

300627

3
2ej



UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE QUIMICA
INCORPORADA A LA U. N. A. M.

SUBSTITUCION POTENCIAL DE LA CARRAGENINA
POR LA GOMA GELANA EN LA INDUSTRIA
ALIMENTICIA

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
P R E S E N T A
JUAN JOSE AMIL CELORIO

MEXICO D. F.

1987



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIDO

CAPITULO

I.- OBJETIVOS Y JUSTIFICACION

II._ GOMAS

2.1- Introducción.

2.2- Propiedades fisico-químicas generales.

2.3- Polisacáridos gelificantes.

III._ CARRAGENINA

3.1- Generalidades.

3.2- Estructura.

3.3- Extracción.

3.4- Propiedades.

3.5- Aplicaciones.

IV._ GOMA GELANA

4.1- Antecedentes.

4.2- Obtención.

4.3- Estructura.

4.4- Propiedades.

4.5- Aplicaciones "potenciales"

V._ ANALISIS VENTAJAS-DESVENTAJAS EN EL USO DE

LA GOMA GELANA.

VI._ CONCLUSIONES.

VII._ BIBLIOGRAFIA.

CAPITULO I

OBJETIVOS Y JUSTIFICACION

OBJETIVO:

Llevar a cabo un estudio bibliográfico actualizado sobre la obtención, estructura, toxicología y propiedades físico químicas, tanto de la carragenina como de la Goma Gelana, obteniendo así los elementos necesarios para comprobar su substitución potencial en la Industria alimenticia.

JUSTIFICACION:

Dentro de los polisacáridos de origen micro - biano de mayor interes industrial se encuentran: El -- Dextran y la Goma de Xantano; Esta última debido a sus propiedades y a su amplia gama de usos ha dado la pauta para la introducción de otros nuevos polisacáridos de la misma fuente.

Entre las "Biogomas", nombre que reciben estos polisacáridos se encuentra la PS-60 o Goma Gelana, obte - nida por la fermentación de Pseudomonas elodea, cuya prin - cipal aplicación es como agente gelificante aunque también funciona como estabilizante y espesante.

Dicha goma puede ser considerada como "Agente gelificante universal", debido a que no solo puede substi - tuir a la Carragenina sino también a los Alginatos, Agar, Pectina, Gelatina, Almidón y más aún mezclas sinérgicas de ellas mismas y de otras gomas, con lo cual se espera - una inovación en el área de los alimentos.

La Goma Gelana presenta un sinnúmero de venta - jas en relación a las gomas tradicionales, entre las que podemos citar:

- No requiere de climas determinados para su crecimiento.
- No requiere de áreas extensas de cultivo.
- No requiere de mucha mano de obra.
- Y la más importante de ellas, es el ahorro de tiempo y economía en su obtención.

Cabe hacer notar que este estudio es realizado en forma de revisión bibliográfica debido esencialmente a que la Goma Gelana todavía no es un polisacárido usado comercialmente en alimentos, ya que la "Food and Drug Adminis - tration" (F.D.A.), todavía no finaliza sus estudios de - aceptación, lo que probablemente ocurrirá en 1987.

CAPITULO II

GOMAS

2.1 - INTRODUCCION:

Las gomas son polímeros muy complejos de naturaleza polisacárida, conteniendo Carbono, Hidrógeno y Oxígeno conjuntamente con Calcio, Magnesio, Potasio, Sodio y a veces otros metales combinados en su molécula. (93) Se encuentran en todo organismo vivo, funcionando como material estructural, reserva de energía, adhesivos o de transferencia de información. (50) Son usualmente clasificadas de acuerdo a su origen en: Naturales, Semisintéticas y Sintéticas. (28,32) Tabla I.

En tiempos recientes se ha presentado cierto problema con los términos "Goma", "Resina" y "Mucilago". - Entendiéndose como "Goma", a una extensa variedad de productos naturales solubles en agua o que presentan hinchazón cuando se ponen en contacto con ella, en tanto que a los insolubles se les conoce como "Resinas". El término "Mucilago", es una designación usada con bastante laxitud confundiéndosele con el de "Goma", lo cual origina que este término haya caído en desuso para la descripción de cierto tipo de gomas. (27,28)

Debido a que las gomas pueden disolverse o dispersarse en agua formando dispersiones de tamaño coloidal reciben también el nombre de "Coloides Hidrofílicos" o "Hidrocoloides". (26,32,63)

Las gomas más antiguamente usadas por el hombre provinieron de la recolección de los exudados de árboles (Goma Arábiga, Tragacanto, etc.) y las obtenidas de los extractos de algas (Agar, Carragenina, etc.). (35) Pero todas ellas se presentan predominantemente en ciertas especies, las cuales solo se encuentran en algunas partes específicas del mundo. Tabla II.

TABLA I

Clasificación de los hidrocoloides más importantes en productos alimenticios según su origen.

NATURAL	SEMISINTETICAS	SINTETICAS
Extractos de plantas	Derivados de celulosa	Polímeros de vinilo
-Goma Arabiga		-Polivinil-pirrolidina
-Goma Tragacanto	-Carboximetil-celulosa	
-Goma Karaya	- Hidroxipropil metil-celulosa	-Polímeros de Oxido de Polietileno (Poliox)
-Goma Gatti		
Extractos de algas	-Hidroxipropil-celulosa	
-Agar	-Metil-celulosa	
-Alginatos	-Celulosa microcristalina.	
-Carragenina		
-Furcellarano		
Semillas y Raíces	Otros derivados	
-Goma Guar	-Almidones modificados	
-Goma de Algarrobo	-Alginato de propilenglicol	
Gomas de cereales		
-Almidón		
Extractos de plantas		
-Pectinas		
Gomas por fermentación		
-Dextranas		
-Goma de Xantano		

Fuente: Gums and hydrocoloids in oil-water emulsions (85)

TABLA II

Origen botánico y fuentes geográficas principales
de las gomas usadas en alimentos.

GOMA	ORIGEN BOTANICO	PAISES
Agar	Especies de <u>Gelidium</u>	Japon, E.U.A.
Alginatos	<u>Macrocystis pyrifera</u>	E.U.A.
Carragenina	Especies de <u>Laminaria</u>	
	Especies de <u>Gigartina</u>	EUROPA
	Especies de <u>Eucheuma</u>	ASIA
	<u>Furcellaria fastigata</u>	Dinamarca
Goma Arábica	<u>Acacia senegal</u>	Sudán
Goma Gatti	<u>Anogeissus latifolia</u>	India
Goma Karaya	<u>Sterculia urens</u>	India
Goma Tragacanto	<u>Astragalus gummifer</u>	Irán
Goma del alerce	<u>Larix occidentalis</u>	E.U.A.
Goma Guar	<u>Cyamopsis tetragonolobus</u>	India
Goma de Algarrobo	<u>Ceratonia siliqua</u>	Mediterraneo
Carboximetil celulosa		
Metil celulosa	Pulpa de madera	
Hidroxipropil metil celulosa	y algodon	E.U.A.
Hidroxipropil celulosa		
Celulosa microcrista- lina		
Goma de Xantano		E.U.A.

Fuente: Handbook of food aditives (27)

En sus orígenes la nomenclatura de las gomas fué vaga e inconsistente, los términos se referían principalmente al origen geográfico de la planta o del alga, llegando al grado de presentarse confusiones con el incremento de su uso, así como de su facilidad de comercialización. (28) Para evitar esta clase de confusiones la Sociedad Americana de Químicos, ha impuesto una regla en virtud de la cual se trata de ordenar en nombres généricos a todas las gomas que posean una composición química similar, por ejemplo tenemos: El extracto de Furcellaria fastigata conocido vulgarmente como "Agar Danes" y sabiendo que el azúcar básico es la galactosa, se incluyó généricamente en las "Galactanas".

2.2- PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS GENERALES

La utilidad de las gomas en alimentos se basa en las propiedades que presentan cuando son dispersadas en agua (27,32,85), dentro de las cuales se encuentran la producción de viscosidad, gelificación, emulsificación, estabilización y otras. Tabla III. Todas ellas varían de una goma a otra y dependen en gran parte de la constitución, forma y tamaño de la molécula, así como de la concentración y de otros factores más.

Con relación a la tabla III, en los usos como Agente ligante, emulsificante, inhibidor de cristalización, coloide protector, agente suspensor, estabilizador de espumas e inhibidor de sinéresis, la funcionalidad de la goma va correlacionada con un efecto estabilizante; Tal efecto se debe esencialmente a la longitud y flexibilidad de la molécula de la goma, así como también a la capacidad que presenta para interactuar con el solvente, con otras moléculas de soluto o con otros grupos localizados en la interfase de la fase continua.

Por otro lado, en los usos como Agente adhesivo gelificante o espesante, la funcionalidad de la goma se

TABLA III

Usos de las gomas en alimentos.

PROPIEDAD	USO
Agente adhesivo	Cubiertas en panadería
Agente ligante	Salchichas
Agente extensor de volumen	Alimentos dietéticos
Agente inhibidor de cristalización	Helados, jarabes
Agente clarificante	Cerveza, vino
Agente emulsificante	Aderezo para ensaladas
Agente encapsulante	Fijador de sabores
Agente floculante	Vino
Agente estabilizador de espumas	Cubiertas batidas, cerveza
Agente gelificante	Pudines, aspics, postres
Agente protector de coloides	Emulsiones de sabores
Agente estabilizador	Mayonesa
Agente suspensor	Bebidas con chocolate
Agente espesante	Salsas, relleno para pays
Agente inhibidor de sinéresis	Quesos, comidas congeladas

Fuente: Handbook of food aditives (27)

atribuye a un efecto sobre la mejora en la textura del producto en cuestión.

Tomando en forma conjunta los atributos estabilizantes y de textura, probablemente la propiedad física más importante de las gomas sea su capacidad de incrementar la viscosidad de soluciones acuosas. (92)

La viscosidad es la resistencia que presenta un líquido a fluir. (78) Físicamente es definida como la relación que presenta la tensión de cizallamiento contra la velocidad de cizallamiento. En donde la primera es la fuerza aplicada y la segunda es la velocidad a la cual el líquido está siendo deformado.

Sólo en un pequeño número de sistemas líquidos, la tensión y la velocidad de cizallamiento son proporcionales, recibiendo el nombre de "Flujo newtoniano", caracterizándose además por ser la viscosidad independiente de la velocidad de cizallamiento.

Muchos otros sistemas líquidos (soluciones de polisacáridos) exhiben un flujo "No newtoniano", ya que al incrementar la velocidad de cizallamiento puede resultar un aumento o una disminución de la viscosidad. Dicho comportamiento es debido a las siguientes propiedades de la molécula: 1.- Forma, 2.- Tamaño, 3.- Flexibilidad y facilidad de deformación, 4.- Solvatación dentro de la fase continua y 5.- Presencia y magnitud de las cargas eléctricas dentro de la misma.

De los tipos de flujos no newtonianos solo cuatro son importantes en los alimentos:

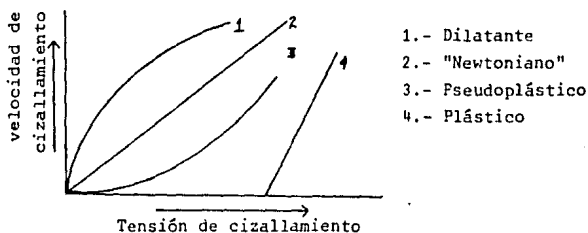
Plástico
Pseudoplástico
Dilatante
Tixotrópico

Si al incrementar la velocidad de cizallamiento se lleva a cabo un aumento en la viscosidad, el fluido recibe el nombre de "Dilatante", si por el contrario se lleva a cabo una disminución de la viscosidad se denomina "Pseudoplástico". El flujo "Plástico" comienza su despla-

zamiento después de haber alcanzado cierta tensión de -
 cizallamiento (Punto de producción), adquiriendo un com-
 portamiento casi newtoniano, es característico de sólidos
 suaves, pastas o geles. Figuras 1 y 2.

FIGURA 1

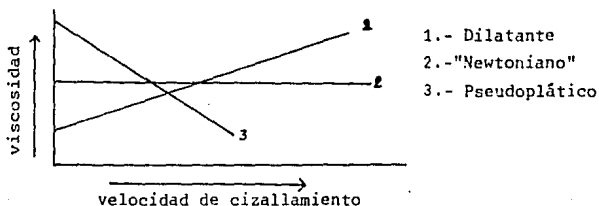
Relación entre la viscosidad y la tensión de cizallamiento



Fuentes: Food texture and viscosity (13)
 Polysaccharides in foods (78)

FIGURA 2

Relación entre la viscosidad y la velocidad de cizallamiento.



Fuentes: Polysaccharides in foods (78)

La viscosidad no sólo está en función de la velocidad de cizallamiento, sino también del tiempo que tarda dicha solución en adquirir su viscosidad original (78) En un flujo newtoniano el tiempo es completamente independiente de la viscosidad, en cambio en el flujo no newtoniano sí existe esta dependencia y se caracteriza por dos tipos de flujos:

El Tixotrópico: En el cual la viscosidad disminuye con la velocidad de cizallamiento pero cuando esta fuerza se suspende se requiere de un tiempo determinado para recuperar su viscosidad original y el "Reopéxico", que al igual que el anterior requiere de un tiempo de reposo para adquirir su viscosidad original, pero se caracteriza por que su viscosidad inicial en vez de disminuir, aumenta con la velocidad de cizallamiento, este último tipo de flujo es muy raro en alimentos.

Se pueden presentar soluciones que posean características tanto del flujo dependiente del tiempo como del que no lo es, por ejemplo: Un flujo puede ser "Pseudoplástico" y reducir su viscosidad con la velocidad de cizallamiento pero también puede ser "Tixotrópico" y recobrar parcialmente su viscosidad original cuando la fuerza se suspende.

En la mayoría de los productos alimenticios la contribución espesante de una goma produce un aumento en la estabilidad de la solución, debido al efecto que proporciona al retardar la movilidad de las partículas ya sean líquidas (Emulsión), sólidas (Suspensión), o gaseosas (Espumas), este retardamiento reduce la tendencia de estos sistemas a sedimentarse o separarse bajo el efecto de la gravedad. (92) Con lo cual conservan su calidad y apariencia óptimas durante su traslado y almacenamiento aún bajo condiciones adversas. (26,78)

La gelificación es una de las funciones principales de las gomas pero sólo es presentada por algunas de ellas, (78), siendo las más importantes: Las pectinas, alginatos, carragenina, agar, goma de algarrobo con goma de xantano, goma de algarrobo con carragenina y el almidón. (80)

Un gel es una dispersión de tamaño coloidal, en la que el medio dispersor es un sólido y las partículas dispersas son líquidas, obteniéndose así ciertas propiedades de uno u otro estado. (78)

La capacidad que presenta un sólido en convertir el sistema acuoso en un sistema coherente (gelificación), depende en gran parte de la forma molecular de dicho sólido en solución. Tanto las proteínas como los polisacáridos - están presentes en dos formas moleculares: Globulares y - Lineales. (66) En la mayoría de los casos la gelificación se lleva a cabo con moléculas lineales, las cuales son - capaces de formar un "armazón" o "red" en la cual queda atrapado todo el líquido, pudiendo estar en este otras especies moleculares. Para que una proteína o un polisacárido de forma globular pueda formar dicha "red", es - necesario que esta forma sea desdoblada para dejar al descubierto los "sitios de unión", con los cuales puedan formar la estructura ordenada (red).

La gelificación puede ser inducida físicamente por alteración de la temperatura o químicamente por la - adición de un reactivo apropiado. (28)

Para realizar la construcción de una red (mecanismo de gelificación), es necesario precisar los cambios de la estructura secundaria del polímero en solución así como también las zonas en las cuales puede o pueden - ocurrir las uniones (zonas de unión). Dichas uniones se pueden presentar por bloques dentro del polímero o a determinadas distancias, debido a estas diferencias en las - zonas de unión el polímero puede rotar o cambiar su estructura secundaria en ciertas partes, con lo cual la siguiente clasificación de acuerdo a la estructura final adoptada: De dos ó tres hélices entrelazadas. (66)

El primer tipo es observado en alginatos y pectinas, consiste de una cierta ordenación de las estructuras en forma de "caja de huevo", ocasionada por la distribución en forma de bloques de los sustituyentes en el polímero. En el segundo tipo es necesario que la estructura forme una hélice, la cual se obtiene con una repetición alternada de

los sustituyentes dentro del polímero, es característico del agar, carragenina y furcellarana. (66)

Las fuerzas que actúan dentro de una zona de unión dependen de las propiedades químicas de los grupos constituyentes del polímero, las más comunes son:

- 1.- Puentes de Hidrógeno. (14)
- 2.- Uniones electrovalentes, como las observadas entre los grupos carboxílicos adyacentes dentro de la misma molécula y algunas veces con la ayuda de un catión que puede ser mono o divalente de acuerdo a la naturaleza del soluto englobante.
- 3.- Enlace covalente directo.
- 4.- Fuerzas de Van der Waals.

En ciertas estructuras es posible realizar ciertos "arreglos" para que dentro de la misma molécula existan varias zonas de unión más y con ello mejorar o controlar hasta cierto punto las propiedades y características del gel resultante.

Las texturas de los geles son extremadamente importantes y pueden variar ampliamente desde suaves y elásticas hasta fuertes y quebradizas pasando por los tixotrópicos. Dichas propiedades son debidas principalmente a la flexibilidad de la estructura secundaria y a las fuerzas presentes dentro de la zona de unión. Si las fuerzas son comparativamente pequeñas entre sí, se forma un gel elástico por el contrario si las fuerzas son mayores se origina un gel rígido cuya estructura es más ordenada y por lo tanto más parecida a la de un sólido. (64) La propiedad tixotrópica de algunos geles también tiene su base en los factores anteriores (estructura secundaria y fuerza en las zonas de unión)siendo éstos inestables a fuerzas mecánicas o a ondas ultrasonicas, que despues de suspenderse pueden regresar a su estructura gelificada original.

El hecho de que los geles puedan contener desde un 95% o más de agua, indica que no solamente se llevan a cabo interacciones entre polímero-polímero, sino que también existen interacciones entre el polímero y el agua. En estas últimas interacciones se observan tres tipos de

ligaduras:

- 1.- Agua ligada fijamente (uniones de puentes de Hidrógeno).
- 2.- Agua adsorbida flojamente (atracciones dipolares y de -- cohesión).
- 3.- Agua inmovilizada mecánicamente dentro de las redes.

Puesto que la mayor parte del líquido en un gel - está inmovilizado mecánicamente dentro de la red de la fase sólida, puede ser fácilmente liberada por un calentamiento - lo cual y en muchos casos puede ser reversible cuando se enfríe; Esto último, conjuntamente con una reversibilidad en la estructura secundaria del polímero constituyen lo que se llama "Gel termoreversible".

Muchos geles cuando son almacenados presentan exudaciones espontaneas del líquido (deshidratación interna), este fenómeno recibe el nombre de "Sinéresis" y es observado principalmente en geles de redes muy compactas, ocasiona das por uniones rígidas de las moléculas formadoras de la red o por otras moléculas capaces de unirse a ella.

Otra característica de los geles inducidos termicamente es la presencia del "Rango de Histéresis"; Este - rango lo constituye la diferencia que existe entre la temperatura de formación del gel y la de reblandecimiento del mismo. En algunos geles la diferencia es de varios grados centígrados, pero en otros alcanza una diferencia de 40° a 50°C. Este fenómeno está íntimamente ligado a la estructura del polímero, a las fuerzas presentes en las zonas de - unión y a la presencia de otros electrolitos.

La solubilidad, gelificación, viscosidad y otras funciones de una goma en solución pueden verse modificadas por interacciones con otras gomas, muchas de estas alteraciones dan un mayor apoyo a una propiedad específica, congciendosele con el nombre de "Sinergismo".

Los geles en alimentos se vuelven más complica-- dos cuando contienen más de un polisacárido; Los polisa-- cáridos adicionales pueden jugar dos papeles en la forma-- ción de la red: Activo ó Pasivo.

El primero forma parte de la estructura de la - red, mientras que el segundo sólo permanece dentro de la

red formada. Por lo cual y considerando activos a los dos polisacáridos se ejemplifican tres modelos de gelificación: 1.- Modelo de red interpenetrable, 2.- Modelo de red de - fases separadas y 3.- Modelo de red acoplada. (66) Figura 3.

FIGURA 3

Modelos idealizados de las redes formadas cuando se unen dos polisacáridos activos.



A) Interpenetrable

B) Fases separadas

C) Acopladas

Fuente: Food gels roles by polycaccharides (66)

La red interpenetrable se lleva a cabo por el entrelazamiento al azar de las redes de los dos polisacáridos, por otro lado en la red de fases separadas la mutua incompatibilidad de ambas redes ocasiona que gelifiquen de manera separada. En la red acoplada existen interacciones favorables entre los dos polisacáridos. (66)

Una de las aplicaciones más exitosas es la combinación de la carragenina con la goma de algarrobo. La carragenina produce geles rígidos y quebradizos, pero con la adición de la goma de algarrobo se modifica sustancialmente dicha textura en geles elásticos y resistentes. Capítulo IV (28,66) Gracias a esta combinación se han realizado una gran variedad de mezclas ya sea para mejorar las propiedades de una o de ambas o para abatir costos. (9) Se han usado también para reducir o eliminar fenómenos - como el de la Sinéresis, con lo cual proveen al producto de una mayor calidad, mejor textura y mayor vida de anaquel. Algunas de las mezclas sinérgicas más importan-

tes son: Goma de xantano/Goma de algarrobo, Goma de xantano/carragenina o Carboximetil celulosa y Goma de algarrobo/carragenina.

2.3 - POLISACARIDOS GELIFICANTES

Las carrageninas conjuntamente con el agar, las pectinas, alginatos, almidón y mezclas de goma de algarrobo/goma de xantano y goma de algarrobo/carragenina, son considerados como polisacáridos gelificantes, así como - también la gelatina que aunque es una proteína es también muy usada como agente gelificante, pero por su naturaleza se le hará un paréntesis en este trabajo.

Se llevará a cabo una breve semblanza de cada uno de los polisacáridos gelificantes mencionados anteriormente con el objetivo de obtener comparaciones y realizar análisis más concretos entre dichas gomas y la Goma Gelana.

AGAR

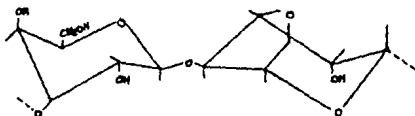
El agar es un hidrocoloide obtenido de varias - especies de algas del género Gelidium (como lo son amansii y cartilagineum) y del género Gracilaria. (27,32)

La estructura primaria del agar consta de una cadena lineal de D y L-galactosas en forma de piranosas unidas alternadamente α (1,3) y β (1,4), con algunas proporciones de los siguientes constituyentes: 1.- Anillos 3,6 anhidridos en la L-galactosa unida β (1,4), denominandosele "Agarosa", es una molécula neutra considerada como la responsable de las propiedades gelificantes del agar. Figura 4.

2.- Ácidos pirúvicos en forma de acetal sobre las D-galactosas unidas $\alpha(1,3)$ y 3.- Grupos sulfatos en cualquiera de las galactosas con o sin el anillo ó el acetal. -
También se encuentran algunas veces ácidos urónicos pero a niveles menores del 1%. (42)

FIGURA 4

Estructura idealizada de la agarosa



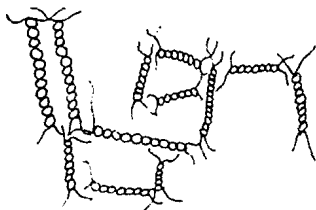
Fuente: The application of hydrocolloids (42)

La estructura secundaria de la agarosa, cuando se inicia el proceso de gelificación adquiere una forma de doble hélice, compacta y hacia la izquierda. Dicha estructura es debida en gran parte a factores estéricos o a asociaciones intermoleculares sin la necesidad de uniones covalente o iónicas entre moléculas adyacentes.

Las dobles hélices corren paralelamente una a la otra, pero a cierta distancia de alguna de ellas se puede presentar una interrupción de la estructura ordenada, dicha interrupción rompe con la estructura helicoidal siendo ocasionada por la presencia de algún otro sustituyente. Uno de éstos sustituyentes lo es el grupo sulfato, el cual al estar presente en mayor proporción disminuye la facilidad de formación de las dobles hélices. (42) Figura 5.

FIGURA 5

Mecanismo idealizado de gelificación de la agarosa



Fuente: The application of hydrocolloids (42)

La concentración usual del agar en alimentos va del 1 al 2% con lo cual forma geles bajo enfriamiento de la solución caliente. Dichos geles son fuertes, firmes, quebradizos, relativamente transparentes y con sinéresis, pero lo que lo diferencia esencialmente de los demás agentes gelificantes es su gran rango de histéresis (32-39° de temperatura de endurecimiento a 80 - 90°C de temperatura de reblandecimiento). (32)

La fuerza del gel se ve incrementada sinérgicamente con la adición de goma de algarrobo, (42) dextrinas o sacarosa, en cambio el alginato de sodio o el almidón la disminuyen.

