



MODIFICACIÓN FÍSICA DE LA HARINA DE ARROZ MEDIANTE ONDAS DE ULTRASONIDO

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Curso: 2018/19

Alumno: Tania Villegas Mata

Tutor: Felicidad Ronda, Antonio Vela

Tutora externa: Marina Villanueva

Máster en Calidad, Desarrollo e Innovación de Alimentos
E.T.S. Ingenierías Agrarias, Campus de la Yutera (Palencia)
Universidad de Valladolid

INDICE

RESUMEN Y ABSTRACT	1
1. INTRODUCCIÓN	2
2. OBJETIVOS	5
3. MATERIAL Y MÉTODOS.....	5
3.1. Material	5
3.2. Métodos	6
3.2.1 Tratamiento por ultrasonidos	6
3.2.2 Propiedades funcionales	7
3.2.3 Propiedades de empastado	9
3.2.4 Reología de geles	10
3.2.5 Tamaño de partícula.....	11
3.2.6 Calorimetría diferencial de barrido	11
3.2.7 Análisis estadístico	11
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	12
4.1. Tamaño de partícula.....	12
4.2. Propiedades funcionales	13
4.3. Propiedades de empastado	17
4.4. Propiedades térmicas.....	21
4.5. Reología de gel	22
5. CONCLUSIONES	25
AGRADECIMIENTOS.....	26
6. BIBLIOGRAFÍA	27

RESUMEN

El uso de ondas de ultrasonidos para la modificación física de harinas y almidones es una alternativa a los tratamientos convencionales poco estudiada hasta ahora. En este estudio se han llevado a cabo tratamientos con ultrasonidos sobre harina de arroz, cereal que destaca por ser el de mayor producción y consumo en el mundo y por constituir la principal materia prima para el desarrollo de productos sin gluten. Los factores de estudio fueron el tiempo de tratamiento, la masa total y concentración de la muestra en la dispersión tratada, las temperaturas del tratamiento y, por último, el pH del solvente. Se ha visto que el tratamiento por ultrasonidos disminuye el tamaño de partícula de los gránulos de harina, aumentando la capacidad de unión al agua y mejorando de este modo las propiedades funcionales de la harina de arroz. Asimismo, el proceso disminuye la viscosidad del gel formado durante el empastado y aumenta la elasticidad de este. Cabe destacar que estos efectos son más significativos con tiempos cortos de tratamiento, con el aumento de temperatura de tratamiento y con la disminución del pH de la suspensión. Este estudio permite afirmar el potencial de las ondas de ultrasonido para la modificación física de la harina de arroz.

ABSTRACT

Nowadays, the use of ultrasound waves for the physical modifications of flours and starches is an effective alternative to conventional treatments that has not been sufficiently studied. In this study, ultrasound treatments have been carried out on rice flour, a cereal that stands out for its chemical composition and functional properties. In addition, in recent years, it is becoming a popular ingredient in the development of gluten-free products. The study factors were the time of treatment, the total mass and concentration of the sample, the temperatures of the treatment and the pH of the solvent. It has been found that the ultrasonic treatment decreases the particle size of the flour granules, increasing the water binding capacity and it improves the functional properties of the rice flour. Also, the process decreases the viscosity of the gel formed in the pasting and increases the elasticity of this. It should be noted that these effects are more significant with short treatment times, with the increase in treatment temperature and with the decrease in the pH of the suspension. This study demonstrates the potential of ultrasound waves for the physical modification of rice flour.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la demanda de productos sin gluten en el mercado mundial ha tenido un incremento sin precedentes (Witczak, Ziobro, Juszczak, & Korus, 2016). Esto se explica por el aumento significativo que han tenido los problemas de salud relacionados con la ingesta de gluten, como la enfermedad celiaca, la sensibilidad no celiaca al gluten y la alergia al trigo. Además, cabe destacar que un grupo creciente de personas aparentemente sanas optan por seguir una dieta sin gluten considerándola más saludable (Estévez & Araya, 2016). La enfermedad celiaca es una enteropatía crónica de carácter autoinmune, desencadenada por una intolerancia a las proteínas del gluten presente en cereales como el trigo, la cebada y el centeno, causando inflamación del intestino delgado que conduce a la mala absorción de varios nutrientes (Laparra, Olivares, & Sanz, 2013). En la actualidad, el único tratamiento efectivo para esta enfermedad es mantener una dieta libre de gluten estricta durante toda la vida (Ortiz, Valenzuela, & A, 2017). El gluten es la principal proteína formadora de estructura en los productos de panificación y panadería, responsable de las características de la masa y de productos terminados. Por lo tanto, la eliminación del gluten causa problemas importantes para la industria panadera que se enfrenta a un desafío tecnológico (Sivaramakrishnan, Senge, & Chattopadhyay, 2004). En general, muchos de los productos sin gluten disponibles en el mercado son de baja calidad presentando deficiencias organolépticas, una corta vida útil y un precio elevado (Arendt, 2009). Así mismo, el perfil nutricional de los productos sin gluten también representa un reto importante (Gallagher, 2008).

Muchas de las investigaciones sobre el desarrollo de productos sin gluten se han basado en la sustitución de la harina de trigo por harinas sin gluten, fundamentalmente de arroz, y/o almidones de maíz, arroz, patata o tapioca, y el empleo de ingredientes capaces de imitar las propiedades funcionales del gluten (Sciarini, Ribotta, León, & Pérez, 2010).

La harina de arroz es muy popular como sustituto de la harina de trigo en la elaboración de este tipo de productos. Presenta un sabor suave, un color blanco, proteínas hipoalergénicas, un contenido de sodio y grasa, y una gran cantidad de carbohidratos de fácil digestión, propiedades que le hacen ser la harina de grano de cereal más adecuada para satisfacer la necesidad de este sector de la población (Matos & Rosell, 2013; Torbica, Hadnadev, & Dapcevic, 2010).

El arroz ha sido a lo largo de la historia, uno de los alimentos más importantes en la dieta humana y uno de los cultivos de cereales más extendidos. La composición química y propiedades funcionales de la harina de arroz depende de la variedad, las

condiciones medioambientales y los métodos de molienda empleados (Rosell, Brites, Pérez, & Gularte, 2007). Los hidratos de carbono son los constituyentes más abundantes en el arroz, con un contenido de almidón del 80%. El almidón determina las propiedades y la funcionalidad de los granos de arroz y éstas son dependientes en gran parte de la relación amilosa/amilopectina (Mitchell, 2009). La proteína es el segundo constituyente más abundante, entre un 6,6 y un 7,9%. El contenido de lípidos es bastante inferior, pero tienen un papel muy importante en la nutrición y en las características sensoriales y funcionales, y no contiene colesterol. Otros constituyentes minoritarios son la fibra y los minerales siendo el hierro, el fósforo, el potasio y el magnesio los más importantes de este cereal. Y al igual que el resto de los cereales, es fuente de vitamina B (Rosell et al., 2007). Las harinas se distinguen por el contenido de amilosa que determinará la temperatura de gelatinización y las propiedades viscoelásticas. De este modo, el análisis del comportamiento de una suspensión de harina de arroz durante su calentamiento es un método muy útil para caracterizar sus propiedades (Saif, Lan, & Sweat, 2003).

La harina de arroz tiene numerosas ventajas, sin embargo, su uso en la fabricación del pan sin gluten encierra problemas de calidad no resueltos todavía. El arroz tiene muy pocas prolaminas, por lo que cuando se amasa no se forma una masa viscoelástica. Los gases que se producen no se pueden retener y el producto resultante tiene un volumen específico bajo y una miga muy compacta, en vez de estructuras suaves y abiertas, lo que lleva a una menor aceptabilidad de estos productos (Gujral & Rosell, 2004). Sin embargo, una alternativa para solucionar este inconveniente podría ser la modificación de la harina de arroz con el fin de cambiar sus propiedades funcionales (Bryant, Kadan, Champagne, Vinyard, & Boykin, 2001; Knorr, Zenker, Heinz, & Lee, 2004). Tradicionalmente, el almidón nativo no satisface las características funcionales y fisicoquímicas necesarias para la elaboración de productos alimenticios, por lo que estos se modifican con frecuencia mediante métodos químicos o enzimáticos (Wu, Chen, Li, & Wang, 2010). La modificación del almidón disminuye la retrogradación, la tendencia a la gelificación de las pastas y la sinéresis del gel, además mejora la calidad y el brillo de la pasta, la textura de la pasta y del gel, la formación de la película y la adhesión (BeMiller & Lafayette, 1997). Esto ha provocado una evolución de las nuevas tecnologías de procesado y las tendencias del mercado (Kaur, Ariffin, Bhat, & Karim, 2012). En las últimas décadas, el almidón ha sido modificado por varios métodos químicos, físicos, enzimáticos y genéticos con el fin de lograr funcionalidades adecuadas para varias aplicaciones industriales (Jobling, 2004; Tharanathan, 2005). El uso de la modificación química del almidón es cuestionable ya que plantea problemas

relacionados con los consumidores y el medio ambiente, por lo que están siendo más prometedoras las modificaciones físicas, enzimáticas y genéticas, con un gran número de métodos nuevos (Kaur et al., 2012). Son las modificaciones físicas las que se están convirtiendo en la actualidad en una de las formas más factibles de elaborar productos novedosos para aplicaciones alimentarias, ya que son sostenibles y respetuosas con el medio ambiente. Además, la legislación no exige indicar que se trata de una harina modificada cuando se emplean las modificaciones físicas, lo que da un producto con una mejor imagen para el consumidor (Zhu, 2015). Algunas de las nuevas modificaciones físicas que se han investigado en la última década incluyen tratamientos de cocción, extrusión, radiación, presión y sonicación (Kaur et al., 2012; Tharanathan, 2005), mostrándose un creciente interés por este último (Carmona-García et al., 2016).

El ultrasonido es una forma de energía generada por ondas mecánicas de elevada frecuencia que no son detectadas por el oído humano, es decir, por encima de los 16 kHz. Se origina a partir de la deformación elástica de materiales ferro y/o piezoeléctricos, llamados transductores, dentro de campos eléctricos de alta frecuencia que generan vibraciones de alta energía que se amplifican y se transfieren a una sonda en contacto con el fluido. Los ultrasonidos se dividen en tres regiones de frecuencia, el de baja frecuencia se encuentra entre 16 y 100 kHz, el de alta frecuencia entre 100 kHz y 1 MHz y el de diagnóstico entre 1 y 10 MHz (Dolatowski, Stadnik, & Stasiak, 2007; Jambrak et al., 2010). Los objetivos principales de esta tecnología son reducir los tiempos de procesamiento, ahorrar energía y mejorar la vida útil y calidad de los productos alimenticios. Los ultrasonidos se han utilizado en aplicaciones de alimentos y bioprocesamiento, dentro de los cuales cabe destacar el control de calidad, extracción, filtración, antiespumante, desgasificación/desaireación, despolimerización, cocinado, desmoldado y extrusión, cortado, congelación y cristalización, secado, ablandamiento de la carne, esterilización/pasteurización, emulsificación/homogeneización y limpieza de superficies (Ashokkumar, 2015; Chemat, Huma, & Khan, 2011). De esta forma, en los últimos años, la tecnología de ultrasonidos ha sido objeto de investigación y desarrollo en la industria alimentaria (Chemat et al., 2011).

