



Universidad
Politécnica
de Cartagena

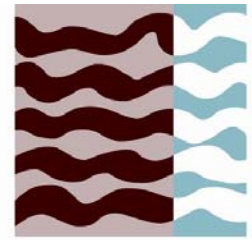
Optimización de la formulación y elaboración de masas para la producción industrial de pastas y croquetas sin gluten



Sonia Soto Jover
Tesis Doctoral
2015



Universidad
Politécnica
de Cartagena



ETSIA
Cartagena

Optimización de la formulación y elaboración de masas para la producción industrial de pastas y croquetas sin gluten

Sonia Soto Jover

Directores:

Dr. Antonio López Gómez

Dr. Arturo Esnoz Nicuesa

2015

Esta memoria se presenta en la modalidad de compendio de publicaciones.

Los artículos y patentes que componen la tesis son los siguientes:

Artículos en revistas científicas:

Soto-Jover, S., Boluda-Aguilar, M., Esnoz-Nicuesa, A., Iguaz-Gainza, A., López-Gómez, A. 2015. Texture, Oil Absorption and Safety of the European Style Croquettes Manufactured at Industrial Scale. *Food Engineering Reviews*, 10.1007/s12393-015-9130-2.

Soto-Jover, S., Boluda-Aguilar, M., López-Gómez, A. 2016. Influence of Heating on Stability of γ -Oryzanol in Gluten-Free Ready Meals. *LWT - Food Science and Technology*, 65, 25-31. doi:10.1016/j.lwt.2015.07.058.

Patentes:

López Gómez, A., **Soto Jover, S.**, Boluda Aguilar, M. 2014. Composición y método de elaboración de alimentos empanados con baja absorción de aceite durante la fritura. *Oficina Española de Patentes y Marcas, Patente de Invención*, N° de publicación ES 2 440 092 B1.

Boluda Aguilar, M., López Gómez, A., **Soto Jover, S.** 2015. Composición y procedimiento de elaboración industrial de pasta sin gluten en hojas. *Oficina Española de Patentes y Marcas, Patente de Invención*, N° de publicación ES 2 474 920 B1.



**CONFORMIDAD DE SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN DE DEPÓSITO DE
TESIS DOCTORAL POR EL/LA DIRECTOR/A DE LA TESIS**

D. Antonio López Gómez y D. Arturo Esnoz Nicuesa, Directores de la Tesis doctoral “OPTIMIZACIÓN DE LA FORMULACIÓN Y ELABORACIÓN DE MASAS PARA LA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE PASTAS Y CROQUETAS SIN GLUTEN”.

INFORMAN:

Que la referida Tesis Doctoral, ha sido realizada por D^a Sonia Soto Jover, dentro del programa de doctorado Técnicas Avanzadas en Investigación y Desarrollo Agrario y Alimentario, dando nuestra conformidad para que sea presentada ante la Comisión de Doctorado para ser autorizado su depósito.

La rama de conocimiento en la que esta tesis ha sido desarrollada es:

- Ciencias
- Ciencias Sociales y Jurídicas
- Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a 7 de Septiembre de 2015

LOS DIRECTORES DE LA TESIS



Fdo.: Dr. Antonio López Gómez

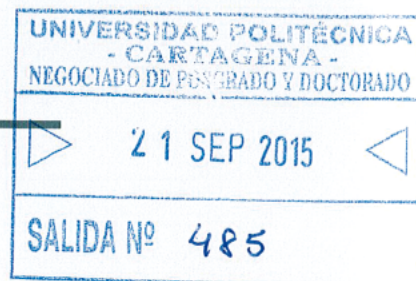


Fdo.: Dr. Arturo Esnoz Nicuesa

COMISIÓN DE DOCTORADO



UNIVERSIDAD
POLITÉCNICA DE
CARTAGENA
COMITÉ DE DIRECCIÓN DE LA EINDOC



Sra. Dña. Sonia Soto Jover

Vistos los informes favorables de los Directores de Tesis y el VºBº de la Comisión Académica del Programa de Doctorado “Técnicas Avanzadas en Investigación y Desarrollo Agrario y Alimentario” para la presentación de la Tesis Doctoral titulada: **“Optimización de la formulación y elaboración de masas para la producción industrial de pastas y croquetas sin gluten”** en la modalidad de “compendio de publicaciones” solicitada por Dña. Sonia Soto Jover, el Comité de Dirección de la Escuela Internacional de Doctorado de la Universidad Politécnica de Cartagena, en reunión celebrada el 17 de septiembre de 2015,

ACUERDA

Autorizar la presentación de la Tesis Doctoral a Dña. Sonia Soto Jover en la modalidad de compendio de publicaciones.

Contra el presente acuerdo, que no agota la vía administrativa, podrá formular recurso de alzada ante el Sr. Rector-Magnífico de la Universidad Politécnica de Cartagena, en el plazo de un mes a partir de la notificación de la presente.

Cartagena, 18 de septiembre de 2015

EL DIRECTOR DE LA ESCUELA
INTERNACIONAL DE DOCTORADO



Edo.: Pablo Fernandez Escamez

A mi padre

AGRADECIMIENTOS

Al inicio del Documento que constituye esta Tesis Doctoral, me gustaría agradecer la ayuda prestada por las personas y entidades que han hecho posible la realización de la misma.

En primer lugar, gracias a la compañía AUDENS FOOD S.A., que ha financiado los trabajos experimentales de la misma a través del proyecto CDTI ref IDI-20100795.

En segundo lugar, quiero agradecerles su dedicación a mis directores de tesis, los Dres. Antonio López Gómez y Arturo Esnoz Nicuesa. Gracias a ambos por darme la oportunidad de realizar esta Tesis Doctoral. Antonio, gracias por tu confianza y apoyo, y por transmitirme siempre las ganas de mejorar y seguir trabajando y aprendiendo. Arturo, quiero agradecerte tus consejos y tu comprensión.

Al Grupo de Ingeniería del Frío y de la Seguridad Alimentaria (IFSA), en especial a todos los compañeros que me han acompañado a largo de este tiempo: Fran, Natalia y Sema por ser tan buena gente, a Yuly por su amistad incondicional, y sobre todo a María Boluda, por su amistad, por comprenderme, por haberme enseñado tanto..., porque eres genial. A mi amigo Javier Maté por cuestionar todas mis teorías y por contagiarme su afán por aprender. A los que han pasado de forma fugaz por el laboratorio pero han dejado huella: Amaury y Vera Antolinos, porque trabajar con vosotros es muy fácil y vuestra compañía es un placer. Y por último, a los que ahora están conmigo, a María Jose, a Yanet y a May, por vuestra paciencia conmigo, porque es agradable veros todos los días.

Al instituto de Biotecnología Vegetal (IBV), por la contribución a este trabajo con el uso de sus laboratorios, instalaciones y equipos. Quiero destacar la función de Mariano Otón, gracias por estar siempre disponible y por tener una sonrisa para mí, contigo todo es más fácil.

A los profesores que han contribuido a mi formación durante estos años, Alfredo, Encarnita, Asun, Juan Pablo, Antonio y María Ángeles, Marcos y Julia... a todos muchas gracias. A Fermín, por ayudarme en todos los montajes.

A Juan Pablo Huertas por ayudarme de forma incondicional, gracias por tener siempre un minuto para mí. A mis compañeros del GPR: Noelia, Mitra, Gerardo, Mabel, Lizette, Jose Ginés y Ascen por ser tan agradables conmigo. A Ginés Benito por tu complicidad conmigo.

A Javier Navarro por escucharme, por tu sensibilidad y tu cariño, y a Natalia Falagán, por portarte tan bien conmigo, por tener siempre un hueco para mí.

A mi familia, por toda la comprensión y el apoyo que me han prestado a lo largo de este tiempo. Quiero destacar a mi madre, porque sin ella no hubiera sido posible, por confiar en mi capacidad mucho más que yo, por enseñarme a que abandonar nunca es una opción, por hacerme la vida más fácil en los momentos más difíciles, por estar siempre disponible, porque esta Tesis no habría sido posible sin ti.

Por último a Jose Miguel, porque sin ti todo sería diferente.

ÍNDICE GENERAL

% F9G A 9B

&" ÆHFC 8I 77 Æ B

2.1. Problemática en la elaboración de productos sin gluten a base de masas no fermentadas	15
2.2. La fritura de los alimentos empanados	23
2.3. La seguridad alimentaria de los alimentos precocinados	27
2.4. Contenido en γ -orizanol del arroz	29

' " C6>9# CG

(" F9G @58C GM8-G7I GÆ B

Capítulo I.....	41
Capítulo II.....	67
Capítulo III.....	89
Capítulo IV	117

) " 7CB7@ GÆB9G.....% %

RESUMEN

1. RESUMEN

El consumidor de alimentos sin gluten demanda, cada vez más, mayor variedad de alimentos de este tipo, con gran calidad sensorial y nutricional, y buen precio, y además que cumplan con unas buenas condiciones de seguridad alimentaria. Se demandan productos de gran consumo, que se puedan adquirir con relativa facilidad en cualquier supermercado. Pero, para esto es preciso que estos alimentos sean también muy bien aceptados por cualquier consumidor, incluyendo los no celíacos.

La ausencia de gluten es el factor limitante en la elaboración de este tipo de alimentos, porque el gluten proporciona la textura necesaria para obtener unas adecuadas propiedades sensoriales en el producto acabado, y, además, el gluten hace posible que la masa tenga unas adecuadas propiedades viscoelásticas que permiten su elaboración a escala industrial. Es por ello que, en esta Tesis, se realiza un amplio estudio de las propiedades reológicas de estas masas sin gluten durante su elaboración. En efecto, la reología es la ciencia que proporciona las técnicas más usadas para caracterizar las propiedades viscoelásticas y de textura de estas masas, y poder determinar la formulación más adecuada de los ingredientes de las mismas. Estos ingredientes y su procesado influirán en las propiedades reológicas que determinan la capacidad de industrialización de los diferentes productos sin gluten.

En esta Tesis se estudia la elaboración de platos preparados sin gluten, que implican la elaboración de masas con harina de arroz, como es el caso de las croquetas y los platos preparados de pasta, como son los canelones y la lasaña. Se trata de productos precocinados que requieren un último calentamiento para su degustación, y que habitualmente se comercializan

refrigerados o congelados, por lo que son alimentos de rápida preparación y fácil consumo. Además, pueden tener buenas características sensoriales y nutricionales debido a las propiedades que les aporta la harina de arroz. Son alimentos con cierto valor nutracéutico, ya que la harina de arroz posee sustancias beneficiosas para la salud y con propiedades antioxidantes como es el γ -orizanol. Y, en el caso de las croquetas, la formulación estudiada junto con la formulación propuesta para el empanado, a base de harina de arroz, puede conseguir una reducción importante de la absorción de aceite durante la fritura, en comparación con las croquetas elaboradas con harina de trigo, lo cual se corresponde con la demanda del consumidor de alimentos saludables.

La sustitución de la harina de trigo por harina de arroz requiere la adición de hidrocoloides, como la goma xantana, para reforzar la estructura. Los hidrocoloides incrementan la viscosidad de las masas y el tamaño de los gránulos de almidón, haciendo más fácil la manipulación y el procesado industrial, mejorando el ratio de cristalización de la amilopectina y acelerando el proceso de gelatinización de las masas sin gluten.

Las croquetas, durante su elaboración sufren una etapa de gelatinización y retrogradación del almidón, que da lugar al desarrollo de propiedades mecánicas que la hacen industrialmente manejable. Este proceso está influenciado por la harina usada en la formulación. En esta Tesis se plantea una nueva formulación de la masa de croquetas donde la harina de arroz se usa en combinación con goma xantana, para conseguir unas propiedades viscoelásticas que hacen posible su industrialización.

Las croquetas se engloban dentro de los alimentos empanados, donde la característica más valorada es la textura crujiente exterior combinada con una textura interior suave y jugosa, que se consigue durante la fritura. Además,

hay que tener en cuenta que el consumidor demanda productos fritos, debido a los citados atributos sensoriales, pero bajos en grasa. Pero, la consecución de todas estas mejoras de calidad sensorial y nutricional en el producto frito viene determinada principalmente por la composición y los ingredientes que se utilizan en su fabricación. Es por ello que en esta Tesis se propone una formulación y un procedimiento de elaboración de la masa de las croquetas, así como del pan rallado empleado para su empanado, a base de harina de arroz (blanco o arroz integral) que permiten reducir la absorción de aceite durante la fritura con respecto al mismo producto elaborado totalmente con harina de trigo. Se ha obtenido que formulando la masa de las croquetas y el pan rallado con harina de arroz se consigue una reducción significativa de la absorción de aceite durante su fritura (del 27 % cuando se usa harina de arroz blanco, y una reducción del 65 % cuando se utiliza harina de arroz integral). Además, con la nueva formulación de pan rallado de harina de arroz que se ha obtenido en esta Tesis se consigue reducir también la absorción de aceite durante la fritura en nuggets de pollo (en un 28%), si se comparan con los nuggets empanados con pan rallado de trigo.

Por otro lado, en esta Tesis se realiza un estudio de la fabricación industrial de pasta sin gluten en hojas para la elaboración de platos preparados sin gluten, como la lasaña o los canelones. La pasta tradicional se elabora mediante harina de trigo, y tiene unas adecuadas características de textura que permite la fabricación industrial de pasta en hojas de grandes dimensiones. La elasticidad necesaria se debe principalmente al gluten contenido en la harina de trigo. La elaboración industrial de pasta sin gluten en hojas plantea importantes problemas tecnológicos, ya que las láminas se rompen con facilidad y son difíciles de manejar a escala industrial. En esta Tesis se ha obtenido una

composición y un procedimiento de elaboración de pastas sin gluten en hojas, a base de harina de arroz, que permite su fabricación industrial sin implicar grandes cambios en los procesos tradicionales de fabricación de este tipo de pastas a partir de harina de trigo. Mediante ensayos en texturómetro se ha obtenido que la formulación propuesta de masa de pasta sin gluten en hojas consigue un incremento de la fuerza máxima biaxial de hasta un 159% y un incremento de hasta un 127% de la extensibilidad de las láminas de pasta, con respecto a las formulaciones establecidas en las patentes actuales para la elaboración de pasta sin gluten.

El arroz es una fuente rica en γ -orizanol, que es una mezcla de esteril-ferulatos característica de este cereal. Se ha comprobado científicamente que este compuesto es eficaz en el tratamiento de diferentes enfermedades. Por ello, se ha estudiado especialmente este compuesto en los platos preparados a base de pasta de arroz objeto de esta Tesis. Se ha analizado el efecto del calentamiento previo al consumo de estos platos en la degradación del γ -orizanol contenido en la pasta de arroz. Los tipos de calentamiento y tiempos estudiados son los habituales que se pueden utilizar en platos preparados tanto refrigerados como congelados (en horno con vapor, en horno convencional de aire caliente, en horno microondas; y tiempos de calentamiento de 5 y 15 minutos). Se ha obtenido que el γ -orizanol contenido en la pasta parece ser térmicamente estable para los diferentes tipos de cocinado estudiados, y que el proceso de molienda del arroz (de obtención del arroz blanco) produce una eliminación de aproximadamente el 90% del γ -orizanol contenido en el arroz integral.

ABSTRACT

The consumer of gluten-free foods increasingly demands greater variety for this kind of foods, with high sensory and nutritional quality, and good price, and they must complying with a good food safety conditions. It is searching for gluten-free products widely consumed and readily available in supermarkets. But for this it is necessary that these gluten-free foods are also very well accepted by all consumers, including the non-celiac ones.

The absence of gluten is the limiting factor in the development of this type of products, because gluten gives the necessary texture for obtaining adequate sensory properties in the finished product. Also, gluten enables that dough achieves the adequate viscoelastic properties for allowing their handling at industrial scale. That is why, in this Thesis a comprehensive study of the rheological properties of these gluten-free doughs along processing is performed. Indeed, the rheology is the science providing the most used techniques for characterizing the viscoelastic properties and texture of these doughs, and to determine the most suitable formulation of their ingredients. These ingredients and the processing will influence the rheological properties that determine the ability of industrialization of different gluten-free foods.

This Thesis studies the elaboration of gluten-free ready meals, with preparation of the corresponding doughs using rice flour, such as croquettes and prepared meals based on pasta (cannelloni and lasagna). They are pre-cooked meals that require heating before consumption, and usually are sold chilled or frozen. They are convenience foods with quick preparation and easy consumption. They can have good sensory and nutritional characteristics due to the properties provided by the rice flour. They are foods with certain nutraceutical value, because the rice flour has compounds with antioxidant activity and healthy

effects, such as γ -oryzanol. And, in the case of the croquettes, the studied filling dough formulation along with the formulation proposed for the breading, based on rice flour, enables a significant reduction in oil absorption during frying, if compared to croquettes made with wheat flour. These products are in line with the consumer demands for healthy foods, with less fat.

The replacement of wheat flour by rice flour requires the addition of hydrocolloids, such as xanthan gum, to recover the structure. Hydrocolloids increase the viscosity of the doughs and size of the starch granules, making easier the handling and the industrial processing, improving the crystallization rate of amylopectin and accelerating the gelatinization process of gluten-free dough. Along elaboration of croquettes a stage of gelatinization and retrogradation of starch is produced, which leads to the development of mechanical properties in the dough which make it industrially manageable. This process is influenced by the flour used in the formulation. This thesis proposes a new formulation of the filling dough of croquettes where rice flour is used in combination with xanthan gum to achieve adequate viscoelastic properties that make possible its industrialization.

The croquettes are breaded products, for which the most popular feature is the outer crispy texture combined with a soft and juicy texture in the interior that is achieved during frying. Also, it is necessary to keep in mind that the consumer that is searching for fried products with these so appreciated sensory attributes, also want that they be low in fat. Achieving all these improvements in sensory and nutritional quality of the fried products is mainly determined by the composition of ingredients used in their manufacture. That is why this Thesis proposes a formulation and manufacturing process of the dough of croquettes and bread crumbs, based on rice flour (white or brown rice), for reducing oil

absorption during frying if compared to products fully prepared with wheat flour. Gluten-free croquettes, including bread crumbs made from rice flour, obtain a significant reduction in the absorption of oil during frying (27% when white rice flour is used, and a reduction of 65% when using brown rice flour). With the new formulation of breadcrumbs based on rice flour obtained in this Thesis it is also achieved a reduction of oil absorption during frying of chicken nuggets (28%), when compared with nuggets breaded with wheat bread crumbs.

On the other hand, this thesis study the industrial manufacturing of gluten-free pasta sheets for the preparation of gluten-free ready meals based on pasta, such as lasagna or cannelloni. Pasta is made traditionally using wheat flour because it provides suitable characteristics of texture that allows the industrial production of pasta in large sheets. The necessary elasticity is mainly due to gluten contained in wheat flour. The industrial processing of gluten-free pasta sheet poses significant technological problems, since the pasta sheets break easily and are difficult to handle on an industrial scale. In this Thesis is proposed a composition and method of preparation of gluten-free pasta in large sheets, using rice flour that allows its industrial production without major changes in traditional manufacturing equipments for pasta based on wheat flour. By means of tests in texturometer it has been obtained that the proposed formulation for pasta dough increased the biaxial maximum force of the pasta sheet up to 159%, and the extensibility in a 127%, respect to the formulations set out by another authors working on gluten-free pasta.

Rice is a rich source of γ -oryzanol which it is a mixture of steryl-ferulates characteristic for this cereal, and which has been scientifically proven to be effective in the treatment of various diseases. Therefore, it has been specially studied this compound in the gluten-free pasta ready meals based on rice object

of this Thesis. The effect of preheating of this ready meals in the degradation of γ -oryzanol contained in rice paste has been studied. Heating techniques and times applied in this study are the usually used in both chilled and frozen ready meals (steam oven, conventional hot air oven, microwave oven, and using heating times of 5 and 15 minutes). It has been obtained that the γ -oryzanol contained in the pasta appears to be thermally stable for the different types of cooking techniques studied, and that the rice milling (for obtaining white rice) results in removal of approximately 90% of γ -oryzanol content in brown rice.

INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

El número de enfermos celíacos es cada vez mayor en países occidentales. Hoy en día se estima que se tiene una ratio de 1:200-350 en Europa y 1:250-500 en USA, de ciudadanos que sufren esta enfermedad. La enfermedad celíaca se puede manifestar cuando se consumen alimentos que contienen trigo, cebada, centeno y avena. Y ocurre en aquellas personas que tienen intolerancia frente a la fracción de gliadina del trigo y las prolaminas del centeno (secalinas), la cebada (hordeinas) y la avena (avidinas) (Sozer, 2009). Por esta razón el mercado demanda, cada vez con más frecuencia, productos sin gluten con mayor calidad y menor precio. En este sentido, el arroz parece ser uno de los cereales más adecuados para elaborar productos sin gluten debido a sus propiedades nutricionales e hipoadérgicas, y su agradable sabor y suave olor (Sánchez et al, 2002). Además, el arroz posee propiedades antioxidantes debido a su contenido en tocoferoles, tocotrienoles, γ -orizanol y compuestos fenólicos (Abdul-Hamid et al, 2007). Esta es la principal razón de que el salvado de arroz y su aceite tengan un uso potencial como aditivos para mejorar la conservación de los alimentos (Kim and Godber, 2001; Abdul-Hamid et al, 2007), y para obtener alimentos funcionales enriquecidos en compuestos antioxidantes (Kumar et al, 2014; Patel, 2015).

Por otro lado, en las últimas décadas han ocurrido importantes cambios culturales y sociales, en España y en otros países de la Unión Europea, así como en el resto del mundo desarrollado, los cuales han influido marcadamente en la tendencia hacia el aumento del consumo de comidas preparadas, de alimentos funcionales y de comida, en general, con características cada vez más saludables, modificándose así los hábitos nutricionales tradicionales. Estas

tendencias se ven reflejadas en la evolución del valor de las ventas de los platos preparados listos para calentar y consumir (las comidas denominadas en inglés como "ready meals"). A nivel europeo, en el año 2013 este valor era de 30.500 millones de euros, frente a la cifra registrada en 2008 que era de 26.700 millones de euros. Además, se espera un crecimiento del 12 % para el año 2016 (Scott-Thomas, 2014). Estos cambios de hábitos en el consumo de alimentos se decantan hacia productos de fácil preparación, y que se puedan adquirir sin dificultad en supermercados. Pero, al mismo tiempo, se demanda que no se tenga merma significativa de calidad sensorial y nutricional, respecto de la comida tradicional casera o de restaurante de cierta calidad.