Por las propiedades anteriormente mencionadas, el agar es usado en la industria alimenticia como agente extensor de volumen, gelificante o estabilizante, teniendo su principal aplicación en el área de la panificación (ciertas cubietas y rellenos) o la láctea (helados y quesos). Es por ahora y debido a sus propiedades el único agente gelificante usado como medio de cultivo microbiológico. (78)

La temperatura de formación del gel, así como la rigidez del mismo, el grado de sinéresis y el de claridad, pueden variar dependiendo de la especie de la cual fue extraído el agar. (27)

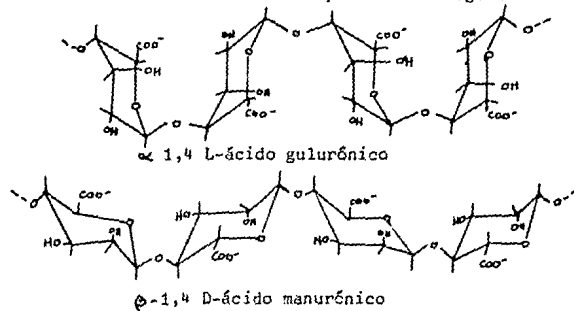
ALGINATOS

Los alginatos constituyen un grupo de polisacáridos obtenidos de todas las especies de algas verdes (Ficoides). Presentan la propiedad de prevenir la desecación del alga cuando es expuesta al aire, se encuentran en la pared celular de dichas algas en forma de sales insolubles de calcio, potasio, sodio o magnesio del ácido algínico. (39,42) Entre las especies que los presentan en mayor proporción y forma accesible para usarse comercialmente están: Macrocystis pyrifera, Laminaria digitata, así como la Laminaria hyperborea y Ascophyllum nodosum. (87)

El ácido algínico es biosintetizado como un polímero lineal de β D-ácido manurónico, pero éste es selectivamente epimerizado en su carbono cinco para obtener α L-ácido gulurónico, por lo cual se pueden presentar tres clases de segmentos (bloques) dentro de dicho polímero. El primer bloque solamente lo constituyen monómeros de ácido manurónico (bloque M), el segundo solamente monómeros de ácido gulurónico (bloque G) y el tercero de monómeros alternados de uno y otro (bloque GM). (66,78) - Figura 6.

FIGURA 6

Estructura idealizada de los bloques en los alginatos



Fuente: Polysaccharides in foods (78)

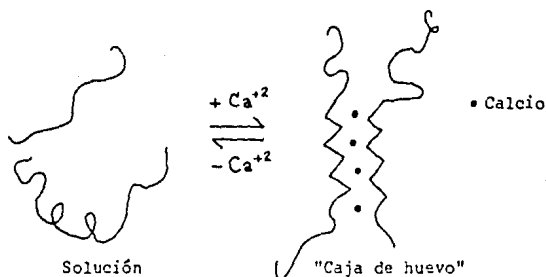
La proporción y los arreglos de los bloques dentro del polímero dependen de la especie de alga, las condiciones de crecimiento (42), así como de la estación del año, el método de recolección y el de extracción. (66)

La capacidad de los alginatos para gelificar depende de las relaciones presentes entre los bloques M/G y la estructura secundaria adquirida por estas irregularidades. (85)

La estructura de los geles de alginatos pertenece a la de "dos hélices entrelazadas", es formada en frío (mecanismo gelificante químico) por asociaciones intermoleculares inducidas por el ion calcio. Estas interacciones sólo involucran a los bloques G, con lo cual la estructura adquiere la forma idealizada de una "caja de huevo". Figura 7.

FIGURA 7

Mecanismo idealizado de gelificación de los alginatos



Fuente: Polysaccharides in foods (78)

Los geles de alginatos con una relación alta de ácido gulurónico, son rígidos, quebradizos y sujetos a la sinéresis, mientras que los geles producidos con una alta relación de ácido manurónico son elásticos y no presentan sinéresis, ambos geles no son térmicamente reversibles pero presentan cierta estabilidad a los cambios de temperatura.

El ácido algínico por sí solo es insoluble, en cambio las sales de sodio, potasio o amonio son muy solubles por lo cual son muy usadas en la industria alimenticia. En algunas aplicaciones se usa también el alginato de calcio - sobre todo el nombrado "Alto M" (elevada relación de los bloques M), el cual y conforme a la concentración del ion calcio va formando desde una solución viscosa a un gel - rígido, frágil e irreversible pasando por los geles suaves elásticos y tixotrópicos. (8,87) También algunos esterés del ácido algínico como lo es el alginato de propilenglicol es muy usado como agente emulsificante o estabilizante de emulsiones. (78)

PECTINAS

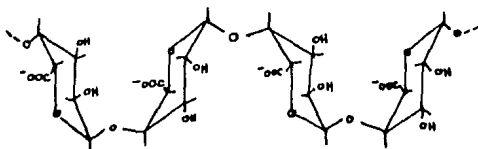
Las pectinas se encuentran principalmente en algunos vegetales o frutas, formando parte de las paredes celulares o de ciertas películas rodeando al material - celulosico. Es extraída principalmente de ciertas partes de la manzana y de la piel de los cítricos. (4)

La estructura primaria de la pectina consiste de una cadena linal de α (1,4) ácidos galacturónicos interrumpida a ciertos intervalos por una unidad de ramnosa (puntos de bloqueo). Una proporción significativa de dichos ácidos se presenta metil esterificada, dando origen a una serie de regiones en las cuales se puede presentar tanto el ácido - libre como en su forma metil esterificada ocasionando cierta comparación con la estructura de los alginatos. En algunas ocasiones se presentan también pequeñas proporciones de D - xilosa, L-arabínosa y D-galactosa unidas lateralmente a la cadena principal. (74)

Las pectinas basan sus propiedades en la relación presente entre dichas regiones (esterificada o no), por lo cual son clasificadas de acuerdo al contenido de metil esterificaciones. (42) Figura 8.

FIGURA 8

Estructura idealizada de la pectina

 α 1,4 D-ácido galacturónico

(sin grupos metilo)

Fuente: Polysaccharides in foods (78)

Las pectinas con un "Grado de esterificación" - (GE) menor del 50% forman lo que se conoce como "Pectina bajo metoxilo o B.M." y se caracteriza por su capacidad de formar geles en presencia de iones calcio presentando la estructura de "dos hélices entrelazadas". En dicha estructura solamente se ven involucradas las regiones no-esterificadas en la formación de la "caja de huevo". En cambio las pectinas con un GE mayor del 50% forman la "Pectina alto metoxilo ó A.M.", cuyo mecanismo de gelificación no depende de la concentración del ion calcio, pero se lleva a cabo con un enfriamiento de la solución en presencia de ácido y azúcar. (42) El ácido suprime las repulsiones intermoleculares mientras que el azúcar compite con la pectina por el agua disponible, este efecto combinado induce las asociaciones intercadenas y por lo tanto la formación de la red. (78)

Las propiedades de los geles de pectina B.M. (al igual que las de los alginatos) dependen de la concentración del ion calcio pudiendo ir desde geles suaves y elásticos a bajas concentraciones, hasta geles firmes, quebradizos y con sinéresis a altas concentraciones. Las propiedades de los geles de pectina A.M. dependen de la concentración de -

azúcar y ácido, así por ejemplo tenemos que a baja concentración de azúcar los geles formados son suaves pero quebradizos y aumentando dicha concentración se van modificando hasta obtener una mayor rigidez; La concentración mínima para la producción de este gel es de 55% de sólidos solubles. (42)

En la industria de los alimentos las pectinas se usan como agentes gelificantes, principalmente la A.M., la cual debido a sus propiedades (alta concentración de sólidos solubles dentro de su estructura, estable a pH bajo, no es reversible y presenta una excepcional textura del gel) no exhibe ningún competidor cuando es usada en jaleas y mermeladas, también se usa en bebidas cítricas concentradas. La pectina B.M. es usada en jaleas que tengan una concentración menor del 55% de sólidos solubles así como en algunas bebidas lácteas saborizadas con frutas. (42)

SINERGISMO CON "GALACTOMANOSAS"

"Galactomanosas", es el nombre genérico que reciben ciertos hidrocóloides obtenidos de semillas y que están constituidos por galactosas y manosas en diferentes proporciones. Dentro de este grupo se encuentran la goma de algarrobo y la goma guar. (74,78)

La goma de algarrobo se obtiene de las semillas de la vaina del algarrobo (Ceratonia siliqua) y la goma guar de las semillas de la planta guar (Cyamopsis tetragonaloba). Dichas semillas son separadas de la vaina por acciones manuales o mecánicas y el endospermo (fuente de la goma) es retirado del germen por una molienda diferencial y gracias a ella se obtiene la goma en diferentes grados y calidades. (27)

Tanto la goma de algarrobo como la goma guar presentan en su estructura primaria una cadena principal de β (1,4) D-manosas, a la cual van unidas lateralmente cadenas de α (1,6) D-galactosas, las relaciones de una y otra

varian de acuerdo a la goma; La goma guar posee una rela --
ción manosa/galactosa de 2:1, mientras que la de algarrobo
es de 4:1, por lo cual se deduce que la goma guar está más
substituida que la de algarrobo, y por ello existen grandes
diferencias en sus propiedades.

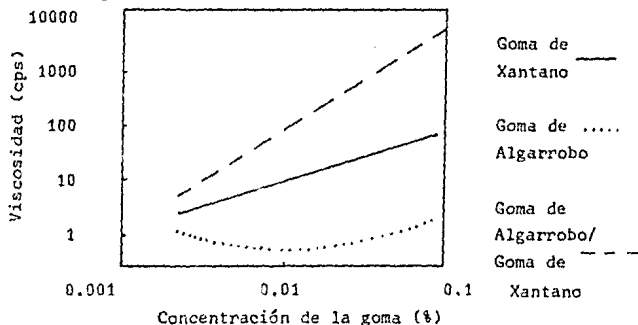
Ambas gomass por si solass son muy efectivas como -
agentes espesantes, pero una de las propiedades principales
es el efecto que producen cuando son mezcladas con goma de -
xantano o carragenina, sobre las cuales se ven incrementadas
tanto el efecto espesante como el gelificante (efectos --
sinérgicos).

La goma de algarrobo actúa de manera diferente a
la guar, debido como ya se dijo anteriormente a su grado de
substitución. En general el grado de interacciones que -
pueden presentar una y otra es inversamente proporcional al
grado de substituciones por D-galactosa en la cadena de D-
manosas. (42)

A baja concentración de la goma de algarrobo en -
una mezcla con goma de xantano es posible obtener un incre-
mento en la viscosidad. Figura 9.

FIGURA 9

Efecto sinérgico sobre la viscosidad de una mezcla de -
Goma de Algarrobo/Goma de Xantano.



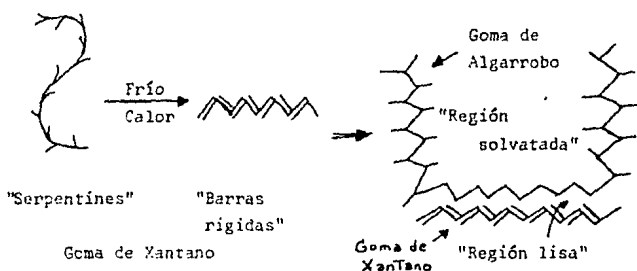
Fuente: Microbial technology (35)

Pero al incrementar la concentración de la goma se obtiene un gel termoreversible muy usado en alimentos. Este comportamiento es debido a la formación de una estructura típica, en la cual se observan las interacciones de las regiones no-sustituídas "Regiones lisas" de la goma de algarrobo sobre la goma de xantano, dichas interacciones provocan la formación de una red quedando atrapado todo el líquido en los espacios abiertos "Región solvatada".

Figura 10.

FIGURA 10

Modelo idealizado entre la interacción de la goma de Algarrobo y la Goma de Xantano



Fuente: Carbohydrate polymers (50)

En una mezcla de goma guar con goma de xantano solo se observa el efecto sinérgico con un aumento en la viscosidad, debido al menor número de regiones "lisas". (35,78) Por medio de una modificación enzimática (α -galactosidasa) se puede disminuir el grado de sustitución, pero esta nueva cadena no presenta las mismas propiedades que la de algarrobo. (54)

El sinérgico entre la goma de algarrobo y la de xantano presenta muy diversos usos, sobre todo en productos lácteos a los cuales provee de una alta estabilidad, favorece la emulsificación y previene la sinéresis de algunos quesos

(Cottage), se usa como estabilizante de helados y malteadas en productos congelados exhibe una textura suave, cremosa y además presenta gran resistencia al cambio brusco de temperatura. (35)

ALMIDON

El almidón es el polisacárido que constituye el principal almacén de energía en las plantas, se encuentra en forma de granulos semicristalinos de diferente forma y tamaño dependiendo del origen botánico. Es el hidrocoloide más ampliamente extendido en la naturaleza, por esto y por sus propiedades espesantes y gelificantes es el más usado en la industria de los alimentos.

Está constituido por dos fracciones: Amilosa y Amilopectina. La primera de ellas presenta como estructura primaria una cadena lineal de $\alpha(1,4)$ D-glucopiranosas; En solución neutra la estructura secundaria de la amilosa adquiere la forma de "serpientes", pero cuando se encuentra en una solución polar (con iodo, grasas u otros solventes) la forma cambia a estructuras helicoidales. La segunda - fracción además de presentar la misma estructura primaria ($\alpha(1,4)$ D-glucopiranosas) posee un alto grado de ramificaciones laterales de $\alpha(1,6)$ D-glucopiranosas, con lo cual la estructura secundaria más aceptada es la de "ramas de árbol". (42,85) La proporción de ambas fracciones se mantiene más o menos constante dentro de la misma fuente pero es diferente para todas las demás.

Los almidones son insolubles en agua fría pero por medio de un calentamiento los granulos van adsorbiendo agua gradualmente (aumentando también la viscosidad de la dispersión) hasta que llega a una temperatura en al cual - dichos granulos pierden su estructura cristalina (temperatura de gelificación) y continuando con dicho calentamiento los granulos son desintegrados en sus dos fracciones.

Mediante un enfriamiento de dicha dispersión las cadenas lineales de amilosa se van alineando y formando -

puentes de Hidrógeno entre grupos hidroxílicos adyacentes para dar origen a una estructura tridimensional (gelificación térmica) que puede englobar a todo el líquido y a la fracción amilopectina si esta, está en baja proporción, pero si por el contrario se encuentra en una mayor proporción puede prevenir dichas asociaciones. (85) También al enfriarse dicha dispersión se puede llevar a cabo el fenómeno de "Retrogradación", producido también por la proporción de amilosa presente, la cual en vez de formar la red tridimensional se agrega para producir un aumento en la viscosidad o una precipitación, lo cual en muchos casos es indeseable por disminuir la calidad del producto. (86)

Cada almidón posee sus propias características de viscosidad, temperatura de gelificación o diferentes grados del fenómeno de retrogradación, todo ello es dependiente de las proporciones de ambas fracciones. Algunas propiedades requeridas por un producto en especial pueden ser alcanzadas por una simple selección del almidón apropiado, pero en muchos casos solo se alcanza por modificaciones químicas, físicas o enzimáticas.

En la tabla IV, se observan resumidas las propiedades y características de los hidrocoloides estudiados anteriormente, realizada con el fin de proporcionar mayor claridad en comparaciones posteriores.

TABLA IV

Principales polisacáridos gelificantes usados en la industria alimenticia

HIDROCOLOIDE	MATERIA PRIMA	ESTRUCTURA QUIMICA	SOLUBILIDAD		MEC. GELIFICANTE		EFECTO DE LA TEM- PERATURA	TEXTURA	CONDICIONES ESPECIALES
			Caliente	frío	Térmico	Químico			
Agar	Algas rojas	Galactosa y 3,6 AG	X		X	X	Gel termoreversible	Firme, quebradizo	Ninguna
Alginato de Sódico	Algas cafés	ácido manurónico y gulurónico		X		X	Gel termoreversible a baja $[Ca^{+2}]$ y no lo es a alta $[Ca^{+2}]$	Con baja $[Ca^{+2}]$ suave y con alta $[Ca^{+2}]$ quebradiza y con sinéresis	Reacciona con Ca^{+2} para gelificar
Pectinas	Principalmente de cítricos y manzana	ácido galacturónico parcialmente esterificado							
		.AM	X		X		No termoreversible	Suave	Reacciona con ácido y azúcares
		.BM		X		X	Termoreversible	Dependiendo de $[Ca^{+2}]$	Reacciona con
Almidón	Plantas, cereales	Amilosa y amilopectina	X		X		Presenta retrogradación	Suave	Ninguna
Goma de Xantano con	Fermentación de <u>X. campestris</u>	Glucosa/manosa y ác. gulurónico	X		X		Termoreversible	Suave	Se requiere de ambos para gelificar
Goma de Algarrobo	Semillas del algarrobo	Manosa, Galactosa							
Goma de Algarrobo con Carragenina	Semillas del algarrobo	Manosa, Galactosa	X		X		Termoreversible	Suave	Reacciona con Potasio para gelificar
	Algas rojas	Galactosa, 3,6 AG grupos sulfatos							

CAPITULO III

CARRAGENINA

3.1 - GENERALIDADES

Las algas constituyen un vasto conjunto de organismos que forman la parte principal y más característica de la flora acuática. Pueden variar desde una sola célula hasta conglomerados gigantes (multicélulares), presentando estas como común denominador la ausencia de un sistema vascular definido. Aunque las formas biológicas y los rasgos estructurales de un alga permiten el hacer una distinción útil entre ellas, las principales diferencias son bioquímicas: Tipos de clorofilas y otros pigmentos, composición química de la pared celular y naturaleza química de las sustancias de reserva. (25)

Según el tipo de clorofila se pueden distinguir tres tipos de algas: El primer tipo posee las clorofilas A y B obteniéndose tonos verdosos (algas verdes); El segundo tipo posee las clorofilas A y C, dando tonalidades pardas (algas cafes) y el tercer tipo contiene las clorofilas A y D obteniéndose tonos rojos (algas rojas).

Dentro de estos tipos las algas cafes (Feofitas) y las rojas (Rodofitas), son las que presentan un mayor interes en la industria.

Las algas rojas se encuentran distribuidas por todos los oceanos, pero son más comunes en las regiones tropicales. Existen 3,500 especies, de las cuales aproximadamente 200 son de aguas dulces. Son algas generalmente multicelulares que pueden vivir desde la superficie hasta los 200 metros de profundidad, son las más debiles a las fuerzas del oleaje por lo que cualquier variación climatica las puede desprender. Su reproducción se realiza mediante ciclos alternativos asexuales y sexuales, por lo

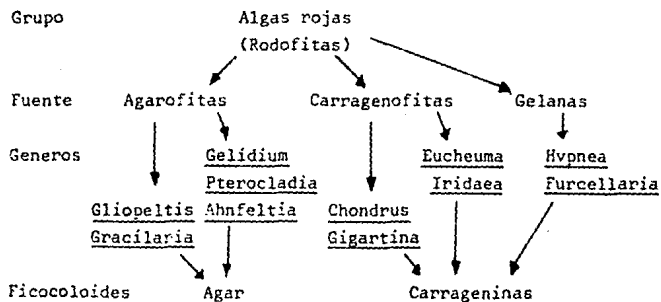
que en una parte del ciclo una generación es esporofita - produciendo zoosporas y la otra es gametofítica produciendo gametos. (46)

Las algas rojas presentan cloroplastos, conteniendo como ya se dijo anteriormente clorofilas A y D que son las que permiten realizar la fotosíntesis a pesar de la poca radiación solar recibida, contienen α y β carotenos, así como algunas xantofilas (r-ficoeritrina y en ocasiones r- ficocianina) y luteína. Las reservas - alimenticias se almacenan usualmente como granulos citoplasmáticos recibiendo el nombre de "Almidón de florideas" o a veces como un complejo de azúcar soluble llamado -- "Floridosido". (25)

El valor de las algas rojas para el hombre reside en su alto contenido de polisacáridos sulfatados fuertemente hidrofílicos, llamados "Ficocoloides"; Dichos ficocoloides se acumulan en gran cantidad en la pared - celular o en las regiones intercélulares del alga y pueden variar en su cantidad y contenido de sustituyentes en cada uno de los géneros por lo cual se puede obtener una clasificación entre ellos. Tabla V.

TABLA V

Ficocoloides de las algas rojas



Fuente: Seaweeds and their uses (18)

Las algas rojas y sus extractos han sido muy - usadas como fuentes de Iodo y Potasio en algunas medicinas, por sus propiedades gelificantes en ciertos tipos de alimentos y en algunos casos como fertilizantes.

Una de las algas rojas más antiguamente usada fué Chondrus crispus, de la cual era extraído el "Musgo de - Irlanda", extracto todavía muy usado en alimentos.

Todos los extractos de las algas rojas están constituidos por una cadena principal de galactosas unidas - alternadamente $\alpha(1,3)$ y $\beta(1,4)$, por lo cual se les dió el nombre de "Galactanas", pero dependiendo de su estructura primaria, la proporción y la alternancia de los sustituyentes, así como de sus propiedades fisicoquímicas se clasificaron en dos familias: Agarofitas y Carragenofitas. (98) Los extractos obtenidos de las especies de los géneros Chondrus, Euclima y Gigartina principalmente (45,53), así como también del Furcellaria, Irideae y del Hypnea (9), se les denominó como Carrageninas. Las principales especies productoras se observan en la tabla VI.

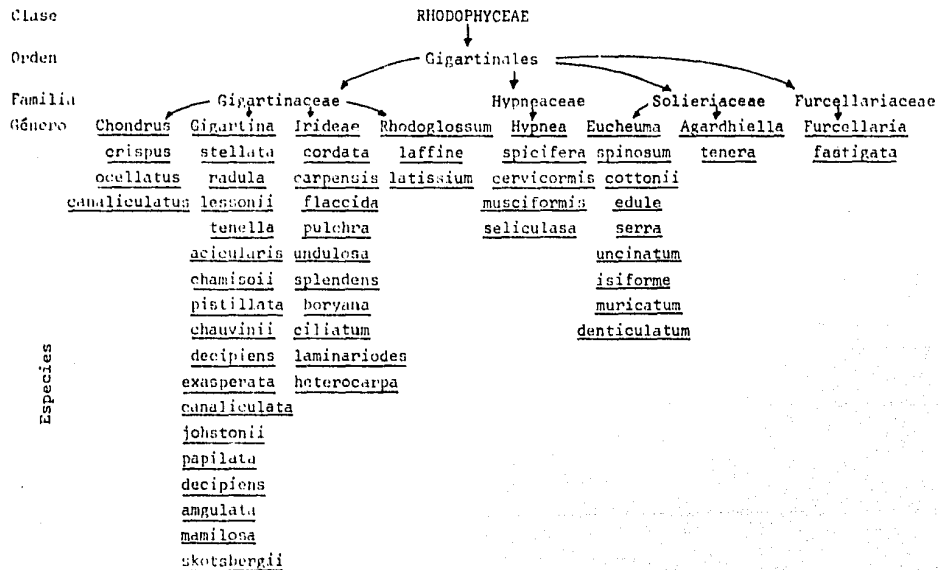
La distribución geográfica de las especies anteriores varía mucho aún dentro de un área en particular, debido esencialmente a factores como: La temperatura, la amplitud del oleaje, la posición del alga y el flujo de las corrientes oceánicas. Tabla VII.

El crecimiento de un alga roja es determinado por la temperatura del agua, la disponibilidad de nutrientes y la radiación del sol. Las condiciones para un crecimiento favorable alcanzan su máximo en primavera y al principio del verano. En este tiempo el alga crece rápidamente, alcanzando una tasa de un 5% por día, esto significa que el alga dobla su tamaño en uno o dos meses. (90)

Conociendo el incremento en la demanda de esta materia prima se han logrado cultivos controlados de algas rojas con grandes beneficios por ejemplo: En Nueva - Escocia crece Chondrus crispus en estanques usando agua de mar. Dichas algas tienen una tasa de crecimiento del 3% por día y produce plantas con mayor rendimiento de

TABLA VI

Principales especies productoras de Carragenina.



Fuente: Industrial gums (90)

TABLA VII

Areas de crecimiento más importantes de
varias especies de algas rojas

ESPECIES	AREAS DE CRECIMIENTO
<u>Chondrus</u> <u>crispus</u>	Desde Noruega hasta el Norte de Africa
" <u>ocellatus</u>	Corea, Japón
<u>Gigartina</u> <u>stellata</u>	Canadá, Sur de Europa
" <u>acicularis</u>	Sur-Este de Europa, Marruecos
" <u>pistillata</u>	Sur-Este de Europa, Marruecos
" <u>canaliculata</u>	México
" <u>chamissoi</u>	Chile
" <u>radula</u>	Sur de Africa
<u>Furcellaria</u> <u>fastigata</u>	Dinamarca, Rusia, Canadá
<u>Eucheuma</u> <u>cottonii</u>	Este de Africa, Indonesia Filipinas
" <u>edule</u>	
" <u>spinosum</u>	
" <u>serra</u>	
<u>Hypnea</u> <u>cervicormis</u>	Caribe
" <u>musciformis</u>	Brasil, Senegal, Filipinas

carragenina (por arriba del 25%) que en condiciones normales con esto se reducen costos de producción y la limpieza de dichas algas es más facil. En las Filipinas se lleva a cabo el cultivo en el mar de varias especies del género Eucheuma, las cuales también son muy satisfactorias en la producción de carragenina. (91)

La recolecta de algas se lleva a cabo por difentes métodos siendo los más comunes:

- Rastrillos manuales o mecánicos. (18)
- Recolecta manual por medio de buzos.
- A partir de factores climáticos favorables.
- Y por último, por cambios en las corrientes oceánicas, que desprenden y depositan dichas algas en las playas. (90)

Las algas recolectadas se secan por dos métodos: El primero es el más simple y sencillo, consiste en esparcir las algas en lugares abiertos y permitir que el sol las seque, operación que dura aproximadamente de 8-15 días; - Después de ésto el alga se sacude para retirarle material extraño y enviarse a la planta procesadora. El segundo método consiste en transportar el alga recién recolectada a plantas cercanas para llevar a cabo un secado bajo condiciones especiales. Con este método se obtienen varias ventajas, como por ejemplo: Evitar la acción de blanqueo del sol, así como también la contaminación por material extraño lo cual garantiza limpieza y calidad; La desventaja primordial es el factor económico.

Algunas veces la recolecta puede traer consigo más de una especie, que en ocasiones y sabiendo el uso que se le va a dar al extracto, se tendrá o no que realizar la separación. En caso de que se realice la separación tenemos que tener en cuenta los siguientes factores:

- Proporción de las especies presentes
- Propiedades de los extractos.
- Facilidad que presentan para separarse.

Chondrus crispus y Gigartina stellata, son dos especies morfológicamente similares, además crecen juntas y afortunadamente sus extractos presentan propiedades semejantes, por lo cual son procesados conjuntamente, este no es el caso de Eucheuma spinosum y Eucheuma cottonii, cuyos extractos presentan gran diferencia, por lo cual se tiene que llevar a cabo una separación (dependiendo del uso del extracto) antes de secarse.

