



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN



SEPT 09 3 1995  
CUAUTITLAN 24

**INFLUENCIA DE LOS FACTORES DE COMPOSICION SOBRE LAS  
PROPIEDADES REOLOGICAS DE UN POSTRE LACTEO DIETETICO TIPO  
GEL**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :  
INGENIERO EN ALIMENTOS  
P R E S E N T A  
YOLANDA ARMENTA MANDUJANO**

**ASESORA DE TESIS  
DRA. LAURA PATRICIA MARTINEZ PADILLA**

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1995.

**FALLA DE ORIGEN**



## **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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
SISTEMA DE  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de  
Exámenes Profesionales

DR. JAIME KELLER TORRES  
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN  
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el trabajo Influencia de los factores de composición sobre las propiedades reológicas de un postre lácteo dietético tipo gel.

que presenta La pasante: Yolanda Armenta Mandujano  
con número de cuenta: 8406283-5 para obtener el TITULO de:  
Ingeniera en Alimentos

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuatitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 25 de Octubre de 1995

PRESIDENTE M. en C. Rosa M. Arriaga Orihuela  
VOCAL I.B.O. Norma B. Casas Alencaster  
SECRETARIO Dra. L. Patricia Martínez Padilla  
1er. SUPLENTE Dra. Sara E. Valdés Martínez  
2do. SUPLENTE I.A. Lucha M. Castañer Figueroa

*Ante todo, agradezco a Dios  
el apoyarme en todo momento,  
permitirme hasta hoy la realización de  
todos y cada uno de mis objetivos,  
y muy en especial el cumplimiento de este.*

*A mis padres y hermanos,  
con mucho cariño.*

*A mi abuelito por en su momento  
mostrarme el camino a seguir.*

*Con mucho cariño a la Dra. Laura  
Patricia por su invaluable apoyo.  
Mil gracias Patty.*

## INDICE

	Pág.
Indice General	I
Indice de Figuras	III
Indice de Cuadros	V
Resumen	VI
Introducción	1
Objetivo General	3
Objetivos Particulares	3
Capítulo 1.0 Postres lácteos	
1.0 Aspectos Básicos sobre postres lácteos	4
1.1 Definición de postre	7
1.2 Clasificación de postres lácteos	7
1.3 Composición de un postre lácteo tipo gel	8
1.4 Proceso de elaboración	9
1.5 Propiedades Funcionales de los ingredientes	12
1.5.1 K-Carragenina	12
1.5.2 Grasa	14
1.5.3 Almidón	15
1.5.4 Edulcorante	18
Capitulo 2.0 Propiedades Funcionales de K-Carragenina	
2.1 Propiedades de K-Carragenina	20
2.2 Propiedades de Kapa Carragenina con adición de diversos componentes	
2.2.1 Interacción K-Carragenina-Iones	25
2.2.2 Interacción K-Carragenina-Sólidos de leche	27
2.2.3 Interacción K-Carragenina-Almidón	31
2.2.4 Interacción K-Carragenina-Edulcorante	32
2.2.5 Interacción K-Carragenina-Otros hidrocoloides	33
2.2.6 Comportamiento reológico de postres gel	34
Capítulo 3.0 Reología de Geles	
3.0 Reología de geles	35
3.1 Geles alimenticios	35
3.1.1 Definición	35

3.1.2	Clasificación de geles	36
3.1.3	Fenómeno de gelación	36
3.2	Viscoelasticidad de geles alimenticios	37
3.2.1	Fluido Newtoniano	37
3.2.3	Sólidos elásticos puros	38
3.2.4	Viscoelasticidad	39
3.3	Pruebas dinámicas	41
3.4	Pruebas estáticas	45
3.5	Equipo de medición	47
3.5.3	Geometrías de medición	49

#### Capítulo 4. Desarrollo Experimental

4.1	Materiales y métodos	56
4.1.2	Método de preparación del gel	56
4.1.3	Elaboración del postre variando los factores de composición	57
4.1.4	Evaluación de parámetros viscoelásticos	58
4.1.5	Pruebas físicas y fisicoquímicas	59
4.2	Diseño experimental	60

Capítulo 5.0	Resultados	62
	Conclusiones	89
	Bibliografía	91

## INDICE DE FIGURAS

	Pág
1.1 Diagrama de elaboración de postres lácteos listos para servir de acuerdo a Glahan	9
1.2 Representación esquemática de gelación	13
1.3 Representación esquemática de la interacción glóbulos de grasa matriz del gel	14
1.4 Distribución de tamaño de partícula	15
1.5 Efecto de proporción de uso de almidón Col-Flo 67 y K-carragenina sobre la viscosidad en la formulación de un pudín	17
1.6 Estructura de la sacarosa	18
1.7 Estructura de Acesulfame-K	18
1.8 Estructura química de aspartame	19
2.1 Estructura química de Kapa carragenina	20
2.2 Interacción iónica de carragenina y proteína a $\text{pH} > \text{P.I}$	21
2.3 Efecto de la concentración de calcio sobre la viscosidad relativa de K-carragenina	22
2.4 Índice de comportamiento de flujo ( $n$ ) de una dispersión de K-carragenina	23
2.5 Transformación sol-gel de K-carragenina	24
2.6 Efecto de 0.03% de $\text{CaCl}_2$ sobre la gelación de carragenina	26
2.7 Efecto de la concentración de iones calcio sobre la fuerza del gel de K-carragenina a $\text{pH}$ 6.5	26
2.8 Perfil de gelación en función de sólidos de totales	27
2.9 Efecto de la concentración de caseína sobre la fuerza del gel de $\beta$ caseína-k-carragenina	27
2.10 Efecto de la concentración de NaCl sobre los geles de calcio de una mezcla de $\beta$ -caseína-k-carragenina a $\text{pH}$ 7	29
2.11 Efecto de $\text{pH}$ sobre los geles de calcio de K-carragenina y las mezclas de $\beta$ -caseína	30
2.12 Efecto de K-carragenina sobre la viscosidad en agua cuando se combina con almidón Col-Flo 67	31
2.13 Curvas de penetración obtenidas con geles de leche	31
2.14 Viscosidad reducida vs concentración	32
3.1 Definición básica de esfuerzo de corte, deformación y velocidad de corte	37
3.2 Compresión de un sólido elástico; compresión uniaxial, corte y de volumen	39
3.3 Modelo de Maxwell	40
3.4 Modelo de Kelvin y Voight	41
3.5 Curvas de estímulo de respuesta de alimentos viscosos, elásticos y viscoelásticos en una prueba oscilatoria	44

3.6	Experimentos de " Creep Compliance" y recuperación de "Creep", mostrando el comportamiento de un sólido elástico, sólido viscoelástico y líquido viscoelástico	45
3.7	Experimentos de esfuerzo.relajación mostrando respuesta para un sólido elástico, sólido viscoelástico y líquido viscoelástico	46
3.8	Diagrama esquemático de una prueba dinámica esfuerzo-deformación en un aparato de compresión uniaxial	47
3.9	Vista de la sección transversal de un diseño típico de reómetro de esfuerzo	48
3.10	Modelo de 2 platos	49
3.11	Sistema de medición cono-plato	50
3.12	Sistema de medición plato-plato	51
4.1	Cuadro Metodológico	55
4.2	Diagrama de bloques de elaboración de un postre lácteo dietético tipo gel, empleando k-carragenina	57
5.1	Log G',G'' vs Log Deformación para el postre con K-carragenina1. Diferentes alturas de corte	65
5.2	Log G',G'' vs Log Esfuerzo para el postre con K-carragenina1. Diferentes alturas de corte	66
5.3	Log G',G'' vs Log Frecuencia para el postre con K-carragenina1. Diferentes alturas de corte	67
5.4	Log G',G'' vs Log Frecuencia comparando diferentes K-carrageninas comerciales	69
5.5	Log G',G'' vs Log Deformación para el postre sin sólidos de leche.3 replicas	72
5.6	Log G',G'' vs Log Frecuencia para el postre sin sólidos de leche. 3 replicas	73
5.7	Velocidad de corte vs Esfuerzo. 3 replicas	74
5.8	Log G',G'' vs Log Deformación para un postre sin almidón	76
5.9	Log G',G'' vs Log Frecuencia para un postre sin almidón	77
5.10	Log G',G'' vs Log Deformación. Postre sin harina de salvado de arroz. 3 alturas	79
5.11	Log G',G'' vs Log Frecuencia. Postre sin harina de salvado de arroz. 3 alturas	80
5.12	Log G',G'' vs Log Deformación. Postre sin edulcorante. 3 alturas	82
5.13	Log G',G'' vs Log Frecuencia. Postre sin edulcorante. 3 alturas	83
5.14	Log G',G'' vs Log Frecuencia. Influencia de los factores de composición	86

## INDICE DE CUADROS

	Pág
1.1 Tipos de postres lácteos	4
1.2 Criterio de textura para postres lácteos UHT	7
1.3 Composición de un postre lácteo	8
2.1 Influencia de la concentración de caseína en las constantes reológicas $n$ y $K$ de una dispersión de K-carragenina	28
2.2 Viscosidad aparente ( $\eta_{sp}$ ) de K-carragenina	32
2.3 Influencia de la adición de glucosa, sacarosa y jarabe de glucosa sobre los parámetros reológicos de una dispersión de k-carragenina	33
4.1 % en peso de los ingredientes que contiene el postre tipo gel	56
5.1 Comparación de barrido de esfuerzo y deformación para una muestra de postre lácteo tipo gel elaborado con K-carragenina	68
5.2 Comparación de la pendiente y ordenada al origen obtenidas de un análisis de regresión $\log G', G''$ vs $\log \omega$ . considerando los tres cortes. Para las diferentes carrageninas comerciales	68
5.3 pH, % Sólidos totales, % de capacidad de retención de agua para un postre lácteo tipo gel elaborado con diferentes K-carrageninas comerciales a una concentración del 0.2%	70
5.4 Comparación de % S.T, pH, % capacidad de retención de agua para un postre lácteo dietético variando su composición	85
5.5 Comparación de la pendiente y ordenada al origen obtenidos del análisis de regresión $\log G', G''$ vs $\log \omega$ . Para el postre variando su composición	85
5.6 Comparación de $G'$ y $G''$ en un barrido de frecuencia de 0.1-10Hz en la zona de viscoelasticidad lineal	85

## RESUMEN

Desde un punto de vista de aplicación, la caracterización reológica de los postres lácteos es útil para evaluar la estabilidad y el efecto de los constituyentes sobre la estructura. Para una caracterización reológica adecuada de la viscoelasticidad es recomendable utilizar métodos fundamentales como las pruebas dinámicas, las cuales representan una opción no destructiva y de fácil interpretación.

En el presente trabajo se evaluó la viscoelasticidad por medio de pruebas dinámicas. A partir de  $G'$  (módulo de almacenamiento) y  $G''$  (módulo de pérdida) se seleccionó el tipo de k-carragenina comercial más adecuado para la elaboración de un postre lácteo tipo gel de alta consistencia. Así mismo, se estudió la influencia de los factores de composición (sólidos de leche no grasos, almidón, harina de salvado de arroz y edulcorante) sobre  $G'$  y  $G''$  del postre lácteo gel, obteniéndose que la zona de viscoelasticidad lineal es función de la consistencia sólido-líquido del postre. Para una consistencia sólida se obtuvo un  $\gamma_{\text{sin}}$  del 2.4%, mientras que para una líquida  $\gamma_{\text{sin}}$  fue de 5.5-6.5%.

Los módulos  $G'$  y  $G''$  son función de la frecuencia ( $\omega$ ) en forma logarítmica. Los valores de  $G'$  y  $G''$  en un barrido de frecuencia difieren para una misma muestra con respecto a la altura del gel, lo cual indica que se tiene un postre de estructura macroscópicamente heterogénea. Sin embargo al considerar los tres cortes a diferentes alturas en un análisis de regresión ( $\log G', G''$  vs  $\log \omega$ ) se encontró que la tendencia de estos parámetros se puede representar por una pendiente y una ordenada al origen características, de tal forma que  $G'$  y  $G''$  se pueden predecir mediante una expresión tipo potencia igual a:  $G' = A\omega^B$  y  $G'' = C\omega^B$ , donde A y C son el antilogaritmo de la ordenada al origen y B es la pendiente respectivamente.

Los factores de composición influyen significativamente en la ecuación  $G'$  y  $G''$  en los términos A y C, correspondiendo a un valor mayor un comportamiento más sólido. Para los postres que presentan valores de A y C superiores a  $10^{6.02}$  predomina el comportamiento sólido. Sin embargo, los postres que presentan una pendiente (B) constante respectivamente para cada módulo, indica que  $G'$  y  $G''$  varían de la misma forma con respecto a la frecuencia.

Los valores de A y C para los postres en estudio respectivamente fueron: Postre sin sólidos de leche  $10^{6.0}$ ,  $10^{4.7}$ ; sin almidón  $10^{6.0}$ , sin valor; sin edulcorante  $10^{6.0}$ ,  $10^{6.2}$  y sin salvado de arroz  $10^{6.0}$ ,  $10^{6.2}$  comparados con el del postre incluyendo todos los componentes  $10^{6.3}$ ,  $10^{6.7}$ . La diferencia en A y C de este último postre respecto a los postres elaborados sin sólidos de leche y sin almidón significa que los sólidos de leche y el almidón son los factores principalmente responsables de la formación del gel conjuntamente con k-carragenina, ya que para un valor mayor de B, se obtiene un valor mayor de  $G'$ , predominando por tanto el comportamiento sólido como resultado de una mayor interacción entre componentes. Mientras que el edulcorante y la harina de salvado de arroz no afectan significativamente a los términos A y C significando entonces que no toman parte en la formación del gel funcionando como relleno ó partículas dispersas en la red del gel.

## INTRODUCCION

La manufactura de los postres lácteos a nivel industrial se realiza desde hace ya muchos años. Estos postres lácteos han sido y son muy populares sobre todo en los países europeos. Un postre lácteo es definido como un alimento elaborado a partir de productos lácteos como leche, crema, ó leche descremada combinados con edulcorante, saborizante, frutas, etc. Vitaminas, minerales se encuentran presentes en estos postres lo cual hace que sean una atractiva opción a la tendencia actual de alimentos naturales, nutritivos y saludables. La respuesta a estas nuevas necesidades del mercado hacen que los postres lácteos se expandan lo que demanda grandes innovaciones en los ingredientes. El procesamiento, manejo y aceptación hace necesario el conocimiento de las propiedades físicas y mecánicas de estos postres.

Tradicionalmente los postres lácteos tipo gel han sido elaborados empleando como principales agentes gelificantes; huevo, almidón, gelatina y más recientemente carrageninas. Las carrageninas tienen la habilidad de estabilizar y formar geles con las proteínas de la leche originando un gel suave de diferentes texturas. Estos geles presentan un mecanismo de gelación diferente al de las proteínas ( Schmidt y Payens, 1976; Walstra, 1990 ), en el cual solo parte de la molécula de carragenina es absorbida por las micelas de caseína dejando la mayor parte de carragenina libre en solución para formar dobles hélices dando origen a la estructura de un gel al enfriamiento.

Se han realizado numerosos estudios en los cuales se involucran varios componentes que afectan las propiedades reológicas de postres con carragenina: Emmos *et al.* en 1972, evaluaron los efectos de almidones y estabilizantes sobre las propiedades físicas y estabilidad durante el almacenamiento refrigerado y congelado a través de la evaluación de firmeza y viscosidad; Cristensen y Trudsoe en 1980, estudiaron la influencia de otros hidrocoloides; Mottar (1982) reportó estudios sobre factores influyendo en las propiedades físicas de postres lácteos UHT; Glahn (1982) describió el papel de diferentes carrageninas en la formación del gel de postres lácteos; Glahn (1983) describió que el tipo de saborizante usado afecta la textura y la concentración de carragenina requerida; Rapaille y Vanhemelrijck en 1984, estudiaron la influencia de almidones y gomas en postres UHT; Descamps *et al.* en 1986, describieron los efectos físicos de las interacciones carragenina - almidón en agua y leche.

Recientemente (Química Hoechst y Nutrasweet, 1992), han elaborado formulaciones de postres bajos en calorías y grasas con características similares a los anteriores, donde los ingredientes apropiados son la clave fundamental para obtener los productos con las propiedades reológicas deseadas. De un punto de vista de aplicación la caracterización reológica de los postres lácteos es importante respecto a la textura, estabilidad, diseño de proceso y efecto de los constituyentes sobre la estructura del gel como respuesta a la aplicación de esfuerzos ó deformaciones.

Reología es la ciencia del estudio de deformación y flujo de los materiales. La deformación pertenece a aquella materia la cual es sólida por ejemplo: queso duro y flujo a aquella que es líquida por ejemplo: leche fluida. Los materiales que no son sólidos ó líquidos pero poseen ambas propiedades pueden ser considerados como viscoelásticos, tal es el caso de los postres lácteos tipo gel.

El término gel clásicamente define un rango de sustancias las cuales presentan propiedades sólidas mientras un exceso de solvente se encuentra presente. Este surge por uniones físicas a través de interacciones polímero-polímero ( Miles, 1988 ) formando una red tridimensional la cual se extiende continuamente a través del sistema completo y atrapa el medio de dispersión ( agua ) en la matriz de la red.

Mediciones de las propiedades viscoelásticas son muy útiles en la caracterización del gel. Sin embargo debido a la complejidad de estos productos alimenticios y sus constituyentes la caracterización reológica fue inicialmente confinada a mediciones empíricas. Los métodos de pruebas empíricas aplican grandes esfuerzos o deformaciones a los materiales elásticos y viscoelásticos que destruyen la muestra, pero presentan una correlación con la textura que es una propiedad sensorial. Estas pruebas son útiles en control de calidad pero no son útiles en proporcionar información fundamental acerca de la estructura del alimento.

Las pruebas fundamentales emplean pequeños esfuerzos o deformaciones y son útiles en proporcionar información acerca de la estructura del gel. Mitchell ( 1976, 1980, 1984 ); Clark y Ross-Murphy ( 1987 ), han revisado las mediciones viscoelásticas fundamentales. Inicialmente la mayor parte de las investigaciones fueron realizadas usando métodos de creep ó relajación y últimamente métodos dinámicos, los cuales es posible realizar con la introducción de avanzado equipo de medición. La disponibilidad de esta información proporciona conocimientos de la dependencia de la estructura del alimento sobre la composición y las interacciones de los constituyentes.

Los postres lácteos basados en un hidrocólide y componentes que sustituyen la grasa y calorías comprenden un sistema típico multicomponente el cual podría involucrar diversas interacciones como proteína-polisacárido, polisacárido-polisacárido, polisacárido-edulcorante. Estas interacciones pueden ser las responsables de la formación de la red y la estructura y por lo tanto influir en las propiedades reológicas del gel. Sin embargo estas interacciones son función de los componentes del producto, por lo que esta tesis tiene como objetivo: El estudiar la influencia de los factores de composición sobre las propiedades reológicas de un postre lácteo dietético tipo gel.

El presente trabajo se realiza con pruebas fundamentales dinámicas las cuales representan la mejor opción para evaluar las características viscoelásticas de estos productos.

## **OBJETIVOS DE LA TESIS**

### **Objetivo General :**

**Estudiar la influencia de los factores de composición sobre las propiedades reológicas de un postre lácteo dietético tipo gel.**

### **Objetivos Particulares :**

**1.0 Seleccionar mediante una caracterización reológica el tipo de k-carragenina más adecuada para la elaboración de un postre lácteo dietético tipo gel de alta consistencia, constituido a base de sólidos de leche no grasos -K-carragenina - almidón de arroz.**

**2.0 Determinar la influencia de a) Sólidos de leche, b) Almidón de arroz, c) Salvaño de arroz y d) Edulcorante sobre los parámetros reológicos del postre lácteo dietético tipo gel.**

**CAPITULO 1**  
**POSTRES LACTEOS**

## ANTECEDENTES

### 1. 0. Aspectos básicos sobre postres lácteos.

Los postres lácteos han sido desarrollados tradicionalmente y actualmente existe una gran variedad de ellos ( Cuadro No. 1. 1 ). Intensas investigaciones en la industria láctea han generado el desarrollo y mejoramiento de estos productos. Recientemente se tiene el desarrollo de postres lácteos reducidos en grasas y calorías, donde los factores de composición forman la parte esencial del producto y solo bajo el entendimiento de los efectos que producen los ingredientes sobre las características que definen estos productos es posible alcanzar un producto de alta calidad .

A través de la evaluación de parámetros reológicos es posible determinar la influencia de los constituyentes y así obtener productos altamente beneficiosos. Por otra parte la presentación, esto es empaque, sabor y precio son factores de vital importancia en el desarrollo de estos postres ( Blenford ,1986 ).

Postres Lácteos		
Postres Refrigerados		Postres congelados
Tipo gel	No gelados	Helado de crema
Yogurt		Helado de leche
Flanes	Mouse	Novedades de helado de crema ( pudin )
Pudines		
Queso fresco		

Cuadro No. 1. 1. Tipos de postres lácteos.

Fuente: Cowie, 1985.

Dentro de los postres lácteos tipo gel, los postres estilo pudin son muy populares sobre todo en los países europeos. Los postres lácteos estilo pudin son originarios de la industria láctea de Holanda y su elaboración a nivel industrial data desde hace aproximadamente 20 años.

Originalmente los pudines son elaborados a base de almidón, existiendo como mezclas secas saborizadas las cuales se preparan por adición de la mezcla a la leche fría calentando hasta el punto de ebullición. La mezcla presenta una textura discontinua la cual es difícil de describir excepto que la cuchara no cortara este suavemente, y este tenderá a adherirse a la cuchara. En un esfuerzo por simplificar y acortar el tiempo de preparación se generan los " pudines instantáneos " que han sido desarrollados con almidones modificados o pregelatinizados. En este caso los almidones precocidos y pre-secados dan productos que no requieren cocimiento para gelar por lo que el tiempo de preparación disminuye, sin embargo la textura de los pudines instantáneos no es tan buena como la de los pudines cocidos.

Con la ventaja de los almidones modificados que resisten los ciclos de congelación-descongelación se han desarrollado los pudines congelados.

En la elaboración de postres lácteos tipo gel tradicionalmente el agente gelificante preferido había sido la gelatina, sin embargo con el uso de las carrageninas se genera un amplio rango de nuevos postres gel con nuevas propiedades.

Al emplear las carrageninas se generan los " pudines lácteos tipo flan " los cuales son elaborados a partir de la adición de una mezcla seca a leche fría agitando hasta el punto de ebullición. Al enfriamiento se formara un pudin gel continuo muy suave que se podrá cortar limpiamente y tendrá una textura elástica. Por otro lado la elaboración de pudines mediante un proceso de pasteurización genera pudines lácteos listos para comer de excelente calidad.

Acerca de la elaboración de estos postres lácteos se han realizado varias investigaciones: Emmos *et al.* (1972), evalúan firmeza, viscosidad y características sensoriales para evaluar el efecto de almidones y estabilizantes sobre las propiedades físicas y estabilidad durante el almacenamiento refrigerado y congelado de pudines. Ellos encuentran que dos almidones modificados (tapioca y maíz ceroso) producen un cuerpo suave, viscoso con tendencia a espesar. La adición de calcio o leche descremada aumentan la firmeza y viscosidad de los pudines cuando cantidades pequeñas de carragenina reemplazan algo de almidón modificado, la característica predominante cambia de viscoso a gel suave. La congelación desestabiliza al pudin. Con altos niveles de carragenina un suero libre aparece si se rompe el cuerpo durante el almacenamiento.