La modificación física de harinas y almidones mediante ultrasonidos depende en gran medida de los parámetros de procesamiento como la frecuencia, potencia, amplitud, tiempo y temperatura. También depende de propiedades de la harina como la composición y el estado físico; y por último, de la concentración de la suspensión. Según estos factores, se pueden observar diferentes efectos físicos, químicos y

bioquímicos sobre la harina (Amini, Razavi, & Mortazavi, 2015; Knorr et al., 2004; Zuo, Knoerzer, Mawson, Kentish, & Ashokkumar, 2009). Durante el proceso, las ondas longitudinales se forman cuando la onda sónica se encuentra con un medio líquido, creándose regiones de compresión y expansión alternas. Son estas regiones las que hacen que ocurra la cavitación, y se formen burbujas en el medio. Tienen un área de superficie más grande durante el ciclo de expansión, lo que aumenta la difusión del gas y hace que la burbuja se expanda. Se alcanza un punto donde la energía ultrasónica no es suficiente para retener la fase de vapor en la burbuja, produciéndose una rápida condensación. Las moléculas condensadas chocan creando ondas de choque, que darán lugar a regiones de muy alta temperatura y presión (Dolatowski et al., 2007; Soria & Villamiel, 2010).

Aunque hasta este momento los tratamientos de modificación química y enzimática han sido estudiados ampliamente, en especial aplicados a almidones de diferentes orígenes botánicos, los estudios sobre la modificación física de la harina de arroz mediante tratamientos por ultrasonidos no han sido realizados hasta ahora. De este modo, el presente trabajo pretende abordar este estudio aplicado a una harina de gran interés para la industria de productos sin gluten.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo fue estudiar el impacto que los tratamientos con ultrasonidos tienen sobre la harina de arroz, en función del tiempo de duración del tratamiento, la masa total y concentración de la suspensión y la temperatura y pH del tratamiento. Para ello se ha estudiado el efecto que dichos tratamientos tienen sobre las propiedades funcionales y de empastado de las harinas. Igualmente se realizaron ensayos de reología de los geles formados con las harinas tratadas.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

3.1. Material

La harina de arroz utilizada en este estudio es de la marca comercial Emilio Esteban (Valladolid, España) con la siguiente composición (datos comerciales): humedad (13,67%), proteínas (7,60%), fibra alimentaria (5,52%), grasa (2,06%) y cenizas (0,34%).

Para los ensayos de propiedades funcionales se utilizó agua destilada obtenida con el equipo Milli RO de Millipore (Madrid, España) y aceite refinado de germen de maíz de la marca Koipe Asua (Deoleo, Córdoba, España).

3.2. Métodos

3.2.1 Tratamiento por ultrasonidos

El tratamiento de la harina de arroz se llevó a cabo empleando un equipo de ultrasonidos Hielscher UP400St (Hielscher Ultrasonics, Alemania), equipado con una sonda de titanio S24d22D (22 mm de diámetro). En este trabajo, para determinar la influencia de las variables involucradas, se estudiaron los siguientes factores: tiempo, temperatura, masa, concentración y acidez, cambiando la variable de interés mientras que las demás variables se mantenían constantes. La Tabla 1 resume las condiciones aplicadas en todos los tratamientos para todas las variables de influencia. Los tiempos de tratamiento estudiados fueron: 10, 20, 40 y 60 minutos. Las masas de dispersión de harina tratada fueron 400g y 200g y la concentración de harina en dicha masa se hizo variar entre 5% y 10% (m/m). El efecto de la temperatura se determinó mediante ensayos a 20, 40, 50 y 60°C; el pH fluctuó entre 6.7 (valor natural del pH de la dispersión de harina en agua) y 4.5 (obtenido mediante el uso de un tampón acético-acetato).

Las condiciones de referencia de los tratamientos fueron: Masa de la dispersión acuosa de 400g harina de arroz en agua en una concentración del 10%. Termostatación de la mezcla mediante baño de agua y agitación continua de la dispersión a una velocidad de 500 rpm durante el tiempo que duró el tratamiento. A todas las muestras se les aplicó una frecuencia constante de 24kHz y un pulso del 80% (80% encendido y 20% apagado durante cada segundo de tratamiento). Una vez tratadas, las muestras fueron liofilizadas en un liofilizador SP Scientific, modelo Genesis Pilot Lyophilizer (SP Industries Inc, Warminster, USA) hasta la total eliminación de agua. Por último, se disgregaron suavemente a mano para reducir pequeños gránulos y se redujo su tamaño <0,5mm.

Para determinar la influencia del tiempo en los tratamientos se prepararon seis muestras tratadas con ultrasonidos durante 0 (2 controles), 10, 20, 40 y 60 minutos, todas a una temperatura constante de 20°C. La muestra de harina "Control-TIM-10" y "Control-TIM-60" (o tratamiento 0 min) fueron sometidas a todo el proceso de las demás muestras excepto el tratamiento US, reproduciendo la manipulación realizada sobre las harinas con el menor (10 min) y el mayor (60 min) tiempo de tratamiento. Con ello se persiguió poder cuantificar el efecto asociado al tratamiento US con independencia del ejercicio por todas las operaciones asociadas a dicho tratamiento (suspensión de la harina, agitación, liofilización y disgregación de aglomerados). También se incluyó un control, que fue la harina nativa o harina original, sin ningún tipo de tratamiento o procesado, que llamaremos "Nativa", a la que también se le han

aplicado todos los ensayos de caracterización de las restantes muestras. Del mismo modo se midieron otros controles para las diferentes condiciones estudiadas, donde se aplicaron temperaturas de 40, 50 y 60°C o un pH 4,5, a la dispersión de harina durante 60 min bajo las mismas condiciones ensayadas con las muestras pero sin aplicar US (ver Tabla1).

3.2.2 Propiedades funcionales

Capacidad de retención del agua (WHC)

Se trata de la capacidad que tiene la harina para retener agua sin ser sometida a ninguna fuerza externa. En primer lugar, se pesaron los tubos de falcón con faldón y tapón de 50 ml vacíos (PR), por triplicado, a los cuales se les añadieron 20 ml de agua. Después se pesaron 2 gramos de cada muestra de harina de arroz (PM), por triplicado en un embudo de pesar. Posteriormente, se añadió la muestra de harina sobre el agua cuidadosamente y se vigiló que cayera al fondo y no tocara las paredes. Por último, se cerraron los tubos y se dejaron reposar durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se desechó el sobrenadante y se pesó el tubo con tapón (PT).

La capacidad de retención de agua se calculó como:

$$WHC (g \text{ de agua}/g \text{ de muestra ms}) = \frac{PT - PR}{PM}$$

Capacidad de absorción de agua (WAC)

Esta propiedad mide el poder de retención de agua de la harina después de ser centrifugada. Primeramente, se pesaron los tubos falcón sin faldón de 50 ml (PR) y se añadieron 2 gramos de muestra de harina (PM) por triplicado. Después se añadieron 20 ml de agua destilada y se agitaron con ayuda del vórtex a baja velocidad. Estos tubos se dejaron reposar durante 10 minutos y pasado este tiempo se volvieron a agitar, pero esta vez a alta velocidad durante 30 segundos. Posteriormente, los tubos se centrifugaron a 3000g durante 25 minutos y se desecharon los sobrenadantes obtenidos. Los tubos se pesaron nuevamente (PT).

La capacidad de absorción de agua se calculó de la siguiente manera:

$$WAC (g \text{ de agua}/g \text{ de muestra ms}) = \frac{PT - PR}{PM}$$

Tabla 1. Diseño experimental

Ensayo	Nombre	Tiempo de suspensión (min)	Tiempo tratamiento (min)	Temperatura (°C)	Masa total (g)	Concentración (%)	pH	Pulso (%)
1	Nativa	0	0	-	-	-	-	-
2	Control-TIM-10	10	0	20	400	10	6,7	0
3	Control-TIM-60	60	0	20	400	10	6,7	0
4	TIM-10	10	10	20	400	10	6,7	80
5	TIM-20	20	20	20	400	10	6,7	80
6	TIM-40	40	40	20	400	10	6,7	80
7	TIM-60	60	60	20	400	10	6,7	80
3	Control-MAS-400	60	0	20	400	10	6,7	0
8	MAS-200	60	60	20	200	10	6,7	80
7	MAS-400	60	60	20	400	10	6,7	80
3	Control-CON-10	60	0	20	400	10	6,7	0
9	CON-5	60	60	20	400	5	6,7	80
7	CON-10	60	60	20	400	10	6,7	80
3	Control-TEM-20	60	0	20	400	10	6,7	0
7	TEM-20	60	60	20	400	10	6,7	80
10	Control-TEM-40	60	0	40	400	10	6,7	0
11	TEM-40	60	60	40	400	10	6,7	80
12	Control-TEM-50	60	0	50	400	10	6,7	0
13	TEM-50	60	60	50	400	10	6,7	80
14	Control-TEM-60	60	0	60	400	10	6,7	0
15	TEM-60	60	60	60	400	10	6,7	80
16	Control-PHM-4.5	60	0	20	400	10	4,5	0
17	PHM-4.5	60	60	20	400	10	4,5	80
3	Control-PHM-6.7	60	0	20	400	10	6,7	0
7	PHM-6.7	60	60	20	400	10	6,7	80

TIM (min): Tiempo; MAS (g): Masa; CON (%): Concentración; TEM (°C): Temperatura; PHM: pH Medio del solvente.

Índice de absorción de agua, índice de solubilidad de agua y poder de hinchamiento (WAI – WSI – SP)

Estos índices permiten medir el poder que tiene la harina de absorber agua para formar gel, y por lo tanto, después de su calentamiento a ebullición, y la parte de la harina que es soluble en agua en estas condiciones. En primer lugar, se pesaron los tubos falcón sin faldón de 50 ml vacíos (PR) y sobre ellos se añadieron directamente 2 gramos de muestra de harina (PM) y 20 ml de agua destilada, por triplicado. Estos tubos se mezclaron de uno en uno con la ayuda del vórtex y se calentaron a baño maría hasta llegar a ebullición durante 15 minutos. Pasado este tiempo se dejaron enfriar 60 minutos a temperatura ambiente. Una vez atemperados los tubos se centrifugaron a 3000 g durante 10 minutos. El sobrenadante de los tubos se vació en cápsulas pesadas previamente (PC) y se introdujeron en la estufa a 110 °C durante 24

horas para finalmente pesarlas con el residuo seco (PSL). También se pesó la fracción que quedaba en el fondo de los tubos (harina hidratada) tras quitar el sobrenadante (PS).

El índice de absorción de agua, índice de solubilidad de agua y poder de hinchamiento se calcularon mediante las siguientes expresiones:

$$WAI (g/g) = \frac{PS - PR}{PM}$$
$$WSI (g/100 g) = \frac{PSL - PC}{PM} \times 100$$
$$SP (g/g) = \frac{PS - PR}{PM - (PSL - PC)}$$

3.2.3 Propiedades de empastado

Las propiedades de empastado se han establecido utilizando el reómetro Kinexus Pro+, modelo KNX2210 (Malvern Instruments Ltd, Malvern, Reino Unido), con el accesorio para medida de almidón (35 mm diameter 2 blade paddle (M4)) siguiendo el método Standard 2 de la AACC. Los perfiles de viscosidad para cada muestra fueron registrados sobre suspensiones de 3,5 gramos de harina en 25 gramos de agua ajustado en función de la humedad de cada muestra. Lo que hizo el equipo fue registrar la viscosidad de la mezcla. Todas las medidas se realizaron por duplicado.

Las muestras se calentaron de 50 a 95 °C a un ritmo de 6 °C/min tras permanecer 1 minuto en equilibrio a 50 °C. Se mantuvieron durante 5 minutos a 95 °C y después se enfriaron desde 95 °C a 50 °C a un ritmo de 6 °C/min. Una vez se alcanzaron los 50 °C tras el enfriamiento, las muestras se mantuvieron a esta temperatura durante 2 minutos. El análisis tuvo una duración de aproximadamente 23 minutos.

