of hydrolysis. *Journal of Cereal Science*, vol. 66, no. 5, pp. 642-646.
- NWOKOCHA, L.M., AVIARA, N. a., SENAN, C. y WILLIAMS, P. a., 2009. A comparative study of some properties of cassava (*Manihot esculenta*, Crantz) and cocoyam (*Colocasia esculenta*, Linn) starches. *Carbohydrate Polymers*, vol. 76, no. 3, pp. 362-367. ISSN 01448617. DOI 10.1016/j.carbpol.2008.10.034.
- OBADI, M., ZHU, K., PENG, W., SULIEMAN, A.A., MOHAMMED, K. y ZHOU, H., 2018. Effects of ozone treatment on the physicochemical and functional properties of whole grain flour. *Journal of Cereal Science*, vol. 81, pp. 127-132. ISSN 0733-5210. DOI 10.1016/j.jcs.2018.04.008.
- OLADUNMOYE, O.O., AWORH, O.C., MAZIYA-DIXON, B., ERUKAINURE, O.L. y ELEMU, G.N., 2014. Chemical and functional properties of cassava starch, durum wheat semolina flour, and their blends. *Food Science & Nutrition*, vol. 2, no. 2, pp. 132-138. ISSN 20487177. DOI 10.1002/fsn3.83.
- OLAYINKA, O.O., ADEBOWALE, K.O. y OLU-OWOLABI, I.B., 2013. Physicochemical properties, morphological and X-ray pattern of chemically modified white sorghum starch. (Bicolor-Moench). *Journal of Food Science and Technology*, vol. 50, no. 1, pp. 70-77. ISSN 00221155. DOI 10.1007/s13197-011-0233-3.
- ONYANGO, C., MUTUNGI, C., UNBEHEND, G. y LINDHAUER, M.G., 2011. Modification of gluten-free sorghum batter and bread using maize, potato, cassava or rice starch. *LWT - Food Science and Technology*, vol. 44, no. 3, pp. 681-686. ISSN 00236438. DOI 10.1016/j.lwt.2010.09.006.

- ÖZTÜRK, S. y KÖKSEL, H., 2014. Production and characterisation of resistant starch and its utilisation as food ingredient: A review. *Quality Assurance and Safety of Crops and Foods*, vol. 6, no. 3, pp. 335-346. ISSN 1757837X. DOI 10.3920/QAS2013.0367.
- PADALINO, L., MASTROMATTEO, M., LECCE, L., COZZOLINO, F. y DEL NOBILE, M.A., 2013. Manufacture and characterization of gluten-free spaghetti enriched with vegetable flour. *Journal of Cereal Science*, vol. 57, no. 3, pp. 333-342. ISSN 07335210. DOI 10.1016/j.jcs.2012.12.010.
- PALMA-RODRIGUEZ, H.M., AGAMA-ACEVEDO, E., MENDEZ-MONTEALVO, G., GONZALEZ-SOTO, R.A., VERNON-CARTER, E.J. y BELLO-PÉREZ, L.A., 2012. Effect of acid treatment on the physicochemical and structural characteristics of starches from different botanical sources. *Starch - Stärke*, vol. 64, no. 2, pp. 115-125. ISSN 00389056. DOI 10.1002/star.201100081.
- PARK, S.H., BEAN, S.R., WILSON, J.D. y SCHOBBER, T.J., 2006. Rapid Isolation of Sorghum and Other Cereal Starches Using Sonication. *Cereal Chemistry Journal*, vol. 83, no. 6, pp. 611-616. ISSN 0009-0352. DOI 10.1094/CC-83-0611.
- PELLEGRINI, N. y AGOSTONI, C., 2015. Nutritional aspects of gluten-free products. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 95, no. 12, pp. 2380-2385. ISSN 10970010. DOI 10.1002/jsfa.7101.
- PENNINGTON, S. y BIRDWELL, J., 2016. PRODUCTION INFORMATION FROM A PRODUCER'S PERSPECTIVE. . S.I.:
- PÉREZ, A., SAUCEDO, O., IGLESIAS, J., WENCOMO, H.B., REYES, F., OQUENDO, G. y MILIÁN, I., 2010. Caracterización y potencialidades del grano de sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench). *Pastos y Forrajes*, vol. 33, no. 1, pp. 1. ISSN 0864-0394.
- PÉREZ SIRA, E.E. y LARES AMAIZ, M., 2004. A laboratory scale method for isolation of starch from pigmented sorghum. *Journal of Food Engineering*, vol. 64, no. 4, pp. 515-519. ISSN 02608774. DOI 10.1016/j.jfoodeng.2003.11.019.
- PLITT, L.R., 1976. A mathematical model of the hydrocyclone classifier. *CIM Bulletin*, pp. 114-123.
- POQUETTE, N.M., GU, X. y LEE, S.-O., 2014. Grain sorghum muffin reduces glucose and insulin responses in men. *Food Funct.*, vol. 5, no. 5, pp. 894-899. ISSN 2042-6496. DOI 10.1039/C3FO60432B.
- PRIOR, R.L., WU, X. y SCHAICH, K., 2005. Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 53, no. 10, pp. 4290-4302. ISSN 0021-8561. DOI 10.1021/jf0502698.
- PUCHONGKAVARIN, H., VARAVINIT, S. y BERGTHALLER, W., 2005. Comparative Study of Pilot Scale Rice Starch Production by an Alkaline and an Enzymatic Process. *Starch/Stärke*, vol. 57, no. 3-4, pp. 134-144. ISSN 0038-9056. DOI 10.1002/star.200400279.
- PULIDO, R., BRAVO, L. y SAURA-CALIXTO, F., 2000. Antioxidant Activity of Dietary Polyphenols As Determined by a Modified Ferric Reducing/Antioxidant Power Assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 48, no. 8, pp. 3396-3402. ISSN 0021-8561. DOI 10.1021/jf9913458.
- RAO, M.A., 2007. *Rheology of Fluid and Semisolid Foods*. S.I.: s.n. ISBN 978-0-387-70929-1.
- RATNAVATHI, C. V. y PATIL, J.V., 2013. Sorghum Utilization as Food. *Journal of Nutrition &*