Por todo lo anterior, esta Tesis se centra en la optimización de la elaboración de determinados alimentos sin gluten, que se fabrican a partir de masas que han de tener unas adecuadas propiedades reológicas. Aborda el estudio de una nueva línea de platos preparados sin gluten fabricados a base de harina de arroz, que han de tener excelentes propiedades sensoriales y adecuadas características saludables, para encuadrarse en el grupo de alimentos con bajo contenido graso o nutracéuticos por incluir sustancias beneficiosas para la salud. Concretamente, la Tesis estudia la elaboración de croquetas y platos preparados de pasta a base de harina de arroz, abordando la optimización de la formulación y elaboración de las masas correspondientes para la producción industrial de estas pastas y croquetas sin gluten.

Así, se estudian nuevas formulaciones de alimentos empanados sin gluten, en concreto de croquetas, elaboradas con harina de arroz, y también con una nueva solución de empanado, a base de pan rallado de harina de arroz, que permiten obtener un alimento empanado sin gluten y con una baja absorción de aceite durante la fritura.

Además, se estudian nuevas formulaciones y tecnologías de elaboración industrial de láminas de pasta sin gluten, para la elaboración de platos preparados tales como canelones o lasaña, que permitan usar la maquinaria habitualmente utilizada en la elaboración tradicional de pastas en hojas. De este modo, se conseguirá no incrementar los costes de procesado y obtener un producto con un buen precio de mercado, que lo haga más asequible para el consumidor.

Por último, y en este contexto de demanda de alimentos cada vez más saludables, y con propiedades nutracéuticas, se ha abordado el estudio de la posible degradación del γ -orizanol contenido en las pastas de arroz en hojas (refrigeradas o congeladas), analizando la influencia de las condiciones de calentamiento habituales de los platos preparados precocinados en el contenido de este compuesto con propiedades beneficiosas para la salud.

2.1. Problemática en la elaboración de productos sin gluten a base de masas no fermentadas

La harina de arroz es el sustituto más común de la harina de trigo debido a que tiene muchas ventajas que le dan un valor añadido a los productos correspondientes, haciéndolos más atractivos para los consumidores. Sin embargo, el principal problema de la utilización de harina de arroz en la preparación de alimentos a base de masas con ciertas propiedades viscoelásticas es que es menos eficaz como agente de textura en comparación con la harina de trigo (Xue y Ngadi, 2006; Jackson et al., 2008), debido a la ausencia de gluten.

La sustitución del gluten presenta un gran desafío tecnológico ya que contribuye de una manera determinante en la formación de la estructura,

aparición y textura del producto correspondiente. En efecto, la matriz que conforma el gluten constituye un factor importante en la consecución de las características reológicas de la masa, tales como elasticidad, extensibilidad y resistencia al estiramiento, que condicionan su manejo a nivel industrial, y las propiedades de textura del producto acabado. Se han llevado a cabo distintos estudios reológicos, utilizando diferentes técnicas experimentales, para determinar las propiedades reológicas y mecánicas fundamentales del gluten y de las pastas de trigo, así como para el establecimiento de relaciones entre estas propiedades viscoelásticas y los atributos de calidad del producto final (Lazaridou et al., 2007). La sustitución de gluten (contenido en la harina de trigo) en los productos que se elaboran con cereales es un gran reto tecnológico. Según Martí et al. (2010) existen dos enfoques para resolver este problema. Uno de ellos se basa en el uso de ingredientes o aditivos para producir una estructura cohesiva que pueda superar la ausencia de gluten, y la segunda solución consiste en modificar las condiciones tradicionales de procesado. Aunque un tercer enfoque sería combinar los dos anteriores. El objetivo es crear nuevas redes de almidón capaces de reemplazar el papel del gluten en la reología de la masa intermedia y en la textura del producto final. Esto se puede conseguir mediante la aplicación de tratamientos de calor y frío, sucesivamente, para inducir el fenómeno de la gelatinización y retrogradación del almidón del arroz, dando lugar a masas capaces de soportar las tensiones del procesado. Así, el almidón se convierte en el componente principal que puede proporcionar la estructura deseada en los alimentos sin gluten, contribuyendo en gran medida a la calidad del producto acabado (Kamalakanth et al., 2013). Los gránulos de almidón presentes en la harina son insolubles en agua, sin embargo, cuando se calientan, son capaces de absorber agua y aumentar su volumen y peso en

casi un 30%. Este proceso se llama gelatinización y consiste en: (i) la hidratación de los gránulos, que aumentan de volumen, destruyendo la estructura cristalina; (ii) la absorción de calor; y (iii) la pérdida de cristalinidad de los gránulos (León et al., 1997). La estructura cristalina de los gránulos de almidón viene determinada por la organización de las moléculas de amilopectina dentro de los gránulos, mientras que la estructura amorfa es debido a la amilosa (Karim et al., 2000). Se producen múltiples cambios estructurales y reológicos cuando se lleva a cabo la gelatinización del almidón.

En la elaboración de croquetas, la harina junto con la leche constituyen las fracciones ligantes de la formulación, aportando viscoelasticidad, debido al proceso de gelatinización y gelificación de la masa, que le proporciona propiedades mecánicas que la hacen industrialmente manejable. La masa de las croquetas experimenta una fase de gelatinización del almidón de la harina durante su cocción, por la presencia de agua y la alta temperatura. Este proceso físico-químico es crucial para determinar la textura final del producto. La adición de otros polisacáridos, tales como hidrocoloides, puede mejorar o cambiar las características de textura de los geles de almidón (Saha y Bhattacharya, 2010). Los hidrocoloides, también llamados gomas, actúan aumentando la viscosidad y favoreciendo la creación de gránulos de almidón de mayor tamaño (Mandala et al., 2002). La adición de gomas y proteínas en la masa hace que sean más fáciles de manejar y procesar. Además, se ha demostrado que la incorporación de hidrocoloides tales como goma xantana, goma guar, carboximetilcelulosa (CMC) o hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), entre otros, reduce la temperatura de gelatinización de la masa (Sozer, 2009). Este hecho resulta beneficioso porque refuerza la acción del almidón y facilita el proceso de formación de las croquetas. Después de la cocción de la masa

de croquetas, esta sufre un periodo de enfriamiento en reposo, donde tiene lugar el fenómeno de gelificación y la masa adopta una estructura de gel. Esto es debido al fenómeno de retrogradación del almidón. La masa de croquetas adquiere las propiedades viscoelásticas que permiten un adecuado comportamiento durante la industrialización de la masa, principalmente en la operación de formateado o formado de cada una de las unidades de croqueta. La estructura de gel se desarrolla muy rápido y es debida a la cristalización de la cadena de amilosa, que forma una doble hélice. Al mismo tiempo tiene lugar la reorganización de la amilopectina. Esta fase es lenta en el tiempo, pero incrementa la resistencia del gel y refuerza la estructura de amilosa (Karim et al., 2000).

El estudio reológico de las masas (no fermentadas en este caso de elaboración del relleno de las croquetas y de las pastas sin gluten) es muy importante en la tecnología de su fabricación, ya que da información sobre los factores que determinan el rendimiento de una determinada formulación, y permite comprobar si la formulación es capaz de soportar las tensiones que se dan durante su elaboración industrial. Para la elaboración de una nueva formulación, sobretodo en la elaboración de pastas sin gluten en hojas que conllevan numerosos problemas de industrialización debidos a la falta de resistencia de estas láminas de pasta sin gluten, el estudio reológico es muy útil para comprobar la función de diversos ingredientes, como hidrocoloides y proteínas, y validar las metodologías de elaboración. En el caso de la pasta, el estudio reológico implica la realización de ensayos viscoelásticos, que son muy útiles para determinar la capacidad de cada formulación para resistir las tensiones a las que se le someterá a nivel industrial. Además, el comportamiento

reológico de la pasta determinará también las sensaciones de textura en boca, que son muy importantes en la calidad del producto final.

Diferentes métodos reológicos, tales como los que implican mediciones oscilatorias dinámicas (*dynamic oscillatory measurements*), ensayos de fluencia (*creep tests*) y de relajación de tensiones (*stress relaxation*), se han utilizado para estudiar las propiedades viscoelásticas de masas de alimentos (Chuang y Yeh, 2006). Las mediciones oscilatorias dinámicas son pruebas no destructivas que miden el módulo elástico (G') y el módulo viscoso (G'') cuando se aplica un esfuerzo cortante oscilante sinusoidal. También miden la evolución de la deformación con el tiempo (que tiene un gran valor en el estudio de la influencia de los ingredientes en el comportamiento de la masa), como un parámetro mecánico que es muy sensible a cambios en la composición polimérica y la hidratación (Lazaridou y Biliaderis, 2009). Además, estos *tests* analizan la influencia de las condiciones de procesado sobre la formación de gel y las características reológicas de la masa que dependen de los ingredientes.

El reómetro es el instrumento utilizado en estos ensayos de pequeña deformación. Las pruebas de fluencia y recuperación (*creep-recovery tests*) son las más interesantes para conseguir información sobre las propiedades reológicas de las masas para la elaboración de alimentos sin gluten. En un ensayo de fluencia (*creep test*) se aplica una tensión constante a la muestra y se mide el cambio en la deformación con el tiempo. Cuando se deja de aplicar esa tensión, se observa una cierta recuperación, ya que el material intenta recuperar la forma original. En las pruebas de fluencia y recuperación (*creep-recovery tests*), la deformación máxima (*creep strain*), así como la recuperación de la deformación después de dejar de aplicar la tensión se mide a lo largo del

tiempo (Wu et al, 2010; Lazaridou y Biliaderis, 2009). Los datos obtenidos de estos ensayos reológicos pueden ser modelizados y así obtener el valor de cada uno de los parámetros y su relación con las propiedades viscoelásticas de la masa, que serán función de la formulación de la masa y determinarán la calidad del producto final. El modelo matemático más usado para describir la deformación en la fase de fluencia (*creep phase*) es el modelo de Burger, que es análogo a un modelo físico de cuatro elementos compuesto por resortes y amortiguadores (los componentes de los modelos físicos de Maxwell y Kelvin). En la Figura 1 siguiente se ilustra el modelo de resortes y amortiguadores, y una curva típica del modelo de Burger.

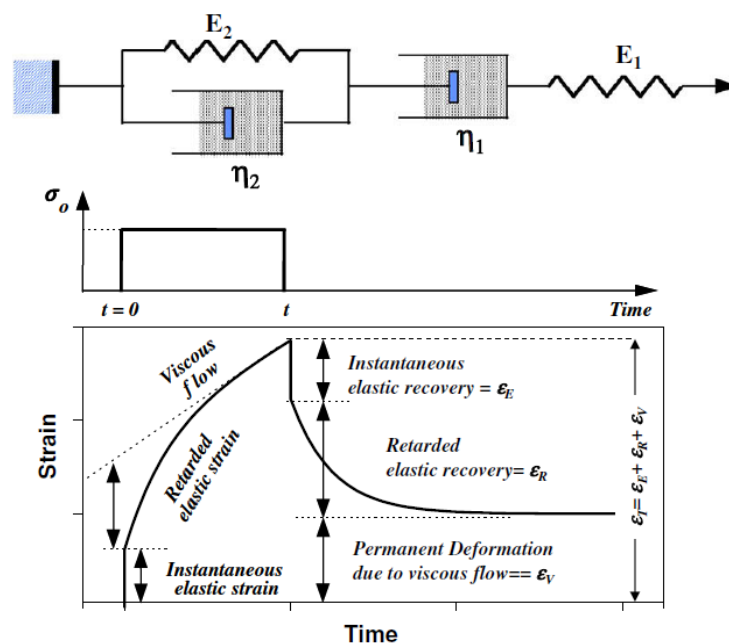


Figura 1. Ilustración esquemática del modelo físico de Burger. Se muestra el modelo de resortes y amortiguadores (en la parte superior), la gráfica de evolución con el tiempo de la tensión aplicada a la muestra de masa (parte intermedia de la figura), y una curva típica obtenida de un *creep-recovery test* (parte inferior de la figura), que incluye una fase *creep* de deformación creciente, y una fase *recovery* de recuperación de la máxima deformación, una vez que se deja de aplicar la tensión a la muestra. El eje vertical indica la deformación de la muestra, y el horizontal el tiempo de aplicación de la tensión constante (σ_o), en la fase de *creep*, y la relajación o de recuperación de la deformación, en la fase *recovery* (Lazaridou et al., 2007).

La deformación total (ε_T) de la muestra, está compuesta por la deformación elástica (ε_E), por la deformación viscosa (ε_V) y la deformación viscoelástica (ε_R) tal como se indica en la Ecuación 1 siguiente (Wu et al., 2010).

$$\varepsilon_T(t) = \underbrace{\frac{\sigma_0}{E_1}}_{\varepsilon_E} + \underbrace{\frac{\sigma_0}{\eta_1} \cdot t}_{\varepsilon_V} + \underbrace{\frac{\sigma_0}{E_2} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{E_2}{\lambda_2} \cdot t\right)\right)}_{\varepsilon_R}$$

Ecuación [1]

donde E_1 (Pa) es el módulo elástico instantáneo, E_2 (Pa) es el módulo elástico de retardo; η_1 (Pa.s) es el coeficiente de viscosidad asociado al flujo viscoso; $\tau_2(s) = (\lambda_2/E_2)$ es el tiempo de retardo, y σ_0 es el esfuerzo constante de compresión aplicado durante la fase de fluencia (*creep phase*).

Pero los datos de deformación también pueden ser expresados mediante la función complianza o resiliencia (*creep compliance*) (J) (Lazaridou et al., 2007), que se define en la Ecuación [2] siguiente.

$$J = f(t) = \frac{\varepsilon}{\sigma_0}$$

Ecuación [2]

donde ε es la deformación y σ_0 es el esfuerzo constante aplicado durante la fase de deformación (*creep phase*).

Las Ecuaciones [3] y [4] se obtienen del modelo de Burgers (de un solo término exponencial), y describen la evolución de la deformación en la fase *creep* (deformación por aplicación de la tensión constante) y en la fase de relajación o recuperación elástica desde la deformación máxima (*recovery phase*) (Lazaridou et al. 2007).

Para la fase *creep*:

$$J(t) = J_0 + J_m \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right)\right) + \frac{t}{\eta_0}$$

Ecuación [3]

Para la fase *recovery*:

$$J(t) = J_{max} - J_0 - J_m \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right)\right)$$

Ecuación [4]

donde J_0 es la complianza instantánea; J_m es la complianza viscoelástica; λ es el tiempo medio de retardo; η_0 es la viscosidad de cizallamiento cero; y J_{max} es la complianza máxima en la fase *creep*.

A modo de ejemplo, en la Figura 2 se muestra una curva típica obtenida de un *creep-recovery test* aplicado a una masa de croquetas sin gluten (obtenida por la autora de esta Tesis). La masa fue analizada mediante un Reómetro AR-G2 (de TA Instruments) equipado con platos paralelos lisos.

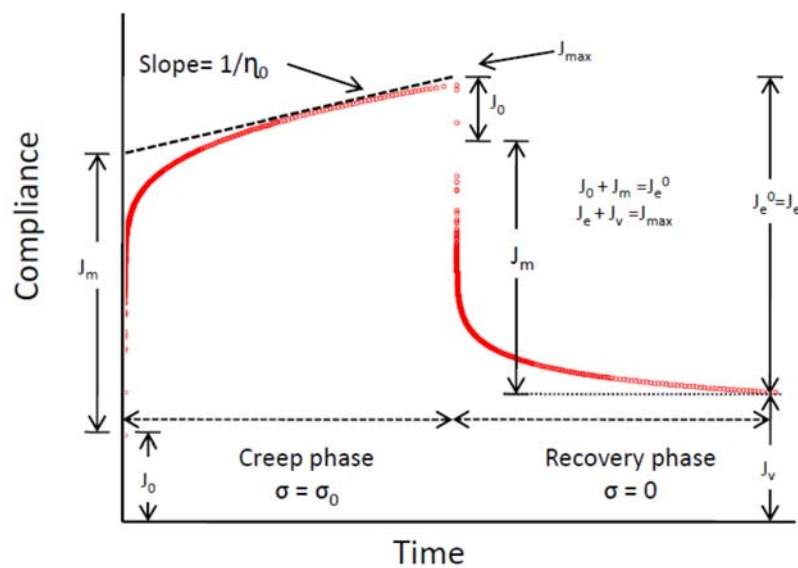


Figura 2. Curva típica de un creep-recovery test, obtenida para una masa de croquetas de estilo europeo (con indicación de parámetros según el trabajo de Lazaridou y Biliaderis, 2009; Soto-Jover et al, 2015).

2.2. La fritura de los alimentos empanados

La fritura es una de las operaciones más comunes en la preparación de alimentos, ya que es una técnica rápida, y muy adecuada para muchos de los platos preparados denominados "ready meals". La producción mundial anual de aceite para freír llega a más de 20 millones de toneladas. La fritura es un proceso de deshidratación, en el que tiene lugar transferencia de masa y de calor. En este proceso, la alta temperatura del aceite (alrededor de 180 ° C) permite una transferencia de calor rápida y un corto período de cocción que da a los productos buenas características sensoriales, como color, sabor, aroma, textura y apariencia. Los productos se cocinan rápidamente, adquiriendo una textura crujiente, de color dorado y con un agradable sabor, siempre que se preparen con aceite a una temperatura adecuada (Ngadi et al., 2007). El atributo de calidad más apreciado en las croquetas, al igual que en todos los alimentos empanados, es la combinación de una textura exterior crujiente con una textura interna suave y jugosa. Pero el carácter crujiente depende de los ingredientes, de la formulación y de la elaboración de la masa de relleno y del pan rallado utilizado en el empanado de la croqueta. La solución ligante, incorporada antes del pan rallado, es un sistema compuesto por agua, harina o almidón, y otros ingredientes, que se aplica como recubrimiento sobre la croqueta formada, para mejorar la adhesión del pan rallado. El ligante junto con el pan rallado aplicado son los responsables del desarrollo del típico color y de la textura del empanado obtenido tras la fritura, y determinan en gran medida la absorción de aceite de la croqueta. Para obtener un carácter crujiente se suele añadir al empanado celulosa y dextrinas, que mejoran la textura exterior, y la estabilidad y el acabado de los productos empanados (Chen et al., 2008).

Como productos empanados fritos, las croquetas deben responder a las demandas del consumidor respecto de este tipo de alimentos, en cuanto a que deben tener: (i) baja absorción de aceite; (ii) bajo contenido de acrilamida en el producto; (iii) un color y olor óptimo; (iv) baja deshidratación; (v) y un buen sabor (Zeng et al., 2010). Pero el logro de todas estas características sensoriales y propiedades nutricionales está influenciado por la composición de ingredientes de la masa interna y del empanado, por la tecnología de elaboración y el proceso de fritura previo al consumo.

La absorción de aceite durante la fritura es la responsable de la mayor parte del contenido de grasa en un producto empanado. Es por eso que se han llevado a cabo cierta cantidad de estudios sobre los mecanismos responsables de la absorción de aceite a lo largo de la fritura (Vauvre et al., 2014). Durante esta operación se produce un rápido aumento de la temperatura en la superficie del producto, lo que provoca una transferencia de calor hacia el interior del producto, elevando su temperatura por encima de los 100 °C. El agua del producto empieza a evaporarse y el producto empieza a secarse, formando una corteza externa característica. El vapor de agua sale desde el producto creando capilares, y aumentando la porosidad de la superficie, lo que puede contribuir a un aumento de la adsorción de aceite (Ziaifar et al., 2008). Este secado genera una presión en el producto debido a la producción de vapor de agua. Este hecho dificulta la absorción de aceite durante el proceso de fritura. Sin embargo, cuando el producto se retira del aceite de la freidora, esta presión y la temperatura del producto se reducen y se genera un efecto de vacío por condensación del vapor de agua. Entonces el aceite, que está en la superficie del producto, y el aire compiten para equilibrar la presión interna,

creándose cavidades en el producto que aumentan drásticamente la absorción de aceite (Vauvre et al., 2014).

Por tanto, la absorción de aceite puede estar condicionada por varios factores, incluyendo también el tamaño y la forma del producto frito, y su composición. A mayor superficie específica en el producto mayor absorción de aceite tendrá. El agua contenida en el producto es otro factor relacionado con la absorción de aceite. Un mayor contenido de agua se corresponde con una mayor absorción de aceite. Este aspecto está relacionado con la densidad del producto frito. Cuanto más denso es menor será la absorción de aceite (Ziaifar et al., 2008).

Hoy en día, los consumidores demandan productos bajos en grasa, aunque sin sacrificar a cambio sus características sensoriales. Esta es la razón de que se hayan desarrollado muchos estudios con el fin de reducir la absorción de aceite durante la fritura de los productos empanados. Las últimas investigaciones llevadas a cabo demuestran que existen principalmente dos formas de reducir la adsorción de aceite en los productos empanados fritos. Una de ellas consiste en la aplicación de un recubrimiento superficial, basado principalmente en hidrocoloides, que se lleva a cabo en el producto antes de ser empanado. El recubrimiento actúa como una barrera entre la parte interna del producto y el aceite, reduciendo la absorción de aceite, pero no entre el pan rallado y el aceite. Además actúa como agente ligante y mejora la adhesión del pan rallado, haciendo el producto más estable durante la etapa de congelación. Mediante el uso de hidrocoloides se puede reducir la absorción de aceite hasta en un 40% (García et al., 2004), siendo los más usados la metilcelulosa, la goma xantana y la hidroxipropilmetilcelulosa. Este efecto barrera puede ser también reforzado mediante una selección adecuada del pan rallado utilizado en el

empanado, que puede contribuir a la disminución de la absorción de aceite. Además, el tamaño de partícula del pan rallado usado en el empanado también puede influir en la absorción de aceite: un menor tamaño de partícula puede conseguir una menor absorción de aceite en el producto (Lee et al., 2013).

Por otro lado, se puede reducir la absorción de aceite usando técnicas de fritura innovadoras, como la fritura bajo presión, usando para ello gas nitrógeno, o la fritura a vacío. La fritura en freidora puede ser una fritura a presión, debido a la gran cantidad de aceite sobre el producto, pero la carga de producto debe ser muy grande para que genere una gran cantidad de vapor y se cree la sobrepresión. Los productos fritos mediante esta técnica dan lugar a productos más jugosos que los fritos de forma tradicional, pero los problemas debidos a la gran cantidad de producto necesaria para llevar a cabo esta técnica hacen que no sea muy utilizada. Por ello la técnica de fritura bajo presión más usada es la que se realiza con gas nitrógeno. Esta técnica tiene como principales ventajas la gran calidad sensorial de los productos fritos mediante esta técnica, así como la larga vida útil del aceite usado ya que no se ve afectado por la presencia de vapor de agua y la duración del periodo de fritura se reduce considerablemente. Existen diferentes estudios donde no siempre se obtiene una reducción de la absorción de aceite en el producto frito mediante esta técnica, y parece ser que la reducción obtenida puede estar relacionada con la reducción del tiempo de fritura del producto (Ballard y Mallikarjunan, 2006). La conclusión final a la que llegan todos los trabajos es la gran calidad sensorial de los productos fritos mediante presión con gas nitrógeno, superior al resto de técnicas de fritura.

