

**EFFECTO DE DERIVADOS DEL ALGA
GRACILARIA (HARINA Y AGAR
HIDROLIZADO) SOBRE LAS PROPIEDADES
DEL ALMIDÓN**

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Curso: 2017/18

Alumno: Francisco Javier Martín García

Tutor: Manuel Gómez Pallarés

Máster en Calidad, Desarrollo e Innovación de Alimentos

E.T.S. Ingenierías Agrarias, Campus de la Yutera (Palencia)

Universidad de Valladolid

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	6
3. MATERIAL Y MÉTODOS.....	6
3.1. Materiales	6
3.2. Métodos	7
3.2.1. Propiedades de hidratación	7
3.2.2. Comportamiento Viscoso	8
3.2.3. Medidas reológicas	9
3.2.4. Preparación del gel	9
3.2.5. Textura y color del gel.....	10
3.2.6. Análisis estadístico.....	10
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	11
4.1. Características aisladas de ambos derivados del alga <i>Gracilaria</i>	11
4.2. Propiedades de las mezclas almidón/derivado del alga <i>Gracilaria</i>	14
4.2.1. Propiedades de hidratación	14
4.2.2. Comportamiento viscoso.....	16
4.2.3. Propiedades reológicas.....	20
4.2.4. Color y textura	23
5. CONCLUSIONES.....	25
6. AGRADECIMIENTOS	26
7. BIBLIOGRAFÍA.....	27
ANEXOS.....	I

RESUMEN

Los productos ecológicos, "clean label" y saludables marcan las nuevas tendencias del mercado. Los hidrocoloides gelificantes cumplen una función esencial en algunas elaboraciones, pero es difícil encontrar sustitutos adecuados con certificación ecológica. Por otra parte en algunas aplicaciones se requiere el uso de productos con menor poder gelificante. En este trabajo se lleva a cabo una comparación del efecto sobre las propiedades del almidón de maíz de la harina de alga *Gracilaria* (HG), un sustituto ecológico de los hidrocoloides, y las del agar hidrolizado (AH), un derivado del agar con menor poder gelificante. Mientras la HG incrementa las propiedades de hidratación en frío del almidón nativo el AH apenas las modifica. Ambos productos reducen el pico de viscosidad en el RVA e incrementan la G' y G'' de las pastas obtenidas. En cuanto a los geles formados, los que contienen HG son más oscuros y duros que los de almidón nativo y los que contienen AH.

Palabras clave:

Agar, hidrólisis, harina de *Gracilaria*, almidón y propiedades fisicoquímicas.

ABSTRACT

The ecological, "clean label" and healthy products mark the new market trends. The gelling hydrocolloids fulfill an essential function in some elaborations, but it is difficult to find suitable substitutes with ecological certification. On the other hand, in some applications the use of products with less gelling power is required. In this paper, a comparison of the effect on corn starch properties of *Gracilaria* seaweed meal (HG), an ecological substitute of hydrocolloids, and those of hydrolyzed agar (AH), a derivative of agar with with less gelling power. While the HG increases the properties of cold hydration of the native starch the AH barely modifies them. Both products reduce the viscosity peak in the RVA and increase the G' and G'' of the pastes obtained. As for the gels formed, those containing HG are darker and harder than those of native starch and those containing AH.

Key words:

Agar, hydrolysis, *Gracilaria* flour, starch and physicochemical properties

1. INTRODUCCIÓN

El mercado actual, en general, se encuentra influido por las nuevas tendencias y estilos de vida, orientados hacia lo “natural”, ecológico y “saludable” (Asioli et al., 2017; Coultate, 2006). Los consumidores cada vez están más preocupados por el uso intensivo de pesticidas, ingredientes de síntesis química, aditivos, colorantes o la adopción de tecnologías alimentarias controvertidas, como el uso de los OMG (Aktar, Sengupta, & Chowdhury, 2009; Caputo, Nayga, & Scarpa, 2013; Lucová, Hojerová, Pazoureková, & Klimová, 2013). Por ello, aparecen nuevos conceptos como “clean label”, originado en 1980 para definir a los productos exentos de números E en su lista de ingredientes, que ha ido evolucionando hacia un concepto más amplio. Este concepto engloba a todos los productos con una lista de ingredientes sencilla, de fácil comprensión, mínimamente procesados y libres de aditivos o compuestos con denominaciones químicas (Cheung et al., 2016; Krovetz, 2016).

Según datos de Euromonitor Internacional, de 2015 a 2016 el número de consumidores que evitaron productos con más de 5 ingredientes creció en un 18% (Euromonitor International, 2016). El número de productos de “etiqueta limpia”, se cuadruplicó entre los años 2003-2012 (Edwards, 2013). Así mismo, la preferencia por alimentos orgánicos y sin conservantes se encuentra entre las 10 tendencias que más afectan a la industria alimentaria de manera directa (Asioli et al., 2017).

Estas nuevas tendencias han supuesto un verdadero reto para la industria alimentaria, al tener que desarrollar productos sensorialmente e higiénicamente idénticos a los actuales, pero adaptados a las nuevas tendencias (Ferguson, 2018). En este aspecto, la innovación alimentaria ha permitido desarrollar nuevos ingredientes, tecnologías y envases que facilitan el desarrollo de estos productos (Katz & Williams, 2011). Pero estos “nuevos ingredientes”, deben, a su vez, ser ecológicos, sostenibles, para poder ser aceptados por la actual sociedad e introducidos con éxito en el mercado. Entre los nuevos productos usados, destacan los hidrocoloides, dentro de los cuales es muy difícil encontrar en el mercado uno con certificación ecológica o sostenible, debido a las extracciones químicas utilizadas para su obtención (Wang et al., 2017). Además, es muy difícil encontrar uno, que de manera aislada, consiga todos los efectos deseados en el producto final.

El envejecimiento social acelerado es otro factor importante a tener en cuenta entre las nuevas tendencias y necesidades del mercado actual (Kido, 2015). Este es el caso de

la demanda creciente de productos dirigidos a pacientes con problemas de deglución y masticación, productos en los que se deben cuidar mucho los aspectos reológicos y la textura (Chen, 2009). En este aspecto, los hidrocoloides gelificantes son de gran utilidad para poder modular el flujo y la velocidad de la deglución (Funami, Ishihara, Nakauma, Kohyama, & Nishinari, 2012). Sin embargo, se debe tener muy en cuenta la dureza de estos geles. Es decir, texturas de gran dureza como las propias de la gelatina o del agar nativo, pueden resultar peligrosas en pacientes con dichas patologías (Tomczyńska-Mleko et al., 2014). Por tanto se requiere el desarrollo de nuevos hidrocoloides, o la búsqueda de sinergias de estos, con el objetivo de reducir la textura de sus geles, consiguiendo productos aptos para las personas con problemas deglutorios, al igual que, obtener nuevas texturas que satisfagan las necesidades del resto de la sociedad.

Los hidrocoloides son polímeros de alto peso molecular, altamente hidroxilados, lo que les otorga una gran capacidad de retención de agua (hidrófilos), siendo esta una de las principales razones de su uso en la industria alimentaria (Nishinari & Fang, 2017). La textura y la viscosidad, son las propiedades más influenciadas por la presencia de hidrocoloides (debido a sus funciones espesante y gelificante). Estas propiedades repercuten, a su vez, de manera directa, en los atributos sensoriales de los productos (Gao et al., 2017; Glicksman, 1982). En la actualidad, además, a los hidrocoloides se les atribuyen funciones de alto interés nutricional, propias de los prebióticos y las fibras, como el retraso en la digestión y absorción, el desarrollo de flora intestinal beneficiosa o la reducción de la glucemia (Gularte & Rosell, 2011; Mahmood et al., 2017). Esto es debido a su alto contenido en fibra soluble, siendo el agar el aditivo alimentario con mayor contenido en fibra bruta soluble, superior al 94% (Armisen & Gaiatas, 2009). Dichos efectos también se le atribuyen a los oligosacáridos obtenidos de su hidrólisis (Marinho-Soriano & Bourret, 2005). Todas estas características, les convierten en aditivos con un gran potencial a nivel industrial. Sin embargo, uno de los aspectos más interesante de estos compuestos se centra en las interacciones que desarrollan con los diferentes componentes de la matriz alimentaria a la que se adicionan (proteínas, almidones, etc.). Estas interacciones permiten alcanzar mejoras en el producto, tanto a nivel tecnológico (textura, estabilidad, reducción de humedad, etc.), como económico (Shi & BeMiller, 2002).

El almidón es un polisacárido formado por dos polímeros de glucosa, amilosa (estructura lineal) y amilopeptina (estructura ramificada). Se trata de un ingrediente caracterizado por dos reacciones principales, la gelificación y la retrogradación, ambas

necesarias en diferentes procesos, como la elaboración de pan (al formar la miga), el incremento de la consistencia de los geles, etc. (Mahmood et al., 2017). Sin embargo, dichas características pueden resultar muy negativas en otros casos, al incrementar la dureza de determinados productos, el desarrollo de sinéresis, etc. (Bárceñas & Rosell, 2005; Ribotta, Colombo, & Rosell, 2012). Algunas de las estrategias llevadas a cabo con el objetivo de evitar dichas deficiencias técnicas, se basan en el uso de hidrocoloides o en modificaciones hidrotérmicas (almidones pregelatinizados) o químicas. Estas últimas, deben ser identificadas en el etiquetado a través del término “almidones modificados”, o con el correspondiente número E, algo poco deseado por la industria alimentaria (BeMiller, 2011; Fu & BeMiller, 2017). Por este motivo se ha estudiado su sustitución.

Los tratamientos hidrotérmicos permiten obtener almidones con diferentes grados de gelatinización, consiguiendo un mayor poder espesante en frío, una mejor capacidad de retención de agua o una mayor capacidad de estabilización de emulsiones, entre otras características (Martínez, Calviño, Rosell, & Gómez, 2014; Martínez, Macías, Belorio, & Gómez, 2015). Estos cambios se deben, principalmente, a la gelatinización de los gránulos de almidón tras el tratamiento hidrotérmico y, por consiguiente, el incremento de la concentración de los sólidos solubles (López-Soto, Zazueta Morales, Martínez-Bustos, & Morales Sánchez, 2005).

Las sinergias entre hidrocoloides y almidones o ingredientes almidonados que se han utilizado y estudiado a lo largo de la historia han sido muy numerosas (Alloncle & Doublier, 1991; BeMiller, 2011; Biliaderis, Arvanitoyannis, Izydorczyk, & Prokopowich, 1997; Eidam, Kulicke, Kuhn, & Stute, 1995; Gao et al., 2017; Kim & BeMiller, 2012; Kim, Patel, & BeMiller, 2013; Mahmood et al., 2017). Tras revisar los efectos de diferentes hidrocoloides (derivados de celulosa, alginatos, carragenatos, goma guar, xantana, etc.) sobre el almidón de trigo, se ha observado una reducción de la temperatura de empastado y la modificación de sus propiedades viscoelásticas, sin modificar la temperatura de gelatinización (Rosell, Yokoyama, & Shoemaker, 2011). Sin embargo, no todos los hidrocoloides han recibido la misma atención en las publicaciones científicas. Así las interacciones de algunos hidrocoloides, como los carragenanos, goma guar o xantana, con diferentes almidones, han sido objeto de mayor número de estudios (BeMiller, 2011; Fu & BeMiller, 2017; Rosell et al., 2011) en comparación a otros como el agar. A pesar de que algunos autores, sí se han centrado en las interacciones de la agarosa (principal fracción del agar) y diferentes almidones (Lai, Huang, & Lii, 1999; Mohammed, Hember, Richardson, & Morris, 1998), y otros

como (Martínez et al., 2015) han evaluado el agar frente a otros hidrocoloides en diferentes harinas de trigo.

En cuanto a las aplicaciones de los hidrocoloides y sus interacciones en la industria alimentaria, son muchos los ejemplos analizados, como panes sin gluten (mayor retención de gas), pasta sin gluten (mayor firmeza y consistencia), sopas (espesante), mermeladas (gelificante), etc. (Mahmood et al., 2017). Sin embargo, la interacción más adecuada en cada uno de los casos dependerá del origen del almidón (tamaño del gránulo y microestructura), el tipo de matriz alimentaria o la estructura del hidrocoloide, entre otros factores (Rosell et al., 2011).