- Food Sciences*, vol. 4, pp. 1-8. ISSN 21559600. DOI <http://dx.doi.org/10.4172/2155-9600.1000247>.
- RE, R., PELLEGRINI, N., PROTEGGENTE, A., PANNALA, A., YANG, M. y RICE-EVANS, C., 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, vol. 26, no. 9-10, pp. 1231-1237.
- RETSCH, 2017. *The art of milling*. S.l.: s.n.
- RIBOTTA, P.D., CUFFINI, S., LEÓN, A.E. y AÑÓN, M.C., 2004. The staling of bread: an X-ray diffraction study. *European Food Research and Technology*, vol. 218, no. 3, pp. 219-223. ISSN 1438-2377. DOI [10.1007/s00217-003-0835-8](https://doi.org/10.1007/s00217-003-0835-8).
- RIBOTTA, P.D. y ROSELL, C.M., 2010. Effects of enzymatic modification of soybean protein on the pasting and rheological profile of starch-protein systems. *Starch - Stärke*, vol. 62, no. 7, pp. 373-383. ISSN 00389056. DOI [10.1002/star.200900259](https://doi.org/10.1002/star.200900259).
- RIVERA-CORONA, J.L., RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, F., RENDÓN-VILLALOBOS, R., GARCÍA-HERNÁNDEZ, E. y SOLORZA-FERIA, J., 2014. Thermal, structural and rheological properties of sorghum starch with cactus mucilage addition. *LWT - Food Science and Technology*, vol. 59, no. 2, pp. 806-812. ISSN 00236438. DOI [10.1016/j.lwt.2014.06.011](https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.06.011).
- ROA, D.F., BAEZA, R.I. y TOLABA, M.P., 2015. Effect of ball milling energy on rheological and thermal properties of amaranth flour. *Journal of Food Science and Technology*, vol. 52, no. 12, pp. 8389-8394. ISSN 09758402. DOI [10.1007/s13197-015-1976-z](https://doi.org/10.1007/s13197-015-1976-z).
- ROA, D.F., SANTAGAPITA, P.R., BUERA, M.P. y TOLABA, M.P., 2014a. Amaranth Milling Strategies and Fraction Characterization by FT-IR. *Food and Bioprocess Technology*, vol. 7, no. 3, pp. 711-718. ISSN 19355130. DOI [10.1007/s11947-013-1050-7](https://doi.org/10.1007/s11947-013-1050-7).
- ROA, D.F., SANTAGAPITA, P.R., BUERA, M.P. y TOLABA, M.P., 2014b. Ball Milling of Amaranth Starch-Enriched Fraction. Changes on Particle Size, Starch Crystallinity, and Functionality as a Function of Milling Energy. *Food and Bioprocess Technology*, vol. 7, no. 9, pp. 2723-2731. ISSN 19355149. DOI [10.1007/s11947-014-1283-0](https://doi.org/10.1007/s11947-014-1283-0).
- RODRÍGUEZ-SANDOVAL, E., LASCANO, A. y SANDOVAL, G., 2012. Influence of the partial substitution of wheat flour for quinoa and potato flour on the thermomechanical and breadmaking properties. *Rev. U.D.C.A Act & Div. Cient.*, vol. 15, pp. 199-207.
- ROONEY, L. y SERNA-SALDIVAR, S., 2000. Sorghum. *Handbook of cereal science and technology*, 2nd ed., pp. 149-175.
- SAENGCHAN, K., NOPHARATANA, A. y SONGKASIRI, W., 2009. Enhancement of tapioca starch separation with a hydrocyclone: effects of apex diameter, feed concentration, and pressure drop on tapioca starch separation with a hydrocyclone. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 48, no. 1, pp. 195-202. ISSN 02552701. DOI [10.1016/j.cep.2008.03.014](https://doi.org/10.1016/j.cep.2008.03.014).
- SÁIZ RUBIO, V., 2009. *Design of an Energy-saving Hydrocyclone for Wheat Starch Separation*. S.l.: Växjö University.
- SANDHU, K.S. y SINGH, N., 2007. Food Chemistry Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. *Food Chemistry*, vol. 101, pp. 1499-1507. DOI [10.1016/j.foodchem.2006.01.060](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.01.060).
- SANTHANAM, P.R. y DREIZIN, E.L., 2012. Predicting conditions for scaled-up manufacturing of materials prepared by ball milling. *Powder Technology*, vol. 221, pp. 403-411. ISSN 00325910. DOI [10.1016/j.powtec.2012.01.037](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.01.037).