Otro tipo de fritura que se propone es la fritura a vacío, que reduce la temperatura de ebullición del aceite y la pérdida de humedad en el alimento. Permite freír alimentos a temperaturas más bajas (alrededor de 20 ° C menos), conservando sus colores y sabores naturales, y la vida del aceite se extiende debido a las bajas temperaturas y la reducción de la oxidación (Moreira, 2014). Por tanto, la fritura a vacío reduce el contenido final de aceite absorbido por el producto, y puede inhibir la oxidación de los lípidos y las reacciones de pardeamiento enzimático debido a la ausencia de aire durante la fritura, y además mantiene en gran parte el color y los nutrientes del producto frito. Pero al igual que para la fritura a presión existen diferentes trabajos que cuestionan la reducción de aceite de los productos fritos mediante esta técnica, atribuyendo la absorción de aceite a la rotura del vacío, al sacar el producto de la freidora el vapor de agua condensa y se produce la absorción de parte del aceite de la superficie del producto (Garayo y Moreira, 2002).

2.3. La seguridad alimentaria de los alimentos precocinados

El consumidor se preocupa cada vez más de su salud y de la seguridad de los alimentos que consume. En el caso de los productos empanados, la acrilamida, que es una sustancia neurotóxica, es la más estudiada debido a que es perjudicial para la salud ya que está clasificada como carcinógeno por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) (Barutcu et al., 2009). Las cantidades más altas de acrilamida se encuentran en los alimentos fritos, horneados y ricos en almidón, como es el caso de los alimentos

estudiados en este trabajo, las croquetas y las pastas. Se ha demostrado que la reacción de Maillard es una de las posibles causas de la producción de acrilamida. Es una reacción química entre azúcares reductores y aminoácidos libres. Además, se ha puesto de manifiesto que existe una fuerte relación entre la formación de acrilamida y el contenido de glucosa y fructosa de la comida. Por otra parte, la seguridad microbiana de los alimentos precocinados, como los estudiados en este trabajo, también es un punto importante a tener en cuenta, ya que estos productos pueden presentar un riesgo microbiológico. Principalmente porque se manejan después de cocinar y se envasan (refrigerados o congelados) sin ningún proceso de esterilización posterior, hasta momentos antes de su consumo. Por lo general, se trata de alimentos precocinados, pero no esterilizados, y con un proceso de manipulación posterior al tratamiento térmico, por lo que son productos susceptibles de una contaminación microbiana. Se requiere una ausencia de microorganismos patógenos en el producto, ya que podrían producir una intoxicación alimentaria en el consumidor, e incluso su muerte. Por todo esto, en esta Tesis se ha estudiado el procedimiento de elaboración de este tipo de productos, para asegurar la ausencia de microorganismos patógenos. Por otra parte, también es necesario comentar que, en muchos casos, se realiza una manipulación incorrecta del producto precocinado, como puede ser la descongelación antes del cocinado previo al consumo, que puede contribuir a la proliferación de los microorganismos presentes en el producto. La congelación de estos productos mantiene su carga microbiana de forma aletargada, pero no la destruye (O'Leary et al, 2000; Durack et al, 2011). Además, la fritura previa a su consumo se realiza con una temperatura del aceite aproximadamente de 180 °C, que es una temperatura que puede ser insuficiente para la

descontaminación microbiana del producto, ya que el periodo de fritura es bastante corto en el tiempo, y la temperatura en el interior del producto puede no exceder los 60 °C, que no es adecuada para destruir la flora microbiana presente en el mismo.

2.4. Contenido en γ -orizanol del arroz

El arroz (*Oryza sativa* L.) es la principal fuente de alimento a nivel mundial. Es una fuente rica de fibra, vitaminas B1, B2, B3 y D, y de minerales tales como el Fe, Mg, Ca, y K (Jeng et al, 2012). El arroz integral (o de grano entero) se obtiene tras el descascarillado, mientras que en la obtención de arroz blanco se elimina el salvado durante la molienda, disminuyendo principalmente los lípidos, proteínas, y los compuestos antioxidantes en el grano (Ha et al, 2006; Goufo y Trindade, 2014). El γ -orizanol se encuentra tanto en el arroz integral como en el blanco, pero está sobre todo en las capas de salvado de arroz, y actúa como un antioxidante natural para mejorar la estabilidad del arroz integral (Chamnarnsin y Ahromrit, 2011). Al igual que muchos otros compuestos bioactivos que no se distribuyen uniformemente en el grano de cereal, se concentra en la capa externa y en el salvado. Entonces, el blanqueamiento (eliminación del salvado) y los pasos de pulido reducen aproximadamente el 94% del γ -orizanol del arroz integral cuando se convierte en el arroz blanco (Tuncel y Yilmaz, 2011). Por lo tanto, se recomienda el consumo de arroz integral de forma regular, ya que proporciona beneficios para la salud más allá de la nutrición básica y reduce los riesgos de muchas enfermedades crónicas (Lin y Lai, 2011; Pascual et al, 2013). Los estudios epidemiológicos sugieren que la baja incidencia de ciertas enfermedades crónicas en las regiones del mundo donde se consume arroz

podría estar asociada con el contenido de compuestos antioxidantes del arroz. Sin embargo, en comparación con otros cereales, el arroz no parece ser una fuente especialmente rica de compuestos antioxidantes. De hecho, la actividad antioxidante obtenida por el método de 2,2-difenil-1 picrilhidrazil (método DPPH) (expresada como mmol Trolox Eq / 100 g) es de 0,13-1,23 para el arroz (grano entero), mientras que es 0,45-1,70 para el maíz, y 0,11-2,90 para el trigo (Goufo y Trindade, 2014). Por lo tanto, la afirmación anterior debería estar asociada principalmente a ciertas moléculas con actividad antioxidante contenida en el arroz. Estas moléculas se pueden clasificar en seis grupos: ácidos fenólicos; flavonoides; antocianinas y proantocianidinas; tocoferoles y tocotrienoles; γ -orizanol; y ácido fólico. Los tres primeros grupos se denominan colectivamente como compuestos fenólicos (Goufo y Trindade, 2014). También, se ha puesto de manifiesto que los compuestos fenólicos exhiben actividades antioxidantes que son hasta cuatro veces más altas que las del α -tocoferol (Goffman and Bergman, 2004; Yawadio et al, 2007) y el γ -orizanol (Xu et al, 2001). Sin embargo, el γ -orizanol está presente en una concentración 13-20 veces (w / w) más alta que la de los tocoferoles y tocotrienoles totales, y el γ -orizanol posee seis veces mayor actividad antioxidante que el α -tocoferol (Bergman y Xu, 2003). Además, es interesante destacar que el γ -orizanol es una mezcla específica de esteril ferulatos que solo está presente en el arroz, y que los esteril ferulatos están presentes en el arroz en mayor concentración (200-720 mg/kg de grano entero) que en el maíz (30-70 mg/kg) o en el trigo (que tiene menos de 5 mg/kg tras la molienda y obtención de harina)

Por todo esto, se han llevado a cabo muchos trabajos para estudiar la eficacia del γ -orizanol en el tratamiento de enfermedades. Y se ha demostrado una eficacia significativa en el tratamiento de la diabetes (Kozuka et al, 2015), la

hiperlipidemia (Filho et al, 2014), el cáncer de próstata (Hirsch et al., 2015), y el síndrome metabólico (un grupo de trastornos metabólicos que incluye la hiperglucemia, hipercolesterolemia, hipertrigliceridemia y la resistencia a la insulina) (Wang et al, 2015). Por lo tanto, para experimentar los beneficios sobre la salud del γ -orizanol, el compuesto debe ser estable durante el calentamiento de los platos preparados, ya que γ -orizanol puede perderse durante la oxidación térmica que podría producirse durante el cocinado previo al consumo de estos platos (Khuwijtjaru et al, 2011). Hay algunos estudios sobre el efecto de diferentes tipos de cocción y tratamientos térmicos sobre la degradación de γ -orizanol en el arroz, o productos elaborados con arroz (Khuwijtjaru et al, 2004, 2009, 2011; Finocchiaro et al., 2007; Loypimai et al, 2009; Mishra et al, 2012; Thanonkaew et al, 2012; Pascual et al, 2013; Wang y Chen, 2014), pero no se han llevado a cabo estudios de este tipo en platos preparados sin gluten.

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

Debido a que en la bibliografía no se han abordado suficientemente los distintos aspectos que determinan la calidad y seguridad de los platos preparados sin gluten, elaborados mediante masas no fermentadas, y que faltan estudios que resuelvan concretamente los problemas de la fabricación industrial de croquetas y pastas en hojas sin gluten, en esta Tesis se plantearon los siguientes objetivos.

1. Desarrollar una nueva línea de platos preparados sin gluten, como son las pastas en hojas y las croquetas sin gluten, para ser fabricados a escala industrial, y utilizando harina de arroz, que tengan unas buenas características sensoriales (sobre todo sabor y textura), y unos costes de fabricación mínimos.
2. Desarrollar esta gama de platos preparados con una calidad diferenciada, que puede proporcionar en parte la harina de arroz (que incorpora su valor nutracéutico), para que sean atractivos e interesantes para todo tipo de consumidores, incluyendo los no celíacos.
3. Desarrollar una formulación y un procedimiento de elaboración de pastas sin gluten en hojas de gran tamaño que permita su fabricación industrial sin implicar grandes cambios en los procesos tradicionales de fabricación de este tipo de pastas a partir de harina de trigo. De esta forma se podrán fabricar platos preparados de pasta sin gluten como son los canelones y la lasaña, que requieren pasta en hojas para su elaboración.
4. Desarrollar una formulación y un método de elaboración de croquetas sin gluten a nivel industrial, que consiga obtener croquetas con unas

buenas características sensoriales y una baja absorción de aceite durante la fritura, y que resulten apetecibles para todo tipo de consumidores.

5. Desarrollar una formulación y una metodología de elaboración de pan rallado sin gluten para realizar el empanado de alimentos sin gluten, para conseguir una baja absorción de aceite durante la fritura.
6. Estudiar la influencia del calentamiento en la preparación de los platos preparados sin gluten sobre la degradación de γ -orizanol de las pastas elaboradas con harina de arroz.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Esta tesis se ha presentado mediante compendio de publicaciones. Por tanto, los Resultados y la Discusión de los mismos vienen incluidos en los artículos y patentes que componen la tesis, que se exponen en los Capítulos I a IV siguientes.

Capítulo I:

Artículo: Soto-Jover, S., Boluda-Aguilar, M., Esnoz-Nicuesa, A., Iguaz-Gainza, A., López-Gómez, A. 2015. Texture, Oil Absorption and Safety of the European Style Croquettes Manufactured at Industrial Scale. *Food Engineering Reviews*, 10.1007/s12393-015-9130-2.

Capítulo II:

Patente: López Gómez, A., Soto Jover, S., Boluda Aguilar, M. 2014. Composición y método de elaboración de alimentos empanados con baja absorción de aceite durante la fritura. *Oficina Española de Patentes y Marcas*, Patente de Invención, N° de publicación ES 2 440 092 B1.

Capítulo III:

Patente: Boluda Aguilar, M., López Gómez, A., Soto Jover, S. 2015. Composición y procedimiento de elaboración industrial de pasta sin gluten en hojas. *Oficina Española de Patentes y Marcas*, Patente de Invención, N° de publicación ES 2 474 920 B1.

Capítulo IV:

Artículo: Soto-Jover, S., Boluda-Aguilar, M., López-Gómez, A. 2016. Influence of Heating on Stability of γ -Oryzanol in Gluten-Free Ready Meals. *LWT - Food Science and Technology*, 65, 25-31. doi:10.1016/j.lwt.2015.07.058.

Capítulo I

Texture, Oil Absorption and Safety of the European Style

Croquettes Manufactured at Industrial Scale

Resumen

Las croquetas son uno de los alimentos fritos más populares de la cocina mundial, aunque pueden tener diferentes formas y sabores en función de las tendencias de consumo y la gastronomía de cada país. En este trabajo se estudian las croquetas de estilo europeo, las cuales se componen de una mezcla de ingredientes que se cuecen junto con harina de trigo y leche. De esta manera, los ingredientes sólidos están ligados mediante una salsa bechamel con una textura consistente. Esta masa debe ser enfriada, experimentando numerosos cambios físico-químicos que le aportan consistencia para poder ser dividida y formateada. A continuación, las croquetas se recubren con una solución ligante y pan rallado y se conservan en refrigeración o son congeladas. Antes de su consumo las croquetas son generalmente fritas, generando en el producto una corteza exterior crujiente y dorada, muy apreciada por el consumidor.

En este capítulo se estudian los diferentes factores tecnológicos que determinan la textura, la calidad y la seguridad de las croquetas fabricados a escala industrial, haciendo un estudio exhaustivo de la elaboración de este producto sin gluten, sustituyendo la harina de trigo por harina de arroz.

La reología es muy importante en el estudio de la tecnología de fabricación de masas para la elaboración de platos preparados, ya que da información sobre los factores que determinan su comportamiento durante la manipulación mecánica y la influencia de distintos ingredientes, aportando técnicas de ensayo muy útiles para estudiar la problemática de elaboración de productos sin gluten. Estos ensayos permiten analizar la influencia de las condiciones de procesado sobre la formación de gel y las características reológicas de la masa en función de los ingredientes. El reómetro es el

instrumento utilizado para realizar el estudio reológico, y los tests *creep-recovery* los más interesantes para encontrar la composición más adecuada de las masas para la elaboración de croquetas sin gluten.

Los atributos de calidad más valorados en las croquetas y en la mayoría de los empanados es la combinación de una textura crujiente exterior con una textura suave y jugosa en el interior. Pero el carácter crujiente depende de los ingredientes, la formulación, el empanado y la fritura. Además, el empanado junto con la masa interna de las croquetas reduce la deshidratación e influye en la absorción de aceite de las croquetas durante la fritura. En este trabajo se estudian los mecanismos de absorción de aceite en el producto empanado frito, en respuesta a la creciente demanda del consumidor de productos fritos con baja absorción de aceite. Pero el logro de todas estas propiedades sensoriales y nutricionales está influenciado por los ingredientes y composición de la masa interna y el empanado, por la tecnología de fabricación, y también por el proceso de fritura o preparación antes de su consumo. Por ello, en este trabajo se estudian las técnicas más avanzadas que podrían permitir reducir la absorción de aceite en el producto, siendo las más importantes el uso de diferentes técnicas de fritura, como la fritura a presión o a vacío, y el uso de hidrocoloides en la formulación de la solución ligante o del empanado. También, se demuestra que las croquetas sin gluten con pan rallado sin gluten, desarrolladas en esta Tesis, pueden tener una muy reducida absorción de aceite durante la fritura si se compara con la que tienen las croquetas elaboradas con harina de trigo.

Además, como las croquetas son un alimento precocinado deben tener una adecuada seguridad alimentaria. La etapa de cocción a la que se somete la masa de relleno del producto durante su preparación y la fase de fritura

previa a su consumo puede que no sean suficientes para destruir la posible carga de patógenos en el producto. En este trabajo se demuestra que las croquetas que están contaminadas con microorganismos patógenos puede que no se descontaminen con los procedimientos habituales de fritura o calentamiento (microondas o mediante horno de aire caliente). Por ello, se propone el uso de una ingeniería de seguridad alimentaria que garantice la seguridad alimentaria de estos productos, como el uso de bajas temperaturas en las salas de procesado, una adecuada limpieza y desinfección de las áreas de procesado y equipos, así como el uso de entornos microbiológicamente controlados (con equipos de filtración de aire), sobre todo en las etapas de más riesgo de contaminación, como son las etapas de abatimiento (de enfriamiento de las masas de relleno de las croquetas), que se alarga durante bastantes horas, y la de formateado donde las croquetas tienen una alta manipulación.

Texture, Oil Adsorption and Safety of the European Style Croquettes Manufactured at Industrial Scale

Soto-Jover, S., Boluda-Aguilar, M., Esnoz-Nicuesa, A. et al. Texture, Oil Adsorption and Safety of the European Style Croquettes Manufactured at Industrial Scale. *Food Engineering Reviews* (2015) 8(2): 81-200. doi: 10.1007/s12393-015-9130-2

Capítulo II

Composición y método de elaboración de alimentos
empanados con baja absorción de aceite durante la fritura

Resumen

Objeto de la invención

La presente invención está relacionada, en general, con el campo de la tecnología de elaboración de alimentos precocinados empanados, refrigerados y/o congelados, que son fritos en aceite antes de su consumo, ya que propone una nueva composición y un nuevo método de elaboración de estos productos refrigerados y/o congelados que permite que absorban menos aceite durante la fritura previa a su consumo.

Estado de la técnica

La característica más valorada en los alimentos precocinados empanados es la textura crujiente exterior combinada con una textura interior más o menos suave y jugosa. El revestimiento exterior consigue además reducir la deshidratación interior del producto cuando se fríe, y contribuye a que se forme una superficie exterior dorada muy atractiva para el consumidor. Por otro lado, los consumidores son cada vez más conscientes de la relación entre alimentación y salud, lo que justifica que aumente continuamente la demanda de productos con bajos niveles de grasas, azúcar y sal, pero poniendo de manifiesto al mismo tiempo que no se quiere renunciar a su calidad sensorial. En este sentido, es creciente la demanda de productos que no aumenten su contenido en grasa durante la fritura.

La presente invención soluciona los problemas anteriormente expuestos ya que proporciona una composición para la elaboración de croquetas y/o productos empanados refrigerados o congelados que hace que éstos tengan una baja absorción de aceite durante su fritura.

Descripción de la invención

El nuevo método de elaboración de alimentos empanados se refiere tanto a la fabricación del pan rallado a emplear en el empanado como a la fabricación del producto empanado.

En primer lugar, la presente invención se refiere a una composición para la elaboración de croquetas o de otros productos empanados, refrigerados o congelados, que comprende de un 5-20 % de harina de arroz en peso, y entre un 0.1-3 % de goma xantana en peso con respecto al peso total del producto. La variante de procedimiento que se propone en esta invención, para la elaboración de alimentos empanados a base de piezas de carne o pescado, y para que absorban una cantidad reducida de aceite durante la fritura en baño de aceite, consiste básicamente en sustituir la harina o el almidón de maíz o trigo en su elaboración por harina o almidón de arroz blanco o integral (siendo utilizado en las mismas proporciones que cuando se utiliza la harina o el almidón de maíz o trigo). Otra variante consiste en que, antes de empanar el producto, se recubre con una solución de ligante formulado como una solución (al 0.25-0.50% en agua) de goma xantana. Una vez recubierto el producto con ligante, se recubre de pan rallado de arroz, elaborado con la composición y procedimiento de elaboración descritos en esta patente.

De la misma manera, y también como objeto adicional de esta invención, la formulación para la elaboración del pan rallado comprende los siguientes ingredientes (expresados en peso total del producto): 35-55% de harina de arroz; 2-4% de azúcar; 0.5-3.5% de sal; 0.5-3.5% de levadura; 30-60% de agua; 0.1-0.5 % de goma xantana; 0- 9% de albúmina. Y el método de elaboración del pan rallado objeto de esta invención se caracteriza por incluir

las siguientes etapas: 1) preparación de la masa; 2) fermentación o de producción de gas; 3) cocción; 4) secado y rallado del pan.

Los resultados obtenidos muestran una reducción del 27% de la absorción de aceite de las croquetas elaboradas con harina de arroz blanco y pan rallado de arroz blanco, y de un 66% menos de absorción de las croquetas elaboradas con harina de arroz integral y pan rallado de arroz integral, con respecto a las croquetas elaboradas de la misma forma con harina de trigo y pan rallado de trigo. Con respecto a los nuggets de pollo, el cambio del empanado, sustituyendo el pan rallado de trigo por el pan rallado de harina de arroz blanco propuesto en esta invención, supone un 28% menos de absorción de aceite durante la fritura.

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 092**

21 Número de solicitud: 201331812

51 Int. Cl.:

A23L 1/00 (2006.01)

A21D 2/18 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

12.12.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.01.2014

Fecha de la concesión:

07.08.2014

45 Fecha de publicación de la concesión:

14.08.2014

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA
(100.0%)

Ed. "La Milagrosa" Plaza Cronista Isidoro
Valverde, s/n
30202 Cartagena (Murcia) ES

72 Inventor/es:

LÓPEZ GÓMEZ, Antonio;
SOTO JOVER, Sonia y
BOLUDA AGUILAR, María

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

54 Título: **Composición y método de elaboración de alimentos empanados con baja absorción de aceite durante la fritura**

57 Resumen:

Composición y método de elaboración de alimentos empanados con baja absorción de aceite durante la fritura.

La presente invención se refiere a una composición y método para la elaboración de croquetas y alimentos empanados, refrigerados o congelados que consigue reducir de forma notable la absorción de aceite durante la fritura previa a su consumo.

ES 2 440 092 B1

DESCRIPCIÓN

Composición y método de elaboración de alimentos empanados con baja absorción de aceite durante la fritura

Objeto de la invención

5 La presente invención está relacionada, en general, con el campo de la tecnología de elaboración de alimentos precocinados empanados, refrigerados y/o congelados que son fritos en aceite antes de su consumo, ya que propone una nueva composición y un nuevo método de elaboración de estos productos refrigerados y/o congelados que permite que absorban menos aceite durante la fritura previa a su consumo. Concretamente, la presente invención se refiere a la elaboración de platos preparados empanados, refrigerados y/o congelados, como son las croquetas congeladas, las carnes empanadas congeladas y los pescados empanados congelados, que sufren una operación de fritura previa a su consumo, ya que esta
10 invención propone una nueva composición en el empanado y un nuevo método de elaboración de estos productos que permite una disminución de hasta un 50% en el aceite absorbido durante su fritura. Pero, también, esta invención está relacionada con el campo de la elaboración de pan rallado, ya que presenta una nueva composición para la elaboración del mismo, de forma que su aplicación al empanado de los citados productos da lugar a una menor absorción de aceite durante la fritura de los mismos.