Una patente japonesa ( Nanyan, 1982 ), describe una emulsión para elaborar un pudin de leche conteniendo un 12% de grasa y hasta 20% de leche descremada.

Mottar (1982), ha reportado estudios sobre factores que afectan algunas propiedades físicas de postres lácteos UHT saborizados con vainilla. Estos postres fueron calentados de 5-15 seg. a 142 °C con y sin precalentamiento. Estudia 5 tipos de almidón de maíz y 3 carrageninas diferentes. El encontró que la viscosidad de los postres conteniendo 4.5% de almidón y 0.2% de carragenina disminuye durante el tratamiento térmico. Con el aumento en el tiempo de sostenimiento UHT de 5 a 15 seg. la actividad proteolítica disminuye. El precalentamiento se consideró superfluo ya que todo el almidón gelatinizó en la etapa UHT; la mejor temperatura de empaque fue de 20 a 30 °C para los postres cremosos.

Egermer *et al.* (1982), reportan que los pudines procesados asépticamente tienen una larga vida de anaquel de por lo menos 9 meses bajo refrigeración. Un rápido calentamiento y enfriamiento en un intercambiador de calor y un llenado en condiciones asépticas contribuyen al sabor y estabilidad del producto.

Dois artículos publicados por Glahn (1982, 1983), describen el papel de diferentes carrageninas en la formación del gel en los postres lácteos. Glahn (1982) también describe que el tipo de saborizante usado afecta la textura y la concentración de carragenina requerida. El chocolate y la cocoa en particular hacen un gel suave el cual requiere una alta concentración de carragenina.

Tosovic (1983), hace un estudio acerca de las posibilidades de usar los productos de soya en la elaboración comercial de los postres de leche. El encontró que en los postres saborizados con cocoa, chocolate, café, o varios sabores de frutas, el almidón de maíz podría ser remplazado hasta un 30% por soya desengrasada altamente tostada con un 4.5 - 9.0% de aceite sin efectos adversos sobre el sabor y el aroma, de hecho la calidad organoléptica de los postres lácteos se mejora con el aumento de la adición de soya.

Rapaille y Vanhemelrijck (1984), realizan un estudio para optimizar las características sensoriales y reológicas de los postres lácteos UHT, cremosos y gelificados, así mismo investigan la estabilidad al almacenamiento. Los resultados obtenidos muestran que estos postres presentan una estabilidad de características físicas y sensoriales en un periodo de almacenamiento de 3 meses en copas de plástico a 20 °C mientras que la textura depende del tipo y proporción del agente espesante ó gelificante.

Descamps *et al.* (1986), caracterizan diferentes texturas obtenidas por diferentes combinaciones de almidón/carragenina utilizando pruebas de penetración. Sus resultados indican que al emplear almidón/carragenina se pueden producir formulaciones bajas en calorías mediante la disminución del uso de almidón, adicionalmente se disminuye la viscosidad durante el tratamiento térmico en el intercambiador de calor.

Racientemente ( Hoechst y Nutrasweet , 1991 ), formulan postres lácteos de bajas calorías al sustituir el azúcar por edulcorantes que no aportan calorías y que son 200 veces más dulces que el azúcar. Nutrasweet (1992) elabora postres lácteos bajos en grasas empleando sustitutos de grasa. Los edulcorantes pueden usarse por diabéticos y soportan altas temperaturas durante el procesamiento.

Actualmente el desarrollo de productos que tienen sabor, calidad y criterio nutricional es el último cambio en la industria de alimentos ya que ello genera una respuesta a las necesidades actuales del consumidor.

## 1. 1. DEFINICION DE POSTRE LACTEO

Un postre lácteo esta definido como un alimento elaborado a partir de productos lácteos como leche, crema ó leche descremada combinados con edulcorante, saborizantes, frutas, agentes gelificantes, espesantes, etc., de acuerdo a la legislación.

**Pudín:** Postre lácteo, caracterizado por una textura que no es fluida ni fuertemente gelada ( Descamps *et al.*, 1986 ).

**Pudín tipo flan:** Postre lácteo suavemente gelado con textura elástica

## 1. 2. CLASIFICACION

En base a sus características reológicas es posible clasificar a los postres lácteos tipo gel en 4 grupos principales ( Glahn, 1983 ).

- a) Estructura gelada
- b) Estructura cremosa
- c) Estructura gelada y con cubiertas de estructura cremosa
- d) Postres con 2 ó mas capas.

### Criterios de textura para los postres lácteos

De estudios de propiedades reológicas relacionadas con propiedades sensoriales ( textura ), Mottar (1982) ha establecido un criterio apropiado de textura para los postres gelados y cremosos. El rango de estas propiedades se muestran en el Cuadro No. 1. 2.

Párametro Textura	Postre cremoso	Postre Gelado
Viscosidad ( mPa )	750 - 1100	650 - 1000
Dureza ( N )	0.5 - 1.0	1.0 - 1.5
Cohesión	0.7 - 0.9	0.5 - 0.70

Cuadro No. 1. 2. Criterio de textura para postres lácteos UHT. Fuente: Mottar, 1982.

**Requerimientos sensoriales :**

**Postres cremosos :** Textura suave, superficie brillante de cuerpo duro. El producto es ligeramente gelado.

**Postres gel :** Consistencia gelada homogénea con firmeza relativamente alta.

**1. 3. COMPOSICION DE UN POSTRE LACTEO TIPO GEL**

Se han reportado varias formulaciones para estos postres ( Egermeier *et al.*, 1972; Mottar, 1982; Glahn, 1983; Tosovic, 1983; Rapaille y Vanhemelrijck, 1984; Descamps *et al.*, 1986 ).

De acuerdo a Mottar ( 1982 ), un postre lácteo UHT contiene:

Componente	% en peso
Leche	81 - 83
Sacarosa	8 - 12
Leche descremada en polvo	1,8
Almidón	1.5 - 4.5
Carragenina	0.15 - 0.25
Saborizante y colorante	0.1 - 5.0
Grasa butírica	0 - 3.2

Cuadro No. 1. 3. Composición de un postre lácteo saborizado con vainilla.  
Fuente: Rapaille y Vanhemelrijck, 1984.

Sin embargo, la formulación óptima depende de las condiciones de proceso y del tipo de postre requerido.

#### 1. 4. PROCESO DE ELABORACION

La elaboración de estos postres esta basada en una tecnología familiar como mezclado y pasteurización. Las etapas en la manufactura incluyen:

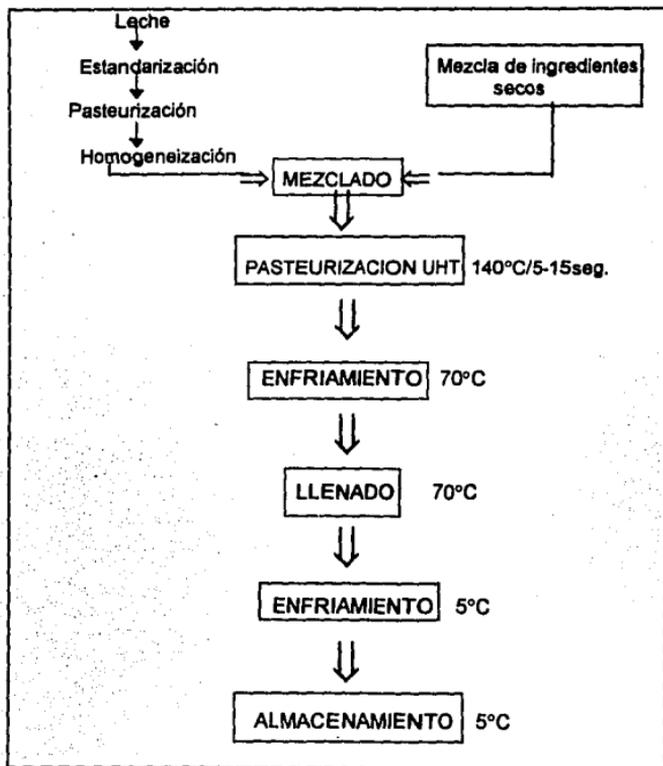


Fig. 1. 1. Diagrama de elaboración de postres lácteos listos para servir de acuerdo a Glahn ( 1983 ). Fuente: Mann, 1984.

Los postres de estructura gelada y cremosa pueden llenarse en caliente o en frío, ( Fig. 1.1 ). Glahn, 1983.

#### 1. 4. 1. Descripción del proceso de elaboración

**Mezclado de ingredientes secos:** Se realiza a temperatura ambiente con agitación continua hasta obtener una mezcla homogénea seca.

**Mezclado:** Se realiza a temperatura ambiente incorporando la mezcla de ingredientes secos a un contenedor con leche pasteurizada, agitando continuamente hasta obtener una mezcla homogénea.

**Pasteurización:** Se realiza una pasteurización UHT en un intercambiador de calor de placas. El intercambiador calienta y enfría el producto rápidamente en las diferentes zonas del intercambiador al ser bombeado a través de estas a una alta presión empleando una temperatura de pasteurización de 140°C durante 4seg. (Egermeier *et al.*, 1982).

**Enfriamiento:** El producto se enfría hasta 70°C en el intercambiador de calor y posteriormente se envía a la llenadora.

**Llenado y sellado:** Llenado en condiciones asépticas. Las copas formadas van en una banda dentro de una cámara cubierta y son esterilizadas al pasar por una luz ultravioleta antes de ser llenadas. La llenadora es de tipo pistón con 10 boquillas llenadoras y cada operación se realiza a una velocidad de 30-35 golpes/min. dando una velocidad de llenado de 300 - 350 copas/min. Las tapas para las copas son hechas de foil laminado con una película de poliéster. Conforme el foil es alimentado a la máquina de empaque se esteriliza con luz ultravioleta y es entonces sellado por calor en el borde superior de las copas llenas. Los contenedores salen de la línea de empaque se inspeccionan visualmente por posibles daños de empaque u otros defectos y se recogen muestras para control de calidad. Todas las operaciones de la línea de empaque son realizadas en un sistema cerrado protegiendo la esterilidad del producto.

**Empaque:** Con una máquina empacadora, la máquina ensambla 4 copas dentro de un empaque de cartón ( 2 abajo y 2 arriba ) y se checa el peso del paquete. Una máquina semiautomática próxima a la línea empaca 12 paquetes de 4 pudines en una caja de cartón y se llevan mediante una banda transportadora al túnel de enfriamiento.

**Enfriamiento:** Se realiza en un túnel de enfriamiento, las cajas se enfrían de 42°C a 5 °C para posteriormente llevarse al almacén de refrigeración, paletizarse y almacenarse.

**Almacenamiento:** Se realiza en cámaras de refrigeración a 5°C hasta su distribución.

#### **1. 4. 2. Variables de control de proceso**

Las etapas de calentamiento - enfriamiento dentro del intercambiador de calor y llenado se efectúan por un sistema microcomputarizado.

La temperatura del producto se monitorea en estas etapas del proceso mediante un sensor de temperatura conectado a un microprocesador el cuál detendrá automáticamente la producción al existir alguna desviación inaceptable en tiempo y temperatura del proceso.

#### **1. 4. 3. Sistema de limpieza ( CIP )**

La limpieza de las líneas de proceso desde el intercambiador de calor a las llenadoras se realiza mediante el sistema de limpieza CIP por recirculación, el cuál consiste en: 1) Enjuague de la línea con agua a temperatura ambiente para eliminar el exceso de material indeseable, 2) Recirculación de un detergente alcalino para eliminar la materia orgánica ( 75°C /30 min ), 3) Enjuague ( 75 -65 °C / 20 min ) para eliminar residuos del detergente alcalino, 4) Recirculación de un detergente ácido (65 °C/30min) para eliminar residuos minerales, 5) Enjuague de ( 65 - 25 °C ) hasta alcanzar un pH neutro, 6) Recirculación de un sanitizante ( 25°C/5min ) y 7) Enjuague del sanitizante.

#### **1. 4. 4. Influencia de las variables de proceso sobre el producto**

**Intensidad del proceso UHT:** La pasteurización UHT es muy común en la elaboración de postres lácteos ya que aumenta la vida de anaquel y mejora la calidad sensorial. Sin embargo si se emplean grandes tiempos de sostenimiento y altas temperaturas se obtiene un producto de baja viscosidad y consistencia. Por otro lado una baja intensidad del proceso UHT genera un aumento en la actividad proteolítica, la cuál se manifiesta durante el almacenamiento. Es de interés resaltar que la cantidad de almidón adicionado al postre es un importante factor en la intensidad del proceso UHT ya que si el proceso es muy intenso se produce una pronunciada degradación del almidón, sin embargo tiene que ser lo suficientemente alta para evitar problemas bacteriológicos (Rapaille y Vanhemelrijck , 1984).

**Precaentamiento:** El uso de un precaentamiento intensivo es perjudicial para la textura final del postre debido a los procesos de degradación del almidón.

Se ha encontrado que el almidón pregelatiniza en la etapa UHT sin la etapa de precaentamiento por lo que esta etapa no es necesaria en la elaboración del postre.

**1. 4. 4. 3. Temperatura de llenado:** La temperatura de llenado de los postres conteniendo carragenina es muy importante en la textura final del producto. A altas temperaturas ( 70 - 85°C ) en llenado aséptico resulta un postre firme con alta viscosidad y consistencia debido a que el gel se forma al enfriamiento a 70°C y por arriba de esta temperatura se tiene un fluido que es posible verter en contenedores y formar un gel continuo de forma del recipiente.

**1. 4. 4. 4. Homogeneización:** Para los postres pasteurizados UHT después del tratamiento térmico no se requiere una homogeneización. La homogeneización tiene una influencia negativa sobre la textura y propiedades sensoriales del postre ya que el gel se forma al enfriamiento.

**1. 4. 4. 5. Estabilidad al almacenamiento refrigerado:** La estabilidad al almacenamiento de los postres lácteos es función de las condiciones de operación y formulación. Para postres ( Emmos *et al.*, 1972 ) encontraron que los pudines elaborados con almidón de maíz nativo se retrogradan más fácilmente y presentan sinéresis, mientras que los postres lácteos elaborados con almidón modificado no presentan deterioros en un período de 4 semanas.

## **1. 5. Propiedades funcionales de los ingredientes en el postre lácteo**

Las propiedades de los materiales utilizados en la elaboración de los alimentos son claves en la aceptabilidad y particularmente en las propiedades reológicas del producto final por lo que es de interés conocer las propiedades funcionales que cada ingrediente proporciona en la elaboración del postre gel.

### **1. 5. 1. Kappa Carragenina**

Las carrageninas tienen la habilidad de estabilizar y formar geles con las proteínas de la leche en presencia de iones calcio por lo cual son ampliamente utilizadas en los productos lácteos. En un postre tipo gel, kappa carragenina funciona como agente gelificante y proporciona la textura deseada.

Químicamente se encuentra compuesta de  $\alpha$  ( 1→3 ) -D-galactosa - 4 - sulfato y  $\beta$  ( 1→4 ) 3, 6 anhidro -D- galactosa. Presenta propiedades gelificantes debido a su estructura química particularmente por la presencia del grupo hidrófobo 3, 6 anhidro-D-galactosa que permite la formación de dobles hélices ( Glicksman, 1969 ).

## Mecanismo de gelación

El mecanismo de formación de gel y la estructura de los geles de leche-carragenina presentan un mecanismo diferente al usual de los geles de leche. El proceso de gelación durante el enfriamiento puede ser dividido en tres etapas de acuerdo a Xu *et al.*, 1992.

La primer etapa ocurre al enfriamiento de la muestra, se caracteriza por una baja consistencia y no hay cambios en la velocidad de gelación con el tiempo. Durante esta fase inicial la proteína y las moléculas del polisacárido están probablemente en solución pero un movimiento molecular lento tiende a un arreglo más ordenado (Fig. 1.2 a).

La segunda etapa comienza con un cambio en la velocidad de gelación, resultando un aumento más rápido en la consistencia. La interacción de las moléculas al enfriamiento puede considerarse debido a una atracción iónica entre la proteína de la leche y kappa-carragenina causada mediante los iones calcio. Kappa caseína a pH arriba del punto isoeléctrico (pH 4.6) forma complejos electrostáticos con kappa carragenina (Snoeren *et al.*, 1975).

Shmidt y Payens (1976); Walstra (1990), han puntualizado que parte de kappa caseína tiene una orientación interior y el resto se encuentra sobre la superficie de las micelas de caseína donde esta se encuentra libre para interactuar con K-carragenina mediante interacciones electrostáticas. Solamente parte de la molécula de carragenina es absorbida por las micelas de caseína así que la mayoría esta libre en solución en la forma de lazos o extremos (Fig. 1. 2 b).

La tercera etapa ocurre al punto de gelación. La agregación procede quizá alrededor de la unión de las cadenas de carragenina y formación de dobles hélices formando la estructura del gel al enfriamiento (Fig. 1. 2 c).

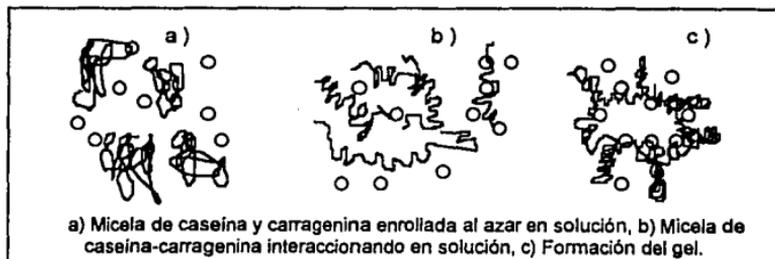


Fig. 1. 2 Representación esquemática de gelación.

Fuente: Xu *et al.*, 1992.

### 1. 5. 2. Grasa

La grasa butirica contribuye a la cremosidad, sabor y aroma de los postres. El número, tamaño, y deformabilidad de los glóbulos de grasa contribuyen a las propiedades mecánicas. La grasa interrumpe la continuidad de la matriz del gel dispersándose en la red del gel y funcionando como relleno.

Van Vliet Dentener-Kikkert (1982) de estudios de geles de leche encuentran que la membrana de los glóbulos de grasa de la leche natural a la leche homogeneizada o recombinada difiere en composición. La membrana de los glóbulos de grasa de la leche natural esta formada por proteínas específicas y lípidos mientras que la leche homogeneizada esta compuesta de caseína y proteínas de suero.

En los geles los glóbulos de grasa son entrampados entre las caseínas y de acuerdo a la naturaleza de la membrana de grasa pueden ocurrir interacciones entre éstas y la matriz del gel de caseína. Cuando no se genera alguna interacción las gotas de grasa emulsionadas son dispersas en cavidades de la matriz del gel y no se conectan a la matriz del gel, de hecho existe una capa delgada entre estos. Las fuerzas mecánicas ejercidas a la matriz del gel solo pasan a las gotas de grasa a través de esta capa delgada de agua ( Fig. 1.3 a ). Cuando alguna interacción ocurre se genera una capa de adsorción y con ella gotas emulsionadas en la matriz del gel ( Fig. 1.3 b y 1.3 c ).

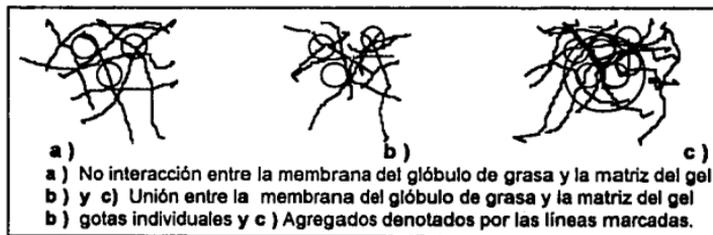


Fig. 1. 3 Representación esquemática de la interacción glóbulos de grasa-matriz del gel.  
Fuente: Van Vliet y Dentener - Kikkert, 1982.

Más recientemente ( Aguilera, 1992 ) ha revisado las propiedades de modificación de grasas por homogeneización y membranas de proteínas como ingredientes del gel. Las formas activas de los glóbulos de grasa se comportan como largas unidades de proteínas y actúan como núcleos de polimerización para reforzar los geles por formación de una red del copolímero. Sin embargo la grasa cubierta con proteína unira adicionalmente las moléculas de proteína al calentamiento y ayudara a la formación de la matriz del gel, pero un factor crítico en este proceso es una adecuada homogeneización dando un tamaño reducido de grasa.

El tamaño de partícula esta relacionado con la cremosidad del postre ya que desde un punto de vista sensorial la lengua percibe las partículas y el cerebro convierte esa sensación en textura, de esta forma las partículas mayores de 5.0 micrones son percibidas como si fueran arenosas, mientras que aquellas cuyo tamaño oscila entre 0.1 y 3.0 micrones son por lo general percibidas como cremosas ( Nutrasweet, 1992 ). Fig. 1. 4.

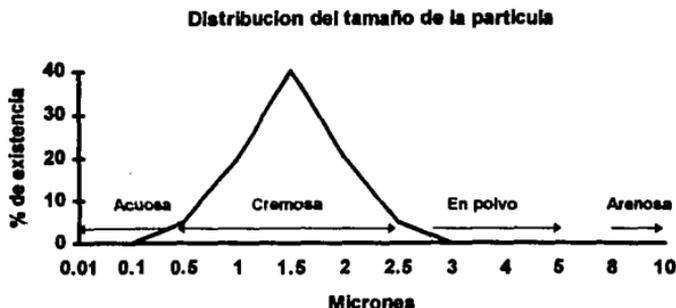


Fig. 1. 4. Distribución de tamaño de partícula.  
Fuente: Nutrasweet, 1992.

Debido a que las grasas aportan más del doble de calorías que los carbohidratos o proteínas, ( 9 cal/g ) y también son vehículo de colesterol promotor principal de desordenes cardiacos en el organismo, se han desarrollado sustitutos de grasas libres de calorías que proporcionen las propiedades que da la grasa.

En general y basándose en su origen los sustitutos de grasa se pueden dividir en 4 categorías principales: 1) Provenientes de carbohidratos, 2) Proteínas, 3) sintéticos y 4) mezclas ( Medina, 1992 ).

### 1. 5. 3. Almidón

El principal papel del almidón es proporcionar palatabilidad y cuerpo a los postres gel. En interacción con carragenina proporciona postres de bajas calorías por la disminución del uso de almidón ( Descamps *et al.*, 1986 ).

Actualmente existe una gran variedad de almidones nativos y modificados que pueden emplearse en combinación con carragenina para obtener las propiedades de flujo y textura deseadas.

Los almidones nativos y modificados presentan buena resistencia a los procesos UHT, sin embargo los almidones nativos al calentamiento dan amplias variaciones de viscosidad creando texturas poco agradables y una mayor sinéresis

comparados con los postres elaborados con almidones modificados. Mientras que los almidones modificados dan un mejor control de viscosidad. Dentro de los almidones modificados los pregelatinizados desarrollan una viscosidad inmediata muy útil en la elaboración de los postres instantáneos.

Los almidones químicamente están constituidos por moléculas de amilosa y amilopectina, las cuáles definen las propiedades de estos. Los almidones con altos contenidos de amilosa presentan propiedades de gelificación debido a la estructura de la amilosa que puede formar enlaces hidrógeno con las moléculas cercanas y formar una red tridimensional.

Los almidones cerosos compuestos aproximadamente del 100% de amilopectina presentan control de la viscosidad debido a la molécula ramificada de amilopectina, la cual evita las asociaciones físicas entre las moléculas e inhibe o evita la gelación. Un almidón con alto contenido de amilopectina y bajo contenido de amilosa no contribuye a la estructura del gel ( Rapaille y Vanhemelrijk, 1984 ).