En la Figura 1 se muestran los parámetros proporcionados por el equipo durante el análisis. Se identifican con las siglas inglesas ya que es la forma habitual de expresar los parámetros en este tipo de estudios. La viscosidad del pico (PV, *Peak Viscosity*) indica la máxima viscosidad alcanzada por la muestra en todo el ciclo antes de que tenga lugar la retrogradación. La viscosidad de caída (TV, *Trough Viscosity*) es el menor valor de viscosidad antes de que comience la retrogradación. La estabilidad (BV, *Breakdown Viscosity*) es la diferencia de la viscosidad de pico (PV) y la viscosidad de caída (TV) e informa de la estabilidad de la pasta frente al calentamiento y la cizalla. La viscosidad final (FV, *Final Viscosity*) es el valor de viscosidad que la muestra presenta al final del ciclo. La retrogradación (SV, *Setback Viscosity*) es la diferencia entre la viscosidad final (FV) y la viscosidad de caída (TV). La temperatura

de empastado (PT, *Pasting Temperature*), indica la temperatura a la que comienza a subir la viscosidad de la suspensión de harina. Informa de la temperatura mínima necesaria para la cocción. Por último, el tiempo de pico (Pt, *Peak Time*) es el tiempo al que se alcanza la viscosidad máxima (PV).

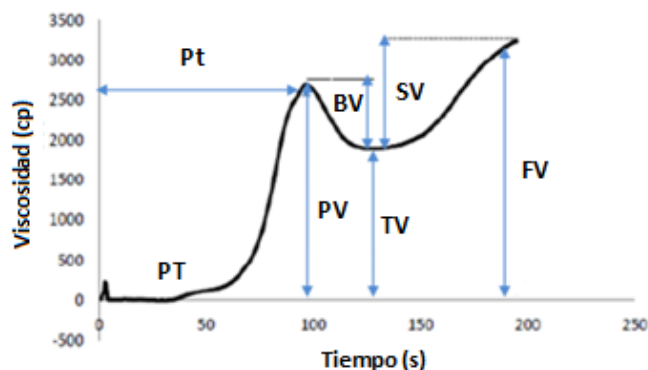


Figura 1. Representación gráfica de los parámetros analíticos obtenidos en el RVA

3.2.4 Reología de geles

Se estudiaron las propiedades reológicas de los geles elaborados tras la medida de las propiedades de empastado. Los ensayos reológicos en los geles se llevaron a cabo con reómetro Kinexus Pro+, modelo KNX2210 (Malvern Instruments Ltd, Malvern, Reino Unido), con una geometría de placas de 40 mm de placas paralelas y superficie serrada (40 mm de diámetro de acero inoxidable) con una separación de 1 mm entre las placas. Los ensayos de barrido de esfuerzos y barrido de frecuencias se realizaron por duplicado.

Se realizó un barrido de esfuerzos con cada gel para determinar la zona viscoelástica lineal (LVR), y establecer así el esfuerzo a aplicar en el barrido de frecuencias.

Para ello se realizó un barrido en el rango de 0,1 y 100 Pa a una frecuencia constante de 1 Hz, manteniéndose una temperatura constante de 25°C, gracias al módulo Peltier KNX2002 C25P, apoyado con un baño de recirculación KNX2002 (Malvern Instruments Ltd, Reino Unido). El resultado de estos ensayos permitió determinar el esfuerzo máximo (τ_{max}) que era capaz de soportar la estructura del gel antes de romperse (al producirse un descenso del módulo elástico G' y el aumento de la tangente del ángulo de desfase o $\tan \delta$).

A continuación, el barrido de frecuencias fue llevado a cabo en el intervalo de 10 hasta 1 Hz a un esfuerzo constante de 10 Pa, comprendido en la zona viscoelástica lineal (LVR). Los módulos viscoso y elástico, así como la tangente del ángulo de desfase ($\tan \delta$) obtenidos del barrido de frecuencias, se ajustaron a una ecuación de la potencia, tal y como se observa en las siguientes fórmulas:

$$(1) G'(\omega) = G'_1 \cdot \omega^a$$

$$(2) G''(\omega) = G''_1 \cdot \omega^b$$

$$(3) \tan\delta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \left(\frac{G''}{G'}\right)_1 \cdot \omega^{(b-a)} = (\tan\delta)_1 \cdot \omega^{(c)}$$

Los coeficientes G'_1 , G''_1 y $(\tan\delta)_1$ representan los módulos de elasticidad y viscosidad, y la tangente del ángulo de desfase a una frecuencia constante de 1 Hz, respectivamente. Los exponentes “a”, “b” y “c” son constantes experimentales que cuantifican el grado de dependencia de estos módulos y de la tangente de pérdida con la variación de frecuencia.

3.2.5 Tamaño de partícula

El tamaño de partícula de la harina de arroz se determinó mediante difracción láser con el equipo Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical Ltd, Malvern, Reino Unido). Los resultados se expresaron en términos de D50 (para cuantificar el tamaño medio de partícula) y $((D50-D90)/D50)$ (para dar cuenta de la dispersión de tamaños de la harina).

3.2.6 Calorimetría diferencial de barrido

Las propiedades térmicas de la harina de arroz se midieron mediante calorimetría diferencial de barrido, con el equipo DSC3 (Mettler Toledo SA Española, España) calibrado en temperatura y entalpía con indio y agua. Las muestras de harina, 5-6 mg, se pesaron en cápsulas de aluminio de 40 μ L y se les añadió agua destilada con una micropipeta hasta una concentración de agua del 70%. Las muestras se sometieron a un barrido de 0 a 110°C a 5°C/min. Se evaluó la entalpía y la temperatura de las transiciones de gelatinización y de retrogradación. La retrogradación se determinó en un segundo barrido aplicado a las muestras ya gelatinizadas después de su almacenamiento a 4°C durante 7 días, en las mismas cápsulas DSC.

3.2.7 Análisis estadístico

Para evaluar el impacto del tratamiento por ultrasonidos sobre las propiedades funcionales, propiedades de empastado y reología de gel en las muestras de harina de arroz, cada una de ellas con unas condiciones de tiempo, masa, concentración, temperatura y pH, se empleó el programa estadístico Statgraphics Centurion XVII (StatPoint Technologies Inc, Warrenton, USA). Todos los datos se han presentado como valores medios y han sido analizados mediante el análisis de varianza paramétrico unidireccional (ANOVA) utilizando el test LSD de Fisher ($p < 0,05$).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el objetivo de estudiar el impacto del tratamiento con ultrasonidos en función de diferentes factores de influencia sobre la harina tratada, se realizaron pruebas funcionales, pruebas de empastado y pruebas reológicas como se describe en el apartado “Material y métodos”. A continuación, se analizan y discuten los resultados obtenidos para aquellos parámetros que se han considerado más relevantes para este trabajo.

4.1. Tamaño de partícula

Tras el tratamiento por ultrasonidos se vio un cambio en el tamaño de partícula de las harinas. Como puede verse en los histogramas de la Figura 2, en las harinas obtenidas tras diferentes tiempos de tratamientos, muestras 4 (10 min), 5 (20 min), 6 (40 min) y 7 (60 min), puede observarse un aumento de la fracción de partículas de 7 μm , así como la aparición de partículas con un tamaño de 0,2 μm . Estos picos no se observaron en las harinas nativa y control, muestras 1 y 3, viéndose únicamente un máximo a 100 μm , típico en todas las muestras de harina de arroz manejadas. En la Tabla 2, aparecen recogidos el tamaño medio de partícula y la dispersión de tamaños para cada una de las muestras analizadas. Este cambio en la dispersión del tamaño de partícula puede deberse a que el tratamiento ultrasónico rompe las partículas de harina, aumentando la presencia de partículas muy pequeñas, con tamaños próximos al de los gránulos de almidón (entre 7 y 10 μm). Esto puede deberse al colapso de las burbujas de cavitación, que induce gradientes de alta presión y altas velocidades locales de capas líquidas en sus proximidades. Esto causa una fuerza de corte que lleva a romper las cadenas de los polímeros, dañando de esta forma los gránulos.

Tabla 2. Valores obtenidos para el tamaño de partícula estudiado en las harinas de arroz tratadas por US (concentración 10%, temperatura 20°C, volumen 400g, pH 6.7) en función del tiempo de tratamiento

Ensayo	Nombre	D50 (μm)	$\frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$
1	Nativa	123	1,88
3	Control-TIM-60	99	1,96
4	TIM-10	76,3	2,53
5	TIM-20	75,4	2,56
6	TIM-40	81,1	2,49
7	TIM-60	82,1	2,41

TIM (min): Tiempo; D₅₀ (μm): Tamaño medio de partícula; (D₉₀ - D₁₀) / D₅₀: Dispersión de tamaños.

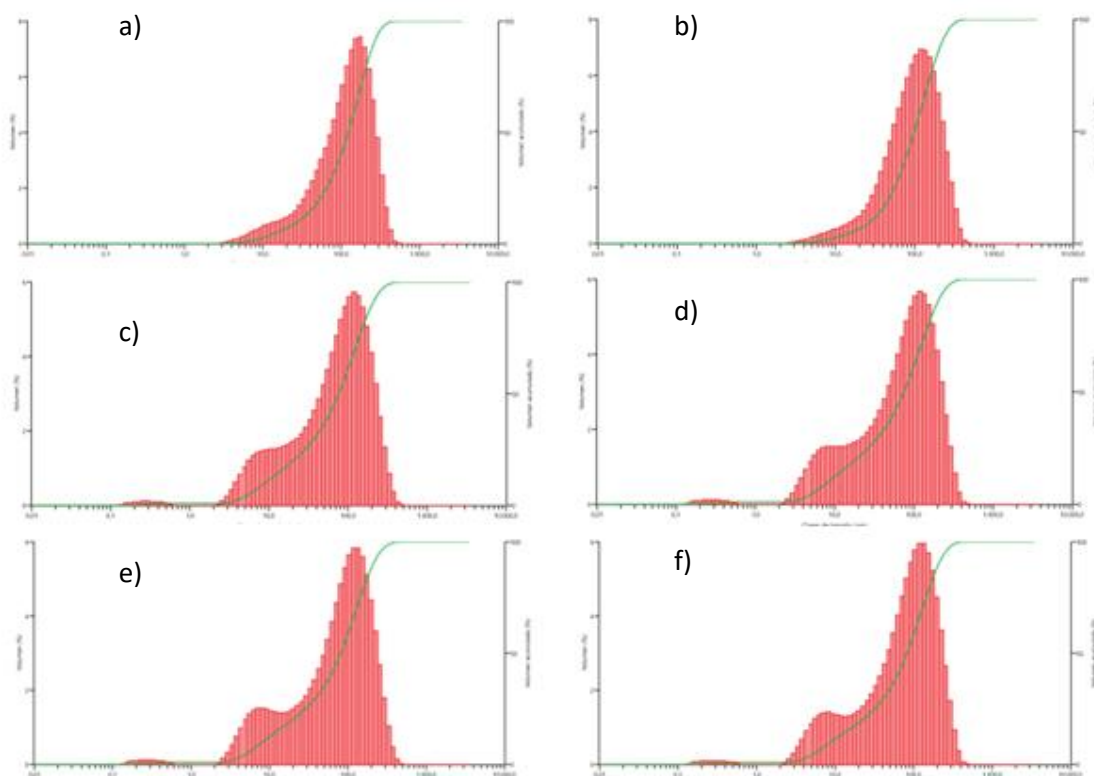


Figura 2. Histogramas (en rojo) y porcentajes acumulados de harina (línea verde) en función del tamaño de partícula de la muestra control (a), nativa (b) y de las muestras tratadas 10 min (c), 20 min (d), 40 min (e) y 60 min (f)

Las roturas podrían ser más severas en las regiones amorfas del gránulo (Yu et al., 2013). De este modo, la molécula de agua penetra más fácilmente en el gránulo durante el calentamiento (Herceg et al., 2010), lo que podría justificar cambios en las propiedades físico-químicas de la harina (Jambrak et al., 2010), además de modificar el perfil de viscosidad (Wani et al., 2012). Este fenómeno también fue observado por otros autores en almidón de arroz (Carmona-García et al., 2016), de tapioca (Manchun, Nunthanid, Limmatvapirat, & Sriamornsak, 2012), maíz (Amini et al., 2015) y patata (Zheng et al., 2013).