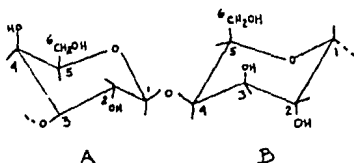
3.2 - ESTRUCTURA

Las carrageninas pueden representar hasta el 80% del peso seco (libre de sales) de algunas especies de algas rojas. Se localizan como materiales estructurales o adhesivos entre las células y la celulosa, está última solo llega a estar en 1.5%. (49)

Las carrageninas son un espectro muy amplio de polisacáridos basados en una cadena principal común para todas ellas. Dicha cadena es lineal y está constituida de D-galactosas en forma de piranosas, unidas alternadamente α (1,3) y β (1,4). Para efecto de claridad se referirá a la unidad α (1,3) como A y a la unidad β (1,4) como B. Figura 11.

FIGURA 11

Estructura general de las carrageninas



Son clasificadas de acuerdo a la posición y contenido de sustituciones en la cadena principal. Los

Los substituyentes más comunes son grupos éster sulfato en cualquiera de las dos unidades, anillos 3,6 anhídridos en la unidad B o grupos metilo o piruvatos en la unidad A. (30)

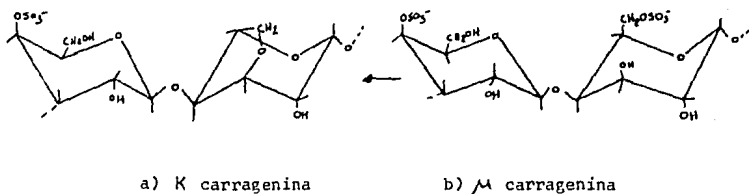
Debido a estos substituyentes las carrageninas se dividen en tres familias: La familia K, consta de cuatro miembros K, λ , μ , ν , todos ellos presentan un grupo éster sulfato en el C4 de la unidad A. La familia λ consta también de cuatro miembros λ , θ , π , ξ , presentandose en todos ellos la substitución del C2 de la unidad B con un grupo sulfato. (75) La familia ϕ solo incluye dos miembros ϕ y γ , que presentan como similitud, la ausencia de substituyentes en la unidad B. (31)

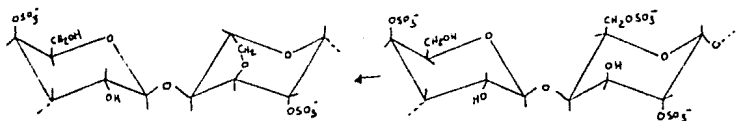
La familia K, se presenta entre todos sus miembros una cierta repetición alternada de los substituyentes, (68) en caso de que esta alternancia no sea continua se dice que su estructura está "Enmascarada"; Dicho enmascaramiento se debe a las posibles combinaciones o permutaciones de los substituyentes dentro de la misma molécula. (73)

Las estructuras que se encuentran en mayor proporción son las que dan el nombre a los integrantes, así tenemos las estructuras idealizadas de las K, μ , λ , ν carrageninas en la Figura 12 (a,b,c,d) respectivamente. (42)

Figura 12

Estructura idealizada de las carrageninas de la familia



c) λ carrageninad) ν carragenina

Fuente: The application of hydrocolloids (42)

La K carragenina (12 a), presenta los siguientes substituyentes: En la unidad A presenta el grupo éster sulfato común para todos los de la familia y en su unidad B presenta el anillo 3,6 anhídrido (3,6 AG). Este anillo puede ser formado partiendo de μ carragenina (el C6 de la unidad B en forma de 6-sulfato), sobre calentamiento en presencia de hidróxidos o por la acción enzimática de una quinasa presente en ciertas algas. El contenido de anhídrido en la K carragenina está entre un 28 y un 35%, lo cual influye grandemente en sus propiedades. (18)

La λ carragenina (12 c), tiene los mismos substituyentes que la K carragenina, presentando además la substitución del C2 de la unidad B con un grupo éster sulfato, incluyendo predominantemente en dicha unidad el anillo 3,6 anhídrido, pero su proporción es menor que en el tipo K. Dichas diferencias estructurales provocan también varias e importantes diferencias en sus propiedades físicas.

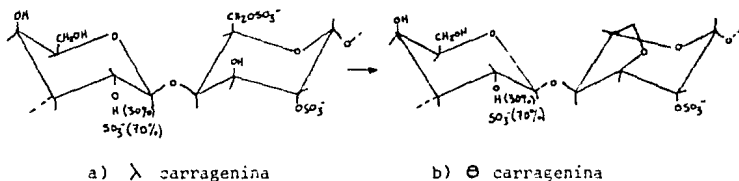
Los otros dos miembros de esta familia μ y ν (12 b y 12 d), están presentes en forma minoritaria y por sus semejanzas con la K e λ carrageninas, se ha propuesto

que son sus precursores biológicos. (12)

La familia λ , está representada principalmente por la λ carragenina, la cual posee los siguientes sustituyentes en la cadena básica: La unidad A presenta el C2 substituido en un 70% por el grupo éster sulfato (el otro 30% se encuentra con Hidrógeno) y en la unidad B se encuentran substituidas las posiciones 2 y 6 con grupos éster - sulfato. (42) Figura 13 a.

FIGURA 13

Estructuras idealizadas de la λ y Θ carrageninas

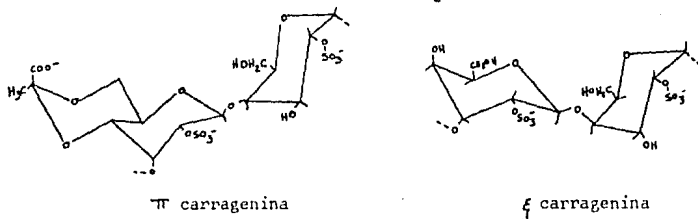


Fuente: The application of hydrocolloids (42)

Teóricamente la λ carragenina no posee el anillo 3,6 anhídrido en la unidad B pero se puede presentar cuando la extracción de la carragenina se hace bajo condiciones demasiado alcalinas, obteniéndose la Θ carragenina Figura 13 b. Cabe mencionar que esto no ocurre naturalmente. (18)

Los otros dos miembros presentan el C2 de la unidad B substituido con un grupo éster sulfato pero también presentan otros grupos diferentes, así tenemos el caso de ξ -carragenina, que no posee el 6-sulfato de la unidad B y la π carragenina, que posee ácido pirúvico en forma de acetal en la unidad A. (53) Figura 14.

FIGURA 14

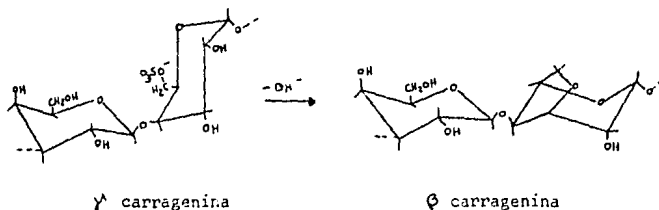
Estructuras idealizadas de la π y ξ carrageninas

Fuente: Carrageenan patterns in the Gigartinales (53)

La familia θ , se caracteriza por tener muy bajos niveles de sulfato, es encontrada principalmente en las algas Furcellaria fastigata y Eucheuma gelatinae. La θ carragenina presenta en su estructura la misma cadena principal con la sola diferencia que en la unidad A no hay ningún grupo sulfato y en la unidad B sólo se encuentra el anillo 3,6 anhídrido. (31)

Al igual que la κ e λ carrageninas, la θ carragenina presenta un precursor biológico que recibe el nombre de γ carragenina. Figura 15.

FIGURA 15

Estructuras idealizadas de la γ y θ carrageninas

Fuente: Characterization of hybrid carrageenan Eucheuma gelatinae using carrageenases, infrared and ^{13}C -NMRs. (31)

Algunas de las especies de los géneros Chondrus Gigartina e Iridaea, producen diferentes familias de carrageninas en las dos fases de sus ciclos de reproducción. La parte gametofítica contiene los tipos κ y λ ó cualquiera de sus precursores, mientras que la esporofita contiene los tipos λ o cualquiera de sus variantes (ξ ó π). Algunas especies de otros géneros casi no presentan diferencias significativas por lo cual sólo producen un solo tipo. (53) Tabla VIII.

TABLA VIII

Tipos de carrageninas obtenidas de algunas especies de algas rojas

Familia	Género	Especie	Carragenina
Furcellariaceae	<u>Furcellaria</u>	<u>fastigata</u>	κ, ρ
Solieraceae	<u>Agardhiella</u>	<u>tenera</u>	λ
	<u>Eucheuma</u>	<u>spinosum</u>	λ
	"	<u>cottonii</u>	κ, λ
	<u>Anatheca</u>	<u>montagnei</u>	κ
Hypneaceae	<u>Hypnea</u>	<u>musciformis</u>	κ
	"	<u>nidifica</u>	κ
	"	<u>setosa</u>	κ
Gigartinaceae	<u>Chondrus</u>	<u>crispus</u>	κ, λ, λ
	"	<u>sp.</u>	λ
	<u>Gigartina</u>	<u>stellata</u>	κ, λ, λ
	"	<u>acicularis</u>	λ, κ
	"	<u>pistillata</u>	λ, κ
	<u>Iridaea</u>	<u>radula</u>	λ, κ
Phylloporaceae	<u>Phyllophora</u>	<u>nervosa</u>	λ

Fuente: Seaweed and their uses (18)

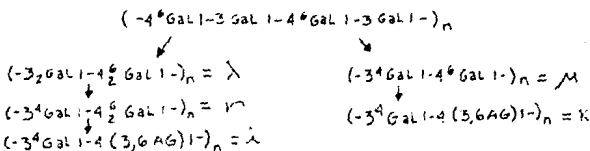
El estado reproductivo de las algas no afecta el porcentaje total de carragenina que puede ser extraído, solamente afecta al grado de sulfatación de dicha carragenina y por ende las propiedades de la misma. (18)

Cuando no se tenía atención a los ciclos de vida, las algas eran mezcladas ampliamente antes de la extracción, por lo que los datos químicos eran extremadamente variables, pero hoy se puede mostrar una reproducibilidad en los resultados, cuando se lleva a cabo esta separación. (52)

Biosíntesis: La ruta biosintética de las carrageninas en las algas rojas todavía es una materia de especulación, se cree que envuelve una transferencia mediante la adición de unidades de galactopiranosas desde D-galactosa-uridindifosfato (UDP-D-galactosa) ó D-galactosa-guanosindifosfato (GDP-D-galactosa), para hacer crecer la cadena de galactosas. Los grupos éster sulfatos pueden ser introducidos por la transferencia del sulfato desde adenosin 3'-fosfato 5'sulfatofosfato, con la ayuda de las enzimas apropiadas, colocándose dentro de las posiciones específicas en la molécula, al igual que otras enzimas pueden catalizar la conversión de 2-galactosa 6-sulfato en 3,6 anhidrogalactosa (3,6 AG). (18); Estas últimas en algunas especies son activas principalmente en la fase gametofítica y poco o - inactivas en la fase esporofita. (53) Figura 15.

FIGURA 16

Ruta esquemática de los últimos pasos de la biosíntesis de las carrageninas.



Fuente: Seaweed and their uses (18)

3.3 - EXTRACCION

Los métodos usados en la extracción, recuperación selección y mezclado de la materia prima varían ampliamente con los productores y para la mayor parte de ellos son secretos comerciales. Algunas técnicas de extracción son - obtenidas por patentes, refiriéndose esencialmente a una especie de alga en particular. (47,58)

Aún con esto existe un proceso general de obtención de la carragenina, el cual consta de los siguientes pasos:

Como primer paso se tiene la operación de lavado, el cual remueve el material extraño, incluyendo sales, - piedras, arena y otros. El siguiente paso es la extracción del hidrocoloide con una solución alcalina a cierta temperatura. La solución alcalina posee dos funciones: El ayudar a una extracción completa del polisacárido y secundariamente catalizar la formación del anillo 3,6 AG en los monómeros apropiados. El volumen usado de esta solución varía de 30 a 40 veces el volumen del alga seca, esto es con el fin de evitar una viscosidad excesiva en el extracto resultante. La extracción se lleva a cabo a una temperatura aproximada de 100°C durante una hora o más, dependiendo de las características requeridas para el extracto obtenido.

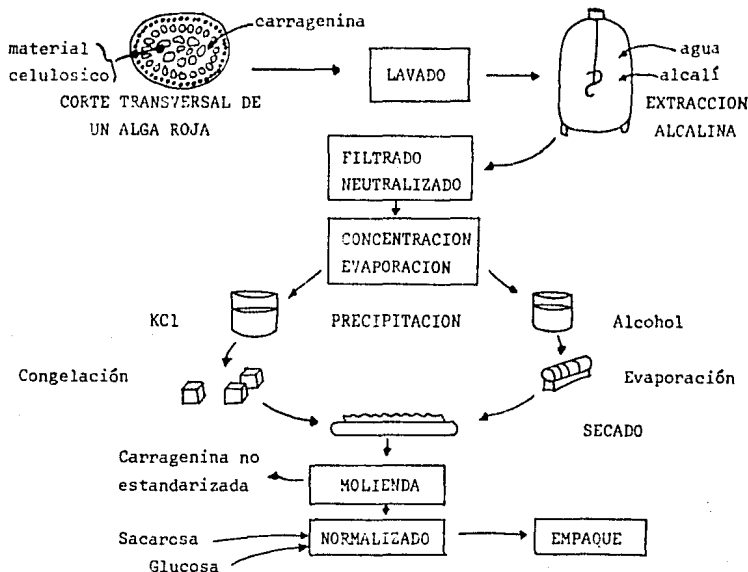
Después el extracto es filtrado en la presencia de una ayuda filtro como lo es la tierra de diatomeas y durante este paso se lleva a cabo también la neutralización del álcali. El extracto filtrado es concentrado en evaporadores hasta un 3% de sólidos y el hidrocoloide puede ser recobrado por dos métodos: El primero consta de una precipitación con alcohol, pudiendo ser este metanol, etanol desnaturalizado o isopropanol, prefiriéndose este último por no ser tóxico. El volumen de dicho alcohol puede variar de 1.5 a 4 veces de la del extracto, pero se obtiene un mayor rendimiento de carragenina si se lleva a cabo esta precipitación en dos partes. (57) También se puede reducir la cantidad de alcohol usado con la adición de sales de metales alcalinos. (58)

El polisacárido precipitado entra en evaporadores o en filtros a presión para remover el exceso de alcohol. Después es secado en estufas a presión y finalmente molido a un tamaño de partícula específico. El promedio del tamaño de partícula afecta los rangos de hidratación del producto terminado y esto es establecido por los usos específicos de la carragenina. En muchos casos después de la molienda hay un paso de normalización o estandarización y finalmente el empaqueo. (25,49,90)

En el segundo método la precipitación de la carragenina se lleva a cabo con Cloruro de Potasio, teniendo como siguiente paso una congelación y después un secado para reintegrarse al proceso del primer método. Figura 17.

FIGURA 17

Diagrama general para la extracción de la carragenina



Fuente: The carrageenan people (49)

Las condiciones de alguna parte del proceso general pueden ser variadas ya sea para un mejor aprovechamiento del alga o para proporcionarle alguna característica deseada al extracto cuando éste vaya a ser usado en un producto determinado. (60,61,62)

Estandarización: Los procesos de estandarización han sido desarrollados para correlacionarse con -- usos particulares y no son uniformes en todas las empresas. Las Carrageninas caen aproximadamente dentro de estas cuatro categorías: a.- Constructoras de viscosidad para sistemas acuosos, b.- Agentes gelificantes para sistemas acuosos, c.- Constructoras de viscosidad para sistemas lácteos y d.- Agentes gelificantes en sistemas lácteos. (49)

La estandarización para los sistemas acuoso y lácteo es realizada con algunos valores arbitrarios, y por medio de mezclas ya sea antes o después de la extracción y/o por la adición de un diluyente inerte como lo es la sacarosa o la dextrosa. El Cloruro de Potasio y el Citrato de Potasio también son usados principalmente en productos en los cuales se requiere fuerza en el gel. (90)

3.4 - PROPIEDADES

Las carrageninas son largos polielectrolitos altamente cargados aniónicamente, teniendo la propiedad de interaccionar consigo mismas o con otras partículas mediante uniones iónicas, puentes de Hidrógeno o fuerzas de Van der Waals. La formación de dichos complejos va usualmente acompañada por cambios en las propiedades físicas de las soluciones o de los geles. (28)

En general las carrageninas son multifuncionales y se comportan de manera diferente en sistemas acuosos y lácteos. En agua muestran propiedades típicas de los hidrocoloides, como lo son el espesamiento y la gelificación mientras tanto, en sistemas lácteos poseen -

además la propiedad de reaccionar con las proteínas, lo cual proporciona una acción estabilizante.

Las propiedades espesantes y gelificantes, dependen en parte de los tipos y de la concentración de las carrageninas presentes, lo cual está íntimamente ligado a la estructura de cada una. (42,90)

SOLUBILIDAD: La molécula de carragenina presenta partes hidrofílicas (grupos sulfato y las unidades de D-galactosa) y partes hidrofóbicas (unidades 3,6 AG), -- debido a esto, la λ carragenina que carece de 3,6 AG y -- presenta un alto porcentaje de grupos sulfato es soluble tanto en agua fría como caliente. La κ carragenina que posee poco porcentaje de grupos sulfato y contiene un alto de 3,6 AG, es soluble en agua sólo en forma de sal de Sodio. (28) Otras sales como las de Potasio, Calcio o Amonio no son solubles, pero sí producen una hinchazón; lo cual está en función de la concentración y el tipo de catión presente, así como también de la temperatura del agua y de las condiciones de la dispersión. La λ carragenina al igual que la κ es soluble en agua fría solo en forma de sal de Sodio, en su forma de sal de Calcio se hincha y forma dispersiones con propiedades tixotrópicas, con un bajo "punto de producción" (característica de un líquido estructurado)

En el medio lácteo todas las carrageninas son solubles a una temperatura de 80°C. En leche fría (5-10°C) sólo la λ carragenina es soluble (debido en parte al alto porcentaje de grupos sulfato), esta solución es independiente de la presencia de cationes Calcio o Potasio propios de la leche. En cambio la κ e λ carrageninas exhiben una gran sensibilidad a la presencia de dichos cationes, y -- esto, conjuntamente con su estructura química hacen que -- sean insolubles en estas condiciones.

Cuando la carragenina es dispersada en soluciones concentradas de azúcar, cualquiera de sus tipos son -- relativamente insolubles en frío. Tanto la κ como la λ

se pueden solubilizar en una solución conteniendo hasta un 65% de sacarosa pero después de haberse realizado un calentamiento a 70°C. La λ carragenina, por otro lado, es insoluble a cualquier temperatura. (49,90)

En una solución concentrada pero de sales, la λ y la λ carragenina son solubles pero solo en caliente. La K carragenina es insoluble ya sea en frío o en caliente.

Solventes miscibles en agua como lo son el Alcohol Propilen-glicol, Glicerina u otros solventes similares, sí pueden ser dispersados en una solución de carragenina, pero la cantidad del solvente tolerado depende del tipo y del Peso Molecular de las carrageninas presentes, así como de la concentración de los cationes y el método empleado para incorporar el solvente. En general los primeros factores tienden a hacer a la carragenina más hidrofílica con lo cual se incrementa su tolerancia la solvente.

Esto en otras palabras significa, que mientras mayor sea el porcentaje de grupos sulfato en una carragenina y menor Peso Molecular tenga, será mayor la tolerancia al solvente.

VISCOSIDAD: Condiciones; Las viscosidades de algunas soluciones de carragenina están generalmente expuestas bajo determinadas condiciones a una tendencia gelificante (algunas veces referida como "falsa viscosidad"), la cual deberá ser eliminada para poder considerar las propiedades de flujo de dichas soluciones.

Cuando una solución caliente de una carragenina gelificantes (K/ λ) es enfríada, la viscosidad aumenta gradualmente hasta que se alcanza la temperatura de gelificación. En este punto, existe un repentino aumento de la viscosidad propiciado por el endurecimiento del gel.

Teniendo en cuenta lo descrito anteriormente se deberá hacer una distinción entre las propiedades de la solución y las del gel (estas últimas se verán en gelificación). Las transiciones de la solución al gel dependen ampliamente del tipo y concentración tanto de la carragenina como de los cationes presentes. Debido a esto la viscosidad

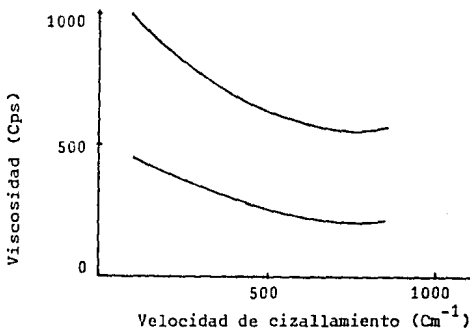
de la solución se medirá a una temperatura suficientemente alta (75°C) a una concentración de carragenina de 1.5% (en peso de la solución acuosa) y en ausencia de ciertos cationes, para así, evitar los efectos de la gelificación.

Por otro lado se presentan las carrageninas no-gelificantes (λ), a las cuales su viscosidad se relaciona generalmente a 25°C y a una concentración de 1.0%.

Las soluciones de κ e λ carragenina a una concentración de 1.5% y por arriba de la temperatura de gelificación exhiben características de un flujo pseudoplástico, típicado ampliamente por su disminución en la viscosidad con un incremento en la velocidad de cizallamiento. Figura 18.

FIGURA 18

Relación entre la viscosidad y la velocidad de cizallamiento de una solución de carragenina.



Fuente: The carrageenan people (49)

Por debajo de la temperatura de gelificación, - los geles de Calcio de la λ carragenina muestran propiedades tixotrópicas (al igual que las dispersiones), ya que pueden ser fluidizados por agitación y regenerarse cuando se suspende. Dicho comportamiento también presenta el "punto de producción" (punto en el cual el flujo a cierta tensión empieza a fluir), a nivel molecular este comportamiento se debe a la formación de una red débil que es rota por el movimiento pero que regresa a dicha estructura cuando cesa.

El grado de tixotropía, tanto de la dispersión como del gel, pueden ser alterados a través de una selección o un mezclado de los tipos de carrageninas, así como también con otros polímeros, como es el caso de la Goma de Algarrobo en una concentración de 1:10, la cual origina -- dispersiones con más propiedades pseudoplásticas. (32)

Características: Las carrageninas forman normalmente soluciones altamente viscosas, debido a su estructura molecular (lineales y no ramificadas) y a su naturaleza -- polielectrolítica. Las repulsiones mutuas entre los grupos ester sulfato a lo largo del polímero causan que la molécula sea extendida y rígida; mientras que su naturaleza hidrofílica provoca que sea rodeada por una envoltura de moléculas de agua inmovilizadas. Estos dos factores conjuntos contribuyen ampliamente a la viscosidad.

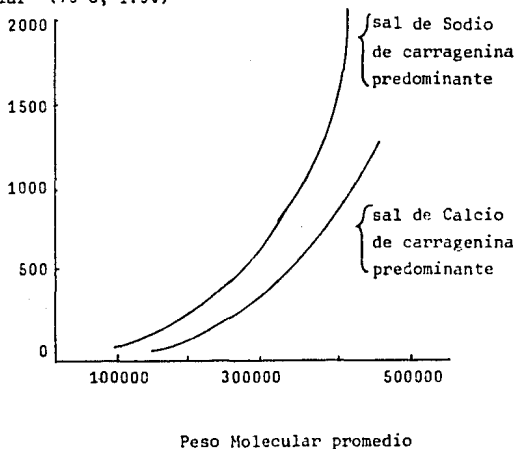
La viscosidad depende de la concentración, temperatura, presencia de otros solutos, tipo de carragenina y de su Peso Molecular.

La viscosidad se incrementa exponencialmente con el Peso Molecular (Figura 19) y cerca de esta relación con la concentración. Este comportamiento, como es de esperarse, es típico de polímeros lineales con la presencia de grupos cargados, siendo el resultado de un incremento (con la concentración) entre las cadenas del polímero. (90)

Algunas sales tienden a reducir la viscosidad de la solución por la eliminación de las repulsiones electrostáticas entre los grupos sulfato.

FIGURA 19

Viscosidad de la carragenina como una función de su Peso Molecular (75°C, 1.5%)



Fuente: The carrageenan people (49)

La viscosidad disminuye exponencialmente con un incremento en la temperatura, sin embargo el cambio es completamente reversible cuando se asegura que el calentamiento está hecho, en ó cerca, del pH 9 y que esté no se prolonge como para ocasionar una degradación térmica.

Las carrageninas tienen la habilidad de impartir un gran rango de propiedades de flujo, desde las Newtonianas (en caso de una carragenina con un Peso Molecular menor de 10,000) hasta de varios grados de pseudoplasticidad, en el caso de las sales de Sodio o con la λ carragenina. También hay de varios grados de tixotropía como en el caso de la sal

de Calcio de la λ carragenina con o sin Goma de Algarrobo. Las propiedades de flujo de la carragenina pueden ser controladas a través de la manipulación de algunas variables como:

- Tipo y concentración de carragenina.
- Tipo y concentración de los cationes.
- Concentración del no-solvente.
- Sólidos dispersos.
- Procesamiento de la carragenina.
- Combinación con otros hidrocoloides.

GELIFICACION: Tanto la K como la λ carrageninas se solubilizan en agua caliente, adquiriendo una forma molecular que se asemeja a unos "serpentes" al azar y con cierta rigidez. (20) Sin embargo, dicha solución al momento de enfriarse y con la presencia de ciertos cationes los "serpentes" se van uniendo en ciertos puntos (zonas de unión) formando una "estructura ordenada" (la cual da idea de una red tridimensional) y siguiendo con el enfriamiento dicha estructura se conglomerada para formar un "agregado", el cual constituye la base de la estructura gelificada. (49,51) La rapidez con la cual se lleva a cabo este proceso puede afectar la fuerza final del gel.