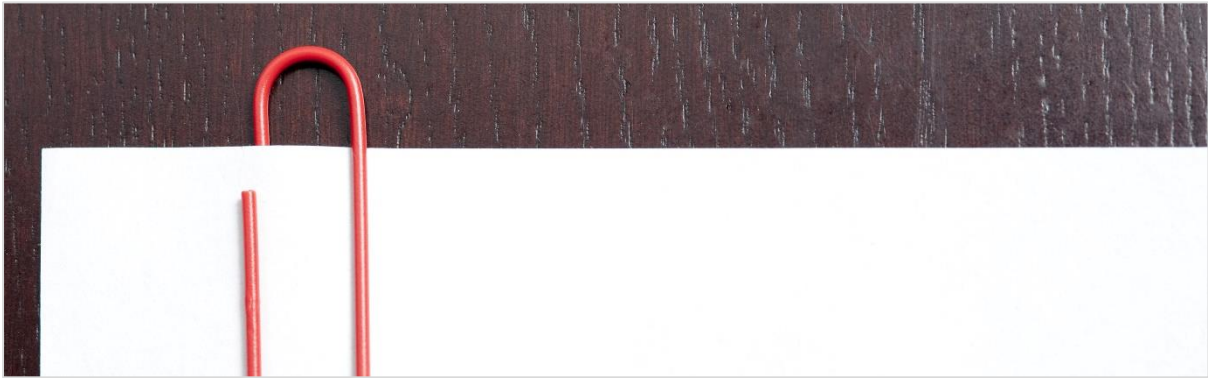
- SCAZZINA, F., DALL'ASTA, M., PELLEGRINI, N. y BRIGHENTI, F., 2014. Glycaemic index of some commercial gluten-free foods. *European Journal of Nutrition*, ISSN 1436-6207. DOI 10.1007/s00394-014-0783-z.
- SCHIRMER, M., HÖCHSTÖTTER, a., JEKLE, M., ARENDT, E. y BECKER, T., 2013. Physicochemical and morphological characterization of different starches with variable amylose/amylopectin ratio. *Food Hydrocolloids*, vol. 32, no. 1, pp. 52-63. ISSN 0268005X. DOI 10.1016/j.foodhyd.2012.11.032.
- SCHOFIELD, P., MBUGUA, D. y PELL, A., 2001. Analysis of condensed tannins: a review. *Animal Feed Science and Technology*, vol. 91, no. 1-2, pp. 21-40. ISSN 03778401. DOI 10.1016/S0377-8401(01)00228-0.
- SCHUBERT, C., VAN LANGEVELD, M.C. y DONOSO, L.A., 2014. Innovations in 3D printing: A 3D overview from optics to organs. *British Journal of Ophthalmology*, vol. 98, no. 2, pp. 159-161. ISSN 00071161. DOI 10.1136/bjophthalmol-2013-304446.
- SCIARINI, L.S., RIBOTTA, P.D., LEÓN, A.E. y PÉREZ, G.T., 2010. Effect of hydrocolloids on gluten-free batter properties and bread quality. *International Journal of Food Science and Technology*, vol. 45, no. 11, pp. 2306-2312. ISSN 09505423. DOI 10.1111/j.1365-2621.2010.02407.x.
- SCIARINI, L.S., RIBOTTA, P.D., LEÓN, A.E. y PÉREZ, G.T., 2012. Incorporation of several additives into gluten free breads: Effect on dough properties and bread quality. *Journal of Food Engineering*, vol. 111, no. 4, pp. 590-597. ISSN 02608774. DOI 10.1016/j.jfoodeng.2012.03.011.
- SEMRAD, C.E., 2000. Celiac Disease and Gluten Sensitivity. .
- SHAH, U., NAQASH, F., GANI, A. y MASOODI, F.A., 2016. Art and Science behind Modified Starch Edible Films and Coatings: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 00, pp. n/a-n/a. ISSN 15414337. DOI 10.1111/1541-4337.12197.
- SHEWAYRGA, H., SOPADE, P.A., JORDAN, D.R. y GODWIN, I.D., 2012. Characterisation of grain quality in diverse sorghum germplasm using a Rapid Visco-Analyzer and near infrared reflectance spectroscopy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 92, no. 7, pp. 1402-1410. ISSN 00225142. DOI 10.1002/jsfa.4714.
- SHON, K.J. y YOO, B., 2006. Effect of acetylation on rheological properties of rice starch. *Starch/Staerke*, vol. 58, no. 3-4, pp. 177-185. ISSN 00389056. DOI 10.1002/star.200500456.
- SHRESTHA, A.K. y HALLEY, P.J., 2014. Starch Modification to Develop Novel Starch-Biopolymer Blends: State of Art and Perspectives. *Starch Polymers*. S.l.: Elsevier B.V., pp. 105-143. ISBN 978-0-444-53730-0.
- SHRESTHA, A.K. y HALLEY, P.J., 2014. Starch Modification to Develop Novel Starch-Biopolymer Blends. *Starch Polymers*. S.l.: Elsevier, pp. 105-143. ISBN 978-0-444-53730-0.
- SILVA, A.C., MARIA, E., SILVA, S., DIOGO, J. y MATOS, V., 2012. A modification in plitt's for hydrocyclones simulation. *International Journal of Recent Research and Applied Studies*, vol. 13, no. December, pp. 753-758.
- SINGH, H., CHANG, Y.H., LIN, J.-H., SINGH, N.N. y SINGH, N.N., 2011. Influence of heat-moisture treatment and annealing on functional properties of sorghum starch. *Food Research International*, vol. 44, no. 9, pp. 2949-2954. ISSN 09639969. DOI 10.1016/j.foodres.2011.07.005.
- SINGH, H., SODHI, N.S. y SINGH, N., 2012. Structure and functional properties of acetylated