4.2. Propiedades funcionales

Los valores obtenidos para las propiedades de hidratación estudiadas de la harina de arroz se recogen en la Tabla 3.

Capacidad de retención de agua (WHC)

La capacidad de retención de agua está relacionada con la fracción proteica de la harina, y depende del tamaño de partícula y de las cargas en las moléculas proteicas. En este caso, en todos los factores de estudio, las muestras tratadas presentaron una diferencia significativa respecto a la muestra nativa y muestras control, observándose un aumento de este parámetro de hasta el 49% con el tratamiento. Un aumento en el

valor de WHC podría deberse a la ruptura de los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de almidón que quedarían disponibles para unirse con el agua (Jambrak et al., 2010).

Algunos autores han determinado que el contenido de amilosa es uno de los factores principales del que dependen las propiedades físicas de la harina. La estructura helicoidal de la amilosa contiene átomos de hidrógeno en su interior que le aportan un comportamiento hidrofílico que aporta una mayor estabilidad para retener agua (Luo et al., 2008; Wani et al., 2012). El colapso de las burbujas de la cavitación genera fuerzas de corte que son capaces de romper cadenas de moléculas grandes, un efecto mecánico-químico de los US sobre los polímeros. En el caso de las harinas, dado que están formadas mayoritariamente por almidón, las altas presiones y fuerzas de corte provocadas por la cavitación, pueden romper las cadenas de almidón, llevando a una reducción en el peso molecular de la amilosa y la amilopectina. Algunas investigaciones han reportado un incremento en el contenido de amilosa en almidones de diferentes orígenes botánicos (maíz, patata, frijol y sago), lo que sugiere una despolimerización parcial de moléculas de amilosa y amilopectina, que incrementa la cantidad de cadenas lineales y contribuye a un aumento en el contenido aparente de amilosa en el almidón (H. T. Chan, Bhat, & Karim, 2010; Czechowska-Biskup, Rokita, Lotfy, Ulanski, & Rosiak, 2005; Zheng et al., 2013; Zhu, 2015; Zhu & Li, 2019).. Una proporción mayor de amilosa en las harinas tratadas podría dar lugar a una mayor interacción con las moléculas de agua, dando lugar a un aumento en su capacidad de retener agua.

Capacidad de absorción de agua (WAC)

El WAC representa la cantidad máxima de agua por gramo de harina que es capaz de absorber a una temperatura definida. De forma general, la harina de arroz tratada no mostró diferencias significativas en la capacidad de absorción de agua respecto a la harina nativa sin tratar. Únicamente se pudo observar un aumento significativo de este parámetro cuando se aumentó la temperatura de la dispersión de harina durante el tratamiento, obteniéndose valores mayores en los tratamientos a 50 y 60°C, que en las harinas restantes. El incremento de WAC podría estar asociado a que los gránulos de almidón de las harinas tratadas están más rotos, y la región cristalina de la molécula es más débil como consecuencia del tratamiento, lo que causa que una mayor cantidad de agua sea atrapada en la molécula de almidón (Herceg et al., 2010).

Tabla 3. Valores medios obtenidos para las propiedades funcionales estudiadas en las harinas de arroz tratadas en comparación con la harina nativa

Ensayo	Nombre	WHC	WAC	WAI	WSI	SP
Factor: Tiempo (concentración 10%, temperatura 20°C, masa 400g, pH 6.7)						
1	Nativa	2,63 ^a	2,13 ^a	6,32 ^a	3,70 ^{cd}	6,56 ^a
2	Control-TIM-10	3,07 ^d	2,19 ^b	6,72 ^a	3,67 ^c	6,97 ^a
3	Control-TIM-60	2,82 ^b	2,09 ^a	6,28 ^a	4,16 ^d	6,55 ^a
4	TIM-10	2,94 ^{bc}	2,12 ^a	10,75 ^c	0,28 ^a	10,77 ^c
5	TIM-20	3,03 ^{cd}	2,09 ^a	10,43 ^{bc}	0,63 ^{ab}	10,49 ^{bc}
6	TIM-40	3,01 ^{cd}	2,08 ^a	9,97 ^b	0,79 ^b	10,05 ^b
7	TIM-60	2,88 ^b	2,09 ^a	10,91 ^c	0,73 ^{ab}	10,90 ^c
	ES	0,15	0,04	2,10	1,67	1,99
Factor: Masa (concentración 10%, temperatura 20°C, tiempo 60 min, pH 6.7)						
1	Nativa	2,63 ^a	2,13 ^b	6,32 ^a	3,7 ^c	6,56 ^a
3	Control-MAS-400	2,82 ^b	2,09 ^a	6,28 ^a	4,16 ^d	6,55 ^a
8	MAS-200	3,07 ^c	2,08 ^a	8,82 ^b	1,55 ^b	8,96 ^b
7	MAS-400	2,88 ^b	2,09 ^a	10,91 ^b	0,73 ^a	10,90 ^c
	ES	0,18	0,02	2,03	1,51	1,92
Factor: Concentración (temperatura 20°C, tiempo 60 min, masa 400g, pH 6.7)						
1	Nativa	2,63 ^a	2,13 ^b	6,32 ^a	3,70 ^c	6,56 ^a
3	Control-CON-10	2,82 ^{ab}	2,09 ^a	6,28 ^a	4,16 ^c	6,55 ^a
9	CON-5	3,07 ^c	2,14 ^b	8,65 ^b	1,54 ^b	8,78 ^b
7	CON-10	2,88 ^{bc}	2,09 ^a	10,91 ^c	0,73 ^a	10,90 ^c
	ES	0,19	0,03	2,01	1,51	1,90
Factor: Temperatura (tiempo 60 min, masa 400g, concentración 10%, pH 6.7)						
1	Nativa	2,63 ^a	2,13 ^a	6,32 ^a	3,70 ^e	6,56 ^a
3	Control-TEM-20	2,82 ^b	2,09 ^a	6,28 ^a	4,16 ^e	6,55 ^a
7	TEM-20	2,88 ^{bc}	2,09 ^a	10,91 ^d	0,73 ^a	10,90 ^e
10	Control-TEM-40	2,95 ^c	2,20 ^{bc}	7,5 ^b	3,14 ^d	7,74 ^c
11	TEM-40	3,09 ^d	2,12 ^a	8,25 ^c	1,61 ^b	8,39 ^d
12	Control-TEM-50	3,11 ^d	2,23 ^{cd}	7,50 ^b	3,17 ^d	7,23 ^b
13	TEM-50	3,16 ^{de}	2,18 ^b	10,69 ^d	0,57 ^a	10,75 ^e
14	Control-TEM-60	3,24 ^e	2,45 ^e	8,41 ^c	2,28 ^c	8,61 ^d
15	TEM-60	3,93 ^f	2,25 ^d	10,43 ^d	1,05 ^a	10,54 ^e
	ES	0,36	0,11	1,79	1,31	1,71
Factor: Acidez (tiempo 60min, masa 400g, concentración 10%, temperatura 20°C)						
1	Nativa	2,63 ^a	2,13 ^d	6,32 ^b	3,70 ^c	6,56 ^b
16	Control-PHM-4.5	2,66 ^a	2,06 ^b	5,57 ^a	5,35 ^d	5,88 ^a
17	PHM-4.5	2,60 ^a	2,01 ^a	9,35 ^c	2,31 ^b	9,57 ^c
3	Control-PHM-6.7	2,82 ^b	2,09 ^c	6,28 ^b	4,16 ^c	6,55 ^b
7	PHM-6.7	2,88 ^b	2,09 ^c	10,91 ^d	0,73 ^a	10,90 ^d
	ES	0,12	0,04	2,16	1,66	2,06

Los valores con letra diferentes en el mismo parámetros son significativamente diferentes ($p < 0,05$). Los datos mostrados son las medias obtenidas a partir de tres repeticiones de cada tipo de muestra. TIM (min): Tiempo; MAS (g): Masa; CON (%): Concentración; TEM (°C): Temperatura; PHM: pH Medio del solvente; WHC (g agua/g muestra): capacidad de retención del agua; WAC (g/g): capacidad de absorción del agua; WAI (g/g): índice de absorción de agua; WSI (g/100g): índice de solubilidad de agua; SP (g/g): poder de hinchamiento; ES: Error estándar.

Índice de absorción de agua (WAI)

El índice de absorción de agua es un parámetro que proporciona una idea de la absorción de agua de una harina durante su cocinado. Este índice mide el volumen ocupado por el almidón gelatinizado y las proteínas desnaturalizadas y otros componentes después de su hinchamiento en exceso de agua, manteniendo la integridad del almidón en una dispersión acuosa (Abebe, Collar, & Ronda, 2015). Como se muestra en la Tabla 3 el tratamiento por ultrasonidos favoreció el aumento del WAI que se incrementó hasta un 73% respecto al de la harina nativa. Se han visto diferencias significativas en las muestras tratadas respecto a la muestra nativa y las muestras control para todos los factores estudiados, destacando el incremento de los valores de las muestras obtenidas con tiempos cortos (muestra 4) y a temperaturas de 20, 50 y 60°C (muestras 7, 13 y 15). La facilidad para la entrada de agua en el gránulo se debe a la ruptura y daño del mismo generado por el tratamiento con ultrasonidos, que lleva a una mayor captación y retención del agua (Jambrak et al., 2010). Esto se relaciona con el menor tamaño de partícula determinado en las harinas tratadas, que al tener un menor tamaño cuentan con una mayor área superficial expuesta que entra en contacto con el agua fácilmente (Abebe et al., 2015).

Índice de solubilidad del agua (WSI)

El índice de solubilidad de agua de las harinas está relacionado con la cantidad de sólidos disueltos. En este estudio todas las muestras tratadas presentaron diferencias significativas respecto a las muestras no tratadas, observándose una disminución de este parámetro de hasta un 92% como resultado del tratamiento. La energía de ultrasonidos parece tener capacidad para romper cadenas laterales de amilopectina, e incrementar el contenido en cadenas lineales asimilables a amilosa (Zheng et al., 2013). El aumento en la proporción amilosa/amilopectina podría justificar este descenso en la solubilidad de la harina. Se ha demostrado que la solubilidad se correlaciona de forma inversa con el contenido de amilosa y la proporción de ramificaciones externas de amilopectina (Seguchi, Hayashi, Suzuki, Sano, & Hirano, 2003). Por esta razón, la cantidad de compuestos solubles retenidos en el gel es mayor, dando valores de solubilidad más bajos (Yu, Ma, Menager, & Sun, 2012). Autores afirman que los cambios en las propiedades de solubilización parecen no sólo dependientes de los parámetros de tratamiento, sino también del tipo y la naturaleza del almidón (Zhu, 2015).