Estado de la técnica

15 Las croquetas de todo tipo, así como los productos a base de carne (como por ejemplo los nuggets de pollo) o pescado (como por ejemplo los palitos de pescado), más o menos elaborados y recubiertos con una capa a base de pan rallado, se engloban en el grupo de alimentos empanados. La característica más valorada en estos productos es la textura crujiente exterior combinada con una textura interior más o menos suave y jugosa. El carácter crujiente de estos productos viene determinado principalmente por los ingredientes empleados en la formulación del recubrimiento, así como por su preparación y cocinado mediante fritura antes de su consumo. El revestimiento exterior o empanado consigue además reducir la deshidratación interior del producto cuando se fría, y contribuye a que se forme una superficie exterior dorada muy atractiva para el consumidor. Por ello, para conseguir la citada textura y apariencia exterior se han de seleccionar adecuadamente los ingredientes del citado recubrimiento (VARELA, P., SALVADOR, A., y FISZMAN, S. "Methodological
20 developments in crispness assessment: Effects of cooking method on the crispness of crusted foods" LWT-Food Science and Technology, 2008, Vol. 41, páginas 1252-1259.).

25 Por otro lado, los consumidores son cada vez más conscientes de la relación entre alimentación y salud, lo que justifica que aumente continuamente la demanda de productos con bajos niveles de grasas, azúcar y sal, pero poniendo de manifiesto al mismo tiempo que no se quiere renunciar a su calidad sensorial. En este sentido, es creciente la demanda de productos que no ganen en grasa durante la fritura. Los consumidores demandan productos fritos porque la fritura sigue siendo una técnica culinaria muy popular, ya que da lugar a alimentos con atributos sensoriales muy apreciados. Esta es la razón de que en los últimos años se estén desarrollando gran cantidad de estudios para conseguir que el proceso de fritura mejore la calidad sensorial y nutricional de los productos fritos, tratando de obtener, sobre todo, una menor absorción de aceite, cuidando al mismo tiempo el sabor del producto empanado (tal como ponen de relieve los autores Y. HIRAOKA, E. OUSAKA, T. HIRAKI, H. HARADA, y J. TSUJITA en la solicitud de patente US 2011/0268839 A1, de título "Bread Dough and bread product with reduced oil absorption, and production process thereof"). Pero, la consecución de todas estas mejoras de calidad sensorial y nutricional en el producto frito viene determinada, en gran parte, por la composición o ingredientes que se utilizan en su fabricación, y por la forma de llevar a cabo el proceso de fritura (tal como se pone de manifiesto en la patente US2012/0141647 A1 que se describe a continuación; o en el trabajo de S. LEE, J. YOO, G.E. INGLET, y S. LEE, publicado
30 en 2011, con el título "Particle Size Fractionation of High-Amylose Rice (Goami 2) Flour as an Oil Barrier in a Batter-Coated Fried System", en la revista Food and Bioprocess Technology (artículo con la referencia bibliográfica: DOI 10.1007/s11947-011-0721-5).

35 Así, la solicitud de patente US 2011/0268839 A1 reivindica el uso de gel o sol de harina de la planta "lengua del diablo" (o "konnyaku", en japonés) como uno de los ingredientes en la formulación del pan para fabricar pan rallado, o masas de harina de trigo para freír (como los donuts), para obtener finalmente masas de trigo o productos empanados con la capacidad de absorber menos aceite durante la fritura. De esta manera, la citada solicitud de patente pone de manifiesto que se puede conseguir una reducción hasta del 14% en la absorción de aceite durante la fritura del pan rallado, en función de la proporción añadida de este ingrediente. También, en dicha solicitud de patente, se indica que disminuye la absorción de aceite en el pan rallado frito cuando aumenta el tamaño de partícula del pan rallado hasta 10-20 mesh. Pero, esta
40 disminución en la absorción de aceite es como mucho de un 30%, y este efecto se consigue con pan rallado con una proporción de "konnyaku" hasta del 80% en peso sobre el peso de harina de cereal utilizada. En cualquier caso, la solución tecnológica que ofrece la citada solicitud de patente no consigue una disminución relativamente grande en la absorción de aceite durante la fritura, ni analiza el efecto de este ingrediente en la formulación de panes rallados con harina de cereales sin gluten.

Algunas patentes, como la patente ES2346505 del autor M. EMBUENA, de título “Nueva formulación para la preparación de alimentos sin gluten”, y publicada en 2010, se refieren a formulaciones para la elaboración de pan rallado sin gluten, y elaboración de productos cárnicos empanados sin gluten, pero no proponen una formulación concreta para conseguir una menor absorción de aceite durante la fritura de estos productos empanados, ni se refiere a la elaboración de otros alimentos empanados como son las croquetas.

Hay otras patentes que se refieren a la formulación del recubrimiento o batido para la elaboración de rebozados que cuando se fríen absorben menos aceite. Por ejemplo, la patente US5601861 de título “Method of making battered and/breaded food compositions using calcium pectins”, de los autores T. GERRISH, C. HIGGINS, y K. KRESL, que consigue reducciones de grasa de hasta el 50% en el producto frito; y la solicitud de patente US2012/0141647 A1, de los autores Y.J. KIM, S.S. SONG, C.S. LIM, H.G. LEE, S.Y. LEE, I.Y. BAE, D.N. KIM y Y.J. LEE, de título “Batter mix composition with reduced oil absorption”, considerando los ingredientes: almidón, goma, y levadura artificial. También, la patente US 7820217 B2, de los autores T. KAWAI, K. MIYAMOTO, H. KOUNO, Y T. HAGI, publicada en 2010 y titulada “Conditioning agent for fry food”, se refiere al interés del uso de polvo de un polisacárido, pero teniendo un tamaño de partícula de 20 µm o menos, en la formulación del producto a freír, para conseguir una reducción significativa en la absorción de aceite en el producto frito. Pero, estos documentos no proponen una nueva formulación del pan rallado para la obtención de productos empanados con baja absorción de aceite durante la fritura, ni contemplan el uso de harinas de cereales sin gluten para su elaboración. También, el citado trabajo de S. Lee, J. Yoo, G.E. Inglett, y S. Lee, publicado en 2011, se refiere a la preparación de recubrimientos o batidos para la elaboración de rebozados, que cuando se fríen pueden absorber hasta un 15% menos de aceite. Pero, estos trabajos no se refieren a productos empanados con pan rallado.

Por otro lado, también existen otras patentes, como la solicitud de patente EP1510139, de título “Starches for reduced-fat fried food systems”, de los autores BILLMERS R.L., SHI YONG-CHENG, y DIHEL D.L., y publicada en 2005, que reivindican el uso de almidones en la formulación de los recubrimientos a aplicar al producto que se va a freír, pero no se refieren a productos empanados utilizando pan rallado como recubrimiento. En efecto, los hidrocoloides si se usan como recubrimientos pueden tener el efecto de disminuir la absorción de aceite en el producto frito correspondiente, tal como indican los autores VARELA P., y FISZMAN S.M., en el artículo titulado “Hydrocolloids in fried foods. A review”, publicado en 2011 en la revista Food Hydrocolloids (en el volumen 25, número 8, y páginas 1801-1812).

Y hay trabajos de investigación que muestran que la fabricación de pan rallado mediante extrusión da lugar a productos empanados que absorben un poco menos de aceite durante la fritura (tal como lo exponen los autores J.Z. YU, y AUGUSTINE, A, en su artículo titulado “Effect of extrusion cooking on the properties and acceptability of bread-crumbl-like coating products”, publicado en 2002 en la revista International Journal of Food Properties, en el volumen 5, número 3, y páginas 573-584). Pero, la disminución de la absorción de aceite es relativamente pequeña.

La transglutaminasa de origen microbiano (TGM) también ha sido propuesta para ser aplicada en la elaboración del pan de partida para mejorar las propiedades de rotura (el carácter crujiente) y disminuir la absorción de aceite del pan rallado correspondiente, pero se consigue solamente una reducción de como mucho el 12% en la absorción de aceite con este procedimiento (tal como demuestran los autores K. YAMAZAKI, Y. NARUTO, H. NAKAMURA, y K. TAKAHASHI, en el artículo titulado “Improving the Breaking Properties and Oil Absorption of Breadcrumbs by Microbial Transglutaminase” publicado en 2007 en la revista Food Science and Technology Research, en el volumen 13, número 1, y páginas 28-34).

Y también se ha propuesto el uso de una solución de proteína de suero de leche para ser aplicada, bañando el producto en la misma, después del empanado o aplicación del pan rallado, para reducir la absorción de aceite durante la fritura, en productos empanados como los que se elaboran a base de carne de pollo (tal como describen los autores E. Mah, J. Price, y R.G. Brannan, en su artículo titulado “Reduction of Oil Absorption in Deep-Fried, Battered, and Breaded Chicken Patties Using Whey Protein Isolate as a Postbreeding Dip: Effect on Lipid and Moisture Content”, y publicado en 2008 en la revista Journal of Food Science, en el Volumen 73, Número 8, y páginas S412-S417). Una propuesta parecida se hace en la patente de C. BARBE-RICHAUD CHRISTOPHE y L. LE GOFF (de título “Breaded food product”, y número de publicación internacional WO 2008/139076 A1), donde para conseguir productos empanados bajos en grasa, se baña el producto empanado en una solución de proteínas de origen animal o vegetal, y reducir así la absorción de aceite durante la fritura. También, la patente número WO2007041682 (A1) (de título “Fried food products having reduced fat content”, de los autores A. JAMSHID, K. LAURIE J. y S. DURWARD A.) propone aplicar un recubrimiento parecido a los anteriores para conseguir un producto frito con bajo contenido en aceite. Pero, la reducción en la absorción de aceite es como mucho del 37% cuando se aplican las soluciones anteriores.

En definitiva, se ha hecho la revisión bibliográfica correspondiente y de patentes, y no se ha encontrado ninguna propuesta de formulación y elaboración específica de pan rallado a base de harina de arroz que permita una reducción importante (superior al 40% en algunos casos) en la absorción de aceite en la fritura del producto empanado correspondiente. Y tampoco se ha encontrado una propuesta específica de formulación y elaboración de croquetas que permita reducir de forma muy significativa, hasta en un 50%, la absorción de aceite durante la fritura de las mismas en baño de aceite a una

temperatura igual o superior a 180°C Existe pues la necesidad de proporcionar alimentos que presenten baja absorción del aceite durante su fritura.

La presente invención soluciona los problemas anteriormente expuestos puesto que proporciona una composición para la elaboración de croquetas y/o productos empanados refrigerados o congelados que hace que éstos tengan una baja absorción de aceite durante su fritura.

Descripción de la invención

Así pues la presente invención en un primer aspecto se refiere a una composición (de aquí en adelante, composición de la presente invención), para la elaboración de croquetas y/o productos empanados, refrigerados o congelados que comprende:

- 0.1-20% en peso respecto al peso total del producto de harina de arroz
- 0.01-3 % en peso respecto al peso total del producto de hidrocoloide

En una realización particular, la composición de la presente invención comprende:

- 5-20% en peso respecto al peso total del producto de harina de arroz
- 0.1-3% en peso respecto al peso total del producto de hidrocoloide.

En una realización particular, la harina de arroz es harina de arroz blanco o harina de arroz integral.

En otra realización particular, el hidrocoloide es seleccionado de entre la goma guar, la hidroxipropilmetil celulosa (HPMC), o goma xantana. Preferentemente es la goma xantana.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la elaboración de productos empanados, refrigerados o congelados (de aquí en adelante procedimiento de la presente invención) que comprende la adición a dicho producto de la composición de la presente invención.

En una realización particular, el procedimiento de la presente invención, comprende una etapa de empanado del producto que se realiza con un pan rallado obtenido a partir de un pan elaborado con una composición que comprende:

- 35-55% en peso de harina de arroz
- 2-4% en peso de azúcar
- 0.5-3.5% en peso de sal
- 0.5-3.5% en peso de levadura
- 30-60% en peso de agua
- 0.1-0.5 % de hidrocoloide
- 0- 9% de albúmina

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de la composición de la presente invención para la elaboración de croquetas y/o productos empanados refrigerados o congelados.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a las croquetas y/o productos empanados, refrigerados o congelados que comprenden la composición de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La composición para la fabricación del pan rallado a la que se refiere esta invención se caracteriza porque los ingredientes utilizados son los siguientes, expresando la proporción en porcentaje respecto de la masa total de la mezcla:

- 35-55% de harina de arroz blanco o integral, preferentemente 40-52%
- 2-4% de azúcar, preferentemente 2.5-3.5%.
- 0.5-1.5% de sal, preferentemente 0.6-1.0%.

0.5-3.5% de levadura fresca (de la especie *Saccharomyces cerevisiae*) o levadura química (gasificante), preferentemente 1.0-3.0%.

30-60% de agua, preferentemente 33-56%.

0.1-0.5% de hidrocoloide, preferentemente goma xantana en la proporción de 0.15-0.40%.

5 0.0-9.0% de proteína láctea, vegetal o de huevo, preferentemente albúmina en la proporción de 0.0-9.0%.

10 Cuando la citada composición incluya gasificante, podrá ser seleccionado preferentemente de entre un grupo que consiste en difosfatos de potasio y sodio (E-450), carbonato y bicarbonato de sodio (E-500 y E-550, e incluir antiaglomerante, como el sulfato cálcico (E-516). La presente invención, tal como se ha indicado anteriormente, se refiere también a la composición del producto a empanar, como es el caso de las croquetas, y se caracteriza porque, para obtener masa de croquetas con baja absorción de aceite durante su fritura, se utilizan los mismos ingredientes (y aproximadamente la misma proporción en peso) que en la preparación de una masa tradicional de croquetas (de pollo, pescado, jamón, vegetal, etc.), pero sustituyendo la harina de trigo o de otros cereales y el almidón utilizado de distintas procedencias por harina de arroz blanco o integral (en una proporción comprendida entre el 5 y el 20%, y preferentemente, entre el 10 y el 15%, respecto del peso total de la masa de croquetas), y realizando además la adición a dicha masa (en una proporción de 0.1-3%, preferentemente 0.25-0.50%) de un hidrocoloide apropiado (preferentemente goma xantana).

15 Y el nuevo método de elaboración de alimentos empanados se refiere tanto a la fabricación del pan rallado a emplear en el empanado, como a la fabricación del producto antes de empanar, como es el caso de las croquetas, los filetes de carne y pescado empanado, y los productos cárnicos empanados como los nuggets, y los productos empanados a base de pescado como es el caso, por ejemplo, de los palitos de merluza o palitos de otro tipo de pescado o marisco.

20 Así, como objeto adicional de esta invención, el método de elaboración del pan rallado objeto de esta invención se caracteriza por incluir las siguientes etapas:

25 (1) Etapas de preparación de la masa. Primero se mezclan todos los ingredientes secos y posteriormente se amasan enérgicamente cuando se incorpora el agua con la levadura disuelta (o el gasificante disuelto). El hidrocoloide añadido (usando preferentemente la goma xantana) debe ser previamente disuelto en una pequeña porción de agua, con gran agitación, y, en forma de gel, se incorpora junto a los demás ingredientes y se procede al amasado. La masa así obtenida presenta un aspecto que difiere mucho del pan tradicional, ya que se presenta en forma líquida y debe disponerse en moldes. En una variante de realización de esta etapa de preparación de la masa, el agua a añadir se utiliza muy caliente, a una temperatura de entre 90 y 100°C, y se mezcla con una parte de la cantidad de harina de arroz a utilizar, para conseguir una temperatura final de unos 25-30°C (preferentemente 30°C). Luego, se mezcla el resto de los ingredientes (incluyendo el hidrocoloide previamente disuelto), y se agregan a la mezcla realizada de harina y agua muy caliente, y se amasa todo. En este caso, como se consigue una cierta pregelatinización del almidón de la harina de arroz, la masa presenta cierta viscoelasticidad y es suficientemente manejable para formar piezas de masa de pan, sin necesidad de utilizar moldes.

35 (2) Etapas de fermentación o de producción de gas. Una vez que se ha obtenido la masa, se introduce en un fermentador a 30°C (con una humedad relativa de 80-90%) hasta que la masa dobla su volumen, lo que se produce en un tiempo comprendido entre 40 minutos y una hora. Cuando se utiliza levadura química (gasificante) la masa obtenida no tiene que sufrir la etapa de fermentación puesto que no posee levadura fresca, y por ello se pasa directamente la masa obtenida al horno, a la etapa de cocción.

40 (3) Etapas de cocción. Seguidamente el pan se cuece en un horno a 175-200°C durante un tiempo de 45 minutos a 1 hora. a 175-200°C durante un tiempo de 45 minutos a 1 hora.

45 (4) Etapas de secado y rallado del pan. Una vez elaborado el pan se debe transformar en pan rallado, y para ello se lleva a cabo primero el secado a una temperatura de 40-50°C (preferentemente 45°C) durante un tiempo de 10-24 horas. Transcurrido este tiempo, el pan seco obtenido es molido hasta obtener un tamaño de miga comprendido entre 0,5 y 1 mm. El pan rallado así obtenido ya se puede utilizar en las etapas de empanado de los productos empanados objeto de esta invención.

De la misma manera, y también como objeto adicional de esta invención, el método de elaboración del producto empanado objeto de esta invención se caracteriza por incluir las siguientes etapas:

50 (a) Etapas de preparación y cocinado de la masa, para el caso de las croquetas. Se lleva a cabo según el procedimiento tradicional que se utiliza para las croquetas tradicionales, en función de su composición. La única diferencia es que la harina de arroz con la goma xantana (que sustituyen el almidón y la harina de

otros cereales) se añade en el momento en que se deba adicionar la harina y el almidón según la receta tradicional.

- 5 (b) Etapas de abatimiento de la masa, para el caso de las croquetas. Se lleva a cabo según el procedimiento tradicional que se utiliza para las croquetas tradicionales. En este caso, una vez elaborada la masa de las croquetas, se necesita de un cierto tiempo de enfriamiento en reposo, etapa que se denomina abatimiento, donde se produce la gelificación de la masa debida al enfriamiento, lo que aporta unas características reológicas que hacen posibles el posterior formado de la croqueta y su empanado. El abatimiento tendrá lugar en refrigeración con aire frío a 5°C. Para el abatimiento, la masa de las croquetas se dispondrá en rustidera de unos 5 cm de altura, hasta alcanzar una temperatura de unos 38°C.
- 10 (c) A esta temperatura la masa ya ha sufrido el proceso de gelificación, y puede formarse o formatearse. Pero, el abatimiento también se podrá hacer según otros procedimientos para conseguir el mismo efecto de gelificación que el procedimiento tradicional.
- 15 (d) Etapas de empanado. Una vez que se hace el formado de la croqueta o del producto a empanar, el empanado se llevará a cabo mediante la aplicación previa de un recubrimiento de ligante formulado como una solución (con una concentración en agua de 0.1-3%, preferentemente 0.25-0.50%) de un hidrocoloide apropiado (preferentemente goma xantana). Una vez recubierto el producto con ligante, se recubre de pan rallado de arroz, elaborado con la composición y el procedimiento descritos anteriormente.
- 20 (e) Etapas de congelación y conservación hasta la realización de la fritura. La congelación se llevará a cabo con aire frío a una temperatura inferior a -18°C, preferentemente inferior a -30°C; mientras que la conservación se hará a una temperatura inferior a -17°C, preferentemente, entre -18°C y -24°C.

25 La variante de procedimiento que se propone en esta invención, para la elaboración de alimentos empanados a base de piezas de carne o pescado, como los filetes de carne o pescado empanados, o los nuggets de pollo, o los palitos de pescado o de marisco, y para que absorban una cantidad reducida de aceite durante la fritura en baño de aceite, consiste básicamente en sustituir la harina o el almidón de maíz o trigo en su elaboración por harina o almidón de arroz blanco o integral (siendo utilizado en las mismas proporciones que cuando se utiliza la harina o el almidón de maíz o trigo). Otra variante consiste en que, antes de empanar el producto, se recubre con una solución de ligante formulado como una solución (con una concentración en agua de 0.1-3%, preferentemente 0.25-0.50%) de un hidrocoloide apropiado (preferentemente goma xantana). Una vez recubierto el producto con ligante, se recubre de pan rallado de arroz, elaborado con la composición y el procedimiento descritos anteriormente.

30 A continuación se recogen ejemplos, como modos no exclusivos, de realización de la invención.

EJEMPLO 1. Composición y elaboración de pan rallado que consigue una baja absorción de aceite en los productos empanados correspondientes cuando se fríen en baño de aceite.

En este ejemplo, los ingredientes utilizados en la elaboración de pan rallado de arroz blanco son los siguientes, expresando la proporción en porcentaje respecto de la masa total de la mezcla:

- 35 37.88% de harina de arroz blanco
- 3.3% de azúcar
- 0.76% de sal
- 1.14% de levadura fresca
- 56.82% de agua
- 40 0.38% de goma xantana

45 Etapas de preparación de la masa. Primero se mezclan todos los ingredientes secos y posteriormente se amasan energicamente cuando se incorpora el agua con la levadura disuelta. La goma xantana antes de añadirse es previamente disuelta en una pequeña porción de agua, con gran agitación, y, en forma de gel, se incorpora junto a los demás ingredientes y se procede al amasado. La masa así obtenida presenta un aspecto que difiere mucho del pan tradicional, ya que se presenta en forma líquida y debe disponerse en moldes. Una vez la masa se ha vertido en los moldes se introduce en un fermentador a 30°C (con una humedad relativa de 80-90%) hasta que la masa dobla su volumen, lo que se produce en unos 40 minutos.

Etapa de cocción. Seguidamente el pan se cuece en un horno a 200°C mediante convección forzada durante un tiempo de 45 minutos.

5 Etapa de rallado del pan. Una vez elaborado el pan se lleva a cabo el secado en estufa a una temperatura de 45°C durante un tiempo de 16 horas. El pan seco obtenido es molido hasta obtener un tamaño de miga comprendido entre 0,5 y 1 mm. El pan rallado así obtenido ya se puede utilizar en las etapas de empanado de los productos empanados correspondientes.

EJEMPLO 2. Elaboración de croquetas con baja absorción de aceite durante su fritura en baño de aceite.

Como un modo no exclusivo, y como ejemplo, de preparación de masa de croquetas de jamón con baja absorción de aceite se emplean los siguientes ingredientes:

- 11.38% de jamón serrano
- 10 1.02% de albúmina
- 3.79% de aceite de oliva
- 7.58% de mantequilla
- 2.28% de cebolla troceada
- 12.89% de harina de arroz blanco o integral
- 15 60.67% g de leche
- 0.15% de sal
- 0.25% de goma xantana

El procedimiento seguido en su elaboración es el siguiente.

