

PROTECCIÓN DE EXTRACTOS DE YERBA MATE POR ALMIDONES TRATADOS CON ALTA PRESIÓN HIDROSTÁTICA

L. Deladino¹, A. Teixeira³, A. Navarro^{1,2}, A. Molina-García³ y M. Martino¹

(1) Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de los Alimentos (CIDCA), CONICET, Fac. Cs. Exactas (UNLP), 47 y 116, La Plata (1900).

(2) Fac. Ing. (UNLP), 1 y 47, La Plata (1900).

(3) Instituto Ciencia y Tecnología de Alimentos y Nutrición (ICTAN), José Antonio Novais 10, Madrid, España - loredeladino@gmail.com

Resumen

Una alternativa para la vehiculización de antioxidantes de yerba mate en alimentos es su incorporación en almidones tratados. Se estudió el efecto del tratamiento con alta presión (AP) de suspensiones de almidón de maíz para aumentar la capacidad de inclusión de extractos de yerba. Las suspensiones de almidón de maíz (10 % p/v) se trataron a 40°C, 400 MPa y 35 min. Se analizaron las siguientes variables: concentración del extracto y forma de agregado del mismo (antes y después del tratamiento AP), presencia de NaOH 0,1 % p/p durante el tratamiento AP. Se observó un efecto significativo de todas las variables analizadas sobre la cantidad de antioxidantes contenidos en los almidones secos determinando ácido clorogénico por UV. Estudios de la cristalinidad de las muestras por rayos X y del grado de gelatinización mediante calorimetría diferencial de barrido confirmaron dichos efectos. El mayor contenido de antioxidantes se incorporó cuando el extracto se agregó antes del tratamiento con alta presión.

Palabras claves: yerba mate, antioxidantes, almidón de maíz, alta presión hidrostática

Abstract

The incorporation of yerba mate extracts in modified starch is an alternative for its vehiculization in foods. The effect of High Pressure (HP) treatment on corn starch was studied to increase the yerba mate loading capacity. Corn starch suspensions (10 % w/v) were treated at 40°C, 400 MPa and 35 min. The following variables were analyzed: extract concentration and incorporation time (before or after HP treatment), NaOH 0.1 % w/w presence during HP treatment. The content of chlorogenic acid was determined by UV and a significative effect of all studied variables was observed. Both, cristallinity observed by X-rays and gelatinization degree determined by differential scanning calorimetry confirmed these effects. Higher amounts of yerba mate were incorporated when the extract was added before High Pressure treatment.

Keywords: yerba mate, antioxidants, corn starch, high hydrostatic pressure

Introducción

Teniendo en cuenta las propiedades benéficas de la yerba mate, no existen desarrollos a nivel industrial que empleen esta materia prima en otros productos que expandan el mercado. Por esta razón resulta interesante el estudio de nuevas alternativas. En trabajos previos se han encapsulado extractos de yerba mate en cápsulas de alginato y quitosano (Deladino et al., 2008) y en matrices de sacarosa (Deladino et al., 2010). El almidón constituye la mayor fuente de energía en la dieta humana y animal, es un material de bajo costo y de fácil acceso para ser empleado como material de encapsulación. Los gránulos de almidón están formados por moléculas de amilosa y amilopectina dando una estructura semicristalina (Jay-lin, 2004). La ruptura de esta estructura en presencia de agua por medio del calor es denominada gelatinización. Este proceso es esencial para todo tipo de uso ya sea industrial o culinario y está caracterizado por la pérdida de la cristalinidad, por la solubilización de la amilosa y el hinchamiento irreversible de los gránulos (Knorr et al., 2006). Además del calor, la gelatinización también puede ser provocada por altas presiones hidrostáticas, aunque la degradación de los gránulos sucede de modo diferente. En este caso, los gránulos tratados por alta presión presentan un menor hinchamiento, reducida solubilización de amilosa, sin pérdida de integridad (Knorr et al., 2006). La encapsulación puede ser definida como la inclusión de un compuesto o sistema dentro de un