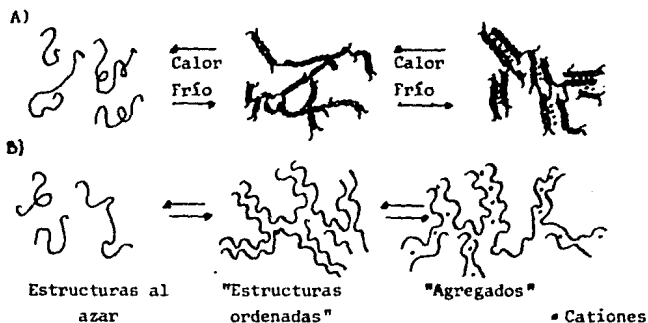
La λ carragenina se solubiliza tanto en agua fría como en caliente pero no presenta la propiedad gelificante.

El mecanismo de gelificación pertenece al de "tres hélices entrelazadas", pero todavía no está muy bien entendido, (20,78,89) por lo cual se proponen dos modelos: A) Formación de hélices intermoleculares (dobles hélices) y B) Formación de hélices intramoleculares (una sola hélice). (56) Figura 20.

El modelo A es propuesto por estudios con rayos X en el cual se muestra una repetición axial de distancias, - siendo 24.6 Å para la K carragenina y de 25.9 Å para la λ carragenina. (22) Pero estudios recientes con espectros de

FIGURA 20

Mecanismos idealizados de la gelificación de la carragenina



Fuente: Foods gels roles played by polysaccharides (66)

Resonancia Magnética Nuclear proponen el modelo B, basado en la movilidad que presentan los cationes dentro y fuera de las zonas de unión. (66,76,88)

Las propiedades de un gel de carragenina están influenciadas por varios factores: 1.- Tipo de carragenina, 2.- Concentración iónica, 3.- Temperatura y 4.- Peso Molecular.

Según el tipo de carragenina se dividen en dos ramas completamente diferentes: Las propiedades del gel de κ carragenina y las propiedades del de λ carragenina.

Los geles de κ carragenina son normalmente quebradizos, presentan sinéresis, tienen efectos sinérgicos con la Goma de Algarrobo y no presentan estabilidad al cambio térmico. (97) En cambio los geles de λ carragenina son más elásticos, presentan estabilidad al cambio térmico, no presentan sinéresis ni tampoco sinérgico con la Goma de Algarrobo. (49,78)

Todas estas diferencias están basadas en el grado de alternancia de la D-galactosa y el anillo 3,6 AG así como de la presencia del grupo sulfato en la posición 2 de la -- unidad B (en el caso de la λ carragenina).

Para provocar la gelificación de un gel de λ carragenina es esencial la presencia de cationes Calcio, Magnesio o Potasio (acomodados en orden decreciente de actividad), en cambio para la gelificación de un gel de K carragenina es esencial la presencia de cationes del grupo I prefiriéndose sobre todo el Potasio, aunque también se pueden usar el Rubidio y el Cesio. Estos tres cationes interaccionan directamente con los grupos sulfatos, mientras que el Litio y el Sodio lo hacen con las moléculas de agua. (65,69) Los cationes de Potasio, Rubidio, Cesio o Amonio conjuntamente con una apropiada de-esterificación (adecuada alternancia de los substituyentes) promueven la creación de puentes de Hidrógeno intermoleculares, los cuales habían sido suprimidos por las repulsiones electrostáticas entre los grupos sulfatos, y a esta estabilización la acompaña una densificación de cada hélice promoviendo la formación de la "estructura ordenada" y facilitando la "agregación". (77,94,95,96)

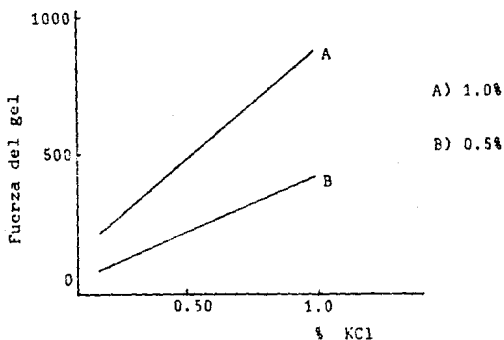
El Cloruro de Potasio es la sal más comunmente -- usada para la gelificación de la K carragenina; Cuya concentración al ir aumentando, se aumenta casi linealmente la fuerza del gel resultante. (49,90) Figura 21.

Otra sal de Potasio, como lo es el Fosfato, puede ser usada en algunas aplicaciones en las cuales se requiere -- ran de una alta concentración de iones de Potasio.

Las sales de Calcio disminuyen la fragilidad de un gel de K carragenina y si las sales de Amonio reemplazan a las de Potasio se reduce la fuerza del gel. La naturaleza y la concentración de los iones controlan también la solubilidad del polímero, su fácil dispersión y la homogeneidad del gel. (66)

FIGURA 21

Efecto de los cationes sobre la fuerza del gel de K - carragenina



Fuente: The carrageenan people (49)

Es importante hacer notar que las estructuras moleculares dentro del gel son termoreversibles y pueden regresar a la forma de "serpientes" por medio de un reducido rango de temperatura. (51)

Las temperaturas de endurecimiento y reblandecimiento del gel pueden ser reguladas por la concentración del ión y al aumentar ésta también se aumentan estas dos temperaturas. Figura 22. Con la adición de sacarosa también se observa este efecto. Figura 23.

Con referencia al Peso Molecular, tenemos que, -- generalmente una reducción de este provoca una pérdida en la fuerza del gel, así como una disminución en la sinéresis.

FIGURA 22

Efecto de la concentración de KCl sobre el rango de histéresis

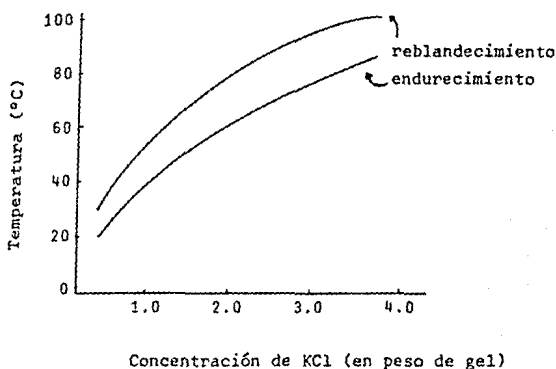
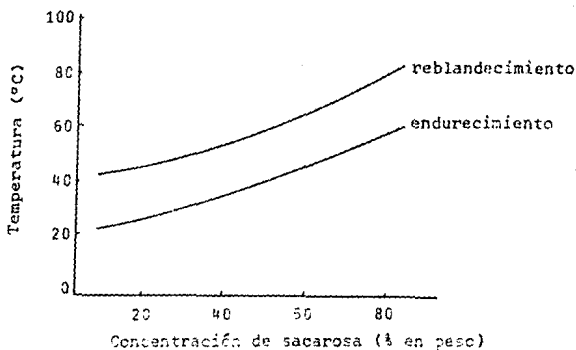


FIGURA 23

Efecto de la concentración de sacarosa sobre el rango de histéresis

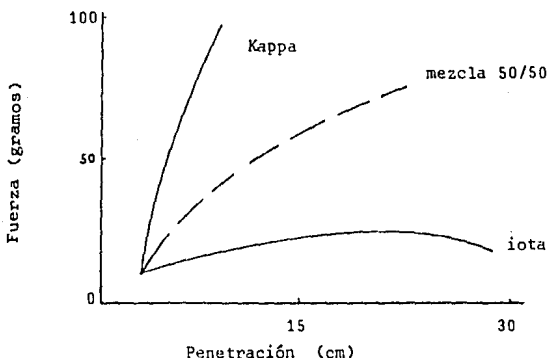


Fuente: Industrial gum (99)

Los geles rígidos y quebradizos de K carragenina se pueden modificar en elásticos y menos propensos a la sinéresis con la inclusión de λ carragenina como lo muestra la figura 24. (32)

FIGURA 24

Efecto de la mezcla de K e λ carrageninas sobre la textura del gel

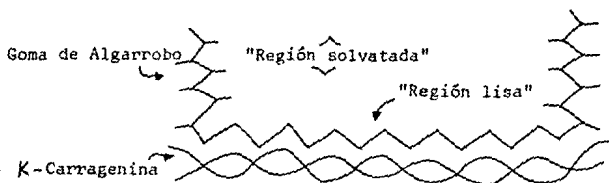


Fuente: The carrageenan people (49)

La goma de algarrobo exhibe un marcado efecto sinérgico con los geles de K carragenina. La K carragenina necesita de una concentración mínima para gelificar de aproximadamente 1.5%; Sin embargo la adición de goma de algarrobo baja este porcentaje a menos del 0.5%, también convierte a los geles en suaves, elásticos y no muestran sinéresis. (17) Esto es debido a la gran cantidad de regiones "lisas" que presenta la goma de algarrobo. Figura 25.

FIGURA 25

Modelo propuesto para las interacciones carragenina-Goma de Algarrobo



Fuente: Synergistic interactions K carrageenan and Locust bean gum (17)

Las relaciones más usadas de K carragenina/Goma de Algarrobo son 2:1 para máxima fuerza en el gel y de 1:4 para mínima sinéresis. (32)

Las combinaciones de K carragenina/Goma de Algarrobo presentan muchas aplicaciones en la industria alimenticia teniendo como ejemplo principal: Las gelatinas y algunos productos lácteos.

En la Tabla IX se observa el efecto que producen otros polímeros sobre las propiedades de la carragenina.

REACTIVIDAD CON LAS PROTEINAS: Las carrageninas presentan fuerte carga negativa debido a la presencia de los grupos ester sulfato ($R-O-SO_3^-$), con lo cual pueden reaccionar con otros polielectrolitos particularmente aquellos cargados positivamente.

Esta propiedad es exhibida por todos los tipos de carragenina (κ, λ, μ); Sin embargo la alternancia de los sustituyentes de ambos polímeros (proteína y carragenina) son de gran importancia en la determinación de la extensión de la reacción.

TABLA IX

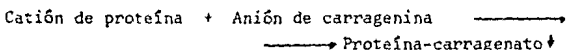
Efecto de otros polímeros sobre las propiedades de la carragenina

POLIMERO	EFEECTO
Harina de trigo	Hacen correosa la masa
Almidón de maíz o trigo	Incrementa la fuerza del gel
Goma de algarrobo	Incrementa la viscosidad, la fuerza del gel y la elasticidad
Goma guar	Incrementa la viscosidad
Goma gatti, Karaya, Tragacanto	Disminución leve de la viscosidad
C.M.C., alginatos, pectinas	
Dextran, Polivinil-p-prolidina	Leve aumento en la viscosidad
Hidroxietil celulosa	
Agar	Disminuye la fuerza del gel

Fuente: Gum technology in the food industry (28)

En muchos casos (pero no en todos) las interacciones se llevan a cabo ion-ion entre los grupos sulfatos y los grupos cargados de la proteína. La reacción depende de la relación neta de las cargas proteína-carragenina, lo cual está en función del punto isoeléctrico de la proteína, el pH del sistema y la relación de peso entre los dos polímeros.

Si la reacción se lleva a cabo debajo del punto isoeléctrico de la proteína, está tendrá una carga neta positiva, que conjuntamente con la carga negativa de la carragenina provocan una precipitación de un complejo proteína-carragenina como se ejemplifica en la siguiente reacción:



Pero para algunas prote6nas como en el caso de las case6nas en la leche, las interacciones tambi6n pueden ocurrir por arriba del punto isoeléctrico, aunque ambas presenten carga neta negativa. Una explicaci6n com6n a este comportamiento involucra la presencia del cati6n Calcio u otro cati6n polivalente funcionando como puente enlazante. Sin embargo tambi6n pueden ocurrir interacciones directas si la mol6cula de la prote6na tiene expuestas regiones contiguas de amino6cidos cargados positivamente, aunque su carga neta sea negativa. Figura 26.

La K case6na muestra interacciones directas con la K y λ carrageninas, sin embargo las case6nas sensibles al Calcio (α_s, β), (84) no lo hacen directamente, pero s6 forman complejos d6biles con la presencia de Calcio.

Las interacciones de las carrageninas con las case6nas parecen ser dependientes del Peso Molecular, del n6mero y posici6n de los grupos sulfatos de la primera.

(47)

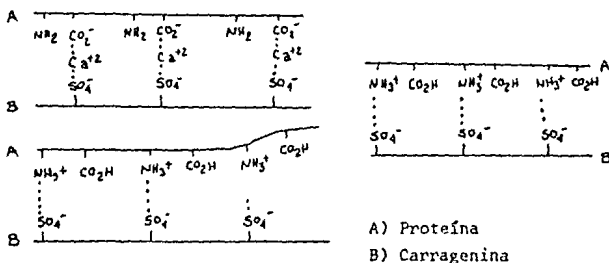
Los complejos carragenina-case6na provocan la estabilizaci6n de algunos componentes, ya sean propios de la leche (grasa) 6 de algunos otros que no lo son (part6culas

de Cocoa).

FIGURA 26

Modelo de la reacción entre la K carragenina y las proteínas Lácticas.

Arriba del punto isoeléctrico Abajo del punto isoeléctrico

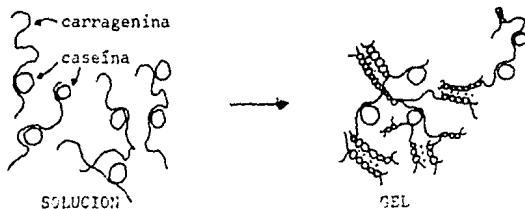


Fuente: The carrageenan people (49)

Aparte de la estabilización, las carrageninas $\text{K e } \lambda$ pueden provocar una gelificación, siempre y cuando exista una adecuada alternancia de los substituyentes, así como de la presencia del catión Potasio. (75) Figura 27.

FIGURA 27

Mecanismo idealizado de la reacción entre la carragenina y las caseínas



Fuente: The use of hydrocolloids in the food industry (75)

Cuando la gelificación se realice con la presencia de caseínas sensibles al Calcio, será esencial la -- asistencia de los cationes Calcio y Potasio. El primero - interactuará entre las moléculas de caseína y carragenina y el segundo lo hará entre las moléculas de carragenina. (72)

Ambas propiedades (estabilización ó gelificación) provocan que la carragenina sea muy usada en la industria - láctea, principalmente cuando se trata de estabilizar partículas de cocoa en leches con chocolate, así como también de algunos postres lácteos gelificados.

EFFECTO DEL pH: Las carrageninas son estables a un pH por arriba de 7, pero por debajo de él y hasta 5 su degradación es suave, a un pH menor su degradación es más rápida sobre todo si se incrementa la temperatura.

Las degradaciones ocurren esencialmente en las uniones 1-3 y son más rápidas cuando existe el anillo 3,6 AG en la unidad B; Encontrándose por otro lado que la - presencia del grupo sulfato en el C2 de la unidad B (como en la λ carragenina) reduce la hidrólisis por lo cual la estabilidad de las carrageninas a bajo pH queda como sigue:

$$\lambda > \lambda > \kappa$$

ESTABILIDAD AL ATAQUE BACTERIANO: Como consecuencia de las altas temperaturas del proceso de un gel de carragenina los productos carecen casi de bacterias; Pero -- sin embargo se puede producir una contaminación posterior, para lo cual se pueden emplear algunos métodos de preservación como lo es el uso de empaques antisépticos.

En la Tabla X se observan resumidas todas las - propiedades de los tres tipos principales de carrageninas. (18,28,49)

TABLA X

Propiedades de las carrageninas

PROPIEDAD	KAPPA	IOTA	LAMBDA
Sulfato (aprox.)	25%	32%	35%
3,6 AG (aprox.)	34%	30%	0%
Solubilidad			
Agua 80°C	Si	Si	Si
Agua 20°C	Sal de Na ⁺	Sal de Na ⁺	Si
Leche 80°C	Si	Si	Si
Leche 20°C	No	No	Espesa
Solv. orgánicos	No	No	No
Gelación			
Fuerza del gel	Con ion K ⁺	Con ion Ca ⁺	No gelifica
Textura del gel	Quebradiza	Elástica	No gelifica
Tixotropía	No	Si	No
Sinéresis	Si	No	No
Est. al cambio térmico	No	Si	Si
Sinergismo con goma de Algarrobo	Si	No	No
Termoreversibilidad	Si	Si	No gelifica
Estabilidad			
pH's neutros, alcalinos	Estable	Estable	Estable
ácidos (< 3.5)	Hidrólisis,	acelerada por el calor	
Tolerancia a las sales	Pobre	Buena	Buena
Soluble en solución			
Con 50% azúcar	Caliente	No	Si
Con 10% sal	No	Caliente	Caliente

Fuentes: The carrageenan people (49)

Gum technology in the food industry (28)

3.5 - APLICACIONES

Las carrageninas encuentran su máxima aplicación en el campo de los alimentos (aproximadamente en un 80%), aunque también se usan en otras áreas como lo son los cosméticos, farmacia y otras. (42)

Las carrageninas presentan un vasto campo de aplicaciones en la industria alimenticia, debido a sus propiedades principalmente como agentes gelificantes, constructores de viscosidad y ampliamente por su facilidad de reaccionar con las proteínas lácteas ocasionando estabilidad y -- previniendo la separación de líquidos. (45) Tablas XI y XII.

En algunos productos se requieren de ciertas propiedades específicas de la carragenina proporcionadas por algún tipo especial de ellas. Dichas propiedades se pueden obtener mediante una estricta selección o mezcla de la materia prima así como también del tratamiento químico durante la extracción y la estandarización. En otros productos quizás sea necesario el uso de otros hidrocoloides como lo son la Carboximetil-celulosa (CMC) o la Goma de Algarrobo para balancear o mejorar las propiedades de la carragenina.

Debido a la gran cantidad de tipos y mezclas de carrageninas disponibles, es necesario presentar principal atención a factores como: 1.- Costo, 2.- Concentración y -- 3.- Característica del producto final, y con la ayuda de una persona especializada se escoge la más apropiada para el -- producto en cuestión.

Entre las aplicaciones más comunes cabe mencionar:

GELES EN AGUA: los geles típicos de K carragenina en agua no son muy usados en algunas aplicaciones alimenticias, debido a sus características quebradizas, las cuales -- no se presentan en las pectinas ni en los geles de gelatina, sin embargo se pueden modificar con la incorporación de una galactomanosa (en este caso de Goma de Algarrobo). La Goma de Algarrobo se presenta en dos grados: Uno conteniendo -- impurezas de endospermo y el otro refinado, con ambos grados

TABLA XI

Aplicaciones típicas de la Carragenina
en agua

USO	FUNCION	TIPO	NIVEL APROX.
Geles en agua	agente	κ/λ	0.70%
(polvo seco ó geles acabadas)	gelificante	κ /G.de Algarro- bo	0.70%
Jaleas dietéticas	"	"	0.50%
Relleno para Pays	"	κ	0.50%
Jarabes(choco- late, maple)	Suspensor Textura	λ	0.50%
Bebidas de frutas en polvo o concentrados congelados	Textura	λ	0.50%
Imitación de crema para café	Estabiliza- dor de la emulsión.	λ	0.20%
Salsas para pizzas y barba- coa	Textura	κ	0.50%
Sopas	Gelificante y Textura	κ, λ ó λ	0.2% a 1%

Fuente: Gum technology in the food industry (28)

TABLA XII

Aplicaciones típicas de la Carragenina
en leche

USO	FUNCION	TIPO	NIVEL APROX.
Pudines y relleno para pies (polvo seco, acabados ó congelados)	agente geli- ficante ó inhibidor de sinéresis	λ	0.5%-1.0%
frío s/almidón " c/almidón		λ	0.5%-1.0%
Flanes cocinado tipo almidón	Gelificante Texturizante y da forma	k/ λ K	0.3% 0.005%
Helados	Previene la separacion de sueros	K	0.015%
Leche pasteurizada con chocolate o con sabor a frutas	Suspensor Textura	K	0.027%
Leches esterili- zadas con chocolate o con sabor a frutas	Suspensor Textura Estabilizante de grasas	K ó λ	300 ppm
Evaporada (lata) " (aseptico)		K ó λ	25-50 ppm 100 ppm
Bebidas frías espesas o mal- teadas	Estabilizante Texturizante	λ	0.1%-0.3%

Fuente: Gum technology in the food industry (??)

los geles obtenidos son elásticos, no quebradizos, con gran retención de forma y son excelentes para la producción de geles azucarados o con sabor a frutas y no exhiben sinéresis. La diferencia principal entre los dos grados de la Goma de Algarrobo, consiste en que el impuro presenta geles con cierta turbidez, los cuales son usados en productos donde esta propiedad no sea importante, mientras que el refinado produce geles claros.

Para este fin también se pueden usar combinaciones de K carragenina con λ carragenina, por lo que al unirse se modifican tanto la elasticidad como la sinéresis del gel.

En algunas formulaciones en polvo la K carragenina conjuntamente con sales de Potasio, Sodio y Magnesio forman geles en agua de una manera instantánea. (81)

PUDINES DE LECHE Y RELLENO PARA PIES: La carragenina puede usarse sola o combinarse con almidón de maíz, tapioca o algún otro, o inclusive mezclas de ellos, para la fabricación de pudines, natillas, flanes o rellenos para pies.

La aplicación de la carragenina en estos postres - proporciona los siguientes beneficios: 1.- Los pudines y rellenos tienen una menor viscosidad y cuerpo durante el cocimiento lo cual ayuda a una mayor transferencia del calor y - previene el que se quemó. 2.- No es necesario que la mezcla hierva para que gelifique como en el caso del almidón y la textura es uniforme cuando se enfría. 3.- Los pudines se realizan con una mayor velocidad. 4.- Los pudines obtenidos son fácilmente moldeables. 5.- Se obtienen mejores texturas y se evitan los sabores a engrudo o almidón.

PRODUCTOS LACTEOS: La principal característica -- del uso de la carragenina en esta área es la facilidad que presenta para interactuar con las proteínas lácteas (reacción conocida comúnmente como "reactividad láctea"), ocasionando según sea el tipo de carragenina un aumento en la viscosidad, un aumento en la estabilidad de algunos componentes, así como

la prevención de las separación de grasas y sueros a muy bajos niveles, teniendo por ejemplo:

- En helados: Estabilización de suero (150 ppm)
- En formulas infantiles: Estabilización ---
(300 ppm)
- En leche evaporada: Estabilización de grasa
(50 ppm)
- En leche con chocolate: Suspensión de cocoa
(270 ppm)
- En crema batida: Estabilización al congelado/
descongelado (300 ppm)

Tanto la K como la λ carragenina presentan reactividad con las caseínas pero en diferentes grados. La λ carragenina produce estabilización y espesamiento en leche fría por lo cual es usada en productos que requieran de estas propiedades en frío, mientras que la K carragenina es efectiva hasta su disolución lo que ocurre aproximadamente a los 50°C, por lo cual es muy usada en productos que requieren del proceso de esterilización a alta temperatura por poco tiempo (HTST).

En algunos quesos como el Cottage o el Doble crema, la carragenina es usada conjuntamente con la Goma de Algarrobo para evitar la separación de suero o grasa, así como también mejorar la textura y dar mayor homogeneidad al producto. En leches malteadas en polvo se usa en combinación con Carboximetil-celulosa (CMC) para proporcionarle más cuerpo y con una espuma más estable. También se ha usado la carragenina con leche de soya para la producción de una bebida llamada "tofú". (59)

En el campo de los helados son muy usados los estabilizantes presentando las siguientes propiedades: Previenen el crecimiento irregular de los cristales de hielo. Previenen la separación o una desigual distribución de grasas y otros sólidos. Imparten mejoras en el cuerpo y dan más suavidad y uniformidad al helado.

La carragenina por sí sola no es un estabilizante de helados satisfactorio, pero es extremadamente útil como estabilizante secundario, cuando es usada conjuntamente con la Goma de Algarrobo, la Goma Guar o la CMC. Estas últimas presentan excelentes propiedades estabilizantes pero desafortunadamente presentan la tendencia de separar líquidos de la mezcla, siendo este el principal defecto que previene el uso de la carragenina.

PANIFICACION: Las carrageninas por sí solas mejoran algunas características del pan, pero cuando se adicionan a una masa conteniendo sólidos de leche y lecitina hidroxilada, se lleva a cabo en efecto sinérgico (debido a la reactividad de la carragenina con las proteínas de la harina y de la leche), el cual ocasiona que la masa tenga más fuerza y por lo cual el pan resultante tendrá mejor forma, textura y mayor volumen.

En masas dulces, como es el caso de los pasteles batidos o con frutas, la carragenina proporciona una textura húmeda y ayuda a mantener una distribución uniforme de la fruta dentro del pastel.

CARNE, AVES Y PESCADO: Una de las aplicaciones de la carragenina en este renglón es como coloide protector esto significa que la carragenina forma una cubierta visco-adhesiva que envuelve a la carne y la hace retener su forma y aspecto. En el caso de pescado o carne con mucha grasa, después de un congelado, puede sufrir rancidez oxidativa, la adición de carragenina y ácido ascórbico actúan de manera sinérgica para mejorar el efecto antioxidante.

Otra de las características de la carragenina, es la capacidad de funcionar como agente ligante y agente retenedor de agua, dentro de algunas mezclas de carne. En sal-

chichas enlatadas aparte de estabilizar la emulsión de ellas presenta cierta resistencia al medio que las rodea. (24) Lo mismo ocurre con algunos productos marinos (82) y en otros productos cárnicos enlatados donde la carragenina es usada - para gelificar el medio en el cual se encuentran.

Las ventajas del uso de la carragenina consisten: en que la fuerza del gel, así como la temperatura de reblandecimiento son ajustadas con la concentración del catión y la textura del gel puede modificarse con la adición de cantidades medidas de Goma de Algarrobo.

SALSAS, ADEREZOS Y CONDIMENTOS: La incorporación de carragenina a cualquier formulación de estos productos -- conjuntamente con otros hidrocoloides mejora la estabilidad de la emulsión como principal característica. En el caso -- de aderezos para ensaladas la unión de carragenina con almidón o con Goma Guar proporciona un cuerpo apetecible y estabiliza ampliamente la emulsión, pero sólo es efectiva en -- formulaciones bajas en calorías. En productos como son la mostaza, salsa para cocteles, espagheti y blancas así como en condimentos encurtidos, la carragenina previene la separación de varios componentes, mejora la textura y suaviza - el sabor a especie. Con aderezos demasiado ácidos es necesario mantener la temperatura constante ya que el aumento - de ésta degrada la molécula de carragenina.