20 Etapa de preparación y cocinado de la masa. Se lleva a cabo según el procedimiento tradicional que se utiliza para las croquetas tradicionales. En este caso, en el recipiente de cocción se introduce el aceite junto con la mantequilla y la cebolla, se calientan con agitación media hasta que la mantequilla se haya disuelto y la cebolla comience a pocharse, esta etapa dura aproximadamente unos 3 minutos. Seguidamente se incorpora la harina con la goma xantana y se mezcla hasta que se incorpora totalmente, utilizando en esta fase unos 2 minutos. A continuación se añade la leche y la sal y se mezcla con gran agitación durante unos 30 segundos, se le añade aproximadamente la mitad del jamón en trocitos y se cocina con una 25 agitación media continua durante unos 7 minutos. Transcurrido este tiempo, la masa ya está lista, se deja reposar un par de minutos y entonces se le añade el resto de jamón y la albúmina, que se mezclan hasta formar parte de la masa.

Etapa de abatimiento de la masa. Se lleva a cabo en refrigeración con aire frío a 5°C. Para el abatimiento, la masa de las croquetas se dispone en rustidera de unos 5 cm de altura, hasta alcanzar una temperatura de unos 38°C. A esta temperatura la masa ya ha sufrido el proceso de gelificación, y puede formarse o formatearse.

30 Etapa de formado y empanado. Se toman porciones de masa comprendidas entre 28 y 30 g, y se les da una forma cilíndrica. A continuación se recubren con una solución de ligante (usando la citada solución de goma xantana al 0.50%). Una vez recubiertas las croquetas formadas con ligante, se recubren de pan rallado de arroz, que ha sido elaborado según el ejemplo 1 anterior.

35 Etapas de congelación y conservación hasta la realización de la fritura. La congelación se lleva a cabo con aire frío a una temperatura inferior a -40°C; mientras que la conservación se hace a una temperatura inferior a -18°C.

EJEMPLO 3. Elaboración de alimentos empanados a base de piezas de carne (nuggets de pollo), con baja absorción de aceite durante su fritura en baño de aceite.

La receta empleada en la elaboración de nuggets de pollo ha sido la siguiente:

- 500 g de pechuga de pollo,
- 40 60 g de leche entera,
- 60 g de queso para untar,
- 5 g de sal

0.5 g de ajo en polvo.

Como ligante se ha utilizado la citada solución de goma xantana al 0.5%. El empanado se ha realizado utilizando el pan rallado elaborado tal como se describe en el ejemplo 1 anterior.

5 *EJEMPLO 4. Resultados de absorción de aceite en los alimentos empanados con la nueva composición y nuevo procedimiento de elaboración que propone esta invención. Datos obtenidos para algunos ejemplos de realización de la invención.*

Se han preparado croquetas según las composiciones y los procedimientos descritos en los ejemplos 1 y 2. Y, para comparar la intensidad de absorción de aceite durante la fritura en baño de aceite a 180°C, se han elaborado también croquetas tradicionales, con el mismo procedimiento, pero utilizando harina de trigo y pan rallado tradicional de trigo.

10 La determinación del contenido en grasa de cada muestra (antes y después de freír) se ha llevado a cabo con extracción previa en Soxhlet, y según el método propuesto por la AOAC (Número 991.36, descrito en la publicación: AOAC (1996), "Official methods of analysis of AOAC international" (16th ed.). Gaithersburg, Md: Association of Official Analytical Chemists).

15 El producto empanado es deshidratado (según la metodología AOAC 39.1.02), antes de su extracción en Soxhlet, en una estufa de aire forzado a 102°C durante 18 horas. A continuación, se extrae la grasa de una cantidad conocida de muestra de producto empanado deshidratado (como las croquetas secas y trituradas), mediante éter de petróleo. Luego se evapora este disolvente en rota-vapor. La muestra que queda en el balón del rota-vapor es la grasa que contenía la cantidad inicial de muestra seca puesta en el dedal de extracción. Esta cantidad dividida por el peso de muestra y multiplicando el resultado por 100 da el contenido en materia grasa en la muestra, expresado en porcentaje en peso de muestra fresca (sin secar).

20 Algunos resultados obtenidos de reducción de absorción de aceite de estos productos empanados durante su fritura en baño de aceite se presentan en la Tabla 1. Se pone de manifiesto que, en la elaboración de croquetas congeladas con la nueva composición y utilizando el nuevo procedimiento de elaboración se consigue una reducción de la absorción de aceite del orden del 27% cuando se utiliza harina de arroz blanco, y más del 65% cuando se utiliza harina de arroz integral (tanto en la preparación del pan rallado como en la elaboración de la propia croqueta), si se compara con croquetas tradicionales elaboradas con harina de trigo y pan rallado tradicional de trigo.

25 También, se ha analizado la absorción de aceite durante la fritura de croquetas comerciales de jamón, pero elaboradas con harina de trigo y pan rallado tradicional de trigo. Se ha observado que, en algunos casos, la absorción de aceite podía llegar a ser hasta del 98%. Es decir, la cantidad de grasa inicial en la muestra casi se duplicaba durante la fritura en baño de aceite a 180°C. Por tanto, se pone de manifiesto el gran interés de usar la nueva composición y el nuevo procedimiento de elaboración de alimentos empanados congelados para conseguir una notable reducción de la absorción de aceite durante su fritura en baño de aceite a unos 180°C.

30 Por otro lado, se han preparado también nuggets de pollo, utilizando las composiciones y el procedimiento descritos en los ejemplos 1 y 3. Con la misma metodología utilizada en el caso anterior de estudio de la absorción de aceite en la fritura de croquetas, también se ha analizado la absorción de aceite durante la fritura de estos nuggets, comparando la absorción de aceite con la obtenida en la fritura de nuggets elaborados de forma tradicional con pan rallado de trigo. Se han obtenido los resultados que se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1. Absorción de aceite en productos empanados durante su fritura en baño de aceite a 180°C. Comparación entre los alimentos empanados tradicionales y los obtenidos con la nueva composición y usando el nuevo método de elaboración. Resultados obtenidos para croquetas.

Tipo de alimento empanado congelado	Incremento medio de grasa sobre el contenido inicial de grasa en la muestra, tras la fritura en baño de aceite a 180°C. Es la absorción de aceite (expresada en %)	Desviación estándar	Número de muestras analizadas
Croqueta tradicional de jamón, elaborada con harina de trigo y pan rallado tradicional de trigo	20,04	2,32	9
Croqueta de jamón con nueva composición y nuevo método de elaboración, usando harina de arroz blanco	14,60	1,81	9
Croqueta de jamón con nueva composición y nuevo método de elaboración, usando harina de arroz integral	6,65	1,59	9

- 5 De los resultados expresados en la Tabla 2 se deduce que, en este caso de elaboración de nuggets de pollo, se consigue una reducción en la absorción de aceite (durante su fritura en baño de aceite a 180°C) del orden del 29% cuando se utiliza la nueva composición y el nuevo método de elaboración de alimentos empanados que propone esta invención.

Tabla 2. Absorción de aceite en productos empanados durante su fritura en baño de aceite a 180°C. Comparación entre los alimentos empanados tradicionales y los obtenidos con la nueva composición y usando el nuevo método de elaboración. Resultados obtenidos para nuggets de pollo.

Tipo de alimento empanado congelado	Incremento medio de grasa sobre el contenido inicial de grasa en la muestra, tras la fritura en baño de aceite a 180°C. Es la absorción de aceite (expresada en %)	Desviación estándar	Número de muestras analizadas
Nuggets de pollo tradicional, elaborados con harina de trigo y pan rallado tradicional de trigo	13,23	1,53	9
Nuggets de pollo con nueva composición y nuevo método de elaboración, usando harina de arroz blanco	9,50	1,26	9

REIVINDICACIONES

1. Composición para la elaboración de croquetas y/o productos empanados, refrigerados o congelados caracterizada por que comprende:
 - 0.1-20% en peso respecto al peso total del producto de harina de arroz
- 5 – 0.01-3 % en peso respecto al peso total del producto de hidrocoloide
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende:
 - 5-20% en peso respecto al peso total del producto de harina de arroz
 - 0.1-3% en peso respecto al peso total del producto de hidrocoloide.
- 10 3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la harina de arroz es de arroz blanco o arroz integral.
4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el hidrocoloide es goma xantana.
5. Procedimiento para la elaboración de productos empanados caracterizado por que comprende la adición a dicho producto de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-4.
- 15 6. Procedimiento según la reivindicación 5 caracterizado por que el empanado del producto se realiza con pan rallado obtenido a partir de un pan elaborado con una composición que comprende:
 - 35-55% en peso de harina de arroz
 - 2-4% en peso de azúcar
 - 0.5-3.5% en peso de sal
 - 0.5-3.5% en peso de levadura
 - 20 – 30-60% en peso de agua
 - 0.1-0.5 % de hidrocoloide
 - 0- 9% de albúmina
7. Uso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-4 para la elaboración de croquetas y/o productos empanados refrigerados o congelados.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201331812

②② Fecha de presentación de la solicitud: 12.12.2013

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **A23L1/00** (2006.01)
A21D2/18 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2004022900 A1 (THORPE ALAN) 05.02.2004, todo el documento; en particular, ver p. ej.: ejemplo 1 y reivindicación 4.	1-5,7
X	AMBOON W et al.: "Effect of Hydroxypropyl Methylcellulose on Rheological Properties, Coating Pickup, and Oil Content of Rice Flour-Based Batters", (2012), Food and Bioprocess Technology, vol. 5, pp.: 601-608; doi: 10.1007/s11947-010-0327-3.	1-5,7
X	XUE J et al.: "Rheological properties of batter Systems containing different combinations of flours and hydrocolloids", (2007), J. Sci. Food Agric., vol. 87, pp.:1292-1300; DOI: 10.1002/jsfa.2845.	1-5,7
A	WO 2007041682 A1 (ASHOURIAN JAMSHID et al.) 12.04.2007, todo el documento.	1-7
A	ES 2346505 A1 (CARNICAS EMBUENA S L) 15.10.2010, todo el documento.	1-7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

<p>Fecha de realización del informe 17.01.2014</p>	<p>Examinador A. Maquedano Herrero</p>	<p>Página 1/4</p>
---	---	------------------------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

A23L, A21D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 17.01.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 6	SI
	Reivindicaciones 1-5 y 7	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 6	SI
	Reivindicaciones 1-5 y 7	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2004022900 A1 (THORPE ALAN)	05.02.2004
D02	AMBOON W et al.: "Effect of Hydroxypropyl Methylcellulose on Rheological Properties, Coating Pickup, and Oil Content of Rice Flour-Based Batters", (2012), Food and Bioprocess Technology, vol. 5, pp.: 601-608; doi:10.1007/s11947-010-0327-3.	
D03	XUE J et al.: "Rheological properties of batter Systems containing different combinations of flours and hydrocolloids", (2007), J. Sci. Food Agric., vol. 87, pp.:1292-1300; DOI: 10.1002/jsfa.2845.	
D04	WO 2007041682 A1 (ASHOURIAN JAMSHID et al.)	12.04.2007
D05	ES 2346505 A1 (CARNICAS EMBUENA S L)	15.10.2010

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud reivindica una composición para la elaboración de productos empanados que comprende harina de arroz y un hidrocoloide.

La idea que subyace en la solicitud es que esta combinación usada en una masa de empanado permite que la absorción de aceite por el producto alimenticio durante el proceso de freído sea menor.

Se reivindica asimismo un procedimiento para el uso de la composición en el empanado de productos alimenticios, y un caso particular de éste en el que se empana utilizando como pan rallado, un pan que contiene la harina de arroz y el hidrocoloide en su composición.

También se reivindica el uso de la composición en la elaboración de productos empanados.

D01-D05 representan el estado de la técnica anterior. Se considera a D01-D03 como el estado de la técnica más cercano.

D01 reivindica una composición para el rebozado de productos alimenticios. En particular de trozos de patata. La composición contiene harina de arroz y goma xantana (hidrocoloide preferido en la solicitud) en concentraciones dentro del rango de las reivindicaciones de la solicitud.

D02 describe la utilización de diferentes combinaciones de harina de arroz e hidrocoloide en la fabricación de composiciones para rebozado con el fin de que éstas absorban menos aceite durante el proceso de freído del producto alimenticio. En lugar de goma xantana como hidrocoloide emplean hidroxipropil metilcelulosa.

D03 se refiere a varias composiciones para el empanado de productos alimenticios. Entre ellas se cita la combinación de harina de arroz e hidrocoloide (goma xantana/metilcelulosa).

Una composición para el rebozado que comprende harina de arroz e hidrocoloide ya se encuentra anticipada por D01, donde además se emplean concentraciones incluidas en el rango reivindicado por la solicitud, por lo que se vería afectada la novedad de ésta y la actividad inventiva.

Por otro lado, aunque las concentraciones no coinciden, la combinación harina de arroz-hidrocoloide es anticipada también en D02 y D03 para composiciones de rebozado. Ya que en la solicitud no se explica un efecto sorprendente o inesperado por la utilización de las concentraciones de harina de arroz e hidrocoloide y no otras diferentes, se considera que no hay un esfuerzo inventivo en el empleo de esta combinación en masas para rebozado.

No se vería anticipado el procedimiento de empanado utilizando pan rallado obtenido previamente de un pan que contiene harina de arroz e hidrocoloide en su composición.

Por todo ello, se considera que las reivindicaciones 1-3, 5 y 7 de la solicitud no cumplen los requisitos de novedad en el sentido del artículo 6.1 de la Ley 11/1986 ni las reivindicaciones 1-5 y 7 el de actividad inventiva en el sentido del artículo 8.1 de la Ley 11/1986. Por otro lado, la reivindicación 6 sí que cumple ambos requisitos.

Capítulo III

Composición y procedimiento de elaboración industrial de
pasta sin gluten en hojas

Resumen

Campo de la invención

La presente invención está relacionada, en general, con el campo de la tecnología de elaboración de platos preparados sin gluten y en particular, se refiere a una composición y un método de elaboración industrial de pasta sin gluten y en hojas, para la preparación de platos de pasta, como la lasaña y los canelones.

Estado de la técnica

La pasta es un producto alimentario que se produce principalmente mediante la mezcla de sémola de trigo duro y agua. La masa así obtenida tiene unas adecuadas características de textura que permite la fabricación industrial de pasta en hojas de grandes dimensiones permitiendo su manejo industrial sin romperse. Esta elasticidad se debe principalmente al gluten contenido en la harina de trigo. Por ello, la elaboración industrial de determinados platos de pasta en hoja y sin gluten sigue siendo un reto tecnológico importante, que esta invención trata de resolver. La mayoría de las patentes publicadas sobre fabricación de pastas sin gluten o de fabricación de pastas a base de arroz, se centran en la fabricación de pastas en forma de fideos u otras formas de pasta corta. No abordan el problema de la fabricación industrial de pasta fresca sin gluten en forma de hoja de grandes dimensiones.

La tecnología que propone esta patente tiene un gran interés porque puede mejorar la calidad y reducir el precio de estos platos de pasta sin gluten, para ser consumidos por los que sufren la enfermedad celíaca o por aquellos que quieran seguir una dieta sin gluten, por otras razones o cuestiones de salud.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a una nueva composición y un nuevo método de elaboración de pastas sin gluten en hojas de gran tamaño, que permite su fabricación industrial sin implicar grandes cambios en los procesos tradicionales de fabricación de este tipo de pastas a partir de harina de trigo. Esta invención se caracteriza porque los ingredientes utilizados son los siguientes (expresando la proporción en porcentaje respecto de la masa total de la mezcla): 40-50% de harina de arroz vaporizado, 10-20% de harina de maíz, 0.6-1.0% de sal, 30-40% de agua caliente a 90-100°C, 0.1-0.3% de goma xantana, 2.5-6.0% de albúmina. El método de elaboración de pastas sin gluten en hojas, objeto de esta invención, se caracteriza por incluir las siguientes etapas: 1) Etapa de preparación de la masa; 2) Etapa de laminado para la formación de la hoja de pasta; 3) Etapa de cocción; 4) Etapa de enfriamiento de la lámina de pasta.

Se realiza un estudio de la viabilidad industrial de la composición objeto de la presente invención en comparación con la formulación más parecida encontrada en la bibliografía. Para ello se realiza un análisis de textura mediante un texturómetro TA.XTPlus (de Stable Micro Systems) con una célula de carga de 5 kg. Las distintas muestras de lámina de pasta (de 1.3 mm de grosor) se sometieron a dos tipos de ensayo: ensayo de tracción uniaxial y ensayos de tracción biaxial. En el Ensayo de Tracción Uniaxial (con sonda A/SPR del texturometro TA.XTPlus), las distintas láminas de pasta se recortaron en aros para su análisis, que se colocaron entre dos rodillos que se desplazan uniaxialmente y en direcciones opuestas hasta la rotura del aro de pasta. En este ensayo se registra la Fuerza (g) Máxima aplicada al aro de pasta hasta rotura, y la Extensibilidad (mm), como alargamiento máximo que alcanza el aro de pasta hasta su rotura. Este ensayo se realiza a una velocidad de 3 mm/s y con una

fuerza de activación de 5 g. Para el Ensayo de Tracción Biaxial (con sonda HDP/TPB), la medida se realiza directamente sobre la lámina de pasta sujeta en un soporte en todos sus bordes. Una sonda con punta esférica comprime la lámina en el centro, de forma que ésta empieza a estirar hasta la rotura. Durante el transcurso del ensayo se registran los datos de Fuerza (g) Máxima aplicada hasta rotura de la lámina, y Extensibilidad (mm), como deformación máxima que se alcanza hasta su rotura. El ensayo se llevó a cabo a velocidad de 1 mm/s.

Mediante esta formulación se obtiene un incremento de la fuerza máxima biaxial de hasta un 159% y un incremento de hasta un 127% de la extensibilidad con respecto a las formulaciones establecidas en las patentes actuales para la elaboración de pasta sin gluten.

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 474 920**

21 Número de solicitud: 201430321

51 Int. Cl.:

A23L 1/162 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

10.03.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

09.07.2014

Fecha de la concesión:

08.01.2015

45 Fecha de publicación de la concesión:

15.01.2015

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA
(100.0%)**

**Ed. "La Milagrosa" Plaza Cronista Isidoro
Valverde, s/n
30202 Cartagena (Murcia) ES**

72 Inventor/es:

**BOLUDA AGUILAR, María;
LÓPEZ GÓMEZ, Antonio y
SOTO JOVER, Sonia**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

54 Título: **Composición y procedimiento de elaboración industrial de pasta sin gluten en hojas**

57 Resumen:

Composición y procedimiento de elaboración industrial de pasta sin gluten en hojas.

La presente invención se refiere a una composición que comprende entre 40-50% de harina de arroz vaporizado (blanco o integral), 0.6-1% de sal, 30-40% de agua a una temperatura comprendida entre 70-100°C, 0.1-0.3% de hidrocoloide, 2.5-6-60% de proteína láctea, vegetal o de huevo y a un procedimiento para la elaboración industrial de hojas de pastas sin gluten, que permite su fabricación industrial en láminas de varios metros de longitud y anchura de más de 50 cm, con espesores de lámina de entre 1 y 2 milímetros.

ES 2 474 920 B1

COMPOSICIÓN Y PROCEDIMIENTO DE ELABORACIÓN INDUSTRIAL DE PASTA SIN GLUTEN EN HOJAS

5 Campo de la invención

La presente invención está relacionada, en general, con el campo de la tecnología de elaboración de platos preparados sin gluten y, en particular, se refiere a una composición y un procedimiento de elaboración industrial de pasta sin gluten y en hojas, para la preparación de
10 platos de pasta, como la lasaña y los canelones,

Estado de la técnica

La pasta es un producto alimentario que se produce principalmente mediante la mezcla de
15 sémola de trigo duro y agua. La masa así obtenida tiene unas adecuadas características de textura que permite la fabricación industrial de pasta en hojas de grandes dimensiones (sin romperse), de más de 50 cm de ancho y varios metros de longitud, y con espesores que pueden estar comprendidos entre 1 y 2 milímetros. Se consiguen hojas de pasta de gran tamaño y con una gran resistencia a la tracción. Esto permite su manejo industrial sin
20 romperse, y, por ejemplo, su cortado en tiras de hoja de pasta de varios metros de longitud, y con unos 10 cm de ancho, tal como se hace en la fabricación industrial en continuo de lasaña y canelones.

Esta elasticidad se debe principalmente al gluten contenido en la harina de trigo. De hecho, en
25 el procesado de la pasta tradicional, el gluten es el principal responsable de la formación de la estructura. Además, el gluten es considerado como el factor más significativo relacionado con la calidad de la pasta. El gluten se compone de gliadina y glutenina y es responsable de la elasticidad y la masticabilidad al dente de la pasta, que es muy apreciada por los consumidores. Así, es conocido que la pasta común fabricada con trigo tiene mejores
30 parámetros de calidad (bajas pérdidas por cocción, estructura de pasta firme, reducida adhesividad, etc.) que la pasta elaborada simplemente con cereales sin gluten, como el arroz y

el maíz (tal como se indica en el artículo de N. Sozer, de 2009, de título: “Rheological properties of rice pasta dough supplemented with proteins and gums, y publicado en la revista Food Hydrocolloids, volumen 23, y páginas 849-855).

- 5 Por ello, la elaboración industrial de determinados platos de pasta en hoja y sin gluten sigue siendo un reto tecnológico importante, que esta invención trata de resolver.

La tecnología que propone esta patente tiene un gran interés porque puede mejorar la calidad y reducir el precio de estos platos de pasta sin gluten, para ser consumidos por los que sufren la enfermedad celíaca o por aquellos que quieran seguir una dieta sin gluten, por otras cuestiones de salud.

La enfermedad celíaca se puede manifestar cuando se consumen alimentos que contienen trigo, cebada o centeno. Y ocurre en aquellas personas que tienen intolerancia frente a la fracción de gliadina del trigo y las prolaminas del centeno (secalinas), la cebada (hordeinas) y la avena (avidinas) (según las investigaciones de los autores Gallagher, Gormley, y Arendt, publicadas en 2004, en el artículo titulado “Recent advances in the formulation of gluten-free cereal based products”, de la revista Trends in Food Science and Technology, volumen número 15, y páginas 143–152.).

Esto significa que, en la fabricación de pastas sin gluten, se tienen que utilizar cereales sin gluten. El arroz puede ser utilizado en la producción de pasta, pero, como no tiene el gluten que actúa determinando el buen comportamiento viscoelástico de la masa, surgen problemas tecnológicos importantes que no permiten su fabricación a escala industrial. Por ejemplo, las láminas que se forman de pasta de arroz se quiebran con gran facilidad. Con la tecnología actual no es posible fabricar industrialmente láminas de pasta de arroz de grandes dimensiones, como las indicadas anteriormente.