Poder de hinchamiento (SP)

El poder de hinchamiento representa el grado de interacción entre las cadenas de almidón, dentro de los dominios amorfo y cristalino del gránulo de almidón (Amini et al., 2015). Este parámetro se asocia con la capacidad de absorción del agua y la solubilidad de los gránulos de almidón (Jambrak et al., 2010). En este caso, el SP experimentó un aumento significativo de hasta el 66% en las muestras tratadas respecto a las harinas sin tratar, en todos los factores analizados. Cabe destacar el incremento de los valores como consecuencia del aumento de la temperatura durante el tratamiento US (muestras 7 (20°C), 13 (50°C) y 15 (60°C)) que reflejan el mismo comportamiento que en la capacidad de absorción de agua y la solubilidad de los gránulos de almidón, relacionándose así estas propiedades funcionales. Se ha visto que el almidón desde tiempos cortos de tratamiento presenta un aumento en el poder de hinchamiento, lo que puede indicar una mayor desorganización de los componentes del almidón. Esto podría deberse a los daños en la estructura molecular cristalina del almidón por el tratamiento y la unión de las moléculas de agua a los grupos hidroxilo libres por enlaces de hidrógeno (Carmona-García et al., 2016; Wani et al., 2012). Este aumento también se observó en harina de quinoa (Zhu & Li, 2019). Varias investigaciones confirman tendencias similares del poder de hinchamiento en almidones de diversas fuentes como patata, trigo, arroz y maíz, dependiente de los parámetros de tratamiento, tipo y composición del almidón (Zhu, 2015).

De esta forma puede afirmarse que el tratamiento por ultrasonidos mejora propiedades físicas como la capacidad de unión al agua (Soria & Villamiel, 2010).

4.3. Propiedades de empastado

Las características de empastado son indicadores importantes del comportamiento del almidón durante el procesamiento (Wani et al., 2012). Lo que ocurre durante este ensayo es que los gránulos de almidón absorben agua al comienzo del ciclo de calentamiento para comenzar la gelatinización, a una determinada temperatura con el incremento de la viscosidad de la pasta. Al mantenerse la temperatura, comienza la fractura de los gránulos, y el pico de máxima viscosidad tiende a disminuir. Cuando la pasta se enfría de nuevo, el almidón se reorganiza y como consecuencia del fenómeno llamado retrogradación, la viscosidad vuelve a incrementarse (Zuo et al., 2009).

Los valores obtenidos de las propiedades de empastado estudiadas en harina de arroz tratado y sin tratar por ondas de ultrasonidos se muestran en la Tabla 4. Las curvas de *pasting* obtenidas (Figura 3) mostraron la evolución típica de la viscosidad durante un

ciclo de calentamiento programado por el equipo RVA para harinas de arroz, pero con diferencias que se comentan a continuación.

De forma general, los cambios en el perfil de empastado se pueden atribuir a las modificaciones en la estructura de almidón por el tratamiento mediante ondas de ultrasonidos (Carmona-García et al., 2016; Luo et al., 2008; Yu et al., 2013).

Como puede observarse en la Tabla 4 el tratamiento mediante ondas de ultrasonidos tiende a disminuir la viscosidad de la harina durante el empastado. Se observó que las muestras tratadas en todas las condiciones experimentales presentaron una disminución significativa de la viscosidad de pico (PV), viscosidad final (FV), caída de viscosidad (BV) y retrogradación (SV) en comparación con las muestras no tratadas. Además, se comprobó un aumento de la viscosidad de valle (TV), excepto en los tratamientos a temperaturas elevadas, y de la temperatura de empastado (PT).

Cabe destacar que el efecto sobre el perfil de viscosidad de las muestras resultó independiente del tiempo de tratamiento. Si bien es cierto que con tiempos más prolongados de tratamiento, muestras 6 (40 min) y 7 (60 min), las diferencias de viscosidad respecto a las harinas nativas y control fueron más significativas, los resultados obtenidos para PV, FV y SV al tiempo máximo de tratamiento (60 minutos) no fueron diferentes de los obtenidos para los tiempos cortos (10 y 20 minutos). Esto puede deberse a que, dado que los tratamientos con US causan un daño severo a los gránulos de almidón, las moléculas de amilosa son forzadas a estar más desorganizadas, lo que permite un mayor contacto con el agua, y conlleva a una reducción de la fuerza de corte entre las capas del fluido, resultando una disminución de la viscosidad (Carmona-García et al., 2016; H.-T. Chan, Bhat, & Karim, 2010; Kang, Zuo, Hilliou, Ashokkumar, & Hemar, 2016). Czechowska-Bishop et al. (2015) indican que la ruptura de moléculas causada por US no sucede de forma aleatoria, sino que hay enlaces en las cadenas que son favorecidos en el proceso de despolimerización, y una vez alcanzado el límite de rupturas posibles no sucede una mayor degradación.

En la Tabla 4 se puede comprobar el mayor efecto en las propiedades de empastado del tratamiento US a temperaturas de 60°C (muestra 15). A esa temperatura, los cambios de viscosidad fueron más destacables. Un incremento en la temperatura de tratamiento da como resultado una destrucción de interacciones inter-helicoidales de las moléculas de amilopectina, ya que estas moléculas absorben energía de traslación, lo que lleva a una mayor ruptura de almidón y produce una disminución de la viscosidad (Herceg et al., 2010).

MODIFICACIÓN FÍSICA DE LA HARINA DE ARROZ MEDIANTE ONDAS DE ULTRASONIDO

Tabla 4. Valores medios obtenidos para las propiedades de empastado estudiadas en las harinas de arroz tratadas en comparación con la harina nativa

Ensayo	Nombre	PV (Pa s)	FV (Pa s)	TV (Pa s)	PT (°C)	BV (Pa s)	SV (Pa s)
Factor: Tiempo (concentración 10%, temperatura 20°C, masa 400g, pH 6.7)							
1	Nativa	4,03 ^e	4,1 ^c	1,69 ^{bc}	82,11 ^a	2,34 ^f	2,41 ^d
2	Control-TIM-10	3,82 ^d	4,01 ^c	1,63 ^{bc}	82,11 ^a	2,20 ^e	2,38 ^{cd}
3	Control-TIM-60	3,75 ^{cd}	3,86 ^{bc}	1,76 ^{cd}	83,04 ^{ab}	2,00 ^{cd}	2,11 ^b
4	TIM-10	3,61 ^{bc}	3,81 ^{ab}	1,58 ^a	83,13 ^{ab}	2,03 ^d	2,22 ^{bc}
5	TIM-20	3,64 ^{bc}	3,87 ^b	1,75 ^{cd}	83,95 ^{bc}	1,89 ^{bc}	2,12 ^b
6	TIM-40	3,43 ^a	3,71 ^a	1,64 ^{ab}	84,37 ^c	1,80 ^{ab}	1,92 ^a
7	TIM-60	3,54 ^{ab}	3,84 ^b	1,82 ^d	84,65 ^c	1,72 ^a	2,08 ^b
	ES	0,19	0,13	0,08	1,04	0,21	0,18
Factor: Masa (concentración 10%, temperatura 20°C, tiempo 60 min, pH 6.7)							
1	Nativa	4,03 ^c	4,10 ^b	1,69 ^a	82,11 ^a	2,34 ^d	2,41 ^c
3	Control-MAS-400	3,75 ^b	3,86 ^a	1,76 ^{ab}	83,04 ^a	2,00 ^b	2,11 ^b
8	MAS-200	3,48 ^a	3,79 ^a	1,93 ^c	84,50 ^b	1,55 ^a	1,86 ^a
7	MAS-400	3,54 ^a	3,84 ^a	1,82 ^b	84,65 ^b	1,72 ^b	2,08 ^b
	ES	0,23	0,13	0,1	1,16	0,32	0,21
Factor: Concentración (temperatura 20°C, tiempo 60 min, masa 400g, pH 6.7)							
1	Nativa	4,03 ^c	4,10 ^c	1,69 ^a	82,11 ^a	2,34 ^c	2,41 ^c
3	Control-CON-10	3,75 ^c	3,86 ^b	1,76 ^{ab}	83,04 ^a	2,00 ^b	2,11 ^b
9	CON-5	3,56 ^a	3,65 ^a	1,73 ^a	84,44 ^b	1,83 ^a	1,92 ^a
7	CON-10	3,54 ^a	3,84 ^b	1,82 ^b	84,65 ^b	1,72 ^a	2,08 ^b
	ES	0,21	0,17	0,05	1,14	0,25	0,19
Factor: Temperatura (tiempo 60 min, masa 400g, concentración 10%, pH 6.7)							
1	Nativa	4,03 ^g	4,10 ^f	1,69 ^{cd}	82,11 ^b	2,34 ^e	2,41 ^e
3	Control-TEM-20	3,75 ^f	3,86 ^e	1,76 ^{de}	83,04 ^c	2,00 ^d	2,11 ^d
7	TEM-20	3,54 ^{cd}	3,84 ^e	1,82 ^e	84,65 ^d	1,72 ^c	2,08 ^d
10	Control-TEM-40	3,61 ^{de}	3,65 ^d	1,53 ^a	81,45 ^a	2,08 ^d	2,13 ^d
11	TEM-40	3,53 ^c	3,67 ^d	1,86 ^{ef}	84,59 ^d	1,67 ^c	1,80 ^c
12	Control-TEM-50	3,35 ^b	3,61 ^{cd}	1,96 ^f	85,72 ^e	1,39 ^b	1,65 ^b
13	TEM-50	3,57 ^{cd}	3,38 ^b	1,54 ^{ab}	82,79 ^c	2,03 ^d	1,83 ^c
14	Control-TEM-60	3,67 ^e	3,54 ^c	1,65 ^{bc}	82,54 ^{bc}	2,02 ^d	1,89 ^c
15	TEM-60	2,45 ^a	2,79 ^a	1,46 ^a	85,76 ^e	0,99 ^a	1,34 ^a
	ES	0,42	0,36	0,17	1,55	0,40	0,30
Factor: Acidez (tiempo 60 min, masa 400g, concentración 10%, temperatura 20°C)							
1	Nativa	4,03 ^e	4,10 ^c	1,69 ^a	82,11 ^a	2,34 ^e	2,41 ^d
16	Control 9-PHM-4.5	3,13 ^b	3,29 ^a	1,64 ^a	83,76 ^{bc}	1,49 ^b	1,65 ^b
17	PHM-4.5	2,96 ^a	3,19 ^a	1,92 ^c	88,77 ^d	1,04 ^a	1,28 ^a
3	Control 10-PHM-6.7	3,75 ^d	3,86 ^b	1,76 ^b	83,04 ^b	2,00 ^d	2,11 ^c
7	PHM-6.7	3,54 ^c	3,84 ^b	1,82 ^b	84,65 ^c	1,72 ^c	2,08 ^c
	ES	0,42	0,37	0,1	2,45	0,47	0,42

Los valores con letra diferentes en el mismo parámetros son significativamente diferentes ($p < 0,05$). Los datos mostrados son las medias obtenidas a partir de dos repeticiones de cada tipo de muestra. TIM (min): Tiempo; MAS (g): Masa; CON (%): Concentración; TEM (°C): Temperatura; PHM: pH Medio del solvente; PV: Peak Viscosity; FV: Final Viscosity; TV: Through Viscosity; PT: Pasting Temperature; BV: Breakdown Viscosity; SV: Setback Viscosity; ES: Error estándar.