Entre los hidrocoloides procedentes de algas marinas pueden destacarse los alginatos, el agar y los carragenatos. Todos ellos se obtienen a partir de algas de coloración rojiza o parda, y se diferencian, principalmente, por el tipo de gelificación. El agar y el carragenano forman geles termorreversibles, mientras que los alginatos gelifican a través del intercambio iónico, formando geles irreversibles (Hernández-Carmona, Freile-Pelegrín, & Hernández-Garibay, 2013). El presente trabajo se centra, únicamente, en el alga *Gracilaria* y sus derivados (la harina y el agar hidrolizado). El agar es un polisacárido coloidal hidrófilo autorizado por la UE como aditivo alimentario (E 406) (Parlamento Europeo & Consejo de la Unión Europea, 2008), para el cual no se ha establecido ningún nivel de ingesta diaria admisible (IDA). Se encuentra formado por dos fracciones principales, agarosa y agarpectina, ambos polímeros de agarobiosa (Lee et al., 2017; A. Stephen & Phillips, 2006). La agarosa es una fracción gelificante neutra, de alto peso molecular y con un contenido en sulfato <0,15% que aporta las propiedades de gelificación e histéresis térmica tras el calentamiento y enfriamiento propias del agar. Por su parte, la agarpectina, es una fracción no gelificante de menor peso molecular y mayor contenido en sulfato (5-8%) (Armisen & Gaiatas, 2009; Mortensen et al., 2016). Debido a la mayor importancia de la agarosa, se ha llegado a aislar mediante procesos de hidrólisis, tanto química como enzimática, con el objetivo de obtener agarooligosacáridos (AOS) o neoagarooligosacáridos (NAOS) (Yun, Yu, & Kim, 2017), los cuales preservan las funciones características del agar (gelificación y espesamiento) (Zhao, Chen, Zou, & Zhang, 2018) y desarrollan otras de gran importancia como la prebiótica, anteriormente citada (Xu et al., 2018).

El principal objetivo de la obtención del agar, se centra en reducir la presencia de los grupos sulfato, presentes, principalmente, en la agarpectina (agarosa sulfatada), con la intención de mejorar su capacidad de gelificación (Wang et al., 2017). El tratamiento

alcalino, es una de las principales etapas del proceso, al igual que en otros hidrocoloides (Freile-Pelegrín & Robledo, 1997; Wang et al., 2017). Este tratamiento, también elimina la mayoría de las proteínas, pigmentos e impurezas, consiguiendo un mayor contenido de carbohidratos totales y un menor contenido de proteínas en el extracto de agar (Huang, Zhang, Song, Wang, & An, 2017). Sin embargo, además de tener en cuenta la pérdida de rendimiento en la obtención de agar y la generación de efluentes contaminantes ambientales, diversos autores han investigado la función de los grupos sulfatos de la agaropectina en la gelificación, observando que no siempre la inhibe, por lo que no siempre sería efectivo eliminarla a través de un tratamiento alcalino (Nishinari & Fang, 2017).

Alguno de los principales problemas del mercado de hidrocoloides son el elevado precio de los mismos o la necesidad de indicar en el etiquetado su adición mediante un número E. Ambos problemas están relacionados con la necesidad de fuentes y métodos de obtención muy caros, laboriosos y poco ecológicos. Por todo ello el mercado demanda la obtención de nuevas materias primas y procesos más rentables, con funcionalidades similares a las de los hidrocoloides (Mahmood et al., 2017). Este es el caso de la harina de alga *Gracilaria* (HG) elaborada por Industrias ROKO S.A. (Llaneras, Asturias) evaluada en el presente estudio. Esta harina se obtiene mediante una simplificación del proceso tradicional de obtención del agar, eliminando todas las etapas en las que se hace uso de determinados compuestos químicos, para lograr una extracción con una determinada pureza.

El proceso de elaboración de la harina propuesta, únicamente requiere de un secado y una molturación posterior, lo que hace posible obtener un producto con funcionalidad similar a la del hidrocoloide, de certificación ecológica y “clean label”, algo difícil de encontrar en el mercado actual. Este producto también puede contribuir en el desarrollo sostenible y la reducción del coste económico y medioambiental. A pesar de la idoneidad de este producto, ningún estudio se ha centrado en analizar sus características, quizás por su reciente aparición en el mercado. Por ello, el presente estudio evalúa las interacciones entre esta harina y el almidón, mediante el comportamiento de las pastas y geles obtenidos. El conocimiento de estas interacciones permitirá buscar posibles aplicaciones en diferentes fórmulas a base de harina o almidón. De igual modo, se realiza un análisis comparativo de sus propiedades con respecto a las del agar hidrolizado, otro nuevo producto desarrollado por Industrias Roko, con la intención de mejorar la textura y reología de sus geles, así como mejorar su solubilidad en frío, adaptándolos a las nuevas tendencias. Este

producto se obtiene tras la purificación del agar, preservando únicamente los oligosacáridos de agarosa. La comparación de ambos productos pretende evaluar las diferencias entre dos productos totalmente diferentes de una misma materia prima, es decir por un lado un extracto purificado del propio agar (el hidrolizado) y por otro la harina del alga de la que se obtiene el agar, ambos con un gran potencial comercial. Los resultados para ambos productos se comparan con la bibliografía disponible para el agar de alga *Gracilaria* (Martínez et al., 2015).

2. OBJETIVOS

El objetivo del presente estudio se centra en investigar los efectos de las interacciones entre diferentes derivados novedosos del alga *Gracilaria*, como son el agar hidrolizado (AH) y la harina del alga (HG), sobre las propiedades de las pastas (hidratación, viscosidad y reología) y los geles (textura y color) formados junto con diferentes tipos de almidones de maíz (nativo y pregelatinizado). Los niveles de sustitución del almidón por los derivados del alga estudiados serán: 0.5, 1, 3 y 5%.

Previamente se determinará la influencia del contenido de humedad de las pastas en la capacidad gelificante de ambos derivados del alga. Analizando y comparando para ello, el comportamiento viscoso de las pastas obtenidas tras el calentamiento y la textura de los geles formados a partir de la harina del alga *Gracilaria* y agar hidrolizado en diferentes porcentajes (0.7, 1, 1.5, 2 y 2.5%) de sustitución del agua.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

3.1. Materiales

El almidón nativo de maíz (AN)(11,15% \pm 0,20 de humedad), al igual que el almidón pregeletanizado de maíz (Pregeflo MM E7393) (AP) (7,57% \pm 0,19 de humedad) fueron suministrados por Roquette Laisa (Lestrem, Francia). En el caso de los derivados del alga *Gracilaria*, ambos fueron suministrado por Roko (Galicia, España), tanto el agar hidrolizado (7,88% \pm 0,28 de humedad) como la harina del alga *Gracilaria* (8,86% \pm 0,04 de humedad).

3.2. Métodos

3.2.1. Propiedades de hidratación

Las propiedades de hidratación vienen caracterizadas por diferentes ensayos como la determinación del volumen de hinchamiento (SV), la capacidad de retención de agua en reposo (WHC) y la capacidad de retención de agua tras un proceso de centrifugación (WBC). Para llevar a cabo la determinación, tanto del volumen de hinchamiento (volumen ocupado por la muestra hidratada (Vh) por gramo de muestra seca) como la capacidad de retención de agua (cantidad de agua retenida por la muestra sin ser sometida a ningún estrés), se utilizó una suspensión de 5 g ($\pm 0,1$ g) de muestra en 100 ml de agua destilada, con un periodo en reposo de 20 h. Obteniendo el peso del sólido hidratado (Mh)(tras retirar el exceso de agua) y expresando los valores en gramos de agua por gramo de sólido (Ms), $(WHC \text{ (g/g)} = (Mh - Ms) / Ms)$ y en mililitros de la muestra hidratada por gramo de muestra para el volumen de hinchamiento $(SV \text{ (ml/g)} = Vh / Ms)$ (De la Hera, Gomez, & Rosell, 2013).

La capacidad de absorción del agua tras un proceso de estrés mecánico (WBC) fue determinada de acuerdo al método estándar AACC 56-30.01 (American Association of Cereal Chemists (AACC International), 2015). Para el cual, se utilizaron 5 g ($\pm 0,1$ g) de muestra en 25 g ($\pm 0,1$ g) de agua destilada, con un centrifugado posterior a 2000 g durante 10 min. Posteriormente, se pesó el sobrenadante y se calculó la WBC, $WBC \text{ (g/g)} = \text{gramos de agua retenida} / \text{gramos de muestra seca}$.

El índice de absorción de agua (WAI), el poder de hinchamiento (SP) y el índice de solubilidad en agua (WSI) de las diferentes mezclas se determinó siguiendo el método de (Toyokawa, Rubenthaler, Powers, & Schanus, 1989), con las modificaciones llevadas a cabo por (Rosell et al., 2011). La harina (50 ± 1 mg) se dispersó en 1,0 ml de agua destilada y se calentó a 90 °C durante 10 minutos en un baño. La pasta cocida se enfrió en hielo durante 10 minutos y después se centrifugó a $3000 \times g$ a 4 °C durante 10 minutos. El sobrenadante se decantó en un plato de evaporación y se pesó el residuo (W_r). El peso de los sólidos secos se recuperó por evaporación del sobrenadante a 105 °C (W_s) durante 24 h. Determinando tanto WAI, WSI como SP según las fórmulas desarrolladas a continuación, asumiendo como W_i el peso seco inicial de la muestra utilizada: $WAI \text{ (g/g)} = W_r / W_i$, $WSI \text{ (g/100g)} = (W_s / W_i) * 100$ y $SP \text{ (g/g)} = W_r / (W_i - W_s)$.

Todos los ensayos de las propiedades de hidratación fueron llevados a cabo por triplicado.

3.2.2. Comportamiento Viscoso

Las propiedades viscosas de todas las muestras se analizaron utilizando el método estándar AACC 61.02.01 (American Association of Cereal Chemists (AACC International), 2015) mediante la utilización de un Rapid Visco Analyser (Modelo RVA-4C, Newport Scientific Pty. Ltd., Warriewood, Australia). Utilizando para ello 3,5 g ($\pm 0,1$ g) de muestra en 25 g ($\pm 0,1$ g) de agua destilada. El ciclo térmico utilizado para el análisis fue de 50°C durante 1 min, un incremento a 95°C a una velocidad de 12°C/min, mantenimiento de dicha temperatura durante 2,5 min, posterior enfriamiento a 30°C a una velocidad de -12°C/min y un mantenimiento durante 2 minutos. Durante todo el experimento la velocidad de rotación de la pala se mantuvo a 160 rpm, a excepción de los primeros 10 s en los que dicha velocidad fue de 960 rpm, con el objetivo de alcanzar la homogeneización de la muestra. Las pruebas fueron realizadas por triplicado en cada una de las muestras.

Los parámetros proporcionados por el equipo RVA tras el ensayo de calentamiento / enfriamiento de la muestra (Figura 1)(Higley, Love, Price, Nelson, & Huber, 2003), proporcionan una gran información sobre el comportamiento viscoso de las muestras y la influencia de los derivados del alga *Gracilaria*. El pico de viscosidad (PV) indica la viscosidad máxima alcanzada durante la gelatinización y PT' es el tiempo que tarda en alcanzarse esa viscosidad máxima.

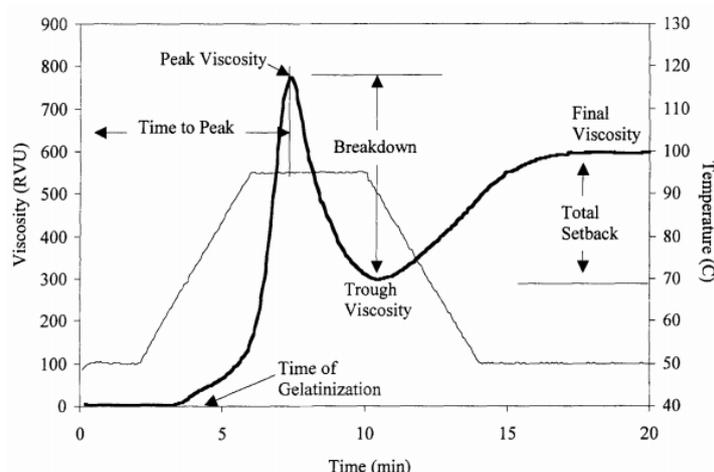


Figura 1. Parámetros proporcionados por el equipo RVA. *Time to Peak* (tiempo necesario para alcanzar viscosidad máxima), *Peak viscosity* (pico de viscosidad máxima), *Trough Viscosity* (viscosidad de caída), *Breakdown* (rotura), *Final viscosity* (viscosidad final) y *Total Setback* (retrogradación total) (Higley et al., 2003)

La rotura (BR, Breakdown) representa la estabilidad del gránulo tras la gelatinización y se calcula como la diferencia entre la viscosidad máxima y la viscosidad de caída (TR, trough), que es la viscosidad mínima alcanzada tras el calentamiento antes de que comience la retrogradación. La retrogradación (ST, Setback), obtenida por la diferencia entre la viscosidad final (FV, final viscosity) y la viscosidad de caída, indica el aumento de la viscosidad con el enfriamiento. Finalmente, la viscosidad final (FV) es el valor de la muestra al final del análisis.