material disperso para su inmovilización, protección, liberación controlada, estructuración y/o funcionalización (Poncelet, 2006). El almidón ha sido empleado como sistema de encapsulación mediante secado spray (Cano-Chauca et al., 2005; Shaikh et al. 2006). Las partículas producidas incluyen al compuesto activo y aunque el proceso no conduzca a un encapsulado perfecto, generalmente las propiedades obtenidas son suficientes para alcanzar la liberación retardada del ingrediente activo. El empleo de almidones tratados por alta presión como “carriers” sólo ha sido investigado para la unión de compuestos aromáticos para su uso en alimentos (Blaszczak et al., 2007). Los cambios provocados en la estructura del almidón propiciarían la unión de diversos compuestos de interés nutricional ampliando el uso del almidón como material encapsulante. Con el objetivo de aumentar y modular la gelatinización del almidón para incrementar los sitios de unión se han estudiado diversos tratamientos como combinación de tiempos, temperaturas y presiones hidrostáticas, diferentes pH en almidones de distinto origen botánico, entre otros. Fernández et al. (2008) estudiaron la incorporación de minerales en almidones de papa y maíz y observaron mayor cantidad de minerales ligados cuando el almidón era tratado por alta presión y álcali.

El objetivo general del presente trabajo fue evaluar la capacidad de almidones tratados con alta presión para retener extractos antioxidantes de yerba mate en comparación con el almidón nativo de maíz. En particular, estudiar el efecto de la concentración del extracto, forma de agregado del mismo (antes y después del tratamiento de alta presión) y presencia de NaOH 0,1 % p/p durante el tratamiento sobre el contenido de extracto unido a los almidones.

Materiales y métodos

Preparación de las muestras

Almidones tratados con alta presión (preparados *in-situ*): Las muestras se prepararon a partir de soluciones del 10% p/v de almidón de maíz (Maizena®) en agua mili-Q. El tratamiento de alta presión se llevó a cabo en un equipo (U111, UNIPRESS, Polonia) a 40°C, 400 MPa y durante 35 min. Para estudiar el efecto del tratamiento alcalino junto con la AP, se prepararon suspensiones de almidón al 10 % p/p, a las que se adicionó antes de la presurización una solución al 1% de NaOH (Panreac, España) para obtener una concentración final del 0,1% p/p. La solución alcalina fue removida cuando la muestra decantó, luego del tratamiento de alta presión. Se prepararon almidones control (sin agregado de yerba mate); almidón tratado con alta presión (AP) y almidón tratado con alta presión y álcali (APA). El extracto de yerba mate liofilizado obtenido según trabajos previos (Deladino et al., 2008) fue incorporado antes del tratamiento de presurización en concentraciones de 0,1; 1 y 10% p/p de almidón seco.

Almidones preparados por inmersión: Los almidones control (AP ó APA) y el almidón nativo, fueron empleados en la preparación de una suspensión de 10 % p/v en agua destilada, a la cual se le adicionó el compuesto activo en las cantidades indicadas. Se colocaron en frascos color caramelo con tapa y se dejaron 15 hs en un shaker orbital a 25°C a una velocidad de 180 rpm. Luego se centrifugaron (Rolco, 20 min a 300g), se descartó el líquido y se enjuagó con 10 ml de agua destilada. Se centrifugó nuevamente y se colocó el precipitado en una estufa a 30°C. Se molieron las muestras y se almacenaron en recipientes herméticos hasta su análisis.

Caracterización

Observación microscópica: Se utilizó un microscopio óptico con luz polarizada.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC): Se prepararon suspensiones de almidón al 20 % p/v (0,2 g de almidón/ml), las cuales se dejaron con agitación una noche antes del ensayo con el objetivo de lograr la hidratación de los gránulos de almidón. Se pesaron 10 mg de la suspensión y se colocaron en cápsulas de aluminio que fueron selladas herméticamente. Se corrieron las muestras desde 25 a 110 °C a una velocidad de 10 °C/min (DSC Q100, TA Instruments, EE.UU.).

Determinación del grado de cristalinidad por Rayos X: Las muestras de almidón molidas fueron analizadas en un equipo difracción de rayos X (X'Pert PRO, Analytical Model PW 3040/60, Holanda) provisto con un tubo con ánodo de cobre y un detector que opera a 40 kV y 40 mA. Los difractogramas fueron obtenidos desde $2\theta = 3-60^\circ$.

Contenido de extracto en los almidones: Se prepararon suspensiones de almidón con el extracto incorporado en agua, se agitaron y se dejaron humectar 24 hs. Se centrifugaron y se registró el

espectro UV en un espectrofotómetro (Shimadzu, UV-mini 1240, Japón). Se detectó la absorbancia en su pico máximo (324 nm) correspondiente al ácido clorogénico. Se realizó un ensayo equivalente (disolución con agitación a 37°C) de los polvos en ácido clorhídrico 0,1M (fluido gástrico simulado).