La mayoría de las patentes publicadas sobre fabricación de pastas sin gluten, o de fabricación de pastas a base de arroz, se centran en la fabricación de pastas en forma de fideos o espaguetis, u otras formas de pasta corta, como macarrones. Normalmente, se refieren a pasta

que sufrirá un proceso de secado. No abordan el problema de la fabricación industrial de pasta fresca sin gluten en forma de hoja de grandes dimensiones.

5 En estas patentes se propone el uso de harinas de arroz, e incluso el uso de granos de arroz entero o en trozos (arroz vaporizado o no), tanto blanco como integral, junto con otros ingredientes sin gluten como vitaminas, sales minerales, fibras vegetales, sustancias saborizantes, colorantes, hidrocoloides, aceites comestibles, germen de arroz, salvado de arroz, otros subproductos del procesado del arroz, proteínas de huevo, y otros ligantes. Pero, todas estas patentes proponen procesos de elaboración relativamente complejos que se
10 diferencian bastante de los procesos normalmente empleados en la fabricación de pasta tradicional de trigo.

En la patente EP2110026 y la solicitud de patente EP2534960 se utiliza arroz vaporizado (denominado “parboiled rice” en inglés), y describen un proceso de elaboración de la pasta que
15 comprende las etapas de:

- a) remojo del grano de arroz, hasta conseguir una humedad del 35-45%, con el drenado posterior del exceso de agua, y una espera durante un tiempo determinado para conseguir el equilibrado del contenido de humedad del grano;
- b) tratamiento con calor de los granos de arroz en un extrusionador por contacto con las
20 paredes calientes del mismo, para obtener un producto semiacabado con una temperatura de 60°C a 90°C
- c) amasado, extrusionado y secado, para obtener una pasta seca.

Sin embargo, no aborda, claramente, el problema de la fabricación industrial de platos
25 preparados (como lasaña o canelones) a base de pasta sin gluten en hoja. Además, las etapas de proceso que proponen son más complejas que las que se desarrollan habitualmente en la fabricación de pastas en hoja tradicionales, de trigo, donde se parte de harina de trigo y, tras su amasado con agua, se realiza el laminado. Sin duda, las citadas etapas más complejas provocarían un aumento de costes en la fabricación industrial de pasta sin gluten. Además, no
30 demuestran que sus propuestas sirvan para la fabricación de pastas sin gluten en hojas de gran tamaño, que no se rompan y puedan tener dimensiones de más de 50 cm de ancho,

varios metros de longitud, y tan solo entre 1 y 2 mm de grosor.

La patente ES 2297517 se refiere a un procedimiento y a un dispositivo para la fabricación de pastas alimenticias a partir de materias primas carentes de gluten, como harina y/o sémola de maíz, arroz, mijo, o almidón. Pero, el sistema que describe esta patente para la fabricación de pastas sin gluten implica el uso de un dispositivo dosificador de vapor a la mezcla humedecida de materias primas, y un dispositivo secador de pastas. El procedimiento se refiere a la fabricación de pastas secas, no a la fabricación industrial de pastas frescas. Además, con la aplicación continua de vapor a la masa formada, para mantenerla caliente y que no se convierta en quebradiza cuando se enfría, implica mayor gasto energético que cuando se fabrican pastas según el procedimiento tradicional industrial con harina de trigo, donde no existe esta aplicación continua de vapor. Esto implicaría un aumento de los costes de fabricación de este tipo de platos de pasta sin gluten.

La solicitud de patente EP0450310 también propone la aplicación continua de vapor a la hoja de pasta formada para que no se enfríe y se vuelva quebradiza.

En definitiva, se ha hecho la revisión bibliográfica correspondiente y de patentes, y no se ha encontrado ninguna propuesta de formulación y procedimiento específico para la fabricación industrial de pasta sin gluten en hojas de gran tamaño, que permita la fabricación industrial de platos preparados a base de pasta sin gluten, como lasaña y canelones, para su comercialización en fresco (plato refrigerado) o como plato precocinado congelado, y que no impliquen grandes cambios e incrementos de costes respecto de los procesos que ahora se tienen a nivel industrial para la fabricación de pastas en hojas tradicionales de trigo.

Existe pues la necesidad de proporcionar una composición y un procedimiento para la elaboración a nivel industrial de pastas sin gluten que solvente los problemas citados en el estado de la técnica.

Descripción de la invención

La presente invención soluciona los problemas descritos en el estado de la técnica puesto que proporciona una composición y un procedimiento de elaboración de pastas sin gluten en hojas
5 de gran tamaño que permite su fabricación industrial sin implicar grandes cambios en los procesos tradicionales de fabricación de este tipo de pastas a partir de harina de trigo.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición (de aquí en adelante, composición de la presente invención) para la elaboración industrial de pasta sin gluten en
10 hojas que comprende los siguientes ingredientes, expresando la proporción en porcentaje respecto de la masa total de la mezcla:

- 40-60% de harina de arroz vaporizado, preferentemente 40-50%
- 0.5-1.5% de sal, preferentemente 0.6-1.0%.
- 15 – 30-50% de agua caliente a 70-100°C, preferentemente 30-40%, y a 90-100°C, respectivamente.
- 0.1-0.5% de hidrocoloide, preferentemente goma xantana en la proporción de 0.10-0.30%.
- 3.0-6.0% de proteína láctea, vegetal o de huevo, preferentemente albúmina en la
20 proporción de 2.5-6.0%.

En una realización particular, la composición de la presente invención comprende hasta un 20% en peso respecto de la masa total de la mezcla de harina de maíz.

25 En una realización particular, el hidrocoloide es seleccionado de entre goma xantana, goma guar y/o hodoxipropilmetilcelulosa (HPMC).

En una realización particular, la composición de la presente invención comprende entre 5-20% en peso de harina de cereales sin gluten seleccionados de entre sorgo y mijo.

30 En una realización particular, la composición de la presente invención comprende entre 0.1-

10% en peso, respecto de la masa total de la mezcla, de harina de verduras, hortalizas y/o legumbres.

En una realización particular, la composición de la presente invención comprende entre 0.01-
5 15% en peso, respecto de la masa total de la mezcla, de ingredientes sin gluten seleccionados de entre vitaminas, sales minerales, fibras vegetales, sustancias saborizantes, colorantes, aceites comestibles, germen de arroz, salvado de arroz, subproductos del procesado del arroz o mezclas

10 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la elaboración industrial de pasta sin gluten en hojas, que comprende las siguientes etapas:

- Etapa de preparación de la masa a partir de la composición de la presente invención. Primero se mezclan todos los ingredientes secos y posteriormente se amasan enérgicamente cuando se incorpora el agua caliente. El hidrocoloide añadido (usando
15 preferentemente la goma xantana) debe ser previamente disuelto en una pequeña porción de agua, con gran agitación, y, en forma de gel, se incorpora junto a los demás ingredientes.
- Etapa de laminado. La masa obtenida en la etapa anterior, presenta un comportamiento viscoelástico similar al de la masa de pasta tradicional elaborada con harina de trigo. En
20 la tolva, antes de laminar, la masa se presenta en forma de gránulos de tamaño comprendido entre 1 y 4 cm, es decir, con tamaño similar al de la masa de trigo que se maneja a escala industrial. El laminado se puede realizar en un solo paso o en dos pasos, para obtener el espesor final deseado (entorno a 1,5 mm). Se puede llevar a cabo mediante rodillos de laminado (en una sola o en dos etapas), del tipo
25 habitualmente utilizado en la fabricación industrial de pastas de harina de trigo.
- Etapa de cocción. Seguidamente, la pasta se cuece en un baño de agua hirviendo (del tipo habitualmente utilizado en la fabricación industrial de pastas de harina de trigo), a 90-100°C, durante un tiempo de 3 a 5 minutos, preferiblemente 3-4 minutos.
- Etapa de enfriamiento de la lámina de pasta. En túnel de duchas de agua potable (del
30 tipo habitualmente utilizado en la fabricación industrial de pastas de harina de trigo), hasta una temperatura de 15-55°C, preferiblemente 15-40°C.

A continuación, se realizaría el cortado en tiras de al menos 10 cm de ancho, de la pasta en hoja con un grosor de 1-2 mm, para, a continuación, elaborar los platos de canelones o lasaña. En el primer caso, las citadas tiras se curvan para formar un tubo envolviendo el relleno del plato de canelones o, para el segundo caso, se dispone en varias capas con rellenos intermedios, para la obtención de platos de lasaña. Posteriormente, una vez que estas tiras de pasta se han rellenado, se cortan en piezas de 9 a 12 cm de longitud, obteniendo unidades de canelones o lasaña, que, una vez colocadas en sus envases, son enfriadas y comercializadas como platos sin gluten de pasta fresca, o congelados y comercializados como platos precocinados congelados de pasta sin gluten.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de la composición de la invención para la elaboración industrial de pasta sin gluten en hojas.

15 **Descripción de las figuras**

La figura 1 muestra la fuerza máxima de las pastas obtenidas con las distintas formulaciones, sometidas a tracción uniaxial.

La figura 2 muestra la extensibilidad de las pastas obtenidas con las distintas formulaciones, sometidas a tracción uniaxial.

20 La figura 3 muestra la fuerza máxima de las pastas obtenidas con las distintas formulaciones, sometidas a tracción biaxial

La figura 4 muestra la extensibilidad de las pastas obtenidas con las distintas formulaciones, sometidas a tracción biaxial.

25 **Descripción detallada de la invención.**

Ejemplo 1: formulación 1 y procedimiento de elaboración de pasta en hojas a partir de la formulación 1.

En esta Formulación 1, los ingredientes utilizados en la elaboración de pastas sin gluten en hojas (expresando la proporción en porcentaje respecto de la masa total de la mezcla) son los siguientes:

- 40-60% de harina de arroz vaporizado, preferentemente 40-50%,
- 0-20% de harina de maíz,
- 0.5-1.5% de sal, preferentemente 0.6-1.0%,
- 30-50% de agua caliente a 70-100°C, preferentemente 30-40%, y a 90-100°C, respectivamente,
- 0.1-0.5% de hidrocoloide, preferentemente goma xantana en la proporción de 0.10-0.30%,
- 3.0-6.0% de proteína láctea, vegetal o de huevo, preferentemente albúmina en la proporción de 2.5-6.0%.

5

10

El método de elaboración industrial de pastas sin gluten en hojas objeto de esta invención, y para esta formulación, se realizó de la siguiente manera:

15

Primero se mezclan todos los ingredientes secos y posteriormente se amasan enérgicamente cuando se incorpora el agua caliente. El hidrocoloide añadido (usando preferentemente la goma xantana) debe ser previamente disuelto en una pequeña porción de agua, con gran agitación, y, en forma de gel, se incorpora junto a los demás ingredientes y se procede al amasado. La masa así obtenida presenta un comportamiento viscoelástico similar al de la masa de pasta tradicional elaborada con harina de trigo. En la tolva, antes de laminar, la masa se presenta en forma de gránulos de tamaño comprendido entre 1 y 4 cm, es decir, con tamaño similar al de la masa de trigo que se maneja a escala industrial. Después, se lleva a cabo el laminado para la formación de la hoja de pasta, que se puede realizar en un solo paso o en dos pasos, para obtener el espesor final deseado (entorno a 1,5 mm). Se puede llevar a cabo mediante rodillos de laminado (en una sola o en dos etapas), del tipo habitualmente utilizado en la fabricación industrial de pastas de harina de trigo.

25

Seguidamente, la pasta se cuece en un baño de agua hirviente (del tipo habitualmente utilizado en la fabricación industrial de pastas de harina de trigo), a 90-100°C, durante un tiempo de 3 a 5 minutos, preferiblemente 3-4 minutos.

30

El enfriamiento de la lámina de pasta se realizó en túnel de duchas de agua potable (del tipo habitualmente utilizado en la fabricación industrial de pastas de harina de trigo), hasta una temperatura de 15-55°C, preferiblemente 15-40°C.

Ejemplo 2: *formulación 2 y procedimiento de elaboración de pasta en hojas a partir de la formulación 2.*

5 La formulación 2 incluye harina de arroz vaporizado, pero sin harina de maíz. Expresando la composición de los sólidos respecto de la masa total de sólidos, y la composición del agua respecto de la masa total de sólidos, se tendría la siguiente formulación:

- 93.15% de harina de arroz vaporizado
- 5.59% albúmina
- 10 – 0.33% goma xantana
- 0.93% de sal
- 45.6% de agua hirviendo

A continuación se analizó la viabilidad industrial de la composición objeto de esta invención
15 (representada mediante los ejemplos denominados Formulación 1 y Formulación 2), comparando su textura con la siguiente composición que denominamos Formulación 3, que es una pasta solo con harina de arroz vaporizado y agua hirviendo (expresando la composición del agua respecto de la masa total de sólidos):

- 100% de harina de arroz vaporizado
- 20 47% de agua hirviendo (con respecto a los sólidos)

La formulación 2 y formulación 3, al igual que la formulación 1, se transformaron en pastas utilizando el mismo procedimiento de elaboración de pastas sin gluten en hojas descrito en el ejemplo 1.

25 Para llevar a cabo la comparación del comportamiento resistente de las tres composiciones, se han realizado análisis de textura utilizando un texturometro TA.XTPlus (de Stable Micro Systems) con célula de carga de 5 kg. Las distintas muestras de lámina de pasta, de 1.3 mm de grosor, se sometieron a dos tipos de ensayo: ensayo de tracción uniaxial (con sonda A/SPR del
30 texturometro TA.XTPlus, para análisis de aros de pasta) y ensayos de tracción biaxial (con sonda HDP/TPB del texturometro TA.XTPlus, para análisis de láminas de pasta). En el ensayo

de tracción biaxial se acopló la plataforma HDP/90 de este texturómetro.

En el Ensayo de Tracción Uniaxial, las distintas láminas de pasta se recortaron en aros para su análisis. Los aros (obtenidos mediante el accesorio de este Texturómetro, denominado
5 A/NPLT) se colocaron entre dos rodillos que se desplazan uniaxialmente y en direcciones opuestas hasta la rotura del aro de pasta. En este ensayo se registra la Fuerza (g) Máxima aplicada al aro de pasta hasta rotura, y la Extensibilidad (mm), como alargamiento máximo que alcanza el aro de pasta hasta su rotura. Este ensayo se realiza a una velocidad de 3 mm/s y con una fuerza de activación de 5 g.

10 En el Ensayo de Tracción Biaxial, la medida se realiza directamente sobre la lámina de pasta sujeta en el soporte HDP (del texturómetro) en todos sus bordes. La sonda A/SPR con punta esférica comprime la lámina en el centro, de forma que ésta empieza a estirar hasta la rotura. Durante el transcurso del ensayo se registran los datos de Fuerza (g) Máxima aplicada hasta
15 rotura de la lámina, y Extensibilidad (mm), como deformación máxima que se alcanza hasta su rotura. El ensayo se llevó a cabo a velocidad de 1 mm/s.

Tal como se puede apreciar en las Figuras 1 y 2, que muestran los resultados de Fuerza Máxima y de Extensibilidad del ensayo de tracción uniaxial, con las Formulaciones 1 y 2, que
20 son objeto de esta patente, se obtiene una lámina cocida que, en promedio, tiene mayor resistencia a la tracción, y una mayor extensibilidad sin romperse, que la Formulación 3, lo que permite que puedan aguantar las condiciones de trabajo a escala industrial, donde se manejan láminas de más de 0,5 m de anchura y varios metros de longitud. Es preciso destacar que la Formulación 3, que se propone en las Patentes EP2110026 (B1) y EP2534960 A1, no
25 aguantaría las condiciones de trabajo industriales de fabricación de pasta sin gluten, que se describen en esta patente.

En la Tabla 1 se pone de manifiesto que, mediante las Formulaciones 1 y 2, objeto de esta Patente, se incrementa la Fuerza Máxima en tracción uniaxial en la pasta cocida (que es donde
30 más resistencia se necesita para que se pueda manejar a escala industrial) hasta en un 89% y la Extensibilidad hasta en un 64% respecto de la Formulación 3. Además, al incluir harina de

maíz (que no lleva la Formulación 3) se mejora el color de la pasta (y la resistencia biaxial, tal como se ve en las Figuras 3 y 4), dando lugar a una lámina de pasta con características sensoriales (y de textura en boca) muy similares a las de harina de trigo. También, la inclusión de albúmina y goma xantana (que tampoco incluye la Formulación 3) hace que mejore la
5 textura y la sensación en boca de la pasta sin gluten objeto de esta invención.

		INCREMENTO DE FUERZA (%)	INCREMENTO DE EXTENSIBILIDAD (%)
FORMULACIÓN 1	CRUDA	18,191	-1,207
FORMULACIÓN 1	COCIDA	89,841	64,247
FORMULACIÓN 2	CRUDA	25,668	32,626
FORMULACIÓN 2	COCIDA	46,559	44,252

Tabla 1. Incremento de la fuerza y la extensibilidad, en tracción uniaxial, de las láminas de pastas sin gluten con respecto a la Formulación 3.

10

En cuanto a los ensayos de tracción biaxial (que reproducen mejor las condiciones de tracción en la elaboración industrial de pastas en hojas), tal como se puede apreciar en las Figuras 3 y 4, que muestran los resultados correspondientes de Fuerza Máxima y de Extensibilidad, con las Formulaciones 1 y 2, que son objeto de esta patente, se vuelve a poner de manifiesto que
15 estas formulaciones dan lugar a una lámina cocida que, en promedio, tiene mayor resistencia a la tracción, y una mayor extensibilidad sin romperse, que la Formulación 3, lo que hace posible que pueda aguantar las condiciones de trabajo a escala industrial, donde se manejan láminas cocidas de más de 0,5 m de anchura y varios metros de longitud. De nuevo, hay que resaltar que la Formulación 3 no aguantaría las condiciones de trabajo industriales de fabricación de
20 pasta sin gluten, que se describen en esta patente.

En la Tabla 2 (de resultados de ensayos de tracción biaxial) de nuevo se pone de manifiesto que, mediante las Formulaciones 1 y 2 objeto de esta Patente, se incrementa la Fuerza Máxima en la pasta cocida hasta en un 159% y la Extensibilidad hasta en un 127% respecto de la
25 Formulación 3.

		INCREMENTO DE FUERZA (%)	INCREMENTO DE EXTENSIBILIDAD (%)
FORMULACIÓN 1	CRUDA	66,424	39,637
FORMULACIÓN 1	COCIDA	159,916	127,415
FORMULACIÓN 2	CRUDA	18,936	-10,966
FORMULACIÓN 2	COCIDA	96,892	79,510

5 Tabla 2. Incremento de la fuerza y la extensibilidad, en tracción biaxial, de las láminas de pastas de arroz con respecto a la Formulación 3.

Los resultados anteriores se corresponden con la observación experimental de que la pasta en hojas preparada solamente con harina de arroz vaporizado y agua caliente es relativamente quebradiza y cuesta de manejar en hojas simplemente a mano, y en trozos de pequeño tamaño. Se rompe con facilidad en estado crudo, y más en estado cocido. Esto quiere decir que no aguantaría las condiciones de manufactura industrial. Además, se ha comprobado experimentalmente que la Formulación 3, que es la que más se aproxima a la propuesta por las Patentes EP2110026 (B1) y EP2534960 A1, si se elabora (sin extrusionado) con agua a una temperatura entre 10 y 40°C (tal como se indica en estas Patentes), se obtiene una pasta más quebradiza todavía, e inmanejable a escala industrial, que se rompe con mucha facilidad, se incluyan o no los ingredientes que se indican en las anteriores Patentes.

20

REIVINDICACIONES

- 1.- Composición para la elaboración industrial de pasta sin gluten en hojas, caracterizada por que comprende los siguientes ingredientes, expresando su proporción en porcentaje en peso
5 respecto de la masa total de la mezcla:
- 40-60% de harina de arroz vaporizado (blanco o integral)
 - 0.5-1.5% de sal,
 - 30-50% de agua a una temperatura comprendida entre 70-100°C,
 - 0.1-0.5% de hidrocoloide,
 - 10 3.0-6.0% de proteína láctea, vegetal o de huevo,
- 2.- Composición según la reivindicación 1 caracterizada por que comprende hasta un 20% en peso, respecto de la masa total de la mezcla, de harina de maíz.
- 15 3. - Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el hidrocoloide es seleccionado de entre goma xantana, goma guar, y/o hidroxipropilmetil celulosa.
- 20 4.- Composición según la reivindicación 1 caracterizada por que comprende entre 5-20 % en peso, respecto de la masa total de la mezcla, de harina de cereales sin gluten seleccionados de entre sorgo y mijo.
- 25 5.- Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende entre 0.1-10% en peso, respecto de la masa total de la mezcla, de harina de verduras, hortalizas y/o legumbres.
- 30 6.- Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende entre 0.01-15% en peso, respecto de la masa total de la mezcla, de ingredientes sin gluten seleccionados de entre vitaminas, sales minerales, fibras vegetales, sustancias saborizantes, colorantes, aceites comestibles, germen de arroz, salvado de arroz, subproductos

del procesado del arroz o mezclas

7.- Procedimiento para la elaboración industrial de pasta sin gluten en hojas, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- 5 – Elaboración de la masa a partir de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-6.
- Amasado y laminado de la masa obtenida en la etapa anterior.
- Cocción de la lámina a una temperatura comprendida entre 90 y 100°C, durante un tiempo de 3 - 5 minutos,
- 10 – Enfriamiento de la lámina de pasta hasta una temperatura de 15-55°C.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7 caracterizado por que la lámina de pasta tiene un espesor de entre 1 y 2 mm y al menos 10 cm de ancho.

- 15 9.- Uso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-6 para la elaboración industrial de pasta sin gluten en hojas.