3.2.3. Medidas reológicas

Las propiedades dinámicas viscoelásticas de los geles obtenidos del RVA a 30°C para cada una de las muestras se analizaron en un reómetro de esfuerzo controlado Thermo Scientific Haake RheoStress 1 (Thermo Fischer Scientific, Scheverte, Alemania). Utilizando una geometría de platos paralelos (3 mm de separación) de titanio de 60 mm de diámetro (PP60 Ti) de superficie rugosa, con el objetivo de evitar el deslizamiento de la muestra y una temperatura controlada de 30°C. Durante el ensayo la muestra se cubrió con vaselina Panreac (Panreac Química SA, Castellar del Vallés, España) con el objetivo de evitar el secado de la misma. Tras un periodo de estabilización de la muestra de 500 segundos se llevó a cabo un barrido de deformación (0,1 a 100 Pa) a una frecuencia constante de 1 Hz para determinar la región viscoelástica lineal en cada muestra. Una vez fijada dicha zona, se escogió la deformación máxima del rango viscoelástico lineal para realizar un posterior barrido de frecuencias (0,1 a 100 Hz). Los valores utilizados para llevar a cabo la caracterización de las muestras fueron: módulo elástico (G' (Pa)) asociado a la energía almacenada por la muestra, módulo viscoso (G'' (Pa)) asociado a la energía perdida por la misma, tangente δ (G'/G''), módulo complejo (G^* (Pa)) asociado a la consistencia del gel y los coeficientes "a", "b", "c" y "d" relacionados con la dependencia de G' , G'' , G^* y $\tan \delta$ en función de la frecuencia, respectivamente (Martínez et al., 2015; Román, Santos, Martínez, & Gómez, 2015). Las medidas reológicas se evaluaron por duplicado en cada una de las muestras.

3.2.4. Preparación del gel

Los geles elaborados para cada una de las mezclas almidón-hidrocoloide evaluada, al igual que para los controles (AN, AP, AH y HG), se elaboraron utilizando el RVA, según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2, utilizando el mismo ciclo térmico a excepción de la temperatura final, la cual fue de 50°C con el objetivo de facilitar la elaboración correcta del gel, con respecto a las concentraciones, se usaron 3,5 g ($\pm 0,1$

g) de muestra en 25 g ($\pm 0,1$ g) de agua destilada para todos los casos. A excepción de los ensayos realizados durante el estudio de la influencia de la humedad sobre los geles de ambos derivados, cuyas concentraciones se especifican en el apartado 4.1. Las soluciones obtenidas se vertieron calientes en recipientes cilíndricos de 100 mm de diámetro interno y 20 mm de altura, con un enfriamiento a 4°C durante 24 h y una posterior atemperación a temperatura de 24°C durante 2 h de manera previa a la determinación de su color y textura. Los geles para cada una de las muestras se elaboraron por triplicado, al igual que las mediciones de su color y textura.

3.2.5. Textura y color del gel

Las medidas de textura se determinaron a temperatura ambiente mediante la utilización un texturómetro TA.XT2i Texture Analyzer (Stable Micro Systems Ltd., Surrey, RU) utilizando una carga de 5 kg para la calibración de la fuerza y una sonda cilíndrica de 25 mm de diámetro. Dicho ensayo consistía en un ciclo de compresión a una velocidad constante de la cruceta de 0,5 mm/s a una profundidad de 10 mm en la muestra seguido de un retorno a la posición original, obteniendo una curva fuerza-tiempo a partir de la cual se obtiene la dureza, pico de fuerza tras la compresión.

El color de los geles se obtuvo utilizando un espectrofotómetro Minolta CN-508i (Minolta, Co. LTD, Tokio, Japón) calibrado con un blanco ($L^* = 98,92$, $a^* = -0,11$ y $b^* = -0,30$) y utilizando un iluminante patrón D65 y un observador estándar 2°. Los resultados se expresaron en las coordenadas del espacio de color CIE $L^*a^*b^*$, donde el parámetro L (representa la luminosidad) y a^* y b^* (las coordenadas cromáticas) y en el espacio L^*C^*h , donde L (representa la luminosidad), C (saturación) y h (tono o matiz, expresado en grados). La coordenada a^* , en el sistema CIE $L^*a^*b^*$, hace referencia a las tonalidades rojas (+a) y a las verdes (-a), mientras que b hace referencia a las amarillas (+b) y a las azules (-b). El espacio de color $L^*C^*h^*$ posee el mismo diagrama que el espacio de color CIE $L^*a^*b^*$ pero utiliza un sistema de coordenadas cilíndricas que se correlaciona en mayor medida con lo percibido por el ser humano, lo que le hace preferible en el ámbito industrial.

3.2.6. Análisis estadístico

Las diferencias de los promedios analizados entre las muestras se evaluaron mediante el análisis de varianza simple (ANOVA de una vía), utilizando el test de Fisher, con el objetivo de determinar las diferencias mínimas significativas con un intervalo de confianza del 95%. Utilizando para ello el software Stargraphics Plus V5.1 (Statpoint Technologies, Inc., Warrenton, EE. UU.).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Características aisladas de ambos derivados del alga *Gracilaria*

Con el objetivo de conocer las características de cada uno de los derivados del alga *Gracilaria* de manera aislada se evaluaron las propiedades de hidratación de ambas muestras, las propiedades viscosas de las pastas y la dureza de los geles elaborados a partir de soluciones acuosas de ambos derivados, a diferentes concentraciones.

Con respecto a las diferentes propiedades de hidratación (tabla 1), la harina del alga presenta una mayor capacidad de absorción y retención de agua, tanto en reposo (WHC) como tras la centrifugación (WBC), frente al agar hidrolizado. En el caso de las mezclas que se han sometido a un calentamiento previo, como son el WAI y el SP, las diferencias son todavía más acusadas, con valores mucho más elevados para la harina del alga. Estas diferencias en los valores del WAI están de acuerdo con lo posteriormente comentado para la influencia de la humedad en las propiedades de gelificación, es decir la harina del alga gelifica con concentraciones menores a las del agar hidrolizado, por lo que tendrá una mayor capacidad de absorción de agua tras el calentamiento (Hui, Weidu, Hui, Yagiong, & Yanjun, 2018).

Tabla 1. Propiedades de hidratación de los derivados del alga *Gracilaria*

	WBC (g agua/g sólido)	WHC (g agua/g sólido)	SV (ml/g)	WAI (g/g)	WSI (g/100 g)	SP (g/g)
AH	3± 0,4	3± 0,1	2,4± 0,3	10± 0,5	0,2± 0,1	13± 0,4
HG	15± 1	6± 0,3	6,1± 0,4	147± 11	0,43± 0	260± 38

Valores medios \pm SD (desviación estándar) WBC (Capacidad de fijación de agua), WHC (Capacidad de retención de agua), SV (Volumen de hinchamiento), WAI (Índice de absorción de agua), WSI (Índice de solubilidad en agua) y SP (Poder de hinchamiento)

Antes de comentar los resultados del ensayo de calentamiento/enfriamiento de las soluciones con derivados del alga (Ensayo RVA) hay que tener en cuenta que la temperatura final del ensayo de la HG (figura 2) se incrementó a 70°C, ya que un exceso de consistencia de la pasta impedía la medición a temperaturas más bajas. A pesar de que la temperatura final fue más baja, la viscosidad final del agar hidrolizado tras el ensayo calentamiento/enfriamiento (figura 3) presenta valores muy inferiores a los de la harina del alga. Con respecto a la influencia de la humedad, a medida que esta se reduce, se incrementa la viscosidad de la pasta. Es decir a medida que se incrementa la concentración, de ambos derivados, se produce un incremento de la viscosidad final. Dicho incremento se debe entre otros factores, al desarrollo de

puentes de hidrógeno entre las diferentes fracciones de agarosa, en el caso de AH (Armisen & Gaiatas, 2009). En el caso de la harina, dichos puentes de hidrógeno pueden formarse tanto entre las fracciones de agarosa y agarpectina, como entre ambas fracciones (Fernández Farrés & Norton, 2015), lo que origina una mayor viscosidad, junto a las interacciones del resto de componentes (proteínas, fibra, etc.).

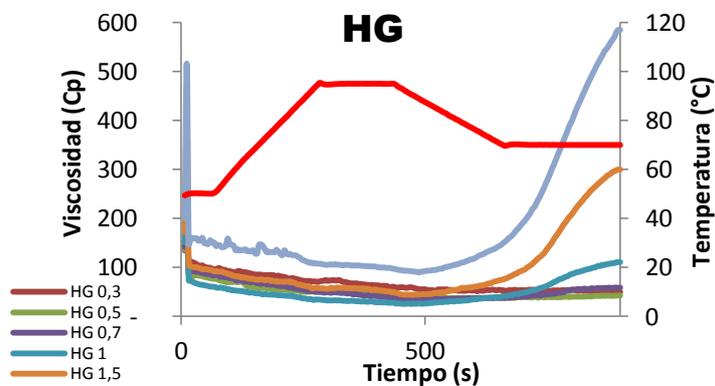


Figura 2. Comportamiento viscoso de la harina del alga *Gracilaria* a diferentes concentraciones

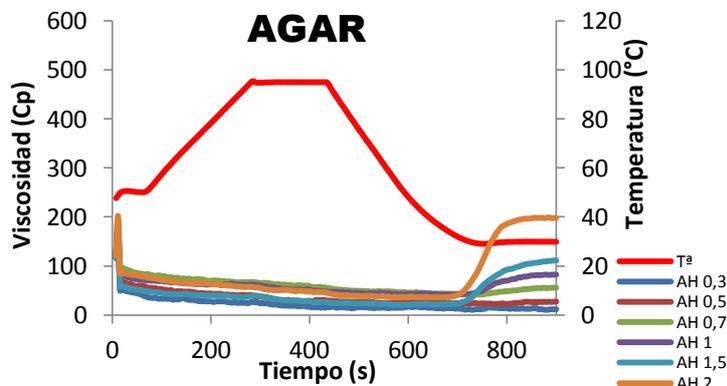


Figura 3. Comportamiento viscoso del agar hidrolizado a diferentes concentraciones

La dureza de los geles de harina del alga también es muy superior a la obtenida por las mismas concentraciones de agar hidrolizado (figura 4), debido al mayor incremento de la viscosidad durante el enfriamiento. Este efecto, ya se observó en el ensayo RVA, y se traduce en una mayor capacidad de gelificación. La concentración a partir de la cual se consigue la formación de un gel varía en función del derivado analizado, en el caso de la harina es del 0,7-1% mientras que para AH la mínima concentración a partir de la cual se obtiene un gel estable y visible, es del 2%, similar al 1,5% establecido por (Zhao et al., 2018) para los oligosacáridos del agar. Otro aspecto importante, es la diferente temperatura de inicio de la gelificación (incremento de la viscosidad), siendo, aproximadamente, de 30°C para el AH, similar a la del agar nativo (Medina-Esquivel, Freile-Pelegrin, Quintana-Owen, Yáñez-Limón, & Alvarado-Gil, 2008) y mucho más alta (80°C) para la harina del alga.

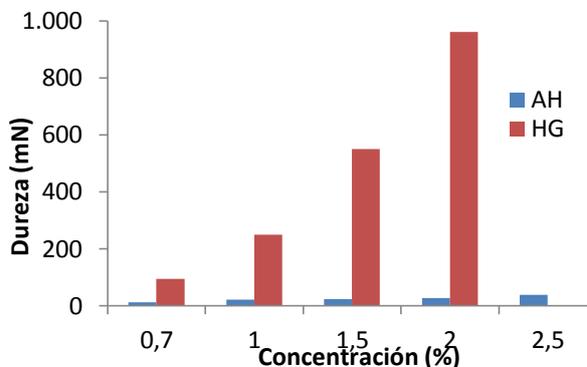


Figura 4. Dureza de los geles de los derivados del alga *Gracilaria* a diferentes concentraciones

Estas diferencias se deben a la diferente composición de ambos derivados. Así el tratamiento alcalino mediante el que se extrae el agar reduce los niveles de agaropectina, proteínas u otros compuestos presentes en la matriz de la harina (Wang et al., 2017) y posteriormente la hidrólisis química permite aislar los oligosacáridos de agarosa (principalmente, agarobiosa y agarotriosa) del resto de los componentes (Xu et al., 2018).