Resultados y discusión

La aplicación de altas presiones a almidones permite incrementar los sitios activos para vehicular compuestos de interés en la industria de alimentos y constituirse así en una nueva técnica de encapsulación (Fernández et al., 2008). En trabajos previos se estudió el efecto del pH durante el tratamiento por alta presión y se observó que incrementaba los sitios activos. Por lo tanto, en este trabajo se sometió una suspensión de almidón y extracto de yerba mate a altas presiones en presencia de una solución alcalina. Sin embargo, el cambio de color en el extracto y las diferencias observadas en la concentración de ácido clorogénico por UV indicarían una modificación de la composición del extracto, por lo que serán necesarios más ensayos para evaluar la efectividad del medio alcalino en este tratamiento.

En la Figura 1 se puede observar el efecto del tratamiento con alta presión sobre los gránulos de almidón.

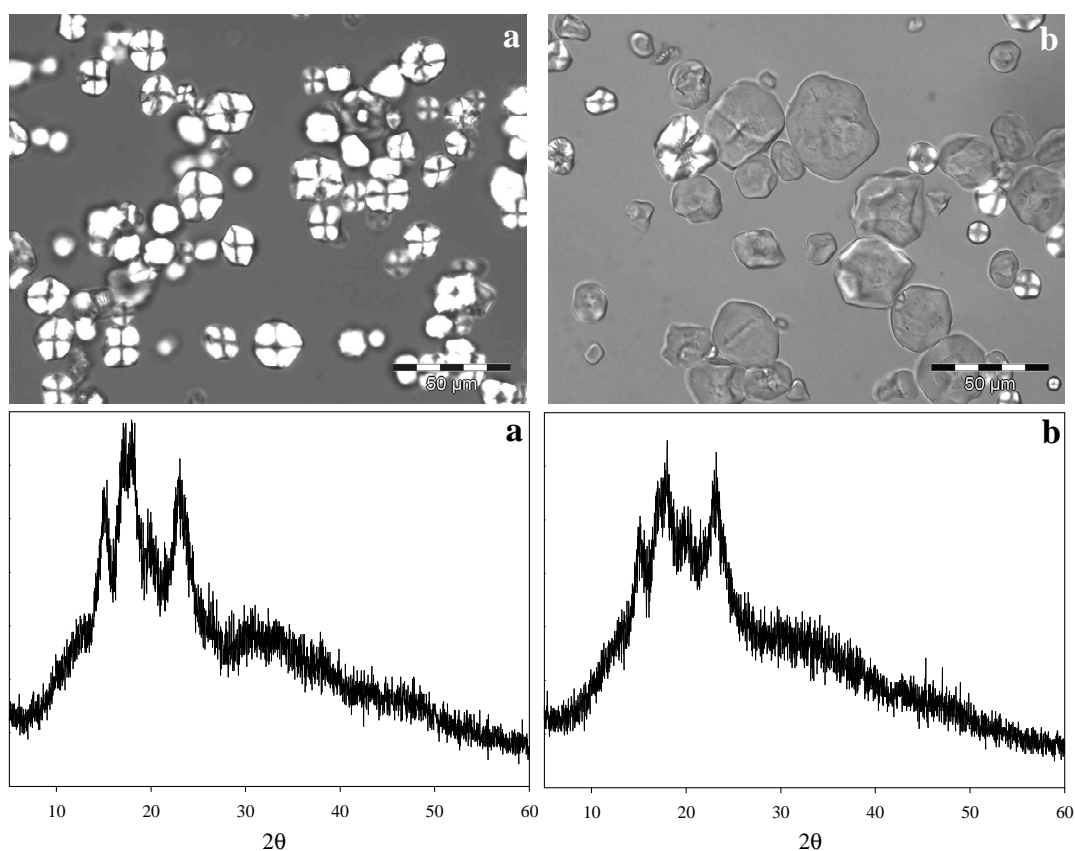


Figura 1. Fotografías y difractogramas de rayos X de gránulos de almidón de maíz: a) sin tratar, b) tratado por alta presión.