Descamps *et al.* (1984) encontrarán que al emplear en combinación almidón-carragenina las interacciones ocurren entre los dos polisacáridos después de que la temperatura de gelatinización del almidón se alcanza. Se ha demostrado que el almidón forma complejos con una amplia variedad de moléculas, incluyendo lípidos, sales, ácidos, azúcares, fibra, proteína, aldehídos aromáticos, alcoholes cíclicos y muchos otros ( Krog, 1971; Young, 1984; Waniska y Gomez, 1992; Godshall y Solms, 1992 ). Se han propuesto varios mecanismos para la formación de dichos complejos, pero generalmente se reconoce que principalmente el origen de las interacciones involucra la porción de amilosa del almidón la cuál tiene la habilidad de formar estructuras helicoidales alrededor de las moléculas.

El diámetro de la hélice es controlado por el agente complejo ( molécula visitante ) y podría incluir 6, 7 ó 8 residuos glucosídicos por vuelta hélice ( Osman-Ismail y Solms, 1973 ). Mientras que la porción de amilopectina del almidón muestra poca tendencia a formar complejos

Los sistemas basados en almidón son una mezcla de partículas hinchadas, compuesta de granulos hinchados, microgeles y una fracción soluble de macromoléculas ya que los granulos de almidón son muy susceptibles al corte mecánico ( Dublier *et al.*, 1987 ).

La amilosa usualmente gelifica fuera de los granulos de almidón inmediatamente después de la gelatinización. La amilopectina usualmente permanece dentro de los granulos hinchados donde está recristaliza lentamente ( Morris, 1990 ). Miles *et al.* (1985) reportó que la gelación de amilosa es completa dentro de algunas horas, mientras que la cristalización de la amilopectina toma mucho más tiempo.

Una de las más útiles aplicaciones del uso de la combinación almidón-carragenina es la elaboración de los postres lácteos. Un amplio rango de texturas se puede obtener variando la proporción almidón/carragenina ( Fig. 1.5 ).

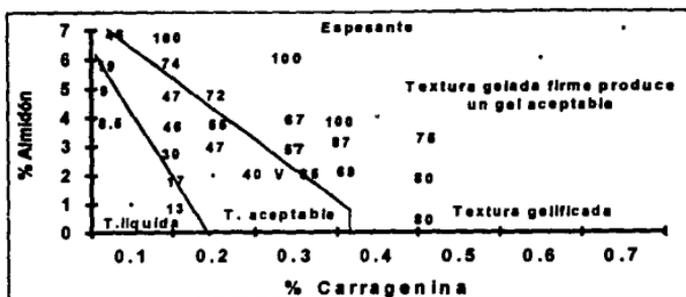


Fig. 1. 5. Efecto de proporción de uso de almidón Col-flo 67 y K-carragenina sobre la viscosidad en la formulación de un pudín ( V es el Índice de viscosidad en un viscosímetro Brookfield con adaptador modelo Helipat. V multiplicado por 200 es igual a la viscosidad en cps ). Fuente: Descamps *et al.*, 1986.

En base a la experiencia industrial europea un pudín teniendo una viscosidad entre 80,000 cps y 130,000 cps ( $40 \leq V \leq 65$ ) podría considerarse para tener una textura aceptable, el cual no es ni fluido ni fuertemente gelado. Naturalmente cada producto puede definir su propia textura basado en hábitos y preferencias del consumidor dentro del área de mercado.

### Salvado de arroz

El salvado de arroz definido como la capa exterior café del arroz moreno obtenido durante la molienda del arroz comprende el pericarpio, aleurona y capas de subaleurona del arroz, típicamente incluye germen y una pequeña cantidad de almidón ( Hargrove, 1990 ).

Se ha reportado que el salvado de arroz da grandes beneficios a la salud del ser humano como disminución de colesterol y efectos laxáticos por lo que se ha considerado como un ingrediente alimenticio ( Saunders, 1990; Slavin y Lampe, 1992; Kahlon *et al.*, 1994 ), lo que ha contribuido a la introducción de esté en la elaboración de cereales para desayuno, galletas y extruidos. Así mismo aporta beneficios nutricionales por el contenido de proteína de alta digestibilidad con una eficiencia proteica de 1.6 y 2.0 - 2.2 para los concentrados de proteína aislados de salvado, comparada con 2.5 para la caseína ( Connor *et al.*, 1976 ).

Los principales componentes del salvado son; fibra dietética total ( TDF ) 20-32% con aproximadamente 2% de fibra como fibra dietética soluble, 22-30% de grasa cruda de la cual el 41% son ácidos grasos monoinsaturados, proteína 12-16%. (Hargrove, 1990; Kahlon *et al.*, 1994 ).

#### 1.5.4. Edulcorante

**Sacarosa;** Es un ingrediente versátil que proporciona varias propiedades funcionales. En postres lácteos estilo pudín esta actúa como endulzante. Químicamente es un disacárido constituido por glucosa y fructuosa ( Fig. 1.6 ).

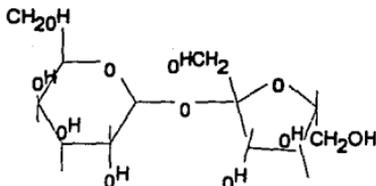


Fig. 1.6. Estructura de la sacarosa.  
Fuente: Badul, 1980.

Debido a los riesgos en la salud humana provocados por el consumo de un exceso de azúcar ( sacarosa ) y sobre todo un exceso de calorías se han elaborado sustitutos del azúcar bajos en calorías ( Godshall y stamps, 1990 ).

Por su origen los edulcorantes pueden ser sintéticos o naturales, dentro de los sintéticos se encuentran los edulcorantes; Acesulfame-K (comercialmente Sunett ) y ácido L-aspártico- L-fenilalanina ( comercialmente Nutrasweet ) que por sus propiedades se han empleado recientemente en la elaboración de postres lácteos como endulzantes.

#### Acesulfame - K.

Es una sustancia gustativa dulce que posee un dulzor aproximadamente 200 veces más dulce que el azúcar y esta completamente exento de calorías. Químicamente es una sal de 6 - metil -1, 2,3 - Oxatiazin - 4 ( 3H ) en - 2, 2 dióxido potásico. Con la siguiente estructura química ( Fig. 1.7 ).

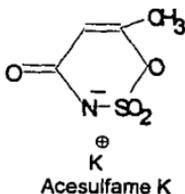


Fig. 1.7. Estructura de Acesulfame-k.  
Fuente: Química Hoechst, 1992.

Acesulfame-K se caracteriza por un marcado sinergismo con otros edulcorantes. La acción conjunta sinergista da lugar como sinergismo cuantitativo a una potenciación del dulzor y como sinergismo cualitativo produce una mejora en la calidad del sabor. Presenta sinergismo cuantitativo en combinación con la mayoría de los otros edulcorantes, sin embargo en menor medida con el azúcar, la mejor combinación se obtiene al mezclarse con aspartame dando un fuerte dulzor y su sabor resulta especialmente agradable y redondeado ( Química Hoechst , 1992 ).

Acesulfame-K esta exento de calorías ya que al estar en el organismo humano no se transforma en otras sustancias, sino que es segregado rápidamente de nuevo sin modificarse. Presenta una alta estabilidad al calor en el tratamiento UHT y pasteurización por lo que esto le confiere gran importancia en la fabricación de productos lácteos.

### Aspartame

Es un ingrediente endulzante nutritivo por virtud de que esta compuesto por dos aminoácidos. En postres agrega el sabor dulce del azúcar pero solo proporciona 4 cal/g. Químicamente es un dipéptido del ácido L-aspartico y de L-fenilalanina ( como éster metílico ). Es posible emplearlo en procesos de pasteurización UHT y HTST sin problemas ( Nutrasweet, 1992 ). Fig. 1. 8.

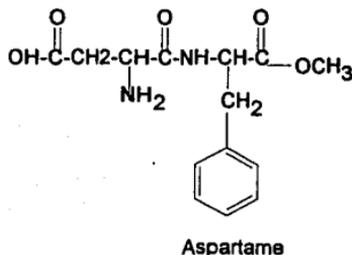


Fig. 1. 8. Estructura química de Aspartame.  
Fuente: Nutrasweet, 1992.

## **CAPITULO 2**

# **PROPIEDADES FUNCIONALES DE LA CARRAGENINA**

## 2. 0. PROPIEDADES FUNCIONALES DE LA CARRAGENINA

### 2. 1. Propiedades de kapa carragenina Estructura química

Las carrageninas son gomas solubles en agua las cuáles provienen de ciertas especies de algas rojas marinas; de las Gigartinales, Solieriaceae y Phyllopharaceae. Químicamente son polisacáridos lineales sulfatados de D-galactosa y 3,6 anhídrido - D - galactosa ( 3,6 AG. ). Por virtud de sus grupos éster sulfato las carrageninas son polieléctrolitos aniónicos.

Comercialmente se encuentran disponibles 3 tipos de carragenina; 1) Kapa, 2) Iota y 3) Lambda. Estas presentan diferentes propiedades gelificantes debido al grado de sustitución en la cadena del poligalactosil ( Percival, 1978 ). Iota y Kapa presentan habilidad gelificante mientras que Lambda no presenta esta propiedad.

Kapa es la carragenina que presenta la mayor habilidad gelificante, químicamente esta compuesta de  $\alpha(1 \rightarrow 3)$  - D-galactosa-4-sulfato y  $\beta(1 \rightarrow 4)$  - 3,6 anhídrido - D -galactosa cuya estructura química se presenta en la Fig. 2.1.

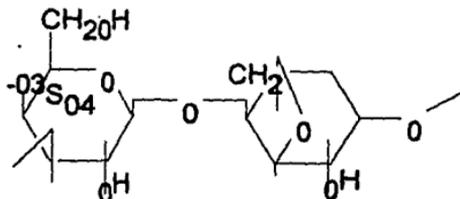


Fig. 2. 1. Estructura química de Kapa carragenina.  
Fuente: Glicksman, 1969.

### Reactividad

La reactividad química se debe al grupo medio éster sulfato  $R - O - SO_3^-$  el cuál es fuertemente aniónico, el ácido libre es inestable por lo que comercialmente las carrageninas se encuentran disponibles con sales de calcio, potasio ó mezclas.

Las reacciones con las proteínas dependen de la carga neta proteína/carragenina y son función del punto isoelectrico de la proteína y el peso de carragenina/proteína. La reacción es más grande cuando la proporción de carga neta es igual a 1, usualmente esto resulta en la precipitación de un complejo insoluble proteína - carragenina.

Para algunas proteínas pueden ocurrir interacciones proteína/polisacárido cerca del punto isoeléctrico donde proteína y carragenina tienen cargas negativas, lo cual puede explicarse por la involucración de cationes polivalentes como calcio u otros. Se ha demostrado que las proteínas de leche sensibles a los iones calcio  $\alpha_{s1}$  y  $\beta$ -caseína interactúan con Kapa carragenina mediante iones calcio (Ozawa et al., 1985). Fig. 2. 2.

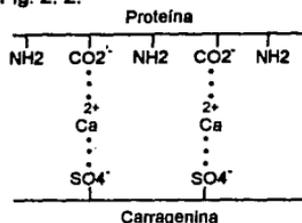


Fig. 2. 2. Interacción iónica de carragenina y proteína pH > P. I.

Fuente: Glicksman, 1969.

Hansen (1968), demostró que Kapa carragenina puede estabilizar la fracción sensible de  $\alpha_{s1}$  caseína por precipitación de iones calcio. Chackraborty y Hansen (1971); Skura y Nakai (1980), indicaron que Kapa carragenina estabiliza la fracción de proteína  $\alpha_{s1}$  a través de la formación de uniones de sales de calcio.

Lin (1977), observó una drástica disminución en el efecto de k-carragenina sobre la estabilización de  $\alpha_{s1}$  caseína a pH bajos y completamente inefectiva a (pH 4.0). Skura y Nakai (1980), sugirieron que  $\alpha_{s1}$  y k-carragenina no interactúan químicamente en sistemas libres de calcio. Sin embargo, interacciones directas también pueden ocurrir si las moléculas de proteínas tienen regiones expuestas de cargas positivas continuas (Snoeren 1975). Kapa caseína reacciona con Kapa carragenina por este mecanismo. Una remarcable propiedad de k-carragenina es su habilidad para estabilizar y formar geles con las proteínas de la leche.

### Viscosidad

Kapa carragenina típicamente forma dispersiones altamente viscosas, esto se debe a su estructura macromolecular no ramificada lineal y a su naturaleza polielectrolítica. La repulsión mutua de las cargas negativas de los grupos sulfato a lo largo de la cadena proporcionan a la molécula rigidez y longitudinalidad, mientras que sus grupos hidrofílicos originan que la molécula se encuentre rodeada e inmovilizada por las moléculas de agua.

La viscosidad depende de: 1) concentración, 2) temperatura, 3) presencia de otros solutos y 4) peso molecular.

**1. Concentración:** La viscosidad aumenta logarítmicamente con la concentración, este comportamiento es típico de los polímeros con carga y resulta del aumento de las interacciones entre las cadenas del polímero con la concentración.

**2. Temperatura:** La viscosidad disminuye con el aumento de la temperatura. Al enfriamiento la viscosidad aumenta abruptamente cuando se alcanza el punto de gelificación si se encuentran presentes sales de potasio ó calcio esenciales para la gelación.

**3. Presencia de solutos:** El NaCl disminuye la viscosidad de las dispersiones de carragenina por reducción de la repulsión electrostática de los grupos sulfato. Al adicionar iones de calcio, la viscosidad relativa de la solución de k-carragenina disminuye conforme la concentración de iones calcio aumenta hasta 4mM. Cerca de 5 mM de  $\text{CaCl}_2$ , la viscosidad de k-carragenina es aparentemente infinita (Ozawa *et al.*, 1984). Fig. 2.3.

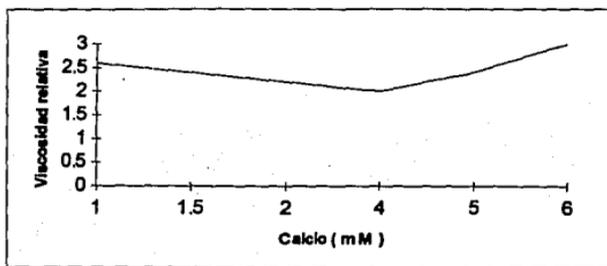


Fig. 2. 3. Efectos de la concentración de calcio sobre la viscosidad relativa de K-carragenina (0.1 %) a 5°C.  
Fuente: Ozawa *et al.*, 1984.

Kapa carragenina al interactuar con iones sodio, potasio, y calcio debido a su hidrofobicidad y al efecto de los iones presenta una baja viscosidad en caliente y un gel fuerte al enfriamiento.

**4. Peso molecular:** El aumento de la viscosidad con el peso molecular es de acuerdo a la ecuación de Mark-Houwink :

$$[\eta] = KM^\alpha$$

Donde:

$[\eta]$  ; Es la viscosidad intrínseca; definida como el límite de la proporción de la viscosidad a una concentración específica y la viscosidad a una concentración cero.

M ; Es el peso molecular promedio.

$\alpha$  y K ; Son constantes en función del peso molecular promedio.

Cuando  $\alpha$  es cercano a 1, indica rigidez para un polianión lineal altamente cargado.

## Propiedades de flujo de una dispersión de K- carragenina

Las carrageninas con viscosidades menores que 0.1 Pa.s ( 100 cp ) presentan propiedades de flujo similares al Newtoniano; (  $n$  ) índice de comportamiento de flujo con un valor de 1. El grado de desviación del flujo Newtoniano aumenta con la concentración y peso molecular de la carragenina. Fig. 2. 4.

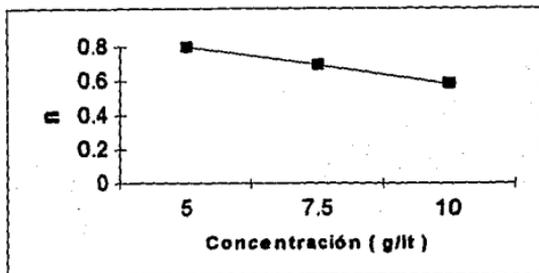


Fig. 2. 4. Índice de comportamiento de flujo (  $n$  ) de una dispersión de carragenina.  
Fuente: Elfak et al., 1979.

El valor de (  $n$  ) para una dispersión de Kapa carragenina disminuye conforme la concentración aumenta ( Fig. 2.4 ). Las dispersiones presentan propiedades de flujo pseudoplástico y son dependientes de la velocidad de corte. El comportamiento pseudoplástico de las carrageninas corresponde a la ecuación de la ley de la potencia :

$$\text{Log } \eta_a = \text{log K} + (n-1) \text{log } \dot{\gamma}$$

Donde:

$\eta_a$ : Es la viscosidad aparente de la sol. de goma.

$\dot{\gamma}$ : La velocidad de corte

K: El índice de consistencia

n: El índice de comportamiento de flujo.

## Gelación

Definida como el fenómeno que involucra la asociación de las uniones a través de las cadenas del polímero que forman una red tridimensional continua. Esas redes atrapan e inmovilizan el agua dentro de ellas y forman estructuras firmes y rígidas que resisten el rompimiento bajo presión.

Kapa carragenina gelifica al enfriamiento de una solución caliente. Los geles son térmicamente reversibles; ellos se deshacen al calentar y nuevamente gelifican al enfriamiento. La formación del gel se debe a la formación de dobles hélices. A temperaturas más altas que el punto de fusión del gel, la agitación vence la tendencia a formar hélices y el polímero existe en dispersión como una cadena enrollada al azar ( Fig. 2. 5 a ).

Al enfriamiento se forma una red tridimensional en donde las dobles hélices forman las zonas de unión de las cadenas del polímero (Fig. 2. 5 b), más adelante el enfriamiento conduce a la agregación de esas zonas de unión (Fig. 2.5 c).

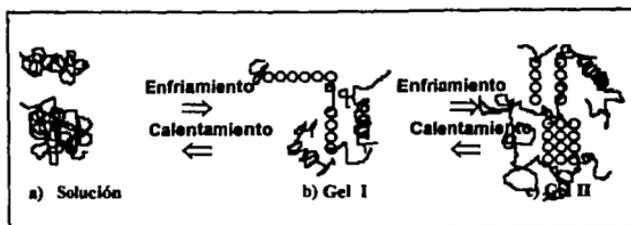


Fig. 2. 5. Transformación sol-gel de Kapa carragenina.  
Fuente : Glicksman, 1989.

La presencia del hidrófobo 3, 6 anhidro moviéndose en círculo causa que la estructura de la galactosa se mueva en círculo y se contraiga permitiendo el enrollamiento y desdoblamiento de la doble hélice ( Percival, 1978 ). Este efecto de contracción causado por el grupo 3, 6 anhidro aumenta la fuerza del gel proporcionalmente con la cantidad de 3,6 anhidro-D-galactosa presente en la carragenina ( Aisworth y Blanshard,1980 ).

Sin embargo, para que se realice la gelación de Kapa carragenina es esencial que se encuentren presentes ciertos cationes. Estos pueden estar asociados con la carragenina o podrían ser constituyentes del sistema en el cuál la carragenina se usa. Los iones potasio, calcio o amonio inducen la gelación. Con iones potasio se produce un gel fuerte y transparente, con iones calcio se forman geles rígidos quebradizos y un poco opacos. Mientras que en la presencia de un exceso de iones sodio no se produce un gel coherente.

La temperatura gelificante es independiente de la concentración de carragenina y es principalmente función de la concentración del catión gelificante presente, el límite de variación va de 10 a 15 °C. La temperatura de fusión es mayor que la temperatura ambiente y varía de igual manera que la de gelificación. Se ha encontrado que ambas temperaturas dependen linealmente con el cuadrado de la raíz de la concentración del catión.

### Sinéresis

Los geles de Kapa carragenina están sujetos a sinéresis. Sinéresis puede ser descrita como la aparición de un fluido sobre la superficie del gel. Este fluido surge de la contracción del gel como resultado de un aumento de la agregación de las zonas de unión y es función de la concentración de los cationes gelificantes. Un exceso de sales disminuye la hidratación, debilita las fuerzas repulsivas de los grupos sulfato causando sinéresis. Para gelación se requiere un balance óptimo entre cristalización y solvatación, lo cual sugiere la importancia de

la concentración de sales en el sistema mediante lo cual se controla el balance ( Ozawa *et al.*, 1985 ).

## **2. 2. Propiedades de Kapa carragenina con adición de diversos componentes**

Kapa carragenina en un postre lácteo es un componente de un sistema multicomponente, por lo que la influencia de otros componentes sobre el comportamiento del hidrocoloide es entonces importante.

### **2. 2. 1. Interacción Kapa carragenina - Iones**

#### **Iones alcalino-metálicos**

Se ha reportado que la adición de cationes monovalentes influye fuertemente en las propiedades fisicoquímicas y reológicas de los geles de k-carragenina. Las sales de potasio, amonio y sodio aumentan la fuerza del gel debido a una atracción iónica entre los grupos éster sulfato electronegativos y los cationes específicos en el siguiente orden; Potasio > Amonio > Sodio. Watase y Nishinari ( 1981 ) puntualizaron que los módulos elásticos dinámicos de los geles de k-carragenina aumentan marcadamente por la adición de iones  $\text{Li}^{\oplus}$ ,  $\text{Na}^{\oplus}$ ,  $\text{K}^{\oplus}$ ,  $\text{Cs}^{\oplus}$ , en el siguiente orden:  $\text{Cs}^{\oplus} > \text{K}^{\oplus} \gg \text{Na}^{\oplus} > \text{Li}^{\oplus}$ .

El aumento de los módulos elásticos se explica debido a que la repulsión electrostática de los grupos sulfato en los geles de K-carragenina se evita por la acción de los iones alcalino-metálicos estabilizando la estructura de la doble hélice del gel. Arima y Nishinari ( 1981 ) propusieron un posible mecanismo de estabilización molecular por cationes monovalentes en donde la estructura de la hélice será estabilizada por la creación de nuevos enlaces de hidrógeno los cuales han sido suprimidos por la repulsión electrostática de los grupos sulfato. Esta estabilización podría acompañar la agrupación de cada hélice y promover la formación de dobles hélices. La disminución de la repulsión electrostática entre los grupos sulfato hace que las dos hélices se aproximen una a otra y entonces se agreguen.

Por otro lado  $\text{K}^{\oplus}$  y  $\text{Cs}^{\oplus}$  son iones de estructura desordenada ( Samailov, 1969; Bockris y Salujo, 1972 ) por lo que  $\text{K}^{\oplus}$  y  $\text{Cs}^{\oplus}$  interaccionan directamente con los grupos sulfato en los geles de Kapa carragenina, mientras que  $\text{Li}^{\oplus}$  y  $\text{Na}^{\oplus}$  se combinan con las moléculas de agua más que con los grupos sulfato y el efecto protector de los grupos sulfato por los cationes resulta más significativo por los iones  $\text{K}^{\oplus}$  y  $\text{Cs}^{\oplus}$  ( Watase y Nishinari, 1981 ).

#### **Iones de calcio**

Los iones calcio son necesarios para la formación de geles y aumentan la formación del gel ( Fig. 2. 6).

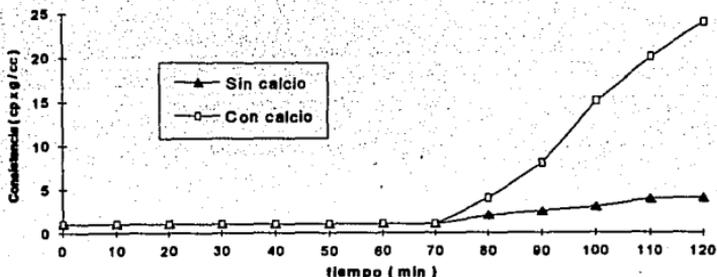


Fig. 2. 6. Efecto de 0.03% de  $\text{CaCl}_2$  sobre la gelación de 0.5% de k-carragenina a pH 6.5. Fuente: Xu *et al.*, 1992.