Durante el análisis de la capacidad de absorción de agua tras un estrés mecánico (WBC), se apreció, en el caso de la harina del alga, una separación de fases muy definida, ausente en la muestra de AH (figura 5). La aparición de dichas fases está en consonancia con las diferencias en composición anteriormente citadas, y a la presencia de fracciones de Agarosa-Agaropectina, con grandes diferencias en peso molecular, carga o capacidad de gelificación (Armisen & Gaiatas, 2009; Mortensen et al., 2016). Además, debe tenerse en cuenta la eliminación de otros muchos compuestos (proteínas, polímeros, etc.) durante la extracción del agar, que pueden llegar a interactuar entre sí durante el calentamiento e incrementar la viscosidad final, modificando las características de los geles, en el caso de HG.



Figura 5. Muestra de harina del alga tras centrifugación en WBC.

Tabla 2. Propiedades del color de los geles de los derivados del alga *Gracilaria*

	L	a*	b*	C*	h (°)
AH	39± 1	-0,2± 1	-6± 2	6± 1,8	183± 93
HG	32± 1	2± 0,4	3± 0,3	3± 0,2	50± 8

Valores medios \pm SD (desviación estándar) L (luminosidad), a y b (cromáticas), C* (saturación) y h (tono).

El color de los geles (tabla 2) es totalmente diferente entre ambos derivados, lo que se aprecia en la luminosidad (superior para AH) y en las coordenadas cromáticas. Así, la harina presenta una coloración más parda lo cual se aprecia tanto en las diferencias entre las coordenadas cromáticas, con el tono, con una diferencia de 133°. El gel de HG, así como el producto seco (figura 6) presenta tonalidades más amarillentas, con un valor de a* positivo y un tono cercano a los 90°, en contraste al blanquecino de AH (valores de C* muy bajos y mayor luminosidad). Dichas diferencias se deben a la eliminación, durante la extracción, de ciertos compuestos, como carotenoides, clorofilas u otros pigmentos, que pueden influir en el color de los productos generados, y explicaría el color más oscuro de los geles con harina de alga.

También es posible que, la oxidación de los pigmentos de la harina del alga, durante los tratamientos térmicos, ayude a darle ese color característico (Meléndez-Martínez, Vicario, & Heredia, 2004), que también se aprecia en el producto seco (figura 6). Por su parte en el agar hidrolizado, todos los compuestos colorantes son eliminados mediante los blanqueos químicos (Li, Yu, Jin, Zhang, & Liu, 2008). El color de la harina de agar podría suponer un factor negativo para su uso, sin embargo, debido a la escasa concentración necesaria, en la mayoría de las aplicaciones, este efecto suele ser despreciable, cómo se observará en los resultados evaluados a continuación en mezclas con diferentes almidones.



Figura 6. Diferencia de color de ambos productos en seco, harina del alga (Izquierda) y agar hidrolizado (Derecha).

La composición nutricional de la Harina del alga *Gracilaria*, según los datos proporcionados por el proveedor (Energía: 212 kcal/100 g, 1,6 % proteínas, 25% de hidratos de carbono, 13,5% de minerales (1,67% Na y 1,07% Ca)) y teniendo en cuenta las pequeñas proporciones utilizadas, no creo que sean un aspecto relevante, a excepción del contenido en fibras (52,4%) y el contenido en fitoesteroles (26,5 mg/100 g), no siendo, este último, relevante en este estudio, pero podría ser importante a la hora de plantear futuras investigaciones referidas al producto.

4.2. Propiedades de las mezclas almidón/derivado del alga *Gracilaria*

4.2.1. Propiedades de hidratación

Los resultados obtenidos para las muestras de AN y AP de los diferentes ensayos de hidratación, tanto en frío, cómo tras el tratamiento térmico se muestran en la tablas 3 y 4, respectivamente. La tendencia general de los hidrocoloides, observada por la mayoría de los autores, es una mejora de las propiedades de hidratación, al incrementar las fuerzas de cizallamiento sobre los gránulos de almidón hinchados (Christianson, Hodge, Osborne, & Detroy, 1981; Martínez et al., 2015). Aunque no se puede definir un efecto común para los hidrocoloides, se debe analizar en conjunto a la matriz a la que se añaden y a las condiciones específicas de uso.

Dentro de las propiedades de hidratación en frío, el único derivado del alga *Gracilaria* que incrementa de manera significativa la capacidad de retención de agua del almidón nativo, tanto en reposo (WHC) como tras agitación (WBC), es la harina del alga, en las

concentraciones de 3 y 5%. Este incremento coincide con lo observado por Martínez et al., (2015) cuando estudiaron la adición de agar en harina de trigo, por lo que, posiblemente se deba al contenido de agar, que no ha sufrido daños en el procesado, el cual presenta una gran capacidad de absorción de agua, especialmente la fracción soluble (Luo et al., 2017). Sin embargo en el caso del agar hidrolizado se ha producido una degradación en el procesado, reduciendo su peso molecular, que ha reducido su capacidad de absorción de agua.

Tabla 3. Propiedades de hidratación en frío de las diferentes muestras

Muestra	WBC (g H ₂ O/g sólido)		WHC (g H ₂ O/g sólido)		SV (ml/g)	
	AN	AP	AN	AP	AN	AP
CONTROL	1,76± 0,03 a	8,33± 0,64 ab	0,825± 0,09 a	6,84± 0,92 a	0 a	8,69± 0,43 ab
AH 0,5	1,89± 0,24 a	8,85± 0,70 ab	0,83± 0,04 a	6,99± 0,74 a	0 a	8,13± 1,77 a
AH 1	1,74± 0 a	8,51± 0,67 ab	0,825± 0,02 a	7,39± 1,17 ab	0 a	8,35± 1,23 a
AH 3	1,74± 0 a	9,30± 1,25 b	0,845± 0,04 a	8,12± 1,44 ab	0 a	8,38± 1,25 a
AH 5	1,73± 0,02 a	8,49± 0,08 ab	0,91± 0,02 a	7,96± 1,17 ab	0 a	8,63± 0,27 ab
HG 0,5	1,89± 0,02 a	9,31± 0,60 b	0,91± 0,04 a	7,44± 0,96 ab	0 a	9,18± 0,18 ab
HG 1	1,93± 0,02 a	8,00± 0,61 a	1,08± 0,05 b	7,38± 0,049 ab	0,1± 0 a	8,64± 0,8 ab
HG 3	2,28± 0,03 b	8,79± 0,15 ab	1,26± 0,04 c	9,29± 0,23 ab	0,1± 0,14 a	8,95± 0,46 ab
HG 5	2,65± 0,25 c	8,85± 0,38 ab	1,24± 0,01 c	7,74 ± 1,14 b	0,25± 0,1 b	10,3± 0,53 b

Valores medios ± SD (desviación estándar) seguidos por la misma letra en cada columna no fueron significativamente diferentes con un $p \leq 0,05$. WBC (Capacidad de fijación de agua), WHC (Capacidad de retención de agua), SV (Volumen de hinchamiento).

El volumen de hinchamiento del almidón nativo únicamente se incrementó de manera significativa tras la utilización de la harina en la concentración del 5%, lo que también coincide con lo observado por Martínez et al., (2015).

Los efectos sobre las propiedades de hidratación del almidón pregelatinizado fueron distintos a los del almidón nativo. En este caso la capacidad de absorción del agua (WBC y WHC) es mucho mayor a la del almidón nativo, debido a la ruptura de los gránulos de almidón originada tras la gelatinización previa, y su posterior reorganización, lo que genera una fase molecular desordenada con grupos hidroxilo con una gran tendencia a captar moléculas de agua (Martínez et al., 2014). Debido a la gran capacidad de absorción de agua del propio almidón, no se aprecia la influencia de ninguno de los derivados de la *Gracilaria* en estos parámetros, con excepción de la HG al 5%, que incrementa el WHC. De la misma forma tampoco se aprecian diferencias en el SV entre el control, mucho mayor que en el caso del almidón nativo, y las mezclas con AH o HG. En este caso los resultados para la HG vuelven a coincidir con lo observado para el agar por Martínez et al., (2015).

Tabla 4. Propiedades de hidratación tras tratamiento térmico de las diferentes muestras

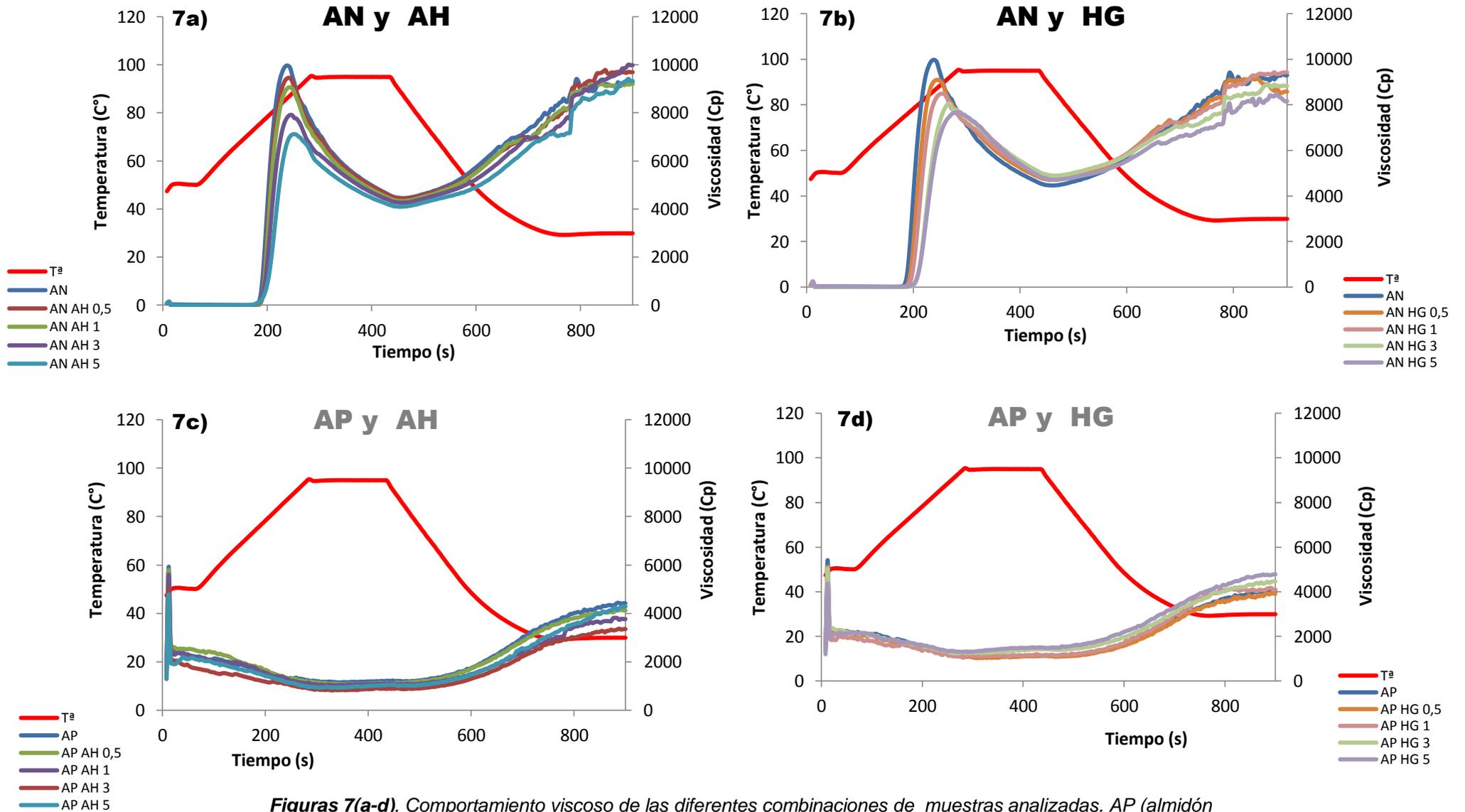
Muestra	WAI (g/g)		WSI (g/100g)		SP (g/g)	
	AN	AP	AN	AP	AN	AP
CONTROL	7,94± 0,34 ab	10,56± 0,92 a	0,02± 0,01 ab	0,08± 0,02 a	8,11± 0,26 a	11,44± 1,17 a
AH 0,5	8,48± 0,49 bcd	10,6± 0,24 a	0,01± 0 a	0,06± 0 a	8,58± 0,52 a	11,28± 0,20 a
AH 1	9,45± 0,25 cd	12,39± 0,47 bc	0,07± 0,08 b	0,1± 0,01 ab	10,13± 0,5 a	13,73± 0,39 ab
AH 3	8,69± 0,7 bcd	12,65± 1,04 bc	0,02± 0,01ab	0,11± 0,04 ab	8,79± 0,66 a	14,25± 1,78 b
AH 5	7,89± 0,23 ab	13,38± 0,15 c	0,03± 0,01 ab	0,07± 0,02 a	8,12± 0,32 a	14,34± 0,25 b
HG 0,5	8,42± 0,95 bc	10,79± 0,11 a	0,02± 0 ab	0,08± 0 ab	8,74± 1,29 a	11,73± 0,06 a
HG 1	9,89± 0,4 d	12,07± 0,28 b	0,02± 0 ab	0,12± 0,01 ab	10,11± 0,45 a	13,61± 0,47 ab
HG 3	6,98± 0,01 a	12,98± 0,01 bc	0,03± 0,02 ab	0,18± 0,16 b	9,21± 3,65 a	16,15± 3,13 b
HG 5	8,63± 1,17 bcd	13,16± 0,15 bc	0,02± 0,01 ab	0,11± 0,02 ab	8,80± 1,27 a	14,83± 0,13b

