

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DEL
ESTADO DE HIDALGO**



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

**“Estudio de las interacciones de mezclas de
Kappa-Carragenina y almidón de maíz”**

T E S I S

Que para obtener el título de
Lic. en Química en Alimentos

Presenta:

Evangelina López Molina

Asesores:

Dr. Carlos Alberto Gómez Aldapa

Dr. Luís Medina Torres

Pachuca de Soto Hgo, Diciembre del 2008



Agradecimientos

Le doy gracias a Dios por la oportunidad de vida que me ha dado y por sus inmensas bendiciones en especial hoy que me permite alcanzar una mas de mis metas.

Gracias a mis asesores; los doctores Carlos Alberto Gómez Aldapa y Luís Medina Torres por el apoyo incondicional que me han brindado a lo largo de este proyecto por su paciencia y comprensión mil gracias.

Finalmente gracias a mis padres por darme este legado de ser profesionista por su esfuerzo y su lucha GRACIAS

Los ideales son como las estrellas:
nunca los alcanzamos, pero igual que los marinos en alta mar,
trazamos nuestro camino siguiéndolos.

Si te atrae una lucecita, síguela.
Si te conduce al pantano ya saldrás de él,
pero sí no la sigues,
toda la vida te mortificaras pensando que acaso era tu estrella.

Dedicatorias

A mi esposo; David gracias mi angelito por apoyarme en cada momento y por alentarme a seguir adelante por tu apoyo incondicional tu paciencia tu amor y tu comprensión por que juntos es como podremos lograr todos nuestro sueños hasta pasitas pasitas TE AMO.

A mi hija Yeray Alheli; hijita aunque aun eres muy pequeña para comprenderlo te dedico este logro en mi vida por que aunque tal vez no lo sabes tu eres esa fuerza que me impulsa a seguir adelante por tí hijita es que eh terminado el comienzo de un futuro mejor para tí TE AMO.

ÍNDICE

	Pag.
Agradecimientos	III
Dedicatoria	V
Índice general	VI
Índice de figuras	VIII
Índice de tablas y gráficos	IX
Resumen	2
I. INTRODUCCIÓN	4
II. ANTECEDENTES	7
2.1 HIDROCOLOIDES	7
2.2 CARRAGENINA	8
2.2.1 Estructura química de la carragenina	9
2.2.3 Propiedades reológicas de la carragenina	11
2.2.4 Mecanismo de gelificación de la carragenina	12
2.3 ALMIDÓN	14
2.3.1 Estado físico de almidones	15
2.3.2 Componentes de la estructura del almidón	17
2.3.3 Comportamiento del almidón por el tratamiento térmico	19
2.3.4 Efecto de solutos de gelatinización del almidón	23
2.3.5 Gelación y retrogradación del almidón	24

2.4 GENERALIDADES DE REOLOGÍA	26
2.4.1 Viscosidad y factores que la afectan	31
2.5 DISTRIBUCIÓN Y TAMAÑO DE PARTÍCULA	33
2.5.1 Fundamentos de la técnica de distribución y tamaño de partícula	33
2.6 CALORIMETRÍA	36
2.6.1 Análisis térmico de carbohidratos en alimentos	36
2.6.2 DSC teoría e instrumentación	38
2.6.3 Operación de DSC y análisis de termogramas	39
III. OBJETIVOS	42
IV. MATERIALES Y MÉTODOS	44
4.1 Materiales	45
4.2 Equipos	45
4.3 Metodología	46
V. RESULTADOS	48
5.1 Estudio reológico	49
5.2 Estudio de distribución y tamaño de partícula	64
5.3 Estudio calorimétrico	71
VI. DISCUSION	76
VII. CONCLUSIONES	83
VIII. BIBLIOGRAFÍA	85

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química de las κ, ι y λ carrageninas	10
Figura 2. Representación esquemática del proceso de gelación de la Carragenina.	14
Figura 3. Representación esquemática de la amilosa	18
Figura 4. Representación esquemática de la amilopectina	19
Figura 5. Curva representativa de los cambios en la viscosidad por el hinchamiento de los gránulos en suspensión, bajo calentamiento	22
Figura 6. Comportamiento de Fluidos	30
Figura 7. Representación esquemática de los principios de operación del DSC	37
Figura 8. Representación de un termograma de DSC	39
Figura 9. Medición de parámetros térmicos en un termograma DSC	40
Figura 10. Representación de un termograma con flujo endotérmico	41
Figura 11. Curvas de viscosidad de cizalla simple para mezclas de κ -Carragenina y almidón a 25° C sin fuerza iónica	50
Figura 12. Curvas de viscosidad de cizalla simple para mezclas de κ -Carragenina y almidón a 25° C con fuerza iónica de 0.5%	52
Figura 13. Curvas de viscosidad de cizalla simple para mezclas de κ -Carragenina y almidón a 25° C con fuerza iónica de 1.0%.	54
Figura 14. Curvas de viscosidad de cizalla simple para mezclas de κ -Carragenina y almidón a 60° C sin fuerza iónica.	55

Figura 15. Curvas de viscosidad de cizalla simple para mezclas de κ -Carragenina y almidón a 60° C con una fuerza iónica del 0.5%	57
Figura 16. Curvas de viscosidad de cizalla simple para mezclas de κ -Carragenina y almidón a 60° C con una fuerza iónica del 1.0%	59
Figura 17. Curvas de viscosidad de cizalla simple para mezclas de κ -Carragenina y almidón a 72° C sin fuerza iónica.	60
Figura 18. Curvas de viscosidad de cizalla simple para mezclas de κ -Carragenina y almidón a 72° C con fuerza iónica de 0.5%.	62
Figura 19. Curvas de viscosidad de cizalla simple para mezclas de κ -Carragenina y almidón a 72° C con fuerza iónica de 1.0%.	63
Figura 20. Termograma de las mezclas de κ -Carragenina /almidón en relaciones 50/50, 70/30 y 80/20 a 72° y t= 0 y 7 días	73
Figura 21. Termograma de la mezcla 50/50 y 70/30 con FI=0.5%	74

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resultados en soluciones de almidón, al 0.2% a diferentes temperaturas sin fuerza iónica.	64
Tabla 2. Resultados en soluciones de almidón al 0.3%, a diferentes temperaturas, sin fuerza iónica	65
Tabla 3. Resultados en soluciones de almidón al 0.5 % a diferentes temperaturas sin fuerza iónica.	65
Tabla 4. Resultados en soluciones de almidón al 1% a 72° C a diferentes fuerzas iónicas.	66
Tabla 5. Resultados de soluciones de κ -Carragenina a diferentes concentraciones y diferentes temperaturas.	67
Tabla 6. Resultados de muestra de soluciones de κ -Carragenina al 1%, 72° C a diferentes fuerzas iónicas.	67
Tabla 7. Resultados en mezclas de κ -Carragenina/almidón 50/50, al 1% a diferentes temperaturas.	68
Tabla 8. Resultados en mezclas de κ -Carragenina/almidón 500/50 al 1% a 72° C y diferente fuerza iónica.	69
Tabla 9. Resultados en mezclas de κ -Carragenina/almidón 70/30, al 1% y diferentes temperaturas.	69
Tabla 10. Resultados en mezcla κ -Carragenina/almidón 70/30 al 1% a 72° C y diferente fuerza iónica	70
Tabla 11. Resultados en mezclas de κ -Carragenina/almidón 80/20, al 1% y diferentes temperaturas.	70

Tabla 12. Resultados en mezcla κ -Carragenina/almidón 80/0 al 1% a 72° 71

C y diferente fuerza iónica.

Tabla 13. Propiedades térmicas de κ -carragenina y mezclas de κ - 75

carragenina / almidón en función de la fuerza iónica y de la concentración de ambos polímeros en la mezcla.

“Estudio de las interacciones
de mezclas de *Kappa-Carragenina*
y almidón de maíz”

RESUMEN

El almidón es un polisacárido derivado de algunos cereales con importantes aplicaciones en la industria de alimentos debido a su capacidad de modificar las propiedades funcionales donde este interviene. Por su parte, la κ -Carragenina es utilizada por su capacidad de formar geles termoreversibles, sin embargo su distribución en la naturaleza es muy limitada. Las mezclas de estos polisacáridos y su posible interacción resultan de interés en este estudio, a fin de buscar nuevas alternativas en función de sus propiedades funcionales resultantes. Los resultados de las mezclas estudiadas por calorimetría (DSC) en presencia de iones mostraron geles con mayor resistencia al flujo de calor durante la fusión, a diferencia de los geles formados sin presencia de iones. Respecto al comportamiento reológico las mezclas a una relación de 80/20, κ -Carragenina y almidón a 25 °C presentaron un efecto sinérgico. A 60 °C las mejoras que presentan las mezclas en sus propiedades reológicas se deben probablemente a las interacciones de la κ -Carragenina a estas condiciones, lo cual se refleja en un aumento de la consistencia (k).

Introducción

II. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la industria alimentaria demanda nuevos aditivos con nuevas propiedades funcionales o con ventajas económicas sobre los ya existentes. Una alternativa importante de los aditivos son los hidrocoloides, los cuales son funcionales en las formulaciones de alimentos. La κ -Carragenina y el almidón de maíz son algunos de los hidrocoloides con más aplicaciones en la industria debido a las propiedades funcionales que imparten en los sistemas en donde estos intervienen.

La κ -Carragenina forma geles termo-reversibles en solución acuosa. Las propiedades estructurales y mecánicas de estos geles son altamente dependientes de la adición de cationes, El proceso de gelificación de la κ -Carragenina se da al disminuir la temperatura, involucrando un mecanismo de transición de cadenas aleatorias a dobles hélices y su posterior agregación para formar la red tridimensional (Standing y Hermansson, 1993).

Por otra parte el almidón mediante un proceso hidrotérmico adquiere propiedades gelificantes (gelatinización)(Tester y Morrison, 1990). La modificación de la estructura nativa del almidón está asociada a la gelatinización, gelación y retrogradación (Krueger y colaboradores, 1987), la cual depende de la fuente botánica de donde se obtenga el almidón al igual que su composición química, dicha estructura define y explica las diferencias en las propiedades físicas del almidón.

En este trabajo, surge el interés de estudiar la interacción entre el almidón de maíz normal y la κ -Carragenina mediante técnicas de distribución de tamaño de partícula, reometría y calorimetría diferencial de barrido. Las propiedades funcionales resultantes pueden ser de interés para la formulación de alimentos.

Antecedentes

II. ANTECEDENTES

2.1 HIDROCOLOIDES

Las gomas o hidrocoloides son polímeros solubles en agua y son utilizados por su habilidad de espesar o gelar sistemas acuosos. Los hidrocoloides se caracterizan por ser polímeros de cadenas largas, es decir, son moléculas de alto peso molecular, los cuales, en presencia de un solvente adecuado producen geles o soluciones viscosas, dependiendo de la concentración del polímero. Están clasificados en dos grupos principales: proteínas y polisacáridos (Montri y Manop, 2005).

Las gomas comúnmente usadas en la industria de los alimentos están compuestas de polisacáridos solubles en agua y sus propiedades son el resultado de la estructuración molecular que adoptan en el sistema en el cual se encuentran dispersos (Montri y Manop, 2005).

Estos polisacáridos son solubles en agua y tienen importantes aplicaciones como emulsificantes, agentes gelificantes, encapsulantes, espesantes, etc, debidas principalmente a sus propiedades reológicas, las cuales pueden ser características de cada uno de ellos o a la combinación con otro o más polisacáridos (Montri y Manop, 2005).

Para poder elegir el hidrocoloide mas adecuado, es importante conocer algunas propiedades funcionales. La propiedad espesante o de aumento de la viscosidad es común en todos los hidrocoloides y es una razón básica de su

aplicación. El grado espesante varia según el tipo de hidrocoloide de que se trate; así, por ejemplo, algunos hidrocoloides proporcionan consistencia rígida a bajas concentraciones. El comportamiento reológico de un hidrocoloide en suspensión depende de las condiciones del sistema donde se disperse tales como la naturaleza del mismo (afinidad al medio dispersante o no), la concentración, la fuerza iónica, la temperatura, etc. En este sentido las características reológicas de los hidrocoloides en suspensión son una herramienta útil para la selección del hidrocoloide apropiado para una aplicación específica. Mientras que todos los hidrocoloides espesan o imparten viscosidad a soluciones acuosas, solo algunos de ellos tienen otras propiedades, como la capacidad de formar geles (Medina y colaboradores, 2003).

2.2 CARRAGENINA

Las carrageninas son una familia de carbohidratos naturales extraídos de algas rojas de la clase *Rhodophyceae*. Los principales tipos de algas *Euchema*, *Chondrus* y *Gigartina* son cultivadas en la región Asia-Pacífico (Filipinas, Indonesia y Malasia) y África Oriental. Estas se recolectan, se secan y se empacan para posteriormente someterse al proceso de extracción (Fennema, 1993).

Después de un exhaustivo lavado, las algas son sometidas a un proceso de extracción en caliente para separar la carragenina de las fibras insolubles. La carragenina disuelta representa alrededor del 2-7% de la planta, es separada de los sólidos insolubles por filtración, a este paso del proceso se le denomina clarificación. Posteriormente, la carragenina se concentra por evaporación y es

precipitada en un sistema de agua o alcohol para obtener un material fibroso, el cual es secado, molido y mezclado para obtener el producto final (Medina, 2005).

2.2.1. Estructura química de la carragenina.

Químicamente, las carrageninas son polisacáridos lineales sulfatados de alto peso molecular, compuestos de unidades repetidas de galactosa y 3,4 anhidrogalactosa; ambas sulfatadas y no sulfatadas. Las cadenas están unidas por enlaces glicosídicos α , 1-3 y β , 1-4. (Mangione y colaboradores, 2003).

Las diferencias primarias que influyen las propiedades de las carrageninas tipo *kappa*, *iota* y *lambda*, son el número y posición de los grupos éster sulfato en las unidades de galactosa repetidas, que les confieren características importantes durante la gelificación. Los diferentes tipos de carrageninas pueden ser distinguidos por su estructura primaria: κ -Carragenina esta compuesta de unidades α -(1-3)-D-galactosa-4-sulfato y β -(1-4)-3,6-anhidro-D-galactosa, alternadas, la ι -Carragenina difiere únicamente por la presencia de un grupo sulfato adicional en el carbono 2 de la unidad de galactosa con enlace β ,1,4; la λ -Carragenina presenta un tercer grupo sulfato en el carbono 6 de la unidad de galactosa con enlace β , 1,4; como puede observarse en la (figura 1) (Mangione y colaboradores, 2003).

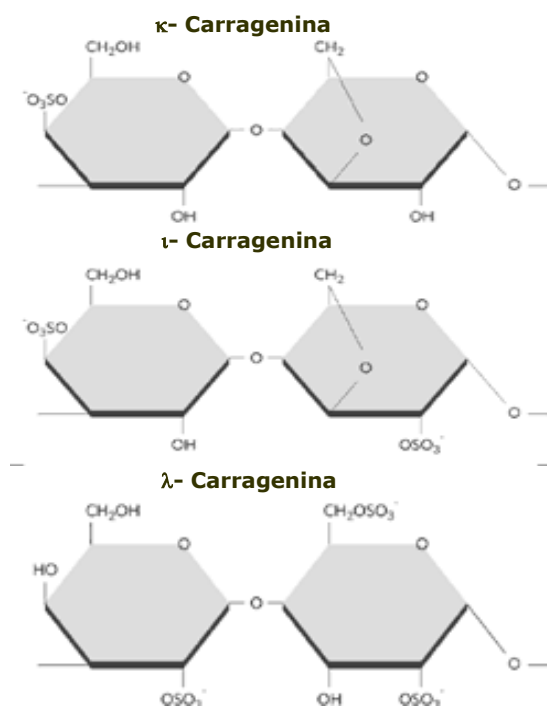


Figura 1. Estructura química de las κ , ι y λ -Carrageninas (Stanley, 1990; Piculell, 1995; Badui 1981).

A altos niveles de éster sulfato la temperatura de solubilidad de la carragenina disminuye y se inhibe la gelificación como ocurre con la carragenina *lambda*. Por el contrario, a menores niveles de éster sulfato se forman geles fuertes y rígidos, como ocurre con la carragenina *kappa*. A niveles de sulfatación medios se obtienen geles tipo *iota* que son elásticos (Mangione y colaboradores, 2003).

2.2.2 Propiedades reológicas de la carragenina

Las propiedades reológicas y características de los geles formados por *iota kappa* y *lambda* carrageninas se presentan a continuación (Fernández y colaboradores, 1994; Guiseley y colaboradores, 1980):

- ❖ *Kappa* Carragenina: Es un gel fuerte y rígido. Con iones de potasio (K^+) forma hélices; a medida que aumenta el nivel de potasio, la estructura se va compactando cada vez más, pudiéndose producir sinéresis (liberación de la humedad hacia la superficie del gel). Los iones de Ca^{++} provocan agregación de hélices y que el gel se contraiga y se torne quebradizo. El gel de carragenina *kappa* es opaco, el cual se vuelve claro con azúcar. Posee aproximadamente 25% de éster sulfatos y 34% de 3-6 Anhidrogalactosa sulfatada y no sulfatada (AG.)

- ❖ *Iota* Carragenina: es un gel elástico. Con iones de (Ca^{++}) forma hélices. La agregación limitada contribuye a la elasticidad, ya que las cargas negativas asociadas con los grupos 2- sulfato de carragenina *iota* no permiten que las hélices se agreguen en la misma magnitud que en la tipo *kappa*. No presenta sinéresis. Su gel es transparente, estable en congelación y está compuesto aproximadamente de 32% de éster sulfato y 30% de 3-6 AG.
- ❖ *Lambda* Carragenina: no gelifica, debido a que es altamente sulfatada, y la distribución de sus cadenas poliméricas es aleatoria. Presenta alta viscosidad, por lo que es usada principalmente para espesar líquidos. Contiene 35% de éster sulfato y poca o nada de 3-6 AG.

2.2.3 Mecanismo de gelificación de la carragenina.

La formación del gel, se lleva a cabo durante el enfriamiento, una vez que la carragenina ha sido dispersada en caliente. El fenómeno en la gelificación involucra el entrecruzamiento o asociación de las cadenas del polímero para formar redes tridimensionales, dentro de las cuales se atrapa o inmoviliza agua formándose geles de estructura firme y rígida.

Investigadores como Standing y Hermansson, (1993), Mangione y colaboradores (2003), han estudiado ampliamente el mecanismo de gelificación de la κ -Carragenina, uno de los trabajos más recientes es el de Mangione y colaboradores, cuyos resultados demuestran que, con el decremento de la

temperatura existe una transición conformacional de las cadenas para formar dobles hélices, siendo esta transición el primer paso, el segundo paso descrito por estos autores, es la consecuente agregación de las dobles hélices, propiciando la formación de dominios.