Como se puede observar en los gránulos de almidón sin tratar se evidencia la cruz de malta, característica de la estructura semicristalina del almidón. En cambio, en los almidones tratados con alta presión en la mayoría de los gránulos la cruz de malta ha desaparecido evidenciando una gelatinización del almidón sin pérdida de integridad del gránulo. Esta estructura amorfa-cristalina típica de los almidones, también se evidencia mediante los difractogramas de rayos X. Cuanto mayor es el grado de gelatinización de una muestra, menor será el número de picos asociados a la cristalinidad. En la Fig. 1b se observa que el tratamiento con alta presión produjo una gelatinización

parcial ya que se observa una disminución de los picos típicos de la muestra sin tratar. Esta gelatinización parcial propiciaría posibles uniones de determinados compuestos. La intensidad de este proceso se puede cuantificar indirectamente con un ensayo de DSC, a través de la energía puesta en juego para gelatinizar la fracción no afectada por la alta presión. En los termogramas obtenidos con y sin tratamiento por alta presión sólo se observó el pico endotérmico con temperaturas de pico características de la gelatinización del almidón (Tabla 1). Sin embargo, el efecto del tratamiento se reflejó en un valor menor de la energía puesta en juego durante la gelatinización (ΔH) con respecto al almidón sin tratamiento. Esto indicaría que la alta presión provocó una gelatinización parcial de los gránulos de maíz.

Tabla 1. Efecto del tratamiento de alta presión a través de técnicas calorimétricas

Tratamiento	Muestra	ΔH (J/g)	T _{inicio} (°C)	T _{pico} (°C)
Almidón sin tratar	A	12,07	64,52	69,86
	AYMi1	11,14	65,13	70,54
	AYMi10	10,37	65,13	69,96
Almidón tratado con alta presión	AP	6,79	66,02	70,59
	APYMs1%	6,97	66,22	70,49
	APYMi1	6,16	65,85	70,21
	APYMi10	6,83	66,01	70,18

Para las muestras de almidones sin tratar con yerba mate (AYMi1 y AYM10), el ΔH fue menor con respecto al almidón sin tratar. En los almidones tratados con alta presión no se observaron mayores cambios con respecto al control.

En la Tabla 2 se puede observar el efecto de la concentración de extracto sobre la masa contenida en el producto final, obtenido por inmersión del almidón con el extracto liofilizado de yerba mate.

Tabla 2. Contenido de extracto de yerba mate (mg de extracto/g almidón)

Tipo de almidón	Solvente	Contenido de extracto (mg ext./g almidón)		
		YM _{0,1%}	YM _{1%}	YM _{10%}
Sin tratar	Agua	0,06	1,14	4,63
	Ácido	0,21	2,53	6,54
Tratado con AP + inmersión	Agua	0,10	1,18	17,01
	Ácido	0,12	2,29	12,36

En ambos tipos de almidones se observó que a medida que aumenta la relación extracto:almidón aumenta la masa incorporada aunque no de manera proporcional. En líneas generales, se observó un efecto positivo del tratamiento de alta presión, ya que los almidones tratados mostraron mayor contenido de extracto de yerba mate.

Para determinar la eficiencia de la técnica teniendo en cuenta la relación almidón:extracto, se calculó el contenido porcentual de extracto incorporado respecto al total de extracto disponible (Fig. 2).