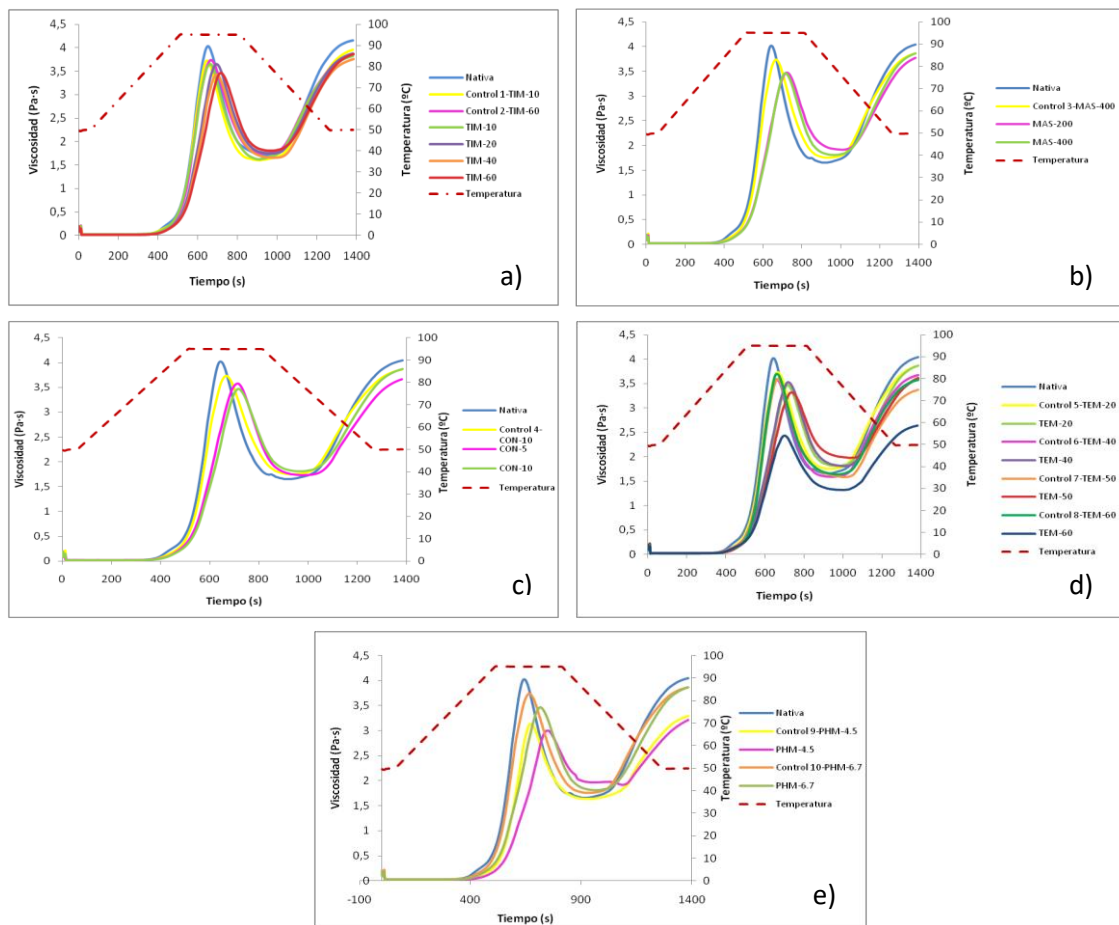


Figura 3. Efecto del tiempo de tratamiento (a), de la masa (b) y de la concentración (c) de la dispersión de harina tratada, de la temperatura de tratamiento (d) y del pH del solvente de la harina tratada (e), sobre los perfiles de viscosidad de la harina de arroz (ver nomenclatura en Tabla 1)

Todos estos cambios observados sugieren que el tratamiento por ultrasonidos causa un daño en los gránulos, en especial en los enlaces α (1-6) de las ramificaciones de las moléculas de amilopectina, que contribuyen a un incremento en el porcentaje de amilosa, y es esta ruptura la que lleva a una mayor desorganización de las moléculas de amilosa, permitiendo un mayor contacto con el agua y con ello, una disminución de la viscosidad (Carmona-García et al., 2016; Herceg et al., 2010). Este mismo comportamiento ha sido observado por otros autores en el almidón de arroz (Yu et al., 2013; Zhu, 2015). Por último, algunas investigaciones también hablan de esta disminución en almidones de diferentes orígenes botánicos como maíz (Luo et al., 2008), quinoa (Zhu & Li, 2019), patata, frijol (Chung, Moon, Kim, & Chun, 2002) y taro (Carmona-García et al., 2016).

4.4. Propiedades térmicas

Con la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se ve la energía necesaria para gelatinizar, es decir, destruir el orden molecular dentro de los gránulos de almidón durante el calentamiento en exceso de agua (Zhou, Robards, Helliwell, & Blanchard, 2002). La Figura 4 muestra los termogramas obtenidos con muestras de harina tratadas mediante US a 20°C durante 10 y 60 min y se comparan con los correspondientes de las harinas nativa y control-TIM-60.

Los valores de onset y endset indican, respectivamente, la temperatura a la que inicia y finaliza la gelatinización del almidón en la harina analizada, mientras que la entalpía de gelatinización indica la energía necesaria para formar un gel con dicha harina en exceso de agua. Los resultados obtenidos (ver Tabla 5) muestran valores similares para todos los parámetros, por lo que se llegó a la conclusión de que los aumentos de temperatura resultantes del tratamiento con US no conducen a una pregelatinización, incluso en el mayor tiempo de tratamiento estudiado. Además, se comprobó que la gelatinización del almidón de la harina de arroz utilizada en el estudio comenzaba alrededor de los 70°C, por lo que se podría esperar que realizando los tratamientos a temperaturas $\leq 60^\circ\text{C}$ no se generará esta alteración en el gránulo. Sin embargo, la última confirmación requeriría de una medida de las muestras efectivamente tratadas en esas condiciones y su comparación con la harina nativa. Las harinas tratadas a elevadas temperaturas no pudieron ser medidas mediante calorimetría diferencial de barrido, por lo que no se puede descartar si hubo una gelatinización parcial del almidón tras el tratamiento. Su comprobación queda pendiente para trabajos posteriores.

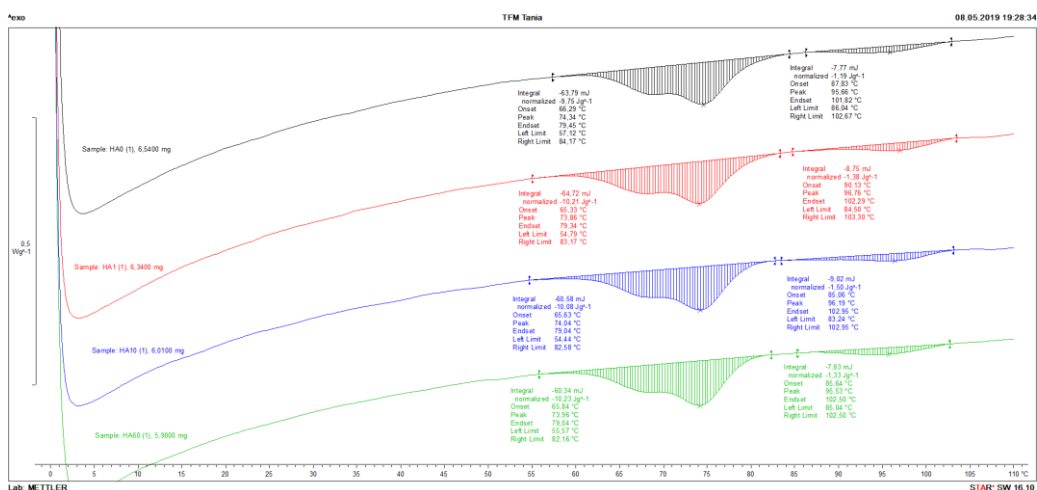


Figura 4. DSC realizado en la harinas nativa, control, tratada 10 min y tratada 60min (de arriba abajo)

Tabla 5. Valores obtenidos en las experiencias de calorimetría diferencial de barrido.

	Gelatinización del almidón				Complejo amilosa-lípido			
	Onset (°C)	Endset (°C)	Pico (°C)	Entalpía (J/g)	Onset (°C)	Endset (°C)	Pico (°C)	Entalpía (J/g)
Nativa	66.29	79.45	74.34	11.25	87.83	101.82	95.66	1.37
Control-TIM-60	65.33	79.34	73.86	10.83	90.13	102.29	96.76	1.46
TIM-10	65.63	79.04	74.04	11.07	85.06	102.95	96.19	1.65
TIM-60	65.84	79.04	73.96	10.95	85.64	102.50	95.53	1.42

4.5. Reología de gel

Con el objeto de estudiar el efecto de las ondas de ultrasonidos sobre las características de los geles obtenidos de las harinas de arroz, se realizaron ensayos reológicos fundamentales. Los resultados obtenidos tras el barrido de esfuerzos y el barrido de frecuencias, pueden observarse en la Tabla 6.

Barrido de esfuerzos

Este ensayo permite establecer la región viscoelástica lineal (LVR), mediante la localización de los valores de esfuerzo máximos, τ_{max} , que se recogen en la Tabla 6. En esta zona se produce el descenso del módulo elástico, G'_1 , y del módulo viscoso, G''_1 , mientras que la tangente de pérdida, $\tan(\delta)_1$, aumenta hasta el punto de entrecruzamiento de las curvas G'_1 y G''_1 ($G'_1 = G''_1$) o *crosslink*. A valores de esfuerzos inferiores al punto de entrecruzamiento, el módulo elástico, G'_1 , estuvo siempre por encima del módulo viscoso, G''_1 , denotando un comportamiento elástico predominante en todas las muestras analizadas. A partir de este punto, los valores del módulo viscoso, G''_1 , fueron superiores a los del módulo elástico G'_1 .

Los valores de esfuerzos máximos, τ_{max} , obtenidos en las muestras tratadas fueron significativamente mayores que en las muestras no tratadas, a excepción de los ensayos realizados a temperaturas elevadas y a un pH de 4,5. Este incremento confirma el aumento de fuerza del gel como consecuencia del tratamiento por ultrasonidos mencionado anteriormente (Amini et al., 2015).

De acuerdo con los resultados de los parámetros reológicos, la influencia de la sonicación puede explicarse por el efecto combinado de la ruptura de los gránulos de almidón y su posterior desglose en moléculas de amilosa lineales (Amini et al., 2015).

Barrido de frecuencias

Los coeficientes G'_1 , G''_1 y $\tan(\delta)_1$ (módulo elástico, módulo viscoso y tangente de pérdida a una frecuencia de 1 Hz, respectivamente), y los exponentes a, b y c (que cuantifican la variación de estos módulos dinámicos con la frecuencia) presentaron

diferencias significativas en las muestras tratadas en comparación con las muestras no tratadas (ver Tabla 6).

El módulo elástico, G'_1 , presentó un aumento significativo independiente del tiempo de tratamiento, ya que no se determinaron diferencias significativas entre los tiempos estudiados. Czechowska-Biskup et al. (2005) han postulado en su estudio sobre quitosano, que la degradación de los polímeros en suspensión sonicados no sucede de forma aleatoria, sino que los ultrasonidos rompen preferiblemente enlaces cercanos a la zona media de las cadenas y que existe una longitud de cadena mínima que limita el proceso de degradación. Una vez alcanzado este límite no se observa una mayor ruptura, lo que podría explicar que no haya diferencias significativas entre las harinas tratadas a diferentes tiempos. Sin embargo, cabe destacar que, para las muestras tratadas a diferentes temperaturas, se observa que este módulo alcanza un máximo en 50 °C y disminuye al aumentar la temperatura de tratamiento a 60°C. Este aumento inicial podría atribuirse a la inflamación de los gránulos para adaptarse al volumen disponible en el sistema, y sería el contacto intergranular el que daría lugar a la formación de una red de gel tridimensional (Singh, Kaur, Singh, Kaur, & Nishinari, 2006). La desintegración de las moléculas en las partículas hinchadas llevaría a la descomposición de este gel y por tanto, la posterior disminución del módulo elástico (Wani et al., 2012).