Es conocido que la gelación termo-reversible de la κ -Carragenina involucra una transición cadena-hélice, la cual puede ser seguida por una agregación de las moléculas ordenadas para formar una red infinita. La formación del gel en suspensión acuosa es un proceso complejo que depende de la estructura química del polisacárido, los iones presentes en el medio, la concentración del polímero y la temperatura.

Los datos obtenidos por Mangione y colaboradores (2003), muestran que con el decremento de la temperatura ocurren los siguientes eventos: (i) un cambio conformacional de las cadenas para formar dobles hélices, el cual es el paso primordial que permite la formación de dominios de hélices que están agregadas, provocando la formación de una red y la consecuente gelación; (ii) el proceso de agregación depende de la concentración de κ -Carragenina y la temperatura, esta afecta la velocidad de agregación.

Por otro lado, la fusión del gel formado con κ -Carragenina puede ser descrito, de acuerdo con Mangione y colaboradores (2003), en términos de dos procesos que ocurren a dos diferentes temperaturas: (i) cambio conformacional de

hélices involucradas en las zonas de unión entre los agregados, y un consecuente rompimiento de la red (a la más baja temperatura); (ii) fusión de los agregados y el consecuente cambio conformacional de las hélices dentro de los agregados (a la más alta temperatura; estas hélices pueden regresar a la formación de cadenas únicamente cuando los agregados se funden a altas temperaturas (Figura 2).

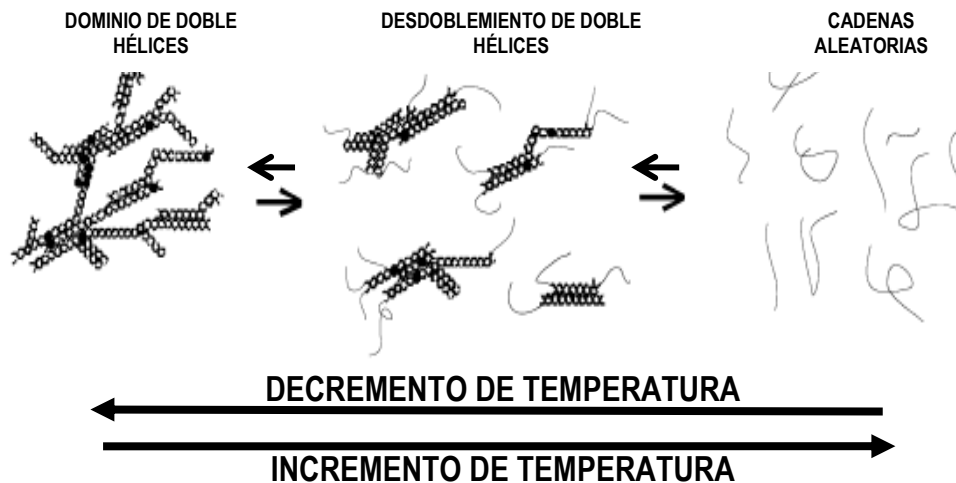


Figura 2. Representación esquemática del proceso de gelación de la Carragenina. (Mangione y colaboradores, 2003).

2.3 ALMIDON

El almidón es el carbohidrato más común presente en los alimentos. Es obtenido de los cereales y del endospermo de semillas de legumbres, papa y de otros órganos de las plantas, existiendo en forma de gránulos. El tamaño de los gránulos de almidón depende de su origen. Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría. El almidón nativo se clasifica de acuerdo al contenido de

amilosa y amilopectina y el más común contiene una proporción de moléculas de amilosa (esencialmente lineales) del 25 % aproximadamente y el porcentaje restante lo forman moléculas altamente ramificadas de amilopectina. Para los otros tipos de almidones, las cantidades en que estos dos componentes se encuentran varía con el tipo de almidón y la fuente botánica de obtención (Ross, 1995; Fennema, 1993).

El almidón está compuesto esencialmente de polímeros de D-glucosa. Químicamente, el almidón consiste de dos polímeros de diferente estructura, amilosa y amilopectina. La proporción de estos dos polímeros y su organización física dentro de la estructura granular le confieren propiedades fisicoquímicas y funcionales características a los diferentes almidones (Biliaderis, 1992).

Los almidones presentan en su estructura, regiones cristalinas y no cristalinas; la relación entre estas regiones es el principal factor que determina las propiedades físicas del almidón.

Las transiciones de fase del almidón son muy importantes en el procesado de los alimentos, las temperaturas de la transición de fusión y vítrea (T_f y T_g) son los parámetros más importantes que caracterizan las propiedades físicas de los polímeros del almidón en un determinado intervalo de temperatura (Ross, 1995).

2.3.1 Estado físico de los almidones nativos

Al observar los gránulos de almidón en luz polarizada, se observa una cruz de polarización en la cual está ubicado el hilo, el cual constituye el centro del mismo y corresponde al origen de síntesis de las moléculas de amilopectina y es el inicio a partir del cual se desarrolla el gránulo. Poseen una estructura esferocristalina, en la que la mayor parte de los gránulos de almidón muestran laminas más o menos nítidas, es decir, anillos de crecimiento alrededor del hilo central (Fennema, 1993).

Los componentes del almidón, amilosa y amilopectina, pueden existir en estado cristalino, parcialmente cristalino y amorfo. En el interior de los gránulos de almidón nativo, la amilosa existe en un estado amorfo y la amilopectina presenta una cristalinidad parcial, la cristalinidad en el gránulo de almidón es atribuida al agrupamiento de cadenas cortas ramificadas que conforman a la amilopectina, las cuales forman arreglos ordenados de dobles hélices empacadas hexagonalmente. En algunos almidones una parte de la fracción de amilosa puede estar co-cristalizada con la amilopectina (Roos, 1995).

La fase amorfa del almidón granular es heterogénea y consiste de amilosa amorfa y los puntos de ramificación de las moléculas de amilopectina. Las transiciones de fase asociadas al almidón son observadas cuando este se calienta en presencia de agua. Las transiciones observadas incluyen transiciones en ambas porciones; amorfa y cristalina (Ross, 1995).

Las transiciones de fases que están asociadas con la gelatinización y la pérdida de la estructura nativa, definen y explican las diferencias en las propiedades físicas del almidón y su comportamiento en los productos alimenticios. La principal importancia tecnológica en el comportamiento del almidón son sus propiedades físicas, ya que este biopolímero constituye una excelente materia prima para modificar la textura del alimento; pero, no solo la cantidad de almidón sino de igual manera el tipo de almidón son importantes para conferir la textura deseada a un alimento en particular (Ross, 1995).

2.3.2 Componentes del almidón

❖ Amilosa

La amilosa es un polímero de naturaleza principalmente lineal (Figura 3), conformado por unidades de D-glucosa unidas entre si por enlaces α -(1-4), sin embargo, se ha demostrado la presencia de cierta cantidad de enlaces α -(1-6) en esta molécula, encontrándose estas últimas de manera espaciada e infrecuente, por lo que la amilosa se observa como un polímero esencialmente lineal. La amilosa contiene de 500 a 6000 unidades de D-glucosa (Fennema, 1993; Hood y colaboradores, 1982). Muchos de los almidones normalmente contienen alrededor de 25% de amilosa, aunque existen almidones de maíz, llamados altos en amilosa, que tienen un contenido de amilopectina aparente de alrededor de 52% y 70-75% de amilosa.

❖ Amilopectina

La amilopectina, es el componente ramificado del almidón, conformada por cadenas de residuos de α -D-glucopiranosidos unidos entre si por enlaces α -(1-4), principalmente (Figura 4.). En los puntos de ramificación presenta entre 5-6% de enlaces α -(1-6). El peso molecular de la amilopectina varia entre 10^6 y 10^7 daltons, dependiendo del origen del almidón y las condiciones de obtención (McAllister, 1979; Fennema, 1993). Las moléculas de amilopectina están presentes en todos los almidones, constituyendo cerca del 75% en los almidones más comunes. Algunos almidones consisten enteramente de amilopectina y son llamados almidones "Waxy" o cerosos (Fennema, 1993).

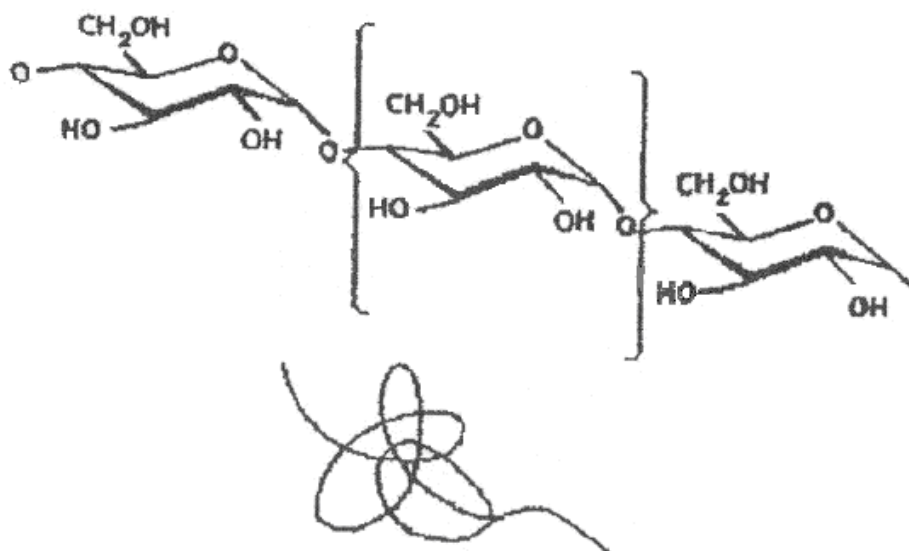


Figura 3. Representación esquemática de la amilosa (Morris, 1990).

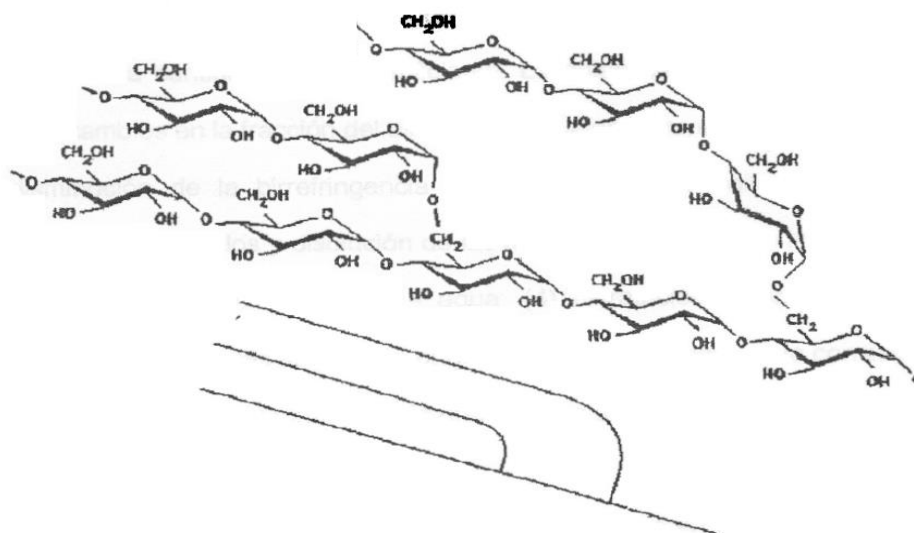


Figura 4. Representación esquemática de la amilopectina (Morris, 1990).

2.3.3 Comportamiento del almidón por el tratamiento hidrotérmico

Se ha reportado que la estructura y superestructura del gránulo de almidón tiene diferentes niveles de organización que en conjunto definen la arquitectura y propiedades finales. En medios acuosos, el almidón cocido puede ser considerado y descrito como un sistema bifásico, formado por una fase continua esencialmente de amilosa que lixivia durante el hinchamiento del gránulo y una fase dispersa formada por gránulos hinchados (Christianson y colaboradores, 1982).

Gelatinización del almidón

La gelatinización del almidón ocurre durante el calentamiento del almidón nativo con una cantidad de agua suficiente. La gelatinización es observada por diversos cambios en el almidón, los cuales incluyen:

- 1) disminución de la birrefringencia de los gránulos;
- 2) difusión debido al rompimiento de gránulos y disolución de las moléculas lineales;
- 3) incremento en la claridad de la mezcla de almidón-agua;
- 4) hidratación e hinchamiento del gránulo en varias veces su tamaño original;
- 5) un incremento en la consistencia hasta un máximo; y
- 6) la formación de una especie de pasta (Ross, 1995).

El gránulo de almidón está organizado en una estructura en forma de anillos, las moléculas de amilopectina se encuentran orientadas de forma perpendicular a los anillos y están dirigidas hacia la superficie del gránulo. Ciertas regiones de estas moléculas largas y ramificadas forman cristales. Las regiones amorfas o también llamadas no cristalinas contienen a las moléculas de amilosa y los puntos de ramificación de las moléculas de amilopectina (Biliaderis, 1991).

Cuando el gránulo de almidón absorbe agua, las zonas amorfas son las primeras en hidratarse y por tanto en tener una mayor movilización molecular dentro del mismo. Como se mencionó al inicio de la sección; los gránulos de almidón son insolubles en agua fría, pero se hinchan cuando se calientan en medio acuoso. Inicialmente el hinchamiento es reversible y las propiedades

ópticas del gránulo no se pierden; sin embargo, cuando se alcanza una temperatura determinada, el hinchamiento es irreversible y la estructura del gránulo se altera de manera significativa. Este proceso es conocido como “gelatinización” y la temperatura a la cual ocurre este fenómeno se le conoce como temperatura de gelatinización, la cual en realidad es un intervalo de temperaturas, que varía de acuerdo al tipo de almidón. A medida que el gránulo va alcanzando esta temperatura pierde su birrefringencia, la amilosa difunde hacia el agua y la amilopectina queda dentro del gránulo hasta que el mismo pierde su estructura interna. La amilosa fuera del gránulo forma una malla tridimensional y forma un gel (Biliaderis, 1991).

El hinchamiento de los gránulos de almidón que se presenta durante el proceso de gelatinización provoca que la viscosidad del medio se incremente (figura 5), las estructuras moleculares de los constituyentes del almidón contribuyen al incremento de la viscosidad. Inicialmente, la gelatinización ocurre en las regiones del gránulo más accesibles que son las amorfas. Conforme la temperatura se aumenta, los enlaces de hidrogeno intermolecular que mantienen la estructura de las regiones cristalinas se destruyen. Los grupos hidroxilo liberados se solvatan con las moléculas de agua y el gránulo continúa hinchándose (Biliaderis, 1991).

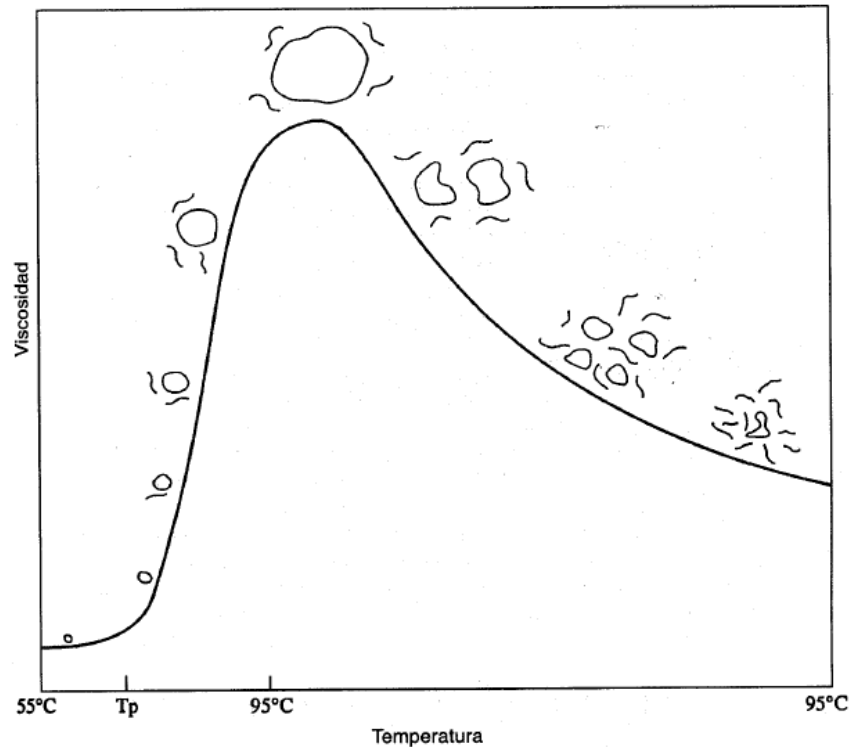


Figura 5. Curva representativa de los cambios en la viscosidad por el hinchamiento de los gránulos en suspensión, bajo calentamiento (Fennema, 1996).

Como consecuencia de la destrucción de los enlaces de hidrogeno, el gránulo se hidrata completamente y finalmente la malla micelar del gránulo de almidón se separa y difunde en el medio acuoso. Con la destrucción de los gránulos la viscosidad disminuye. En las primeras etapas del calentamiento, el aumento de la viscosidad se debe principalmente al hinchamiento de los gránulos. Posteriormente, ocurre un incremento de la viscosidad debido a interacciones del material extragranular y a la liberación de la amilosa (Biliaderis, 1991; Fennema 1996).

Cuando la cantidad de agua disponible es limitada, no ocurre la gelatinización completa en el intervalo usual de temperatura; sin embargo,

conforme la temperatura se incrementa eventualmente las regiones cristalinas se funden (Donovan, 1979).

2.3.4 Efecto de los solutos en la gelatinización del almidón

La gelatinización del almidón es afectada por la presencia de solutos de bajo peso molecular (no iónicos y electrolitos), así también como hidrocoloides hidrofílicos. El conocimiento del efecto de los solutos sobre este fenómeno es importante para mejorar el control de los procesos, así como la textura y otros atributos de calidad de los alimentos elaborados con almidón (Ross, 1995).

Los azúcares comúnmente incrementan la temperatura de gelatinización de los almidones y pueden o no afectar el calor de gelatinización, esto ha sido considerado debido al hecho de:

- 1) la habilidad de los azúcares para reducir la disponibilidad del agua;
- 2) las interacciones almidón-azúcar, las cuales estabilizan las regiones amorfas;
- 3) el incremento de volumen libre y el efecto antiplastificante de la sacarosa en comparación con el agua pura (Ross, 1995).

La movilidad del agua y su habilidad para actuar como plastificante decrece en la presencia de solutos tales como azúcares y sales. El cloruro de sodio (NaCl) a una concentración de 1 a 2% puede causar un mayor incremento en la

temperatura de gelatinización que la sacarosa, probablemente debido a las interacciones entre el sodio y los grupos hidroxilo del almidón (Ross, 1995).