La fuerza del gel es mayor para geles con calcio. Lin ( 1977 ) propuso que el principal papel de los iones calcio es neutralizar la carga de los grupos sulfato de la carragenina eliminando entonces las fuerzas repulsivas y permitiendo la formación de las hélices y subsecuente gelación.

En presencia de iones calcio, k-carragenina puede gelificar a una concentración mínima de 0.05% ( Fig. 2.7 ). La fuerza del gel aumenta en presencia de iones calcio conforme la concentración de k-carragenina aumenta.

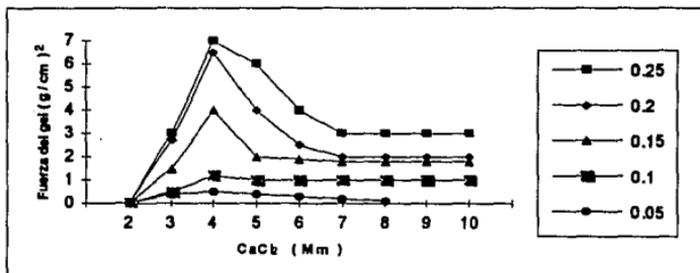


Fig. 2. 7. Efecto de la concentración de iones calcio sobre la fuerza del gel de k-carragenina a pH 7. Fuente: Ozawa *et al.*, 1985.

La máxima fuerza del gel a cualquier concentración se encuentra a 4 Mm de  $\text{CaCl}_2$ , seguido de una disminución a partir de 5Mm. Esto se explica de una forma similar a los iones calcio en los geles de pectina de acuerdo a Kawataba ( 1980 ), donde la cantidad de enlaces de moléculas de pectina requieren una cantidad adecuada de iones calcio para formar la estructura del gel, mientras que la gelación homogénea se inhibe por la contracción del gel debido a la presencia de un exceso de iones calcio. En el caso de k-carragenina se presenta a 4mM  $\text{CaCl}_2$ .

## 2. 2. 2. Interacción kappa carragenina - Sólidos de leche

Grindrod y Nickerson (1968) indicaron que k-carragenina y los sólidos de leche descremada, la cual contiene  $\alpha_{s1}$ ,  $\beta$ , K caseína y proteínas de suero, forman una mezcla estable; Xu *et al.* (1992) encontraron que el punto de gelación para un gel de K- carragenina -leche en polvo es función del % de sólidos totales principalmente de proteína ( Fig. 2.8 ). El punto de gelación se observa en el aumento substancial de consistencia.

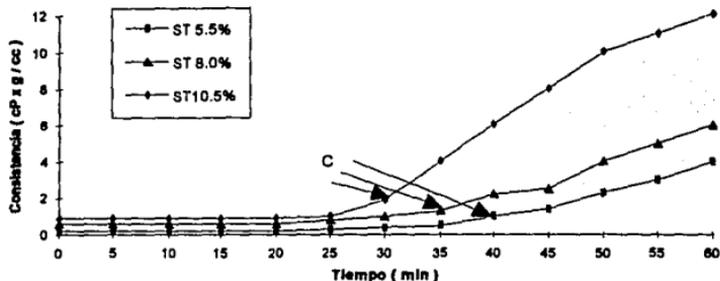


Fig.2. 8. Perfil de gelación en función de sólidos totales ( pH 7, carragenina 0.5% peso ). C= punto de gelación. Fuente: Xu *et al.*, 1992.

Elfak (1979) indica que la adición de caseína aumenta la viscosidad relativa de una dispersión de k-carragenina. De estudios de viscosidad ( Ozawa *et al.*, 1984) encontraron que k-carragenina forma geles a bajas concentraciones en presencia de iones calcio. Por otro lado la adición de  $\beta$ -caseína aumenta la fuerza del gel de calcio de k-carragenina debido a que  $\beta$ -caseína toma parte en la formación del gel. ( Fig. 2. 9 ).

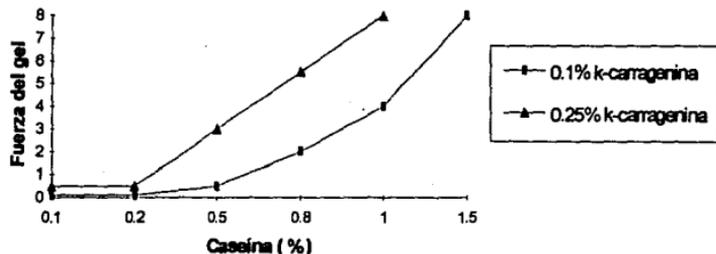


Fig. 2. 9. Efecto de la concentración de caseína sobre la fuerza del gel de  $\beta$  caseína -k carragenina a pH 7, 8mM de  $\text{CaCl}_2$ . Fuerza [ = ]  $\text{g/cm}^2$ . Fuente: Ozawa *et al.*, 1985.

La fuerza del gel disminuye con el aumento de  $\beta$  caseína hasta una concentración de 0.5 % y después la fuerza del gel es aproximadamente proporcional al cuadrado de la concentración. La supresión del gel abajo de 0.1% de  $\beta$  caseína (Fig. 2. 9) podría deberse a que la caseína afecta la carga de kappa carragenina y baja la solubilidad en una forma similar a los iones potasio en el modelo de (Rochas y Rianudo, 1984). En este modelo se propone un nuevo mecanismo para la gelación de k-carragenina con iones potasio en el cual el ion potasio afecta solubilidad y la cantidad de iones potasio controla la carga neta del polímero y promueve la formación de la doble hélice.

Por otra parte la concentración de  $\beta$ -caseína y calcio afectan interdependientemente la fuerza del gel de  $\beta$ -caseína-k-carragenina-calcio. Al aumentar la concentración de calcio se requiere aumentar la concentración de  $\beta$ caseína.

Chakraborty y Hansen (1971) sugirieron de observaciones microscópicas que la interacción caseína-calcio-k-carragenina se intensifica en áreas al azar de los filamentos del polisacárido y las áreas libres de proteína de los complejos caseína-carragenina correspondientes a las zonas de unión. Entonces  $\beta$  caseína se concentra en los filamentos de k-carragenina y se agrega fácilmente en presencia de iones calcio. Ozawa *et al.*, 1983 indican que la agregación de  $\beta$  caseína sobre los filamentos de k-carragenina podría no contribuir a formar dobles hélices de k-carragenina, sin embargo los agregados de  $\beta$  caseína en áreas al azar de k-carragenina podrían disminuir gradualmente el movimiento de k-carragenina y finalmente conectar la cantidad de restos separados de k-carragenina. Así mismo si la interacción entre  $\beta$  caseína y k-carragenina es débil, la  $\eta$  relativa disminuirá considerablemente.

La adición de caseína también influye en el índice de consistencia (K) e índice de comportamiento (n) de una dispersión de k-carragenina (Cuadro 2.1).

Índice de comportamiento de flujo (n) para k-carragenina					
Concentración goma (g / lt)	Concentración de caseína adicionada (g / lt)				
	0	10	20	30	40
5	0.8	0.8	0.56	0.56	0.8
7.5	0.69	0.66	0.48	0.61	0.66
10	0.58	0.54	0.53	0.50	0.47
Índice de consistencia (K) para k-carragenina					
5	$5.9 \times 10^1$	$6.3 \times 10^1$	$3.9 \times 10^2$	$3.6 \times 10^1$	$5.3 \times 10^1$
7.5	$2 \times 10^1$	$2.8 \times 10^2$	$1.1 \times 10^3$	$3.3 \times 10^2$	$2.3 \times 10^2$
10	$7.4 \times 10^2$	$1.1 \times 10^3$	$1.3 \times 10^3$	$1.8 \times 10^3$	$2.2 \times 10^3$
Mediciones en un Haake Roto Visco RV1 A 25°C, pH 5.3 - 5.9 en un rango de vel. de corte de 14-1142 seg <sup>-1</sup>					

Cuadro No. 2. 1. Influencia de la concentración de caseína en las constantes reológicas n y K de una dispersión de k-carragenina. Fuente: Elfak *et al.*, 1979.

A bajas concentraciones de k-carragenina el efecto de caseína alcanza un máximo en el comportamiento no Newtoniano y viscosidad relativa, después disminuye al continuar adicionando k-carragenina.

A altas concentraciones de k-carragenina se presenta un aumento más regular esto se explica de acuerdo a (Hidalgo *et al.*, 1971) debido a que la interacción de las proteínas con los polianiones depende críticamente con la concentración y afecta particularmente la solubilidad de los agregados los cuales podrían ser formados, entonces el comportamiento de k-carragenina y caseína podrían ser interpretados en términos de alguna precipitación de los agregados cuando la proporción k-carragenina excede un valor crítico (Elfak *et al.*, 1979).

### Efecto de NaCl sobre los geles de $\beta$ -caseína- K-carragenina y geles de calcio de k-carragenina

La fuerza del gel de calcio de k-carragenina disminuye al aumentar la concentración de NaCl. Sin embargo para un gel de una mezcla  $\beta$ -caseína-k-carragenina la fuerza del gel aumenta al aumentar la concentración de NaCl hasta 80 mM y después disminuye abruptamente ( Fig. 2.10 ).

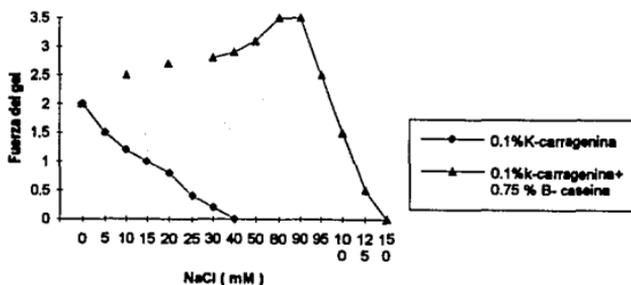


Fig. 2. 10. Efecto de la concentración de NaCl sobre los geles de calcio de una mezcla  $\beta$ -caseína-k-carragenina a pH 7. Fuerza [ = ] g/cm<sup>2</sup>.

Fuente: Ozawa *et al.*, 1985.

El aumento de la fuerza del gel de la mezcla carragenina y  $\beta$ -caseína puede explicarse por el balance de las interacciones. La gelación de kappa carragenina es estabilizada bajo las condiciones que las partículas de caseína pueden mantenerse dispersas. A altas concentraciones de NaCl la dispersión coloidal inestable de  $\beta$ -caseína disminuye la fuerza del gel de k-carragenina.

## Efecto de pH sobre los geles de calcio de k-carragenina y mezcla de $\beta$ -caseína-k-carragenina-calcio.

La disociación de los grupos polares sobre los polisacáridos depende del pH de la dispersión (Fig. 2.11). La fuerza del gel no cambia en un rango de pH de 5 a 9.5, sin embargo abajo de este pH disminuye abruptamente.

Por otra parte la fuerza del gel de una mezcla  $\beta$ -caseína-k-carragenina-calcio se ve más afectada por el pH. Al aumentar el pH la fuerza del gel alcanza un máximo a pH 6.5 y después disminuye independientemente de ST, lo cual puede explicarse de acuerdo a Snoeren (1976); el cual puntualiza: 1) k-caseína posee a pH neutro una carga neta positiva, 2) a pH de 5.9 ó menores no se acumulan cargas negativas y 3) la región de cargas positivas en k-caseína es lo suficientemente grande para hacer posible una interacción electrostática con la carga negativa de los grupos sulfato de carragenina.

A pH 6.0 el gel formado presenta una baja fuerza debido al aumento de interacciones proteína-polisacárido que inhiben las agregaciones proteína-proteína y dejan pocos restos de polisacárido en dispersión para formar la red tridimensional por lo que a este pH la sinéresis del gel es más grande que a otros valores de pH y la capacidad de sostenimiento es baja.

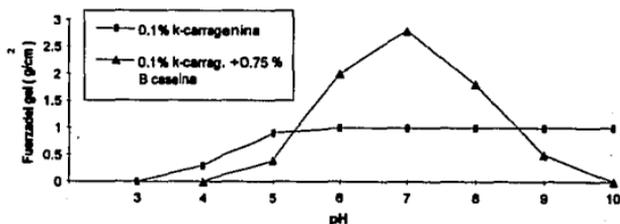


Fig. 2. 11. Efecto de pH sobre los geles de calcio de k-carragenina y las mezclas de  $\beta$  caseína. Fuente: Ozawa *et al.*, 1985.

## Influencia de la grasa

Van Vliet y Kikkerty ( 1982 ); Aguilera ( 1992 ), encontraron que la grasa en los geles de leche se dispersa en la red del gel y sirve como relleno, sin embargo contribuye moderadamente pero no significativamente en las propiedades reológicas del gel.

### 2. 2. 3. Interacción K-carragenina- Almidón

**Interacción almidón - carragenina en agua:** Al combinar kappa-carragenina-almidón modificado no se produce un aumento de viscosidad con respecto a la que el almidón solo proporciona, sin embargo se forman geles cuando se sustituye un nivel mayor de 0.3 %. (Fig. 2.12)

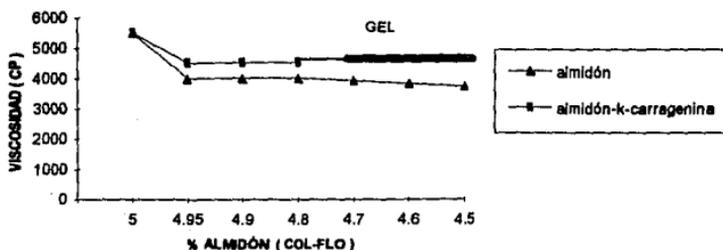


Fig. 2. 12. Efecto de k-carragenina sobre la viscosidad en agua cuando se combina con almidón COL-FLO 67. Fuente: Descamps et al., 1986.

Esto se explica por las fuertes propiedades gelificantes de k-carragenina las cuales llegan hacer predominantes sobre la textura normal del almidón a niveles cercanos al 0.3%.

**Interacción almidón/carragenina en leche:** Las carrageninas reaccionan con caseína para formar geles a bajos niveles de uso. Esta reacción juega un papel muy importante cuando se utilizan combinaciones almidón/carragenina en leche.

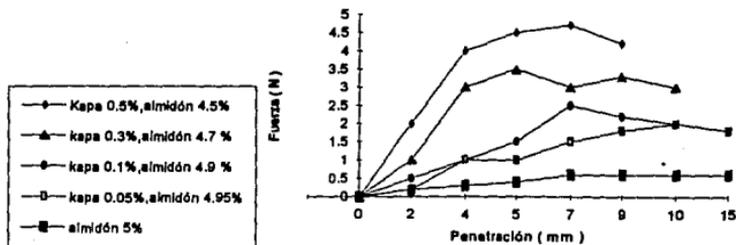


Fig. 2. 13. Curvas de penetración obtenidas con geles de leche ( almidón COL-FLO 67- k-carragenina ). Fuente: Descamps et al., 1986.

A 0.05% de kappa, cantidad no usualmente suficiente para producir geles de leche es suficiente para inducir un cambio signficante en la textura (Fig. 2. 13). La curva con solo 5% de almidón presenta una textura " pastosa " con un comportamiento similar al de un líquido viscoso.

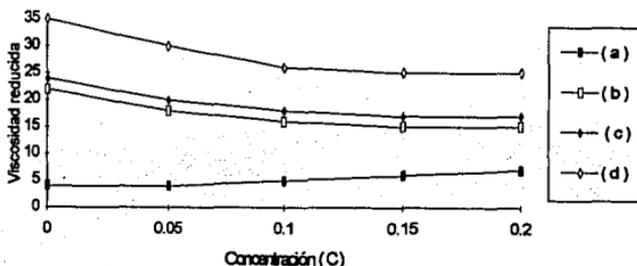
## 2. 2. 4. Kappa carragenina- Edulcorante

La viscosidad de las dispersiones de los polisacáridos anionicos es influenciada por la presencia de otros solutos neutrales como los azúcares. La adición de azúcares aumenta la viscosidad aparente de las soluciones de carragenina como lo muestra el cuadro 2.2. Sin embargo no se presentan evidencias de interacción entre el azúcar y las moléculas del polisacárido ( Elfak *et al.*, 1979 ).

K-carragenina	Concentración		Glucosa/agua		sacarosa/agua		Jarabe glucosa/agua	
	g/lit	Agua	20%w/w	40% w/w	20%w/w	40%w/w	20%w/w	40%w/w
	0.1	2.9	3.9	4.5	4.4	5.9	3.7	6.1
	0.2	4.3	4.3	5.4	6.1	7.8	5.0	8.1

Cuadro 2. 2. Viscosidad aparente ( cp ) de k-carragenina en un viscosímetro Haake Roto RVI a 25°C y una vel. de corte constante de 2620  $\text{seg}^{-1}$ . Fuente: Elfak *et al.*, 1978.

Por otro lado la viscosidad reducida disminuye ( Fig. 2.14 ). K-Carragenina en dispersión acuosa presenta un comportamiento típico de un polielectrólito y dicho comportamiento predomina al adicionar glucosa y sacarosa, pero no para jarabe de glucosa ya que las características de polielectrólito desaparecen por la presencia de cationes inorgánicos.



$$\eta_{red} = \eta_g / \eta_s ; \eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

$$\text{y } \eta_{red} = ; \eta_{sp}/c$$

Donde :  $\eta_g$  = viscosidad aparente de la sol. de la goma.

$\eta_s$  = viscosidad aparente del solvente.

c = concentración del polímero ( g/lit)

Fig. 2. 14. Viscosidad reducida VS Concentración: a) k-carragenina en agua; b) k-carragenina 20% w/w solución glucosa; c) k-carragenina en 40% w/w solución glucosa; d) k-carragenina en 20% w/w sol. de jarabe de glucosa. Fuente: Elfak *et al.*, 1978.

La disminución de la viscosidad intrínseca de k-carragenina adicionando glucosa y sacarosa se debe principalmente a la competencia de hidratación, como ocurre con los polímeros neutrales ( Elfak *et al.*, 1979 ).

## Índice de comportamiento ( n )

Los valores de n disminuyen conforme la adición de azúcar aumenta (cuadro 2.3).

Concentración de goma ( g/lt)		Índice de comportamiento de flujo ( n )					
		Glucosa( w/w)		Sacarosa (w/w)		Jarabe de glucosa	
Agua		20%	40%	20%	40%	20%	40%
10	0.58	0.58	0.47	0.55	0.48	0.82	0.58
7.5	0.69	0.68	0.60	0.67	0.47	0.71	0.65
5.0	0.80	0.77	0.74	0.73	0.65	0.86	0.80
		Índice de consistencia ( K )					
10	$7.4 \times 10^2$	$4.9 \times 10^2$	$8.5 \times 10^2$	$6.7 \times 10^2$	$9.1 \times 10^2$	$2.5 \times 10^2$	$2.7 \times 10^2$
7.5	$2 \times 10^2$	$1.4 \times 10^2$	$2.0 \times 10^2$	$2.0 \times 10^2$	$7.6 \times 10^2$	$8.0 \times 10^1$	$9 \times 10^1$
5.0	$5.9 \times 10^2$	$4.3 \times 10^1$	$4.7 \times 10^1$	$7.9 \times 10^1$	$1.4 \times 10^2$	$1.9 \times 10^1$	$2 \times 10^1$

Cuadro 2.3. Influencia de la adición de glucosa, sacarosa y jarabe de glucosa sobre los parámetros reológicos; índices de flujo ( n ) y consistencia ( K ) de una dispersión de k-carragenina. Fuente: Elfak *et al.*, 1979.

El índice de consistencia (K) aumenta conforme aumenta la concentración de azúcar adicionado. A altas concentraciones de k-carragenina en solución de glucosa y sacarosa se observan valores de ( K ) mayores que para una dispersión de k-carragenina en agua. Sin embargo para jarabe de glucosa hay pequeños aumentos conforme la concentración de jarabe de glucosa aumenta y los valores son siempre más bajos que los correspondientes para agua. La presencia de sales contrarias en el jarabe de glucosa limita la extensión de las moléculas de carragenina y disminuye las interacciones soluto-soluto aumentando el carácter Newtoniano de la solución con respecto a una dispersión de carragenina en agua.

## 2. 2. 5. Kappa carragenina - Otros hidrocoloides

Por si misma kappa carragenina forma fuertes y quebradizos geles acuosos, los cuáles presentan sinéresis. Sin embargo estas características se pueden mejorar cuando se utilizan combinaciones con otras gomas.

### Efecto de Algarrobo

Cuando se adiciona algarrobo a kappa carragenina la fuerza de rompimiento del gel aumenta alcanzando un máximo a una proporción 1:1 de los hidrocoloides. La rigidez también aumenta alcanzando un máximo aproximadamente a 0.25% de algarrobo. La fuerza del gel podría disminuir por reducción de la concentración del hidrocoloide pero tiene un efecto adverso sobre la sinéresis del gel.

### **Efecto de Iota-Carragenina**

En contraste al algarrobo, Iota carragenina disminuye significativamente la fuerza de rompimiento y la rigidez de los geles de carragenina el efecto esta relacionado con la proporción de Iota carragenina en el sistema. Iota carragenina hace los geles de kappa menos quebradizos y aumenta el sostenimiento de agua y elasticidad sensorial. A una combinación de 0.15% de kappa y 0.85% de Iota se producen geles elásticos y libres de sinéresis. Los geles de Iota son estables a los ciclos de congelación.

### **Efecto de Pectina bajo metoxilo**

Pectina de bajo metoxilo no contribuye significativamente a la formación del gel de kappa carragenina, los parámetros de textura son los mismos que para kappa carragenina pura. Sin embargo debido a sus excelentes propiedades de sostenimiento de agua conduce a la disminución del empleo de la concentración de kappa carragenina. Otra ventaja de usar pectina de bajo metoxilo es el realce del sabor. Los geles de pectina son opacos, mientras que los de kappa son transparentes.

### **Efecto de goma Xantana**

La adición de xantana hace los geles de kappa carragenina más suaves, más cohesivos y elásticos. Así mismo disminuye la sinéresis al igual que Iota, pero presentan burbujas de aire que afectan la apariencia. La generación de burbujas se debe al alto valor de "trabajo producido" de la goma xantana, lo cual hace difícil la eliminación de estas a menos que la solución se realice en vacío. Esto limita el uso de las combinaciones kappa carragenina-xantana por lo menos en postres. La goma xantana es estable a los ciclos de congelación, sin embargo al emplearse en combinación con carragenina pierde esta propiedad.

## **2. 2. 6. Comportamiento reológico de postres gel**

De estudios realizados en postres gel (Emmos *et al.*, 1972) han reportado que los pudines se comportan como fluidos no Newtonianos y poseen viscosidad relativa. Rapaille y Vanhemelrijck (1984) encuentran que los postres elaborados con almidón/carragenina observan un comportamiento tixotrópico para postres cremosos y gelados.

Sin embargo los postres como producto terminado presentan propiedades como sólido viscoelástico y han sido ampliamente caracterizados por pruebas empíricas (Cristensen y Trudsoe, 1980) puntualizaron que las características deseables en los postres gel son: 1) suavidad, 2) cohesividad, 3) elasticidad, 4) viscosidad y 5) libre de sinéresis.

**CAPITULO 3**  
**REOLOGIA DE GELES**

### 3. 0. Reología de geles

Reologicamente los geles alimenticios presentan un comportamiento viscoelástico ya que ellos presentan propiedades tanto de líquidos como de sólidos.