OTROS: La carragenina se usa también como agente clarificante ocasionando la coagulación de ciertos productos nitrógenados que causan turbidez, siendo posteriormente filtrados por el proceso normal. Se ha usado también como agente coagulante de proteínas en líquidos residuales de plantas cárnicas o de pescados y estas proteínas-coaguladas son suministradas a alimentos para animales. (43,44)

En algunos países que requieren de la importación del Agar como medio de cultivo microbiológico, se han hecho

estudios con carragenina como sustituto de éste, proporcionando resultados buenos tanto para hongos como para levaduras; En cambio para algunas bacterias se necesitan de mayores estudios aclaratorios. (1,23,91)

ACCION FISIOLOGICA: Las carrageninas son reconocidas como aditivos alimenticios (6), sin ningún valor nutricional e inofensivas, estando incluidas en la lista GRAS con el número 21 CFR 182.7355, en la lista de la FDA con el número 21 CFR 172.620 y en las regulaciones Europeas con el E 407. (49)

Sin embargo la seguridad del uso de la carragenina en alimentos está en debate últimamente. (22)

Las carrageninas son muy heterogeneas con respecto a su contenido de grupos sulfato así como de su Peso Molecular; Por lo que desde el punto de vista fisiológico y patológico se dividen en tres tipos. 1.- Carragenina nativa; en contrada en las algas marinas (Peso Molecular \approx 500,000). 2.- Carragenina usada en la Industria de los alimentos (Peso Molecular \approx 100,000-300,000) y 3.- Carragenina degradada -- (Peso Molecular \approx 10,000).

Estudios fisiológicos en animales de experimentación, particularmente ratas, no mostraron ningún efecto nocivo cuando se alimentaron con niveles del 2 al 20% de carragenina; La cual fué excretada cuantitativamente en las heces

Sin embargo en experimentos con elevados porcentajes de carragenina degradada disuelta en agua, e ingerida por Puercos de Guinea y conejos presentaron una anomalía en el Colon descrita como Colitis Ulcerativa. (2,70,97) Pero esta no fué observada en ratas, hamsters, hurones ni en monos ardilla bajo similares dosis. (90)

Los efectos fisiológicos que presenta la carragenina en ciertos animales está asociada a la degradación que puede ocurrir en ella al paso por todo el tracto digestivo, así como a la absorción de estos fragmentos. (97)

En el hombre está clasificada como fibra cruda -- ya que no se posee ninguna enzima o microorganismo capaz de hidrolizar galactanas.

En estudios recientes se realizó un experimento en el cual se trató tanto la λ como la K carragenina, en condiciones que tratan de imitar las condiciones gástricas (37°C, 6 horas, pH=1), observandose que la K carragenina es más - sensible a la degradación (formandose mayor cantidad de - fragmentos de bajo Peso Molecular indeseables) que la λ carragenina; Todo ello debido esencialmente a que la K carragenina se presenta en forma de "serpentes", mientras que la λ carragenina mantiene su forma "ordenada". (21,22)

Las carrageninas digeridas por el hombre son probablemente fragmentadas después de la ingestión, cuya proporción no se puede predecir. El pH del tracto digestivo - puede variar considerablemente, así como el tiempo de residencia. También depende de la cantidad, tipo y contenido - de agua de la comida ingerida. La formación de fragmentos indeseables de bajo Peso Molecular , puede ser variable pero es común que ocurra en condiciones normales por lo cual no es posible el garantizar que no se formaran. (22)

Observando estos problemas la FDA ha propuesto - que para que una carragenina pueda ser usada en alimentos - deberá tener un Peso Molecular superior a 100,000, debido a que estas fracciones no presentan datos firmes de producir alteraciones fisiológicas. (67)

CAPITULO IV

GOMA GELANA

4.1. - ANTECEDENTES

Debido al incremento en el uso industrial de las gomas solubles en agua, obtenidas tanto de plantas (almidón goma arábica, karaya, etc.) como de algas (agar, carragenina, alginatos), se ha tenido la necesidad de buscar - otras nuevas fuentes para sufragar estas necesidades, encontrándose primeramente la goma guar y la de algarrobo en semillas, así como también modificaciones químicas del - almidón y de la celulosa (carboximetil-celulosa, celulosa microcristalina, etc.)

En investigaciones más recientes, se ha tenido - particular atención a los polisacáridos obtenidos de microorganismos (ya sean bacterias, hongos o levaduras), que se presentan en cantidades suficientes como para comercializarse.

Morfológicamente la producción de los polisacáridos en los microorganismos está dividida en tres tipos: 1.- - Polisacáridos intracelulares, localizados dentro de la membrana citoplasmática; 2.- Polisacáridos que forman parte de la pared celular y 3.- Polisacáridos extracelulares, localizados fuera de la membrana citoplasmática.

Los polisacáridos extracelulares pueden estar unidos a la pared celular del microorganismo formando una - microcápsula, la cual retarda o suprime el ataque de fagocitos, bacteriófagos o amibas, así como también protege al microorganismo de ciertas variaciones ambientales. Otro - tipo de polisacáridos extracelulares son los que se diseminan en el medio de cultivo, aumentando la viscosidad de éste; Cuando es líquido, o dando una consistencia gomosa a las colonias en un medio sólido. En toda fermentación de esta clase de polisacáridos, el rendimiento de éste y la viscosi-

dad del medio aumentan paralelamente.

Se presenta una mayor importancia en aquellos microorganismos que producen polisacáridos extracelulares libres en el medio, porque son desde el punto de vista práctico los que presentan menos problema para separarse, en comparación con los que forman microcápsulas, parte de la pared celular ó incluso los intracelulares. (35)

Para la producción de un exopolisacárido por un microorganismo dado, es necesario que éste se encuentre en el medio idóneo tanto para su crecimiento como para dicha producción. Son muchos los factores que alteran estos procesos, entre los cuales se pueden mencionar:

- 1.- Fuente de Carbono: La cual determina (según el microorganismo) la cantidad y la calidad del polisacárido a formar, generalmente es un carbohidrato.
- 2.- Fuente de Nitrógeno: Es a menudo una sal de amonio o un ion nitrato. Esta es necesaria (a cierta concentración) para el crecimiento y para la síntesis de las enzimas que llevan a cabo la formación del polisacárido; Un exceso de Nitrógeno en general reduce el porcentaje de rendimiento.
- 3.- La aereación y la agitación.
- 4.- La temperatura: Generalmente se encuentra entre 25-30°C dependiendo del microorganismo.
- 5.- El pH: Debe de estar dentro de estos rangos: de 6.0 a 7.5 para bacterias y de 4.0 a 5.5 para hongos y levaduras.
- 6.- Algunas especies requieren de estrictas concentraciones de ciertos metales como son: Potasio, Calcio, Manganeso, Sodio, así como de Hierro, Zinc y Cobre y para algunas otras la presencia de éstos inhiben dicha producción.
- 7.- Tamaño del inóculo cuando se llevan a cabo fermentaciones a nivel planta piloto.

Hay que tener particular atención en todos y cada uno de los factores anteriormente mencionados para encontrar experimentalmente el medio y las condiciones más propicias para la producción del exopolisacárido de un microorganismo en especial, esto no sólo en un nivel laboratorio, sino -

también en planta piloto o industrial.

Para la recuperación del exopolisacárido se tiene que tener en cuenta los siguientes factores:

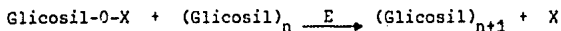
- 1.- Características del microorganismo productor.
- 2.- Tipo de polisacárido formado y
- 3.- Grado de pureza.

Polisacáridos sin ningún grado de pureza son obtenidos por un secado del caldo de cultivo, en cambio otros pueden ser separados de las células por una centrifugación o por una filtración, pero ambos requieren de poca viscosidad para ser efectivos. Algunos exopolisacáridos se pueden separar por precipitación con solventes miscibles en agua como lo son la acetona, metanol, etanol ó alcohol isopropílico. La adición de un electrolito (cloruro de sodio) ayuda a la precipitación por neutralización de las cargas del polisacárido.

Generalmente la síntesis del exopolisacárido se lleva a cabo intracelularmente aunque en algunos microorganismos pueden presentar modificaciones extracelulares.

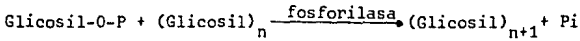
Existen dos tipos de exopolisacáridos: Los que están constituidos de los mismos monosacáridos (Homopolisacáridos) y en los que en su molécula hay más de un monosacárido diferente (Heteropolisacáridos), por lo que el mecanismo de síntesis es diferente en cada tipo.

Para la síntesis de un homopolisacárido es necesaria la presencia de un glicosil (monosacárido, glucosa u otro azúcar), así como también de una cadena iniciadora (glicosil)_n, llevándose a cabo la siguiente reacción:

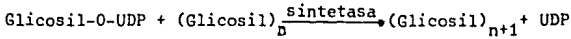


En donde X (transportador del glicosil) puede ser:

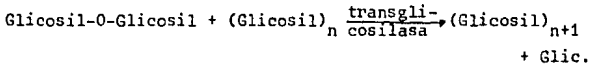
- Un Pirofosfato:



- Un nucleosido difosfato:



- Otro sacárido:



Para los heteropolisacáridos la síntesis es catalizada por un sistema multienzimático y cada una de las cuales tiene un alto grado de especificidad. Tomando en cuenta la poca información se obtiene el siguiente camino biosintético, el cual consiste de cuatro pasos: (41)

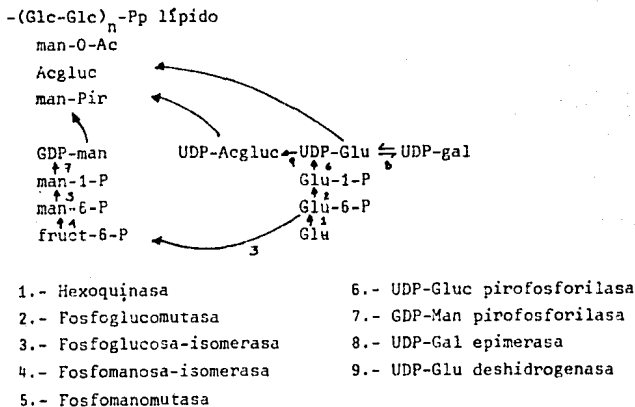
- 1.- Asimilación del sustrato: Es una de las primeras limitaciones en la producción del exopolisacárido. Un sustrato específico (usualmente un carbohidrato) puede penetrar en la célula por partes o entero, por medio de tres mecanismos: Difusión facilitada, Transporte activo o translocación de grupos.
- 2.- Metabolismo intermedio: El sustrato que ha penetrado en la célula es usualmente fosforilado ya sea por el mecanismo de translocación de grupos o por una hexoquinasa que utiliza adenosín 5' trifosfato (ATP). Este sustrato fosforilado puede ser usado para proporcionar energía (catabolismo) o para la formación de algunos productos anabólicos como lo son los polisacáridos intracelulares, lípopolisacáridos, polisacáridos de la pared celular o exopolisacáridos.
- 3.- Formación del exopolisacárido: Este paso envuelve la conversión del sustrato fosforilado en varios azúcar-nucleótidos (generalmente monosacárido-nucleótido). Estos azúcar-nucleótidos obtenidos son los precursores de las unidades repetidas del polímero. Estudios "in vitro" sobre la biosíntesis de la goma de xantano, mostraron la presen-

cia de UDP-glucosa, GDP-manosa y UDP-ácido glucurónico necesarios para la síntesis del polímero. (41) Estos azúcar-nucleótidos donan secuencialmente su monosacárido a un lípido acarreador (alcohol isoprenoide-fosfato), para formar la unidad básica del polímero y teniendo ésta, el lípido la transfiere a otra para hacer crecer la cadena.

4.- Modificación del exopolisacárido: Algunos exopolisacáridos, como lo es la goma de xantano contienen otros grupos en su molécula, tal es el caso de ácido pirúvico o grupos acetilo, los cuales son transferidos al lípido conteniendo la estructura básica por medio de un fosfoenol-piruvato y de un Acetil Co-A respectivamente (35), para finalmente ser extruido de la célula. Figura 28.

FIGURA 28

Mecanismo probable de la síntesis de la goma de xantano



Fuente: Microbial technology (35)

La síntesis y la hidrólisis de los azúcar-nucleótidos, la disponibilidad del lípido acarreador (alcohol isoprenoide-fosfato), la especificidad de las enzimas y la estructura de la membrana citoplasmática constituyen algunos de los factores críticos en la síntesis del exopolisacárido.

Algunos exopolisacáridos de bacterias como lo son los obtenidos de Alcaligenes faecalis var. myxogenes - (Curdiana), Azotobacter vinelandii (Bioalginatos), -- Beijerinckia indica (PS-7), de hongos como Aureobasidium pullulans (Pululana) y de algunas especies de Sclerotium (Escleroglucanes), y de levaduras como algunas especies del género Hansenula (Fosfomanosas), presentan mucho interes comercial pero ninguno es producido a esta escala.

El único polisacárido microbiano por ahora usado a escala industrial es la goma de xantano, la cual debido a sus características y propiedades unicas ha sido tomada como modelo para otros nuevos polisacáridos de este origen.

Se llevara a cabo una breve semblanza de esta goma "Modelo" para enmarcar las posibles diferencias o cualidades que pueda presentar con la goma gelana.

GOMA DE XANTANO: La goma de xantano, es el nombre que recibe el exopolisacárido producido por la bacteria Xantomonas campestris NRRLB-1459 principalmente, aunque - también la producen otras especies de Xantomonas como por ejemplo: La X. phaseoli, X. malvacearum y la X. carotae. (35,41)

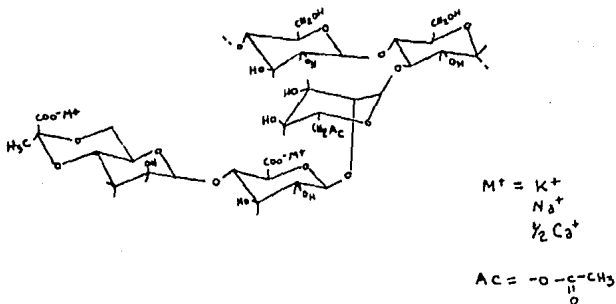
El medio óptimo para la producción de este exopolisacárido consiste en; Una mezcla de glucosa como - fuente de Carbono, aunque también se pueden usar sacarosa almidón o hidrolizados del suero lácteo. (35) La fuente de Nitrógeno la forman principalmente el cloruro de amonio y los solubles secos de destilería, aunque estos últimos se pueden sustituir parcialmente por urea. (3) Sulfato de Magnésico, un buffer de fosfatos (X_2HPO_4) y ciertos elementos en trazas también son necesarios. (19)

El rendimiento de la goma de xantano es $\geq 60\%$ de la fuente de Carbono. (83)

La goma de xantano es un polisacárido constituido por una cadena principal de β (1,4) D-glucosa, presentando además un trisacárido unido lateralmente conteniendo una molécula de D-ácido glucurónico entre dos moléculas de D-manosas, dicho trisacárido está unido alternadamente (1,3) a la cadena principal de D-glucosas. La primera unidad de D-manosa presenta en su posición 6 un grupo O-acetilo ($\approx 4.7\%$) y la D-manosa terminal presenta unida cetálicamente a la posición 1 y 4 un ácido pirúvico ($\approx 3.0\%$). (3,40,83) Figura 30.

FIGURA 30

Estructura idealizada de la goma de Xantano



Fuentes: Microbial technology (35)

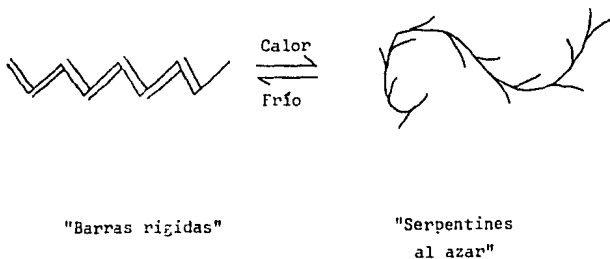
Polysaccharides in foods (78)

A consecuencia de esta estructura existe en la molécula una cierta discrepancia en la forma que mantiene en solución, por lo que se han establecido dos formas idealizadas, la primera de ellas tiene forma de " Barras

"rígidas", debido esencialmente a las interacciones no covalentes entre el trisacárido lateral y la cadena principal; La otra es en forma de "Serpentines al azar", la cual muestra una gran flexibilidad adquiriendo a veces forma de hélice. (78) Figura 31.

FIGURA 31

Estructura idealizada de la goma de Xantano en solución



Fuente: Polysaccharies in foods (78)

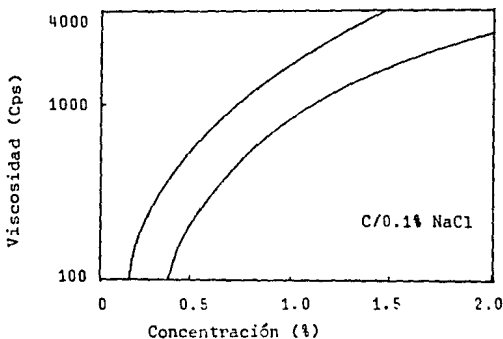
Debido a estas conformaciones de la molécula en solución, la goma de xantano presenta singulares propiedades entre las que podemos citar:

- 1.- Soluble en agua fría y caliente.
- 2.- Imparte alta viscosidad a la solución a baja concentración de la goma. Figura 32.

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

FIGURA 32

Relación entre la viscosidad y la concentración de la Goma

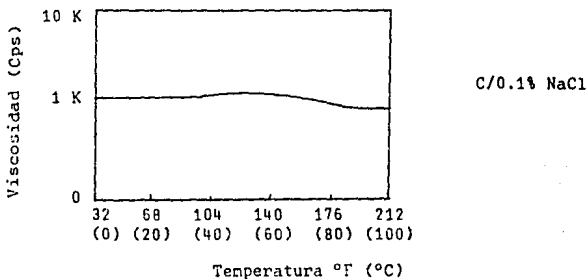


Fuente: Kelco technical bulletin DB-18(40)

3.- Imparte muy poca variación de la viscosidad en un gran rango de temperaturas. Figura 33.

FIGURA 33

Relación entre la viscosidad y la temperatura de una solución al 1% de goma de Xantano

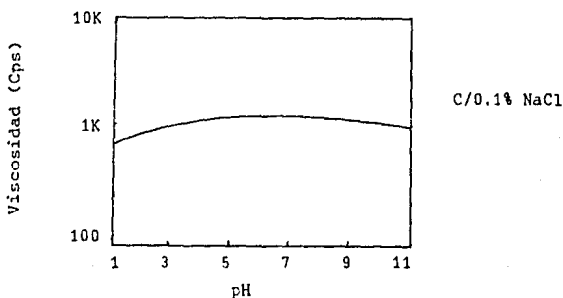


Fuente: Kelco technical bulletin DB-18 (40)

- 4.- Soluble y estable en soluciones ácidas y básicas.
 5.- Su viscosidad no depende del pH. Figura 34.

FIGURA 34

Relación entre el pH y la viscosidad de una solución
 al 1% de goma de Xantano

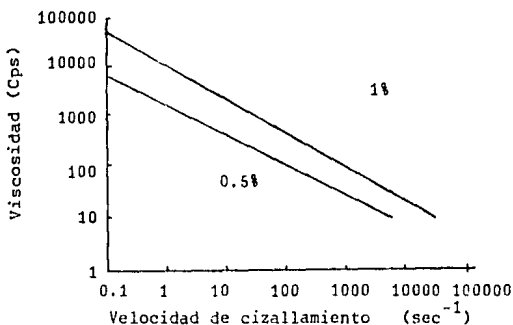


Fuente: Kelco technical bulletin DB-18 (40)

- 6.- Imparte estabilidad al proceso congelado/descongelado
 7.- Es compatible con algunos solventes como etanol, metanol, isopropanol pudiendo llegar estos hasta un 50%.
 8.- Es compatible con muchas sales como lo son la de Sodio Potasio, Calcio y Magnesio.
 9.- Presenta alta resistencia a la degradación enzimática.
 10.- Extremadamente efectiva como estabilizante de emulsiones de aceite en agua.
 11.- Ayuda a la suspensión de sólidos insolubles y de gotas de aceite.
 12.- Forma soluciones tixotropicas.
 13.- Muestra efectos sinérgicos con las galactomanosas.
 14.- Provee alta viscosidad a baja velocidad de cizallamiento (comportamiento pseudoplástico). Figura 35.

FIGURA 35

Relación entre la velocidad de cizallamiento y la viscosidad de una solución de goma de Xantano



Fuente: Microbial technology (35)

La goma de xantano puede producir un efecto gelificante bajo las siguientes características:

- 1.- Bajo condiciones alcalinas (arriba de pH=10) y con una sal de Calcio.
- 2.- Debajo de un pH 4 con sales de Aluminio.
- 3.- Con la presencia de una concentración mayor del 50-60% de metanol, etanol, isopropanol o acetona, aunque en vez de gelificar puede precipitar y
- 4.- Con la presencia de cierta concentración de goma de algarrobo, aumenta primeramente la viscosidad de la solución, pero a mayor concentración de esta goma - se forma un gel termoreversible muy usado en la industria.

La goma de xantano es el único polisacárido microbiano permitido en alimentos sin ninguna restricción estando en la lista de la FDA con el número 21 CFR 172.695 y en la Comunidad Europea con el E 415. Es clasificado como estabilizante, espesante o emulsificante y comerciali-

zado con el nombre de "Keltrol" y "Keltrol F" en los Estados Unidos. (40)

Debido a sus propiedades presenta un gran espectro de usos no sólo en la industria alimenticia, si no también en la del petróleo, la de los textiles, en agricultura, cerámica, farmacia y cosméticos. (35,83)
De entre los usos en alimentos más típicos están: (35)

- 1.- Relleno para pastelillos: La adición de goma de xantano favorece la eliminación de sinéresis y facilita la operación de bombeo durante el rellenado, además evita que la pasta absorba el relleno.
- 2.- Cremas y salsas: La adición de goma de xantano a estos productos provee de una excelente estabilidad a los cambios de temperatura sin variar su viscosidad por grandes períodos de tiempo.
- 3.- Aderezos para ensaladas: La adición de 0.25% de goma de xantano a un aderezo que contenga aceite vegetal-agua, vinagre, azúcar, huevo y saborizantes provee de una excelente estabilidad de la emulsión por períodos por arriba de un año; Es muy usada también en mostaza. (48)
- 4.- Productos lácteos: La goma de xantano junto con la de algarrobo o la guar estabilizan las emulsiones de queso cottage, previniendo el separamiento de sueros, en helados y con el mismo fin estas mezclas son muy efectivas. Los productos congelados presentan una textura más suave, un cuerpo más cremoso y una excepcional tolerancia al cambio térmico.

La historia comercial de la goma de xantano a provocado un gran interes en la búsqueda de otros nuevos polisacáridos derivados de fermentaciones microbianas, "Biogomas", las cuales presenten más y mejores aplicaciones industriales. (7)

Dentro de los exopolisacáridos investigados recientemente (5 años), se encuentra la "Goma gelana" o como fué referida inicialmente S-60 ó PS-60: Este es un nuevo agente gelificante que proporciona algunas de las

características bien conocidas de una gran variedad de hidrocoloides como lo son: El agar, los alginatos, las carrageninas, las pectinas y los almidones. Debido a lo anterior la goma gelana puede ser considerada como "Agente gelificante universal", pudiéndose utilizar en una gran cantidad de productos alimenticios o no, reemplazando a los hidrocoloides anteriores en concentraciones considerablemente menores. (55,79)

4.2 - OBTENCION

La bacteria productora de la goma gelana fué obtenida de un tejido de la planta acuática Elodea, en el estado de Pennsylvania (Estados Unidos). Estudios taxonómicos de dicha bacteria, revelan que el organismo es una especie de Pseudomonas, pero que no corresponde a ninguna de las publicadas en la literatura, por lo cual se le asigno el nombre de Pseudomonas elodea - ATCC 31461. (38,71)

El medio de fermentación típico para la producción de la goma gelana en forma de derivados de Potasio consiste de: (por litro de agua)

- 30 gramos de glucosa
- 0.5 gramos de K_2HPO_4
- 0.1 gramo de Sulfato de Magnesio heptahidratado
- 0.9 gramos de NH_4NO_3
- 0.5 gramos de harina de soya y

un mililitro de la siguiente solución de sales:

En un litro de agua deionizada se mezclan 1.8 gramos de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, 2.487 gramos de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.285 gramos de H_3BO_3 , 27 mg de $CuCl_2$, 21 mg de $ZnCl_2$, 74 mg de $CuCl_2 \cdot 6H_2O$, 23 mg de $MgMoO_4$ y 2.1 gramos de tartrato de Sodio dihidratado. (36,38) También se puede obtener la forma de sal de Sodio de la goma gelana, substituyendo el K_2HPO_4 por Na_2HPO_4 en el medio.