2.3.5. Gelación y retrogradación del almidón

❖ Gelación

El grado de hinchamiento y desintegración del gránulo dependen del tipo y concentración del almidón, temperatura, presencia de otros solutos y la cizalla aplicada durante el calentamiento. Después de la gelatinización del almidón, las moléculas de amilosa y amilopectina pueden considerarse como “dispersas”. Durante el enfriamiento, la dispersión del almidón gelatinizado adquiere dependiendo de la concentración, una consistencia suave o gel (Doublier y Choplin, 1989).

Los geles de almidón están en un estado conocido como meta-estable, es decir fuera de equilibrio y por lo tanto sufren de una transformación de su estructura al presentarse una agregación de sus cadenas y recristalización durante el almacenamiento. Los cristales empiezan a formarse y eventualmente se presenta un incremento gradual de la rigidez del gel, así como una separación de fases entre el polímero y el solvente, conocida como “sinéresis” (Biliaderis, 1991).

A concentraciones de almidón por encima de la concentración crítica, conocida como la concentración de almidón a la que se forma un gel (comúnmente $\geq 6\%$), se forma una malla tridimensional, en la cual los gránulos hinchados están embebidos dentro de una matriz continua de moléculas de

amilosa entrelazadas (Ring, 1985). Esta mezcla de amilosa y amilopectina forma un gel viscoelástico, que involucra principalmente la formación de enlaces de hidrógeno entre las cadenas. Considerando este sistema bifásico, el comportamiento reológico podría depender de la cantidad y características de la fase dispersa (gránulos hinchados, principalmente amilopectina) en la fase continua (matriz de amilosa; Biliaderis, 1991).

En el almidón gelatinizado la amilosa y la amilopectina se reasocian produciendo un incremento de la rigidez entre y dentro de los gránulos hinchados, la amilosa comúnmente gelifica fuera del gránulo inmediatamente después de la gelatinización (Tecante y Doublier, 2002).

La amilopectina generalmente permanece dentro del gránulo hinchado, donde de forma lenta recristaliza. La gelación de la amilosa se realiza en pocas horas, debido a su naturaleza lineal es considerada fundamentalmente responsable de la gelación del almidón ya que puede formar geles a concentraciones bajas de 1.34 %p/p (Tecante y Doublier, 2002). En contraste con la amilosa, la gelación de la amilopectina es un proceso que toma más tiempo y requiere una mayor concentración del polímero; estos geles tienen la característica de ser turbios, elásticos y pueden ser reversibles. La lenta velocidad de gelación-recristalización de la amilopectina corresponde cinéticamente con los eventos de envejecimiento del gel. (Tecante y Doublier, 2002).

❖ Retrogradación

La retrogradación es un fenómeno que se caracteriza por la formación de precipitado o geles y afecta la textura, aceptación y digestibilidad de los alimentos que contienen almidón. La retrogradación consiste de dos procesos: (1) gelación de las moléculas de amilosa lixiviadas del gránulo durante la gelatinización y (2) recristalización de la amilopectina (Biliaderis, 1991).

La retrogradación es un proceso complejo que depende de muchos factores, como el tipo y concentración del almidón, regímenes de conocimiento y enfriamiento, pH y la presencia de solutos tales como lípidos, sales y azúcares (Biliaderis, 1991).

2.4 GENERALIDADES DE REOLOGÍA

Las propiedades reológicas se definen a partir de la relación existente entre fuerza o sistema de fuerzas externas y su respuesta, ya sea como deformación o flujo. Todo fluido se va a deformar en mayor o menor medida al someterse a un sistema de fuerzas externas. Dicho sistema de fuerzas se representa matemáticamente mediante el esfuerzo cortante " τ_{xy} ", mientras que la respuesta dinámica del fluido se cuantifica mediante la velocidad de deformación "D", (Steffe, 1996).

Existen 3 tipos de fluidos (Steffe, 1996):

- NEWTONIANOS: proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación.

- NO NEWTONIANOS: no hay proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación
- VISCOELÁSTICOS: se comportan como líquidos y sólidos, presentando propiedades de ambos.

A continuación se describe a detalle cada uno de ellos

-Fluidos newtonianos

Un fluido newtoniano se caracteriza por cumplir la Ley de Newton, es decir, que existe una relación lineal entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación. Si por ejemplo se triplica el esfuerzo cortante, la velocidad de deformación se va a triplicar también. Esto es debido a que el término μ (viscosidad) es constante para este tipo de fluidos y no depende del esfuerzo cortante aplicado (Steffe, 1996).

Hay que tener en cuenta también que la viscosidad de un fluido newtoniano no depende del tiempo de aplicación del esfuerzo, aunque sí puede depender tanto de la temperatura como de la presión a la que se encuentre (Steffe, 1996).

- Fluidos no-newtonianos:

Los fluidos no-newtonianos son aquellos en los que la relación entre esfuerzo cortante y la velocidad de deformación no es lineal (Steffe, 1996).

Un material puede encontrarse en cualquiera de las dos formas: elástico ideal o viscoso ideal. Sin embargo, los biopolímeros difícilmente presentan un

comportamiento ideal. En la industria de los alimentos, los polisacáridos generalmente presentan un comportamiento reológico no-newtonianos, es decir, la relación entre el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación no es lineal.

Considerando la respuesta del material a esfuerzos de corte y/o velocidad de deformación, los fluidos no-newtonianos se dividen en dos categorías principales:

- 1.- Fluidos en el que el esfuerzo cortante es independiente del tiempo o duración de la acción cortante (independientes del tiempo).
- 2.- Fluidos en los que el esfuerzo cortante depende del tiempo o duración de la acción cortante (dependientes del tiempo).

Para fluidos independientes del tiempo, la viscosidad (η), es función únicamente del índice de corte, mientras que para los fluidos dependientes del tiempo, η , dependerá de la acción del corte (García-Rejon, 1981; Medina y colaboradores, 2003).

Para representar este tipo de comportamiento existe un modelo de la ley de la potencia o de Oswald de Waele: (García- Rejon, 1981; Steffe, 1996; Medina y colaboradores, 2003).

$$\tau = K \left(\frac{dv}{dy} \right)^n \quad \text{ó} \quad \tau = K \dot{\gamma}^n$$

Donde:

τ = esfuerzo cortante

K = índice de consistencia

$\dot{\gamma}$ = (s^{-1}) es la velocidad de deformación y

n = índice de comportamiento al flujo

Un ejemplo de los fluidos no-newtonianos, en donde el esfuerzo de corte independiente del tiempo, son: los fluidos pseudoplásticos, (Figura 6), a este tipo de fluidos pertenecen la mayoría de los fluidos no Newtonianos como: gomas, mucílagos, grasas, mayonesa, etc., estos fluidos experimentan una disminución de η , al aumentar la velocidad de cizalla (Bird y colaboradores, 1997; Barnes y colaboradores, 1989).

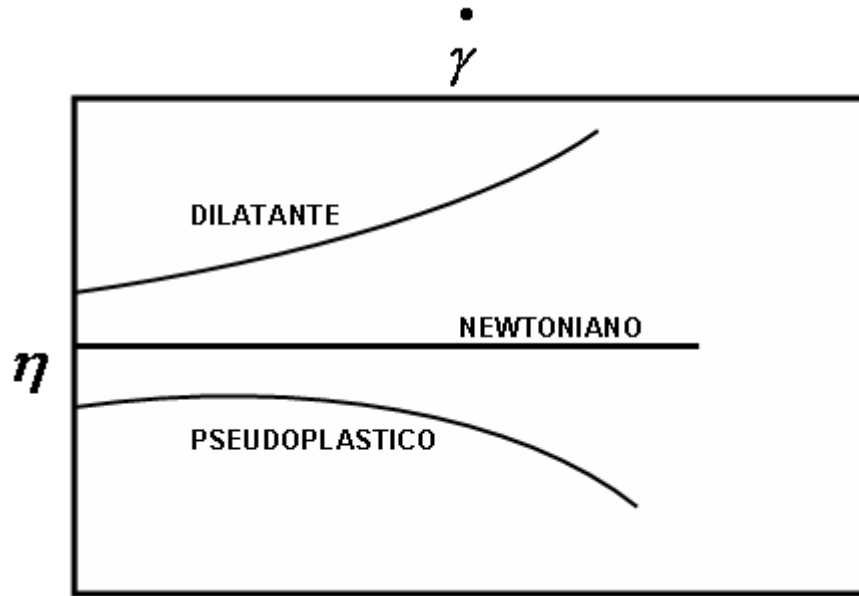


Figura 6. Comportamiento de Fluidos (Garcia- Rejón, 1981)

Fluidos viscoelásticos

Los fluidos viscoelásticos se caracterizan por presentar a la vez tanto propiedades viscosas como elásticas. Esta mezcla de propiedades puede ser debida a la existencia en el líquido de moléculas muy largas y flexibles o también a la presencia de partículas líquidas o sólidos dispersos (Steffe, 1996)

La ecuación que describe el comportamiento viscoelástico está basada en el modelo de Maxwell:

$$\tau + \lambda^* \dot{\gamma} = \mu^* D$$

Donde

τ : esfuerzo cortante aplicado

λ : tiempo de relajación

γ : gradiente de esfuerzos cortantes (μ/G)

μ : viscosidad aparente

D: velocidad de deformación.

Algunos ejemplos de fluidos viscoelásticos son la nata, la gelatina y los helados (Steffe, 1996).

2.4.1 Viscosidad y factores que la afectan

❖ Temperatura

Los alimentos fluidos están sujetos a diferentes temperaturas durante su procesamiento, almacenamiento, transportación, venta y consumo, por lo que sus propiedades reológicas son estudiadas como una función de la temperatura. Generalmente, la viscosidad de las soluciones desciende al aumentar la temperatura (Muller, 1973; Rao y colaboradores, 1984).

Una ecuación que describe este fenómeno es la llamada ecuación de Arrhenius:

$$n = A \left(\frac{Ea}{RT} \right)$$

Donde:

A: es una constante,

Ea: es la energía de activación (Kcal/mol),

R: es la constante de los gases, y,

T: es la temperatura absoluta (K).

Esta ecuación es generalmente aceptada, sin embargo, se pueden encontrar otros modelos que describen con éxito la funcionalidad de la viscosidad respecto a la temperatura. Por ejemplo, para los fluidos que obedecen a la ley de la potencia, la ecuación generalmente usada para cuantificar el efecto de la temperatura sobre el índice de consistencia es la siguiente:

$$k = k_0 \left(\frac{Ea}{RT} \right)$$

Donde:

K: es el índice de consistencia y,

K₀ una constante

(Muller, 1973; Rao y colaboradores, 1984; Medina y colaboradores, 2003).

❖ **Concentración**

Otro factor que afecta la viscosidad es la concentración de sólidos, ya que al aumentar su concentración se produce un incremento en la viscosidad. Este aumento de concentración al igual que la temperatura repercute en ciertas operaciones unitarias como la evaporación, osmosis inversa, etc. La viscosidad de un producto determina en muchas ocasiones el grado de concentración al que es posible llegar (Rao y colaboradores, 1984).

2.5 DISTRIBUCIÓN Y TAMAÑO DE PARTÍCULA (PSD)

Las propiedades funcionales de un alimento son importantes en la determinación de cualidades como sensación al masticar, apariencia y reología, esto es particularmente verdadero para emulsiones y dispersiones. Las dispersiones consisten en una suspensión de pequeñas partículas en un medio continuo.

La propiedad de una dispersión alimenticia, que más contribuye a las características percibidas, es la distribución y tamaño de partícula. La determinación de este parámetro es difícil debido a que las partículas son generalmente muy pequeñas para lograr tener una buena resolución de ellas por microscopía convencional. La microscopía de electrones tiene una resolución adecuada, pero la preparación de muestras genera interferencias y puede provocar errores de percepción. La técnica más utilizada comúnmente para la caracterización de dispersiones y emulsiones en alimentos es la desviación de rayo láser, esta técnica es utilizable únicamente para sistemas diluidos (0.05% en peso). Por medio del cálculo de la distribución y tamaño de partícula es posible caracterizar una emulsión o dispersión desconocida (Coupland y Clements, 2001).

2.5.1 Fundamentos de la técnica de Distribución y tamaño de partícula

Para comprender los resultados reportados por los instrumentos de difracción Malvern, es necesario considerar algunos conceptos que requieren explicación (Manual de teoría e instrumentación de Malvern Mastersizer 2000S):

Resultados basados en el volumen.

El primero y probablemente el mas importante punto para recordar en la interpretación de los resultado de la difracción láser es que la distribución de tamaño, fundamentalmente para esta técnica, esta basada en el volumen. Esto significa que cuando en las listas de resultados, por ejemplo, 11% de la distribución en la categoría de tamaño 6.97-7.75 μm significa que el volumen total de las partículas con diámetro en este rango representan el 11% del volumen total de todas las partículas en la distribución (Coupland y Clements, 2001).

Consideremos un ejemplo numérico, supóngase por simplicidad, que la muestra consiste en solo dos tamaños de partícula 50% para un número que tiene diámetro de 1 μm y 50% para un número con 10 μm . asumiendo partículas esféricas, el volumen de cada una de las partículas más largas es de 1000 [10^3] veces el volumen de una de las partículas mas pequeñas. Así, como la distribución del volumen, las partículas más largas representan el 99.9% del volumen total (Coupland y Clements, 2001).

Esferas equivalentes

El segundo punto es que la distribución es expresada en términos de los volúmenes de esferas equivalentes. Considerando una partícula cilíndrica de diámetro 20 μm y altura 60 μm . el volumen del cilindro es:

$$V = \pi (10\mu\text{m})^2 * (60\mu\text{m}) = 18849.6\mu\text{m}^3$$

La esfera de volumen equivalente debe tener un diámetro de:

$$D=(6(18849.6 \mu\text{m}^3)/ \pi)^{1/3}=33.0 \mu\text{m}$$

Con una extensión de 20 a 60 μm .

Esto es interesante comparado con otras técnicas. En el tamizado por ejemplo, pasarían a través de una apertura de 20 μm y las clasificaría como de 20 μm . la sedimentación daría un resultado relacionado con el área de superficie total, en este caso reportando un diámetro de alrededor de 40 μm .

Parámetros derivados de la distribución.

El tercer punto es que la distribución analizada expresada en un conjunto de clases de tamaño el cual esta optimizado para unirse al detector geométrico y a la configuración óptica dando la mejor resolución. Todos los parámetros son derivados de esta distribución fundamental (Coupland y Clements, 2001).

Diámetros derivados D(M,N).

Estos son calculados de la distribución fundamental usando la sumatoria de las contribuciones de cada banda de tamaño. Para este cálculo, el diámetro representativo de cada banda se toma como la medida geométrica de los límites de la banda de tamaño.

$$\sqrt[2]{d_{i-1} * d_i}$$

Este número sería ligeramente diferente a la medida aritmética

$$d_{i-1} + \frac{d_i}{2}$$

Área específica de superficie

El área específica de superficie es el área de una unidad de volumen de partículas y puede ser escrita como:

$$\text{Área específica de superficie} = \text{Área Total} / \text{Volumen total}$$

2.6 CALORIMETRÍA

2.6.1 Análisis térmico de carbohidratos en alimentos

Cuando los carbohidratos son calentados en estado sólido y/o en medio acuoso, se presentan una serie de transiciones físicas y transformaciones químicas interrelacionadas, que se manifiestan por cambios en sus propiedades físicas, incluyendo capacidad calorífica, entalpía, peso, volumen y cristalinidad, los métodos de análisis térmico (TA) por su habilidad para monitorear estas propiedades son una herramienta útil. Además de proveer datos invaluable de los mecanismos fisicoquímicos de transiciones de fase, comportamiento conformacional, interacciones con otros constituyentes, degradación pirolítica y alteraciones en la composición de los carbohidratos calentados (Biliaderis, 1991).

Los cambios fisicoquímicos en los alimentos resultado del tratamiento térmico pueden ser medidos por métodos comúnmente agrupados como análisis térmico, TA, con la definición siguiente: “Grupo de técnicas en el cual las propiedades de una sustancia son medidas como una función de la temperatura, mientras que la sustancia es sometida a un programa de temperatura controlada” (Harwalkar, 1990).

El análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido, (figura 7), ha servido para demostrar el importante papel del agua en la plastificación de la fase amorfa, desde la perspectiva del control de los cambios estructurales involucrados en el re-cocimiento, gelatinización, retrogradación y las interacciones del almidón con los constituyentes alimenticios. Estudios calorimétricos sobre las transiciones sol-gel en soluciones de carbohidratos, son aplicaciones del análisis térmicos para estudiar el comportamiento de los carbohidratos en las transiciones de fase del estado líquido al sólido (Harwalkar, 1990).

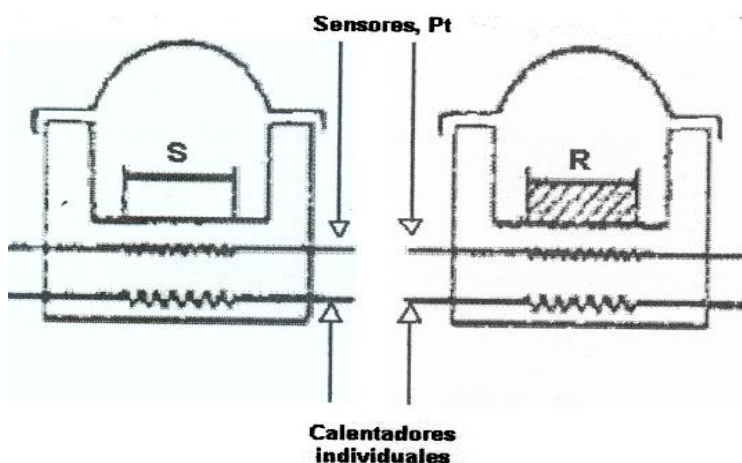


Figura 7. Representación esquemática de los principios de operación del DSC (Harwalkar, 1990)

2.6.2 Teoría e instrumentación de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los cambios en el estado de una sustancia están acompañados por cambios en el nivel de energía que pueden manifestarse por si mismos mediante la absorción (endotérmica) o liberación (exotérmica) de calor (figura 8). La aplicación de calor puede también introducir cambios en el estado de la sustancia, por ejemplo, la fusión de una sustancia cuando se incrementa la temperatura. La calorimetría diferencial de barrido, DSC es una técnica en la cual la diferencia de energía entre una sustancia y un material de referencia es medida como una función de la temperatura, mientras la sustancia y el material de referencia están sujetos a un programa de temperatura controlada (Harwalkar, 1990).