20

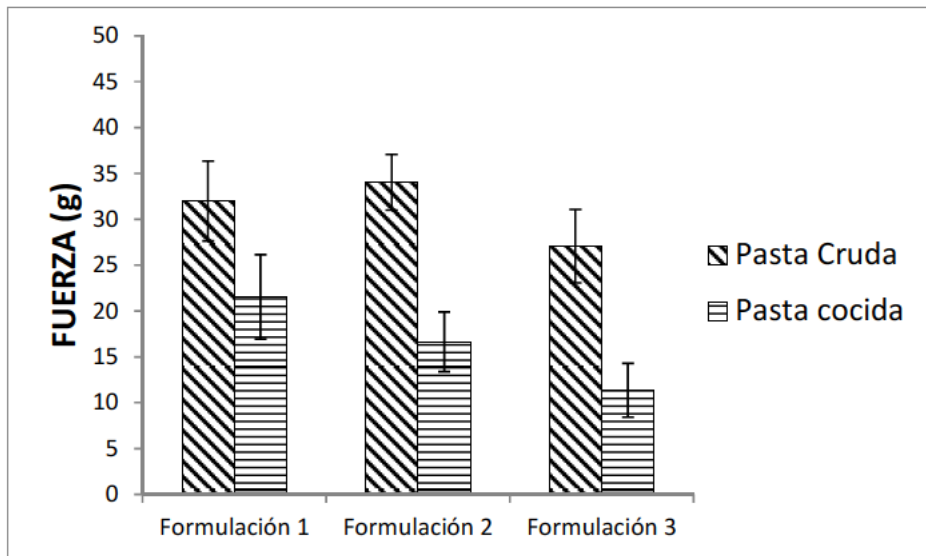


FIG.1

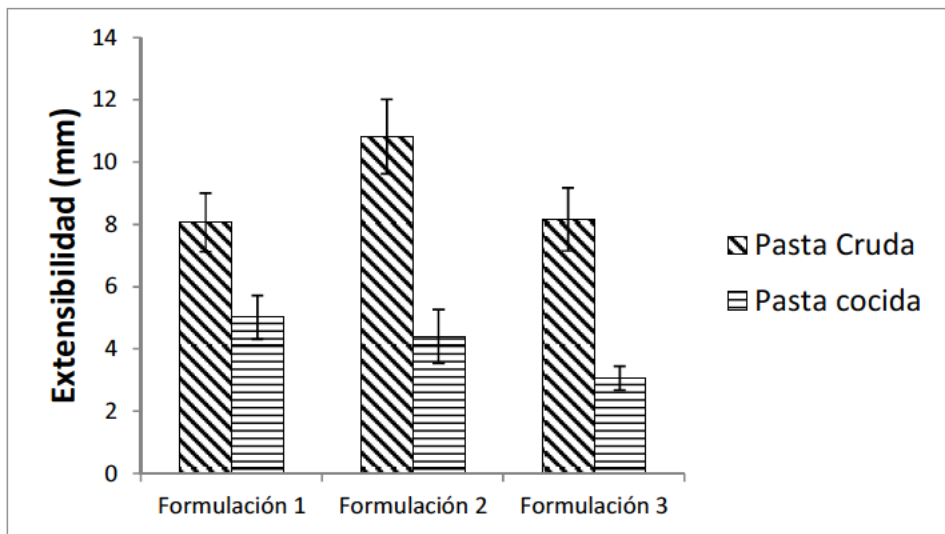


FIG.2

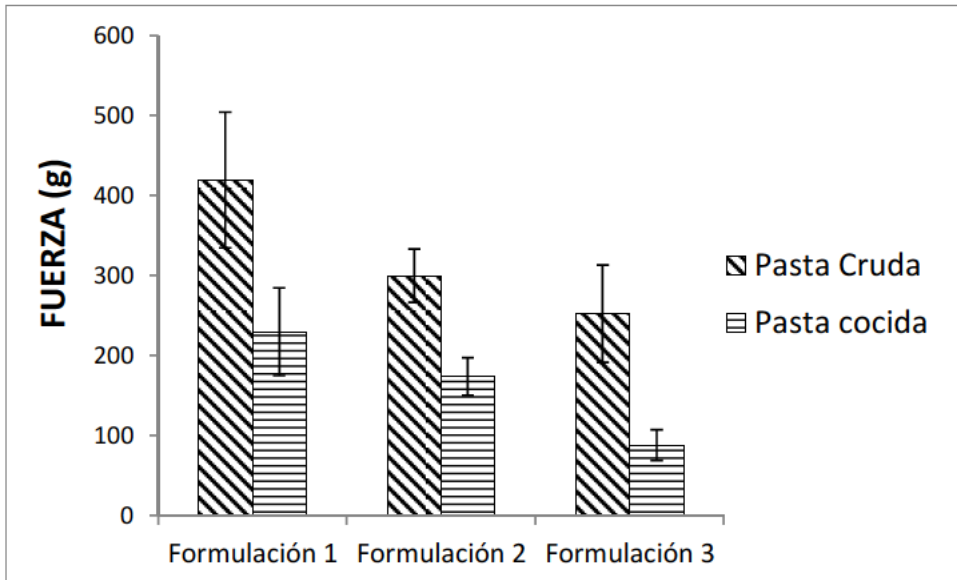


FIG.3

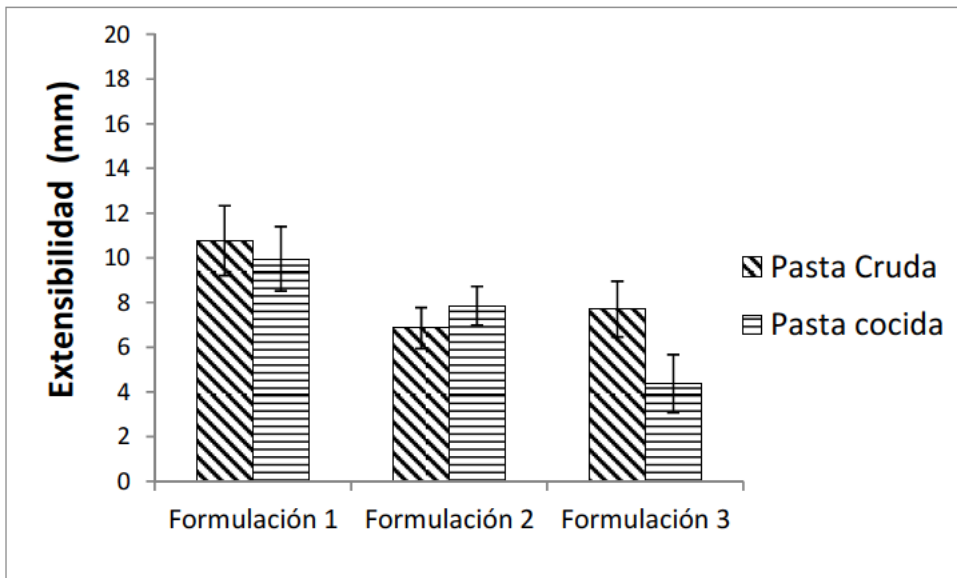


FIG.4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud: 201430321

②² Fecha de presentación de la solicitud: 10.03.2014

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: **A23L1/162** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 5786018 A (TOH TIAN SENG) 28.07.1998, columna 1, líneas 16-39; columna 2, líneas 4-16,25-30; columna 3, línea 1 – columna 4, línea 24; ejemplos.	1,2,5-7
A	SOZER, N. Rheological properties of rice pasta dough supplemented with proteins and gums. Food hydrocolloids, 2009, vol. 23, páginas 849-855.	1,3,6-9
A	EP 0450310 A1 (NESTLE SA) 09.10.1991, columna 1, líneas 34 – columna 2, línea 28; ejemplo.	1,6-9
A	EP 2110026 A1 (GRUGNI GUIDO et al.) 21.10.2009, párrafos 7-10,14; ejemplos; reivindicaciones 1,3,6.	1,6,7
A	US 2007190216 A1 (SEILER WERNER) 16.08.2007, párrafos 2-4,7-17,21,24,43-44,49; reivindicación 1.	1,6,7
A	MARTI, A. et al. Rice-based pasta: a comparison between conventional pasta-making and extrusion-cooking. Journal of Cereal Science, 2010, vol. 52, páginas 404-409.	1,6,7
A	GALLAGHER, E. et al. Recent advances in the formulation of gluten-free cereal-based products. Trends in Food Science and Technology, 2004, vol. 15, páginas 143-152.	1,3,5,6

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
26.06.2014

Examinador
A. I. Polo Díez

Página
1/5

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

A23L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BIOSIS, MEDLINE, FSTA, HCAPLUS, BD-TXTE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 26.06.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-9	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-9	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 5786018 A (TOH TIAN SENG)	28.07.1998
D02	SOZER, N.	2009
D03	EP 0450310 A1 (NESTLE SA)	09.10.1991
D04	EP 2110026 A1 (GRUGNI GUIDO et al.)	21.10.2009
D05	US 2007190216 A1 (SEILER WERNER)	16.08.2007
D06	MARTI, A. et al.	2010
D07	GALLAGHER, E. et al.	2004

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere, según la primera reivindicación, a una **composición** para la elaboración de pasta sin gluten en hojas caracterizada por que comprende: Harina de arroz vaporizado (un 40 a 60%), agua a una temperatura de entre 70 y 100°C (un 30 a 50%), proteína láctea, vegetal o de huevo (un 3 a 6%), sal (0,5 a 1,5%) y un hidrocoloide (0,1 a 0,5%).

Las reivindicaciones dependientes 2 a 6 dan algunos detalles de los ingredientes antes mencionados, como que los hidrocoloides pueden ser goma xantana, goma guar y/o hidroxipropilmetil celulosa o de otros posibles aditivos como harina de maíz, harina de sorgo y mijo, harina de verduras, etc.

También es objeto de la invención (reivindicaciones 7 y 8) el procedimiento para elaborar una pasta sin gluten en hojas que comprende las etapas de:

- a) Elaborar la masa de la reivindicación 1
- b) Amasar y laminar
- c) Cocer la lámina a una temperatura de 90 a 100°C durante 3 a 5 minutos
- d) Enfriar a una temperatura de 15 a 55°C.

La reivindicación 9 protege el uso de la composición de la reivindicación 1 para la elaboración de pasta sin gluten en hojas.

La composición y el procedimiento de la invención solucionan los problemas tecnológicos que supone la fabricación de láminas de pasta de arroz (sin gluten) a escala industrial.

Los documentos del estado de la técnica se refieren a procedimientos y composiciones para elaborar pastas sin gluten:

El documento **D1** describe un procedimiento para obtener unos fideos instantáneos de arroz con gran cohesión. El procedimiento consta de las siguientes etapas: Se vaporiza el arroz para pregelatinizar parcialmente el almidón del arroz, se obtiene **harina de ese arroz vaporizado**, se mezcla con **agua caliente** (de un 35% a 55% de agua a una temperatura comprendida entre 80 a 100°C) para seguir con la gelatinización del almidón, se extrusiona la masa obtenida en forma de fideos, se vaporizan los fideos, se escaldan y se secan (a una temperatura de entre 50 a 70°C). La harina de arroz vaporizado se puede mezclar además con **almidón de maíz o patata** (de un 10 a 25% de la mezcla) y un **hidrocoloide** (de un 0,01 a un 0,5%) (columna 1, líneas 16-39; columna 2, líneas 4-16, líneas 25-30; columna 3, línea 1-columna 4, línea 24; ejemplos)

En el documento **D2** se estudian las propiedades reológicas de **láminas** de pasta elaboradas a partir de arroz pregelatinizado. Se utilizan diferentes proporciones de **harina de arroz pregelatinizado** (de un 0 a 100%) para mezclar con **agua**. La masa se suplementa con **goma guar** (0,5%) y **proteína** (1% de caseína y clara de huevo) se amasa y se moldea formando láminas. Las mejores propiedades de la pasta se consiguen cuando la proporción de harina de arroz pregelatinizado es de un 50% y se estabiliza con goma guar y proteínas.

El documento **D3** divulga una pasta de arroz en **láminas** que se elabora a partir de una mezcla de **harinas de arroz precocinado** y de arroz sin precocinar con **agua** de manera que la humedad de la masa sea menor del 40%. La harina de arroz precocinado representa de un 5 a un 40% de la harina de arroz no cocinado. La mezcla puede contener también de un 0,5 a 5% de otros ingredientes como **clara de huevo e hidrocoloides** (alginato). La masa se lamina y se calienta a vapor (temperatura de 85 a 98°C durante 20 segundos a 5 minutos) y luego se deshidrata más o menos según si se desea pasta fresca o seca (columna 1, líneas 34-columna 2, línea 28; ejemplo).

El documento **D4** se refiere a un procedimiento para producir pasta a partir de arroz vaporizado. El procedimiento consiste en mezclar la **harina del arroz vaporizado** con **agua** a temperatura de 10 a 40°C hasta conseguir una humedad del 40%, extrusionar con calor (temperatura de 60 a 90°C), amasar el producto semielaborado, volver a extruir y secar. La masa de harina de arroz puede contener **sales, ligantes y proteína de huevo** (párrafos 7-10, 14, ejemplos; reivindicaciones 1, 3 y 6).

El documento **D5** trata sobre un método para la producción de pastas sin gluten (espaguetis, lasaña, etc.) que consiste en mezclar harina de un cereal sin gluten (como **arroz**, maíz) con un 38 a 45% de **agua** a una temperatura de entre 60 y 80° C y someterla a vapor a una temperatura de entre 100 a 120°C para gelatinizar el almidón del cereal. A la masa se le puede añadir también un **hidrocoloide** (párrafos 2-4, 7-17, 21, 24, 43-44, 49; reivindicación 1)

El documento **D6** es un estudio sobre el efecto de la temperatura de extrusión en la elaboración de pasta de arroz (macarrones). La masa se hace con **harina de arroz vaporizado** que se mezcla con un 40% de agua y luego se extrusiona o bien a 50-55°C o a 115°C de temperatura. La extrusión a 115°C produce una modificación en las moléculas de almidón y redonda en una mejora de la textura y en las propiedades de cocinado de la pasta elaborada a partir de arroz integral vaporizado.

El documento **D7** se refiere a elaboración de productos sin gluten con las mismas características tecnológicas que los elaborados con cereales que contienen gluten. Se pueden utilizar **ligantes** (gomas, hidroxipropilmetilcelulosa, etc.) y **proteínas** (de soja) para obtener la misma textura. Además, también puede incluirse en la composición almidón de patata, harina de soja, almidón modificado, harina de guisante, etc.

Novedad y actividad inventiva (art. 6.1 y 8.1 de la L.P.)

Ninguno de los documentos citados en el informe sobre el estado de la técnica divulga una composición con los mismos ingredientes y en las mismas proporciones que los que se mencionan en la solicitud, por lo que se considera que la composición de la reivindicación 1 es nueva.

Muchos de los documentos anteriores utilizan **harina de arroz vaporizado** con el almidón más o menos gelatinizado para la elaboración de pasta sin gluten (D1-D4, D6). Algunos de ellos (D1, D2, D4, D6) señalan unas cantidades de harina de arroz y agua semejantes a la que se mencionan en la solicitud como adecuadas para obtener una buena textura en la pasta. Sin embargo, en general, cuando se utiliza harina de arroz vaporizado el agua se mezcla a una temperatura inferior a 70°C. La utilización de agua caliente (más de 70° C) junto con harina de arroz vaporizado no se ha descrito más que en el documento D1 que se considera el documento más cercano del estado de la técnica.

Las diferencias entre la composición de este documento y la solicitud en estudio es que la composición del documento D1 no contempla la inclusión de sal ni de proteínas.

El efecto técnico que tiene la combinación del arroz vaporizado con el agua caliente, la cantidad de proteína, y el resto de los ingredientes utilizados en la reivindicación 1, es que, tras someter la masa al procedimiento de la reivindicación 6, se consiguen unas láminas de pasta de arroz con una cohesión y elasticidad tal como las elaboradas con cereales que contienen gluten, lo que permite laminarlas sin que se rompan.

Aunque en el estado de la técnica se conoce que tanto las proteínas (generalmente utilizadas en menor proporción) como la temperatura del agua como el grado de vaporización del arroz son factores que pueden afectar por separado a las características de cohesión de la masa empleada para hacer la pasta de arroz, la combinación de características utilizada en la composición de la reivindicación 1 no es sugerida en ninguno de los documentos del estado de la técnica y, por lo tanto, no resulta obvia para un experto en la materia.

Por tanto, la reivindicación 1 cumple también el requisito de actividad inventiva.

De la misma manera son nuevas y tienen actividad inventiva las reivindicaciones dependientes 2 a 6 y las reivindicaciones que se refieren al procedimiento de fabricación de las láminas a partir de la composición y del uso de la composición (reivindicaciones 7 a 9).

Capítulo IV

Influence of Heating on Stability of γ -Oryzanol in Gluten-Free Ready Meals

Resumen

El arroz es una rica fuente de γ -orizanol, una mezcla de esteril-ferulatos característica de este cereal, que se encuentra tanto en el arroz integral como en el arroz blanco, pero está presente sobre todo en el salvado del arroz. Tiene gran interés nutracéutico por sus demostrados efectos beneficiosos para la salud y por su actividad antioxidante. Al igual que muchos otros compuestos bioactivos no se distribuye de forma uniforme en el grano de cereal, sino que se concentra sobre todo en las capas más externas del grano. Por ello, la molienda o blanqueo del arroz reduce aproximadamente el 94% del γ -orizanol contenido en el arroz integral.

Para experimentar los beneficios saludables del γ -orizanol se debe garantizar que es estable durante el cocinado, ya que, según la bibliografía, podría degradarse mediante oxidación térmica. Esta es la razón de que, en esta Tesis, se haya realizado el estudio de la influencia del calentamiento sobre la degradación del γ -orizanol contenido en las pastas elaboradas con harina de arroz blanco y con harina de arroz integral. Todas las muestras de pasta, congeladas y refrigeradas, fueron sometidas a los diferentes tratamientos térmicos que se utilizan normalmente para cocinar los platos preparados de pasta. Los calentamientos se hicieron en: horno microondas, a 650 y 850 W; horno de presión de vapor, a 120 ° C; y horno de aire caliente por convección forzada, a 100 y 230°C. Los tiempos de calentamiento estudiados fueron de 5 y 15 minutos para cada tipo de tratamiento térmico. Se ha estudiado el efecto de la congelación o refrigeración previa de la pasta y de los diferentes tipos y tiempos de calentamiento sobre el contenido de γ -orizanol. Para la extracción de este compuesto las láminas de pasta, antes y después de ser cocinadas, se secaron en estufa a vacío y se molieron. Entonces se realizó la extracción

mediante un equipo Soxhlet usando hexano como disolvente. El contenido de γ -orizanol de las muestras de pasta de arroz se determinó mediante espectrofotometría (absorbancia de 315 nm). Los resultados de este estudio muestran que la pasta cruda tenía un contenido de γ -orizanol de $7,63 \pm 2,34$ mg / kg si se utiliza harina de arroz blanco, y $65,60 \pm 13,05$ mg / kg cuando se usa harina de arroz integral. Por lo tanto, se recomienda el consumo de platos preparados sin gluten a base de arroz integral de forma regular, por su mayor contenido de este compuesto nutracéutico. Por lo general, el γ -orizanol es térmicamente estable en las condiciones utilizadas habitualmente para calentar platos preparados, tales como el horno microondas, el horno de aire caliente convencional o el horno de presión de vapor. El tiempo de calentamiento y la congelación previa de las pastas de arroz no son factores que influyan en el contenido de este compuesto bioactivo. Por lo tanto, se concluye que la tendencia creciente de consumo de comidas preparadas congeladas, como son los platos preparados de canelones o lasaña, no causa una disminución del γ -orizanol en comparación con el consumo de platos preparados refrigerados. Sin embargo, es necesario señalar que si buscamos una mayor ingesta de γ -orizanol, se debe consumir pasta de arroz integral y en estado refrigerado, y calentada con horno microondas a 850 W durante 15 minutos máximo, ya que se consiguen los mayores valores de γ -orizanol, aproximadamente de 80 mg/kg de pasta sin gluten a base de arroz.

Influence of heating on stability of γ -oryzanol in gluten-free ready meals

SOTO-JOVER, S., BOLUDA-AGUILAR, M., LÓPEZ-GÓMEZ, A. (2015). "Influence of heating on stability of γ -oryzanol in gluten-free ready meals". *LWT-Food Science and Technology*, 65, 25-31. DOI: 10.1016/j.lwt.2015.07.058.

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

1. Se ha puesto a punto una metodología de determinación de la formulación más adecuada de las masas no fermentadas para la elaboración de platos preparados sin gluten, como son las croquetas sin gluten, mediante el uso de los tests *creep-recovery*, y los modelos matemáticos de comportamiento reológico (modelo de Burguers), que se ajustan a las fases *creep* y *recovery*.
2. Se ha podido obtener una nueva composición y un nuevo método de elaboración de alimentos precocinados empanados sin gluten, refrigerados y/o congelados, como son las croquetas sin gluten, que sufren una operación de fritura previa a su consumo, que permite una disminución de hasta un 50% en el aceite absorbido durante su fritura.
3. El pan rallado de arroz, según la composición desarrollada en esta Tesis, cuando se aplica al empanado de croquetas, según se ha establecido en esta Tesis, o carnes empanadas o pescados empanados se consigue una menor absorción de aceite durante la fritura de estos productos, si se compara con el empanado tradicional con pan rallado de trigo.
4. El proceso habitual de elaboración industrial de productos empanados con o sin gluten no garantiza la seguridad alimentaria de los productos. Además, el proceso de fritura previo al consumo del producto puede ser ineficaz frente a microorganismos patógenos. Por

ello, el uso de una adecuada ingeniería de seguridad alimentaria, y de tecnología de elaboración y envasado en entornos microbiológicamente controlados, es necesaria para obtener un producto seguro desde el punto de vista microbiano.

5. Mediante estudios reológicos en texturómetro se ha podido determinar la composición más adecuada y el proceso de elaboración industrial de una pasta sin gluten en hojas de gran tamaño (para la elaboración de platos preparados sin gluten, a base de pasta sin gluten, como lasaña y canelones), que puede mejorar la calidad y reducir el precio de los platos preparados de pasta sin gluten, ya que no implica grandes cambios en la tecnología tradicionalmente usada a escala industrial.
6. El γ -orizanol, una mezcla de esteril-ferulatos característicos del arroz, de gran interés por su actividad antioxidante y sus efectos beneficiosos para la salud, es estable frente a las condiciones habituales de cocinado de platos preparados de pasta sin gluten y a base de arroz. Es decir, no se degrada mediante calentamiento en horno microondas, horno de aire caliente o de vapor, en las temperaturas y tiempos habituales de calentamiento de platos preparados.
7. La creciente tendencia de consumo de platos preparados congelados, cuando se trata de platos sin gluten y a base de arroz, no provoca una disminución de la ingesta en la dieta de γ -orizanol en

comparación con el consumo de platos preparados refrigerados, ya que no se degrada este compuesto con el calentamiento de los mismos. No obstante, se recomienda el consumo de platos preparados sin gluten elaborados con harina de arroz integral, debido a que contienen mayor cantidad de γ -orizanol por kilogramo de producto.