Valores medios \pm SD (desviación estándar) seguidos por la misma letra en cada columna no fueron significativamente diferentes con un $p \leq 0,05$. WAI (Índice de absorción de agua), WSI (Índice de solubilidad en agua) y SP (Poder de hinchamiento)

En el caso de las propiedades de hidratación tras el calentamiento (tabla 4), para el almidón nativo no se observan cambios en las WSI ni en la SP, ni con la adición de AH ni con la de HG, mientras que no se observa una tendencia clara con la WAI. Por el contrario con el almidón pregelatinizado, aunque las diferencias en WSI son pequeñas y no se observa una tendencia clara, si que se observa un incremento de WAI y SP a medida que se incrementa el porcentaje de AH y HG, sin que existan diferencias entre ambos productos. Hay que tener en cuenta que al calentar las muestras se produce la gelatinización del almidón nativo, por lo que sus características se igualan a las del pregelatinizado, en mayor medida de lo que ocurría con las propiedades en frío. Aún teniendo en cuenta que en HG pueden intervenir otros factores que incrementan su capacidad de absorción de agua, como la presencia de proteínas o fibra (Luo et al., 2017) no se aprecian diferencias en las propiedades de hidratación tras un tratamiento térmico entre ambos derivados del alga.

4.2.2. Comportamiento viscoso

Los resultados del comportamiento viscoso de las muestras analizadas se muestran en las tablas 1 y 2 del Anexo I, y en las gráficas de la figura 7.



Figuras 7(a-d). Comportamiento viscoso de las diferentes combinaciones de muestras analizadas. AP (almidón pregelatinizado), AN (almidón nativo), AH (agar hidrolizado) y HG (harina del alga *Gracilaria*).

El comportamiento viscoso de los almidones utilizados es muy diferente entre sí, al tener en cuenta que el almidón pregelatinizado, cómo su nombre indica, es un almidón que ya ha sufrido la gelatinización, por lo que dicho fenómeno no se observará en los ensayos realizados con AP. Por tanto, determinados parámetros como el pico de viscosidad (PV), la temperatura o el tiempo de gelatinización (TP, TP') no son útiles para conocer la influencia de los hidrocoloides sobre su comportamiento viscoso. Pero sí, los parámetros relacionados con la retrogradación y la viscosidad final. En el caso de las muestras con AN, la gelatinización permite observar como ambos derivados del alga reducen el pico de viscosidad máxima a medida que se incrementa su concentración. Esto se debe a que los derivados del alga *Gracilaria* incrementan la resistencia de los gránulos de almidón frente a la gelatinización, proceso que requiere de la presencia de agua y una temperatura determinada (Acosta-Osorio et al., 2011). Pudiendo deberse, además, a la red polimérica que forman los hidrocoloides y que atrapa a los gránulos de almidón reduciendo su posible hidratación (Mahmood et al., 2017).

Ambos derivados del alga *Gracilaria* poseen fracciones hidrocoloides de carácter hidrófilo, las cuales podrían reducir la disponibilidad de agua para el almidón, retrasando la aglutinación de los gránulos de almidón, así como la lixiviación de la amilosa, lo que reduciría el grado de gelatinización del mismo y por tanto la viscosidad adquirida tras el calentamiento de la solución, como lo observado para los hidrocoloides aniónicos (extrapolable a HG, teniendo en cuenta la carga negativa de la agarpectina) (Shi & BeMiller, 2002), de igual modo a lo observado por (Mahmood et al., 2017) para las gomas guar y arágiba, a excepción de la xantana (la cual incrementaba la gelatinización, desencadenando en una viscosidad máxima superior). Sin embargo, autores como (Eidam et al., 1995; Martínez et al., 2015) plantearon la hipótesis de que el agar potencia el hinchamiento de los gránulos de almidón, tras observar un incremento tanto de PV como BR, pero en ambos estudios se trabajó con harina en vez de almidones, lo que pudo modificar los resultados, al disponer, la harina, de otros compuestos que interaccionasen con los hidrocoloides, o simplemente debido a las diferencias en origen, pesos moleculares, grados de ramificación, o incluso el porcentaje de utilización (siendo del 11%, muy superior a lo evaluado en este estudio).

La reducción de la viscosidad máxima es mayor en HG a bajas concentraciones, mientras que a concentraciones superiores las influencias de ambos derivados se igualan e incluso son superiores para AH. En el caso de HG se incrementa el tiempo o

la temperatura necesarios para alcanzar el pico de viscosidad máxima, esto se aprecia tanto en la tabla 2 del Anexo I, como en la figura 7 d, apreciándose un desplazamiento en el tiempo de las curvas de gelatinización, a medida que se incrementa la concentración de la HG, pudiendo deberse a la formación de una red polimérica más consistente a la posiblemente formada por los oligosacáridos de AH, teniendo en cuenta la pérdida en este último de los grupos sulfato, la fracción de agaropeptina, etc.

Con respecto a los parámetros relacionados con la retrogradación cabe destacar que no existen diferencias significativas en ninguna de las muestras. En ninguna de las muestras se ha observado un incremento de la viscosidad final tan relevante como los descritos para otros hidrocoloides, como los carragenanos (M. Huang, Kennedy, Li, Xu, & Xie, 2007), y lo que cabría esperar en las muestras con AH y HG tras observar su comportamiento de manera aislada en el apartado 4.1 y como se ha identificado en otros estudios (Ellis, Norton, Mills, & Norton, 2017). Sin embargo, en este estudio se aprecia una tendencia hacia la reducción o retraso de la retrogradación del almidón nativo en presencia de ambos derivados, como lo observado para la goma arábica o la xantana por (Mahmood et al., 2017), aspecto que cómo se identificó en la revisión (BeMiller, 2011) es específico de cada una de las combinaciones de almidón e hidrocoloide. Dicha reducción de la retrogradación es superior para la HG en el caso del AN, posiblemente debido a la presencia de grupos sulfato (presentes en la agaropeptina) que no se encuentran en el agar y a los que algunos autores atribuyen una gran capacidad de reducción de la retrogradación, especialmente a sus sales (Fu & BeMiller, 2017).

Otro aspecto importante, es la conservación de la viscosidad de caída (TP) en todos los casos, por lo que al reducir el PV y preservar TP, se reduce la rotura (BR). Es decir, la estabilidad del gránulo de almidón se incrementa en presencia de ambos derivados del alga, aspecto comprensible si se tiene en cuenta que la expansión y debilitación del mismo ha sido menor durante la gelatinización, lo que cabría esperar tras este incremento de la estabilidad sería una reducción de la retrogradación del mismo, algo que no destaca, debido al incremento de la viscosidad de los derivados del alga tras el enfriamiento, lo que camufla o disimula dicho efecto.

En el caso de las muestras de almidón pregelatinizado, la retrogradación y los parámetros que la describen, son el principal objeto de estudio y significativamente ninguna muestra diferencias en presencia de ambos derivados. Apreciándose una

ligera tendencia al alza en la viscosidad final con HG y a la reducción con AH, diferencias que únicamente podrían deberse, cómo se explicó anteriormente, a la diferente temperatura de inicio de la gelificación, superior para HG, lo que hace que a la temperatura final del ensayo HG haya gelificado en mayor medida.

En este caso, el parámetro BR es de gran utilidad, al permitirnos apreciar cómo la HG incrementa la viscosidad sin necesidad de reducir tanto la temperatura, es decir que gelifica a temperaturas superiores, lo que hace que la caída de viscosidad del almidón pregel sea menor. La harina del alga *Gracilaria*, cómo se muestra en el apartado 4.1, a una temperatura de unos 80°C comienza a gelificar, incrementando su viscosidad de manera mucho más acusada que AH, el cual comienza a gelificar a los 40 °C. Por ello, la viscosidad final de las muestras AP-HG es superior. Es decir, la retrogradación (ST) de las muestras de almidón pregelatinizado es superior en presencia de ambos derivados del alga *Gracilaria*, ya que aunque la VF se vea más acusada en presencia de la HG, la caída anterior también era menor y por ello ST (la diferencia) es similar.

4.2.3. Propiedades reológicas

El carácter viscoelástico de las muestras, tanto con AN como AP, se expone en las tablas 5 y 6. Los módulos G' y G'' representan la energía recuperable (debido al módulo elástico) y la pérdida (debido al módulo viscoso), respectivamente, cuando el material es sometido a una determinada deformación. En las muestras de AN, el incremento de las concentraciones de ambos derivados del alga *Gracilaria*, desencadena un incremento de G' , especialmente en el caso de AH, lo que indica que presentan una estructura de mayor rigidez, viéndose fortalecida en mayor medida la red polimérica del almidón (Fu & BeMiller, 2017). De manera similar a lo observado para otros hidrocoloides como; goma guar, HPMC, xantana, alginato de sodio, etc.) (Kim et al., 2013). Mientras que G'' , aunque se ve incrementada con ambos derivados, presenta incrementos superiores con HG. Es decir, la componente de almacenamiento es mayor en las muestras con AH, lo que indica que son muestras más rígidas que las de HG, que presentan un ligero comportamiento más viscoso. Conclusión contrastada con los valores presentados para el módulo G^* (resistencia general a la deformación), que de igual modo indican que las muestras con AH presentan una mayor resistencia a la deformación, debido a esa mayor componente elástica (G'). Al observar un incremento de G' y G'' tras el uso de ambos derivados, en comparación al control, se puede concluir que dichos derivados incrementan el

carácter viscoelástico del mismo, aspecto contrastado con los valores para $\tan \delta$, posteriormente analizados.

En el caso de las muestras de AP, se aprecia una disminución de G' , G'' y G^* con las concentraciones inferiores (0,5 y 1%) de ambos derivados. Sin embargo, dichos valores se incrementan a concentraciones superiores (3 y el 5%), siendo menores los valores logrados para G' con HG, lo que indica, que la mezcla AP-HG obtiene muestras menos elásticas. La resistencia general a la deformación (G^*) de las pastas de AP se ve incrementada en mayor medida con AH, al presentar valores superiores con concentraciones inferiores a las de HG, debido al mayor componente G' en las muestras con AH.

El factor de pérdidas ($\tan \delta$) que relaciona los módulos G' y G'' , es una medida que compara la cantidad de energía perdida frente a la cantidad de energía almacenada durante un determinado tiempo, es decir, indica si son las propiedades elásticas o las viscosas las que predominan (Ma & Barbosa-Cánovas, 1995). En el rango de frecuencias estudiado (0,1-10 Hz), ambos tipos de almidón, destacan por una prevalencia de la naturaleza elástica sobre la viscosa (Ji, Qiu, Xu, Xiong, & Sun, 2017), no siendo significativa la influencia de los derivados del alga *Gracilaria*. La principal diferencia reside entre ambos almidones, siendo el AN el que se caracteriza por presentar una estructura más rígida debido a ese mayor componente elástico, al presentar menor $\tan \delta$. En contraste, con el AP que presenta un valor superior, lo que indica que su estructura es más viscosa. En el caso del AN, podría observarse una tendencia de reducción de $\tan \delta$ por parte de AH (aportando mayor rigidez) y un incremento por parte de HG (incrementando el carácter viscoso del almidón), algo que se apoya en los resultados anteriormente comentados para G' y G'' . En comparación a otros hidrocoloides estudiados, su influencia sobre $\tan \delta$ es muy inferior. En el caso de la goma xantana, HMPC o goma guar la reducción de mismo era muy acusada para determinadas concentraciones de amilosa, asumiendo la gran variabilidad de la propia concentración de amilosa, factor que promueve una reducción de $\tan \delta$ (Kim et al., 2013).