El módulo viscoso, G''_1 , disminuyó significativamente en las muestras tratadas, respecto a la harina nativa, en todas las condiciones estudiadas. Sin embargo, no se determinaron diferencias significativas entre las muestras tratadas y sus respectivos controles. Este descenso respecto al módulo determinado para la harina nativa parece alcanzar un límite a los 20 minutos de tratamiento, sin obtenerse diferencias significativas con tiempos mayores. En el caso de los tratamientos a diferentes temperaturas, los resultados demuestran una relación inversamente proporcional a la temperatura de la solución durante el tratamiento. Esta disminución podría sugerir que las cadenas de amilopectina ramificadas se vieran afectadas en gran medida por la energía sónica, generándose una mayor proporción de cadenas lineales a partir de las ramificaciones de la amilopectina. Como consecuencia, estas cadenas liberadas durante el proceso de gelatinización interaccionan entre ellas produciéndose una red compacta (Carmona-García et al., 2016).

En el caso de los tratamientos realizados a diferentes concentraciones y masas de suspensión, no se determinaron diferencias significativas respecto a la harina nativa y la harina control. Esto demuestra que la energía de sonicación transmitida al medio era suficiente para impactar de igual forma sobre la cantidad de harina tratada, por lo

que sería interesante para futuras investigaciones realizar tratamientos a concentraciones mayores, aumentando así la capacidad de tratamiento.

Tabla 6. Valores medios obtenidos para las propiedades de reología de gel estudiadas en las harinas de arroz tratadas en comparación con la harina nativa

Ensayo	Nombre	G' ₁ (Pa)	a	G'' ₁ (Pa)	b	tan (δ) ₁	c	τmax (Pa)	G' ₁ =G'' ₁ (Pa)
Factor: Tiempo (concentración 10%, temperatura 20°C, masa 400g, pH 6.7)									
1	Nativa	163 ^b	0,11 ^{cd}	28 ^c	0,34 ^a	0,18 ^c _d	0,23 ^a	72,50 ^a	142 ^b
2	Control-TIM-10	156 ^b	0,11 ^{cd}	27 ^{bc}	0,34 ^{ab}	0,17 ^c	0,23 ^a	72,52 ^a	136 ^{ab}
3	Control-TIM-60	123 ^a	0,12 ^d	23 ^{ab}	0,35 ^{ab}	0,19 ^d	0,23 ^a	72,42 ^a	123 ^a
4	TIM-10	151 ^{ab}	0,11 ^c	25 ^{bc}	0,35 ^b	0,17 ^c	0,24 ^a	100,88 ^b	180 ^{cd}
5	TIM-20	152 ^{ab}	0,08 ^b	19 ^a	0,37 ^c	0,13 ^b	0,28 ^{bc}	100,95 ^b	166 ^c
6	TIM-40	175 ^b	0,07 ^a	20 ^a	0,37 ^c	0,11 ^a	0,30 ^c	100,93 ^b	186 ^d
7	TIM-60	175 ^b	0,08 ^b	23 ^{ab}	0,36 ^c	0,13 ^b	0,28 ^b	100,99 ^b	176 ^{cd}
	ES	19,62	0,02	3,67	0,01	0,03	0,03	14,62	24,18
Factor: Masa (concentración 10%, temperatura 20°C, tiempo 60 min, pH 6.7)									
1	Nativa	163 ^{ab}	0,11 ^b	28 ^a	0,34 ^a	0,18 ^b	0,23 ^a	72,50 ^a	142 ^a
3	Control-MAS-400	123 ^a	0,12 ^b	23 ^a	0,35 ^a	0,19 ^b	0,23 ^a	72,42 ^a	123 ^a
8	MAS-200	204 ^b	0,09 ^a	26 ^a	0,35 ^a	0,13 ^a	0,26 ^b	101,08 ^b	174 ^b
7	MAS-400	175 ^b	0,08 ^a	23 ^a	0,36 ^b	0,13 ^a	0,28 ^b	100,99 ^b	176 ^b
	ES	33,45	0,02	3,17	0,01	0,03	0,02	15,27	24,77
Factor: Concentración (temperatura 20°C, tiempo 60 min, masa 400g, pH 6.7)									
1	Nativa	163 ^b	0,11 ^c	28 ^a	0,34 ^a	0,18 ^b	0,23 ^a	72,50 ^a	142 ^a
3	Control-CON-10	123 ^a	0,12 ^c	23 ^a	0,35 ^a	0,19 ^b	0,23 ^a	72,42 ^a	123 ^a
9	CON-5	189 ^b	0,10 ^b	27 ^a	0,35 ^a	0,14 ^a	0,25 ^b	101,09 ^b	168 ^b
7	CON-10	175 ^b	0,08 ^b	23 ^a	0,36 ^b	0,13 ^a	0,28 ^c	100,99 ^b	176 ^b
	ES	28,35	0,02	3,18	0,01	0,02	0,02	15,28	23,38
Factor: Temperatura (tiempo 60 min, masa 400g, concentración 10%, pH 6.7)									
1	Nativa	163 ^{ce}	0,11 ^{de}	28 ^d	0,34 ^a	0,18 ^{bc}	0,23 ^a	72,50 ^b	142 ^{cd}
3	Control-TEM-20	123 ^a	0,12 ^{de}	23 ^{bc}	0,35 ^{bc}	0,19 ^c	0,23 ^a	72,42 ^{ab}	123 ^{ab}
7	TEM-20	175 ^e	0,08 ^a	23 ^{bc}	0,36 ^d	0,13 ^a	0,28 ^c	100,99 ^c	176 ^e
10	Control-TEM-40	151 ^{cde}	0,10 ^{cd}	26 ^{cd}	0,34 ^a	0,18 ^{bc}	0,23 ^a	72,43 ^{ab}	146 ^{cd}
11	TEM-40	163 ^{cde}	0,10 ^{bc}	23 ^{bc}	0,35 ^{cd}	0,14 ^a	0,26 ^b	100,96 ^c	157 ^d
12	Control-TEM-50	118 ^a	0,12 ^e	22 ^{bc}	0,34 ^{ab}	0,19 ^c	0,23 ^a	72,38 ^{ab}	125 ^{ab}
13	TEM-50	168 ^{de}	0,09 ^{ab}	21 ^{ab}	0,36 ^d	0,13 ^a	0,27 ^{bc}	72,40 ^{ab}	145 ^{cd}
14	Control-TEM-60	140 ^{abc}	0,11 ^{cd} _e	23 ^{bc}	0,34 ^{ab}	0,17 ^b	0,24 ^a	72,44 ^{ab}	138 ^{bc}
15	TEM-60	131 ^{ab}	0,09 ^{ab}	18 ^a	0,36 ^d	0,14 ^a	0,27 ^{bc}	72,36 ^a	117 ^a
	ES	21,67	0,01	3,29	0,01	0,02	0,02	12,22	18,52

Ensayo	Nombre	G'_1 (Pa)	A	G''_1 (Pa)	b	$\tan(\delta)_1$	c	τ_{max} (Pa)	$G'_1=G''_1$ (Pa)
Factor: Acidez (tiempo 60 min, masa 400g, concentración 10%, temperatura 20°C)									
1	Nativa	163 ^b	0,11 ^b	28 ^b	0,34 ^b	0,18 ^b	0,23 ^b	72,50 ^b	142 ^b
16	Control- PHM-4.5	145 ^{ab}	0,12 ^b	27 ^{ab}	0,32 ^a	0,19 ^b	0,20 ^a	52,03 ^a	122 ^a
17	PHM-4.5	177 ^b	0,08 ^a	22 ^a	0,35 ^c	0,13 ^a	0,27 ^c	72,54 ^b	120 ^a
3	Control- PHM-6.7	123 ^a	0,12 ^b	23 ^a	0,35 ^{bc}	0,19 ^{bc}	0,23 ^b	72,42 ^b	123 ^a
7	PHM-6.7	175 ^b	0,08 ^a	23 ^{ab}	0,36 ^d	0,13 ^a	0,28 ^c	100,99 ^c	176 ^c
	ES	23,51	0,02	3,24	0,01	0,03	0,03	16,45	23,02

Los valores con letra diferentes en el mismo parámetro son significativamente diferentes ($p < 0,05$). Los datos mostrados son las medias obtenidas a partir de dos repeticiones de cada tipo de muestra. TIM (min): Tiempo; MAS (g): Masa; CON (%): Concentración; TEM (°C): Temperatura; PHM: pH Medio del solvente; G'_1 (Pa): Módulo elástico; G''_1 (Pa): Módulo viscoso; $(\tan \delta)_1$: tangente de pérdida; a, b, c: parámetros experimentales; τ_{max} (Pa): esfuerzo máximo; $G'_1 = G''_1$ (Pa): Punto de corte; ES: Error estándar

Los barridos de frecuencia mostraron que todos los valores determinados para el módulo elástico, G'_1 , fueron mayores que los determinados para el módulo viscoso, G''_1 , en todo el rango de frecuencias. Esto sugiere un comportamiento donde predomina la componente elástica, característico de las harinas sin gluten (Ronda, Pérez-Quirce, Angioloni, & Collar, 2013; Sivaramakrishnan et al., 2004).

Respecto a la tangente de pérdida, $\tan(\delta)_1$, se ha visto una disminución significativa en las muestras tratadas en comparación con la muestra nativa sin tratar. Los resultados indican que los tratamientos con US afectaron en mayor medida a la componente elástica (que aumentó) que a la viscosa (que disminuyó). Esto indica un refuerzo del carácter elástico en los geles obtenidos con las harinas modificadas. Cabe hacer referencia a que todos los valores de la tangente de pérdida fueron menores de 1, como consecuencia de que el módulo elástico es mayor que el módulo viscoso, lo que indica la formación de geles fuertes. Se ha demostrado que los geles que presentan un valor de tangente de pérdida más bajo, manifiestan un comportamiento más rígido y espeso (Weipert, 1990). Otros autores han visto resultados similares en fuentes como el arroz (Sivaramakrishnan et al., 2004) y el maíz (Amini et al., 2015).

5. CONCLUSIONES

Se ha demostrado que el tratamiento mediante ondas de ultrasonidos ejerce un efecto sobre las harinas de arroz, provocando modificaciones significativas sobre sus propiedades funcionales, de empastado y de reología de gel. En este estudio se ha observado como los ultrasonidos disminuyen el tamaño de partícula de las harinas aumentando su capacidad de unión al agua. De esta forma se ha visto que los

ultrasonidos pueden aumentar propiedades funcionales como la capacidad de retención de agua (WHC), capacidad de absorción de agua (WAC), el índice de absorción de agua (WAI) y el poder de hinchamiento (SP). Los resultados obtenidos para el índice de absorción de agua destacan debido a que se determinaron incrementos de hasta el 73% con respecto a la harina nativa. Estos aumentos son especialmente importantes a tiempos cortos de tratamiento y bajo temperaturas de tratamiento más elevadas. También puede afirmarse que el tratamiento con ultrasonidos tiende a disminuir las curvas de empastado de las harinas, en especial, cuando se combina con el tratamiento la aplicación de mayores temperaturas. El tratamiento provoca un aumento del módulo elástico, G'_1 , y un descenso del módulo viscoso, G''_1 , que conlleva un descenso en la tangente de pérdida. Se confirma que los geles de harina de arroz obtenidos son fuertes.