La fermentación se realiza en fermentadores de - 30 litros de capacidad y es iniciada con un inóculo del 5%. El pH del medio es controlado automáticamente en 6.5 usando una solución de 4.45 N de KOH para la sal de Potasio o de 6.25 N de NaOH para la sal de Sodio. También se controla la temperatura en $30 \pm 0.3^\circ\text{C}$, la velocidad de agitación y la cantidad de aereación. La fermentación típica se -- completa en aproximadamente 50 horas con una conversión del 50% de la fuente de Carbono empleada. (36,37,38)

La goma gelana se obtiene en tres diferentes formas del caldo de fermentación: La primera de ellas es la "nativa" ó "cruda", en la cual la goma es precipitada directamente del caldo con isopropanol al 99%; Esta forma de - goma gelana presenta un alto contenido de grupos acetilo -- por lo cual es nombrada también como "goma gelana alto acetil" ó "acetilada". Para obtener la segunda forma se lleva a cabo el proceso de deacetilación: El cual consiste de un calentamiento del caldo a $90-95^\circ\text{C}$ seguido de un enfriamiento a 80°C , el pH es llevado a 10 con NaOH ó KOH y es - mantenido en éstas condiciones por 10-15 minutos, realizándose después la neutralización con H_2SO_4 y el producto es precipitado con isopropanol, obteniéndose de esta manera la "goma gelana bajo acetil" ó "deacetilada". (34)

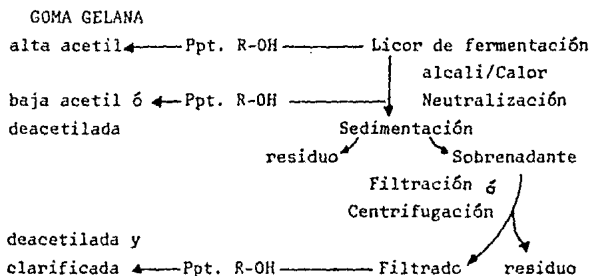
La tercera forma la constituye la "goma gelana deacetilada y clarificada"; El proceso de clarificación se realiza filtrando en caliente la solución alcalina tratada para la forma anterior, seguida de la precipitación del polímero en el filtrado. (37,38,79) Figura 36.

4.3 - ESTRUCTURA

La goma gelana en cualquiera de sus formas está - compuesta de un tetrasacárido básico conteniendo L-ramnosa D-glucosa y ácido D-glucurónico en una relación molar de 1:2:1. (71)

FIGURA 36

Pasos esquemáticos para la obtención de la Goma Gelana



Fuentes: Gellan gum a new gelling polysaccharide (79)

Agar-like polysaccharide produced by *P.* species (38)

La goma gelana "nativa" presenta además un 3-4% de grupos O-acetilos, esto significa que dentro del tetrasacárido básico, aproximadamente un 25% de ellos contienen el grupo O-acetilo, unido al C6 de una de las dos unidades de D-glucosa. (33) Después de haberse llevado el proceso de deacetilación la goma gelana no presenta dichos grupos. Tabla XIII.

TABLA XIII

Composición de la Goma Gelana

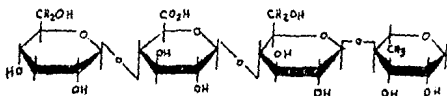
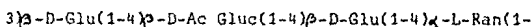
	COMPOSICION (%)					
	AZUCARES NEUTROS				Pro	Ceniza
	ácido urónico	Acetilos	% Molar ramnosa	% Molar glucosa		
nativa	11	3	40	60	10	7
Deacetilada	13	0	40	60	17	8
Deacetilada clarificada	22	0	40	60	2	3.5

Fuente: Agar-like polysaccharide produced by *P.* species (38)Agricultural applications of *M.* polysaccharides (19)

Estudios con espectro de resonancia magnético nuclear (RMN) apoyados con los de rotación específica -- sugieren la presencia de tres enlaces β y uno α en el tetrasacárido. Análisis de residuos de metilación sugieren que el polímero es lineal y presentan el siguiente orden en el tetrasacárido. Figura 37.

FIGURA 37

Estructura primaria idealizada de la Goma Gelana *



* Excluyendo los grupos acetilo

Fuente: Gellan gum (55)

El peso molecular promedio para ambas formas es de $1-2 \times 10^6$. (15)

4.4 - PROPIEDADES

La goma gelana es un heteropolisacárido aniónico y lineal cuyas propiedades físicas dependen de:

- 1.- La naturaleza y concentración de los cationes y
- 2.- Del grado de acetilación del polímero.

Las soluciones acuosas del polímero (concentración $> 0.04\%$), presentan un comportamiento elástico a baja tensión de cizallamiento pero conforme se aumenta la tensión se llega a un punto en el cual empieza a fluir - (punto de producción). Por arriba de este punto la viscosidad de la goma disminuye conforme se aumente la velocidad de cizallamiento, dando origen a un flujo pseudo -- plástico. Esta clase de comportamiento ha sido observada

en otros polisacáridos microbianos como en la goma de xantano. (55)

El comportamiento es atribuido a la existencia de un cierto ordenamiento entre las cadenas del polímero induciéndose la formación de una red débil.

Estudios con birrefringencia eléctrica de una solución diluida de goma gelana aciertan en concluir que las cadenas presentan forma de barras con cierta rigidez por secciones. (16) Pero estudios con difracción con rayos X sugieren que la estructura adoptada por las cadenas es la de "tres hélices entrelazadas", obteniéndose con dichos resultados una repetición axial de 2.82 nm. (55), faltando por establecer si las hélices son sencillas y comprimidas o si son dobles hélices extendidas o entrelazadas, pero de todas maneras dicha estructura es conservada aún en soluciones diluidas.

Los grupos acetilo inhiben la ordenación de las cadenas lo cual explica los dramáticos cambios en las propiedades físicas de la goma gelana acetilada y las de la deacetilada.

En la forma deacetilada, las uniones de las -- hélices se llevan a cabo por medio de alineaciones paralelas "lado a lado", realizándose solamente en determinadas zonas (zonas de unión). Dentro de dichas zonas están involucrados tanto los grupos urónicos como algunos cationes. (16)

Durante los últimos 50 años se han identificado las bases moleculares para explicar el fenómeno de gelificación de ciertos hidrocoloides. Quizas los modelos más ampliamente aceptados son los representados como "caja de huevo" ó "dobles hélices". El primero de ellos -- pertenece al grupo de hidrocoloides cuya estructura secundaria es la de "dos hélices entrelazadas". (66) El modelo de "caja de huevo" es típico de alginatos y pectinas mientras que el de "dobles hélices" lo es para el agar y la carragenina. (Capítulo I)

Los geles de goma gelana deacetilada presentan un comportamiento molecular igual al del agar y la carragenina (uno de ellos es la termoreversibilidad) lo cual hace pensar que el mecanismo de gelificación pertenece al de " doble hélice": sin embargo tanto la goma gelana deacetilada como la acetilada, producen geles con las mismas características que los formados por calentamiento/ enfriamiento, simplemente dejando que el catión se difunda por la solución fría de la goma (10) lo cual sugiere que en el mecanismo se presentan ciertas partes rígidas en su ordenamiento. Los geles de goma gelana deacetilada preparados de esta manera y usando iones de Calcio son similares a los obtenidos con alginatos bajo las mismas condiciones. Debido a este comportamiento molecular la goma gelana es considerada como "nueva" en las explicaciones de los mecanismos de gelificación. (79)

La goma gelana alta acetil o acetilada se disuelve en agua deionizada para dar una solución viscosa, pero con la presencia de ciertos cationes (Ca, Na, K ó Mg) produce geles termoreversibles elásticos y suaves, similares a los obtenidos por calentamiento/enfriamiento de mezclas de goma de xantano/ goma de algarrobo. Mientras que los geles de goma gelana deacetilada (clarificada o no) producen geles también termoreversibles pero son fuertes, firmes y quebradizos por lo que presentan una mayor probabilidad de usarse en un amplio rango de productos alimenticios.

El gel de goma gelana deacetilada se obtiene predominantemente por enfriamiento de la solución caliente y con la presencia de ciertos cationes. En agua deionizada la goma gelana no gelifica y con agua del grifo gelificaría solo si la dureza de ésta es la suficiente para inducirla. (80)

Los cationes típicos necesarios para que se formen los geles de goma gelana deacetilada son: Sodio ó Potasio, así como Calcio ó Magnesio. (79) Estos según su concentración alteran grandemente las propiedades de dichos geles.

La fuerza o dureza del gel depende de la concentración tanto de la goma como la del catión usado. Para una concentración de la goma del 0.2% la fuerza del gel puede ser aumentada hasta un máximo, pudiéndose alcanzar éste con diferentes cationes. Figuras 38,39,40 y 41.

FIGURA 38

Efecto del Calcio sobre la dureza del gel de Goma Gelana deacetilada (0.2%)

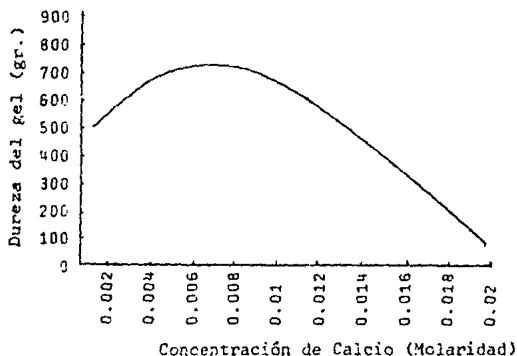
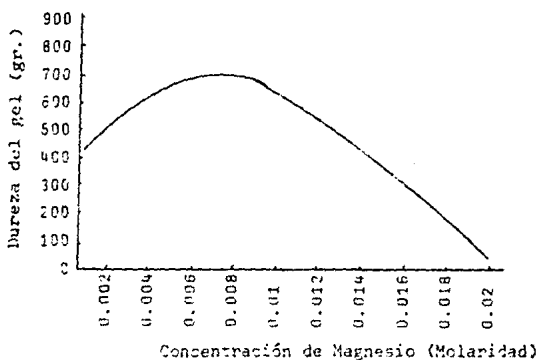


FIGURA 39

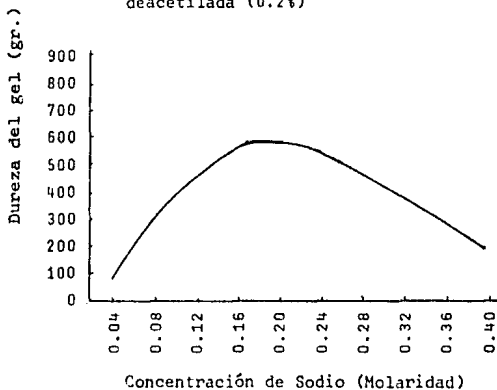
Efecto del Magnesio sobre la dureza del gel de Goma Gelana deacetilada (0.2%)



Fuente: Gelilan gum (80)

FIGURA 40

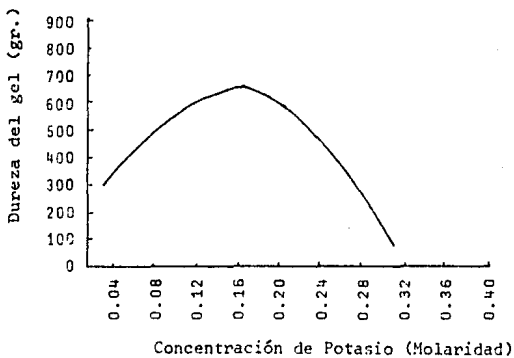
Efecto del Sodio sobre la dureza del gel de Goma Gelana deacetilada (0.2%)



Fuente: Gellan gum (80)

FIGURA 41

Efecto del Potasio sobre la dureza del gel de Goma Gelana deacetilada (0.2%)



Fuente: Gellan gum (80)

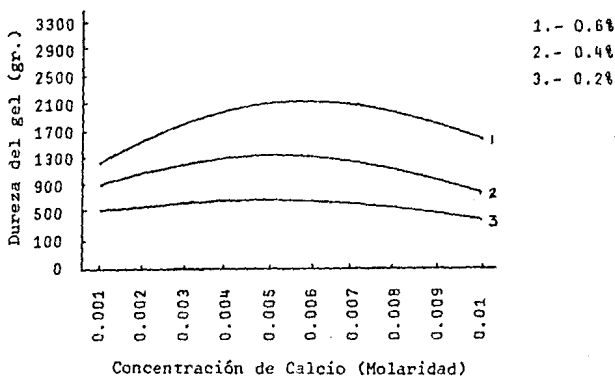
Sin embargo se puede observar que los cationes divalentes (Ca y Mg) proveen de una máxima fuerza en el gel con una concentración molar menor que la requerida para los cationes monovalentes (Na y K).

En términos prácticos los niveles porcentuales de los varios cationes requeridos para producir un gel con la máxima fuerza de goma geliana deacetilada están alrededor de : 0.016%-0.022% de Ca, 0.008%-0.013% de Mg, 0.23%-0.35% de K y 0.21%-0.35% de Na.

Como se puede observar en la figura 42 la fuerza máxima del gel es obtenida aproximadamente a la misma concentración iónica pese a la variación en la concentración de la goma, sin embargo para una concentración dada del catión, la fuerza máxima del gel se incrementa con la concentración de la goma.

FIGURA 42

Efecto de la concentración de Calcio sobre la dureza del gel a diferentes concentraciones de la goma



La concentración iónica también afecta la fragilidad del gel, de manera que al aumentar la primera se obtiene un aumento progresivo en la segunda. Tabla XIV.

TABLA XIV

Efecto de la concentración iónica sobre la fragilidad del gel

GEL DE GOMA GELANA DEACETILADA (0.2%)

CONCENTRACION ION (M)	RESISTENCIA A LA RUPTURA %*	CONCENTRACION ION (M)	RESISTENCIA A LA RUPTURA %*
CALCIO		SODIO	
0.001	47.2	0.04	70
0.002	44.1	0.05	70.5
0.003	31.7	0.075	39.2
0.004	29.2	0.1	33.7
0.005	29.2	0.2	26.3
0.075	26.6	0.3	27.2
0.01	24.7		
MAGNESIO		POTASIO	
0.001	51.9	0.03	47.2
0.002	51.7	0.04	46.2
0.003	34.7	0.05	39.6
0.004	37.2	0.07	38.2
0.005	32.4	0.1	29.2
0.075	30.4	0.2	29.9
0.01	28.5		

* La fragilidad del gel aumenta conforme el % de resistencia a la ruptura disminuye

Fuente: Gellan gum a new gelling polysaccharide (79)

Otra de las propiedades que afecta la concentración iónica es la temperatura de endurecimiento y de reblandecimiento del gel (las cuales aumentan con un aumento en dicha concentración). La primera cae usualmente en el rango de 35 a 50°C y en general los cationes monovalentes tienden a dar un gel con una mayor temperatura que los obtenidos con los divalentes. Con una concentración iónica menor a la requerida para una optima fuerza del gel ; Los geles se reblandeceran a menos de 100°C sin embargo a determinadas concentraciones es posible preparar geles que no se reblandezcan durante varios ciclos del autoclave, presentando con ésto un rango de histéresis mayor que el del agar. Tabla XV.

TABLA XV

Efecto de los ciclos del autoclave sobre la goma Gelana deacetilada y clarificada

Ciclo	FUERZA DEL GEL (g/cm ²)			
	1.5% Agar	% de Cambio*	0.8% Goma Gelana 0.08% MgCl ₂ .6H ₂ O	% de Cambio*
1	370	-- --	497	-- --
2	327	-11	433	-13
3	338	- 9	359	-28
4	222	-40	355	-29
5	146	-60	262	-47
6	59	-84	247	-50

Condiciones: Agua deionizada, pH entre 7-8, en cada ciclo 15.5 Lb/in² por 15 minutos.

* Cambio en la fuerza del gel relacionada al ciclo 1

Fuentes: Agarlike polysaccharide produced by *P. species* (38)
Progress in industrial microbiology (37)

Las sustancias hidrofílicas de bajo peso molecular como la sacarosa pueden prevenir el proceso de gelación de la goma gelana deacetilada, cuando se usan en una concentración aproximada del 50%. Cuando la concentración iónica es menor a la requerida para una máxima fuerza del gel, la sacarosa puede incrementar dicha fuerza, pero si la concentración iónica es la suficiente la sacarosa tiende a reducirla ocasionando que el gel sea más plástico y menos quebradizo.

En la práctica es común el encontrar en la formulación de un producto gelificado dos o más hidrocoloides, uno de ellos mejora alguna característica del otro (textura, sinéresis, etc.); La goma gelana no es la excepción, por lo cual se puede modificar la textura del gel con una mezcla de los dos tipos de goma gelana o con mezclas con otros hidrocoloides como por ejemplo: Gelatina. (86)

En algunas aplicaciones la goma gelana deacetilada produce geles estables sin mostrar sinéresis, sin embargo en ciertos casos la sinéresis puede ser un problema; En esta situación es necesario añadir pequeñas cantidades de otras gomas como agentes de control de agua (goma de xantano, goma guar o goma de algarrobo). Cuando la sinéresis es el resultado de algunas interacciones entre proteínas se puede usar la carboximetil-celulosa (CMC) o carragenina y si la sinéresis es causada por un gel demasiado quebradizo la reducción de la concentración del catión o el uso de algun secuestrante pueden eliminar este problema. (79)

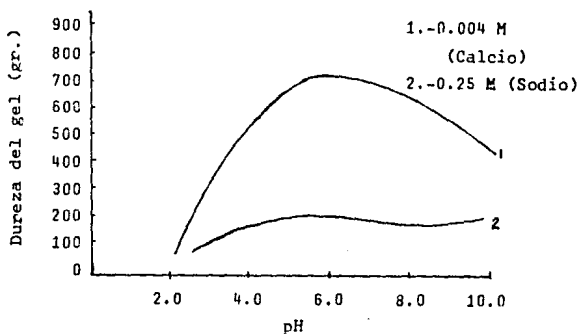
La goma gelana deacetilada no exhibe mucha variación en la fuerza de su gel en pH's que van de 3.5 a 8, lo cual representa una gran ventaja porque normalmente en los alimentos en los cuales es potencialmente usada el pH está entre 3.5 y 7. Figura 43.

Una variación en el pH no altera la temperatura de endurecimiento pero en algunos casos puede afectar la de reblandecimiento. (79) Un gel preparado con baja concentración de cationes monovalentes se

reblandecerá alrededor de los 70°C, sin embargo a un pH de 3.5 dicha temperatura es aumentada, pero este comportamiento no ha sido observado a concentraciones optimas o con los geles preparados con cationes divalentes.

FIGURA 43

Efecto del pH sobre la dureza de un gel de Goma Gelana deacetilada (0.2%)



Fuente: Gellan gum (80)

En sistemas modelos y bajo condiciones neutras la goma gelana deacetilada no causa precipitación del caseinato de Sodio, suero lácteo, gelatina, albumina de huevo y proteínas lácteas o de soya. La gelificación también puede ser llevada a cabo con ellas a excepción de la presencia de proteínas de soya o de caseinato de Sodio. Bajo condiciones ácidas todas estas proteínas precipitan.

Por lo anterior se deduce que la goma gelana puede ser usada en algunos productos alimenticios en los cuales existan proteínas. Uno de los ejemplos principales es la producción de geles en medios lác-

teos con gran aceptación, pudiendose obtener también dichos geles en medios ácidos con la inclusión de un coloide protector como lo es la carboximetil-celulosa o la pectina.

La goma gelana deacetilada presenta una alta estabilidad al ataque enzimático, por lo que en la Tabla XVI se observan algunas de las enzimas que no afectaron ni la viscosidad ni los geles de dicha goma. (38)

TABLA XVI

Enzimas que no afectan a la Goma
Gelana

Pectinasa	Proteinasa T
Amilasas (α, γ)	Prolasa
Celulasas	Lipasa (germán de trigo)
Algin-liasas	Lipasa (pancreas)
"Galactomanasa"	Lipasa M
Papaína	

Fuente: Agar-like polysaccharide produced by P. species (38)

4.5 - APLICACIONES "POTENCIALES"

La goma gelana no solo es efectiva como agente gelificante, ya que en algunos productos provee además de una adecuada textura y cuerpo. En otros productos será necesario la inclusión de otros hidrocoloides como lo son: La goma de xantano, la de algarrobo, la guar o la carboximetil-celulosa para obtener las características adecuadas por dicho producto.

Los geles de goma gelana acetilada, como ya se refirió anteriormente son similares a los obtenidos con la mezcla de goma de xantano/ goma de algarrobo,

por lo que su campo de uso está dirigido principalmente a la industria láctea, en la cual dicha mezcla es muy usada, ejemplos específicos son: Queso procesado, así como en el cottage e indudablemente en helados.

La goma gelana deacetilada es la que muestra un número mayor de aplicaciones potenciales en la industria alimenticia. En la Tabla XVII, se puede observar que dicha goma puede substituir a hidrocoloides bien conocidos como el Agar, Pectina, Alginatos, Carragenina, Almidón y otros, en un número mayor de 30 productos, con esto claramente se demuestra la versatilidad de este nuevo hidrocoloide.

La concentración requerida de la goma gelana en estos productos generalmente está dentro del rango de - 0.02% en cubiertas para panes, a cerca del 0.4% para dulces gelificados tipo gomitas duras. El nivel para el comienzo del desarrollo de este nuevo hidrocoloide es del 0.2% (79)

CONFITERIA: La goma gelana provee de una magnífica textura y cuerpo en la producción de ciertos dulces en los cuales el almidón era el usado típicamente, además también se usa como agente estabilizante en jarabes para malvaviscos a una concentración de sólo el 0.07%.

JALEAS Y MERMELADAS: En mermeladas con alto contenido de sólidos solubles, es muy usada la Pectina de alto metoxilo, en donde su concentración normal es de alrededor de 0.6%, en cambio si se usa la goma gelana la concentración aproximada para las mismas propiedades será solo de 0.4%. Para jaleas con bajo contenido de sólidos solubles se usa la carragenina o la pectina con bajo metoxilo en concentraciones que van del 0.8% al 1%, en cambio si se usa la goma gelana la concentración será sólo de un 0.2% para la forma deacetilada y de 0.15% para la forma deacetilada y clarificada.

TABLA XVII

Aplicaciones típicas de la Goma
Gelana en alimentos

AREA	PRODUCTOS TIPICOS	AGENTES USADOS COMUNMENTE
Confitería	almidón gelificado rellenos, malvaviscos, pectinas gelificadas	Pectina, Almidón Agar, Gelatina, G. de Xantano/G. de Alga- rrobo
Mermeladas y jaleas	Jaleas baja en calorías, jaleas de imitación, relleno para panadería, mermeladas	Pectina, Alginatos Carragenina
Alimentos procesados	pays con fruta, en vegetales y carne procesadas	Alginatos, Carragenina/ G. de Alagarrobo
Geles en agua	Gelatinas y aspics	Gelatina, Alginatos Carragenina
Relleno para pays y pudines	Postres instantáneos pudines precocidos relleno para pays	Almidón, Carragenina y Alginatos
Comida para animales	pedazos de carne en latada y comida gelificada en lata	Alginatos, Carragenina/ G. de Alagarrobo
Tapas y cubiertas	cubiertas en panadería	Agar, Almidón, Pectina G. de Xantano/G. Guar
Productos lácteos	Hielados, leche gelificada, malteadas, yogurt	Carragenina, Gelatina Alginatos, G. Guar, G. de Alagarrobo

Fuente: Gellan gum (80)

Se obtienen mermeladas con una magnífica consistencia, cuerpo, fácilmente moldeables y extendibles así como de una excelente brillantez cuando se usa la forma clarificada. En mermeladas usadas como relleno para algunos panes la fabricada con goma gelana puede ser bombeada fácilmente en caliente dentro del pan y durante el enfriamiento formarse la estructura gelificada minimizando ciertos problemas de sinéresis dentro del pan.

PAYS: En postres como pays con pedazos de fruta intercalada, se han usado mucho los alginatos para que las piezas de fruta no pierdan su forma durante el procesamiento, usándose este en una concentración alrededor del 1%. La goma gelana deacetilada forma un gel que fácilmente intercala a dichas piezas de fruta, reteniendo ampliamente su forma por su gran resistencia a la temperatura. La concentración usual en este tipo de productos es alrededor del 0.7%.

Los pimientos son muy usados en rellenos para aceitunas, pero se necesita de la ayuda de un hidrocoloide para que dicho pimiento mantenga su forma durante el proceso. Los hidrocoloides usados comercialmente para tal fin son: Alginatos y una mezcla de carragenina con goma de algarrobo, en una concentración aproximada del 1%, pero si se usara la goma gelana dicha concentración sería sólo del 0.4%, obteniéndose un pimiento de igual calidad.

GELES EN AGUA: La gelatina es el hidrocoloide (proteína) más usado como agente gelificante en agua, pero para algunos casos se prefiere el uso de alginatos o carragenina para sustituirla. La gelatina en climas cálidos se licua fácilmente a temperatura ambiente, mientras que los geles de alginatos no lo hacen reteniendo su forma aún sin refrigeración. Los geles de goma gelana en agua presentan la misma apariencia y textura que un gel de gelatina pero al igual que los geles de alginatos no requiere de refrigeración para mantener su forma y más aún resisten altas temperaturas ambientales. La alta claridad de la goma gelana clarificada la hace ideal para usarse en aspics de carne o vegetales.

PUDINES: Estos productos tienen consistencia suave y una estructura gelificada, lo cual usualmente es obtenida por almidones solos o en combinación con proteínas lácteas y fosfatos, sin embargo la goma gelana puede ser usada para reemplazar total o parcialmente al almidón en estos productos.

COMIDA PARA ANIMALES: En comidas enlatadas para animales la goma gelana puede ser usada como agente estructurante en los pedazos de carne, evitando que pierdan su forma durante el procesamiento ó como agente ligante manteniendo los pedazos de carne en una estructura gelificada. El hidrocoloide que normalmente es usado como estructurante en este caso es el alginato en una concentración aproximada del 1%, en cambio con la goma gelana dicha concentración es tan solo del 0.35%.

TAPAS Y CUBIERTAS: Estos productos son principalmente usados en panadería, los cuales están compuestos básicamente de azúcar y agua así como de otros ingredientes opcionales como lo son las grasas, sabores, emulsificantes, sólidos de leche, esto es lo que forma el glass en donas y otros panes. Debido a que estas tapas o cubiertas poseen altos niveles de azúcar, estos son muy sensibles a los cambios de humedad, pudiendose absorber está disolviendose ó perdiendose ocasionando rupturas y opacamiento. La adición de la goma gelana provee de cuerpo y estabilidad controlando la humedad y regulando estos problemas. El agar es el hidrocoloide más usado en esta área, pero la goma gelana lo puede reemplazar ampliamente y con una concentración alrededor de 1/7 de la del agar.

PRODUCTOS LACTEOS: La industria láctea es uno de los campos con mayor utilización de hidrocoloides gelificantes, siendo notable el uso de la carragenina por su capacidad de estabilizar las proteínas lácteas.