Con respecto a la dependencia, de los principales parámetros analizados (G' , G'' , $\tan \delta$ y G^*), con la frecuencia, se valoran los parámetros a, b, c y d presentados en las tablas 5 y 6. A través de los cuales cabe destacar, que para los módulos estudiados de las muestras con AP y AN, dicha dependencia con la frecuencia (superior en las muestras de AP, en todos los casos) no se ve influida por la presencia de las

diferentes concentraciones de ambos derivados del alga *Gracilaria*. Además dichos parámetros sirven para conocer que la estabilidad de las pastas es inferior para las muestras elaboradas con AP, al presentar mayor variabilidad con la frecuencia. Y que dicha estabilidad no se ve influida por la adición de diferentes derivados del alga *Gracilaria*, al no presentarse variaciones en la misma.

Tabla 5. Propiedades de reológicas de las muestras de almidón nativo

Muestra	G' (Pa)	a	G'' (Pa)	b	G* (raíz) (Pa)	d	tan delta (Pa)	c
AN	1677± 127 a	0,04± 0 a	86± 0,9 ab	0,26± 0 a	1680± 127 a	0,04± 0 a	0,05± 0 b	0,22± 0 a
AN AH 0,5	1707± 151 a	0,04± 0 a	88± 7,1 ab	0,25± 0 a	1710± 151 a	0,04± 0 a	0,05± 0 b	0,21± 0 a
AN AH 1	1726± 100 a	0,04± 0 a	92± 4,8 abc	0,24± 0 a	1728,67± 100 a	0,04± 0 a	0,05± 0 bc	0,19± 0 a
AN AH 3	2047± 8b	0,05± 0 a	81± 1,6 a	-0,02± 0,5 a	2049± 8,5 b	0,04± 0 a	0,04± 0 a	-0,11± 0,6 a
AN AH 5	2784± 180 c	0,07± 0 a	106± 7,6 cde	-0,25± 0,7 a	2786± 178 c	0,04± 0 a	0,04± 0 a	-0,29± 0,7 a
AN HG 0,5	1752± 137 a	0,04± 0 a	95± 4,8 abcd	0,21± 0 a	1755± 137 a	0,04± 0 a	0,05± 0 bc	0,16± 0 a
AN HG 1	1828± 150 ab	0,05± 0 a	107± 17,5 de	0,20± 0 a	1831± 151 ab	0,05± 0 b	0,06± 0 bc	0,15± 0 a
AN HG 3	1899± 25 ab	0,04± 0 a	102± 0,9 bcde	0,22± 0 a	1902± 25 ab	0,04± 0 a	0,05± 0 b	0,17± 0 a
AN HG 5	2023± 10 b	0,04± 0 a	114± 2,1 e	0,22± 0 a	2027± 10 b	0,04± 0 a	0,06± 0 c	0,17± 0 a

Valores medios \pm SD (desviación estándar) seguidos por la misma letra en cada columna no fueron significativamente diferentes con un $p \leq 0,05$. G' y G'' representan los módulos de elasticidad y viscosidad, respectivamente, a 1 Hz, los coeficientes "a" y "b" indican la dependencia de frecuencia de los módulos de elasticidad y viscosidad respectivamente, tangente δ (G'/G'') y G* (modulo complejo) asociado a la consistencia del gel.

Tabla 6. Propiedades reológicas de las muestras de almidón pregelatinizado

Muestra	G' (Pa)	a	G'' (Pa)	b	G* (raíz) (Pa)	d	tan delta (Pa)	c
AP	503± 78 bc	0,10± 0 a	74± 15 ab	0,32± 0 ef	509± 80 bc	0,11± 0 abc	0,15± 0 ab	0,21± 0 d
AP AH 0,5	496± 86 bc	0,10± 0 a	71± 14 ab	0,32± 0 def	502± 87 bc	0,10± 0 ab	0,14± 0 ab	0,21± 0 d
AP AH 1	398± 32 ab	0,11± 0 a	60± 3 a	0,33± 0 g	403± 32 ab	0,12± 0 c	0,16± 0 b	0,21± 0 cd
AP AH 3	611± 4 cd	0,11± 0 a	87± 7 bc	0,31± 0 cd	619± 5 cd	0,11± 0 abc	0,15± 0 ab	0,20± 0 ab
AP AH 5	829± 50 e	0,10± 0 a	105± 16c	0,30± 0 ab	836± 52 e	0,10± 0 a	0,13± 0 a	0,20± 0 bc
AP HG 0,5	405± 3 ab	0,10± 0 a	59± 2 a	0,33± 0 fg	411± 3 ab	0,11± 0 abc	0,15± 0 ab	0,22± 0 d
AP HG 1	373± 3 a	0,11± 0 a	59± 1 a	0,32± 0 de	379± 3 a	0,11± 0 bc	0,16± 0 b	0,21± 0 bcd
AP HG 3	506± 60 abc	0,10± 0 a	73± 5 ab	0,031± 0 bc	512± 58 abc	0,11± 0 abc	0,15 ± 0 ab	0,20± 0 bc
AP HG 5	685± 43 d	0,11± 0 a	105± 14 c	0,30± 0 a	694± 45 d	0,12± 0 bc	0,16± 0 b	0,19± 0 a

Valores medios \pm SD (desviación estándar) seguidos por la misma letra en cada columna no fueron significativamente diferentes con un $p \leq 0,05$. G' y G'' representan los módulos de elasticidad y viscosidad, respectivamente, a 1 Hz, los coeficientes "a" y "b" indican la dependencia de frecuencia de los módulos de elasticidad y viscosidad respectivamente, tangente δ (G'/G'') y G* (modulo complejo) asociado a la consistencia del gel.

Al comparar las muestras con un 5% de ambos derivados (siendo la más cercana a ese 7,14% usado por Martínez et al., (2015) con los resultados del agar nativo (tabla 3 del Anexo) se observa, cómo este último, desencadena un mayor incremento de G' y G'' tanto en la muestra de harina nativa como la pregelatinizada, influencia muy superior a lo observado para los derivados del alga analizados en este estudio, lo que le confiere al agar una mayor capacidad de incrementar la resistencia a la deformación de la pasta a la que se añade.

4.2.4. Color y textura

Los resultados de color de los geles obtenidos a partir de los derivados del alga, agua y almidón nativo/ pregel se muestran en la tabla 7. La luminosidad de los geles elaborados a partir de las muestras de AN fue similar entre sí, a excepción de las muestras con HG en los mayores porcentajes (3 y 5%), cuyos valores fueron ligeramente superiores, y por tanto algo más claros. Esto está en contra de lo observado en el apartado 4.1, donde los geles obtenidos con HG eran algo más oscuros que los obtenidos con AH, pero en este caso los geles se elaboraban exclusivamente con el AH o HG. Por tanto parece que la interacción con el almidón, la posible estructura interna del gel y su influencia en las propiedades ópticas pueden haber primado sobre la influencia directa del color del HG.

Tabla 7. Resultados de color de los geles de las muestras analizadas

Muestra	L		a*		b*		C*		h (°)	
	AN	AP	AN	AP	AN	AN	AN	AP	AN	AP
Control	55 ± 1 a	60 ± 0,7 a	-2,4 ± 0,7 a	-2,5 ± 0,4 ab	-6,3 ± 0,4 b	822 ± 19 ab	822 ± 19 ab	4,8 ± 0,2 d	249 ± 5,9 ab	238 ± 4 a
AH 0,5	55 ± 1 ab	63 ± 0,9 cdef	-2,8 ± 0,2 a	-2,8 ± 0,4 a	-6,7 ± 0,1 ab	754 ± 31 a	754 ± 31 a	3,9 ± 0,7 bc	247 ± 1,4 ab	223 ± 12 a
AH 1	54 ± 2 a	61 ± 0,4 abc	-2,6 ± 0,1 a	-2,3 ± 0,6 abcd	-6,5 ± 0,2 ab	976 ± 24 c	976 ± 24 c	4,6 ± 0,5 d	248 ± 0,5 ab	240 ± 5 a
AH 3	55 ± 0,7 a	63 ± 1,2 cde	-2,6 ± 0,4 a	-2,5 ± 0,4 ab	-6,9 ± 0,6 a	937 ± 27 c	937 ± 27 c	4,5 ± 0,5 cd	249 ± 4,3 ab	236 ± 8 a
AH 5	55 ± 1,6 a	64 ± 1,6 ef	-2,3 ± 0,5 a	-2,3 ± 0,4 bcd	-6,7 ± 0,5 ab	962 ± 44 c	962 ± 44 c	4,4 ± 0,4 cd	251 ± 4,3 b	238 ± 6 a
HG 0,5	55 ± 1 a	63 ± 0,3 def	-2,5 ± 0,4 a	-2,4 ± 0,5 abc	-6,8 ± 0,2 a	929 ± 21 c	929 ± 21 c	4,4 ± 0,3 cd	250 ± 2,9 ab	237 ± 6 a
HG 1	55 ± 0,8 ab	64 ± 1,1 f	-2,6 ± 0,3 a	-2,5 ± 0,4 ab	-6,9 ± 0,5 a	886 ± 25 bc	886 ± 25 bc	3,6 ± 0,5 b	249 ± 3,6 ab	221 ± 18 a
HG 3	57 ± 1 b	61 ± 1,3 ab	-2,3 ± 0,4 a	-1,9 ± 0,2 cd	-5,7 ± 0,3 c	914 ± 40 bc	914 ± 40 bc	3,6 ± 0,2 b	248 ± 3,1 ab	238 ± 2 a
HG 5	59 ± 0,7 c	62 ± 1,3 bcd	-2,2 ± 0,5 a	-1,8 ± 0,2 d	-4,6 ± 0,2 d	1187 ± 49 d	1187 ± 49 d	2,7 ± 0,1 a	245 ± 4,9 a	228 ± 3 a

Valores medios ± SD (desviación estándar) seguidos por la misma letra en cada columna no fueron significativamente diferentes con un $p \leq 0,05$. L (Luminosidad), a y b (cromaticidad), C* (saturación) y h (tono).

En el caso del AP, cuyos geles fueron algo más claros que los obtenidos con AN, ambos derivados del alga incrementan su luminosidad (L), sin que exista una tendencia clara entre las diferentes concentraciones y derivados. Las coordenadas

cromáticas (a y b) del espacio de color CIE L*a*b*, al igual que el tono (h) y la saturación del espacio de color L*C*h* muestran como la adición de ambos derivados del alga *Gracilaria* afectan de manera similar, tanto en AN como AP. Los parámetros a y b, se mantienen similares en las muestras de ambos almidones, a excepción de la HG en 3 y 5% que reduce sus valores en ambos casos, teniendo en cuenta la coloración más oscura que presentan los geles elaborados únicamente con la harina del alga. A pesar de que todos los geles, según su tono (h), se sitúan entre las tonalidades verde-azul, cabe destacar que la saturación de los mismos, situada en valores por debajo del 8%, hace que se aprecien tonalidades marrones-grisáceas. Dichos valores de saturación, en ambos casos, presentan incrementos, a excepción de la HG en concentraciones superiores al 3% en el caso del AN y al 1% en AP. Por lo tanto, aunque el color del almidón domina el color final de los geles, las diferentes estructuras moleculares de los hidrocoloides, también podrían tener una influencia en el color de las pastas / geles, apreciándose en mayor medida con las concentraciones superiores al 3% de la harina del alga *Gracilaria*. Este efecto puede atribuirse a la presencia de los pigmentos presentes en el alga de manera natural y que se preservan en la harina, a pesar de que presenten unas mínimas oxidaciones o degradaciones durante el proceso de secado y molienda, lo que le confiere ese color pardo descrito en el apartado 4.1.

Tabla 8. Resultados de textura de los geles de las muestras analizadas

		Control	AH 0,5	AH 1	AH 3	AH 5	HG 0,5	HG 1	HG 3	HG 5
Dureza (mN)	AN	822± 19 ab	754± 31 a	976± 24 c	937± 27 c	962± 44 c	929± 21 c	886± 25 bc	914± 40 bc	1187± 49 d
	AP	270± 8 a	304± 6 ab	329± 6 abc	370± 54 bc	407± 54 cd	298± 47 ab	311± 41 ab	324± 1 ab	471± 1 d

Valores medios \pm SD (desviación estándar) seguidos por la misma letra en cada columna no fueron significativamente diferentes con un $p \leq 0,05$.