Los cambios inducidos térmicamente (por ejemplo, desnaturalización proteica, gelatinización del almidón, fusión) son registrados como una diferencial de calor presentándose como un pico. La entalpía de este proceso es obtenida por la integración del flujo de calor como una función del tiempo o temperatura (Harwalkar, 1990).

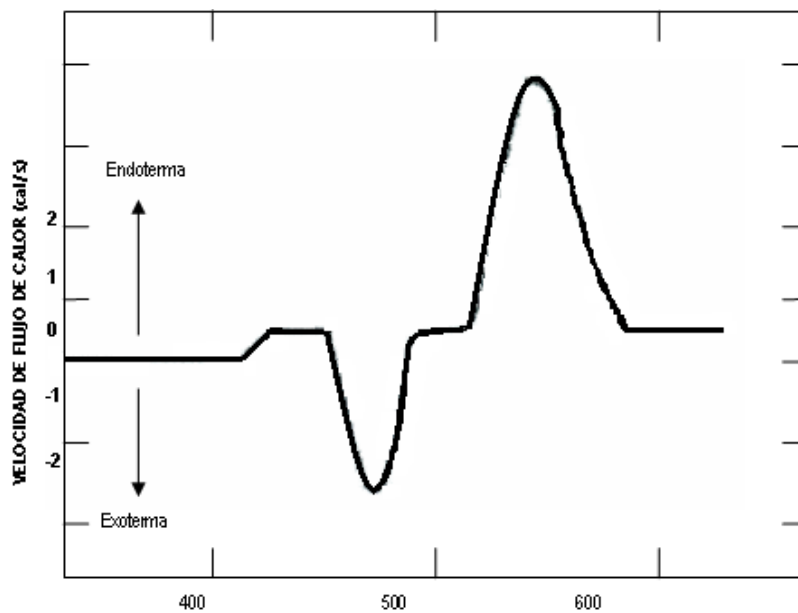


Figura 8. Representación de un termograma de DSC (Harwalkar, 1990).

2.6.3 Operación de un Calorímetro DSC y análisis de termogramas.

La calibración para la medición de temperatura y energía, es un prerequisite para la operación del calorímetro DSC, se logra por el uso de un estándar, un metal puro con punto de fusión y calor de fusión conocidos. El Indio, por ejemplo, tiene un punto de fusión de 156.4°C y un $\Delta H_{\text{fusión}}$ de 24.6 J/g .

Los instrumentos de calorimetría diferencial de barrido utilizan pequeños crisoles para muestra ($10\text{-}20\ \mu\text{l}$ de capacidad), los cuales pueden estar herméticamente cerrados para prevenir la evaporación de agua, fenómeno que tiene una entalpía de transición, cuando las muestras contienen altos niveles de agua y van a ser calentados a altas temperaturas ($> 150^{\circ}\text{C}$), las fallas en los crisoles de una muestra pueden prevenirse con el uso de una celda para calorimetría diferencial de barrido de alta presión (Harwalkar, 1990).

La transición de los constituyentes alimenticios durante el cambio de temperatura programado puede ser registrado por el flujo diferencial de calor como un termograma que presenta un pico, (figura 9). Esta transición esta ampliamente reportada como la temperatura al máximo flujo de calor, $T_{m\acute{a}x}$. Si bien $T_{m\acute{a}x}$ es dependiente de la concentración, este es el único parámetro que se puede evaluar fácilmente. Menos influenciada por la concentración es la temperatura de inicio T_m , determinada en el punto de intersección entre la línea base y la línea en dirección al borde del pico. Sin embargo, la medición de T_m es significativamente por la altura de los picos. También son usadas temperaturas a velocidad de calentamiento cero (T°_m) y a 50% de transformación. La entalpía de transición ΔH puede ser calculada por la integración del área bajo la curva de transición; esta es usualmente expresada en joules por gramo. La entalpía molar es obtenida multiplicando ΔH con el peso molecular (Harwalkar, 1990).

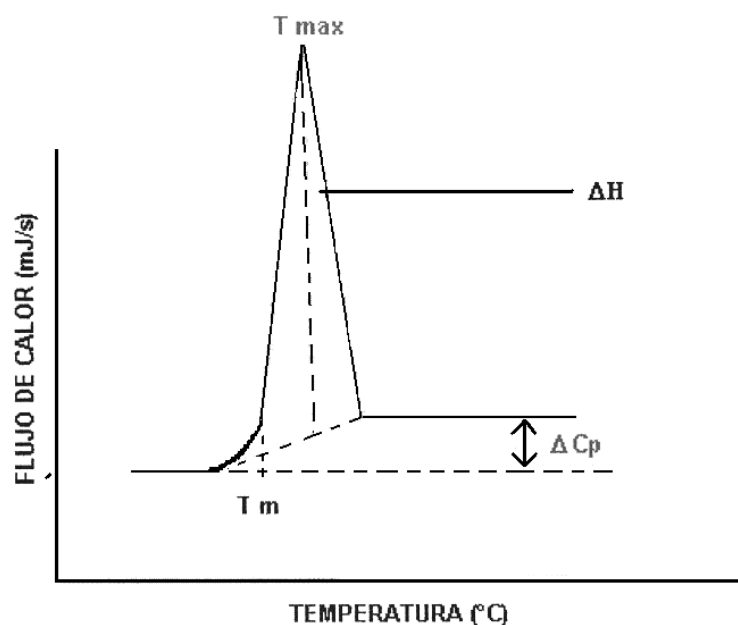


Figura 9. Medición de parámetro térmicos en un termograma DSC (Harwalkar, 1990).

También pueden obtenerse termogramas con un flujo de calor endotérmico en los cuales se obtiene la temperatura de fusión (T_f) de la muestra analizada y la entalpía de fusión (ΔH_f) correspondiente a la muestra, como la ilustra la (figura 10) (Harwalkar, 1990).

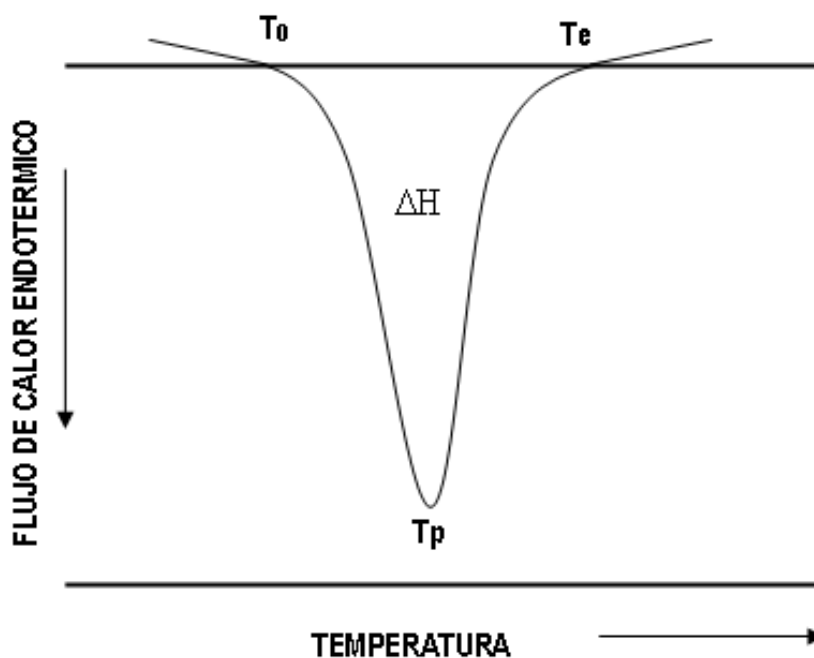


Figura 10. Representación de un termograma con flujo endotérmico (Ross, 1995).

Objetivos

III. OBJETIVOS

Objetivo General:

Estudiar las interacciones entre el almidón de maíz y la κ -Carragenina

Objetivos Particulares

- Realizar el estudio reológico de las diferentes mezcla κ -Carragenina/ almidón de maíz
- Realizar el estudio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) a las diferentes mezclas de κ -Carragenina/ almidón de maíz
- Realizar el estudio de distribución de tamaño de partícula (PSD) a las diferentes mezclas de κ -Carragenina/almidón de maíz

Materiales y Métodos

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Materiales

- k-Carragenina (FMC biopolímero)
- Almidón de maíz 17% de amilosa (almidones de México, S.A., ALMEX)
- Cloruro de sodio (RAMERK)
- Agua desionizada (Facultad de Química, UNAM)
- Crisoles de aluminio de 40 μ l c/tapa y pin (Mettler Toledo)

4.2 Equipo

- Balanzas analíticas
 - Ohaus – GA200: capacidad de 0.000g a 2000.000g.
 - Mettler Toledo AX205: capacidad de 0.01 mg a 220g.
- Parrilla digital de calentamiento y agitación automática
 - Cole Palmer Instruments, modelo 04644-series.
- Reómetro de deformación controlada
 - TA Instruments, modelo ARE-RFS III:
 - Geometría de doble pared a doble gap.
- Equipo de difracción de rayo láser para PSD
 - Malvern, Modelo Master Sizer 2000S
 - Unidad de líquidos.
- Calorímetro (Mettler Toledo modelo DSC-822^e)

4.3 Metodología

1.- Preparación de mezclas.

Las dispersiones de las muestras comerciales de κ -Carragenina (FMC) y de almidón de maíz (ALMEX, 17% de amilosa) fueron preparadas a una concentración total de la mezcla al 1% y 2% (p/p) respectivamente. Ambos polisacáridos fueron disueltos por separado en agua desionizada con agitación constante a 300 rpm durante 30 minutos a 72° C, posteriormente, se adicionó primero la κ -Carragenina y después el almidón de acuerdo a las porciones estudiadas. Las mezclas se prepararon a diferentes relaciones κ -Carragenina/almidón (50/50, 70/30, 80/20). (Lai y colaboradores 1999), finalmente se enfriaron a temperatura ambiente para su posterior análisis.

2.- Pruebas de reología a la cizalla simple.

Las propiedades funcionales se evaluaron en un reómetro de deformación controlada ARES - RFS III (TA instruments, E.U.) con un rango de velocidad de cizalla de 5s^{-1} a 300s^{-1} , empleando una geometría de doble pared o doble gap. Las mezclas (κ -Carragenina/almidón) fueron analizadas a 25, 60 y 72° C a diferentes fuerzas iónicas FI=0.0% FI=0.5% (NaCl 0.0085M) y FI=1% (NaCl 0.017M), Las pruebas se realizaron al menos por duplicado.

3.- Distribución de tamaño de partícula.

La distribución de tamaño de partículas (PSD) fue medida empleando un equipo de difracción Malvern Master Sizer 2000S. Los índices de refracción para

el almidón y la κ -Carragenina fueron de 1.395 y 1.330, respectivamente. Utilizándose diámetro medio $D(0.5)\mu\text{m}$ con la PSD, así mismo se realizó la medición del área específica superficial, SSA (m^2/g). Los análisis se realizaron a 25, 60 y 70° C para muestras de almidón y κ -Carragenina solos; Las mezclas (κ -Carragenina/almidón) fueron analizadas a 25, 60 y 72° C a diferentes fuerzas iónicas FI=0.0% FI=0.5% (NaCl 0.0085M) y FI=1% (NaCl 0.017M), al menos por duplicado.

4.- Pruebas de Calorimetría.

Se utilizaron muestras de geles preparados de acuerdo a como se indica anteriormente, en preparación de mezclas, manteniéndose a 5° C durante 48 hrs. Esto para lograr la formación del gel. Las cinéticas de fusión en estos geles compuestos fueron estudiadas utilizando un calorímetro DSC- 822^e (Melter Toledo, Switzerland). El proceso de calentamiento fue de 5 hasta 80 °C, utilizando una velocidad de de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. (Medina y colaboradores 2006; Toro y colaboradores 2006).

5.- Análisis Estadístico.

Las evaluaciones estadísticas de los resultados se realizaron mediante un análisis de varianza (ANOVA) de una sola vía, utilizando el software Statistica versión 6.0 (Statsoft, Inc. 1997), trabajando con 95 % de confiabilidad. El análisis de comparación de medias se realizó usando la prueba de comparación de medias de Duncan con un nivel de significancia del 5%.

Resultados

V. RESULTADOS

5.1 Estudio Reológico

Después de analizar las diferentes mezclas a través de este estudio se obtuvieron los siguientes comportamientos reológicos:

En la (figura 11), se observa que la muestra de almidón no muestra una repuesta desde el inicio por la inestabilidad de es este además de presentar un comportamiento newtoniano, mientras que las muestras de κ -Carragenina, como las mezclas 50/50, 70/30, 80/20 de κ -Carragenina/almidón presentan un comportamiento no newtoniano del tipo adelgazamiento de cizalla, es decir una disminución de la viscosidad a las condiciones de flujo impuestas para todas las mezclas, como es de esperarse para este tipo de de macromoléculas, sin embargo es notable en la mezcla 80/20 un incremento de la viscosidad con respecto a la muestra de κ -Carragenina sola, lo cual se refleja a través de los parámetros reológicos, n (índice de comportamiento) y K (índice de consistencia), obtenidos mediante la ley de la potencia en el intervalo de cizalla, γ (0.05-300rps). Este modelo ajusta adecuadamente los sistemas estudiados, en donde se observa que la muestra de κ -Carragenina tiene un mayor índice de consistencia que las mezclas 70/30 y 50/50, sin embargo atrae nuestra atención la muestra de la mezcla 80/20, ya que esta presenta un mayor índice de consistencia inclusive que el de la muestra de κ -Carragenina sola, así también muestra un comportamiento pseudoplástico; lo anterior es posiblemente la consecuencia de un reforzamiento

Muestra	(n)	(k) Pa.s
Almidón	0.992	0.00192
κ -Carragenina	0.8889	0.07014
50/50	0.9535	0.02222
70/30	0.9481	0.03394
80/20	0.618	0.7953

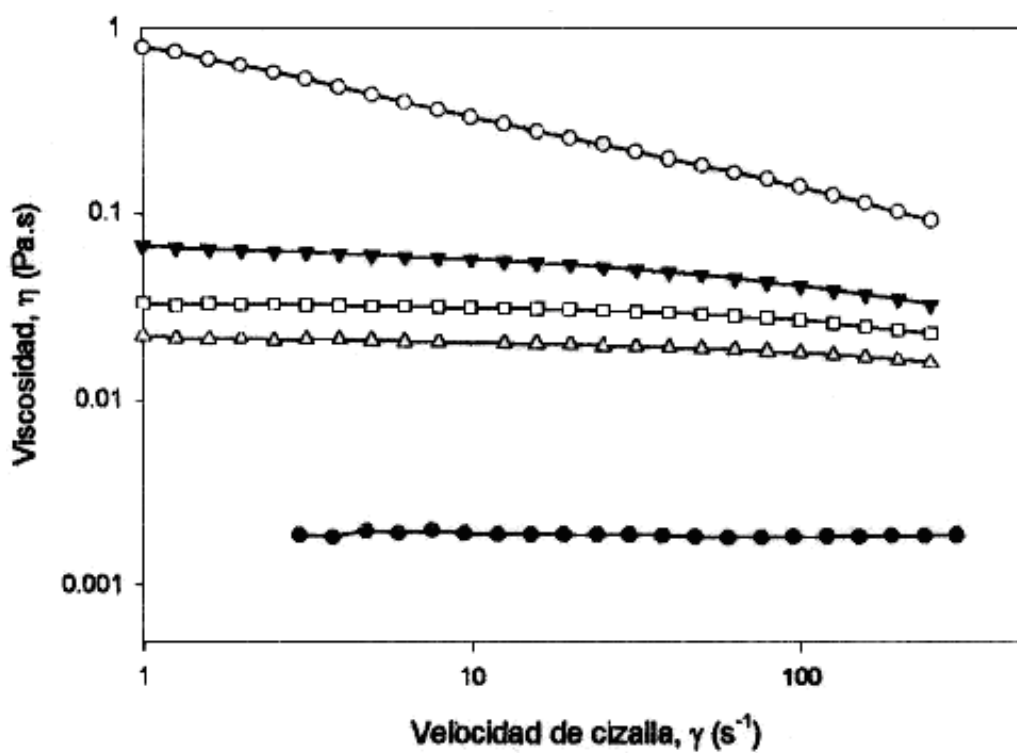


Figura 11. Curvas de viscosidad de cizalla simple para mezclas de κ -Carragenina y almidón a 25 °C sin fuerza iónica.

de la red tridimensional, formada por κ -Carragenina, por el almidón empleado a esta concentración, lo cual no es observado a mayores concentraciones del almidón, ya que esto debilita la red formada por κ -Carragenina, esto coincide con lo reportado por Baeza y colaboradores (2002), quienes observaron que la consistencia aumenta a mayor concentración del hidocoloide κ -Carragenina.

En la figura 12, se presenta el comportamiento de las muestras sometidas a un tratamiento de 25° C y una FI=0.5%, se observa la funcionalidad del almidón, la κ -Carragenina y las diferentes mezclas ante la presencia de una fuerza iónica, es decir una concentración de iones de NaCl de 0.0085 M en donde la muestra de κ -Carragenina, denota un ligero incremento del índice de consistencia por la presencia de los cationes, lo cual le proporciona mayor estabilidad a la red de κ -Carragenina, como se ha demostrado en algunos estudios realizados, la κ -Carragenina es un hidocoloide que es afectado de acuerdo a la fuerza iónica presente en el medio, así también muestra que existe un efecto sinérgico en el sistema para formar una red entrecruzada (gel) de κ -Carragenina en la presencia iones potasio y calcio, (Chen y colaboradores, 2002; Medina y colaboradores, 2003). Sin embargo, en la muestra de almidón se observa una disminución de la viscosidad en presencia de fuerza iónica en el medio, este mismo fenómeno se presenta en las muestras de las mezclas 80/20, 70/30 y 50/50. Así mismo, se puede ver que el índice de consistencia en las mezclas disminuye con respecto a lo observado en la (figura 11).