Además de todas estas ventajas, el tratamiento por ultrasonidos no requiere el uso de productos químicos ni aditivos, lo que hace que estas modificaciones estén exentas de aparecer en el etiquetado, dando lugar a etiquetas limpias o “clean labels”, tendencia muy promovida en la actualidad en la producción de alimentos, y en especial en productos sin gluten.

Como conclusión final, el tratamiento mediante ondas de ultrasonidos permite modificar harina de arroz, obteniendo resultados significativamente diferentes con tiempos desde 10 minutos, cambiando de este modo sus propiedades y presentándose como una alternativa en la fabricación de productos sin gluten.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado en el marco del proyecto AGL2015-63849-C2-2-R financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad y los Fondos Europeos para el Desarrollo Regional (MINECO /FEDER) y de los proyectos de la Junta de Castilla y León/FEDER (Ref: VA072P17 y VA165G18).

6. BIBLIOGRAFÍA

- Abebe, W., Collar, C., & Ronda, F. (2015). Impact of variety type and particle size distribution on starch enzymatic hydrolysis and functional properties of tef flours. *Carbohydrate Polymers*, *115*, 260–268.
- Amini, A. M., Razavi, S. M. A., & Mortazavi, S. A. (2015). Morphological, physicochemical, and viscoelastic properties of sonicated corn starch. *Carbohydrate Polymers*, *122*, 282–292.
- Arendt, E. (2009). Development of gluten-free cereal products. *Baking+Biscuit*, (01), 38–41.
- Ashokkumar, M. (2015). Applications of ultrasound in food and bioprocessing. *Ultrasonics Sonochemistry*, *25*, 17–23.
- BeMiller, J. N., & Lafayette, W. (1997). Starch Modification: Challenges and Prospects. *Starch/Stärke*, *49*(4), 127–131.
- Bryant, R. J., Kadan, R. S., Champagne, E. T., Vinyard, B. T., & Boykin, D. (2001). Functional and Digestive Characteristics of Extruded Rice Flour. *Cereal Chemists*, *78*(2), 131–137.
- Carmona-García, R., Bello-Pérez, L. A., Aguirre-Cruz, A., Aparicio-Saguilán, A., Hernández-Torres, J., & Alvarez-Ramírez, J. (2016). Effect of ultrasonic treatment on the morphological, physicochemical, functional, and rheological properties of starches with different granule size. *Starch/Stärke*, *68*, 1–8.
- Chan, H.-T., Bhat, R., & Karim, A. A. (2010). Effects of sodium dodecyl sulphate and sonication treatment on physicochemical properties of starch. *Food Chemistry*, *120*, 703–709.
- Chan, H. T., Bhat, R., & Karim, A. A. (2010). Effects of sodium dodecyl sulphate and sonication treatment on physicochemical properties of starch. *Food Chemistry*, *120*(3), 703–709. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.10.066>
- Chemat, F., Huma, Z., & Khan, M. K. (2011). Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, *18*, 813–835.
- Czechowska-Biskup, R., Rokita, B., Lotfy, S., Ulanski, P., & Rosiak, J. M. (2005). Degradation of chitosan and starch by 360-kHz ultrasound. *Carbohydrate Polymers*, *60*, 175–184.
- Dolatowski, Z. J., Stadnik, J., & Stasiak, D. (2007). Applications of ultrasound in food technology. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, *6*(3), 89–99.
- Estévez, V., & Araya, M. (2016). La dieta sin gluten y los alimentos libres de gluten. *Revista Chilena de Nutrición*, *43*(4), 428–433.
- Gallagher, E. (2008). Formulation and nutritional aspects of gluten-free cereal products and infant foods. In E. K. Arendt & F. Dal Bello (Eds.), *Gluten-Free Cereal Products and Beverages* (pp. 321–346). Ireland: Elsevier.
- Gujral, H. S., & Rosell, C. M. (2004). Improvement of the breadmaking quality of rice flour by glucose oxidase. *Food Research International*, *37*, 75–81.
- Herceg, I. L., Jambrak, A. R., Subaric, D., Brncic, M., Brncic, S. R., Badnjak, M., ... Herceg, Z. (2010). Texture and Pasting Properties of Ultrasonically Treated Corn Starch. *Czech Journal of Food Sciences*, *28*(2), 83–93.
- Jambrak, A. R., Herceg, Z., Subaric, D., Babic, J., Brncic, M., Brncic, S. R., ... Gelo, J. (2010). Ultrasound effect on physical properties of corn starch. *Carbohydrate Polymers*, *79*, 91–100.
- Jobling, S. (2004). Improving starch for food and industrial applications. *Current Opinion in Plant Biology*, *7*, 210–218.
- Kang, N., Zuo, Y. J., Hilliou, L., Ashokkumar, M., & Hemar, Y. (2016). Viscosity and hydrodynamic radius relationship of high-power ultrasound depolymerised starch pastes with different amylose content. *Food Hydrocolloids*, *52*, 183–191.
- Kaur, B., Ariffin, F., Bhat, R., & Karim, A. A. (2012). Progress in starch modification in the last decade. *Food Hydrocolloids*, *26*, 398–404.

- Knorr, D., Zenker, M., Heinz, V., & Lee, D. (2004). Applications and potential of ultrasonics in food processing. *Trends in Food Science & Technology*, 15, 261–266.
- Laparra, M., Olivares, M., & Sanz, Y. (2013). Microbiota intestinal y enfermedad celiaca. In L. Rodrigo & A. S. Peña (Eds.), *Enfermedad celiaca y sensibilidad al gluten no celiaca* (pp. 479–496). Barcelona, España: OmniaScience.
- Luo, Z., Fu, X., He, X., Luo, F., Gao, Q., & Yu, S. (2008). Effect of Ultrasonic Treatment on the Physicochemical Properties of Maize Starches Differing in Amylose Content. *Starch/Stärke*, 60, 646–653.
- Manchun, S., Nunthanid, J., Limmatvapirat, S., & Sriamornsak, P. (2012). Effect of Ultrasonic Treatment on Physical Properties of Tapioca Starch. *Advanced Materials Research*, 506, 294–297.
- Matos, M. E., & Rosell, C. M. (2013). Quality Indicators of Rice-Based Gluten-Free Bread-Like Products: Relationships Between Dough Rheology and Quality Characteristics. *Food Bioprocess Technology*, 6, 2331–2341.
- Mitchell, C. R. (2009). Rice Starches : Production and Properties. In J. BeMiller & R. Whistler (Eds.), *Starch: chemistry and technology* (pp. 569–578). Academic Press.
- Ortiz, C., Valenzuela, R., & A, Y. L. (2017). Enfermedad celiaca, sensibilidad no celiaca al gluten y alergia al trigo: comparación de patologías diferentes gatilladas por un mismo alimento. *Revista Chilena de Pediatría*, 88(3), 417–423.
- Ronda, F., Pérez-Quirce, S., Angioloni, A., & Collar, C. (2013). Impact of viscous dietary fibres on the viscoelastic behaviour of gluten-free formulated rice doughs: A fundamental and empirical rheological approach. *Food Hydrocolloids*, 32, 252–262.
- Rosell, C. M., Brites, C. M., Pérez, E., & Gularte, M. (2007). Arroz. In A. E. León & C. M. Rosell (Eds.), *De tales harinas, tales panes. Granos, harinas y productos de panificación en Iberoamérica*. (pp. 123–159). Córdoba, España: ISEKI-Food.
- Saif, S. M. H., Lan, Y., & Sweat, V. E. (2003). Gelatinization Properties of Rice Flour. *International Journal of Food Properties*, 6(3), 531–542.
- Sciarini, L. S., Ribotta, P. D., León, A. E., & Pérez, G. T. (2010). Influence of Gluten-free Flours and their Mixtures on Batter Properties and Bread Quality. *Food and Bioprocess Technology*, 3, 577–585.
- Seguchi, M., Hayashi, M., Suzuki, Y., Sano, Y., & Hirano, H.-Y. (2003). Role of Amylose in the Maintenance of the Configuration of Rice Starch Granules. *Starch/Stärke*, 55, 524–528.
- Singh, N., Kaur, L., Singh, K., Kaur, J., & Nishinari, K. (2006). Relationships between physicochemical, morphological, thermal, rheological properties of rice starches. *Food Hydrocolloids*, 20, 532–542.
- Sivaramakrishnan, H. P., Senge, B., & Chattopadhyay, P. K. (2004). Rheological properties of rice dough for making rice bread. *Journal of Food Engineering*, 62, 37–45.
- Soria, A. C., & Villamiel, M. (2010). Effect of ultrasound on the technological properties and bioactivity of food: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 21, 323–331.
- Tharanathan, R. N. (2005). Starch — Value Addition by Modification Starch. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45(5), 371–384.
- Torbica, A., Hadnadev, M., & Dapcevic, T. (2010). Rheological , textural and sensory properties of gluten-free bread formulations based on rice and buckwheat flour. *Food Hydrocolloids*, 24, 626–632.
- Wani, A. A., Singh, P., Shah, M. A., Schweiggert-Weisz, U., Gul, K., & Wani, I. A. (2012). Rice Starch Diversity: Effects on Structural , Morphological, Thermal, and Physicochemical Properties - A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 11, 417–436.
- Weipert, D. (1990). The Benefits of Basic Rheometry in Studying Dough Rheology. *Cereal Chemistry*, 67(4), 311–317.

- Witczak, M., Ziobro, R., Juszczak, L., & Korus, J. (2016). Starch and starch derivatives in gluten-free systems – A review. *Journal of Cereal Science*, *67*, 46–57.
- Wu, Y., Chen, Z., Li, X., & Wang, Z. (2010). Retrogradation properties of high amylose rice flour and rice starch by physical modification. *LWT - Food Science and Technology*, *43*, 492–497.
- Yu, S., Ma, Y., Menager, L., & Sun, D. (2012). Physicochemical Properties of Starch and Flour from Different Rice Cultivars. *Food and Bioprocess Technology*, *5*, 626–637.
- Yu, S., Zhang, Y., Ge, Y., Zhang, Y., Sun, T., Jiao, Y., & Zheng, X.-Q. (2013). Effects of ultrasound processing on the thermal and retrogradation properties of nonwaxy rice starch. *Journal of Food Process Engineering*, *36*, 793–802.
- Zheng, J., Li, Q., Hu, A., Yang, L., Lu, J., Zhang, X., & Lin, Q. (2013). Dual-frequency ultrasound effect on structure and properties of sweet potato starch. *Starch/Stärke*, *65*, 621–627.
- Zhou, Z., Robards, K., Helliwell, S., & Blanchard, C. (2002). Composition and functional properties of rice. *International Journal of Food Science and Technology*, *37*, 849–868.
- Zhu, F. (2015). Impact of ultrasound on structure, physicochemical properties, modifications, and applications of starch. *Trends in Food Science & Technology*, *43*, 1–17.
- Zhu, F., & Li, H. (2019). Modification of quinoa flour functionality using ultrasound. *Ultrasonics - Sonochemistry*, *52*, 305–310.
- Zuo, J. Y., Knoerzer, K., Mawson, R., Kentish, S., & Ashokkumar, M. (2009). The pasting properties of sonicated waxy rice starch suspensions. *Ultrasonics Sonochemistry*, *16*, 462–468.