La teoría de la viscoelasticidad ha sido bien desarrollada para pequeños esfuerzos y deformaciones y actualmente se cuenta con avanzados reómetros para la determinación de las propiedades viscoelásticas en el intervalo de viscoelasticidad lineal.

Las pruebas reológicas fuera del intervalo de viscoelasticidad lineal inducen cambios estructurales irreversibles en los materiales elásticos y viscoelásticos por lo que los resultados frecuentemente no son reproducibles con la misma muestra.

Por otro lado los modelos matemáticos que describen las relaciones entre los parámetros estructurales y la deformación fuera del intervalo de viscoelasticidad lineal no están bien desarrollados. Sin embargo, los métodos de pruebas empíricas que emplean grandes esfuerzos o deformaciones para alimentos elásticos y viscoelásticos presentan buenas correlaciones con atributos de textura sensorial ( Bourne, 1982 ).

Las pruebas dentro del intervalo de viscoelasticidad lineal pueden proporcionar importantes datos relacionando la estructura. Para pequeños esfuerzos o deformaciones de materiales viscoelásticos hay dos tipos de pruebas reológicas; las dinámicas y las estáticas. Los efectos de los constituyentes del gel y los métodos de formación sobre la estructura pueden ser estudiados con estos métodos.

#### 3. 1. Geles alimenticios

##### 3. 1. 1. Definición

El término gel clásicamente define un rango de sustancias las cuales presentan propiedades como sólido, mientras un exceso de solvente esta presente. Los geles alimenticios se originan de interacciones físicas a través de uniones polímero-polímero ( Miles, 1988 ), los cuales surgen de la formación de una red tridimensional la cual se extiende continuamente por sí misma a través del sistema completo y atrapa el medio de dispersión entre la matriz de la red.

Se pueden distinguir dos clases de redes; refiriéndose a los " geles verdaderos" y a los "geles débiles" respectivamente dependiendo de su comportamiento macroscópico.

Como regla general un "gel verdadero " podría sostenerse libremente y surgir de una red tridimensional. En contraste para un " gel débil " la naturaleza sólida es menos clara cuando este se somete a altos esfuerzos y tiende a fluir.

También es posible la existencia de un " gel tenue ", sin embargo éste se romperá fácilmente.

Cabe mencionar que las sustancias macromoleculares responsables de la formación de la red en los sistemas alimenticios son principalmente los polisacáridos y las proteínas.

### 3. 1. 2. Clasificación de geles

Una clasificación de geles ha sido propuesta por Clark y Ross-Murphy, ( 1987) ellos hacen una distinción entre redes formadas por gelación de polímeros como son: gelatina, carragenina, alginatos, pectina, amilosa y almidón y sistemas los cuales involucran interacciones específicas entre partículas densas y menos flexibles ( proteínas globulares térmicamente desnaturalizadas, agregados proteicos por acción química ó enzimática ).

Para la primera categoría la transición se induce por disminución de la temperatura ( gelatina, carragenina ) ó por cambio de la composición del solvente e introducción de iones específicos ( alginatos, pectinas poco metoxiladas ). Estos geles son geles homogéneos a nivel molecular y son descritos como redes asociadas ( Clark *et al.*, 1990 ).

En el segundo caso la transición se induce por aumento de la temperatura ( geles de proteína desnaturalizada ) ó por medios enzimáticos ( colocación del cuajo en la leche ) y surgen de la agregación mecánica de los polímeros.

### 3. 1. 3. Fenómeno de gelación

La mayoría de los geles alimenticios son considerados como geles físicos, opuestos a los geles químicos donde los enlaces entre las cadenas se deben a enlaces covalentes. Los enlaces entre cadenas son enlaces de hidrógeno, pero fuerzas de interacción electrostáticas de Vander Waals e hidrofóbicas podrían también ser importantes o igualmente esenciales en algunos geles.

Cuando las condiciones son favorables para crear la gelificación ( por enfriamiento, calentamiento o por introducción de iones ) un progresivo mecanismo de unión toma lugar no importando la naturaleza exacta de las fuerzas de unión.

Largas y largas cadenas de aglomerados asociados se forman hasta alcanzar un punto crítico donde los largos aglomerados alcanzan el volumen completo de la muestra; este punto define el tiempo del gel (  $t_g$  ). En particular al  $t_g$  la viscosidad tiende a un valor infinito y el módulo dinámico al equilibrio  $G'e$ , es diferente de cero.

Después la red incipiente es progresivamente reforzada por incorporación de un aumento del material dentro de la fase del gel aumentando las propiedades elásticas. Después de un tiempo transcurrido un estable o casi estable estado reológico se alcanza si no hay fenómenos de disturbio como sinéresis. Este proceso puede ser seguido por mediciones de propiedades viscosas y elásticas en función del tiempo, en este caso  $G'e$ , esta directamente relacionado a  $N_e$  ( número de cadenas de la red elásticamente activas por unidad de volumen ) por ejemplo; el número de cadenas pertenecientes a una red infinita las cuáles son capaces de soportar fuerzas mecánicas en forma permanente ó casi permanente.

Las relaciones exactas entre  $G'e$  y  $N_e$  podrían ser más o menos complicadas dependiendo de los acercamientos a la teoría aplicable a la red en estudio ( Ross-Murphy y Mac Evoy, 1986 ).

Sin embargo la gelación puede ser vista como resultado de un aumento en la conectividad de la red.

Seguendo los primeros estudios sobre la reología de formación de redes sintéticas de polímeros, un procedimiento muy útil para seguir la formación del gel de biopolímeros es la medida de propiedades mecánicas a través de pruebas dinámicas. Una de las principales ventajas descansa en el hecho que contrariamente a las mediciones de viscosidad es posible caracterizar el sistema desarrollado sin perturbar este debido a las pequeñas amplitudes de deformación usadas. Otro punto a considerar es que las mediciones se realizan dentro del rango de viscoelasticidad lineal por que fuera de este intervalo los resultados dependerán de la amplitud. En la mayoría de los casos la muestra a ser estudiada se coloca en estado líquido dentro de la abertura de la celda de medición, donde la gelación toma lugar y el gel se observa durante varias horas hasta que este alcanza un verdadero estado ó estado de pseudo-equilibrio. Al finalizar la gelación se realiza una caracterización más completa por la determinación de los módulos elásticos determinados por pruebas estáticas ó dinámicas.

### 3. 2. Viscoelasticidad de geles alimenticios

Los geles como sistemas poliméricos muestran un comportamiento viscoelástico ( Mitchell, 1980 ). Desde un punto de vista reológico la respuesta del material a fuerzas aplicadas puede ser en dos formas extremas; 1) la deformación elástica de un sólido, y 2) la viscosa fluida de un líquido. Idealmente los extremos del comportamiento viscoelástico ( líquido y sólido ) pueden describirse por relaciones entre esfuerzo de corte ( $\tau$ ) y deformación ( $\gamma$ ) ó velocidad de corte ( $\dot{\gamma}$ ) de un material ( Shoemaker *et al.*, 1992 ). Las propiedades mecánicas de los materiales sometidos a deformación para un sólido ó flujo para un líquido debido a la aplicación de fuerzas son las propiedades reológicas del material respectivamente.

#### 3. 2. 1. Fluido Newtoniano

Para un fluido Newtoniano solo se requiere conocer una propiedad del material, que es la viscosidad ( $\eta$ ) para caracterizar el flujo. La cual se encuentra definida

$$\text{como: } \tau = \eta \dot{\gamma}$$

Donde de acuerdo a la Fig. 3. 1.

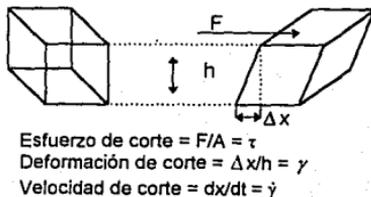


Fig. 3. 1. Definición Básica de esfuerzo de corte, deformación de corte y velocidad de corte. Fuente: Shoemaker *et al.*, 1992.

La  $\eta$  de un fluido esta definida como la fricción interna del fluido.

**El esfuerzo :** puede definirse como la respuesta ó reacción interna de un material a la aplicación de fuerzas. La intensidad de la reacción de fuerzas depende del área a la cuál la fuerza esta actuando y se expresa como fuerza por unidad de área. Dependiendo del lugar donde la fuerza este actuando ya sea perpendicular o paralelo a la superficie, el esfuerzo puede ser clasificado en normal (  $\tau_x$  ) ó esfuerzo de corte (  $\tau_{yx}$  ).

**Deformación :** Definida como el cambio de tamaño, fase ó cuerpo debido a la acción de fuerzas aplicadas. La deformación es entonces una reacción inducida por el esfuerzo y hay diferentes clases de deformación correspondientes a diferentes clases de esfuerzos.

### 3. 2. 3. Sólidos elásticos puros Constantes elásticas

Un elemento elástico ideal es uno que instantáneamente se deforma limitadamente al aplicar una fuerza e instantáneamente regresa a su forma original al eliminar la fuerza, como los materiales llamados sólidos de Hooke y tienen una deformación proporcional a la magnitud de la fuerza aplicada. Un sólido de Hooke está reológicamente representado por un módulo elástico, el cuál se define como la proporción del esfuerzo a la deformación. Dependiendo del método de aplicación de la fuerza se pueden obtener tres clases de módulos para un sólido de Hooke ( Rao y Steffe, 1993 ).

1) El módulo calculado por aplicación de una fuerza perpendicular al área, definido por el esfuerzo ( Fig. 3. 2 ) se llama módulo de elasticidad ( E ) o Young's y se expresa como:

$$E = \tau / \gamma = \text{Esfuerzo normal} / \text{Deformación}$$
$$\gamma = \delta L / L$$

Donde :  $\tau$  es el esfuerzo  
 $\gamma$  es la deformación  
L es la longitud original y  
 $\delta L$  es el cambio en la longitud

El módulo de elasticidad es una medida de la rigidez del material.

2) Los módulos calculados por aplicación de una fuerza paralela al área definida por el esfuerzo, ó fuerza de corte se llama módulo de corte ó módulo de rigidez ( G ) ( Fig. 3. 2 ). El módulo de rigidez es una medida de la resistencia del material para cambiar de forma y se define como la proporción del esfuerzo de corte a la deformación de corte expresándose como:

$$G = \tau_{yx} / \gamma_{yx}$$

Donde:  $G$  es el módulo de rigidez.  
 $\tau_{yx}$  es el esfuerzo de corte y  
 $\gamma_{yx}$  es la deformación de corte

3) Si la fuerza se aplica en todas direcciones ( isotrópicamente ) se puede calcular el módulo de volúmen (  $K_{vol}$  ) como:

$$K_{vol} = \tau_{vol} / \gamma_{vol}$$

Donde:

$\tau_{vol}$  es el esfuerzo isotrópico

$\gamma_{vol}$  es la deformación volumetrica ( cambio en volumen/ volumen original ).

Dado que la deformación es proporcional a la fuerza aplicada y en los cálculos se considera la longitud y la unidad de área, los módulos elásticos son constantes fundamentales del material.

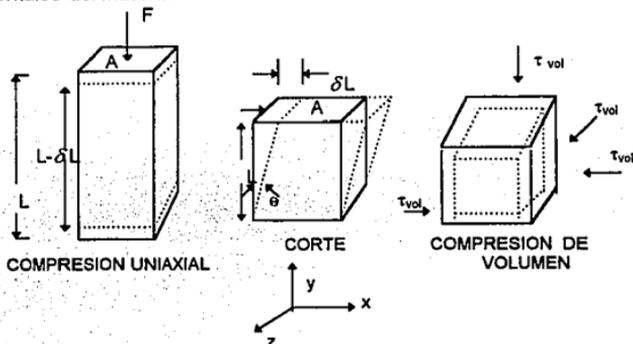


Fig. 3. 2. Compresión de un sólido elástico; compresión uniaxial, corte y de volúmen.  
 Fuente: Rao, 1986.

### 3. 2. 4. Viscoelasticidad

Una de las características importantes del comportamiento viscoelástico es la dependencia de las propiedades del material con el tiempo, temperatura y humedad. Un material viscoelástico puede ser lineal o no lineal

#### Viscoelástico lineal

Un viscoelástico lineal tiene propiedades las cuáles son dependientes del tiempo y no de la magnitud del esfuerzo que se aplica al material, esto significa que el esfuerzo ó nivel de deformación del material estará sujeto a una relación lineal entre esfuerzo y deformación.

Algunos materiales podrían poseer alguna deformación límite usualmente muy pequeña donde se presenta un comportamiento lineal, esto implica que estos materiales podrían ser tratados como materiales viscoelásticos lineales a muy pequeñas deformaciones.

### Viscoelástico no lineal

La otra clase de materiales viscoelásticos son los no lineales; los cuales presentan propiedades mecánicas que son función del tiempo y de la magnitud del esfuerzo aplicado. Ellos podrían poseer una zona no elástica y en general serán representados por relaciones no lineales entre esfuerzo y deformación.

### Representación del comportamiento viscoelástico por modelos mecánicos

La viscoelasticidad trata con sólidos y líquidos viscoelásticos. Los sólidos viscoelásticos contienen algunas uniones que son permanentes y los líquidos viscoelásticos eventualmente bajo la influencia de una fuerza, las moléculas se moverán relativamente una a otra por que no hay uniones permanentes ( Mitchell, 1980 ). Los materiales viscoelásticos en el rango de viscoelasticidad lineal pueden ser descritos por combinación de la ley de Hooke de la elasticidad y ley de viscosidad de Newton.

### Fluidos Viscoelásticos

Las propiedades viscoelásticas incluyen fenomenológicamente asociación y disociación de partículas, formación y ruptura de enlaces, enrollamiento y desenrollamiento molecular. La porción elástica del fluido viscoelástico se comporta de acuerdo a la ley de Hooke ( modelo elástico ) y la porción viscosa se comporta de acuerdo a la ley de Newton ( liquido ideal ). El comportamiento viscoelástico puede representarse por combinación de ambos modelos conectados en serie de acuerdo al modelo de Maxwell ( Fig. 3.3 ).

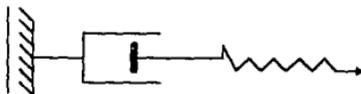


Fig. 3. 3. Modelo de Maxwell.  
Fuente: Mezger, 1991.

Bajo una carga la elasticidad se deforma inmediatamente, pero el viscoso reacciona con un retraso. Cuando la carga se elimina la elasticidad regresa inmediatamente a su posición inicial, el elemento viscoso permanece completamente estirado y no hay una restauración completa. La porción de regreso corresponde a la porción elástica ( Mezger, 1991 ).

### Sólidos viscoelásticos

El comportamiento sólido viscoelástico puede representarse por combinación del elástico y el viscoso en un montaje en paralelo de acuerdo al modelo de Kelvin y Voight ( Fig.3. 4 ).

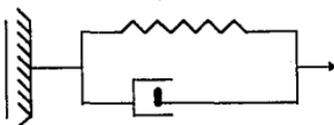


Fig. 3. 4. Modelo de Kelvin y Voight.  
Fuente: Rao y Steffe, 1993.

Bajo una carga hay una deformación retrasada, la extensión inmediata del elástico es moderada por el elemento viscoso. Cuando la carga se elimina el elástico regresa al estado inicial ( retrasado por el elemento viscoso ). La deformación es reversible y hay una completa restauración.

Típicamente una red física podría comportarse como un sólido a cortos tiempos ó a altas frecuencias de observación, mientras que este podría parecerse a un fluido viscoelástico a largos tiempos o bajas frecuencias. Las mediciones viscoelásticas son las más adecuadas para la caracterización de un gel físico. Para pequeños esfuerzos o deformaciones de materiales viscoelásticos se cuenta con las pruebas dinámicas y estáticas.

### 3.3 Pruebas Dinámicas

Las pruebas dinámicas en los alimentos ofrecen una evaluación con mínimos cambios físicos y químicos. Las propiedades mecánicas como los módulos de elasticidad pueden ser determinados a varias frecuencias y temperaturas a corto tiempo. Otra importante ventaja es la extremadamente pequeña deformación impuesta sobre el alimento ( usualmente del 1% ) la cuál asegura un comportamiento lineal de esfuerzo-deformación. Esas pequeñas deformaciones son esenciales en el uso de las teorías elástica y viscoelástica lineal para predecir el comportamiento del material.

Las pruebas dinámicas se refieren a la aplicación de un cambio continuo de esfuerzo ó deformación. Normalmente la forma del cambio es sinusoidal con una frecuencia (  $\omega$  ) aplicada al material y la diferencia de fase entre el esfuerzo oscilatorio y la deformación, así como la proporción de amplitud son medidos.

Si la deformación (  $\gamma$  ) varía con el tiempo de acuerdo a la relación :

$$\gamma_{\sin} = \gamma_{\sin} \sin \omega t \quad (3.1)$$

Donde,  $\gamma_{\sin}$  es la amplitud de la deformación, el correspondiente esfuerzo (  $\tau_{\sin}$  ) puede ser representado como la suma de los componentes que son: 1. en fase con la deformación y 2.  $90^\circ$  fuera de fase con la deformación:

$$\tau_{\sin} = \gamma_{\sin} [G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t] \quad (3.2)$$

Donde,  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$  son los módulos de almacenamiento y pérdida respectivamente; el primero es una medida de la energía almacenada por ciclo y el último es una medida de la energía disipada como calor. Por lo tanto, para un sólido perfectamente elástico toda la energía es almacenada,  $G''$  es cero y la deformación estará en fase con el esfuerzo ( Fig. 3.5 ). Por el contrario para un líquido con propiedades no elásticas toda la energía se disipa como calor,  $G'$  es cero y la deformación estará fuera de fase  $90^\circ$  con el esfuerzo ( Fig. 3.5 ).

Denotando el ángulo de fase por el cuál la deformación atrasa el esfuerzo como  $\delta$ , el esfuerzo correspondiente a la ecuación No. 3.2 puede expresarse como :

$$\tau_{\sin} = \tau_{\sin} \sin (\omega t + \delta) \quad (3.3)$$

Donde :  $\tau_{\sin}$  es la amplitud de esfuerzo. Las ecuaciones 3.2 y 3.3 pueden combinarse para obtener :

$$G'(\omega) = (\tau_{\sin} / \gamma_{\sin}) \cos \delta \quad (3.4)$$

$$G''(\omega) = (\tau_{\sin} / \gamma_{\sin}) \sin \delta \quad (3.5)$$

$$G''(\omega) / G'(\omega) = \tan \delta \quad (3.6)$$

También es posible emplear la notación compleja y definir un módulo complejo :

$$G^*(\omega)$$

$$|G^*| = (G'^2 + G''^2)^{1/2} \quad (3.7)$$

En una forma similar la viscosidad dinámica y el módulo de rigidez son componentes de la viscosidad dinámica compleja,  $\eta$

$$\eta = \eta' - i(G'/\omega) \quad (3.8)$$

Donde  $\omega$  es la frecuencia de oscilación; la parte imaginaria de la viscosidad compleja  $\eta^*$  es igual a  $(G''/\omega)$ .

Las pruebas oscilatorias proporcionan datos sobre un amplio rango de frecuencias. Sin embargo si los parámetros fundamentales son requeridos, esto podría ser restringido al comportamiento viscoelástico lineal. Esto puede ser verificado con una muestra dada aumentando la amplitud de oscilación y notando la magnitud de retraso de fase y la proporción de amplitud.

El límite de linealidad puede ser detectado cuando el retraso de fase y la proporción de amplitud cambia rápidamente de su casi valor constante. La relación entre  $G'$  obtenida de pruebas oscilatorias y el valor límite de corte cero ( cuando  $\omega = \gamma$  ) del primer coeficiente de esfuerzo normal  $\Psi_1$  es:

$$\lim_{\substack{\omega \rightarrow 0 \\ \gamma \rightarrow 0}} 2G' / \omega^2 = \Psi_{10} \text{ a } \omega = \gamma \quad (3.9)$$

La ecuación ( 3.9 ) implica que la gráfica de  $\text{Log } G'$  Vs  $\text{Log } \omega$  podría aproximarse a una línea recta con una pendiente de 2 a bajas frecuencias.

También se puede calcular el módulo de pérdida  $G''$  de los datos de pruebas oscilatorias usando la expresión :

$$G'' = \omega \eta' \quad (3.10)$$

Es importante enfatizar que si  $G'$  es mucho más grande que  $G''$ , el material se comportara como sólido, es decir la deformación será esencialmente elástica o recuperable. Sin embargo, si  $G''$  es mucho más grande que  $G'$  la energía usada para deformar el material se disipa viscosamente. Los módulos viscoelásticos determinados sobre un rango de frecuencias indicaran zonas de transición correspondiendo a los procesos de relajación dependientes de la estructura del material ( Ferry, 1980 ).

## PRUEBAS DINAMICAS

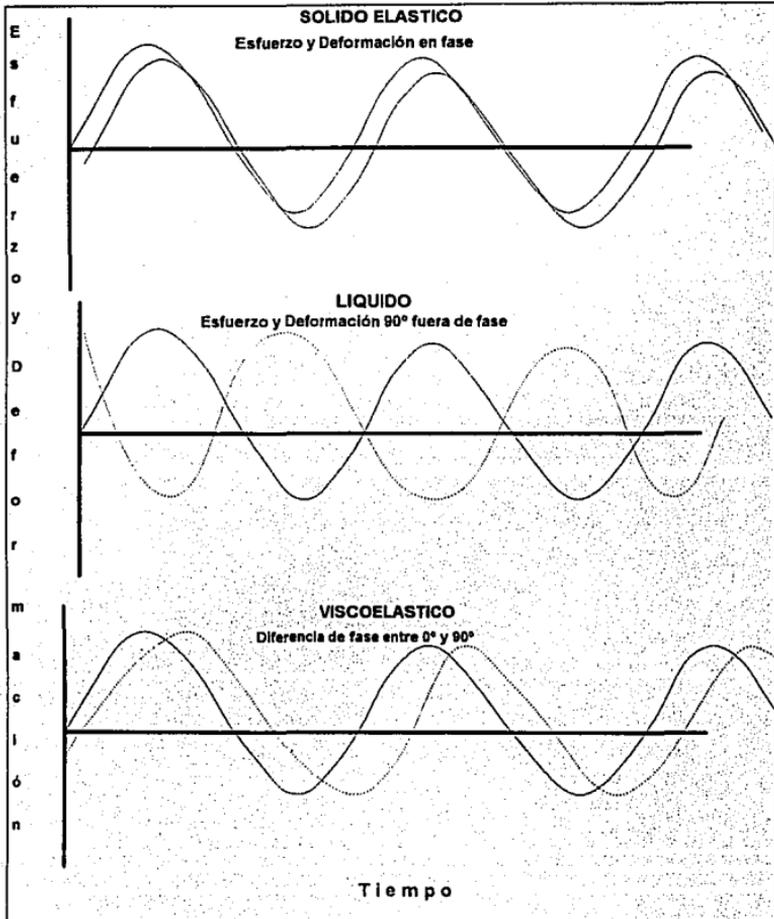


Fig. 3. 5. Curvas de estímulo de respuesta de alimentos viscosos, elásticos y viscoelásticos en una prueba oscilatoria.  
Fuente: Rao, 1986.

### 3. 4. Pruebas Estáticas

En reología hay dos tipos de pruebas casi estáticas realizadas para explicar el comportamiento viscoelástico de los materiales alimenticios y mejorar la visión dentro de su comportamiento mecánico. Estas dos pruebas son conocidas como Creep y esfuerzo de relajación.