Muestra	(n)	(k) Pa.s
Almidón	1.0701	0.00091
κ -Carragenina	0.83578	0.08272
50/50	0.8973	0.01059
70/30	0.9664	0.02315
80/20	0.8973	0.04135

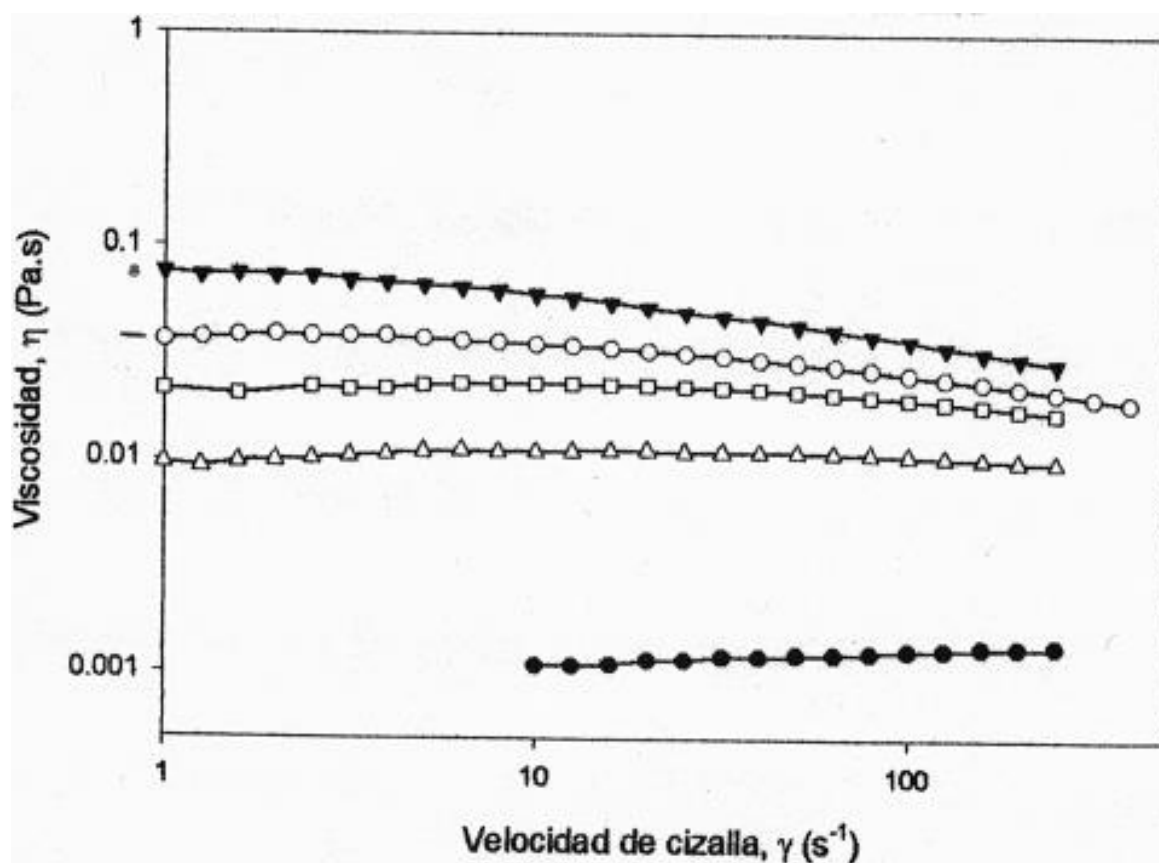


Figura 12. Curvas de viscosidad de cizalla simple para mezclas de κ -Carragenina y almidón a 25° C con fuerza iónica de 0.5%.

Al incrementar la fuerza iónica de un 0.5% a un 1% (NaCl 0.017M) y someter las muestras al mismo tratamiento hidrotérmico, se observa en la (figura 13), que la muestra de κ -Carragenina adquiere una mayor consistencia y una mayor pseudoplasticidad. Tecante y Doublier, (1999) observaron en un estudio realizado en mezclas de κ -Carragenina/almidón, que el tamaño de la partícula se incrementa, presentándose un mayor hinchamiento a mayor concentración de iones. Dicho fenómeno está relacionado con la consistencia (k) y la pseudoplasticidad (n), los cuales no cambian para la muestra de almidón con respecto a lo observado anteriormente, sin embargo para las mezclas 80/20 y 70/30 se observó un incremento en la consistencia en relación a las muestras sometidas a postratamientos anteriores con $FI=0$ y $FI= 0.5\%$. Con respecto a la mezcla 50/50 se observó una diferencia mínima en su consistencia en comparación con las dos figuras anteriores.

Como se observa en la figura 14, las muestras que fueron sometidas a un tratamiento hidrotérmico de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ pero ahora con una fuerza iónica nula; comparando dicha figura con lo observado en el tratamiento anterior en el cual las muestras fueron sometidas a una temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una $FI=0$ (figura 11) es posible apreciar que para la muestra de almidón y la mezcla 50/50 al aumentar la temperatura de 25 a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ aumenta el índice de consistencia (k), a estas condiciones sucede que los gránulos de almidón se encuentran en un proceso de hidratación incrementando de esta manera la consistencia de la solución, sin embargo para las muestras de κ -Carragenina, y las mezclas 70/30 y 80/20.

Muestra	(n)	(k) Pa.s
Almidón	1.0288	0.00112
κ -Carragenina	0.5503	0.2787
50/50	0.94515	0.0442
70/30	0.7725	0.05785
80/20	0.7577	0.08174

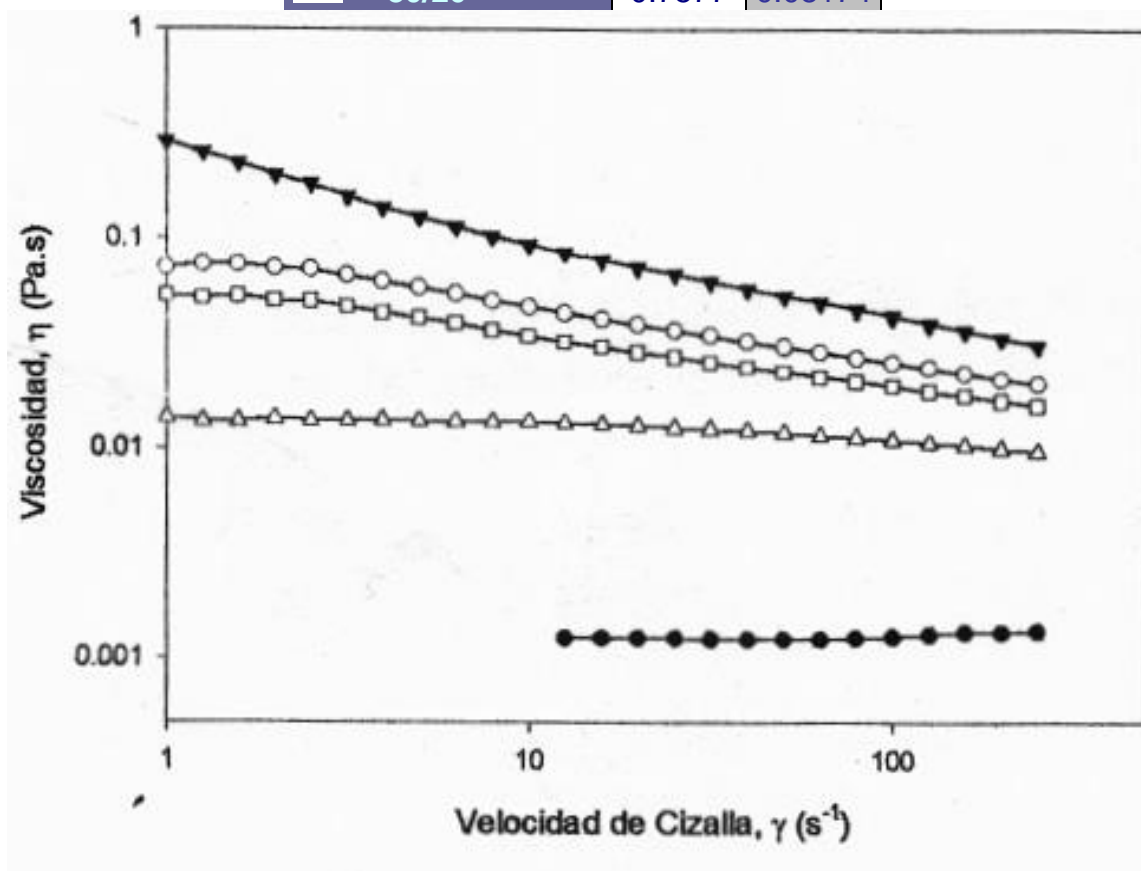


Figura 13. Curvas de viscosidad de cizalla simple para mezclas de κ -Carragenina y almidón a 25° C con fuerza iónica de 1.0%.

Muestra	(n)	(k) Pa.s
Almidón	1.0351	0.00083
κ -Carragenina	0.9864	0.01761
50/50	0.9504	0.02811
70/30	0.95538	0.04323
80/20	0.95143	0.05581

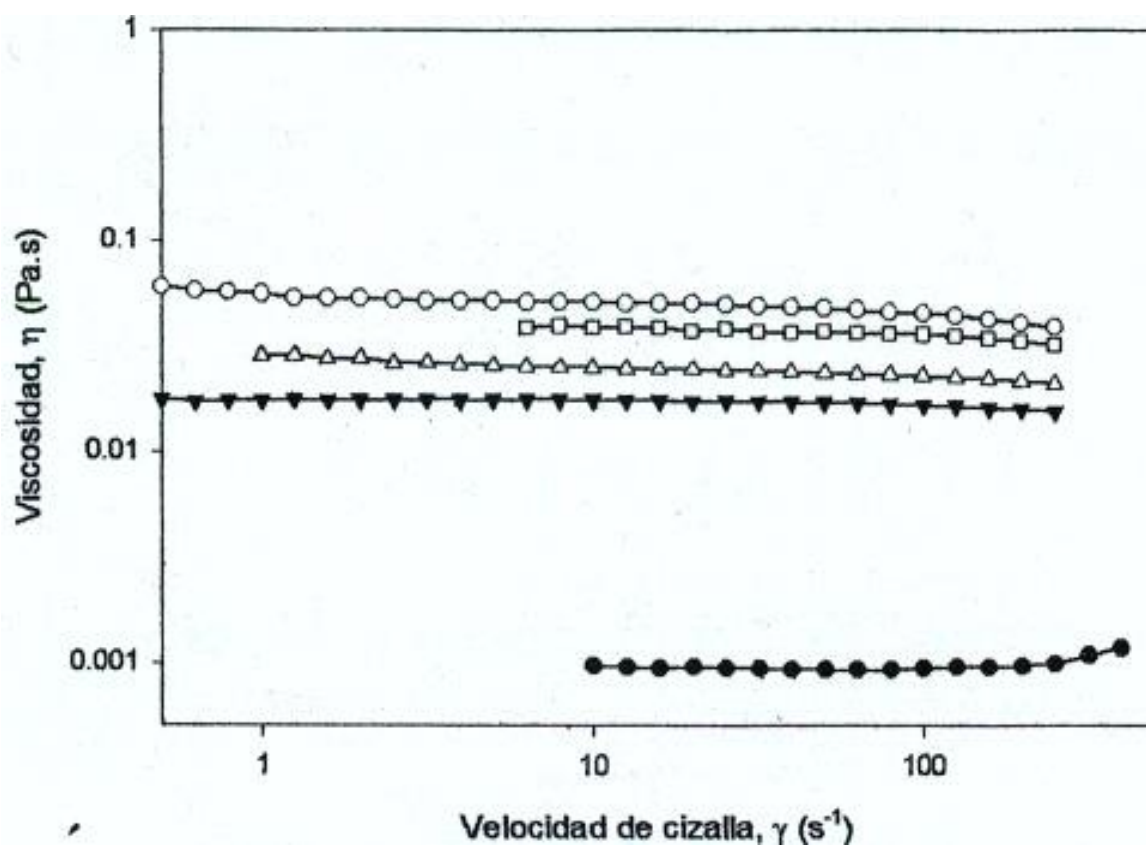


Figura 14. Curvas de viscosidad de cizalla simple para mezclas de κ -Carragenina y almidón a 60° C sin fuerza iónica.

disminuye K, esto es consistente con lo descrito por Mangione y colaboradores (2003), quienes mencionan que con el decremento de la temperatura ocurre un cambio conformacional de las cadenas para formar doble hélices (modelo del dominio), el cual es el paso primordial que permite la formación de dominios de hélices que están agregadas, provocando la formación de una red, por lo tanto la consecuente gelación; el proceso de gelación depende de la concentración de κ -Carragenina y la temperatura, la cual afecta la velocidad de gelación (Mangione y colaboradores, 2003). Con base a los resultados anteriores podemos decir que al incrementar la temperatura ocurre un efecto contrario, provocando así una disminución en la consistencia de las muestras.

En las curvas de viscosidad vs velocidad de cizalla obtenidas, después de someter las muestras a un tratamiento hidrotérmico de 60 °C ahora con una FI=0.5% (NaCl 0.0085M), se observa que la viscosidad de la muestra de κ -Carragenina tiende a disminuir pese a la presencia de cationes en el medio (figura 15), por lo que citando estudios realizados por Mangione y colaboradores. (2003), donde describe; la fusión del gel de κ -Carragenina en términos de dos procesos a dos diferentes temperaturas, primero ocurre un cambio conformacional de hélices involucradas en las zonas de unión entre los agregados y un consecuente rompimiento de la red (a la más baja temperatura) y posteriormente una fusión de los agregados y el consecuente cambio conformacional de la hélices dentro de los agregados (a la más alta temperatura); por lo que nos atrevemos a decir que debido al efecto de la temperatura sobre la estructura de κ -Carragenina se

Muestra	(n)	(k) Pa.s
Almidón	1.0938	0.00048
κ -Carragenina	0.9854	0.01063
50/50	1.0011	0.0038
70/30	0.9629	0.00694
80/20	0.9999	0.00717

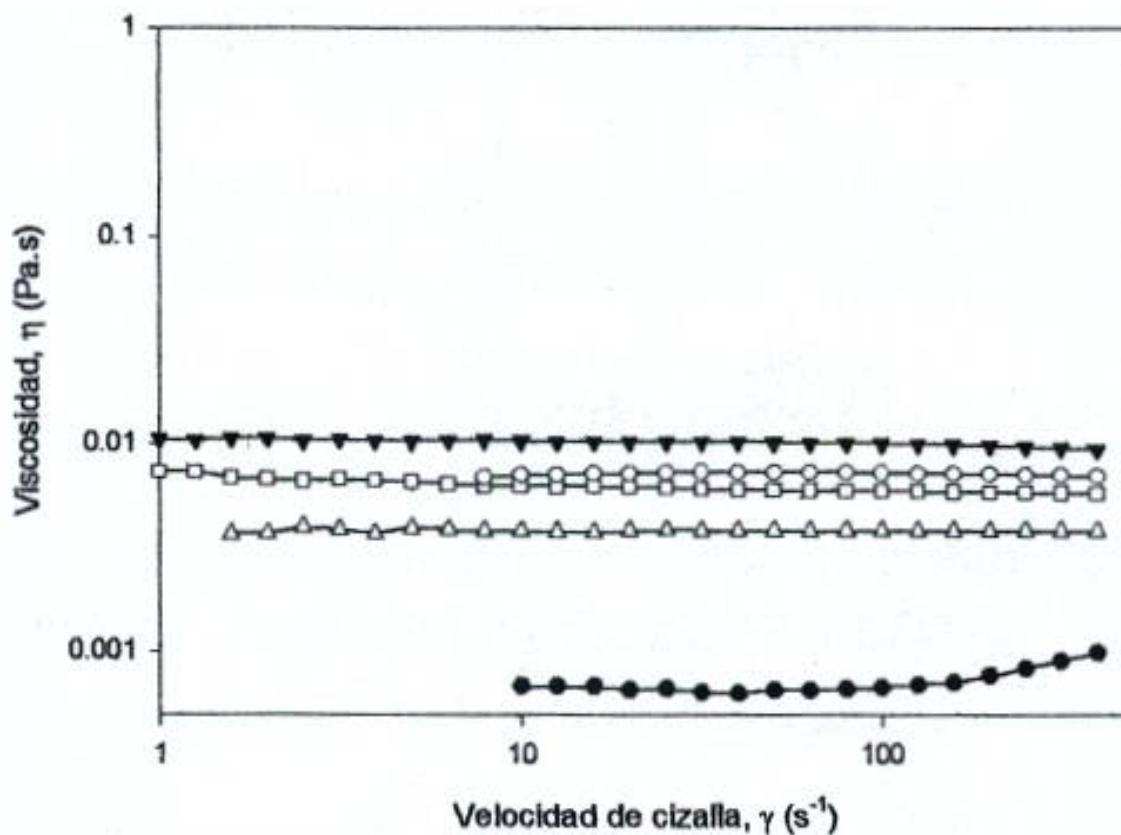


Figura 15. Curvas de viscosidad de cizalla simple para mezclas de κ -Carragenina y almidón a 60° C con una fuerza iónica del 0.5%.

presenta un arreglo tridimensional que actúa con presencia de los cationes, provocando así una estructura correspondiente a cadenas al azar y por consiguiente una disminución en la viscosidad, la cual no es muy afectada por la presencia del almidón en las diferentes mezclas; 50/50, 70/30 y 80/20; ya que en estas condiciones el almidón aun no a alcanzado una gelatinización completa, por lo que las interacciones entre ambas estructuras se puede decir es casi nula.

En lo que concierne a la figura 16, donde se aplica un FI=1.0% (NaCl 0.017M), observamos solo un ligero aumento en la viscosidad del almidón y la muestra de κ -Carragenina sola según nos indica el índice de consistencia (k); sin embargo para las demás muestras se observa un comportamiento muy similar a lo observado en la figura 15.

Podemos ver en la figura 17 que las muestras han sido sometidas a un tratamiento hidrotérmico de 72° C con una FI=0%, si comparamos la gráfica obtenida con la figura 14 en la cual se exhibe el comportamiento de las diferentes muestras a una temperatura de 60 °C y una FI=0%; observamos una clara disminución de la viscosidad en las mezclas 80/20, 70/30, 50/50k, así también para las muestras de almidón y κ - Carragenina aunque esta disminución no es tan evidente en estos dos últimos casos, sin embargo de acuerdo a la constante de consistencia (k), se puede ver que el valor de dicha constante para el caso de todas las mezclas es menor que el valor de k para la muestra de κ -Carragenina, así mismo con base en los resultados podemos afirmar que la κ -Carragenina se mantiene como la fase.