En el caso de los resultados de textura, descritos en la tabla 8, en contraste a lo definido para otros hidrocoloides, como las gomas xantana o arábica (He, Zhang, Hong, & Gu, 2015), la dureza de los geles se incrementa en presencia de ambos derivados del alga *Gracilaria*, siendo la harina del alga *Gracilaria* el que mayor dureza consigue en ambos tipos de almidón con la máxima concentración (5%). Las diferencias con el trabajo de He et al., (2015) pueden deberse a que el agar es un hidrocoloide gelificante, a diferencia de la xantana o goma arábica, que son espesantes pero no gelificantes. El agar hidrolizado, en general, presenta, para ambos tipos de almidones, mayores durezas que la harina del alga, algo lógico al tener en cuenta que autores como Marinho-Soriano & Bourret, (2005) han observado que el

contenido en grupos sulfato genera geles de menor dureza, que el agar hidrolizado, lo que puede deberse a la interacción a partir de una determinada concentración del resto de los componentes de la harina que establezcan una red de mayor resistencia y dureza. Al comparar los resultados con los obtenidos para el agar nativo por (Martínez et al., 2015) (tabla 3 del Anexo) se observa un incremento de la dureza muy superior con la adición del mismo, por lo que ambos derivados analizados en el presente estudio han conseguido desarrollar geles de menor dureza que las conseguidas con agar puro. En un caso por la hidrólisis química, y en otro por la menor concentración de agar en el producto.

Los geles elaborados con muestras de almidón nativo se caracterizan por presentar mayor dureza (resistencia de la estructura a la rotura), en comparación a los elaborados a partir de almidón pregel. La dureza de los geles, parece seguir la misma tendencia que la capacidad de absorción de agua en reposo. De hecho, se observan correlaciones positivas en ambos casos tanto para HG como AH ((AN: $r=0,797$ y $r=0,672$ respectivamente para $p<0,01$) y (AP: $r=0,567$ y $r=0,747$ respectivamente, para $p<0,05$).

5. CONCLUSIONES

Tras evaluar y discutir los resultados analizados para el agar hidrolizado y la harina del alga *Gracilaria* en solución con diferentes almidones de maíz, cabe destacar que existen diferencias entre ambos derivados del alga *Gracilaria*, aunque no tan importantes como los apreciados al evaluar sus cualidades de manera aislada, lo que hace suponer que las características de los geles que se buscan al hidrolizar un compuesto como el agar, se pueden alcanzar de manera similar con un producto precursor de dicho compuesto, como la harina del alga, la cual se caracteriza, además, por ser un compuesto ecológico, rentable y “clean label”. Las diferencias observadas en las propiedades evaluadas hacen referencia a las concentraciones iguales o superiores al 3% (concentraciones por encima de las usualmente utilizadas). Diferencias que residen en una mayor capacidad de hidratación del almidón nativo en combinación con la harina del alga, una mayor influencia en el color o una menor dureza de los geles de ambos almidones. Al igual que el incremento del tiempo necesario para la gelatinización observado en AN en combinación con HG. La principal característica que diferencia a ambos derivados es la aplicación de los tratamientos químicos de los que se obtiene el agar hidrolizado, tanto la extracción química de la

que surge el agar, como la hidrólisis ácida posterior. A pesar de que la principal función de este tratamiento es la de mejorar la capacidad de gelificación al eliminar la agarpectina, se sabe que no siempre es efectiva su eliminación (Nishinari & Fang, 2017), y cómo se ha comprobado en el presente estudio, depende del efecto que se desee alcanzar y la matriz a la que se vaya a adicionar.

A pesar de que sería necesario evaluar otros muchos aspectos, con el objetivo de conocer en profundidad el tipo de interacciones establecidas y las diferencias de ambos frente al agar. Al igual que sería necesario evaluar la influencia de otras condiciones de trabajo, como puede ser el comportamiento tras congelación, la posible diferencia entre el efecto del calentamiento por conducción y microondas sobre su estructura, o las interacciones con otros compuestos como azúcares, sales, otros polímeros, etc. La harina del alga *Gracilaria*, tras observar los resultados disponibles hasta la actualidad, puede llegar a introducirse en el mercado como un nuevo “hidrocoloide”, un ingrediente ecológico, con un efecto que puede conseguirse con concentraciones inferiores al 2% (por lo que sin necesidad de especificarse en el etiquetado) y que contiene una fracción de polímeros hidrocoloides que le confieren unas propiedades muy deseadas en el actual mundo de la industria alimentaria (evitan sinéresis, retienen humedad, pueden utilizarse para formar biopelículas, desarrollan texturas más viscosas, etc.).

6. AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer a mi tutor, Manuel Gómez Pallarés, por permitirme llevar a cabo el presente proyecto en su laboratorio y por apoyarme y guiarme tanto a nivel del propio proyecto, como a nivel personal. De igual modo agradecer la colaboración de Marta, Ángela y Laura, por las explicaciones y el apoyo recibidos. Por otro lado, agradecer a las empresas Roquette y Roko por el suministro de los productos utilizados.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Acosta-Osorio, A. A., Herrera-Ruiz, G., Pineda-Gómez, P., Martínez-Bustos, F., Gaytán, M., & Rodríguez-García, M. E. (2011). Analysis of the apparent viscosity of starch in aqueous suspension within agitation and temperature by using rapid visco analyzer system. *Mechanical Engineering Research*, 1(1), 110–124.
- Aktar, M., Sengupta, D., & Chowdhury, A. (2009). Impact of pesticides use in agriculture: Their benefits and hazards. *Interdisciplinary Toxicology*, 1(2), 1–12.
- Alloncle, M., & Doublier, J. L. (1991). Viscoelastic properties of maize starch/hydrocolloid pastes and gels. *Food Hydrocolloids*, 5(5), 455–467.
- American Association of Cereal Chemists (AACC International). (2015). Método 56-30.01 (Water Binding Capacity), 61-02.01 (Rapid Visco Analysis), 76-31.01 (Starch damage). In *Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists* (11th ed.). Saint Paul (Minnesota).
- Armisen, R., & Gaiatas, F. (2009). Agar. In G. O. Phillips & P. A. Williams (Eds.), *Handbook of Hydrocolloids* (2nd ed., pp. 82–107). Oxford Cambridge New Delhi: Woodhead Publishing.
- Asioli, D., Aschemann-Witzel, J., Caputo, V., Vecchio, R., Annunziata, A., Næs, T., & Varela, P. (2017). Making sense of the “clean label” trends: A review of consumer food choice behavior and discussion of industry implications. *Food Research International*, 99, 58–71.
- Bárcenas, M. E., & Rosell, C. M. (2005). Effect of HPMC addition on the microstructure, quality and aging of wheat bread. *Food Hydrocolloids*, 19(6), 1037–1043.
- BeMiller, J. N. (2011). Pasting, paste, and gel properties of starch–hydrocolloid combinations. *Carbohydrate Polymers*, 86(2), 386–423.
- Biliaderis, C. G., Arvanitoyannis, I., Izydorczyk, M. S., & Prokopowich, D. J. (1997). Effect of hydrocolloids on gelatinization and structure formation in concentrated waxy maize and wheat starch gels. *Starch - Stärke*, 49(7–8), 278–283.
- Caputo, V., Nayga, R. M., & Scarpa, R. (2013). Food miles or carbon emissions? Exploring labelling preference for food transport footprint with a stated choice study. *Australian Journal of Agricultural and Resource Economics*, 57(4), 465–482.
- Chen, J. (2009). Food oral processing—A review. *Food Hydrocolloids*, 23(1), 1–25.
- Cheung, T. T. L., Junghans, A. F., Dijksterhuis, G. B., Kroese, F., Johansson, P., Hall, L., & De Ridder, D. T. D. (2016). Consumers’ choice-blindness to ingredient information. *Appetite*, 106, 2–12.
- Christianson, D. D., Hodge, J. E., Osborne, D., & Detroy, R. W. (1981). Gelatinization of wheat starch as modified by xanthan gum, guar gum, and cellulose gum. *Cereal Chemistry*, 58, 513–517.
- Coultate, T. (2006). The salt dilemma. *World of Food Ingredients*, Oct/Nov(44), 40–42.
- De la Hera, E., Gomez, M., & Rosell, C. M. (2013). Particle size distribution of rice flour affecting the starch enzymatic hydrolysis and hydration properties. *Carbohydrate Polymers*, 98(1), 421–427.
- Edwards, A. (2013). *Natural and clean label trends June 2013. Ingredient Incorporated.*
- Eidam, D., Kulicke, W. M., Kuhn, K., & Stute, R. (1995). Formation of maize starch gels selectively regulated by the addition of hydrocolloids. *Starch - Stärke*, 47, 378–384.

- Ellis, A. L., Norton, A. B., Mills, T. B., & Norton, I. T. (2017). Stabilisation of foams by agar gel particles. *Food Hydrocolloids*, 73, 222–228.
- Euromonitor International. (2016). Lifestyle 2016: New survey insights and system refresher. Retrieved May 22, 2018, from <https://blog.euromonitor.com/2016/09/new-lifestyles-system-data-2016-global-consumer-trends-survey-results.html>
- Ferguson, I. B. (2018). Consumer demands and postharvest innovation: the new generation. *Acta Horticulturae*, (1194), 1421–1428.
- Fernández Farrés, I., & Norton, I. T. (2015). The influence of co-solutes on tribology of agar fluid gels. *Food Hydrocolloids*, 45, 186–195.
- Freile-Peigrín, Y., & Robledo, D. (1997). Effects os season on the agar content and chemical characteristics of “*Gracilaria cornea*” from Yucatán, México. *Botanica Marina*, 40, 285–290.
- Fu, Z., & BeMiller, J. N. (2017). Effect of hydrocolloids and salts on retrogradation of native and modified maize starch. *Food Hydrocolloids*, 69, 36–48.
- Funami, T., Ishihara, S., Nakauma, M., Kohyama, K., & Nishinari, K. (2012). Texture design for products using food hydrocolloids. *Food Hydrocolloids*, 26(2), 412–420.
- Gao, Z., Fang, Y., Cao, Y., Liao, H., Nishinari, K., & Phillips, G. O. (2017). Hydrocolloid-food component interactions. *Food Hydrocolloids*, 68, 149–156.
- Glicksman, M. (1982). Food hydrocolloids. Boca raton, Florida: CRC.
- Gularte, M. A., & Rosell, C. M. (2011). Physicochemical properties and enzymatic hydrolysis of different starches in the presence of hydrocolloids. *Carbohydrate Polymers*, 85(1), 237–244.
- He, H., Zhang, Y., Hong, Y., & Gu, Z. (2015). Effects of hydrocolloids on corn starch retrogradation. *Starch - Stärke*, 67(3–4), 348–354.
- Hernández-Carmona, G., Freile-Peigrín, Y., & Hernández-Garibay, E. (2013). Conventional and alternative technologies for the extraction of algal polysaccharides. In *Functional Ingredients from Algae for Foods and Nutraceuticals* (pp. 475–516). Elsevier.
- Higley, J. S., Love, S. L., Price, W. J., Nelson, J. E., & Huber, K. C. (2003). The Rapid Visco Analyzer (RVA) as a tool for differentiating potato cultivars on the basis of flour pasting properties. *American Journal of Potato Research*, 80(3), 195–206.
- Huang, M., Kennedy, J. F., Li, B., Xu, X., & Xie, B. J. (2007). Characters of rice starch gel modified by gellan, carrageenan, and glucomannan: A texture profile analysis study. *Carbohydrate Polymers*, 69(3), 411–418.
- Huang, Q., Zhang, H., Song, H., Wang, Y., & An, F. (2017). Rheological properties of a polysaccharide with highly sulfated groups extracted from *Gracilaria grevillei*. *Journal of Food Process Engineering*, 40(6), e12564.
- Hui, L., Weidu, W., Hui, Z., Yagiong, W., & Yanjun, L. (2018). Studies on the determination of viscosity and water-holding property of stirred yoghurt. *Cereal & Food Industry*, 2, 56–59.
- Ji, N., Qiu, C., Xu, Y., Xiong, L., & Sun, Q. (2017). Differences in rheological behavior between normal and waxy corn starches modified by dry heating with hydrocolloids. *Starch - Stärke*, 69, 9–10.
- Katz, B., & Williams, L. A. (2011). Cleaning up processed foods. *Food Technology*, 65(12), 33–37.