Los polisacáridos cargados negativamente pueden reaccionar adversamente con los ingredientes de la leche tales como: Proteínas o el Calcio, por lo que en algunos productos no pueden ser usados o se requiere de condiciones o precauciones especiales durante el procesamiento.

Aunque la goma gelana es un polisacárido aniónico se ha encontrado que produce excelente viscosidad o magníficas geles en productos lácteos, por ejemplo: La producción de flanes, en el cual la concentración utilizada es tan solo de 0.4% en comparación con la del almidón o los alginatos, siendo para estos de 3.0% y de 1.1% respectivamente.

En los productos modelo la goma gelana no sólo fué compatible con las proteínas lácteas, si no también con otras proteínas formando geles en presencia de gelatina, clara de huevo y proteínas del suero lácteo.

Se dan a continuación algunas cantidades y formulaciones en las cuales la goma gelana presenta aplicación potencial.

TABLA XVIII

Producción de una jalea de fresa baja en sólidos solubles (38%)

FORMULACION	%
INGREDIENTES	
Fresas	55.69
Sacarosa	30.00
Agua	13.80
Goma Gelana (deacetilada)	0.20
Hexametáfosfato de Sodio	0.20
Scrbato de Potasio	0.05
Benzoato de Sodio	0.05
Colorante	<u>0.01</u>
	100.00

PROCEDIMIENTO

- 1.- Se mezcla la goma gelana con 60grs. de sacarosa.
- 2.- Con agitación se dispersa la goma gelana en 138 grs de agua , se calienta la dispersión hasta 160°F (71°C), y se mantiene por 15 minutos.

- 3.- Por otro lado se combinan los demás ingredientes con las fresas y se calienta esta mezcla a 150°F (71°C).
- 4.- Se combinan las 2 mezcals y se mantiene a la flama lenta hasta que se obtenga el 38% de sólidos solubles.
- 5.- Se vierte en frascos y se enfria con o sin refrigeración.

Fuente: Gellan gum (80)

TABLA XIX

Producción de un postre gelificado en agua
(estilo gelatina)

FORMULACION

INGREDIENTES	%
Agua	85.83
Sacarosa	13.07
Acido adipico	0.58
Citrato de Sodio	0.27
Goma Gelana (deacetilada, clarificada)	0.20
Saborizante	0.04
Colorante	<u>0.01</u>
	100.00

PROCEDIMIENTO

- 1.- Se mezclan todos los ingredientes, y se adiciona el agua caliente.
- 2.- Se agita hasta la disolución total de los ingredientes.
- 3.- Se coloca en moldes, enfriandose con o sin refrigeración.

Fuente: Gellan gum (80)

TABLA XX

Producción de pure de albaricoque
procesado

FORMULACION

INGREDIENTES	%
Mezcla de frutas	
Pure de albaricoque	35.00
Sacarosa	10.00
Agua	3.20
Acido cítrico	1.00
Citrato de Sodio	0.80
Mezcla de Goma Gelana	
Agua	39.25
Sacarosa	10.00
Goma Gelana (deacetilada)	<u>0.75</u>
	100.00

PROCEDIMIENTO

- 1.- Combinar los ingredientes de la mezcla de frutas y mientras se agita es calentada a 160°F (71°C).
- 2.- Se mezcla la goma gelana con la sacarosa y se dispersan en el agua.
- 3.- Se combinan las dos mezclas y se continua el calentamiento hasta un completo mezclado.
- 4.- Se coloca en moldes y se enfría con o sin refrigeración.

Fuente: Gellan gum (80)

TABLA XXI

Producción de un flan de vainilla

FORMULACION

INGREDIENTES	%
Leche	86.186
Azúcar	13.030
Goma Gelana (deacetilada)	0.430
Hexametáfosfato de Sodio	0.170
Sal	0.090
Vainilla	0,090
Colorantes (amarillo 5)	0.003
" (amarillo 6)	<u>0.001</u>
	100.000

PROCEDIMIENTO

- 1.- Mezclar perfectamente todos los ingredientes.
- 2.- Adicionar esta mezcla a la leche y agitar vigorosamente.
- 3.- Calentar a 160°F (71°C) por 10 minutos.
- 4.- Colocarse en moldes y enfriarse a 40°F (4°C)

Fuente: Gellan gum (80)

TABLA XXII

Producción de un relleno para pie
sabor limón

FORMULACION	%
INGREDIENTES	
Agua	72.848
Azúcar	21.860
Almidón	3.560
Jugo de limón en polvo	1.000
Ácido cítrico	0.320
Goma Gelana (deacetilada)	0.150
Sal	0.080
Goma de Xantano	0.080
Cloruro de Calcio	0.050
Hexametáfosfato de Sodio	0.040
Dióxido de Titanio	0.010
Colorante (amarillo 5)	<u>0.002</u>
	100.000

PROCEDIMIENTO

- 1.- Mezclar perfectamente la goma gelana, azúcar, almidón dióxido de titanio, hexametáfosfato de sodio, goma de xantano y el colorante.
- 2.- Mezclar por separado el jugo de limón en polvo, sal ácido cítrico y el cloruro de calcio.
- 3.- Adicionar la mezcla del paso 1 a una olla de presión conteniendo el agua y mezclarse por 3 a 4 minutos.
- 4.- Se coloca la olla de presión a 190°F (87°C) manteniéndose por 5 minutos.
- 5.- Adicionar la mezcla del paso 2 y agitar hasta su completa dispersión.
- 6.- Retirarse del calor, colocarse dentro de la corteza del pie y se enfría en el refrigerador.

Fuente: Gellan gum (80)

TABLA XXIII

Producción de carne estructurada

FORMULACION	%
INGREDIENTES	
Carne en pedazos, cocida, sin agua	53.72
Agua	44.26
Gluco-delta-lactona	1.11
Goma Gelana (deacetilada)	0.35
Sorbato de Potasio	0.15
Hexametáfosfato de Sodio	0.15
Metabisulfito de Sodio	0.13
Goma de Xantano	0.10
Cloruro de Calcio	<u>0.03</u>
	100.00

PROCEDIMIENTO

- 1.- Se adiciona la goma gelana la de xantano y el hexametáfosfato de sodio al agua y se agita vigorosamente por 4 ó 5 minutos.
- 2.- Se calienta a 180°F (82°C) mientras se le adiciona la carne.
- 3.- Después de haberse mezclado un minuto se le agrega la mezcla de sorbato de potasio, metabisulfito de sodio, la gluco-delta-lactona y el cloruro de calcio.
- 4.- Se retira del calor y se enfría bajo refrigeración.

Fuente: Gellan gum (80)

La forma clarificada de la goma gelana deacetilada es usada en la actualidad como sustituto del Agar y comercializada en los Estados Unidos con el nombre de "Gelrite". (19,55)

Algunos microorganismos como los de la Tabla - XXIV, fueron comparados en diferentes medios preparados con "Gelrite" y con Agar. En todos los casos el crecimiento en el medio preparado con "Gelrite" es similar al crecimiento sobre el medio de control (Agar), como por ejemplo: El brillo verde metálico de la E. coli en agar EMB, también se presentó en EMB"Gelrite", las reacciones de hemólisis de Streptococcus y Staphylococcus son las mismas en el medio sangre solidificado con Agar o con "Gelrite". Preparaciones con TSI (Triple azúcar Hierro) en "Gelrite" producen todas las reacciones características con los microorganismos apropiados, entre ellas se incluyen la formación de ácido sulfhídrico, la formación de gas, ácido butírico y reacciones alcalinas. La difusión de antibióticos a través del medio Mueller-Hinton solidificado con "Gelrite" presenta muy pocas diferencias principalmente con los antibióticos positivos ya que reaccionan con el carácter aniónico del "Gelrite", provocando pequeñas reducciones en el diámetro de la zona afectada. (11)

Otro uso importante de la goma gelana está en el cultivo de tejidos de plantas; Esto consiste en llevar a cabo la reproducción asexual de las plantas por mediación de pequeños pedazos de tejido de la planta o por las células solas sobre una matriz gelificada, en donde se puede desarrollar la planta, porque en dicha matriz también se encuentran todos los nutrientes y reguladores de este crecimiento. Después de algunas semanas la planta desarrollada puede ser transplantada y así permitir su desarrollo hasta que este lista para venderse o replantarse. El Agar es comunmente usado en esta aplicación pero en algunas ocasiones contiene compuestos que son tóxicos para el crecimiento de la planta, por lo que se prefiere la goma gelana, la que además solo se usa en un cuarto de la concen-

TABLA XXIV

Microorganismos probados para crecimiento en un medio conteniendo "Gelrite"

MICROORGANISMO	MEDIO
<u>Agromyces ramosus</u> (ATCC 25173)	Caldo Soya Tripticaasa (0.9%Gelrite+0.2%KCl)
<u>Athrobacter globiformis</u> (ATCC 8010)	" " " " " "
<u>Aerobasidium pullulans</u> (NRRL Y 3861)	Caldo papa-dextrosa (0.75%Gelrite+0.08%MgCl ₂ .6H ₂ O)
<u>Azobacter vinelandii</u> (ATCC 9047)	Caldo Burk's (0.9%Gelrite+0.2%KCl)
<u>Bacteriostylin lactiogenes</u> (ATCC 19361)	" " " " " "
<u>Enterobacter cloacae</u> (MB 2646)	Caldo nutriente (0.9%Gelrite+0.2%KCl)
<u>Erwinia carotovora</u> (ATCC 8061)	" " (0.6% " +0.1%MgCl ₂ .6H ₂ O)
<u>Escherichia coli</u> (MB 2885)	Azul de metileno-Eosina (0.6% " +0.3%NaCl)
<u>Klebsiella pneumoniae</u> (MB 2901)	MacConkey (0.6%Gelrite)
<u>Nocardia salmonicolor</u> (ATCC 21243)	Caldo nutriente (0.6% " + 0.1%MgCl ₂ .6H ₂ O)
<u>Proteus mirabilis</u> (MB 2830)	" " (0.9% " + 0.2%NaCl)
<u>Proteus vulgaris</u> (MB 2829)	" " " " " "
<u>Salmonella pullorum</u> (MB 2828)	MacConkey (0.6% ")
<u>Salmonella schottmulleri</u> (MB 2837)	Triple Azúcar-Hierro(0.6%Gelrite)
<u>Shigella</u> (MP 2880)	MacConkey " "
<u>Staphylococcus aureus</u> (MB 2868)	Medio sangre " "
<u>Staphylococcus pyogenes</u> (ATCC 13631)	Medio sangre (0.6%Gelrite)
<u>Trichoderma longibrachiatum</u> (ATCC 13631)	Caldo papa-dextrosa (0.75% " + 0.008%MgCl ₂ .6H ₂ O)
<u>Zooglyphus panigera</u> (ATCC 25935)	Caldo Soya Tripticaasa (0.9%Gelrite+0.2%KCl)

El medio Azul de metileno-Eosina contiene: 1% de peptona, 0.5% Lactosa, 0.5% de sacarosa, 0.2% de K₂HPO₄, 0.04% de eosina y 0.0065% de azul de metileno.

El medio MacConkey contiene: 1.7% de peptona, 0.3% de proteosa-peptona, 1.0% lactosa, 0.15% de sales biliares, 0.5% de NaCl, 0.003% de rojo neutral y 0.0001% de cristal violeta.

La base Triple Azúcar-Hierro contiene: 0.3% de extracto de carne, 0.3% de extracto de levadura, 1.5% de peptona, 0.5% proteosa-peptona, 1% lactosa, 1% sacarosa, 0.1% dextrosa, 0.02% FeSO₄, 0.5% NaCl, 0.03% Na₂S₂O₃ y 0.0024% rojo de fenol.

La base medio sangre contiene: 1% triptosa, 0.3% de extracto de carne y 0.5% de NaCl.

Fuentes: Progress in industrial microbiology (37)

Agar-like polysaccharide produced by Pseudomonas species (38)

tración del Agar. (19,37,79)

Debido a las características gelificantes del "Gelrite", puede ser también utilizado en la creación de matrices para la inmovilización tanto de enzimas como de células, un área que ha recibido mucha atención en la Biotecnología en los últimos años. (37)

También se puede presentar un uso potencial del "Gelrite" en estudios de electroforesis en gel, pero puede ser limitado debido a su carga aniónica. Realizando una neutralización química de los ácidos nucleicos se mejoran las propiedades. (37)

ACCION FISIOLOGICA

Es importante hacer notar que en este momento la goma gelana en cualquiera de sus formas NO ha sido aprobada para su uso en alimentos. Sin embargo se están haciendo esfuerzos para que la F.D.A., la apruebe, lo que probablemente ocurrirá en 1987. (7)

Los estudios toxicológicos realizados hasta la fecha tienen los siguientes resultados: (79,80)

- Estudios de toxicidad oral aguda en ratas indican que el LD₅₀ es más alto de 5,000 mg/k.
- Pruebas toxicológicas de inhalación aguda en ratas expuestas por 4 horas a una concentración de 6.09 mg/l. no produjeron ninguna muerte en un grupo de 10 animales, lo que indica que el LC₅₀ es más alto de 6.09 mg/l.
- Estudios de irritación "Draize eye" en conejos indicaron que el producto no es considerado como un irritante a los ojos.
- Recientemente se completó un estudio de 90 días en los cuales las ratas fueron alimentadas con niveles subcrónicos (por arriba del 6%) no encontrándose ningún efecto adverso.

CAPITULO V

ANALISIS VENTAJAS-DESVENTAJAS EN EL USO
DE LA GOMA GELANA

La utilidad comercial de las gomas está basada en la capacidad que presentan para modificar las propiedades básicas del agua, por lo que para que una nueva goma tenga alguna aplicación práctica será necesario que por lo menos tenga estos requerimientos:

- 1.- Sea soluble en agua.
- 2.- Tenga propiedades funcionales mejores (o por lo menos iguales) a las mostradas por las gomas tradicionales.
- 3.- Este disponible en una proporción regular en la fuente de suministro.

Los requerimientos anteriores son esenciales, sin embargo para la selección de una goma en una aplicación específica se requiere de otros aspectos como los mencionados en la Tabla XXV. Dichos aspectos no necesariamente están colocados en orden de importancia e inclusive no la totalidad de ellos son tomados en cuenta para la selección apropiada de la goma.

Como se refirió desde el primer capítulo, no todos los hidrocoloides presentan la propiedad de poder gelificar; Solo lo hacen algunos de ellos, recibiendo el nombre de "Agentes gelificantes tradicionales", dentro de los cuales se encuentran el Agar, Alginatos, Pectinas, Almidón, Carragenina, Furcellarano e indudablemente la Gelatina aunque no sea de naturaleza polisacárida.

La utilización de los distintos agentes gelificantes requiere de conocimientos adecuados y de una amplia experiencia práctica en los productos en los cuales se van

TABLA XXV

Aspectos pertinentes en la selección de un hidrocoloide

- 1.- Tipo de producto en el cual es usado: Mezcla sólida líquido concentrado, alimento deshidratado, congelado ó gelificado.
- 2.- Apariencia del producto terminado: Cuerpo, textura.
- 3.- Propiedades opticas del producto terminado: Opaco transparente, translucido ó de algún color.
- 4.- Costo.
- 5.- Viscosidad: Consistencia, tixotropía o gelificación.
- 6.- Textura: Gomosa, viscosa ó adhesiva.
- 7.- Sentido al tacto: Aceitosa, pegajosa ó uniforme.
- 8.- Olor.
- 9.- Propiedades emulsificantes: Primaria ó secundaria.
- 10.- Propiedades especiales: Estabilidad al ácido, formadora de filmes, estabilizador de espumas.
- 11.- Combinación con otras gomas: Efectos sinergisticos.
- 12.- Compatibilidad: Con los constituyentes de los alimentos, con otros aditivos inertes en el sistema.
- 13.- Estabilidad: Temperatura, humedad, tiempo.
- 14.- Preservación: Estatus bacteriologicos, subjetividad al ataque bacteriano.
- 15.- Consideraciones legales: Toxicidad, lista GRASS, estandares de identidad, niveles permitidos.

Fuente: Gum technology in the food industry (28)

a usar. Desde el punto de vista práctico sería ideal el encontrar un solo agente gelificante que presentara todas las características de los agentes gelificantes tradicionales y además fuera usado indistintamente en todos los productos con la misma certeza de que el producto no sufriende modificaciones en su calidad. Según los estudios y las prácticas hechas en productos "modelo", la Goma - Gelana ha sido considerada como "Agente gelificante universal", ya que puede ser usada en una gran variedad de productos alimenticios, reemplazando a los agentes gelificantes enunciados anteriormente, en ocasiones a niveles considerablemente menores.

El objetivo primordial de este trabajo es el analizar desde varios puntos de vista, la posibilidad de substituir específicamente la Carragenina por la Goma - Gelana, aunque no dejará de referirse a los demás agentes gelificantes. Para efectos de claridad separaremos el análisis en tres partes:

Análisis sobre la obtención y producción.

Análisis sobre las propiedades fisico-químicas y la estructura.

Análisis sobre el producto final.

Análisis sobre la obtención y producción:

La Carragenina es extraída de varias especies de algas rojas especialmente los géneros Eucheuma, -- Chondrus y Gigartina. Aunque estos géneros están ampliamente distribuidos por todo el mundo para algunas naciones es necesario el importar tanto la materia prima (en países que posean la tecnología necesaria para su extracción) como el extracto en sí. En el caso concreto de México se requiere de la importación que según el Instituto Mexicano del Comercio Exterior fué de 18,450 K. con un valor aproximado de 1,698,936 Dlls. (dato de enero/junio 1984). Aunque en Baja California crece una de las mejores especies productoras (Gigartina johnstonii), no es aprovechada ampliamente.

La cantidad y la calidad de la Carragenina producida por el alga en sí depende en gran parte de factores climatológicos (temperatura, fuerza del oleaje, etc.) así como también en algunas especies del ciclo de reproducción en el que se encuentre.

Algunas de las especies productoras de Carragenina pueden ser obtenidas con grandes rendimientos si son cultivadas en acuicultura, aunque también presentan los mismos problemas de cambios climatológicos bruscos (tormentas, tifones, etc.), lo cual reduce grandemente dicha producción.

Para el crecimiento de dichas algas sea o no en acuicultura se necesitan áreas específicas, las cuales - observando el incremento en la utilización del extracto, están siendo insuficientes, por lo cual se necesitará de un incremento constante de dichas áreas para cubrir las necesidades. Otro factor importante es la mano de obra que se necesita para la recolección ya que con su remuneración influye en el precio final del extracto. El precio final del extracto se mantendría más o menos constante si no hubiera ninguna condición meteorológica adversa ya que de ocurrir alguna de ellas, el precio se elevaría considerablemente.

La Goma Gelana elimina todos estos problemas, ya que es obtenida por fermentación de Pseudomonas elodea en un medio adecuado, por lo que no requiere de áreas especiales, no requiere climas y condiciones meteorológicas especiales, no requiere de mucha mano de obra por lo cual abarata costos y para algunos países no requerirá de importar se.

El único inconveniente en este renglón, es la inversión inicial que tendrá que poner la compañía, para la compra de todo el equipo indicado para realizar la fermentación (fermentadores y otros equipos), así como de la disponibilidad de las sustancias necesarias para la misma y la recuperación (medio fermentativo, alcohol isopropílico u otros, etc.)

Con referencia a la producción:

Algunas de las especies productoras de Carrage--
nina presentan un solo tipo de esta, pero hay otras que
contienen los dos ó tres tipos, por lo cual es difícil el
obtener el extracto con un solo tipo puro. Se tiene que
observar previamente la utilidad práctica de dicho extrac--
to y sabiendo esto se procede a realizar una clasificación
inicial de las algas antes de procesarse o de recurrir a --
ciertas modificaciones controladas dentro del proceso ge--
neral de obtención. En ocasiones y para algunas especies
existen procesos específicos para la extracción, todos --
ellos bajo patentes. Para algunos extractos será necesaa--
rio el aplicar el proceso de estandarización debido a que
en ocasiones no hay reproducibilidad del resultado.

La Goma Gelana presenta desde este punto de vis--
ta varias ventajas pero también algunas desventajas.

Como ventajas tenemos: La rapidez de obtención,
el polímero presenta una gran reproducibilidad, se usa una
técnica muy sencilla de producción (fermentación y preci--
pitación con isopropanol), lo cual ahorra muchos otros pa--
sos que pueden ocasionar perdidas de material o degradaci--
ones indeseables reduciendo la calidad del producto.

Como desventajas principales tenemos: El micro--
organismo productor (*P. elodea*), fermenta el 50% de la --
fuente de Carbono (Glucosa), no se han realizado otras in--
vestigaciones con otras fuentes de Carbono, por lo cual --
sería por ahora la única.

Es necesario que al llevarse a cabo la fermenta--
ción todos los factores siguientes se encuentren perfecta--
mente controlados: pH, temperatura, composición del medio,
porcentaje del inóculo, agitación, aereación y tiempo de
fermentación, factores que con las técnicas modernas no --
será difícil el mantenerlos constantes.

Al igual que en todas las fermentaciones aerobicas y sumergidas en las que se producen exopolisacáridos extracelulares, se lleva a cabo un gran aumento en la viscosidad del medio conforme se desarrolla la fermentación, en el caso de la Goma Gelana no es la excepción por lo que se requiere de grandes fermentadores ($50-200 \text{ m}^3$), de una gran fuerza de agitación y de aereación, porque una mala homogeneización del medio limita la cantidad de Oxígeno reduciéndose la productividad. Se presenta cierta dificultad al momento de separar las células y además se requiere de gran cantidad de solvente para realizar la precipitación.

Sería muy conveniente el realizar experimentaciones para llevar a cabo una fermentación continua de Goma Gelana la cual disminuiría los costos de producción, además de obtenerse la goma en mayor cantidad y rapidez.

Análisis sobre las propiedades fisico-químicas y la estructura:

Tanto la Carragenina como la Goma Gelana son heteropolisacáridos lineales y aniónicos, que reaccionan consigo mismo y con algunos polímeros positivos (principalmente proteínas lácteas) para producir efectos gelificantes o espesantes en medios acuosos o lácteos.

La Carragenina está compuesta de tres familias -- según su estructura (K, λ, ρ). La familia K es una de las más usadas en la industria alimenticia principalmente dos de sus miembros la K y la λ , ambas difieren en la cantidad y posición de los grupos sulfatos, lo cual varía ampliamente sus propiedades. Dichas propiedades fisico-químicas son -- observadas en la Tabla X del capítulo III.

La Goma Gelana se presenta en tres tipos: La acetilada y la deacetilada que difieren sólo en el con--

tenido de grupos acetilo, lo que origina también una variabilidad en sus propiedades. El tercer tipo la forma la deacetilada clarificada cuya diferencia esencial es - una mayor claridad (pureza) para usarse en algunos productos.

Las propiedades de la Goma Gelana deacetilada son muy parecidas a las que se obtienen con K carragenina por lo que dicho análisis se concretará a estos dos tipos:

Ambas requieren de la presencia de un catión para gelificar y tanto la fuerza del gel como el rango de histeresis dependen de la concentración de dicho catión. El tipo de catión requerido para la gelificación de la carragenina está restringido a Potasio, Rubidio o Cesio, - mientras que la Goma Gelana lo hace con cationes monovalentes (Potasio, Sodio) o divalentes (Magnesio, Calcio).

Una y otra se disuelven en agua caliente y cuando son enfriadas con la concentración y cationes adecuados la Goma Gelana gelifica inmediatamente cuando la temperatura de endurecimiento se alcanza lo que no ocurre con la carragenina, la cual empieza a incrementar su viscosidad - antes de gelificar lo cual puede ocasionar algunos problemas de dispersión.

Las dos presentan geles termoreversibles, duras, quebradizas y en algunas aplicaciones se presenta el fenómeno de la sinéresis, siendo más común para la K carragenina. En la Goma Gelana se puede reducir este problema con la adición de Goma de Algarrobo, Goma de Xantano, Goma Guar ó C.M.C. y en la K carragenina con la adición de - Goma de Algarrobo principalmente.

Las propiedades de los geles de K carragenina - pueden ser modificados con mezclas con λ carragenina o con Goma de Algarrobo, mientras que los geles de Goma Gelana también se pueden modificar con la adición de Goma Gelana acetilada o con gelatina.

La K carragenina presenta una gran capacidad de estabilizar las proteínas lácteas provocando espesamiento o gelificación en dicho medio. Capacidad que en la Goma

Gelana aún está en observación, pero que en algunos productos lácteos "modelo" funciona perfectamente.

La diferencia entre la temperatura de endurecimiento y la de reblandecimiento del gel (rango de histéresis) es otra de las diferencias importantes ya que para la Goma Gelana es de 50-55°C, para la Carragenina es tan solo de 10-15°C.

Análisis sobre el producto final:

La concentración usual de una u otra varían mucho dependiendo del uso que se les quiera dar pero en general para la K Carragenina es de 0.5% a 1.5%, mientras que la de la Goma Gelana deacetilada en productos modelo va de 0.02% a 0.4%.

De acuerdo con la compañía productora (Kelco - Division of Merck & Co., Inc.) una concentración de un 1% de Goma Gelana deacetilada con 0.5% de Cloruro de Potasio, da un gel con una fuerza 50% mejor que el obtenido con K carragenina. Debido a esta gran fuerza en el gel con tan poca concentración la Goma Gelana deacetilada puede substituir en algunas aplicaciones a la K carragenina. (7)

Aunque la Goma Gelana todavía no está autorizada para su uso en alimentos, se espera que compita y con grandes ventajas con la K carragenina. Está última esta bajo estudios toxicológicos, porque ciertos fragmentos de bajo peso molecular son potencialmente "tóxicos" para el hombre.

Análisis entre la Goma Gelana deacetilada y el Agar:

La Goma Gelana presenta ventajas intrínsecas de origen y proceso ya que el Agar al igual que la Carragenina es extraído de algas.