Muestra	(n)	(k) Pa.s
Almidón	1.0368	0.00068
κ -Carragenina	0.96508	0.01011
50/50	1.0112	0.00319
70/30	0.9773	0.05817
80/20	0.9999	0.006114

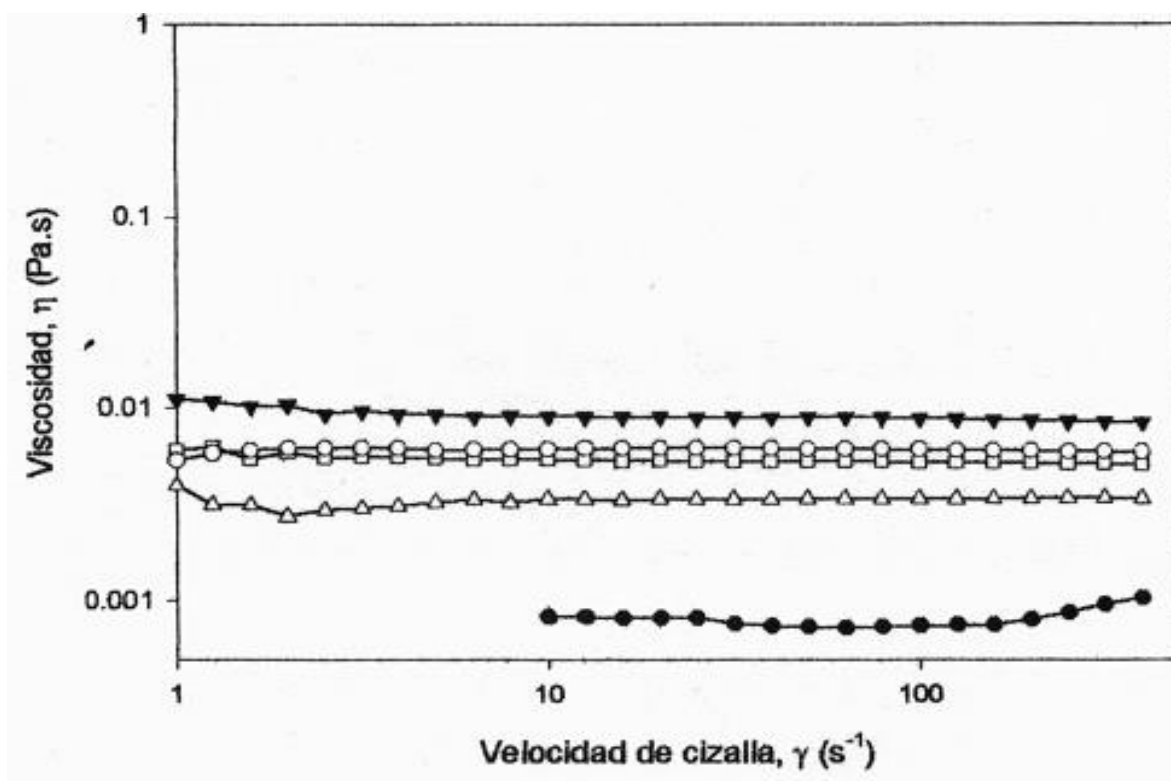


Figura 16. Curvas de viscosidad de cizalla simple para mezclas de κ -Carragenina y almidón a 60° C con una fuerza iónica del 1.0%

Muestra	(n)	(k) Pa.s
Almidón	1.0191	0.00077
κ -Carragenina	0.9517	0.01604
50/50	0.9999	0.006
70/30	0.9999	0.0093
80/20	0.9999	0.01056

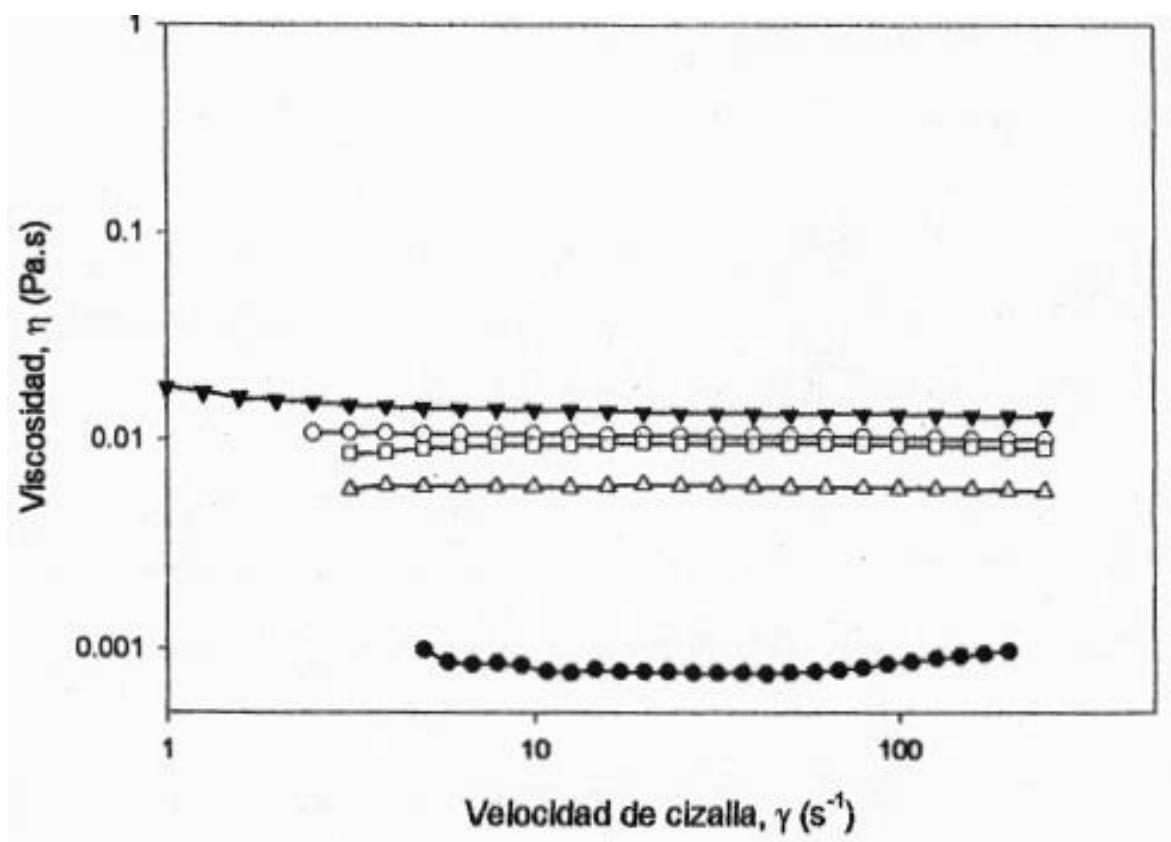


Figura 17. Curvas de viscosidad de cizalla simple para mezclas de κ -Carragenina y almidón a 72° C sin fuerza iónica.

continua y el almidón como la fase dispersa y que la interacción entre ambas fases aun no muestra muchos avances; cabe mencionar que a esta temperatura, la estructura de κ -Carragenina presenta cadenas aleatorias posiblemente más cortas que las formadas a una temperatura de 60 °C, esto nos da una probable explicación del porque se presenta una disminución de la viscosidad y una interacción casi nula con el almidón, pese a que este ya se encuentra gelatinizado. También podemos decir que con el incremento de la temperatura es muy probable que la amilopectina presente en los gránulos del almidón esté comenzando a destruirse, reflejándose esto en una disminución de su consistencia.

En las figuras 18 y 19, se presenta el comportamiento de las muestras al ser sometidas a un tratamiento hidrotérmico de 72 °C, primero en la figura 18, con una FI=0.5% (NaCl 0.0085M), y en la figura 19 con una FI=1.0% (NaCl 0.017M), en dichas figuras podemos observar que el incremento de iones afecta principalmente la estructura de κ -Carragenina, interfiriendo en la formación de las cadenas, lo cual da como resultado la disminución de la viscosidad en las diferentes mezclas, el valor de viscosidad se acerca a la del almidón conforme aumenta la concentración de iones, aun cuando parece que en la figura 18 que a una concentración de iones de NaCl 0.085M, las mezclas 50/50 y 70/30 a una velocidad de cizalla relativamente baja, su viscosidad aparenta estar por encima de la viscosidad de la muestra de κ - Carragenina sola, sin embargo conforme aumenta la velocidad de cizalla disminuye también la viscosidad de estas mezclas, colocándose por debajo de la respuesta viscosa de la κ -Carragenina sola;

Muestra	(n)	(k) Pa.s
Almidón	1.0147	0.0007
κ -Carragenina	0.989	0.00806
50/50	0.6918	0.01117
70/30	0.6431	0.01571
80/20	1.0281	0.00446

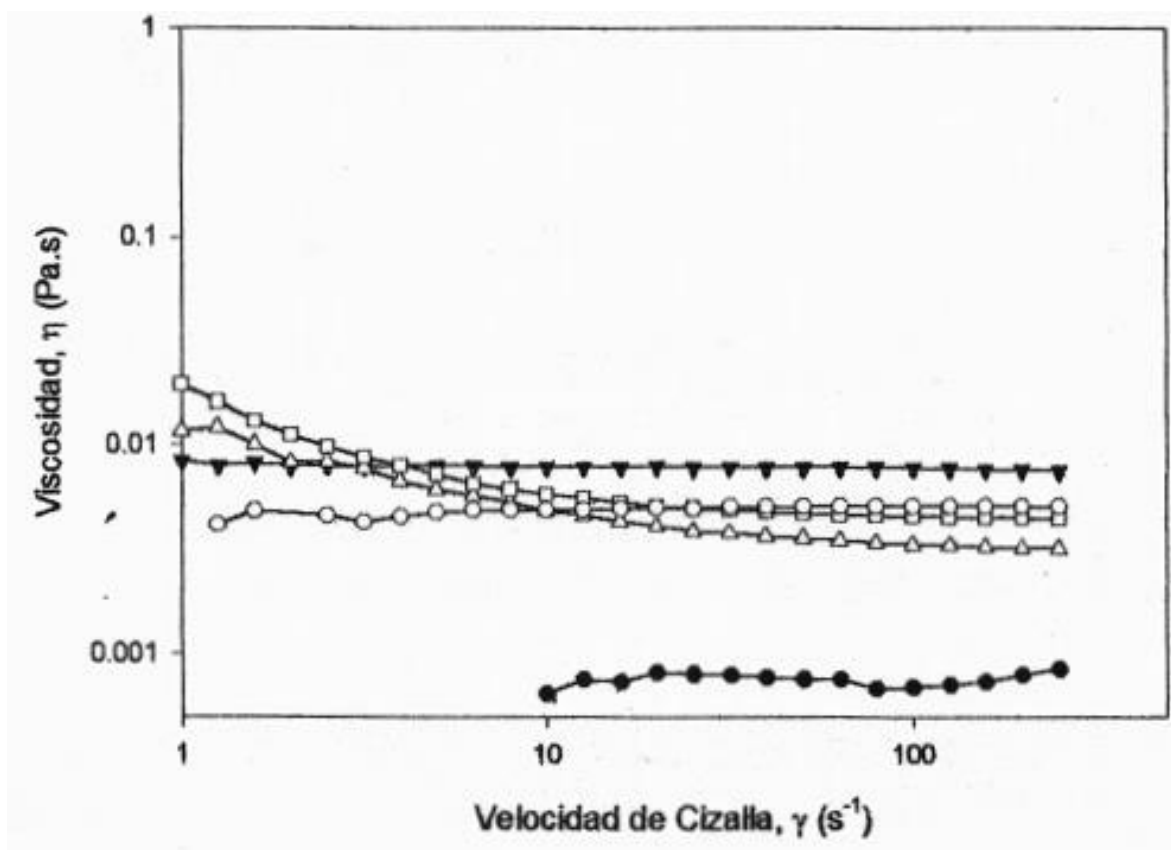


Figura 18. Curvas de viscosidad de cizalla simple para mezclas de κ -Carragenina y almidón a 72° C con fuerza iónica de 0.5%.

Muestra	(n)	(k) Pa.s
Almidón	0.9959	0.00076
κ -Carragenina	0.96509	0.01011
50/50	1.0245	0.00248
70/30	0.9773	0.00581
80/20	0.9999	0.00611

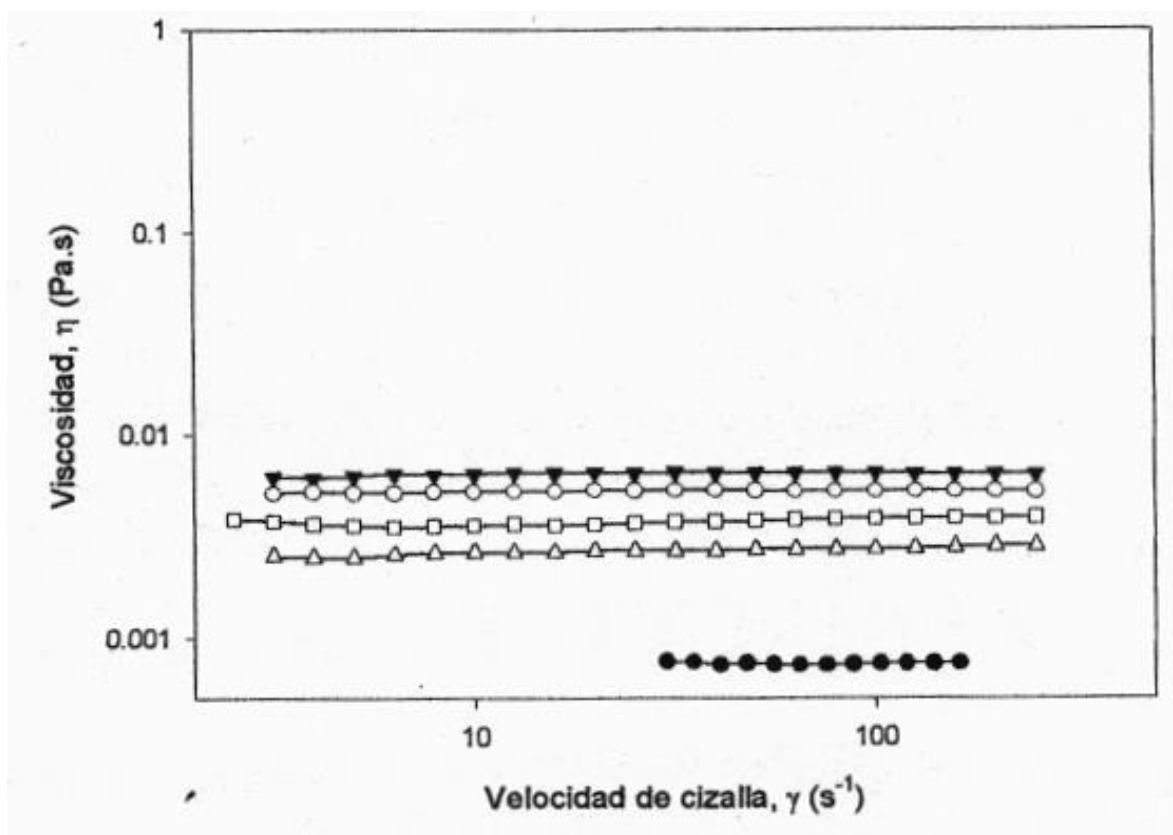


Figura 19. Curvas de viscosidad de cizalla simple para mezclas de κ -Carragenina y almidón a 72° C con fuerza iónica de 1.0%.

podemos decir que la cantidad de almidón presente en las diferentes mezclas interviene en la disminución de la viscosidad, sin embargo no es posible establecer una interacción entre el almidón que no se encuentra gelatinizado completamente y la κ -Carragenina con baja organización en su red estructural.

5.2 Distribución y Tamaño de Partícula

Después de que las muestras fueron analizadas por PSD se obtuvo como resultado de este análisis lo siguiente:

Los resultados se muestran en la Tabla 1, donde se observa que la muestra de almidón al 0.2% con una FI=0 a diferentes temperaturas, el almidón utilizado (17% de amilosa) sufre un proceso de gelatinización en el cual se ve involucrado el proceso de hinchamiento de los gránulos de almidón a partir de una temperatura de 45 °C, así mismo se observa que existe una probable destrucción parcial de estos gránulos cuando la temperatura rebasa los 72 °C, lo cual podemos apreciar a través de la variación en su diámetro medio, D (0,5).

Tabla 1. Resultados en soluciones de almidón, al 0.2% a diferentes temperaturas sin fuerza iónica.

Muestra	Diámetro medio D (0,5) μ m	Diámetro promedio sobre la distribución de volumen d(4,3) μ m	Área específica m^2/g
Almidón 0.2%, 25° C	40.992	43.182	0.596
Almidón 0.2%, 45° C	41.479	43.512	0.600
Almidón 0.2%, 60° C	34.160	401.44	0.341
Almidón 0.2% 72° C	34.393	37.990	0.209

Por otro lado, después de someter la muestra de almidón, esta vez a una concentración del 0.3%, a diferentes temperaturas con una FI=0, observamos en la tabla 2 el mismo resultado obtenido en la tabla anterior, es decir de acuerdo al diámetro medio a una temperatura de 45 °C, la muestra de almidón al 0.3% sufre un hinchamiento del granulo, así mismo observamos una disminución en el diámetro medio conforme aumenta la temperatura, lo cual interpretamos como el inicio del rompimiento de los gránulos.

Tabla 2. Resultados en soluciones de almidón al 0.3%, a diferentes temperaturas, sin fuerza iónica

Muestra	Diámetro medio D (0,5) μ m	Diámetro promedio sobre la distribución de volumen d(4,3) μ m	Área específica m^2/g
Almidón 0.3%, 25° C	39.036	41.103	0.642
Almidón 0.3%, 45° C	45.682	51.600	0.422
Almidón 0.3%, 60° C	40.580	48.306	0.328
Almidón 0.3% 72° C	34.391	37.817	0.207

Lo anterior también se observa en la tabla 3. En la cual se muestran los resultados obtenidos de la muestra de almidón a una concentración del 0.5% a diferentes temperaturas y una FI=0. En este proceso de gelatinización en el que el almidón involucra la salida de amilosa del gránulo hacia la fase acuosa provoca que el medio adquiera un aspecto de turbidez, de tal manera que al enfriarse la solución se forma un gel opaco como resultado de las interacciones entre la amilosa del medio acuoso y la amilopectina presente en los gránulos de almidón que aun no se han desintegrado.

Tabla 3. Resultados en soluciones de almidón al 0.5 % a diferentes temperaturas sin fuerza iónica.

Muestra	Diámetro medio D (0,5) μ m	Diámetro promedio sobre la distribución de volumen d(4,3) μ m	Área específica m^2/g
Almidón 0.5%, 25° C	35.578	55.069	0.641
Almidón 0.5%, 45° C	39.462	41.425	0.699
Almidón 0.5%, 60° C	40.402	299.42	0.330
Almidón 0.5% 72° C	31.642	38.061	0.167

En la tabla 4 en la que tenemos una muestra de almidón al 1.0% con un tratamiento hidrotérmico de 72° C, analizado con diferentes fuerzas iónicas (FI=0.05%, FI=1.0%); de acuerdo al diámetro medio, a mayor fuerza iónica FI=1.0% (NaCl 0.017M) se observa una disminución del diámetro medio con respecto a lo observado a una FI=0.5% (NaCl 0.0085M), esto presupone que la

adición de cationes en la suspensión del almidón hace que el diámetro disminuya, pues como se sabe las sales de NaCl retardan el proceso de gelatinización (Ross, 1995).