- Sorghum starch. *International Journal of Food Properties*, vol. 15, no. 2, pp. 312-325. ISSN 1094-2912. DOI 10.1080/10942912.2010.483633.
- SINGH, J., KAUR, L. y MCCARTHY, O.J.J., 2007. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications-A review. *Food Hydrocolloids*, vol. 21, no. 1, pp. 1-22. ISSN 0268005X. DOI 10.1016/j.foodhyd.2006.02.006.
- SINGH, N. y ECKHOFF, S., 1995. Hydrocyclone Procedure for Starch-Protein Separation in Laboratory Wet Milling. *Cereal Chemistry*, vol. 72, no. 4, pp. 344-348.
- SINGH, N., SINGH, J. y SODHI, N.S., 2002. Morphological, thermal, rheological and noodle-making properties of potato and corn starch. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 82, no. 12, pp. 1376-1383. ISSN 00225142. DOI 10.1002/jsfa.1194.
- SINGH, N., SODHI, N.S., KAUR, M. y SAXENA, S.K., 2003. Physico-chemical, morphological, thermal, cooking and textural properties of chalky and translucent rice kernels. *Food Chemistry*, vol. 82, no. 3, pp. 433-439. ISSN 03088146. DOI 10.1016/S0308-8146(03)00007-4.
- SINGH, S., GAMLATH, S. y WAKELING, L., 2007. Nutritional aspects of food extrusion: a review. *International Journal of Food Science & Technology*, vol. 42, no. 8, pp. 916-929. ISSN 0950-5423. DOI 10.1111/j.1365-2621.2006.01309.x.
- SINGH, S., RAINA, C.S., BAWA, a S. y SAXENA, D.C., 2005. Effect of heat-moisture treatment and acid modification on rheological, textural, and differential scanning calorimetry characteristics of sweetpotato starch. *Journal of Food Science*, vol. 70, no. 6, pp. E373-E378. ISSN 00221147.
- SNOW, R., ALLEN, T., ENNIS, B. y LITSTER, J., 1999. Size Reduction and Size Enlargement. En: R. PERRY y D. GREEN (eds.), *Perry's chemical engineers' handbook*. New York: McGraw-Hill, pp. 20-23.
- SOLANKI, S.N., SUBRAMANIAN, R., SINGH, V., ALI, S.Z. y MANOHAR, B., 2005. Scope of colloid mill for industrial wet grinding for batter preparation of some Indian snack foods. *Journal of Food Engineering*, vol. 69, no. 1, pp. 23-30. ISSN 02608774. DOI 10.1016/j.jfoodeng.2004.07.007.
- SORGHUM CHECKOFF, U.P., 2016. Sorghum Checkoff. .
- SOUZA, A.R. de, PAIXÃO, A.C., UZÊDA, D.D., DIAS, M.A., DUARTE, S. y AMORIM, H.S. de, 2011. A placa Arduino: uma opção de baixo custo para experiências de física assistidas pelo PC. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 33, no. 1, pp. 01-05. ISSN 1806-1117. DOI 10.1590/S1806-11172011000100026.
- SOZER, N., 2009. Rheological properties of rice pasta dough supplemented with proteins and gums. *Food Hydrocolloids*, vol. 23, no. 3, pp. 849-855. ISSN 0268005X. DOI 10.1016/j.foodhyd.2008.03.016.
- SUBRAMANIAN, V., HOSENEY, R.C. y BRAMEL-COX, P., 1994. Shear Thinning Properties of Sorghum and Corn starches. *Cereal Chemistry*, vol. 71, pp. 272-275.
- SUHENDRO, E.L., KUNETZ, C.F., MCDONOUGH, C.M., ROONEY, L.W. y WANISKA, R.D., 2000. Cooking characteristics and quality of noodles from food sorghum. *Cereal Chemistry Journal*, vol. 77, no. 2, pp. 96-100. ISSN 00090352. DOI 10.1094/CCHEM.2000.77.2.96.
- SUN, Q., HAN, Z., WANG, L. y XIONG, L., 2014a. Physicochemical differences between sorghum starch and sorghum flour modified by heat- moisture treatment. , no. January 2015. DOI 10.1016/j.foodchem.2013.08.129.