Con respecto a las propiedades físico-químicas y al producto final la Goma Gelana deacetilada presenta las siguientes ventajas:

- 1.- Se usa en una concentración menor: Teniendo por ejemplo una solución de 0.5% de Goma Gelana con 0.1% de Cloruro de Magnesio se obtiene un gel con una fuerza igual al obtenido con Agar con una concentración de 1.5%.
- 2.- Es producida por fermentación, lo cual significa ahorro en cosecha y recolecta.
- 3.- Presenta una excelente claridad y brillantez usando la Goma Gelana deacetilada y clarificada.
- 4.- Es muy estable al ataque enzimático. Tabla XVI
- 5.- Presenta un rango de histéresis mayor: 35-40°C para el Agar y de 50-55°C para la Goma Gelana.
- 6.- Gelifica rápidamente cuando la temperatura de endurecimiento es alcanzada.
- 7.- En algunas aplicaciones (cultivos de tejidos de plantas) los grupos sulfatos del Agar pueden inhibir el crecimiento de algunas plantas, lo que no sucede con la Goma Gelana, presentando además con su uso un crecimiento más rápido y es usada en 1/4 de la concentración del Agar. (19)
- 8.- La Goma Gelana deacetilada y clarificada es comercializada en los Estados Unidos, con el nombre de "Gelrite" y es usada potencialmente en medios microbiológicos con ninguna diferencia en relación al Agar. Tabla XXIV

Lo único que se puede considerar como desventaja en este plano, es la necesidad que presenta la Goma Gelana de un catión para poder gelificar.

Análisis entre la Goma Gelana y otros hidrocoloides:

Consideraremos en esta sección a todos los demás agentes gelificantes nombrados al principio del capítulo, observándose las características comunes así como la potencialidad que se puede presentar para su substitución.

Una de las principales ventajas de la Goma Gelana como ya se viene refiriendo anteriormente es la que se presenta por su origen (fermentación de la bacteria *P. elodea*) y por su método de obtención (manteniendo constantes todas

las variables del fermentador).

Refiriéndose concretamente a los Alginatos, sus propiedades dependen de la relación estructural entre el ácido manurónico y el gularónico. Dichas relaciones se ven afectadas por numerosos aspectos entre los cuales - están: La especie de alga, las condiciones climatológicas, el método de extracción, la ubicación y las condiciones del área de crecimiento.

Una de las propiedades comunes entre los Alginatos y la Goma Gelana deacetilada la constituye la reactividad en frío. Dicha propiedad consiste en la capacidad que presentan ambos en formar geles en frío, con la presencia del catión Calcio. Aunque el gel formado con Alginato sea estable a temperatura ambiente, el producido por la Goma Gelana deacetilada puede mantener dicha estabilidad a una mayor temperatura además de ser termoreversible.

En algunos productos los Alginatos se han usado como retenedores de forma en pedazos de fruta o como agente estructurante en carnes, cuyas concentraciones típicas son del orden del 1% en ambos casos. El uso de la Goma Gelana deacetilada en dichos productos disminuye la concentración a 0.7% y a 0.35% respectivamente. (80)

Las Pectinas son obtenidas de algunos cítricos y de la manzana por lo cual su producción está sujeta al rendimiento de dichos árboles. Durante el proceso de extracción hay que tener un especial cuidado en la acidez y en la temperatura para evitar una excesiva de-esterificación o hidrólisis sobre todo en el caso de obtener la Pectina alto metoxilo.

Las Pectinas con bajo metoxilo presentan características muy similares a las obtenidas con Alginatos porque forman geles en frío y con cationes de Calcio, características que también posee la Goma Gelana deacetilada, por ello y por las propiedades duras y quebradizas del gel formado puede substituir a este tipo de Pectina en

mermeladas con bajo contenido de sólidos solubles, pro --
 procionando una excelente claridad, con una concentración
 menor. (0.8% a 1% en contra de 0.2% de la goma gelana).

El almidón aunque es el más difundido en la na-
 turalza, se presenta en muchas formas y cada una de --
 ellas exhibe propiedades específicas (relación entre ami-
 losa y amilopectina) por lo cual y para una aplicación en
 particular se tendrá que elegir o modificar química ó --
 enzimáticamente el almidón elegido. En algunos pudines ó
 rellenos para pays si se puede substituir total o parcial-
 mente el almidón por la goma gelana.

La goma de xantano al igual que la goma gelana
 se obtienen por fermentación microbiana, solo que con di-
 ferentes microorganismos productores; Siendo Xantomonas
campestris para la primera y P. elodea para la segunda.
 Durante la fermentación (aeróbica y sumergida) de ambas -
 se tienen que controlar estrictamente factores como: pH,
 temperatura, aereación, agitación, etc., y observando la
 reproducibilidad del resultado así como las experiencias
 adquiridas en el manejo de la fermentación de la goma de
 xantano, se podría hacer una cierta similitud con el de -
 la goma gelana, esperando que se pueda llegar a usar al
 mismo nivel.

Como principales diferencias durante las fermen-
 taciones (aparte de que las condiciones de las mismas son
 diferentes) tenemos: Ambas fermentan la glucosa con un -
 rendimiento aproximado de goma de xantano de un 60%, en
 cambio para la goma gelana es de aproximadamente un 50%.
 La goma de xantano no sólo se produce con X. campestris,
 sino también con X. phaseoli, X. malvacearum y X. carotae
 mientras que la goma gelana por el momento se obtiene --
 sólo con P. elodea.

La estructura primaria de la goma de xantano -
 así como la forma que adopta en solución son las respon-
 sables de todas sus propiedades, haciendola única cuando
 se usa como agente emulsificante o espesante. En cambio

en la goma gelana tanto la estructura primaria como la forma adoptada en solución todavía no están muy aclaradas pero con la presencia de cationes mono o divalentes pueden ocasionar la gelificación bajo calentamiento/enfriamiento ó en frío, siendo esto una innovación en este campo.

Como se refirió en el capítulo II, no todas las gomas presentan la propiedad gelificante, siendo está la diferencia esencial entre la goma gelana y la goma de xantano, por lo cual su desarrollo correspondería a áreas diferentes.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

- + La Carragenina, el Agar, las Pectinas, los Alginatos, el almidón y mezclas sinérgicas de Goma de Algarrobo/ Goma de Xantano y goma de Algarrobo/ Carragenina, reciben el nombre de "Agentes gelificantes tradicionales". En estudios recientes se han encontrado otra clase de gomas obtenidas por fermentación recibiendo el nombre de "Biogomas" entre las que está incluida la Goma Gelana que -- también posee las propiedades gelificantes por lo cual se puede comparar ampliamente con los primeros.
- + La Carragenina es obtenida del extracto de tres géneros de algas rojas principalmente (Chondrus, Gigartina y Eucheuma); por otro lado la Goma Gelana se obtiene por la fermentación de Pseudomonas elodea en un medio adecuado y con condiciones estrictamente controladas.
- + Tanto la Carragenina como la Goma Gelana son heteropolisacáridos lineales y aniónicos, presentando diferentes estructuras primarias; sin embargo muestran propiedades muy similares cuando gelifican, entre las que cabe mencionar están: Obtención del gel bajo calentamiento/ enfriamiento, necesidad de ciertos cationes para gelificar, los geles obtenidos son firmes y quebradizos y en algunas aplicaciones presentan sinéresis (siendo más notoria en la Carragenina)
- + El mecanismo de gelificación de la Goma Gelana todavía no está muy aclarado pero se deduce por sus propiedades que incluye tanto al de "doble hélice" (Carragenina) como al de "caja de huevo" (Alginatos, Pectinas).

- + Las ventajas principales que presenta la - Goma Gelana sobre la carragenina se detallan a continuación:
 - Tiempo, economía y facilidad de obtención.
 - Mayor reproducibilidad del polímero.
 - Gelifica con cationes mono ó divalentes.
 - Mayor rango de histéresis.
 - Se usa en algunas aplicaciones en una con centración mucho menor.

- + Además de presentar ventajas en contra de la Carragenina también lo hace con el Agar, Alginatos Pectinas, Almidón, Goma de Algarrobo/Goma de -- Xantano, Goma de Algarrobo/Carragenina y Gelatina por lo cual puede ser considerada como "Agente - gelificante universal".

- + La Carragenina está actualmente bajo estudios toxicológicos por presentar cierta "toxicidad" de sus fracciones de bajo Peso Molecular, por lo que según la F.D.A. sólo se puede usar en alimentos - aquellas que posean un Peso Molecular mayor de - 100,000.

- + La Goma Gelana todavía NO está autorizada - plenamente para su uso en alimentos, pero se espera que esto ocurrirá en 1987, e inmediatamente suceda esto, se podrá llevar a cabo la sustitución total o parcial tanto de la Carragenina - como de los demás agentes gelificantes.

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Abbott, I.A.; Chapman, F.A.; 1981; Evaluation of carrageenan as a substitute for agar in microbiological media; Arch. Microbiol. 128 (4); 355-359.
- 2.- Al-Suhail, A.A.; Raid, P.E.; 1984; Studies of the degraded carrageenan induced colitis in rabbits; Histochem. J. 16(5); 543.
- 3.- Allene, J.; Rogovin, P.; Cadmus, C.M.; Silman, W.R. and others; 1976; Polysaccharide (Xanthan) of Xantomonas campestris NRRL-1459. Procedures for culture maintenance and polysaccharide production, purification and analysis; Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture; 1-14.
- 4.- Anonymous; 1982; Gums; Food Eng. 54 (8):112.
- 5.- Anonymous; 1983; Blended gums offer unique features; Food Eng. 55(4):122.
- 6.- Anonymous; 1983; Sanitation and maintenance; Food Eng. 55(3):137.
- 7.- Anonymous; 1983; A new gum; Food Eng. 55(1):52-53.
- 8.- Anonymous; 1983; Algin-calcium reaction produces new dessert gels; Food Eng. 55(9):66-67.
- 9.- Apt, K.E.; 1984; The polysaccharide of the parasitic red alga Hypnococlex stellaris borgesensis; Bot. Mar. 27(10):489-490.
- 10.- Baird, J.K.; Shim, J.L.; 1985; Non-heated gellan gum gels; Eur. Pat. Appl. EP 130,589.
- 11.- Barry, A.L.; Creitz, L.; Packer, R.R.; 1985; Feasibility study of disk diffusion susceptibility test with Mueller-Hinton broth solidified with "Gelrite", and agar substitute.; J. Clin. Microbiol. 21(3):409-414.

- 12.- Bellion,C.; Brigand,G.; Prome,J.C. and others; 1983
Identification and characterization of biological
precursors of carrageenans using Carbon-13NMR -
spectroscopy.; Carbohydr. Res. 119(10):31-48
- 13.- Bourne,C.M.; 1982; Food texture and viscosity;
Academic Press; New York; U.S.A.; Pp:199-246.
- 14.- Braudo,E.E.; Pleschina, I.G.; 1984; Structural
characterization of thermoreversible anionic poly-
saccharides gels by their elastoviscous properties;
Carbohydr. Poly. 4(1):23-48.
- 15.- Browsey,G.J.; Chilvers,G.R.; L'Anson,K.; Morris,V.J.:
1984; Some observations of the characterization of
gellan gum solutions; Int. J. Biol. Macromol. 6(4):
211-214.
- 16.- Carroll,V.; Chilvers,R.G.; Franklin,D.; Miles,J.M.;
Morris,V.J.; 1983; Rheology and microstructure of
solutions of the microbial polysaccharide from
Pseudomonas elodea; Carbohydr. Research. 114: 181-
191.
- 17.- Carroll,V.; Milles,M.J.; Morris,V.J.; 1984; --
Synergistic interactions kappa-carrageenan and
Locust Bean gum in Gums and Stabilizers for the -
Food Industry 2; Pergamon Press; Great Britain.;
Pp: 501-507
- 18.- Chapman and Chapman; 1980; Seaweeds and their uses;
Chapman and Hall Ltd; U.S.A.; Pp: 98-148.
- 19.- Colegrove,G.T.; 1983; Agricultural applications of
microbial polysaccharides; Ind. Eng. Chem. Prod.
Res. Dev.; 22(3):456-460.
- 20.- Drifford,M.; Tivant,P.; Rochas,C.and others; 1984;
Light scattering in aqueous solutions of κ carragee-
nan; J. Phys. Chem. 88(7):1414-1420.
- 21.- Ekstroem,L.G.; 1985; Molecular weight distribution
and the behaviour of κ carrageenan on hydrolysis
part II.; Carbohydr. Res. 135(2):283-289.

- 22.- Ekstroem, L.G.; Kuivinen, J.; Johansson, A.G.; 1983; Molecular weight distribution and hydrolysis - behaviour of carrageenans; Carbohydr. Res. 116(1): 89-94.
- 23.- Laserna, E.C.; Uyenco, F.; Epifanio, E., and others; 1981; Carrageenan from Eucheuma striatum (Schmitz) in media for fungal and yeast cultures; Appl. Environ. Microbiol. 42(7):174-175.
- 24.- Fox, J.B.; Ackerman, S.A.; Jenkins, R.; 1983; Effect of anionic gums on the texture of pickled frankfurters; J. Food. Sci. 48(4):1031-1035.
- 25.- Franco, G.L.; 1978; Anteproyecto para la producción de carragenina en México; México D.F.; Pp: 1-122.
- 26.- Frost, J.; Farkas, E.H.; Glicksman, M.; 1984; Objective characterization of hydrocolloid organoleptic properties; Food Technol. 38(1):118-122.
- 27.- Furia, T.; 1981; Gums in Handbook of food additives; 2^oed.; Vol.1; CRC Press Inc.; Boca Raton, Florida; U.S.A.; Pp.295-325.
- 28.- Glicksman, M.; 1969; Gum technology in the food industry; Academic Press; New York; U.S.A.; Pp: 215-235.
- 29.- Glicksman, M.; 1984; Role of hydrocolloids in food processing in Gums and Stabilizers for the food Industry 2; Pergamon Press; Great Britain; Pp: 297-319.
- 30.- Greer, C.W.; Yaphe, W.; 1984; Hybrid (Iota, Nu, Kappa) carrageenan from Eucheuma nudum, identified using Iota and Kappa-carrageenases and ¹³C-Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.; Bot. Mar. 27(10):479-484.
- 31.- Greer, C.W.; Yaphe, W.; 1984; Characterization of hybrid (Beta, Kappa, Gamma) carrageenan from Eucheuma gelatinae J. Agardh using carrageenases infrared and ¹³C-Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy; Bot. Mar. 27(10):473-478.

- 32.- Igoe, R.S.; 1982; Hydrocolloid interactions useful in food systems; Food Technol. 36(4):72-74.
- 33.- Erick, P.J.; Lindberg, B.; Sandford, P.A.; 1983; Structural studies of gellan gum, an extracellular polysaccharide elaborated by Pseudomonas elodea; Carbohydr. Research. 124: 135-139.
- 34.- Kang, K.S.; Colegrove, G.T.; Veeder, G.T.; 1982; Deacetylated polysaccharide S-60; U.S. Patent US 4,326,052.
- 35.- Kang, K.S.; Cotrell, I.W.; 1979; Polysaccharides in Microbial Technology; Vol. 1; Academic Press; New York; U.S.A.; Pp:417-481.
- 36.- Kang, K.S.; Veeder, G.T.; 1982; Polysaccharide S-60 bacterial and bacterial fermentation for its preparation; U.S. Patent US 4,326,053.
- 37.- Kang, K.S.; Veeder, G.T.; Cotrell, I.W.; 1983; Some novel bacterial polysaccharides of recent development in Progress in Industrial Microbiology; Vol. 18; Elsevier; Netherlands; Pp.232-253.
- 38.- Kang, K.S.; Veeder, G.T.; Mirrasoul, P.J.; Kaneko, T. and others; 1982; Agar like polysaccharide -- produced by a Pseudomonas species: Production and basic properties; Appl. Environ. Microbiol. 43(5): 1086-1091.
- 39.- Kelco Technical Bulletin F-40; Algin for emulsifying thickening, suspending and stabilizing food products.
- 40.- Kelco Technical Bulletin DB-18; Keltrol and Keltrol F, Xanthan gums for food, pharmaceutical and cosmetic applications.
- 41.- Kennedy, J.F.; 1984; Production, properties and -- applications of xanthan in Progress in Industrial Microbiology; Vol 19; Elsevier; Netherlands; Pp: 319-365.

- 42.- Kennedy, J.F.; Griffiths, A.J.; Atkins, D.P.; 1984; The application of hydrocolloids: Recent development in Gums and Stabilizers for the Food Industry 2; Pergamon Press; Great Britain; Pp: 417-455.
- 43.- Kitabayashi, K.; 1982; Protein aggregating agents for treatment of protein-rich wastewater; JP Patent 57,132,508.
- 44.- Kitabayashi, K.; 1982; Coagulation of proteins in wastewater; JP Patent 57,207,589.
- 45.- Klein, E.; Matsuihiro, B.; Utrera, R.; Polysaccharides from Chilean seaweeds. Part XIII: Studies on the carrageenan from Gigartina papillata; Rev. Latinoam. Quím. 14(3-4):128-130.
- 46.- Kohlmeyer/Kohlmeyer; 1979; Maryne Mycology, the higher fungi; Academic Press; New York; U.S.A.; Pp: 284
- 47.- Kwon, S.S.; 1983; Physical and chemical properties of carrageenan fractions obtained by sequential extraction of Chondrus crispus; Diss. Abst. Int. B.; 43(8):2491.
- 48.- Lion corp.; 1983; Oil-in-water emulsion foods; JP Patent 58 47,463.
- 49.- Marine Colloids; 1984; The carrageenan people; Introductory bulletin A-1; U.S.A.
- 50.- Marchessault, R.H.; 1984; Carbohydrate polymers: nature's high-performance materials; CHEMTECH (9):542.
- 51.- Marrs, W.M.; Kilcast, D.; Fry, J.C.; 1984; Electro-phoretic separation of carrageenans in Gums and Stabilizers for the food Industry 2; Pergamon Press; Great Britain; Pp: 507-516.
- 52.- McCandless, E.; Gretz, M.R.; 1984; Biochemical and immuno-chemical analysis of carrageenans of the Gigartinales and Phylloporaceae; Hydrobiologia 116/117:175-177.

- 53.- McCandless,E.; West,J.A.; Guiry,D.M.; 1983; --
Carrageenan patterns in the Gigartineae; Biochem. Syst. Ecol. 11(3):175-182.
- 54.- McCleary,B.V.; Dea,M.I.; Clark,A.H.; 1984; the
fine structure of carob and guar galactomannans in
Gums and Stabilizers for the Food Industry 2; Pargamon Press; Great Britain; Pp: 33-43.
- 55.- Miles,M.J.; Morris,V.J.; O'Neill,M.A.; 1984; Gellan
gum in Gums and Stabilizers for the Food Industry 2;
Pargamon Press; Great Britain; Pp: 485-497.
- 56.- Mitsubishi Acetate Co.,Ltd; 1982; Carrageenan manu-
facture; Jpn. Kokai Tokkyo Koho; JP 57 202,302.
- 57.- Mitsubishi Acetate Co.,Ltd; 1983; Polysaccharide;
Jpn. Kokai Tokkyo Koho; JP 58 103,502.
- 58.- Mitsubishi Acetate Co.,Ltd; 1983; Carrageenan --
manufacture; Jpn. Kokai Tokkyo Koho; JP 58 13,601.
- 59.- Mitsubishi Acetate Co.,Ltd; 1983; Carrageenan for
tofu production; Jpn. Kokai Tokkyo Koho; JP
58 47,457.
- 60.- Mitsubishi Acetate Co.,Ltd; 1984; Carrageenan manu-
facture; Jpn. Kokai Tokkyo Koho; JP 59 113,001.
- 61.- Mitsubishi Acetate Co.,Ltd; 1984; Carrageenan manu-
facture; Jpn. Kokai Tokkyo Koho; JP 59 113,002.
- 62.- Mitsubishi Acetate Co.,Ltd; 1984; Heat and storage
stable carrageenan; Jpn. Kokai Tokkyo Koho; JP
59 96,102.
- 63.- Morley,R.G.; 1984; Utilization of hydrocolloids in
formulated foods in Gums and Stabilizers for the
Food Industry 2; Pargamon Press; Great Britain ;
Pp: 211-239.
- 64.- Morris,E.R.; 1984; Rheology of hydrocolloids in
Gums and Stabilizers for the Food Industry 2;
Pargamon Press; Great Britain; Pp: 57-78.
- 65.- Morris,V.J.; Chilvers,G.R.; 1983; Rheological --
studies of specific cation forms of κ carrageenan
gels; Carbohydr. Polym. 3(2):129-141.

- 66.- Morris, V.J.; 1985; Food gels roles played by polysaccharides; Chemistry and Industry 4(3): 159-164.
- 67.- Nicklin, S.; Conning, D.M.; Mallet, A.K.; 1984; Toxicological aspects of gums and stabilizers in Gums and Stabilizers for the Food Industry 2; Pergamon Press; Great Britain; Pp: 389-403.
- 68.- Norton, I.T.; Goodall, D.M.; 1983; Role of cations in the conformation of κ and λ carrageenan; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I; 79(10): 2475-2488.
- 69.- Norton, I.T.; Goodall, D.M.; 1983; Equilibrium and dynamic studies of the disorder-order transition of κ carrageenan; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I; 79(10):2489-2500.
- 70.- Olsen, P.S.; Foulson, S.S.; 1980; Stereo microscopic and histologic changes in the colon of guinea-pigs fed degraded carrageenan; Acta Pathol. Microbiol. Scand. Sect. A Pathol. 88(3):135-142.
- 71.- O'Neill, M.A.; Selvedran, R.R.; Morris, V.J.; 1983; Structure of the acidic extracellular gelling polysaccharide produced by Pseudomonas elodea; Carbohydr. Research. 124:123-133.
- 72.- Ozawa, K.; Niki, R.; Arima, S.; 1984; Interaction of ϕ casein and κ carrageenan. 1. viscosity and turbidity under non-gelling conditions; Agric. Biol. Chem. 48(3):627-632.
- 73.- Rees, A.D.; Williamson, F.B.; Frangou, S.A.; Morris, E.R.; 1982; Fragmentation and modification of λ carrageenan and characterization of the polysaccharide order-disorder transition in solution; Eur. J. Biochem. 122:71-79
- 74.- Reiser, S.; 1984; Metabolic aspect of nonstarch polysaccharides; Food Technol. 38(1):107-112.

- 75.- Rizzotti, R.; Tilly, G.; Patterson, R.A.; 1984; The use of hydrocolloids in the dairy industry in Gums and Stabilizers for the Food Industry 2; Pergamon Press; Great Britain; Pp:285-293.
- 76.- Rochas, C.; Rinaudo, M.; 1984; Mechanism of gel formation in K carrageenan; Biopolymers 23(4): 735-745.
- 77.- Rochas, C.; Rinaudo, M.; 1980; Activity coefficients of counter ions and conformation K carrageenan systems; Biopolymers 19(9):1675-1688.
- 78.- Sanderson, G.R.; 1981; Polysaccharides in foods; Food Technol. 35(7):50-57.
- 79.- Sanderson, G.R.; Clark, R.C.; 1984; Gellan gum: A new gelling polysaccharide in Gums and Stabilizers for the Food Industry 2; Pergamon Press; Great Britain; Pp:201-211.
- 80.- Sanderson, G.R.; Clark, R.C.; 1983; Gellan gum; Food Technol. 37(4):63-70.
- 81.- San-Ei chemical Industries Ltd.; 1983; Instant gel formulation; Jpn. Kokai Tokkyo Koho; JP 58 111,649.
- 82.- San-Ei Chemical Industries Ltd.; 1983; Emulsifiers for processed marine foods; Jpn. Kokai Tokkyo Koho; JP 58 00,309.
- 83.- Sandford, P.A.; 1979; Exocellular microbial polysaccharides in Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry; Vol. 36; Academic Press; New York; U.S.A.; Pp:265-312.
- 84.- Schmidt, H.R.; Morris, A.H.; 1984; Gelation properties of milk proteins, soy proteins, and blended protein systems; Food Technol. 38(5):85.
- 85.- Sharma, S.C.; 1961; Gums and hydrocolloids in oil-water emulsions; Food Technol. 35(1):59-66.
- 86.- Shim, J.L.; 1985; Gellan gum/gelatin blends; U.S. Patent; US 4,517,216.

- 87.- Sime,W.J.; 1984; Alginates in food gelling systems in Gums and Stabilizers for the food Industry 2; Pargamon Press; Great Britain; Pp: 177-188.
- 88.- Smidroed,O.; Grasdalen,H.; 1982; Some physical properties of carrageenan in solution and gel state; Carbohydr. Polym. 2(4):270-272.
- 89.- Smidroed,O.; Grasdalen,H.; 1984; Conformations of K carrageenan in solution; Hydrobiologia 116/117: 179-185.
- 90.- Towle,A.G.; 1973; Carrageenan in Industrial Gums; Academic Press; New York; U.S.A.; Pp: 84-108.
- 91.- Uyenco,F.; Epifanio,E.C.; Veroy,R.L.and others; 1981; Carrageenan from Eucheuma striatum (Schmitz) in bacteriological media; Appl. Environ. Microbiol. 41(1):155-158.
- 92.- Walker,B.; 1984; Gums and stabilizers in the food industry in Gums and Stabilizers for the Food Industry 2; Pargamon Press; Great Britain; Pp:137-159.
- 93.- Wallinford,L.; Labuza,T.P.; 1983; Evaluation of the binding properties of food hydrocolloids by physical chemical methods in a low fat meat emulsion; J. Food Sci. 48(1):1-5.
- 94.- Watase,M.; Nishinari,K.; 1984; The rheological change of K carrageenan gels on immersion in alkali metal salts solutions in Gums and Stabilizers for the Food Industry 2; Pargamon Press; Great Britain: Pp: 541-550.
- 95.- Watase,M.; Nishinari,K.; 1981; Effect of alkali metal ions on the rheological properties of k carrageenan and agarosa gels; J. Texture Studies 12(4): 427-443

- 96.- Watase, M.; Nishinari, K.; 1981; Effect of de-esterification on the rheological properties of carrageenan gels; J. Texture Studies 124 (4): 447-451
- 97.- Watt, J.; Marcus, R.; 1981; Harmful effects of carrageenan fed to animals; Cancer detec. Prev. 4 (1-4): 129-134
- 98.- Yaphe, W.; 1984; Chemistry of agars and carrageenans Hydrobiologia 116/117: 171-174

* * *