- Kido, Y. (2015). The issue of nutrition in an aging society. *Journal of Nutritional Science and Vitaminology*, 61, 176–177.
- Kim, H.-S., & BeMiller, J. N. (2012). Effects of hydrocolloids on the pasting and paste properties of commercial pea starch. *Carbohydrate Polymers*, 88(4), 1164–1171.
- Kim, H.-S., Patel, B., & BeMiller, J. N. (2013). Effects of the amylose–amylopectin ratio on starch–hydrocolloid interactions. *Carbohydrate Polymers*, 98(2), 1438–1448.
- Krovetz, H. (2016). The effect of water-use labeling and information on consumer valuation for water sustainable food choices in California. *University of California*. California.
- Lai, V. M.-F., Huang, A.-L., & Lii, C.-Y. (1999). Rheological properties and phase transition of red algal polysaccharide–starch composites. *Food Hydrocolloids*, 13(5), 409–418.
- Lee, W.-K., Lim, Y.-Y., Leow, A. T.-C., Namasivayam, P., Ong Abdullah, J., & Ho, C.-L. (2017). Biosynthesis of agar in red seaweeds: A review. *Carbohydrate Polymers*, 164, 23–30.
- Li, H., Yu, X., Jin, Y., Zhang, W., & Liu, Y. (2008). Development of an eco-friendly agar extraction technique from the red seaweed *Gracilaria lemaneiformis*. *Bioresource Technology*, 99(8), 3301–3305.
- López-Soto, M., Zazueta Morales, J. J., Martínez-Bustos, F., & Morales Sánchez, E. (2005). Preparación y propiedades de almidones pregelatinizados de yuca (*Manihot esculenta* Crantz) y jícama (*Pachyrhizus erosus*) usando calentamiento óhmico. In *Agrociencia* (Vol. 39, pp. 275–283). Colegio de Postgraduados.
- Lucová, M., Hojerová, J., Pazoureková, S., & Klimová, Z. (2013). Absorption of triphenylmethane dyes brilliant blue and patent blue through intact skin, shaven skin and lingual mucosa from daily life products. *Food and Chemical Toxicology*, 52(2103), 19–27.
- Luo, X., Wang, Q., Zheng, B., Lin, L., Chen, B., Zheng, Y., & Xiao, J. (2017). Hydration properties and binding capacities of dietary fibers from bamboo shoot shell and its hypolipidemic effects in mice. *Food and Chemical Toxicology*, 109, 1003–1009.
- Ma, L., & Barbosa-Cánovas, G. V. (1995). Rheological characterization of mayonnaise. Part II: Flow and viscoelastic properties at different oil and xanthan gum concentrations. *Journal of Food Engineering*, 25, 409–425.
- Mahmood, K., Kamilah, H., Shang, P. L., Sulaiman, S., Ariffin, F., & Alias, A. K. (2017). A review: Interaction of starch/non-starch hydrocolloid blending and the recent food applications. *Food Bioscience*, 19, 110–120.
- Marinho-Soriano, E., & Bourret, E. (2005). Polysaccharides from the red seaweed *Gracilaria dura* (Gracilariales, Rhodophyta). *Bioresource Technology*, 96(3), 379–382.
- Martínez, M. M., Calviño, A., Rosell, C. M., & Gómez, M. (2014). Effect of different extrusion treatments and particle size distribution on the physicochemical properties of rice flour. *Food and Bioprocess Technology*, 7(9), 2657–2665.
- Martínez, M. M., Macías, A. K., Belorio, M. L., & Gómez, M. (2015). Influence of marine hydrocolloids on extruded and native wheat flour pastes and gels. *Food Hydrocolloids*, 43, 172–179.
- Medina-Esquivel, R., Freile-Pelegrin, Y., Quintana-Owen, P., Yáñez-Limón, J. M., & Alvarado-Gil, J. J. (2008). Measurement of the sol–gel transition temperature in agar. *International Journal of Thermophysics*, 29(6), 2036–2045.

- Meléndez-Martínez, A. J., Vicario, I. M., & Heredia, F. J. (2004). Estabilidad de los pigmentos carotenoides en los alimentos. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, 54(2), 209–215.
- Mohammed, Z. H., Hember, M. W. N., Richardson, R. K., & Morris, E. R. (1998). Co-gelation of agarose and waxy maize starch. *Carbohydrate Polymers*, 36(1), 37–48.
- Mortensen, A., Aguilar, F., Crebelli, R., Di Domenico, A., Frutos, M. J., Galtier, P., ... Dusemund, B. (2016). Re - evaluation of agar (E 406) as a food additive. *EFSA Journal*, 14(12).
- Nelson, A. L. (2001). Properties of high-fiber ingredients. *Cereal Foods World*, 46(3), 93–97.
- Nishinari, K., & Fang, Y. (2017). Relation between structure and rheological/thermal properties of agar. A mini-review on the effect of alkali treatment and the role of agarpectin. *Food Structure*, 13, 24–34.
- Parlamento Europeo, & Consejo de la Unión Europea. REGLAMENTO (CE) N o 1333/2008 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 16 de diciembre de 2008 sobre aditivos alimentarios (2008).
- Ribotta, P. D., Colombo, A., & Rosell, C. M. (2012). Enzymatic modifications of pea protein and its application in protein–cassava and corn starch gels. *Food Hydrocolloids*, 27(1), 185–190.
- Román, L., Santos, I., Martínez, M. M., & Gómez, M. (2015). Effect of extruded wheat flour as a fat replacer on batter characteristics and cake quality. *Journal of Food Science and Technology*, 52(12), 8188–8195.
- Rosell, C. M., Yokoyama, W., & Shoemaker, C. (2011). Rheology of different hydrocolloids–rice starch blends. Effect of successive heating–cooling cycles. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 373–382.
- Shi, X., & BeMiller, J. N. (2002). Effects of food gums on viscosities of starch suspensions during pasting. *Carbohydrate Polymers*, 50(1), 7–18. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(01\)00369-1](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(01)00369-1)
- Stephen, A., & Phillips, G. O. (2006). *Food polysaccharides and their applications*. (A. Stephen, G. Phillips, & P. Williams, Eds.). CRC Press.
- Tomczyńska-Mleko, M., Brenner, T., Nishinari, K., Mleko, S., Szwajgier, D., Czernecki, T., & Wesolowska-Trojanowska, M. (2014). Rheological properties of mixed gels: gelatin, konjac glucomannan and locust bean gum. *Food Science and Technology Research*, 20(3), 607–611.
- Toyokawa, H., Rubenthaler, G. L., Powers, J. R., & Schanus, E. G. (1989). Japanese noodle qualities. II. Starch components. *Cereal Chemistry*, 66(5), 387–391.
- Wang, L., Shen, Z., Mu, H., Lin, Y., Zhang, J., & Jiang, X. (2017). Impact of alkali pretreatment on yield, physico-chemical and gelling properties of high quality agar from *Gracilaria tenuistipitata*. *Food Hydrocolloids*, 70, 356–362.
- Xu, X.-Q., Su, B.-M., Xie, J.-S., Li, R.-K., Yang, J., Lin, J., & Ye, X.-Y. (2018). Preparation of bioactive neoagaroligosaccharides through hydrolysis of *Gracilaria lemaneiformis* agar: A comparative study. *Food Chemistry*, 240, 330–337.
- Yun, E. J., Yu, S., & Kim, K. H. (2017). Current knowledge on agarolytic enzymes and the industrial potential of agar-derived sugars. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 101(14), 5581–5589.
- Zhao, J., Chen, Z., Zou, R., & Zhang, X. (2018). The application of agar oligosaccharides in directly acidified milk drinks. *Food Hydrocolloids*, 77, 421–426.

ANEXOS

Tabla 1. Parámetros viscosos de las muestras de almidón nativo

Muestra	PT (°C)	PT' (min)	TR (cP)	PV (cP)	BR (cP)	FV (cP)	ST (cP)
AN	75± 0,74 cd	3,98± 0,04 a	4496± 272 cd	9941± 107 f	5445± 375 f	8304± 1228 a	3807± 1252 ab
AN AH 0,5	74± 0,04 c	4,03± 0,04 ab	4432± 192 bc	9461± 118 e	5029± 86 e	8701± 1382 a	4269± 1309 ab
AN AH 1	74± 72,89 c	4,07± 0,04 bc	4330± 101 bc	9077± 12 d	4746± 116 d	8534± 1222 a	4203± 1163 ab
AN AH 3	72± 0,43 b	4,11± 0,05 c	4253± 154 ab	7921± 266 b	3668± 139 b	8609± 1729 a	4356± 1655 b
AN AH 5	75± 0,39 a	4,22± 0,06 d	4108± 157 a	7110± 53 a	3002± 166 a	8348± 1536 a	4240± 1418 ab
AN HG 0,5	75± 0,40 de	4,06± 0,05 bc	4694± 174 de	9099± 179 d	4405± 275 c	8144± 1252 a	3450± 1233 ab
AN HG 1	77± 0,39 e	4,23± 0,07 d	4839± 171 e	8504± 110 c	3664± 157 b	8922± 935 a	4083± 866 ab
AN HG 3	77± 0,36 f	4,47± 0 e	4889± 131 e	7870± 211 b	2982± 165 a	8429± 902 a	3540± 879 ab
AN HG 5	75± 1,53 f	4,75± 0,09 f	4769± 85 e	7741± 98 b	2972± 71 a	7654± 732 a	2885± 665 a

Valores medios \pm SD (desviación estándar) seguidos por la misma letra en cada columna no fueron significativamente diferentes con un $p \leq 0,05$. Parámetros que proporciona el equipo RVA en un ensayo de calentamiento/enfriamiento. Temperatura de pegado (PT), tiempo hasta alcanzar el pico (Peak Time, (PT')), Viscosidad de caída (Trough) (TR), Viscosidad máxima (PV), Rotura (estabilidad del grano tras la gelatinización) (BR), Viscosidad final (FV) y Retrogradación (ST).

Tabla 2. Parámetros viscosos de las muestras de almidón pregelatinizado

Muestra	PT (°C)	PT' (min)	TR (cP)	PV (cP)	BR (cP)	FV (cP)	ST (cP)
AP	57± 8,46 a	1,36± 0,33 a	1048± 207 a	2341± 236 ab	1293± 323 bcd	4019± 812 b	2970± 612 b
AP AH 0,5	59± 14,43 a	1,39± 0,38 a	1080± 204 a	2651± 429 b	1572± 475 d	3946± 1056 b	2866± 941 b
AP AH 1	53± 3,28 a	1,32± 0,34 a	962± 135 a	2482± 386 ab	1520± 510 cd	3043± 606 a	2081± 619 a
AP AH 3	57± 7,68 a	1,11± 0,08 a	1029± 17 a	2214± 55 a	1185± 47 abcd	4210± 97 bc	3181± 81 b
AP AH 5	54± 5,02 a	1,13± 0,10 a	971± 82 a	2133± 197 a	1162± 176 abc	4353± 103 bc	3382± 74 b
AP HG 0,5	51± 0,45 a	1,29± 0,17 a	1057± 139 a	2144± 354 a	1088± 491 abc	3918± 678 abc	2861± 539 ab
AP HG 1	50± 0,07 a	1,13± 0 a	1139± 62 ab	1975± 80 a	836± 18 ab	4275± 263 bc	3136± 201 b
AP HG 3	55± 7,72 a	1,30± 0,14 a	1307± 114 bc	2230± 199 a	924± 275 ab	4470± 272 bc	3163± 216 b
AP HG 5	51± 1,59 a	1,25± 0,16 a	1421± 63 c	2232± 270 a	812± 222 a	4782± 205 c	3361± 234 b

Valores medios \pm SD (desviación estándar) seguidos por la misma letra en cada columna no fueron significativamente diferentes con un $p \leq 0,05$. Parámetros que proporciona el equipo RVA en un ensayo de calentamiento/enfriamiento. Temperatura de pegado (PT), tiempo hasta alcanzar el pico (Peak Time, (PT')), Viscosidad de caída (Trough) (TR), Viscosidad máxima (PV), Rotura (estabilidad del grano tras la gelatinización) (BR), Viscosidad final (FV) y Retrogradación (ST).

Tabla 3. Resultados obtenidos para las mezclas de agar nativo con harinas de trigo nativas y extruídas.

		WHC (g/g)	SV (ml/g)	WBC (g/g)	G' (Pa)	G'' (Pa)	tan δ	L*	a*	b*	Dureza (N)
Harina Trigo nativa	Control	5,95	115,00	0,73	171,90	47,20	0,27	70,75	-0,44	7,56	2,18
	Agar	10,69	145,45	1,12	740,60	125,9	0,17	65,54	-0,42	5,79	11,18
Harina Trigo extruída	Agar	42,87	435,72	4,98	81,74	30,50	0,38	64,34	-0,99	1,07	4,03
	Control	37,34	480,00	4,93	25,70	9,20	0,42	66,18	-0,86	2,53	1,66

Valores medios obtenidos por (Martínez et al., 2015) para la muestra de agar nativo junto con diferentes tipos de harina de trigo (nativa y extruída). Con un 7,14% de hidrocoloide se evalúan WBC (Capacidad de fijación de agua), WHC (Capacidad de retención de agua), SV (Volumen de hinchamiento), G' y G'' representan los módulos de elasticidad y viscosidad, respectivamente, a 1 Hz, y tangente δ (G'/G''). Con respecto a las propiedades de los geles (utilizando un 10,71% de agar), se obtienen L (Luminosidad), a y b (cromaticidad) y la dureza (Newton) del mismo.