- SUN, Q., HAN, Z., WANG, L. y XIONG, L., 2014b. Physicochemical differences between sorghum starch and sorghum flour modified by heat-moisture treatment. *Food Chemistry*, vol. 145, no. February, pp. 756-764. ISSN 03088146. DOI 10.1016/j.foodchem.2013.08.129.
- SVAROVSKY, L. y THEW, M.T., 2013. *Hydrocyclones Analysis and Applications*. S.l.: s.n. ISBN 9788578110796.
- ŚWIECA, M., GAWLIK-DZIKI, U., DZIKI, D. y BARANIAK, B., 2017. Wheat bread enriched with green coffee – In vitro bioaccessibility and bioavailability of phenolics and antioxidant activity. *Food Chemistry*, vol. 221, pp. 1451-1457. ISSN 03088146. DOI 10.1016/j.foodchem.2016.11.006.
- SZCZESNIAK, A.S., 1963. Classification of textural characteristics. *Journal of Food Science*, pp. 28:385–389.
- TAN, H.-Z., LI, Z.-G. y TAN, B., 2009. Starch noodles: History, classification, materials, processing, structure, nutrition, quality evaluating and improving. *Food Research International*, vol. 42, no. 5-6, pp. 551-576. ISSN 09639969. DOI 10.1016/j.foodres.2009.02.015.
- TAYLOR, J.R.N., SCHOBER, T.J. y BEAN, S.R., 2006. Novel food and non-food uses for sorghum and millets. *Journal of Cereal Science*, vol. 44, no. 3, pp. 252-271. ISSN 07335210. DOI 10.1016/j.jcs.2006.06.009.
- TESTER, R.F. y DEBON, S.J.J., 2000. Annealing of starch - A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 27, no. 1, pp. 1-12. ISSN 01418130. DOI 10.1016/S0141-8130(99)00121-X.
- THAO, H.M. y NOOMHORM, A., 2011. Physicochemical Properties of Sweet Potato and Mung Bean Starch and Their Blends for Noodle Production. *Journal of Food Processing & Technology*, vol. 02, no. 01, pp. 1-9. ISSN 21577110. DOI 10.4172/2157-7110.1000105.
- THOMAS, D. J. AND ATWELL, W.A., 1999. *Starch in food*. S.l.: s.n. ISBN 0849325552.
- TOMASIK, P. y HORTON, D., 2012. *Enzymatic conversions of starch*. 1. S.l.: Elsevier Inc. ISBN 9780123965233.
- TORRES, M.D., ARUFE, S., CHENLO, F. y MOREIRA, R., 2017. Coeliacs cannot live by gluten-free bread alone - every once in awhile they need antioxidants. *International Journal of Food Science & Technology*, vol. 52, no. 1, pp. 81-90. ISSN 09505423. DOI 10.1111/ijfs.13287.
- TUDORICĂ, C.M., KURI, V. y BRENNAN, C.S., 2002. Nutritional and physicochemical characteristics of dietary fiber enriched pasta. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 50, no. 2, pp. 347-356. ISSN 0021-8561. DOI 10.1021/jf0106953.
- VAN ESCH, F., 1991. The Efficiency of Hydrocyclones for the Separation of Different Starches. *Starch - Stärke*, vol. 43, no. 11, pp. 427-431. ISSN 1521379X. DOI 10.1002/star.19910431104.
- VERKOEIJEN, D., A. POUW, G., M. H. MEESTERS, G. y SCARLETT, B., 2002. Population balances for particulate processes - A volume approach. *Chemical Engineering Science*, vol. 57, no. 12, pp. 2287-2303. ISSN 00092509. DOI 10.1016/S0009-2509(02)00118-5.
- VICI, G., BELLI, L., BIONDI, M. y POLZONETTI, V., 2016. Gluten free diet and nutrient deficiencies: A review. *Clinical Nutrition*, vol. 35, no. 6, pp. 1236-1241. ISSN 02615614. DOI 10.1016/j.clnu.2016.05.002.
- WANG, L., DUAN, W., ZHOU, S., QIAN, H., ZHANG, H. y QI, X., 2016. Effects of extrusion