Tabla 4. Resultados en soluciones de almidón al 1% a 72° C con diferentes fuerzas iónicas

Muestra	Diámetro medio D (0,5) μm	Diámetro promedio sobre la distribución de volumen d(4,3) μm	Área específica m^2/g
Almidón 1.0%, 72° C FI= 0.0085M	36.615	40.858	0.206
Almidón 1.0%, 72° C FI= 0.017M	34.415	38.620	0.223

La tabla 5 nos muestra los resultados obtenidos del estudio de distribución de tamaño de partículas realizado a la muestra de κ -Carragenina a diferentes concentraciones (0.8, 0.7 y 0.5% p/p) y tratamientos térmicos (60 y 72° C), aunque por naturaleza la κ -Carragenina es un hidrocoloide con carácter hidrofílico, lo cual nos indica que se encuentra totalmente disuelto en el medio acuoso y por tanto las variaciones no son muy notables; de acuerdo al diámetro medio y el área específica, a una concentración de 0.8%, el diámetro medio disminuye al incrementar la temperatura de 60 a 72° C, y sucede un efecto inverso en el área específica la cual aumenta a mayor temperatura, sin embargo a concentraciones de 0.5 y 0.7% se observa lo contrario ya que al ir de 60 a 72 °C, tanto en la muestra de 0.5% como en la de 0.7%, se incrementa el valor del diámetro medio y en consecuencia disminuye el valor del área específica.

Tabla 5. Resultados de soluciones de κ -Carragenina a diferentes concentraciones y diferentes temperaturas.

Muestras de κ - Carragenina	Diámetro medio D (0,5) μm	Diámetro promedio sobre la distribución de volumen d(4,3) μm	Área específica m^2/g
0.8%, 60° C	1.741	18.963	12.5
0.8%, 72° C	0.533	10.601	15.4
0.7%, 60° C	0.786	16.201	13.5
0.7%, 72° C	0.949	17.960	12.9
0.5%, 60° C	0.548	7.463	15.2
0.5%, 72° C	0.666	10.442	14.1

Por otro lado, al adicionar cationes a diferentes concentraciones (FI=0, FI=0.5%, y FI=1.0%) a las soluciones de κ -Carragenina al 1.0% con un tratamiento hidrotérmico de 72 °C, como se observa en la tabla 6 es posible apreciar que la fuerza iónica influye directamente en el diámetro medio y el área específica, obteniéndose que a mayor FI mayor es el diámetro medio y por consiguiente a mayor fuerza iónica menor es el valor del área específica, citando que la adición de iones aumenta el nivel de organización de la κ -Carragenina, favoreciendo las uniones de las hélices (Standing y Hermanson, 1993).

Tabla 6. Resultados de muestra de soluciones de κ -Carragenina a 72° C a diferentes fuerzas iónicas.

Muestras de κ - Carragenina	Diámetro medio D (0,5) μm	Diámetro promedio sobre la distribución de volumen d(4,3) μm	Área específica m^2/g
1%, 72° C, FI=0	3.942	31.182	5.88
1% 72°C, FI= 0.0085M	13.828	64.868	5.16
1% 72°C, FI= 0.017M	21.240	47.370	0.973

Al sistema binario de κ -Carragenina/almidón con el que hemos trabajado y el cual es de nuestro principal interés también se le realizó el estudio de tamaño de partícula.

En la tabla 7 observamos los resultados de tal estudio realizado a la mezcla 50/50 κ -Carragenina/almidón a diferentes temperaturas, en la cual observamos que al aumentar la temperatura de 25 a 45 °C no se aprecia un cambio en el diámetro medio, sin embargo a una temperatura de 60 °C, si muestra un aumento en el valor del diámetro medio, pero al incrementar a 72° C disminuye drásticamente dicho valor; Tecante y Doublier (1999), observaron en un estudio realizado con un sistema binario κ -Carragenina/almidón, utilizando iones KCl, que los sistemas que contienen κ -Carragenina presentan en el tamaño de partícula un mayor hinchamiento que la κ -Carragenina y el almidón por separado. Este mismo fenómeno es similar al que se aprecia en nuestro estudio, ya que los valores obtenidos en la mezcla 50/50 son mayores que los obtenidos en el almidón y la κ -Carragenina solos.

Tabla 7. Resultados en mezcla κ -Carragenina/almidón 50/50, a diferentes temperaturas.

Muestras de κ -Carragenina /Almidón 50/50	Diámetro medio D (0,5) μm	Diámetro promedio sobre la distribución de volumen d(4,3) μm	Área específica m^2/g
25° C	43.843	45.721	0.507
45° C	43.638	45.846	0.500
60° C	44.216	51.791	0.206
72° C	35.441	39.458	0.448

Mientras que al adicionar dos diferentes fuerzas iónicas a 72 °C (tabla 8), vemos que fue obtenido un valor de 35.441 para el diámetro medio con una FI=0, mientras que con FI= 0.5%(NaCl 0.0085M) se obtuvo un valor de 37.135. Sin embargo al aumentar la FI de 0.5% a 1.0%(NaCl 0.017M), se observó que el valor del diámetro disminuyó a un valor intermedio de 36.542; según lo observado por

Tecante y Doublier(1999), al adicionar iones se forman geles cuya rigidez es dependiente de la concentración de almidón.

Tabla 8. Resultados en mezcla κ -Carragenina/almidón 50/50 a 72° C y diferente fuerza iónica.

Muestras de κ -Carragenina/almidón 50/50	Diámetro medio D (0,5) μm	Diámetro promedio sobre la distribución de volumen d(4,3) μm	Área específica m^2/g
FI=0.0085M	37.135	42.059	0.212
FI=0.017M	36.542	41.296	0.215

Al igual que en la muestra del sistema 50/50, en la mezcla 70/30 se observa que los valores del diámetro medio son mayores comparados con los resultados del estudio realizado a las muestras de almidón y κ -Carragenina de forma individual; en la tabla 9 se observa que conforme aumenta la temperatura disminuye el valor del diámetro medio; así mismo al comparar dicho diámetro con los valores obtenidos en la mezcla 50/50 a una temperatura de 25 °C, con el resultado de la mezcla 70/30, vemos que es mayor en el sistema binario 70/30, lo cual coincide con lo mencionado anteriormente: El tamaño de partícula muestra un alto hinchamiento en los medios que tienen presente el hidocoloide κ -Carragenina (Tecante y Doublier, 1999).

Tabla 9. Resultados en mezcla κ -Carragenina/almidón 70/30, a diferentes temperaturas.

Muestras de κ -Carragenina/almidón 70/30	Diámetro medio D (0,5) μm	Diámetro promedio sobre la distribución de volumen d(4,3) μm	Área específica m^2/g
25° C	45.974	55.602	0.476
45° C	43.823	46.272	0.476
60° C	35.234	40.361	0.281
72° C	36.000	39.728	0.202

Al adicionar iones a la mezcla 70/30 (tabla 10) se observa un comportamiento similar al observado en la mezcla 50/50 (tabla 8); ya que con una FI=0 se tiene un

valor del diámetro medio de 36.00, al adicionar una FI=0.5% aumenta dicho valor a 38.105 mientras que con una FI=1.0% disminuye a 37.378.

Tabla 10. Resultados en mezcla κ -Carragenina/almidón 70/30 a 72° C y diferente fuerza iónica.

Muestras de κ -Carragenina/almidón 70/30	Diámetro medio D (0,5) μm	Diámetro promedio sobre la distribución de volumen d(4,3) μm	Área específica m^2/g
FI=0.0085M	38.105	42.820	0.203
FI=0.017M	37.378	42.591	0.217

Pese a que la mezcla 80/20 es la que presenta menor concentración de Almidón, se observa un comportamiento muy similar al de este (tabla 11), ya que al incrementar de 25 a 45 °C aumenta el diámetro medio de dicha mezcla, sin embargo al incrementar a 60 °C disminuye significativamente el valor del diámetro medio y a una temperatura de 72 °C, aumenta ligeramente dicho valor con respecto a la temperatura de 60° C. Mientras que al adicionar fuerza iónica a este sistema binario como se observa en la tabla 12, vemos que de un valor de 36.195 con FI=0 a 72° C aumenta a 37.847 el diámetro medio al adicionar una FI=0.5% y al incrementar al 1.0% la FI este valor asciende a 38.943.

Tabla 11. Resultados en mezclas de κ -Carragenina/almidón 80/20, al 1% a diferentes temperaturas.

Muestras de κ -Carragenina/almidón 80/20	Diámetro medio D (0,5) μm	Diámetro promedio sobre la distribución de volumen d(4,3) μm	Área específica m^2/g
5° C	39.541	44.696	0.191
45° C	43.524	46.157	0.619
60° C	35.690	40.531	0.238
72° C	36.195	40.282	0.200

Tabla 12. Resultados en mezcla κ -Carragenina/almidón 80/20 al 1% a 72° C y diferente fuerza iónica.

Muestras de κ -Carragenina/almidón 80/20	Diámetro medio D (0,5) μm	Diámetro promedio sobre la distribución de volumen d(4,3) μm	Área específica m^2/g
FI=0.0085M	37.847	42.773	0.211
FI=0.0147M	38.943	44.704	0.208

Como ya hemos mencionado es evidente la presencia del almidón en las diferentes mezclas, ya que hasta ahora se ha observado en estas un comportamiento muy similar al del almidón de acuerdo al diámetro medio, así mismo se ha visto la intervención de la fuerza iónica en la estabilidad del diámetro medio evitando un decaimiento provocado por el efecto de la temperatura y el proceso de gelatinización.

5.3 Estudio Calorimétrico

En los termogramas para los geles de almidón (figura 20) se observa la aparición de una endoterma de gelificación, indicándonos la temperatura de gelificación, también se obtiene el calor de gelificación, ΔH , esta energía representa la estabilidad del gel formado. El gel formado por el almidón a los dos días del tratamiento hidrotérmico es un gel débil dado que posee un ΔH pequeño, 0.229 J/g, de hecho la endoterma obtenida a 35.28 °C es poco perceptible. Después de cinco días más, el mismo gel presenta características diferentes, el aumento en el ΔH es bastante significativo, 40.58 J/g, indicando con esto que el gel se estabilizó aún más y se obtuvo una mayor firmeza del mismo. La endoterma es ahora visible y la temperatura a la que se presenta es de 48.34 °C.

En los estudios de calorimetría realizados en geles del sistema κ -Carragenina/almidón, en las relaciones antes mencionadas, (figura. 20), observamos que la endoterma que presenta el gel con la relación 80/20, temperatura de gelificación de 57.22 °C y ΔH de 41.27 J/g, es muy similar a la que aparece en el mismo gel después de un periodo de envejecimiento (5 días), temperatura de 57.83 °C y ΔH de 44.34 J/g, esto hace suponer que durante el envejecimiento el gel es estable manteniendo su firmeza y características. No se observa lo mismo con la relación 50/50, la que presenta variaciones importantes con el tiempo, que se observan con un mayor desfase entre las endotermas obtenidas, dada la variación en la temperatura de gelificación, 52.93 y 48.23 °C, así como en los ΔH , 21.37 y 31.12 J/g; además de que al comparar las magnitudes de los ΔH entre las relaciones 50/50 y 80/20 es claro que posee una mayor firmeza el gel de la relación 80/20.

En la figura 21 las mezclas 50/50 y 70/30 con fuerza iónica de 0.5%, la respuesta térmica es prácticamente nula, probablemente para la muestra 50/50 no se obtuvo la formación de un gel y en la muestra 70/30 el gel formado es muy débil.

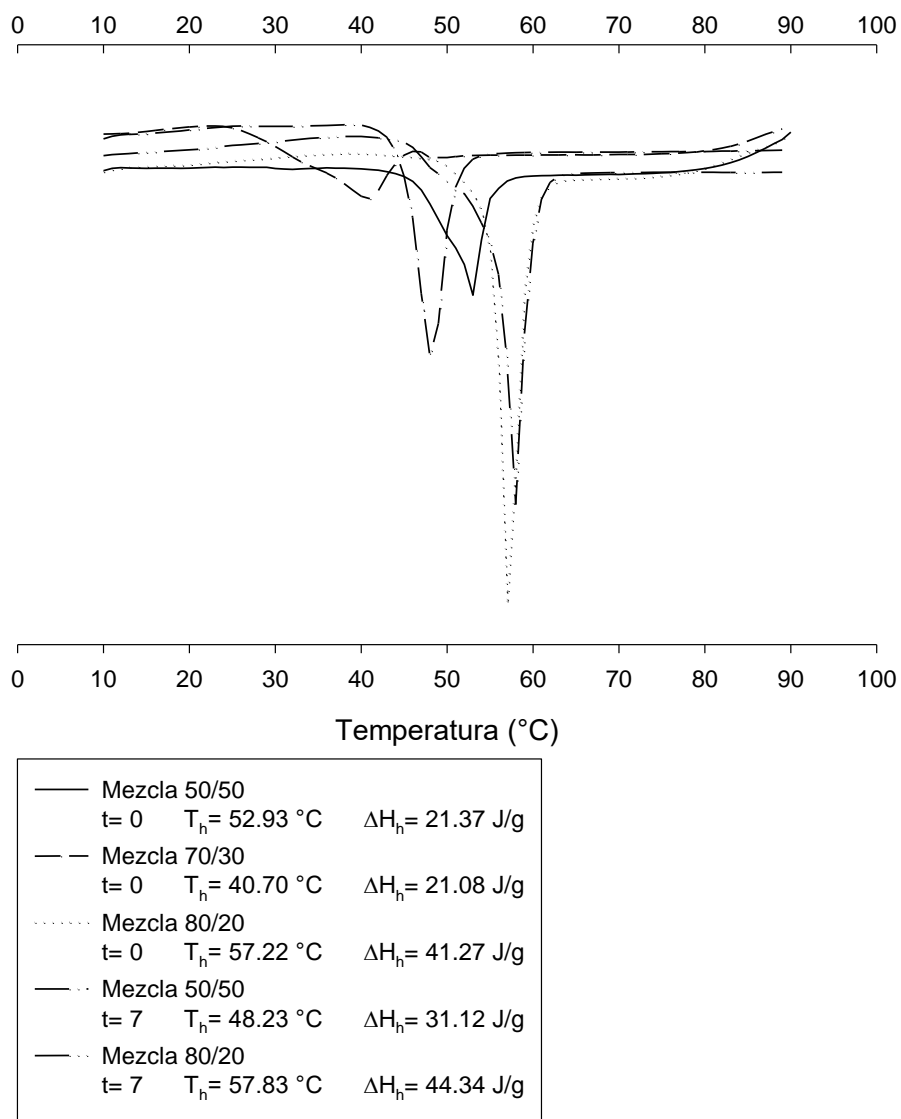


Figura 20. Termograma de las mezclas de κ Carragenina/almidón en relaciones 50/50, 70/30 y 80/20 a 72° y $t= 0$ y 7 días

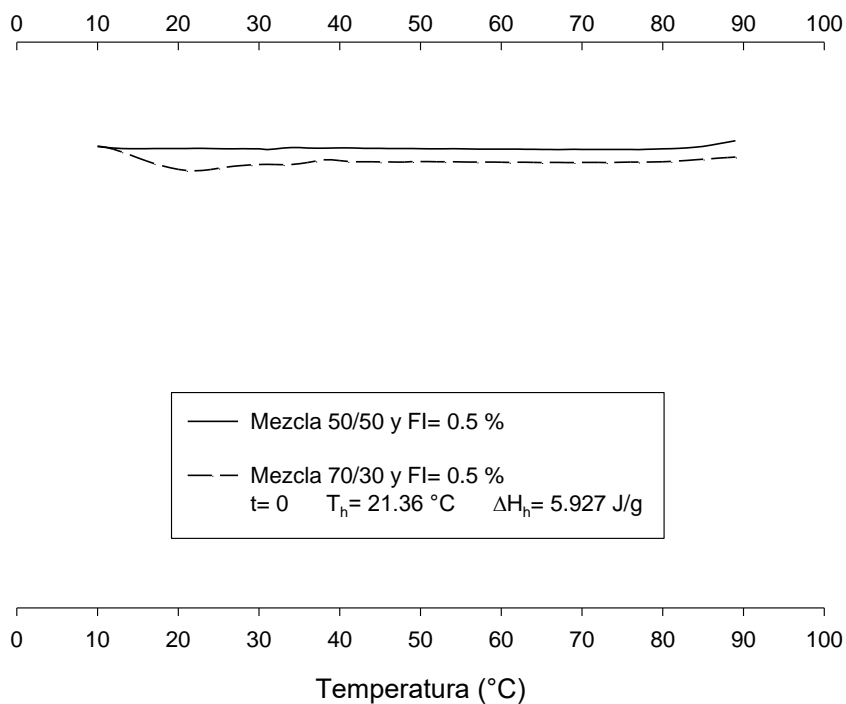


Figura 21. Termogramas de la mezcla 50/50 y 70/30 con FI=0.5%

Comparando estos resultados con los anteriores, en los que no existía fuerza iónica, se puede apreciar que la presencia de los cationes libres disminuyó la formación del gel.

En la tabla 13 se presentan los valores medios de las propiedades térmicas de la κ -Carragenina y en mezclas con el almidón en diferentes proporciones, determinadas en función de la fuerza iónica y de la concentración de κ -Carragenina analiza

Tabla 13. Propiedades térmicas de κ -Carragenina y mezclas de κ -Carragenina/almidón en función de la fuerza iónica y de la concentración de ambos polímeros en la mezcla¹.