#### 3. 4. 1. Pruebas de deformación / esfuerzo en función del tiempo ( Creep-compliance )

El comportamiento viscoelástico de los geles puede caracterizarse por las pruebas de "creep compliance"( Fig. 3.6 ), donde se aplica un esfuerzo constante y la deformación resultante se sigue en función del tiempo ( t ). Los resultados son expresados generalmente en términos de  $J(t)$ , donde:

$$J(t) = \text{Deformación}(t) / \text{Esfuerzo}$$

Frecuentemente la recuperación de la deformación sobre la eliminación del esfuerzo ( recuperación de creep ) también se sigue como muestra la ( Fig. 3.6 ).

Para un sólido viscoelástico después de aplicar un esfuerzo, la deformación alcanzara un valor constante y al eliminar el esfuerzo la deformación regresara a cero. Los principios básicos que describen las pruebas de creep frecuentemente son analizados por representación del material con un modelo mecánico consistiendo de un elemento elástico y un viscoso " Modelo de Burgers " ( Mitchell, 1980 ).

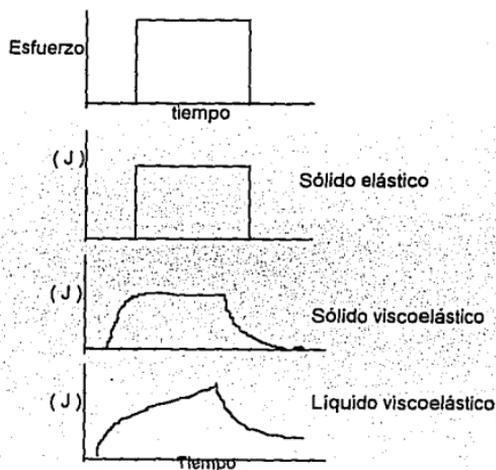


Fig. 3. 6. Experimentos de "Creep compliance" y recuperación de "Creep", mostrando comportamiento de un sólido elástico, sólido viscoelástico y líquido viscoelástico.

Fuente: Mitchell, 1980.

## Pruebas de Relajación

Una alternativa del experimento de creep es el experimento del esfuerzo de relajación, donde una deformación constante se aplica y el esfuerzo requerido para mantener esta deformación se sigue en función del tiempo. Los resultados son normalmente expresados en términos de esfuerzo de relajación  $G(t)$  donde:

$$G(t) = \text{Esfuerzo}(t) / \text{Deformación}$$

Para un sólido elástico ideal el esfuerzo o deformación será independiente del tiempo ( Fig. 3. 6 y 3. 7 ) y el esfuerzo dividido por la deformación sera el módulo elástico del material. Para un líquido viscoelástico en un experimento de relajación  $G(t)$  decaerá a cero, mientras que para un sólido este alcanzara un valor constante diferente de cero ( Fig. 3. 7 ). Los principios básicos que describen las pruebas de relajación se explican por el "Modelo de Maxwell", ( Mitchell, 1980 ).

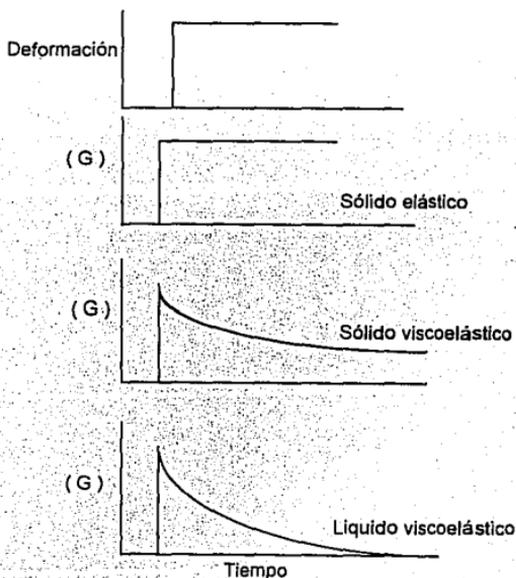


Fig. 3. 7. Experimento de esfuerzo-relajación mostrando respuesta para un sólido elástico, sólido viscoelástico y líquido viscoelástico.

Fuente: Mitchell, 1980.

### 3. 5. EQUIPO DE MEDICION

Las propiedades viscoelásticas de los alimentos dependen del grado relativo de elasticidad, viscosidad y escala de tiempo de la deformación.

Experimentalmente estas propiedades son medidas por la aplicación de esfuerzo ó deformación y la medición de deformación ó esfuerzo del material respectivamente. La relación entre estos dos parámetros es función del material y podría depender de las condiciones experimentales. La escala de tiempo de la medición experimental es también importante, si una deformación es respectivamente lenta con respecto a un tiempo natural constante del material, entonces este aparecerá más viscoso. Sin embargo el mismo material aparecerá más elástico bajo velocidades más rápidas de deformación. El concepto de un tiempo natural constante es importante en seleccionar las condiciones de medición particularmente en los experimentos dinámicos. Los parámetros experimentales son usualmente seleccionados en base a que las condiciones de medición reflejen una situación práctica de interés.

Muchas mediciones reológicas de los materiales viscoelásticos se realizan en el rango de viscoelasticidad lineal, el límite del rango es característico de cada material y el tamaño de esta región se limita usualmente a pequeños esfuerzos y deformaciones. Las mediciones viscoelásticas de materiales en reómetros rotacionales son usualmente clasificadas como dinámicas y estáticas. Las mediciones estáticas son realizadas bajo corte estable ó con una etapa de cambio ó aplicación repentina de esfuerzo ó deformación. Las mediciones dinámicas involucran la aplicación de un esfuerzo o deformación variando sinusoidalmente. Las geometrías comunes de medición son; la geometría de cono y plato, platos paralelos y cilindros concéntricos.

#### 3. 5. 1 Métodos Dinámicos

Las mediciones dinámicas se realizan con la aplicación al material de un esfuerzo ó deformación variando sinusoidalmente. Las pruebas esfuerzo-deformación requieren una fuerza sinusoidal proporcionada por un vibrador electrodinámico.

( Fig. 3. 8 )

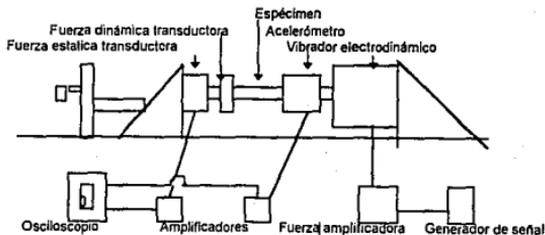


Fig. 3. 8. Diagrama esquemático de una prueba dinámica esfuerzo-deformación en un aparato de compresión uniaxial. Adaptado de Gross et al., 1982.

El vibrador es manejado por un seno generador de señales oscilatorias después de un amplificador. Un acelerómetro se monta entre dos discos; uno se sujeta al vibrador y el otro se sujeta al soporte rígido para monitorear la carga estática. El acelerómetro y la fuerza transductora de señales son amplificadas y alimentadas dentro de un osciloscopio sobre los canales horizontal y vertical, produciendo una elipse. Un aparato típico utilizado por ( Gross *et al.*, 1982 ) se muestra en la Fig. 3. 8.

De la elipse pueden obtenerse: la fuerza de pico a pico ( altura vertical de la elipse ) y la aceleración de pico a pico ( amplitud horizontal a la elipse ). El seno del ángulo de fase se obtiene como la proporción de la altura vertical al centro de la elipse a la altura total.

Comercialmente existen una gran cantidad de reómetros disponibles para estas pruebas como: El WR, que permite una variación de frecuencia de  $10^{-4}$  a  $10^2$  Hz, este instrumento es de deformación controlada. Tres reómetros de esfuerzo controlado: Rheo-Teck International, Bohlin Rheometer y el Carri-Med CSL, los cuales aparte de realizar pruebas de esfuerzo oscilatorio realizan pruebas de creep y relajación.

Un reómetro desarrollado por Physica llamado ( Rheolab ) maneja esfuerzo y deformación permitiendo su control.

### 3. 5. 2. Pruebas de Creep

Las pruebas de creep requieren de una aplicación repentina o eliminación de un esfuerzo con la medición continua de la deformación del material. Para la aplicación de esfuerzo controlado hay un número de instrumentos disponibles comercialmente. Muchos instrumentos diseñados recientemente aplican un torque controlado a la muestra mantenida entre dos arreglos ( geometría de discos paralelos, cono-plato, cilindros coaxiales ). El torque se aplica frecuentemente a través de la geometría superior, mientras que el de abajo permanece estacionario. Un reómetro de esfuerzo controlado se muestra en la Fig. 3. 9.

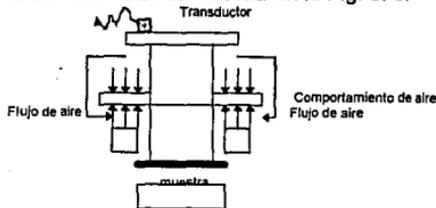


Fig. 3. 9. Vista de sección transversal de un diseño típico de reómetro de esfuerzo controlado. Fuente: Rao y Steffe, 1993.

El brazo superior se mantiene entre una "fricción" sostenimiento de aire; un torque controlado se aplica al brazo a través de un motor de inducción.

Se emplea un microprocesador para controlar la fuerza suministrada del motor así como generar el torque correcto al brazo superior. La fuerza colocada esta determinada por el fabricante y programada dentro del sistema microprocesador de control. Una producción de aire es necesaria para que todo el torque generado en la geometría superior se aplique a la muestra. La deformación de la muestra se determina del desplazamiento del brazo superior. Dado que las mediciones de creep se realizan en el rango de viscoelásticidad se requiere de mediciones muy sensibles de deformación bajo un esfuerzo controlado. La mayoría de los reómetros para las pruebas de creep son instrumentos muy avanzados.

El reómetro ( Rheometrics ) es un instrumento de precisión, el cual determina creep y relajación. Existe un gran número de reómetros de esfuerzo controlado. Ellos incluyen a Rheo-Tech International, Carri Med - Américans, etc. ( Rao y Steffe, 1993 ).

### 3. 5. 3. Geometrías de medición

Los esfuerzos de corte simple se realizan en equipos antes mencionados, siendo las geometrías de cono-plato y discos paralelos las más usadas en determinar los parámetros viscoelásticos para los gels alimenticios.

Para una mejor descripción de las geometrías de medición se presenta el modelo de 2 platos ( Fig. 3.10 ).

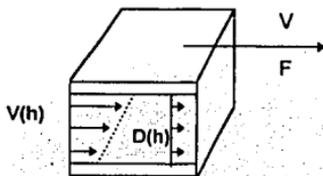


Fig. 3. 10. Modelo de 2 platos.

Fuente: Mezger, 1991.

El plato superior con una superficie  $A$  (  $m^2$  ) es movida por una fuerza  $F$  [  $N = \text{kgm/s}^2$  ], con velocidad  $v$  [  $m/s$  ]. El plato de abajo esta fijo, entre ambos platos hay una distancia  $h$  [  $m$  ], la sustancia que podria adherirse a ambos platos es cortada. Se requiere flujo laminar para la medición de los valores reológicos.

**Sistema de medición cono/plato.  
En un viscosímetro rotacional**

La muestra se coloca entre el cono y el plato ( Fig. 3.11 ). El ángulo del cono podría ser  $\beta \leq 3^\circ$ .

$R$  = radio máx. del cono  
 $\beta$  = ángulo del cono

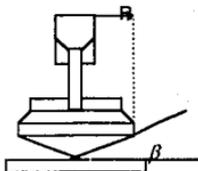


Fig. 3. 11. Sistema de medición cono-plato.  
Fuente: Mezger *et al.*, 1991.

De acuerdo al modelo de 2 platos ( Fig. 3.10 ), la superficie A del plato en movimiento corresponde a la superficie del cono en movimiento con radio R:

$$A = \pi R^2$$

La fuerza de movimiento en el modelo de 2 platos resulta del torque ( M ). La ecuación es:

$$F = (M/R) / (M/R)$$

En la abertura del cono se aplica para el esfuerzo de corte:

$$\tau = 3M/2 \pi R^3 = A_k M$$

$A_k$  = constante del sistema de medición la cual depende del radio.

Un radio más grande aumenta la sensibilidad del sistema de cono-plato.

La distancia del plato en el sistema de 2 platos corresponde a la medición del gap entre cono y plato. Esto cambia con el radio y la ec. es :

$$\tan \beta = h/R \quad \text{y} \quad h = R \tan \beta$$

La velocidad ( v ) en el modelo de 2 platos es generada en el sistema rotatorio por la velocidad circunferencial  $v = \omega R$

Donde:

$$\omega = 2 \pi ( b/60 )$$

con la velocidad angular  $\omega$  [ rad ] / [ s ]

y velocidad ( b ) [  $\text{min}^{-1}$  ]

De esto la velocidad de corte resulta:

$$\dot{\gamma} ( R ) = v/h = \omega R / R \tan \beta = \omega / \tan \beta \approx kb$$

Con k como factor de conversión.

Para ángulos de cono abajo de  $3^\circ$ :  $\tan \beta \approx \beta$ . Esto es claro dado que la vel de corte  $\gamma$  es completamente independiente del radio del cono y es entonces constante sobre la medición completa del gap.

Se tiene la sig. aplicación :

Angulo del cono $\beta$	$0.5^\circ$	$1^\circ$	$2^\circ$
Factor de conversión ( k )	12	6	3

La velocidad de corte depende del ángulo del cono en una proporción reciproca, esto es para pequeños ángulos de cono a la misma velocidad de manejo a alta velocidad de corte en la medición del gap del sistema cono-plato.

Para la viscosidad  $\eta$

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} = ( 3M / 2 \pi R^3 ) ( \beta / \omega )$$

### El sistema de medición plato-plato En un viscosímetro rotacional

La muestra se coloca entre los dos platos ( Fig. 3. 12 ). La distancia del plato h es mucho más pequeña que el radio del plato.

R = radio máx. del plato.

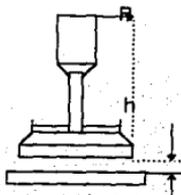


Fig. 3. 12. Sistema de medición plato-plato.  
Fuente: Mezger, 1991.

De acuerdo al modelo de dos platos.

$$A = R^2 \pi$$

La fuerza de movimiento resultante del torque ( M ):

$$F = M/R$$

De estos resultados, para esfuerzo de corte  $\tau$ :

$$\tau ( R ) = 2M / \pi R^3 = b_p M$$

Donde  $b_p$  es la constante del sistema de medición y depende de la geometría.

Un radio mayor aumenta la sensibilidad del sistema plato/plato. La distancia del plato ( h ) en el modelo de los dos platos corresponde a la distancia entre los dos platos.

$$v ( R ) = \omega R, \text{ donde } \omega = 2 \pi ( b_p / 6 ) .$$

Aplicado a la velocidad de corte :

$$\dot{\gamma} ( R ) = v / h = \omega R / h$$

Aquí en contraste al sistema cono/plato, la velocidad de corte  $\dot{\gamma}$  no depende del radio. De esta forma la vel. de corte  $\dot{\gamma}$  en el centro del plato (  $r=0$  ) es cero, y máxima a la orilla del plato (  $r=R$  ) aumentando linealmente desde el centro.

La velocidad de corte en un sistema plato/plato generalmente refiere la orilla del plato como máx. velocidad de esfuerzo. Si la distancia del plato h aumenta mientras se mantiene la misma velocidad  $b_p$  ó velocidad angular (  $\omega$  ), la vel. de corte (  $\dot{\gamma}$  ) en la abertura ( gap ) cae. Para la viscosidad a la orilla del plato :

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} = ( 2M / \pi R^3 ) ( h / \omega R ) ( 6Mh / R^4 P \omega ) .$$

### Para Oscilación:

Conversión de parámetros: Deformación ( sin unidades ), desplazamiento del ángulo  $\psi_G$  ( en grados angulares ) se tiene que para un sistema de medición :

$$\dot{\gamma} = ( b_p / 6 ) ( \psi_G ) \quad \text{o} \quad \psi_G = ( 6 / b_p ) ( \dot{\gamma} )$$

$b_p$  = Factor de conversión entre la velocidad de corte  $\dot{\gamma}$  en (  $s^{-1}$  ) y la velocidad b en (  $min^{-1}$  ).

$\psi_G$  = Desplazamiento del ángulo del sistema de medición ( en grados angulares ).

### Sistema de medición cono-plato

$$\dot{\gamma} = (6/\beta)(b)$$

$$\dot{\gamma} = (1/\beta)(\psi_G) \quad \text{o} \quad \psi_G = \beta\dot{\gamma}$$

Donde:  $\beta$  = ángulo del cono

$\dot{\gamma}$  = vel. de corte en ( $s^{-1}$ )

b = vel. en (rpm)

### Sistema de medición plato-plato

$$\dot{\gamma} = (2\pi/60)(R/h)(b)$$

$$\dot{\gamma} = (\pi/180)(R/h)(\psi_G) \quad \text{o} \quad \psi_G = (180/\pi)(h/R)(\dot{\gamma})$$

Donde: R = radio del plato (m)

h = espacio entre platos (m)

$\dot{\gamma}$  = vel. de corte en ( $s^{-1}$ )

b = vel. en (rpm)

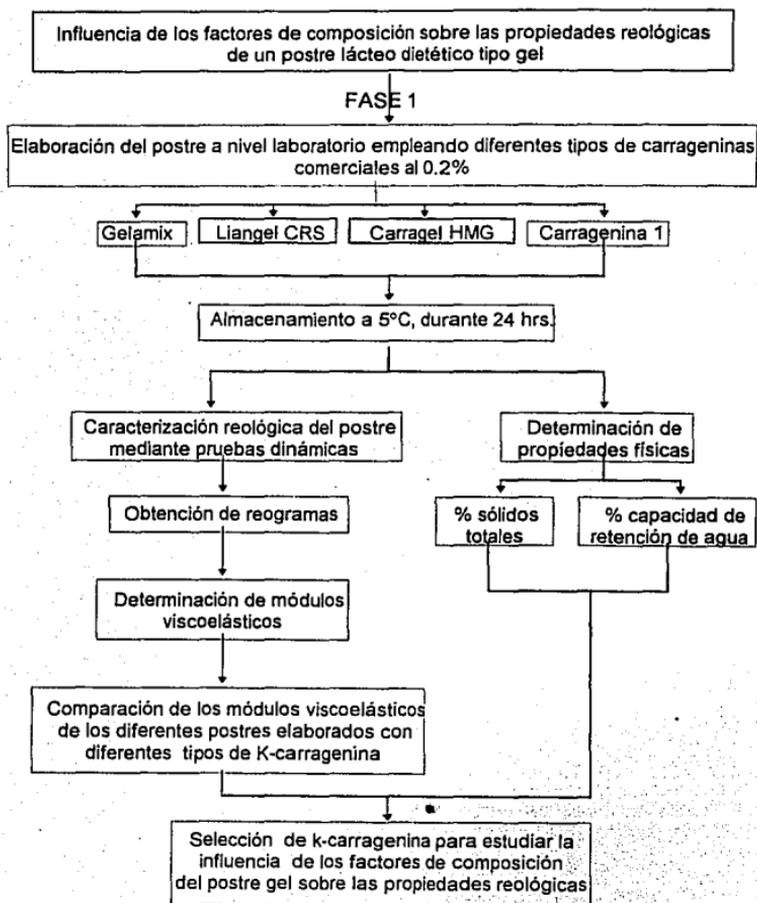
La máxima deformación ocurre a la orilla del plato ( $r = R$ ).

## **CAPITULO 4**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

#### 4. 0. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para cumplir con los objetivos del presente trabajo se siguió el procedimiento de acuerdo al cuadro metodológico de la Fig. 4. 1.



## FASE 2

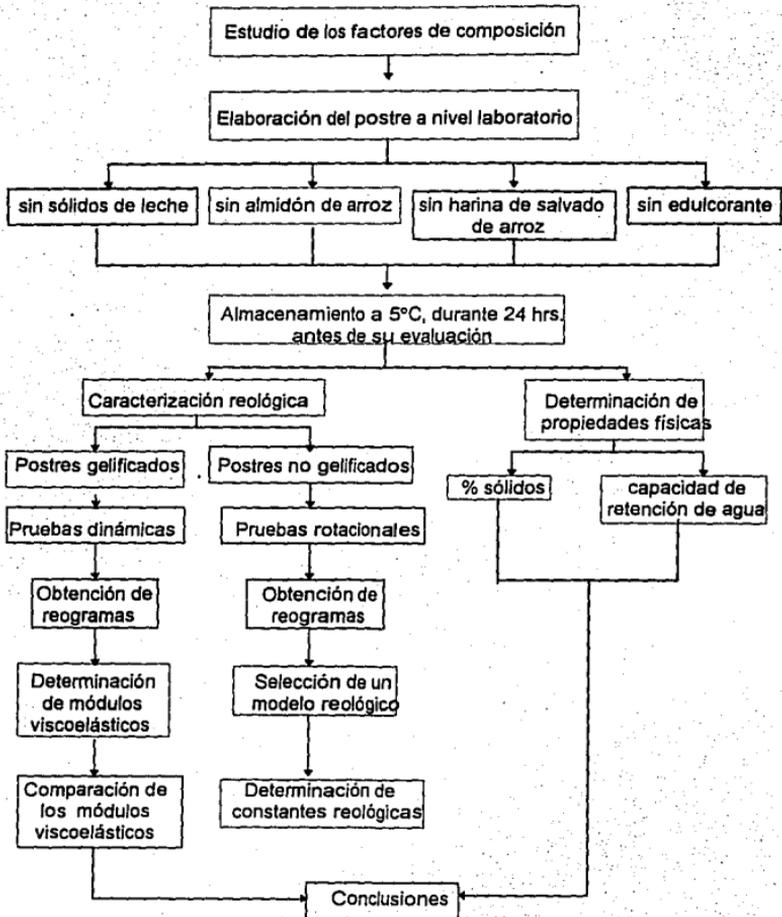


Fig. 4. 1. Cuadro metodológico.

#### 4. 1. Materiales y Métodos.

4. 1. 1a. **Materiales.**- Se desarrolló un postre lácteo dietético a nivel laboratorio, cuya formulación es:

Ingrediente	% en peso	Proveedor
Sólidos de leche no grasos	14.54	Nestlé S.A de C.V
K-carragenina	0.2	*
Saborizante vainilla	6.0	Firmenich de México S. A de C.V.
Edulcorante sunnet	0.03	Química Hoechst
Edulcorante Nutrasweet	0.03	Nutrasweet de México, S. A de C. V.
Harina de arroz	6.0	Lance S. A de C. V.
Harina de salvado de arroz	1.0	Molino Buena Vista de Cuautla Morelos

Cuadro 4.1. % en peso de los ingredientes que contiene el postre tipo gel.

\* Los diferentes proveedores de las gomas empleadas fueron: 1: Carragenina 1 de Industrias Ragar S. A de C. V., 2: Liangel CRS, 2: Carragel HMG y 3: Gelamix de Gomas Naturales S.A de C.V.

4. 1. 1b. **Equipo.**-Balanza Mettler H 80 con una precisión  $\pm 0.0001g$ , Agitador de propelas marca Yamato modelo LR-41D, Baño térmico marca Grant, Termómetro de mercurio marca Brannan, Reómetro Physica Mc 100 equipado con baño termico para el control de la temperatura, Centrifuga Beckman GPR equipada con baño termico, tubos de centrifuga de 15 ml.

#### 4. 1. 2. El método de preparación fue el siguiente ( Fig. 4. 2 ):

**Premezcla I.** A 25°C se mezclan en seco: carragenina, edulcorante, saborizante y la mitad de leche descremada de acuerdo a la formulación. Posteriormente se adicionan en la mitad del % de agua, dispersando con agitación continua a la velocidad 3. Se calienta y mantiene a 80°C durante 20 min.