- conditions on the extrusion responses and the quality of brown rice pasta. *Food Chemistry*, vol. 204, pp. 320-325. ISSN 0308-8146. DOI 10.1016/j.foodchem.2016.02.053.
- WANG, S. y COPELAND, L., 2013. Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: a review. *Food & Function*, vol. 4, no. 11, pp. 1564. ISSN 2042-6496. DOI 10.1039/c3fo60258c.
- WANI, I.A., SOGI, D.S. y GILL, B.S., 2015. Physico-chemical properties of acetylated starches from Indian black gram (*Phaseolus mungo* L.) cultivars. *Journal of Food Science and Technology*, vol. 52, no. 7, pp. 4078-4089. ISSN 0022-1155. DOI 10.1007/s13197-014-1480-x.
- WILLIAMSON, G., 2013. Possible effects of dietary polyphenols on sugar absorption and digestion. *Molecular Nutrition & Food Research*, vol. 57, no. 1, pp. 48-57. ISSN 16134125. DOI 10.1002/mnfr.201200511.
- WINGER, M., KHOURYIEH, H., ARAMOUNI, F. y HERALD, T., 2014. Sorghum Flour Characterization and Evaluation in Gluten-Free Flour Tortilla. *Journal of Food Quality*, vol. 37, no. 2, pp. 95-106. ISSN 01469428. DOI 10.1111/jfq.12080.
- WONGSAGONSUP, R., PUJCHAKARN, T., JITRAKBUMRUNG, S., CHAIWAT, W., FUONGFUCHAT, A., VARAVINIT, S., DANGTIP, S. y SUPHANTHARIKA, M., 2014. Effect of cross-linking on physicochemical properties of tapioca starch and its application in soup product. *Carbohydrate Polymers*, vol. 101, pp. 656-665. ISSN 01448617. DOI 10.1016/j.carbpol.2013.09.100.
- WRONKOWSKA, M., 2016. Wet-Milling of Cereals. *Journal of Food Processing and Preservation*, vol. 40, no. 3, pp. 572-580. ISSN 17454549. DOI 10.1111/jfpp.12626.
- XIE, X.J. y SEIB, P.A., 2000. Laboratory procedure to wet-mill 100 g of grain sorghum into six fractions. *Cereal Chemistry*, vol. 77, no. C, pp. 392-396. ISSN 00090352. DOI 10.1094/CCHEM.2000.77.3.392.
- YAMAUCHI, J., 1989. *Handbook of colour science*. Tokyo, Japan: Japanese Academy of Colour Science.
- YOUSIF, E.I., GADALLAH, M.G.E. y SOROUR, A.M., 2012. Physico-chemical and rheological properties of modified corn starches and its effect on noodle quality. *Annals of Agricultural Sciences*, vol. 57, no. 1, pp. 19-27. ISSN 05701783. DOI 10.1016/j.aosas.2012.03.008.
- ZHANG, G. y HAMAKER, B.R., 2003. A three component interaction among starch, protein, and free fatty acids revealed by pasting profiles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 51, no. 9, pp. 2797-2800. ISSN 00218561. DOI 10.1021/jf0300341.
- ZHANG, G. y HAMAKER, B.R., 2005. Sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench) Flour Pasting Properties Influenced by Free Fatty Acids and Protein. *Cereal Chem*, vol. 82, no. 5, pp. 534-540.
- ZHANG, Z., ZHAO, S. y XIONG, S., 2010. Morphology and physicochemical properties of mechanically activated rice starch. *Carbohydrate Polymers*, vol. 79, no. 2, pp. 341-348. ISSN 01448617. DOI 10.1016/j.carbpol.2009.08.016.
- ZHU, F., 2014. Structure, physicochemical properties, modifications, and uses of sorghum starch. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 13, no. 4, pp. 597-610. ISSN 15414337. DOI 10.1111/1541-4337.12070.

# Anexos



Anexo 1. Diseño experimental Box-Behnken de las pastas de sorgo.

N° Lote	Almidón Pregelatinizado (g)	Goma Xántica (g)	Huevo (g)	Albumina (g)	Harina Sorgo (g)
1	15	1,25	9	11	63,75
2	15	2,5	4,5	0	78
3	30	1,25	0	5,5	63,25
4	15	2,5	4,5	11	67
5	30	1,25	9	5,5	54,25
6	15	0	9	5,5	70,5
7	15	1,25	0	0	83,75
8	30	0	4,5	5,5	60
9	30	2,5	4,5	5,5	57,5
10	0	1,25	4,5	0	94,25
11	15	2,5	0	5,5	77
12	15	1,25	4,5	5,5	73,75
13	0	1,25	0	5,5	93,25
14	0	1,25	4,5	11	83,25
15	0	2,5	4,5	5,5	87,5
16	15	1,25	9	0	74,75
17	15	0	4,5	0	80,5
18	15	1,25	4,5	5,5	73,75
19	0	1,25	9	5,5	84,25
20	0	0	4,5	5,5	90
21	15	0	0	5,5	79,5
22	15	1,25	0	11	72,75
23	15	1,25	4,5	5,5	73,75
24	15	2,5	9	5,5	68
25	30	1,25	4,5	11	53,25
26	30	1,25	4,5	0	64,25
27	15	0	4,5	11	69,5



*Anexo 2. Instructivo para la medición de los atributos sensoriales.*

<b>ATRIBUTO</b>	<b>DEFINICIÓN</b>	<b>TÉCNICA</b>
<b>FIRMEZA</b>	Fuerza requerida para cortar la pasta usando los dientes molares.	Tomar de a un fideo de, ubicarlo entre los molares, evaluando la fuerza requerida para comprimirlo y cortarlo.
<b>MASTICABILIDAD</b>	Tiempo requerido para masticar la pasta y reducirla a una consistencia adecuada para tragarla teniendo en cuenta las veces que es necesario masticarla con los molares.	Tomar de a un fideo, ubicarlo entre los molares y masticarlo a velocidad constante, contando las veces requeridas para reducirlo hasta al estado de ser tragado.
<b>ADHESIVIDAD</b>	Fuerza requerida para separar la pasta de la superficie de los dedos.	Tomar de a un fideo, ubicarlo entre los dedos índice y pulgar, y evaluar la fuerza que se necesita para separar los mismos, inicialmente adheridos a la pasta.
<b>ASPECTO SUPERFICIAL</b>	Impresión que se genera al observar la pasta.	Evaluar las muestras visualmente, y calificarlas según su grado de preferencia, teniendo en cuenta el color y la homogeneidad de la superficie, o cualquier otra característica que le resulte relevante al optar por consumir una pasta.