Muestra	T _o	T _p	T _f	ΔH
κ - Carragenina 0.25	35,62 ^a ± 0,59	37,84 ^a ± 0,14	40,24 ^a ± 0,29	0,255 ^a ± 0,155
κ - Carragenina 0.5	45,46 ^b ± 0,12	45,65 ^b ± 0,08	47,03 ^b ± 0,09	4,11 ^b ± 0,70
κ - Carragenina CFI1	40,56 ^{cd} ± 0,25	41,69 ^c ± 0,12	42,98 ^a ± 0,10	0,155 ^a ± 0,005
κ - Carragenina CFI	37,13 ^{ae} ± 0,46	38,47 ^a ± 0,65	42,32 ^a ± 0,11	0,555 ^a ± 0,075
κ - Carragenina SFI1	39,75 ^{cde} ± 1,34	42,34 ^c ± 0,38	44,06 ^{ab} ± 0,02	0,089 ^a ± 0,081
κ - Carragenina SFI	32,95 ^a ± 1,86	37,96 ^a ± 0,07	41,22 ^a ± 1,04	0,115 ^a ± 0,005
Mezcla 70/30 CFI	28,92 ^c ± 0,65	34,25 ^d ± 0,53	36,77 ^{ac} ± 0,10	0,005 ^a ± 0,0006
Mezcla 80/20 0.5	32,60 ^a ± 1,31	35,53 ^d ± 0,67	37,61 ^{ac} ± 0,53	0,114 ^a ± 0,106
Mezcla 80/20 CFI	28,80 ^c ± 0,44	34,33 ^d ± 0,38	36,20 ^c ± 2,92	0,007 ^a ± 0,002
Mezcla 80/20 CFI1	33,07 ^a ± 1,12	37,06 ^a ± 0,43	41,59 ^a ± 0,13	0,009 ^a ± 0,0008
Mezcla 80/20 SFI1	39,15 ^{cde} ± 0,56	40,46 ^c ± 0,20	41,70 ^a ± 0,31	0,094 ^a ± 0,085
Mezcla 80/20 SFI	34,34 ^a ± 0,28	37,80 ^a ± 0,98	41,33 ^a ± 2,59	0,004 ^a ± 0,0009

¹ Valores en la misma columna con la misma letra no son diferentes estadísticamente a un nivel de significancia del 0.05

Discusión

VI. DISCUSIÓN

Como observamos en los resultados obtenidos, el comportamiento de las soluciones de κ -Carragenina y de almidón, llamadas dominios (Lai y colaboradores, 1999), esta relacionado con el comportamiento de cada uno de los componente individuales bajo las diferentes condiciones, también influenciado por la interacción entre si. La presencia de gránulos de almidón o gránulos rotos de almidón dentro de la matriz del gel disminuye las características elásticas del sistema, produciendo estructuras de diferentes grados de agregación y compactación; las propiedades reológicas de las mezclas dependen de la conectividad y compactación de las redes del hidrocoloide (Rodríguez y colaboradores, 2006).

Como se sabe el NaCl retarda el proceso de gelatinización del almidón debido a la interacción de los iones con los grupos hidroxilo del almidón (Ross, 1995), así mismo se sabe que la adición de cationes refuerza y aumenta el grado de estructuración de la κ -Carragenina (Lai y colaboradores, 1999). Lo interesante de este estudio es como estos dos polisacáridos, termodinámicamente incompatibles, logran coexistir en una matriz que presenta cierta estabilidad; en estudios anteriores se observó un efecto sinérgico en las propiedades de textura, donde también se demostraron los efectos del almidón en la gelación y fusión de la κ -Carragenina, los cuales pueden ser causados por la incompatibilidad termodinámica entre κ -Carragenina y el almidón que refuerza las propiedades, produciendo la gelificación del polisacárido (Baeza y colaboradores, 2002), el

diámetro de partícula en las mezclas disminuye ligeramente con respecto al almidón en suspensión, sin embargo en las mezclas aumenta el diámetro conforme se incrementa la cantidad de κ -Carragenina, lo que nos indica que la κ -carragenina influye directamente en el incremento de la estructuración, es decir las cadenas al azar de este hidocoloide tienen una interacción que da como resultado la formación de una estructura de hélices dobles y por consiguiente un aumento en su viscosidad; dicha interacción puede verse favorecida por la presencia del almidón, el cual acelera la interacción entre las cadenas de κ -Carragenina como lo mencionan Lai y colaboradores (1999), siendo independiente esta interacción de la concentración en la mezcla y no de la presencia del almidón, pues a menor contenido de κ -Carragenina la viscosidad disminuye, aunque exista una mayor cantidad de almidón presente.

Es posible que solo la amilosa liberada de los gránulos de almidón aporte cierta viscosidad al medio. La presencia de carragenina en el proceso de gelación de la amilosa tiene el efecto de reforzar la rigidez del sistema, efecto que depende de la concentración de carragenina presente; pequeñas concentraciones de κ -Carragenina aceleran la gelación de la amilosa, pero después de cada nueva adición retarda la gelación y afecta la rigidez, este efecto se presenta con o sin la presencia de iones, sin embargo en presencia de iones, el gel presenta una rigidez aun mayor (Mangione y colaboradores, 2002).

La adición de una pequeña cantidad de almidón (mezcla 80/20), estaría reforzando las propiedades reológicas de la κ -Carragenina, dando como resultado una mezcla con mayor viscosidad que la propia κ -Carragenina, a 25° C, Tecante y Doublier (2002), observaron que cuando la concentración de κ -Carragenina es menor 0.3% se tiene una fase continua formada por amilosa y la κ -Carragenina se presenta como la fase dispersa; cuando la concentración de κ -carragenina oscila entre 0.3%-0.5% se caracteriza por una fase de inversión, en donde la amilosa llega a ser la fase dispersa y la κ -Carragenina la fase continua. Mientras que a una concentración mayor del 0.5% se incrementa la firmeza y se muestra un predominio de las características del gel de κ -Carragenina, lo cual explicaría este efecto aparentemente de sinergismo entre estos dos polisacáridos. Aunque también se ha observado que se tiene un efecto sinérgico en presencia de iones (Chen y colaboradores, 2002).

En presencia de iones, los gránulo de almidón con un tratamiento hidrotérmico presentan un menor diámetro y en las mezclas aumenta, efecto que es proporcionado por la κ -Carragenina, ya que se encuentra en un medio con presencia de iones, lo cual aumenta y estabiliza su estructura. Tanaka y colaboradores (2001), observaron que la estabilidad depende de los iones presentes, de la temperatura, el pH y la concentración, así mismo McCartin y colaboradores (2003), realizaron un estudio en el que se muestra una extensiva neutralización de cargas del polisacárido por los iones presentes, el cual es responsable de una marcada agregación del polímero, sin embargo es posible

considerar que el nivel de estructuración que le proporcionan los iones sea insuficiente para mejorar las condiciones de la mezcla, dado que puede existir una competencia por los iones entre la κ -Carragenina y el almidón, reduciendo el efecto de los mismos sobre la κ -Carragenina. Lo cual se ve reflejado en una disminución de la viscosidad de las mezclas en presencia de fuerza iónica.

Las dispersiones exhiben un comportamiento sólido-líquido que es atenuado al bajar la concentración de almidón y al adicionar κ -Carragenina y iones.

En presencia de iones se forman geles cuya rigidez depende de la concentración de almidón, también se observan partículas suspendidas en una solución macromolecular y geles compuestos de partículas implantadas en una red matriz cuando existe κ -Carragenina y iones en el medio (Tecante y Doublier, 1999).

Como se ha observado anteriormente la fuerza iónica adicionada al medio tiene un efecto directo sobre la κ -Carragenina, ya que presenta un aumento en su diámetro de partícula cuando esta se encuentra en un medio con fuerza iónica, sin embargo esto no representa un cambio muy radical, ya que pese a esto la κ -Carragenina conserva su viscosidad como observamos en las figura 11 y 12, lo cual nos hace suponer que el efecto sobre la viscosidad se debe a la intervención del almidón dentro de la fase continua formada por la κ -Carragenina, presentando

un aumento cuando esta gelatinizado que cuando no lo esta, siendo influenciado por la presencia de los iones.

Hasta ahora hemos visto que la coexistencia de las moléculas de κ -Carragenina y de almidón en un solo compuesto, denominado “dominio”, tiene ventajas importantes, pues como se dijo la inclusión del almidón gelatinizado a la matriz de la κ -Carragenina favorece la agregación de las cadenas, siendo así como se incrementa la viscosidad. La carragenina es afectada por la temperatura y exhibe un comportamiento de enorme estrés producido por bajas temperaturas (Marcotte y colaboradores, 2001). Al fundir, aparece un proceso de dos pasos, al aumentar la temperatura existe un cambio conformacional de hélices involucrado en las zonas de unión entre los agregados y segundo una transición conformacional de las hélices dentro de los agregados, estas hélices solo recobran su estructura cuando los agregados funden a una temperatura mas alta. Al disminuir la temperatura ocurre una transición conformacional, se enrollan las dobles hélices y ocurre una agregación de las dobles hélices en los dominios y la formación de un gel (Mangione y colaboradores, 2003).

La carragenina es el principal responsable de la formación de redes (Fernández y colaboradores, 1993). Esta agregación de cadenas por la influencia del almidón gelatinizado favorece y a la vez acelera la gelación de la κ -Carragenina que forma la matriz continua como lo mencionan Mangione y colaboradores, (2003), sin embargo esta agregación no es homogénea, dado que

se unen moléculas termodinámicamente incompatibles, las que conforman al almidón gelatinizado y las de la κ -Carragenina, dicha incompatibilidad podría resultar en una fase de separación microscópica, dada la interferencia del almidón en la fase continua, lo cual se ve reflejado en una disminución en la temperatura de fusión (T_f) y en la entalpía (ΔH_f) de los geles resultantes. Al agregar iones al medio, la estructuración de la κ -Carragenina aumenta, como ya hemos mencionado anteriormente, es decir se incrementan y refuerzan los enlaces e interacciones entre las cadenas y dobles hélices agregadas que forman la red tridimensional de la κ -Carragenina, por lo que, es necesaria más energía para romper estos enlaces, es decir el valor del ΔH_f de la κ -Carragenina aumenta cuando se adicionan cationes al medio. Tecante y Doublier (2002) observaron en un DSC una disminución de la temperatura de fusión a una mayor concentración de κ -Carragenina. Como la temperatura de la solución decrece, se incrementa la región de gelatinización a mayor contenido de κ -Carragenina. En los geles formados por las mezclas con presencia de cationes, la relación 80/20 presenta un incremento en el valor del ΔH_f , esto puede ser debido a una mayor cantidad de moléculas de κ -Carragenina que interaccionan con los cationes y una interferencia mínima del almidón, el cual se encuentra en menor cantidad.

Conclusiones

CONCLUSIONES.

La cantidad de almidón presente en las diferentes mezclas interviene en la disminución de la viscosidad de las mezclas analizadas, sobresaliendo la mezcla 80/20, la cual muestra características de flujo diferentes a las otras mezclas analizadas y también su respuesta fue diferente de las características de flujo del almidón y de la κ -Carragenina, en estado puro.

En el estudio de distribución de tamaño de partícula (PSD) realizado en las diferentes mezclas de κ -Carragenina/almidón, la fuerza iónica interviene en la estabilidad del diámetro medio de partícula de las diferentes mezclas analizadas, evitando así que este decaiga por efecto de la temperatura y el proceso de gelatinización del almidón.

Con respecto a la respuesta térmica de las diferentes mezclas de κ -Carragenina/almidón analizadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC). la adición de almidón gelatinizado a la matriz de κ -Carragenina favorece la agregación de las cadenas incrementado así la viscosidad, resultando la mezcla 80/20 la que mejores características presenta en cuando a viscosidad y estabilidad en la formación del gel.

Esta mezcla puede ser utilizada como un aditivo con muchas posibilidades de éxito en la elaboración de productos cárnicos tales como embutidos, donde se necesita que el producto tenga una consistencia de gel firme y con una alta retención de humedad en el producto final.

Bibliografía

BIBLIOGRAFÍA

BADUI DS, 1981. Química de los alimentos, México.

BAEZA RI, CARP DJ, PEREZ OE, PILOSOF AM. 2002. Lebensm-wiss. U.-Technol. 35. 741-742.

BARNES HA, HUTTON JF, WALTERS FRS. 1989. An introduction to Rheology. Elsevier Science Publisher B.V., 1a Ed.

BILIADERIS, C.G. 1983. "Thermal analysis of food Carbohydrates". Food Chemistry. Applied Sciences Publishers Ltd. England, 10, 239-265.

BILIADERIS CG. 1991. The Structure and interaction of Starch with Food constituents. *Can. J. Physiology Pharmacology*. 69,60-78.

BIRD RB, AMSTRONG RC, HASSEGER O. 1997. Dynamic of polymeric liquids, fluid mechanic. Ed. John Wiley and Sons, N.y.

CHEN Y, LONG LM, DUNSTAN DE. 2002. The rheology of k^+ - κ -Carrageenan as a weak gel. Carbohydrate polymers. 50. 109-116.

CHRISTIANSON DD. 1982. Hydrocolloid interactions with starches. In D.R. Lineback G.E. Inglett. *Food Carbohydrates*. Westport, CT, AVI Publishing Company, 399-419.

CHRISTIANSON DD, HODGE JE, OSBORNE D, DESTROY RW. 1981. Gelatinization of wheat starch as modified by xanthan gum, guar gum, and cellulose gum. *Cereal Chemistry*, 58, 513-517.

COUPLAND JN, AND CLEMENTS DJ. 2001. Droplet Size determination in food emulsions: comparison of ultrasonic and light scattering methods. *Journals of Food Engineering.* 50, 117-120.

DONOVAN JW. 1979. Phase transitions of starch-waters system. *Biopolymers.* 18,263-275.

DOUBLIER LJ, AND CHOPLIN L. 1989. A rheological description of amylose gelation. *Carbohydrate research.* 193, 2115-226.

FENNEMA RO. 1996. Química de Alimentos. Ed. Acribia, Zaragoza España 2ª Ed.

FENNEMA RO. 1993. Food Chemistry. Marcel Dekker, Inc., N.Y 3th Ed.

FERNANDEZ PB, GONCALVES MP, DOUBLIER JL. 1993. Influence of locus bean gum on the rheological properties of kappa-Carrageenan system in the vicinity of the gel point. *Carbohydrate polymers.* 22

FERNANDEZ PB, GONCALVES MP, DOUBLIER JL. 1994. Rheological behavior of Kappa-carrageenan/galactomannan mixtures at a very low level of Kappa-Carrageenan. *Journal of texture Studies.* 25, 267-283.

GARCIA-REJON GA.1981 "Introducción a la reología de los polímeros", *Plasti noticias,* 37-54.

GUISELEY FB, STANLEY NF, WHITEHOUSE PA. 1980. Carrageenan in Handbook of water-soluble gums and resins. Davidson RL. Ed.McGraw Hill, NY. 1-30.

HARWALKAR VR MA CY. 1990. "Thermal analysis of foods: Principles and applications". Elsevier Science Publishers Ltd. Chapter 8.

HOOD LF, LINEBACK DR, INGLETT GE. 1982. Current concepts of starch structure. Capitulo 13. In Food Carbohydrates. AVI Publishing Inc. wesport, EUA.

KRUEGER BR, KNUTSON CA, INGLETT GE, WALKER CE. 1987. "A Differential Scanning Calorimetry Study on the Effect of Annealing on gelatinization Behavior of Corn starch". *Journal of Food science.* 52, 715-718.

LAI VMF, HUANG AL, LII CY. 1999. Rheological Properties and phase transition of red algal polysaccharide-starch composites. *Food Hydrocolloids.* 13, 409-418.

McCARTIN P, JACQUIER JC, DAWSON KA. 2003. Physical Characteristics of calcium induced κ -Carragenina networks. *Carbohydrate polymers.* 53 395-400.

MANGIONE MR, GIACOMAZZA D, BULONE D, MARTORANA V, SAN BIAGIO PL. 2003. "Thermoreversible gelation of κ -Carrageenan: relation between conformational transition and aggregation". *Biophysical Chemistry.* 104 95-105.

MANUAL DE TEORIA E INSTRUMENTACION DEL MALVERN MASTERSIZER 2000S.

MARCOTTE MRA, HOSHAHILI T, RAMASWAMY HS. 2001. Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. *Food Research International.* 34.695-703

.

MCALLISTER RV. 1979. Nutritive sweeteners from starch. *Advances in carbohydrate and biochemistry*, Vol. 36. Tipson, S., Horton, D. ed. Academic Press, Inc. NY. EUA. 15-56.

MEDINA TL, BRITO FE, TORRESTIANA SB, ALONSO RS. 2003. "Mechanical properties of gels formed by mixture of mucilage gum (*Opuntia ficus indica*) and carrageenans", *Carbohydrate polymers*, 52, 143-150.

MEDINA TL, BRITO FE, VILLAREAL GAP. 2003. "Estudio de las propiedades mecánicas en embutidos empleando geles mixtos de κ -Carragenina y almidón", XXIV Encuentro Nacional de la AMIDIQ.

MEDINA TL, 2005, " Estudio reológico de mezclas de *Opuntia ficus indica* y su efecto sinérgico con otros hidrocoloides", Tesis de Doctorado.

MEDINATL., BRITO FE., GÓMEZ AC., ARAGÓN PA., AND TORO VZ, 2006.

Structural characteristics of gels formed by mixtures of carrageenan and mucilage gum from *Opuntia ficus indica* Reino unido, *Carbohydrate Polymers*,

Elsiever,630144-8617

MONTRI C, MANOP S. 2005. Effects of guar gum and xanthan gum additions on physical and rheological properties of cationic tapioca starch. *Carbohydrate polymers*. Article in Press.

MORRIS VJ. 1990. Starch gelation and retrogradation. *Trends Food Sci. Technol.* 1, 2-6.

MULLER AG. 1973. Introducción a la reología de alimentos, Ed. Acribia, Zaragoza España.

PICULELL L. 1995. "Gelling Carrageenans, in Food Polysaccharides and their applications". *Stephen M. Alistair (eds.)*, Marcel Dekker Inc., 204-205.

RAO MA, COOLEY HJ, VITALI AA. 1984. Flow proprieties of concentrated juices at low temperatures. *Food Technology*. 38,113-119.

RING SG. 1985. Some studies in starch gelation. *Starch/Starke*. 37, 80-83.

RODRIGUEZ HA, DURAND S, GARNIER C, TECANTE A, DOUBLIER JL. 2006. Rheology-structure of waxy maize starch-gellan mixtures. *Food hidrocóloides*. 20 1223-1230.

ROSS YH. 1995. "Phase Transitions in Food". *Academic Press*. 64-65, 119-133.

STANDING M, HERMANSSON A. 1993. "Rheological Behavior of mixed gels of k-Carragenan-locust bean gum". *Carbohydrate Polymers*. 22, 49-56.

STANLEY NF. 1990. "Carrageenans", *Food Gels*. Elsevier Applied Science London.79, 119.

STEFFE JF. 1996. Rheological methods in food process engineering. Freeman Press USA. 2th Ed.

TANAKA T, LU T, YUASA S, YAMURA K. 2001. Structure and properties of poly (vinyl alcohol)/ k-Carrageenan blends. *Polymer International*. 50:1103-1108.

TECANTE A, DOUBLIER JL. 1999. Steady flow and viscoelastic behavior of crosslinked waxy corn starch- k-carragenina pastes and gels. *Carbohydrate Polymers*. 40. 221-231

TECANTE A, DOUBLIER JL. 2002. "Rheological investigation of the interaction between amylose and κ -Carrageenan". *Carbohydrate Polymers*. 49, 177-183.

TESTER R, MORRISON W. 1990. Swelling and gelatinization of cereal Starches. *Cereal Chemistry*. 67.

**TORO VJ.; GÓMEZ A C.; ARAGON PA., BRITO FE., CHARO AM., AND
DIBILDOX AE.** 2006. Interaction of Granular Maize Starch with Lysophosphatidyl
Choline Evaluated by Thermo-Mechanical and Microscopy análisis, REINO UNIDO
J., Cereal Sci.