**Premezcla II.** La harina de salvado de arroz y harina de arroz son mezcladas en la mitad de leche descremada y mitad de agua de acuerdo a la formulación, siguiendo el mismo procedimiento que la premezcla 1.

**Mezclado.** Se unen las dos mezclas y se calienta hasta una temperatura de 93°C, manteniéndola durante 30 minutos.

**Enfriamiento.** Se enfría a 85°C y se vierte en contenedores de plástico, se sella a 30°C y se almacena en refrigeración a 5°C durante 24 hrs.

#### 4. 1. 3. Elaboración del postre variando los factores de composición.

Para la preparación del postre se sustituyó el % en peso del ingrediente cuyo efecto se iba a estudiar por un % similar en peso de agua. El método de preparación es el mismo que el descrito en 4.1.2 ( Fig. 4. 2 ).

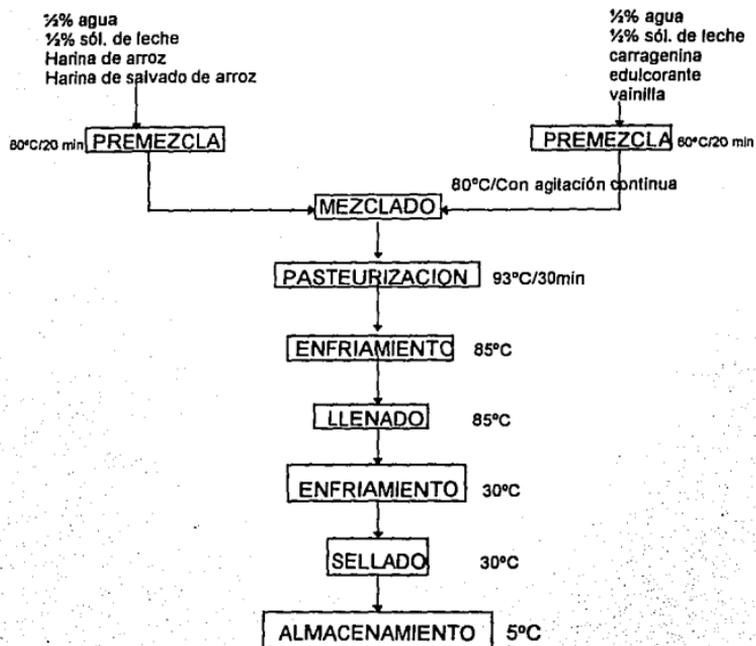


Fig. 4. 2. Diagrama de bloques de elaboración de un postre lácteo dietético tipo gel, empleando k-carragenina.

Se pasteuriza a 93°C /30 min. por facilidad de operación en el laboratorio de forma similar a lo reportado por ( Emmos *et al.*, 1972 ) los cuales indican que estas condiciones son adecuadas para la destrucción de microorganismos.

#### 4. 1. 4. Evaluación de parámetros viscoelásticos

Para la evaluación de la viscoelasticidad característica se utilizó un reómetro PHYSICA MC 100 equipado con un baño que controla la temperatura. Este instrumento permite la caracterización controlando el esfuerzo o la deformación bajo corte para evaluar el comportamiento de flujo, así mismo también permite variar el esfuerzo o la deformación en forma sinusoidal para evaluar los parámetros viscoelásticos  $G'$  y  $G''$ .

En el presente trabajo se utilizó una geometría de placa MP 31 de diámetro de 50 mm y una abertura entre placas de 1mm. Mientras que para determinar la influencia de los sólidos de leche se empleó la geometría KP 24 de un diámetro de 75 mm y un ángulo de 1 grado. El postre gel se desmoldó y se colocó en posición invertida y con ayuda de un cuchillo se realizaron cortes parejos de 2 mm de espesor a tres diferentes alturas del gel (corte superior a 22 mm, corte intermedio a 15 mm, corte inferior a 8 mm).

Las pruebas reológicas se realizaron por triplicado a tres diferentes alturas de corte a 5°C, 24 horas después de haber preparado el postre. Para los postres que al desmoldarse no formaron un postre gel que se sostiene libremente, este se vertió en un plato y con una cuchara se tomó una muestra del centro del gel, realizándose las pruebas por triplicado.

#### 4. 1. 4a Pruebas Dinámicas

1. Se realizó un barrido de deformación sinusoidal de 0.01-1 y de 1- 0.01, otro de esfuerzo de 10-1000 y de 1000 a 10 Pa a una frecuencia ( $\omega$ ) constante de 1.59 Hz, para delimitar la zona en la que el material presenta características de viscoelasticidad lineal, donde a cierto intervalo de deformación sinusoidal o esfuerzo  $G'$  y  $G''$  presentan un valor constante. Se realizaron en forma descendente los barridos de deformación y esfuerzo respectivamente con el objeto de observar cualitativamente la recuperación del material.

2. Después se fijó la deformación sinusoidal constante (correspondiente a la linealidad) y se realizó un barrido de frecuencia en un intervalo de 0.1-10 y 10-0.1Hz. Se obtuvieron los módulos complejo ( $G^*$ ) y la tangente del ángulo de desfase de las curvas sinusoidales esfuerzo y deformación a partir de los cuales se obtiene el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y el módulo de pérdida ( $G''$ ), que representan el comportamiento elástico (característico de sólidos) y el comportamiento viscoso (característico de fluidos).

Los valores de  $G'$  y  $G''$  se obtienen mediante el software instalado en reómetro (Physica Mc 100), considerando que:

$$\gamma_{\sin.} = \gamma_{\sin.} \cdot \sin \omega t, \text{ donde } \gamma_{\sin.} \text{ es la amplitud de deformación.}$$

$\tau_{\text{sin.}} = \tau_{0\text{sin.}} \cdot \text{sen}(\omega t + \delta)$ , donde  $\tau_{0\text{sin.}}$  es la amplitud del esfuerzo y  $\delta$  es el ángulo de fase por el cual la deformación retrasa el esfuerzo.

Se realizaron pruebas rotacionales al postre sin sólidos de leche que al desmoldarse no formó un gel que se sostiene libremente a fin de complementar su caracterización. Se empleó una geometría de cono KP-24 de diámetro de 75 mm y un ángulo de cono de 1 grado. Las pruebas reológicas se realizaron por triplicado a 5°C, 24 horas después de haber preparado el postre.

#### 4. 1. 4b Pruebas rotatorias

1. Se controló la velocidad de corte ( $\dot{\gamma}$ ) en un rango de ( 0-1000  $\text{s}^{-1}$  ) en un proceso ascendente-descendente, midiéndose el esfuerzo de corte resultante ( $\tau$ ) con el objeto de determinar si el gel en estudio presenta un comportamiento dependiente del tiempo de cizallamiento.

2. Se construyeron las curvas:

A. Curva de ascenso,  $\dot{\gamma}$  varía de 0 a 1000  $\text{s}^{-1}$  durante 2 min.

B. Curva de sostenimiento a una  $\dot{\gamma}$  de 1000  $\text{s}^{-1}$  constante durante 2 min.

C. Curva de descenso, la velocidad de corte varía de 1000 a 0  $\text{s}^{-1}$  en 2 min.

3. Las curvas de flujo resultantes de los postres no gelificantes se ajustaron al modelo reológico de la ley de la potencia y se calcularon sus constantes reológicas; índice de comportamiento ( $n$ ) e índice de consistencia ( $K$ ). También se evaluó el área del bucle de histéresis.

La caracterización reológica se realizó mediante el software instalado en el reómetro Physica con una geometría de cono KP 24. Las pruebas se realizaron a 5°C.

#### 4.1.5 Pruebas Físicas y Fisicoquímicas

**4.1.5a. Capacidad de retención de agua.** Se empleó una centrifuga Beckman GPR equipada con baño térmico el cual permite el control de la temperatura, tubos de centrifuga de 15 ml, considerando 1g de muestra. Se determinó la capacidad de retención de agua como el porcentaje de líquido sobrenadante después de la centrifugación del gel a 1370 x g ( 5°C ) durante 20 min.

**4.1.5b. % de Sólidos Totales.** Se determinó por medio de la eliminación de agua mediante el método de la estufa, calculado por diferencia de pesos.

**4.1.5c Determinación de pH.** Se determinó a 5°C en un potenciómetro marca Corning, modelo 7 con calibrador de temperatura.

## 4. 2. Diseño Experimental

**Objetivo 1.** Seleccionar el tipo de K-carragenina comercial más adecuado para la elaboración de un postre gel con alta consistencia.

1.1 Determinar la influencia de la altura de corte del gel como zona de toma de muestra sobre los módulos viscoelásticos.

Variable Independiente: Altura de corte

Variable Dependiente: Parámetros reológicos. Si es semisólido ( $G'$ ,  $G''$ ) y si es fluido (parámetros de flujo).

Constante: Uso de carragenina 1, a una concentración de 0.2%.

Niveles de variación: 3: Superior (22 mm)  
Intermedio (15mm)  
Inferior (8mm)

Replicas: 3 por cada altura de corte.

Análisis estadístico ANOVA para determinar si hay diferencias significativas de  $G'$  y  $G''$  con respecto a las diferentes alturas. Si existen diferencias significativas entre los módulos  $G'$ ,  $G''$  respecto a la altura de corte se realizara un análisis de regresión  $\log G', G''$  vs  $\log \omega$  agrupando los tres cortes.

1.1a Evaluación de propiedades fisicoquímicas como control del producto.

### 1.2 Selección de K-Carragenina

Variable Independiente: Tipo de K-carragenina, altura de corte

Variable Dependiente: Módulos viscoelásticos  $G'$ ,  $G''$

Variable de respuesta: Consistencia (sólido-líquido)

Niveles de variación para tipos de carragenina: 4: Carragenina 1  
empleando una concentración de 0.2%  
Liangel CRS  
Gelamix  
Carragel HMG

Niveles de variación para la altura de corte: 3: Superior (22 mm)  
Intermedio (15mm)  
Inferior (8mm)

Replicas: 3 por cada tipo de carragenina y altura de corte.

Análisis estadístico ANOVA para determinar diferencias significativas entre replicas. Análisis de regresión  $\log G', G''$  vs  $\log \omega$  agrupando los tres cortes.

1.2a Evaluación de propiedades fisicoquímicas como control del producto.

**Objetivo 2.** Influencia de los factores de composición sobre los parámetros reológicos de un postre lácteo tipo gel.

**2.1** Determinar la influencia de la no presencia de sólidos de leche no grasos, almidón de arroz, harina de salvado y edulcorante.

**Variable Independiente:** No presencia de los factores de composición, altura de corte.

**Variable Dependiente:** Módulos  $G'$ ,  $G''$

**Variable de respuesta:** Consistencia

**Niveles de variación de los factores**

**de composición: 4:** Ausencia de: Sólidos de leche  
Almidón de arroz  
Harina de salvado de arroz  
Edulcorante

**Niveles de variación para la altura de corte: 3:** Superior (22 mm)  
Intermedio (15mm)  
Inferior (8mm)

**Replicas:** 3 por cada altura de corte y para los postres no gelados 3 replicas.

Para una consistencia sólida se realizará: ANOVA para determinar diferencias significativas entre replicas. Análisis de regresión log de  $G'$  y  $G''$  vs log  $\omega$  agrupando los tres cortes.

Para una consistencia fluida: Análisis de regresión log de  $G'$ ,  $G''$  vs log  $\omega$

**2.1a** Evaluación de propiedades fisicoquímicas como control del producto.

## **2.2 Pruebas rotacionales**

Si el postre en estudio no forma un gel que se sostenga libremente al ser desmoldado, se realizará una caracterización mediante pruebas rotacionales a fin de complementar la caracterización.

**Variable independiente:** No presencia del factor de composición en estudio

**Variable dependiente:** Constantes reológicas

ANOVA para determinar diferencias estadísticamente significativas entre repeticiones.

**CAPITULO 5**  
**RESULTADOS**

## 5.0 RESULTADOS

### Objetivo 1. Selección del tipo de K-carragenina

#### 1.1 Influencia de la altura de corte.

En un barrido de frecuencia no se encontró relación alguna de  $G'$  y  $G''$  respecto a la altura.

Al realizar un análisis estadístico se encontraron diferencias significativas entre las diferentes alturas de corte para ambos módulos  $G'$  y  $G''$ . Este comportamiento puede explicarse debido a la heterogeneidad de la muestra. Sin embargo al comparar las muestras con sus tres cortes (  $\log$  de los valores  $G', G''$  vs  $\log$  de la frecuencia) se encontró que la tendencia de estos parámetros puede representarse por una pendiente y una ordenada al origen característica, los cuales son iguales estadísticamente para cada replica

#### 1.2 Selección de la carragenina

Se realizó un barrido de deformación sinusoidal a una frecuencia de 1.59 Hz en el cual para todas las carrageninas en estudio se observó que para una deformación ( $\gamma_{sin.}$ ) de 0.02-0.04 los valores de  $G'$  y  $G''$  son constantes, sin embargo solo se presenta la gráfica obtenida para carragenina 1 (Fig. 5.1) denotando la zona de viscoelásticidad lineal. Donde  $G' > G''$  predominando por tanto el comportamiento sólido. Después de una cierta deformación ( 0.04 ),  $G'$  comienza a disminuir y  $G''$  a aumentar, significando la salida de la zona lineal viscoelástica. Se observan diferencias en los módulos  $G', G''$  en las curvas de ascenso-descenso, ya que a una  $\gamma_{sin.}$  de 0.4 se rompe la estructura del gel y el comportamiento líquido predomina sobre el sólido.

Dentro del rango lineal se seleccionó una deformación del 3% (  $\gamma_{sin.} = 0.03$  ) como constante para realizar un barrido de frecuencia; este valor fue confirmado por un barrido de esfuerzo como la zona lineal de la viscoelásticidad. El intervalo de viscoelasticidad lineal no presenta variaciones estadísticamente significativas con respecto a las diferentes alturas, sin embargo  $G'$  y  $G''$  si presentan variaciones.

Las diferencias en  $G'$  y  $G''$  se deben probablemente a que la muestra presenta una estructura macroscópicamente heterogénea. Se observan diferencias en las curvas de ascenso-descenso lo que implica que la muestra no se recupera totalmente debido a que para una  $\gamma_{sin.} > 0.3$  se rompe la estructura del gel y este fluye.

Se realizó un barrido de esfuerzo ( $\tau_{\text{lin.}}$ ) a una frecuencia de 1.59 HZ (Fig. 5.2) en donde se observa que  $G' > G''$ , predominando por tanto el comportamiento sólido;  $G'$  y  $G''$  presentan un valor constante para ( $\tau_{\text{lin.}}$ ) en el intervalo de (40-100 Pa) denotando la zona lineal, después de este esfuerzo  $G'$  comienza a disminuir y  $G''$  a aumentar. No se observan diferencias estadísticamente significativas del intervalo de viscoelasticidad lineal a diferentes alturas de corte, mientras que  $G'$  y  $G''$  si presentan diferencias debido a la heterogeneidad de la muestra. No se encontraron diferencias significativas entre el barrido ascendente-descendente, lo que implica que a esos valores de  $\tau$  no se rompe la estructura del gel

En el cuadro No. 5. 1. se observa que los valores de  $G'$  tanto para el barrido de esfuerzo y deformación permanecen constantes dentro de la zona lineal y así mismo se observan valores similares de  $\gamma_{\text{sin.}}$  y  $\tau_{\text{sin.}}$ , para ambos barridos en esta zona a una misma altura de corte.

En la Fig. 5.3. se presentan los resultados típicos del barrido de frecuencia correspondientes a los tres cortes en una muestra (carragenina 1), en donde se observa que los módulos  $G'$  y  $G''$  tienen una tendencia ascendente en el gráfico logarítmico. La separación entre ambos módulos es de 800 Pa variando para  $G'$  de 2400 - 4900 Pa y  $G''$  de 500-1000 Pa, lo que implica que el comportamiento sólido es el predominante a esas frecuencias.

Al aplicar un análisis estadístico de varianza se obtuvo que existen diferencias significativas entre los cortes de una misma muestra debido a la heterogeneidad de la misma, por el contrario no existen diferencias significativas en los módulos viscoelásticos entre el barrido de frecuencia ascendente-descendente, los módulos  $G'$  y  $G''$  a menor altura de corte presentan un valor menor debido al menor porcentaje de sólidos en esta zona.

Los resultados obtenidos al comparar las muestras con sus tres cortes (logaritmo de los valores  $G'$  y  $G''$  vs logaritmo de la frecuencia) con una pendiente y ordenada al origen características obtenidas de las regresiones se presentan en el cuadro No. 5.2.

El ANOVA demuestra que el tipo de K-carragenina no produce diferencias estadísticamente significativas entre las pendientes, pero si existen diferencias significativas en las ordenadas al origen entre las muestras de postres con carrageninas comerciales de las curvas  $G'$  y  $G''$  vs frecuencia. Se confirmó que no existen diferencias entre repeticiones.

La misma pendiente significa que todas las muestras son dependientes de la frecuencia de la misma manera.

De los valores del coeficiente de correlación lineal obtenidos (0.86-0.98); comparados con  $r = 0.312$  de tablas para una  $n = 45$ ; donde  $n$  es el tamaño de muestra (Johnson, 1987), se puede inferir que la frecuencia afecta el valor de los

módulos dinámicos en forma logarítmica excepto para la  $\tan \delta$  la cual presenta bajas correlaciones tanto en forma logarítmica como lineal.

Así mismo es posible predecir los módulos  $G'$ ,  $G''$  a partir de la frecuencia mediante una expresión tipo potencia

$$G' = A\omega^B$$

$$G'' = C\omega^B$$

Donde considerando la ecuación de una línea recta :

A y C son el antilogaritmo de la ordenada al origen y B = m es la pendiente

En la Fig. 5.4., se observa que todas las carrageninas en estudio presentan la misma pendiente, sin embargo se tiene una variación de ordenadas al origen lo que significa que a una mayor ordenada al origen para  $G'$  y  $G''$  se tiene un comportamiento más sólido.

El módulo elástico  $G'$  varía de (3200 - 5900), (2800-4800), (2600-4500) y (2500-4100) para Liangel, Carragenina1, Carragel HMG, y Gelamix respectivamente. Mientras que los valores de  $G''$  son respectivamente (690-1100), (700-1100), (500-800) y (450-794).

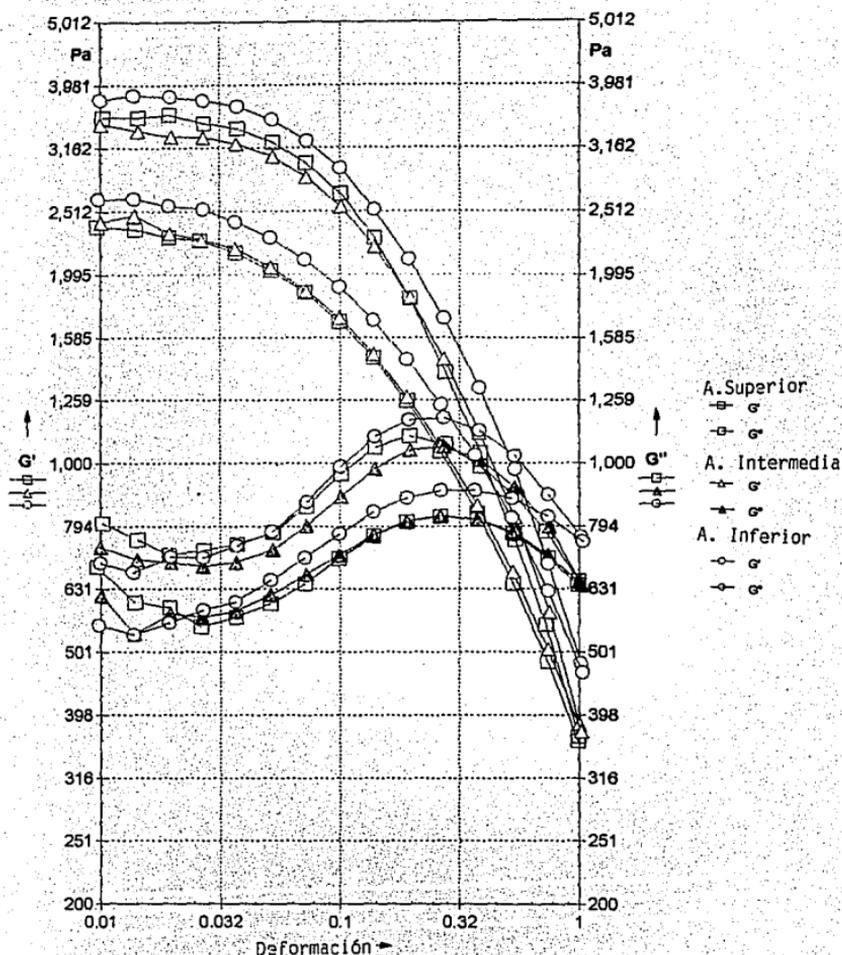


Fig. 5.1 Log  $G'$ ,  $G''$  Vs Log Deformación para el postre con k-carragenina 1. Diferentes alturas de corte.

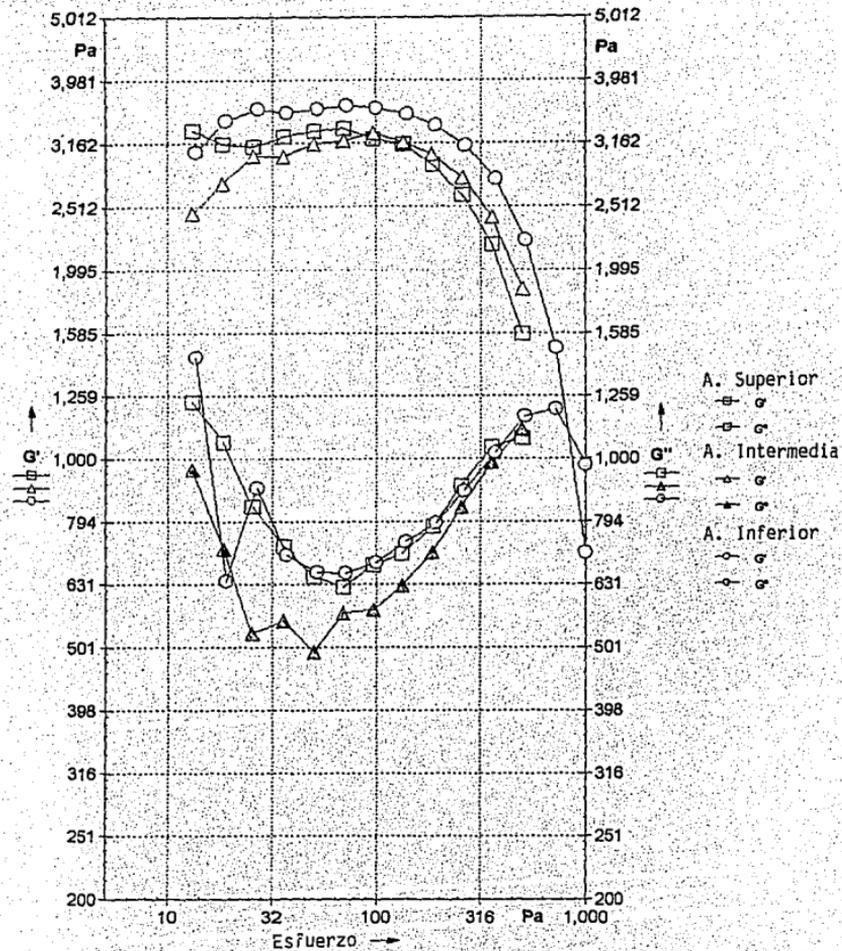


Fig. 5.2 Log  $G'$ ,  $G''$  Vs. Log Esfuerzo para el postre con k-carragenina 1. Diferentes alturas de corte.