Anexo 3. Escala utilizada para la evaluación de las propiedades sensoriales de las pastas, ej. Firmeza.

<b>FIRMEZA:</b> Fuerza requerida para cortar la pasta usando los dientes molares.	
Tomar de a un fideo de cada una de las muestras que tiene ante usted, en el orden presentado, ubicarlo entre los molares, evaluando la fuerza requerida para comprimirlo y cortarlo. Luego indique el grado de firmeza de cada una de acuerdo a la siguiente escala.	
N° Muestra	Calificación
581	POCO FIRME <span style="float: right;">MUY FIRME</span>
	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> CONTROL
185	POCO FIRME <span style="float: right;">MUY FIRME</span>
	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> CONTROL
803	POCO FIRME <span style="float: right;">MUY FIRME</span>
	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> CONTROL

Anexo 4. Escala para la evaluación de preferencia de las pastas.

<b>PRUEBA DE ORDENAMIENTO DE PREFERENCIA</b>			
Por favor consuma las cuatro muestras en el orden presentado, de izquierda a derecha, tomando la cantidad que desee. A continuación califíquelas según su grado de preferencia. Puede tener en cuenta cualquier característica que usted considere que debe presentar un fideo agradable a su gusto.			
<b>ESCALA HEDÓNICA</b>	<b>581</b>	<b>185</b>	<b>803</b>
9 = Extremadamente agradable			
8 = Muy agradable			
7 = Agradable			
6 = Ligeramente agradable			
5 = Ni agradable ni desagradable			
4 = Ligeramente desagradable			
3 = Desagradable			
2 = Muy desagradable			
1 = Extremadamente desagradable			

*Anexo 5. Valores de los parámetros de calidad obtenidos para las pastas de sorgo blanco.*

Muestras	TOC (Min)	AA (%)	IH	RC (%)	Firmeza (N)	Masticabilidad (N)
1	10	135,64	2,04	5,03	44,41	17,55
2	9	168,99	2,49	7,13	22,43	10,54
3	10	159,82	2,13	5,75	23,98	12,33
4	12	137,17	2,51	5,14	32,03	16,67
5	9	154,32	2,15	4,73	25,22	15,78
6	10	134,32	1,87	4,42	41,51	20,45
7	8	149,03	2,25	6,81	21,58	7,35
8	9	181,31	2,48	4,72	30,64	14,36
9	9	184,00	2,42	4,65	36,63	11,03
10	9	190,49	2,67	9,75	8,73	1,34
11	9	181,98	2,44	5,54	23,53	10,52
12	9	175,20	2,07	4,59	27,27	16,87
13	10	178,79	2,64	8,33	13,10	2,52
14	10	157,64	2,07	5,92	44,70	24,54
15	10	135,26	2,19	5,51	39,38	22,47
16	8	155,26	1,97	5,02	28,87	9,81
17	9	163,37	3,11	7,89	26,50	11,84
18	9	157,15	2,20	4,99	28,10	10,44
19	9	147,92	2,05	6,08	36,00	17,74
20	11	173,18	2,51	8,58	13,03	3,13
21	10	165,99	2,38	5,25	20,86	10,44
22	9	141,82	1,97	4,64	45,17	21,82
23	10	166,17	2,08	4,68	30,04	14,62
24	9	162,49	2,19	5,42	25,53	10,61
25	9	131,14	1,94	4,00	27,98	16,54
26	9	132,47	2,21	10,77	23,84	12,95
27	9	136,76	1,67	5,02	37,88	19,37

## Anexo 6. Valores de los parámetros de calidad obtenidos para las pastas de sorgo marrón

Muestras	TOC (Min)	AA (%)	IH	RC (%)	Firmeza (N)	Masticabilidad (N)
1	10	135,64	2,04	5,03	44,41	17,55
2	9	168,99	2,49	7,13	22,43	10,54
3	10	159,82	2,13	5,75	23,98	12,33
4	12	137,17	2,51	5,14	32,03	16,67
5	9	154,32	2,15	4,73	25,22	15,78
6	10	134,32	1,87	4,42	41,51	20,45
7	8	149,03	2,25	6,81	21,58	7,35
8	9	181,31	2,48	4,72	30,64	14,36
9	9	184,00	2,42	4,65	36,63	11,03
10	9	190,49	2,67	9,75	8,73	1,34
11	9	181,98	2,44	5,54	23,53	10,52
12	9	175,20	2,07	4,59	27,27	16,87
13	10	178,79	2,64	8,33	13,10	2,52
14	10	157,64	2,07	5,92	44,70	24,54
15	10	135,26	2,19	5,51	39,38	22,47
16	8	155,26	1,97	5,02	28,87	9,81
17	9	163,37	3,11	7,89	26,50	11,84
18	9	157,15	2,20	4,99	28,10	10,44
19	9	147,92	2,05	6,08	36,00	17,74
20	11	173,18	2,51	8,58	13,03	3,13
21	10	165,99	2,38	5,25	20,86	10,44
22	9	141,82	1,97	4,64	45,17	21,82
23	10	166,17	2,08	4,68	30,04	14,62
24	9	162,49	2,19	5,42	25,53	10,61
25	9	131,14	1,94	4,00	27,98	16,54
26	9	132,47	2,21	10,77	23,84	12,95
27	9	136,76	1,67	5,02	37,88	19,37