Referencias

1. Abdul-Hamid A, Raja Sulaiman RR, Osman A, Saari N (2007). Preliminary study of the chemical composition of rice milling fractions stabilized by microwave heating. *Journal of Food Composition and Analysis* 20, 627–637.
2. Ballard T, Mallikarjunan P (2006) The effect of edible coatings and pressure frying using nitrogen gas on the quality of breaded fried chicken nuggets. *Journal of Food Science*, 71, 259–264
3. Barutcu I, Sahin S, Sumnu G (2009) Acrylamide formation in different batter formulations during microwave frying. *LWT- Food Science and Technology*, 42, 17-22.
4. Bergman CJ, Xu Z (2003). Genotype and environment effects on tocopherol, tocotrienol and gamma-oryzanol contents of southern U.S. rice. *Cereal Chemistry* 80(4), 446–449.
5. Chamnarnsin P, Ahromrit A (2011). Effect of Heating on γ -Oryzanol Content and Degree of Gelatinization of Thai Coloured Rice. The 12 th Asean food conference 2011, BITEC Bangna, Bangkok, Thailand.
6. Chen HH, Kang HY, Chen SD (2008). The effects of ingredients and water content on the rheological properties of batters and physical properties of crusts in fried foods. *Journal of Food Engineering*, 88, 45-54.
7. Chuang G C, Yeh A (2006) Rheological characteristics and texture attributes of glutinous rice cakes (mochi). *Journal of Food Engineering*, 74, 314-323.
8. Durack E, Alonso-Gómez M, Wilkinson M G (2011) Growth of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* in individual lasagne layers and evidence for migration of *E. coli* throughout the product. *Food Control*, 22(12), 2000-2005.
9. Felows PJ (2000) *Food Processing Technology: Principles and Practice*, 2nd edition. CRC Press, LLC.
10. Filho ACVA, Guedes MIF, Duarte LSF, Lima-Neto ABM, Cameron LC, Bassini A, Vieira IGP, Melo TS, Malmeida L, Queiroz MGR (2014). Gamma-oryzanol has an equivalent efficacy as a lipid-lowering agent compared to fibrate and statin in two dyslipidemia mice models. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 6(11), 61-64.

11. Finocchiaro F, Ferrari B, Gianinetti A, Dall'Asta C, Galaverna G, Scazzina F, Pellegrini N (2007). Characterization of antioxidant compounds of red and white rice and changes in total antioxidant capacity during processing. *Molecular Nutrition and Food Research* 51, 1006–1019
12. Garayo J, Moreira R (2002) Vacuum frying of potato chips. *Journal of Food Engineering*, 55, 181-191.
13. García MA, Ferrero C, Campana A, Bértola N, Martino M, Zaritzky N (2004) Methylcellulose coating applied to reduce oil uptake in fried products. *Food Science and Technology International*, 10 (5), 339-346.
14. Gertz C. (2014) Fundamentals of the frying process. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116, 669–674.
15. F.D. Goffman, C.J. Bergman (2004). Rice kernel phenolic content and its relationship with antiradical efficiency. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84 (2004), pp. 1235–1240.
16. Goufo P, Trindade H (2014). Rice antioxidants: phenolic acids, flavonoids, anthocyanins, proanthocyanidins, tocopherols, tocotrienols, γ -oryzanol, and phytic acid. *Food science & nutrition*, 2(2), 75-104.
17. Ha TY, Ko SN, Lee SM, Kim HR, Chung SH, Kim SR, Yoon HH, Kim IH (2006). Changes in nutraceutical lipid components of rice at different degrees of milling. *European Journal of Lipid Science and Technology* 108, 175-181.
18. Jackson V, Schilling MW, Falkenberg SM, Schmidt TB, Coggins PC, Martin JM (2008) Quality characteristics and storage stability of baked and fried chicken nuggets formulated with wheat and rice flour. *Journal of Food Quality* 32, 760–774.
19. Hirsch, G. E., Parisi, M. M., Martins, L. A.M., Andrade, C. M.B., Barbé-Tuana, F. M. and Guma, F. T.C.R. (2015), γ -oryzanol reduces caveolin-1 and PCGEM1 expression, markers of aggressiveness in prostate cancer cell lines. *Prostate*, 75: 783–797. doi: 10.1002/pros.22960.
20. Jeng TL, Shih YJ, Ho PT, Lai CC, Lin YW, Wang CS, Sung JM (2012). γ -Oryzanol, tocol and mineral compositions in different grain fractions of giant embryo rice mutants. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 92(7), 1468-1474.

21. Kamalakanth CK, Bindu J, Bijith K, Ravishankar CN, Gopal TKS (2013) Development and comparison of extruded breading with conventional breadcrumbs for coating fish balls. *ICAR. Indian J. Fish.*, 60(2): 129-134.
22. Karim AA, Norziah MH, Seow CC (2000) Methods for the study of starch retrogradation. *Food Chemistry*, 71, 9-36.
23. Khuwijitjaru P, Yuenyong T, Pongsawatmanit R, Adachi S (2011). Effects of ferric chloride on thermal degradation of γ -oryzanol and oxidation of rice bran oil. *European Journal of Lipid Science and Technology* 113(5), 652–657.
24. Kim JS, Godber JS (2001). Oxidative stability and vitamin E levels increased in restructured beef roast with added rice bran oil. *Journal of Food Quality* 24, 17–26.
25. Kozuka C, Sunagawa S, Ueda R, Higa M, Tanaka H, Shimizu-Okabe C, Ishiuchi S, Takayama C, Matsushita M, Tsutsui M, Miyazaki JI, Oyadomari S, Shimabukuro M, Masuzaki H (2015). Gamma-oryzanol protects pancreatic β -cells against endoplasmic reticulum stress in male mice. *Endocrinology*. DOI: <http://dx.doi.org/10.1210/en.2014-1748>.
26. Kumar RR, Tiku PK, Prakash V (2008). Preferential extractability of γ -Oryzanol from dried soapstock using different solvents. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 89, 195-200
27. Lazaridou A, Biliaderis CG (2009) Gluten-free doughs: rheological properties, testing procedures-methods and potential problems. In Gallagher, E. (Ed.), *Gluten-Free Food Science and Technology*. Editorial Wiley-Blackwell, United Kingdom, 52-82.
28. Lazaridou A, Duta D, Papageorgiou M, Belc N, Biliaderis C.G (2007) Effects of hydrocolloids on dough rheology and bread quality parameters in gluten-free formulations. *Journal of Food Engineering*, 79, 1033-1047.
29. Lee S, Yoo J, Inglett GE, Lee S (2013). Particle size fractionation of high-amylose rice (goami 2) flour as an oil barrier in a batter-coated fried system. *Food and Bioprocess Technology*. 6(3), 726-733.
30. León A, Durán E, Benedito de Barber C (1997) A new approach to study starch changes occurring in the dough-baking process and during bread storage. *Z Lebensm Unters Forsch A*, 204, 316-320.

31. Lin PY, Lai HM (2011). Bioactive compounds in rice during grain development. *Food Chemistry* 127, 86-93.
32. Loypimai P, Moonggarm A, Chottanom P (2009). Effect of ohmic heating on lipase activity, bioactive compounds and antioxidant activity of rice bran. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* 3(4), 3642-3652.
33. Mandala IG, Palogou ED, Kostaropoulos AE (2002) Influence of preparation and storage conditions on texture of xanthan-starh mixtures. *Journal of Food Engineering*, 53, 27-38.
34. Marti A, Seetharaman K, Pagani MA (2010) Rice-based pasta: a comparison between conventional pasta-making and extrusion-cooking. *Journal of Cereal Science*, 52, 404-409.
35. Matthäus B, Haase NU (2014) Acrylamide – Still a matter of concern for fried potato food?. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116: 675–687.
36. Mishra R, Sharma HK, Sarkar BC, Singh C (2012). Thermal oxidation of rice bran oil during oven test and microwave heating. *Journal of Food Science and Technology* 49(2), 221-227.
37. Moreira RG (2014) Vacuum frying versus conventional frying – An overview. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116, 723–734.
38. Ngadi M, Li Y, Oluka S (2007) Quality changes in chicken nuggets fried in oils with different degrees of hydrogenation. *LWT- Food Science and Technology*, 40 (10), 1784-1791.
39. O' Leary E, Gormley T R, Butler F, Shilton N (2000). The effect of freeze chilling on the quality of ready-meal components. *LWT– Food Science and Technology*, 33, 217-224.
40. Pascual CSCI, Massaretto IL, Kawassaki F, Barros RMC, Noldin JA, Marquez UML (2013). Effects of parboiling, storage and cooking on the levels of tocopherols, tocotrienols and γ -oryzanol in brown rice (*Oryza sativa* L.). *Food Research International* 50, 676–681.
41. Patel S (2015). Cereal bran fortified-functional foods for obesity and diabetes management: Triumphs, hurdles and possibilities. *Journal of Functional Foods* 14, 255-269.

42. Saha D, Bhattacharya S (2010) Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review. *Journal of Food Science and Technology*, 47(6), 587– 597.
43. Sánchez HD, Osella CA, De La Torre MA (2002). Optimization of gluten free bread prepared from corn starch, rice flour and cassava starch. *Journal of Food Science* 67 416–419.
44. Scott-Thomas C (2014) European ready meal market dominated by France, Germany and UK: Report. <http://www.foodnavigator.com/Market-Trends/European-ready-meal-market-dominated-by-France-Germany-and-UK-Report>, Accessed on Feb 2, 2015.
45. Sozer N (2009) Rheological properties of rice pasta dough supplemented with proteins and gums. *Food Hydrocolloids*, 23, 849-855.
46. Thanonkaew A, Wongyai S, McClements DJ, Decker EA (2012). Effect of stabilization of rice bran by domestic heating on mechanical extraction yield, quality, and antioxidant properties of cold-pressed rice bran oil (*Oryza sativa* L.). *LWT-Food Science and Technology* 48, 231-236.
47. Tuncel NB, Yilmaz N (2011). Gamma-oryzanol content, phenolic acid profiles and antioxidant activity of rice milling fractions. *European Food Research and Technology*, 233(4), 577-585.
48. Vauvre JM, Kesteloot R, Patsioura A, Vitrac O (2014) Microscopic oil uptake mechanisms in fried products. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116, 741–755.
49. Wang HJ, Chen HN (2014). The Effects of Processing Steps on γ -Oryzanol Retention in Rice Bran Added Bagels and Doughnuts. *Food Science and Technology Research* 20(3), 593-598.
50. Wang O, Liu J, Cheng Q, Guo X, Wang Y, Zhao L, Zhou F, Ji B (2015). Effects of Ferulic Acid and γ -Oryzanol on High-Fat and High-Fructose Diet-Induced Metabolic Syndrome in Rats. *PloS one*, 10(2), 1-14. DOI:10.1371/journal.pone.0118135.
51. Wu M, Li D, Wang L, Özkan N, Mao Z (2010) Rheological properties of extruded dispersions of flaxseed-maize blend. *Journal of Food Engineering*, 98, 480-491.

-
52. Xu, K., & Thornalley, P. J. (2001). Signal transduction activated by the cancer chemopreventive isothiocyanates: cleavage of BID protein, tyrosine phosphorylation and activation of JNK. *British journal of cancer*, 84(5), 670.
 53. Xue J, Ngadi M (2006) Rheological properties of batter systems formulated using different flour combinations. *Journal of Food Engineering*, 77, 334-341.
 54. Yawadio, R., Tanimori, S., & Morita, N. (2007). Identification of phenolic compounds isolated from pigmented rices and their aldose reductase inhibitory activities. *Food Chemistry*, 101(4), 1616-1625.
 55. Zeng X, Cheng K, Du Y, Kong R, Lo C, Chu I (2010) Activities of hydrocolloids as inhibitors of acrylamide formation in model systems and fried potato strips. *Food Chemistry*, 121, 424-428.
 56. Ziaifar AM, Achir N, Courtois F, Trezzani I, Trystram G (2008) Review of mechanisms, conditions and factors involved in the oil uptake phenomenon during the deep-fat frying process. *International Journal of Food Science and Technology*, 43, 1410-1423.

APÉNDICE



Rank in Category: Food Engineering Reviews

Journal Ranking

For 2014, the journal **Food Engineering Reviews** has an Impact Factor of **2.300**.

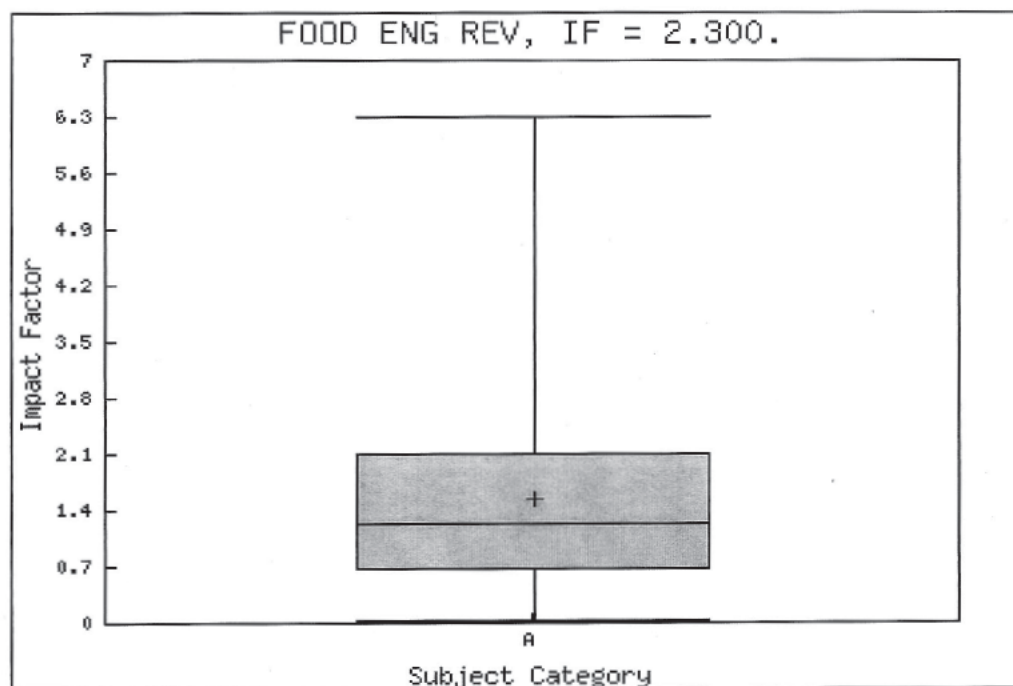
This table shows the ranking of this journal in its subject categories based on Impact Factor.

Category Name	Total Journals in Category	Journal Rank in Category	Quartile in Category
FOOD SCIENCE & TECHNOLOGY	123	25	Q1

Category Box Plot

For 2014, the journal **Food Engineering Reviews** has an Impact Factor of **2.300**.

This is a box plot of the subject category or categories to which the journal has been assigned. It provides information about the distribution of journals based on Impact Factor values. It shows median, 25th and 75th percentiles, and the extreme values of the distribution.



Key
A - FOOD SCIENCE & TECHNOLOGY

Rank in Category: LWT-FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY

Journal Ranking

For 2014, the journal LWT-FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY has an Impact Factor of 2.416.

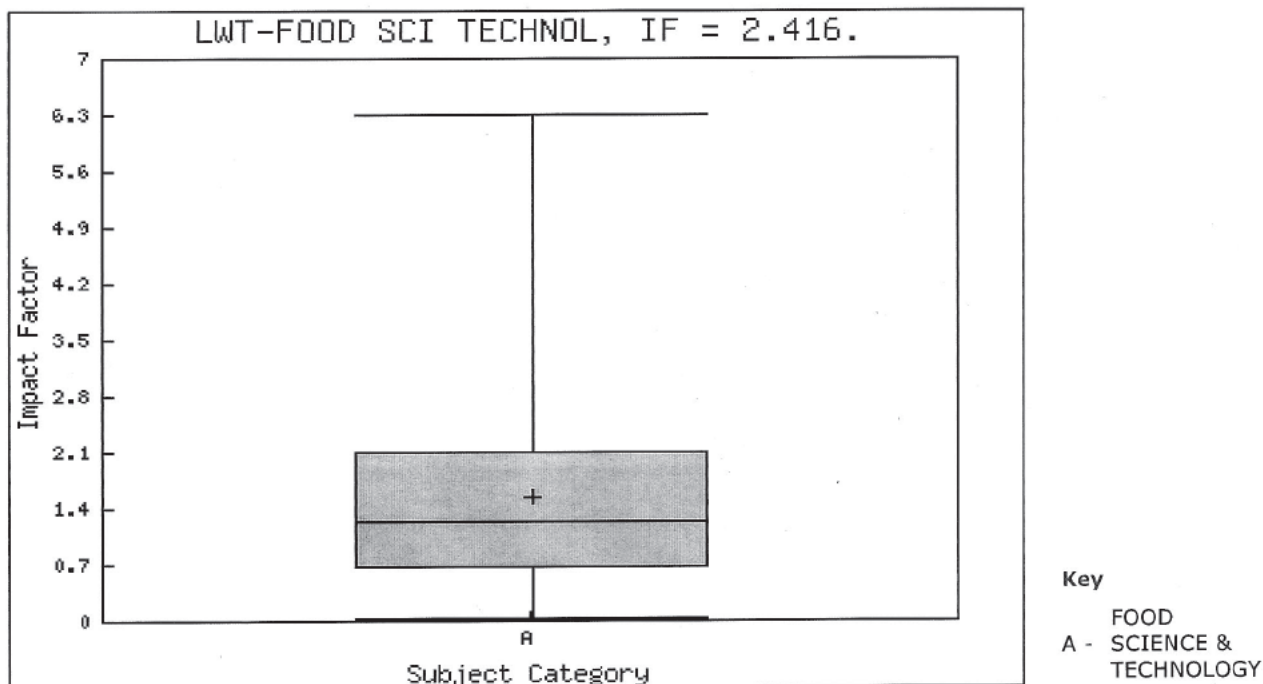
This table shows the ranking of this journal in its subject categories based on Impact Factor.

Category Name	Total Journals in Category	Journal Rank in Category	Quartile in Category
FOOD SCIENCE & TECHNOLOGY	123	24	Q1

Category Box Plot

For 2014, the journal LWT-FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY has an Impact Factor of 2.416.

This is a box plot of the subject category or categories to which the journal has been assigned. It provides information about the distribution of journals based on Impact Factor values. It shows median, 25th and 75th percentiles, and the extreme values of the distribution.



ALCANCE DE LAS PATENTES Y JUSTIFICACIÓN DOCUMENTADA DE SU IMPORTANCIA Y VINCULACIÓN CON LA TESIS PRESENTADA

Doctoranda: Sonia Soto Jover

Título de la Tesis: “Optimización de la formulación y elaboración de masas para la producción industrial de pastas y croquetas sin gluten”

Las patentes que se han incluido en esta Tesis son las siguientes:

Patente 1: López Gómez, A., **Soto Jover, S.**, Boluda Aguilar, M. 2014. Composición y método de elaboración de alimentos empanados con baja absorción de aceite durante la fritura. Oficina Española de Patentes y Marcas, Patente de Invención, Nº de publicación ES 2 440 092 B1.

Patente 2: Boluda Aguilar, M., López Gómez, A., **Soto Jover, S.** 2015. Composición y procedimiento de elaboración industrial de pasta sin gluten en hojas. Oficina Española de Patentes y Marcas, Patente de Invención, Nº de publicación ES 2 474 920 B1.

El alcance de las Patentes y la justificación documentada de su importancia y vinculación con la Tesis presentada se expone a continuación.

Alcance de estas patentes: Son dos patentes españolas que se han obtenido como consecuencia de los trabajos de I+D de desarrollo de esta Tesis Doctoral. Estos trabajos se han llevado a cabo con la financiación de un contrato de I+D con una empresa (Audens Food S.A., de Barcelona; referencia contrato UPCT = 2748 / 09 IAEA, cuantía del contrato = 280.000 Euros), que a su vez ha tenido financiación del CDTI (ref proyecto = IDI-20100795, clasificado como Proyecto de Investigación Industrial Concertada). Esta empresa está dedicada a la fabricación industrial a gran escala de croquetas y platos preparados a base de pasta, y este Proyecto de I+D se planteó precisamente para desarrollar los productos y la tecnología necesaria para fabricar croquetas y pastas sin gluten que se pudieran fabricar industrialmente y a gran escala, con el fin de abastecer de estos productos a una población relativamente importante de consumidores que sufren la enfermedad celíaca. Pero, para abaratar los costes y los precios de venta se insistió en el planteamiento de este Proyecto que los productos fueran también atractivos para cualquier consumidor. Por tanto, los productos tenían que ser de gran calidad sensorial, sin que se diferenciara de forma apreciable respecto de los productos con gluten, y, mediante los estudios científicos correspondientes, resaltar el valor saludable y diferenciado de estos productos sin gluten.

Teniendo en cuenta que la fabricación de las croquetas sin gluten a escala industrial, y la fabricación de pastas en hojas a escala industrial, no se había abordado anteriormente en la bibliografía, estas patentes vienen a resolver a escala mundial el problema que estos productos plantean (por no tener gluten) cuando se quieren fabricar con grandes volúmenes de producción. Por tanto, el alcance de estas patentes y de la tecnología que proponen es mundial, y de gran interés para su campo tecnológico y científico. Prueba de ello es que los artículos correspondientes de esta Tesis han sido publicados en revistas del primer cuartil, y en estos artículos se han citado (en la bibliografía de cada artículo) y descrito en parte, tanto la patente 1 como la 2.

Para estas patentes se ha firmado un contrato de explotación con la citada empresa Audens Food S.A.

Justificación documentada de su importancia y vinculación con la Tesis presentada. Ya se ha indicado anteriormente que estas patentes se han citado en dos artículos científicos publicados en revistas del primer cuartil del campo Food Science and Technology. Además, se tiene un contrato de explotación de las mismas con la citada empresa. Y en cuanto a su vinculación con la tesis hay que decir que ambas patentes abordan el problema tecnológico de la fabricación industrial de croquetas sin gluten y de pastas en hojas sin gluten, y proponen soluciones científicas y tecnológicas para solucionarlo, resaltando que no solo se soluciona el problema de su fabricación industrial sino que también se consiguen productos más saludables, con baja absorción de aceite durante la fritura, en el caso de las croquetas sin gluten, y con un contenido apreciable en compuestos bioactivos con interesante valor nutracéutico (tanto en el caso de las croquetas como en las pastas a base de arroz). Y estos son precisamente objetivos principales de esta Tesis.

Con estos argumentos se considera suficientemente documentada su importancia, alcance y su vinculación con la Tesis presentada.

En Cartagena, a 9 de septiembre de 2015



Fdo.: Sonia Soto Jover