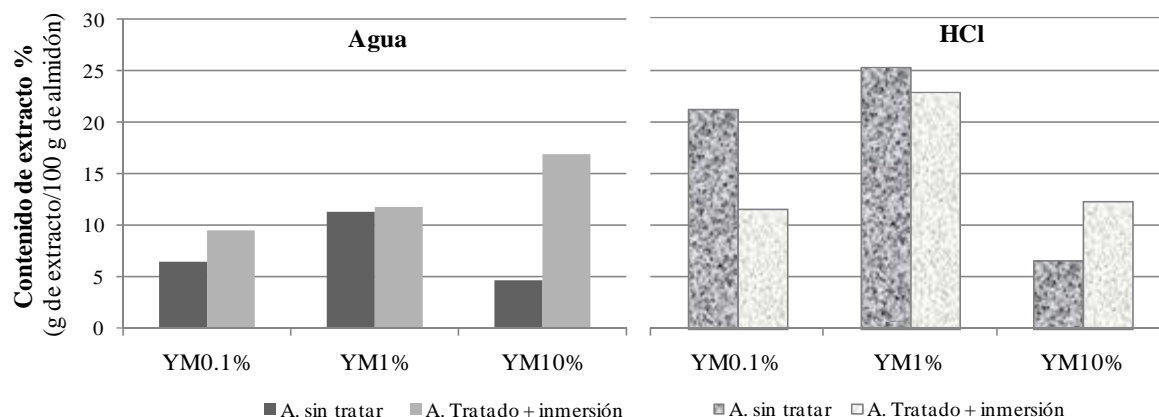


Figura 2. Contenido porcentual de extracto de yerba mate en los almidones

Las muestras con un 1% de yerba mate presentaron mayor eficiencia con respecto a las demás concentraciones indicando un mayor aprovechamiento del compuesto activo respecto a la matriz de almidón para cada medio ensayado. En el caso particular de los encapsulados con almidón tratado con 10% de extracto en agua mostraron un comportamiento diferencial el cual está siendo analizado por otras técnicas. Se observó un efecto del medio de liberación determinándose una mayor extracción con el medio ácido (Tabla 2, Fig. 2).

Como se mencionó anteriormente, también se estudió el efecto de la incorporación del extracto durante el tratamiento de alta presión (generación *in situ*). En este caso se seleccionó la concentración del 1% de extracto de yerba mate. En la Figura 3 se muestra un gráfico comparativo del contenido de extracto obtenido por inmersión e *in situ*.

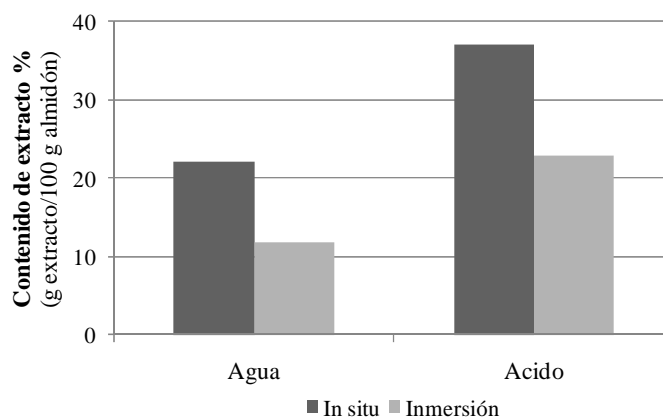


Figura 3. Efecto del método de incorporación del extracto sobre la eficiencia de la técnica.

La cantidad de extracto liberada en ambos medios, fue mayor para el método de generación *in situ* que en los encapsulados obtenidos por inmersión.

Conclusiones

El tratamiento de los almidones con alta presión fue satisfactorio permitiendo una mayor incorporación del extracto de yerba mate con respecto al almidón comercial. La cantidad de polifenoles liberada de los encapsulados depende del medio de inmersión. Si bien, el método de incorporación del extracto por generación *in situ* mostró resultados promisorios, son necesarios ensayos complementarios para la selección de uno u otro método.

Agradecimientos

Al Instituto Nacional de la Yerba Mate por la financiación otorgada a través de su programa PRASY, la cual ha hecho posible la realización de este trabajo.

Referencias

- Blaszcak W., Misharina T. A., Yuryev V.P. & Fornala J., 2007. Effect of high pressure on binding aroma compounds by maize starches with different amylose content. *LWT*, 40, 1841-1848.
- Cano-Chauca M., Stringheta P.C., Ramos A.M. y Cal-Vidal J., 2005. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 6, 420-428.
- Deladino, L., Anbinder, P.S., Navarro, A.S. & Martino, M.N., 2008. Encapsulation of natural antioxidants extracted from *Ilex paraguariensis*. *Carbohydrate Polymers*, 71, 126-134.
- Deladino L., Navarro A.S. & Martino M.N. (2010). Microstructure of minerals and yerba mate extract co-crystallized with sucrose. *Journal of Food Engineering. Journal of Food Engineering*, 96, 410-415.
- Fernández, P.P., Sanz, P.D., Martino, M.N. & Molina-García, A.D., 2008. Partially-gelatinised starches by high hydrostatic pressure as oligoelement carriers. *Spanish J. Agric. Res.* 6.
- Jay-lin J. (2004). "Starch: Structure 7 and Properties". En: *Chemical and Functional Properties of Food Components*. Piotr Tomasik Ed. CRC Press. Boca Raton, Florida.
- Knorr D., Heinz V., Buckow R., 2006. High pressure application for food biopolymers. *Review. Biochimica et Biophysica Acta* 1764, 619-631.
- Poncelet D. (2006). *Microencapsulation: Fundamentals, Methods and applications. Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science*, 23-34.
- Shaikh J., Bhosale R. & Singhal R., 2006. Microencapsulation of black pepper oleoresin. *Food Chemistry*, 94, 105-110.