## Anexo 7. Código de programación de la placa Arduino.

```

1  #include <LiquidCrystal_I2C.h>
2  #include<Wire.h>
3  LiquidCrystal_I2C lcd(0x3F,16,2);
4  volatile int rpmcount;
5  int Calc;
6  float pressure;
7  void rpm ()
8  {
9      rpmcount++;
10 }
11
12 void setup() //
13 {
14     lcd.init();
15     lcd.backlight();
16     lcd.setCursor(0,0);
17     lcd.print("Presion ");
18     lcd.setCursor(13,0);
19     lcd.print("kPa");
20     lcd.setCursor(0,1);
21     lcd.print("Caudal ");
22     lcd.setCursor(11,1);
23     lcd.print ("L/min");
24     pinMode(2, INPUT);
25     Serial.begin(9600);
26     attachInterrupt(1, rpm, RISING);
27 }
28 void loop ()
29 {
30     int PsensorValue = analogRead(A0);
31     pressure=((PsensorValue/1024.0)-0.04)/0.0012858;
32     rpmcount = 0;
33     sei();
34     delay (1000);
35     Calc = (rpmcount / 5.5);
36     lcd.setCursor(8,0);
37     lcd.print(pressure,1);
38     lcd.setCursor(7,1);
39     lcd.print (Calc);
40     Serial.print(pressure,1);
41     Serial.print("kPa\r\n");
42     Serial.print (Calc);
43     Serial.print (" L/min\r\n");
44     cli();
45     attachInterrupt(1, rpm, RISING);
46 }

```

## Publicaciones de artículos en revistas internacionales con referato.

Palavecino PM, Ribotta PD, Alberto E León, Bustos MC; *Gluten-free sorghum pasta: starch digestibility and antioxidant capacity compared with commercial products*; Journal of the Science of Food and Agriculture, 2018, doi:10.1002/jsfa.9310

Palavecino PM, Bustos MC, Heinzmann Alabí MB, Nicolazzi MS, Penci MC, Ribotta PD; *Effect of Ingredients on the Quality of Gluten-Free Sorghum Pasta*; Journal Food Science, 2017, 82, 2085–2093

Palavecino PM, Penci MC, Calderón-Dominguez G, Ribotta PD; *Chemical composition and physical properties of sorghum flour prepared from different sorghum hybrids grown in Argentina*; Starch/Stärke, 2016, 68, 1–10

## Trabajos presentados en eventos Científico-Tecnológicos

### Presentaciones Orales

“Obtención y modificación química de almidones de sorgo”; Palavecino PM, Penci MC, Ribotta PD; VI Congreso Internacional de C y T de los Alimentos; Córdoba, Noviembre de 2016

“Caracterización térmica y funcional de harinas de sorgo”; Palavecino PM, Penci MC, Ribotta, PD; III Simposio de sorgo I Conf. Internacional de sorgo; Pergamino, Agosto de 2016

“Efecto de diferentes aditivos en la calidad de pastas LG a base de harina de sorgo”; Palavecino PM, Nicolazzi MS, Bustos MC, Heinzmann MB, Penci MC; V Congreso Internacional de C y T de los Alimentos; Córdoba, Noviembre de 2014

### Presentaciones en Poster

“Pastas de sorgo libres de gluten: digestibilidad de almidón y actividad antioxidante en comparación con otros productos comerciales”; Palavecino PM, Ribotta PD, León AE, Bustos MC; VII Congreso Internacional de C y T de los Alimentos; Córdoba, octubre de 2018

“Diseño y caracterización de un hidrociclón para la separación de almidón de sorgo a escala piloto”; Palavecino PM, Barrera GN, Penci MC, Ribotta PD; IV Congreso Argentino de Ingeniería; Córdoba, septiembre de 2018

“Effect of ball milling on thermal and morphological properties of sorghum flour”; Palavecino PM, Penci MC, Ribotta PD, González L, Tolaba M; ISEKI\_Food Conference; Hohenheim, Alemania, julio de 2018

“Sorghum gluten free pasta: In vitro digestion and dialyzable antioxidant activity”; Palavecino PM, Bustos MC, Leon AE, Ribotta, PD; 5th International Conference on Food Digestion; Rennes, Francia, Abril de 2017

“Caracterización fisicoquímica de harinas de sorgo de diferentes variedades”; Palavecino PM, Penci MC, Pérez GT, Ribotta, PD; V Congreso Internacional de C y T de los Alimentos; Córdoba, Noviembre de 2014