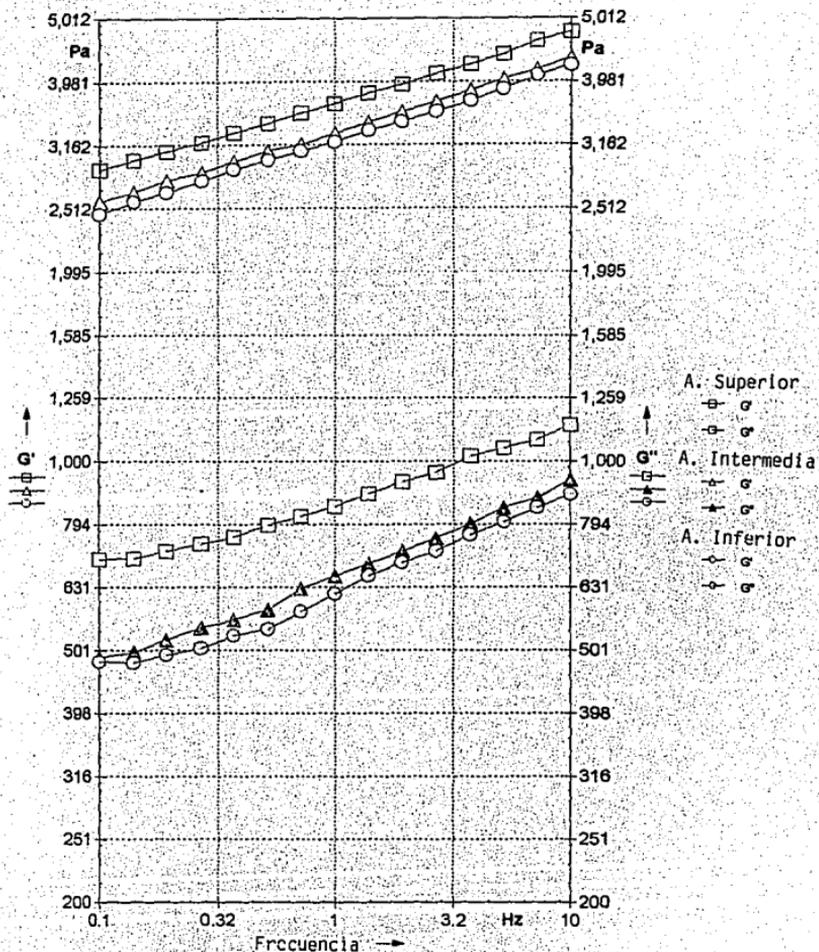


Fig. 5.3 Log  $G'$ ,  $G''$  Vs Log Frecuencia para el postre con k-carragenina 1. Diferentes alturas de corte.

Barrido de deformación			Barrido de esfuerzo		
Gamma	Esfuerzo ( Pa )	G' ( Pa )	Esfuerzo ( Pa )	Gamma	G' ( Pa )
0.0102	37.0263	3531	37.028	0.0102	3528
0.0142	51.3601	3530	51.9556	0.0142	3581
0.0192	69.8726	3564	71.6605	0.0194	3618
0.027	95.5614	3455	99.7314	0.0273	3585
0.0375	130.2143	3391	139.1511	0.0388	3509
0.0521	178.6526	3219	192.93	0.0558	3364
0.0725	225.28	2987	268.25	0.0824	3130
0.1008	286.34	2672	372.92	0.1261	2774
0.1403	352.25	2276	517.79	0.2068	2215
0.1965	419.44	1826	719.82	0.3746	1501

Cuadro 5.1 Comparación de barrido de esfuerzo y deformación para una muestra de postre lácteo tipo gel elaborado con K-carragenina 1, considerando el corte superior a una frecuencia de 1.5Hz.

Modulo	N	Gelamix			Carragel HMG			Carragenina 1			Ljangel		
		m	b	r	m	b	r	m	b	r	m	b	r
Log. G'	1	0.11	8.02	0.98	0.11	8.25	0.95	0.11	8.21	0.99	0.11	8.426	0.86
	2	0.11	8.08	0.98	0.11	8.16	0.87	0.11	8.31	0.87	0.11	8.408	0.94
	3	0.11	8.04	0.96	0.11	8.17	0.951	0.11	8.32	0.91	0.11	8.378	0.91
Log. G''	1	0.13	6.23	0.96	0.13	6.63	0.94	0.13	6.62	0.91	0.11	6.76	0.88
	2	0.12	6.40	0.94	0.13	6.43	0.92	0.13	6.67	0.89	0.11	6.774	0.95
	3	0.12	6.35	0.95	0.13	6.43	0.88	0.13	6.72	0.94	0.11	6.711	0.87
Log. G*	1	0.10	8.03	0.98	0.11	8.27	0.95	0.11	8.22	0.98	0.11	8.443	0.86
	2	0.11	8.08	0.97	0.11	8.19	0.87	0.11	8.32	0.87	0.11	8.427	0.95
	3	0.11	8.05	0.98	0.11	8.19	0.95	0.11	8.32	0.94	0.11	8.396	0.91
Log. Tan	1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	2	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	3	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

Cuadro 5.2 Comparación de m y b obtenidas de un análisis de regresión logarítmica considerando los tres cortes. Para diferentes carrageninas comerciales en un postre lácteo dietético tipo gel, donde N es el número de replicas. \*r < 0. 312.

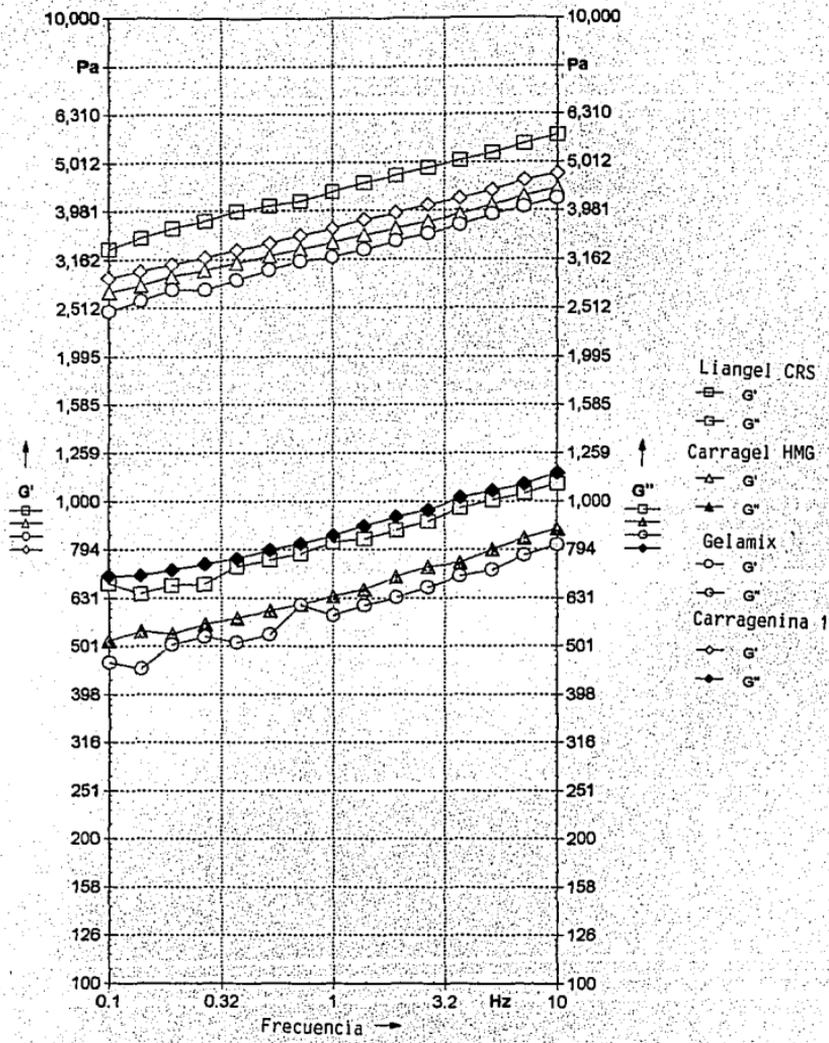


Fig. 5.4. Log  $G'$ ,  $G''$  vs Log Frecuencia, comparando diferentes  $\kappa$ -carrageninas comerciales.

A continuación se muestran los resultados de las pruebas fisicoquímicas de los postres elaborados. Los postres presentan una buena capacidad de retención de agua después de 24 hrs de almacenamiento. Así mismo estos postres tienen un pH de 6.4 y 21% de sólidos totales. Cuadro No. 5.3.

Kappa carragenina	pH	% Sólidos Totales	%Capacidad de retencion de agua
Gelamix	6.5	20.9	100.0
Carragei HMG	6.4	20.0	100.0
Liangel CRS	6.4	21.1	100.0
Carragenina 1	6.4	21.6	100.0

Cuadro 5. 3. pH, % sólidos totales, % de sinéresis para un postre lácteo tipo gel elaborado con diferentes K-carrageninas comerciales a una concentración del 0.2%.

De acuerdo a los resultados obtenidos se seleccionó k-carragenina 1, para estudiar la influencia de los factores de composición sobre  $G'$  y  $G''$  del postre gel ya que como puede observarse en la Fig. 5.4 dichos módulos presentan un comportamiento estable. Por otro lado comparada con las otras carrageninas presenta un comportamiento más sólido considerando el valor de la ordenada al origen ( b ), exceptuando a la carragenina Liangel. Así mismo también es posible concluir que :

La caracterización reológica de un postre lácteo dietético es obtenida satisfactoriamente por el método propuesto. Se obtienen postres de consistencias diferentes en función del tipo de kappa carragenina comercial usado. Por lo que este tipo de pruebas permitirá evaluar la influencia de cada constituyente en la consistencia final del producto e intuir interacciones entre las macromoléculas existentes.

## Objetivo 2. Influencia de los factores de composición sobre los parámetros reológicos.

### 2. 1. Influencia de los sólidos de leche.

Eliminando los sólidos de leche en la formulación se obtiene un gel tenue que al ser desmoldado no se sostiene libremente. Se sirve con la cuchara para su evaluación reológica por lo que no se realizan cortes en la muestra.

La Fig.5.5. muestra el barrido de deformación donde  $G' > G''$ . La zona viscoelástica se observa para un rango de  $\gamma_{sin}$  de 0.012 - 0.02, después de esta deformación el módulo  $G'$  comienza a disminuir de ( 400 a 20 Pa ) conforme  $\gamma_{sin}$  aumenta y  $G''$  observa un valor constante hasta una  $\gamma_{sin}$  de 0.2 para después disminuir. Se elige  $\gamma_{sin}$  de 0.015 dentro del rango lineal para realizar el barrido de frecuencia. Se observaron diferencias en los valores de  $G'$  y  $G''$  al comparar las curvas de ascenso-descenso, ya que el material no se recupera debido a que a una  $\gamma$  de 0.2 se rompe la estructura del gel. Ya no se confirmó la zona lineal con el barrido de esfuerzo ya que en el objetivo 1 se demostró que no es necesario.

La Fig. 5. 6 presenta el barrido de frecuencia; donde  $G'$  toma valores de 260-600 Pa y  $G''$  de 100-150 Pa por lo que  $G' > G''$ , predominando el comportamiento sólido. Así mismo no se observa una línea continua sino que esta presenta variaciones probablemente debido a una separación de agua de la muestra durante la prueba ya que el gel presenta 3.6% de agua libre o no retenida (Cuadro 5.4). Al comparar el valor de los módulos viscoelásticos para una muestra se encuentran diferencias estadísticamente significativas lo que se atribuye a la presencia de agua libre. Se observaron diferencias de los módulos viscoelásticos para el barrido de deformación ascenso-descenso. Sin embargo al comparar los módulos en forma logarítmica con respecto a la frecuencia representados por una pendiente (m) y una ordenada al origen (b) no se encuentran diferencias estadísticamente significativas entre repeticiones (cuadro 5.5 ).

La Fig. 5. 7 presenta la curva de comportamiento de flujo correspondiente a la velocidad de corte ( $\dot{\gamma}$ ) y esfuerzo cortante ( $\tau$ ), observándose una curva típica de un comportamiento tixotrópico. El modelo reológico que mejor se ajustó a las curvas de flujo obtenidas (Fig. 5.7) fue el modelo de la ley de la potencia. Sus constantes reológicas y el área bajo la curva del bucle de histéresis fueron:

Curva de ascenso	$K = 44.85 \text{ Pa s}^n$	$r = 0.996$
	$n = 0.232$	$\sigma = 4.9$
Curva de descenso	$K = 5.89 \text{ Pa s}^n$	$r = 0.997$
	$n = 0.481$	$\sigma = 3.11$

Área bajo la curva = 34404.5 Pa / s / cm<sup>2</sup>.

$n < 1$  ∴ se tiene un fluido de tipo pseudoplástico reofluidizante.

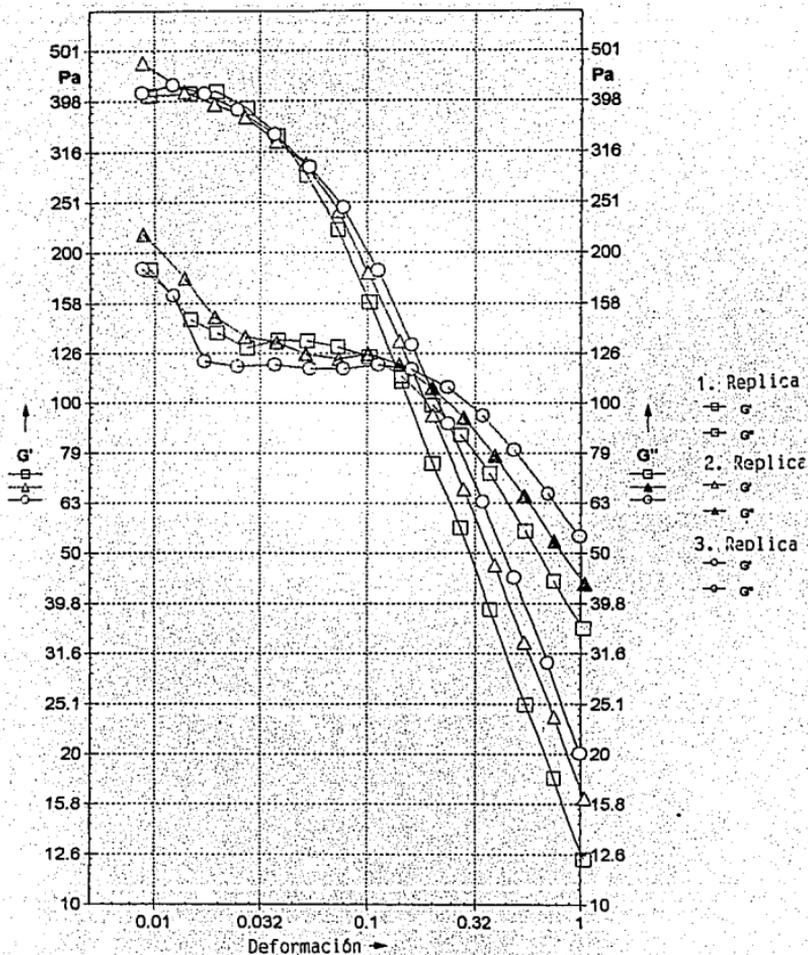


Fig. 5.5 Log  $G'$ ,  $G''$  Vs. Log Deformación. Postre sin sólidos de leche. 3 replicas.

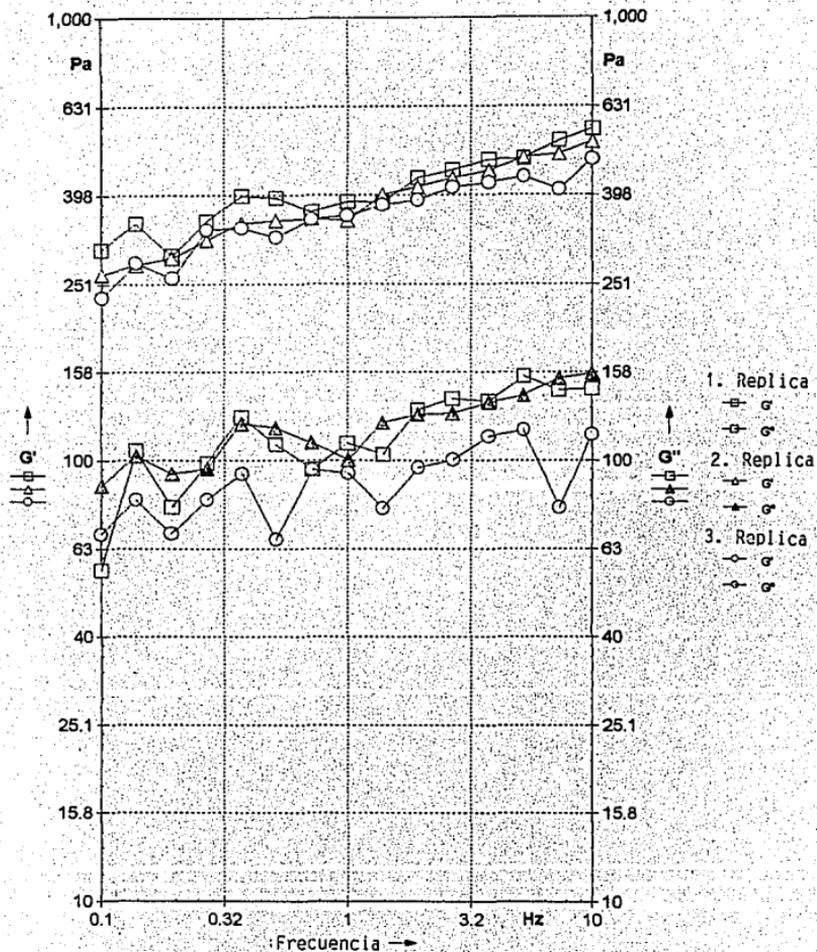


Fig. 5.6 Log  $G'$ ,  $G''$  Vs Log Frecuencia. Postre sin sólidos de leche. 3 replicas.

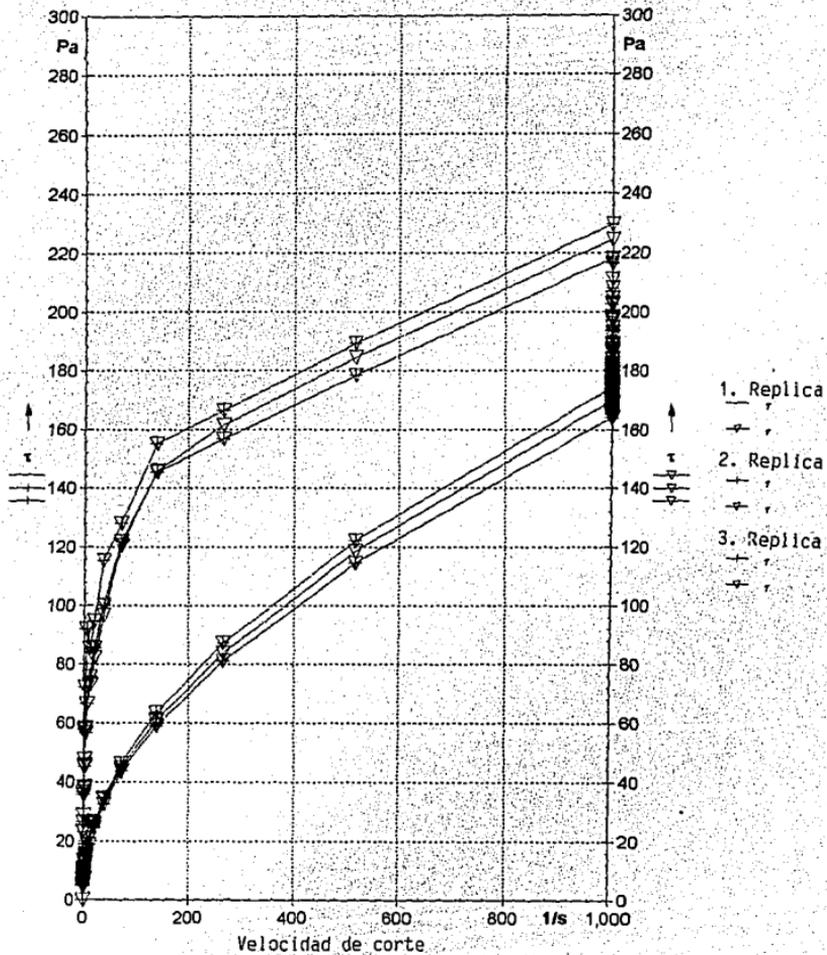


Fig. 5.7. Velocidad de corte Vs Esfuerzo. 3 replicas.

## 2. 2. Influencia del almidón de arroz.

Al eliminar el almidón de arroz, se obtiene un gel suave que se sostiene libremente por sí solo, de estructura quebradiza. Presenta una marcada diferencia en la distribución de los sólidos del salvado de arroz a lo largo del gel presentando un mayor % en la parte superior del gel.

En la Fig. 5.8 se presenta la curva de barrido de deformación sinusoidal para 3 cortes a diferentes alturas en una muestra, en la cual se observa que  $G' > G''$ .

El rango de viscoelasticidad lineal se encuentra en el intervalo de  $\gamma_{sin.}$  de 0.055-0.065. Después de la salida del rango lineal  $G'$  y  $G''$  tienen una tendencia a disminuir, observando valores de (490-140 Pa) y (200-100 Pa) respectivamente.

Dentro del rango lineal se selecciona una  $\gamma_{sin.}$  de 0.065 para realizar el barrido de frecuencia. En la zona viscoelástica lineal no se encontraron diferencias estadísticamente significativas en  $\gamma_{sin.}$  a diferentes alturas, sin embargo  $G'$  y  $G''$  si presentan diferencias significativas lo cual sugiere que la muestra es heterogénea. Se observan diferencias en los módulos  $G'$  y  $G''$  en las curvas de ascenso-descenso ya que el material no se recupera debido a que la estructura del gel se rompe a una  $\gamma_{sin.}$  de 0.4.

La Fig. 5.9 muestra la curva de barrido de frecuencia considerando solamente el corte superior de la muestra, donde  $G'$  varía de 200-600 Pa y  $G''$  de 100-150 por lo que  $G' > G''$  y el comportamiento sólido predomina. También se observa un comportamiento muy variable para los módulos durante el barrido de frecuencia el cual puede explicarse por una liberación de agua debido a que el gel presenta el 15.6% de agua libre como muestra el cuadro 5.4. En este barrido sólo se considera el corte superior de la muestra ya que con una  $\gamma_{sin.} = 0.065$  el corte intermedio e inferior observan un bajo torque, esto se puede explicar probablemente debido a que el porcentaje de agua libre aumenta en esta zona dada la distribución de sólidos presentes en el gel que le confiere una estructura macromolecular heterogénea. En esta zona ( corte intermedio e inferior) el % de sólidos es menor con respecto al corte superior. Por otra parte no se observaron diferencias significativas en los módulos viscoelásticos entre el barrido de frecuencia ascendente-descendente.

Al comparar Log de  $G'$  y  $G''$  Vs Log de la frecuencia, representados por una pendiente (m) y una ordenada al origen (b) no se encuentran diferencias estadísticamente significativas entre replicas (Cuadro 5.5) para el corte superior.

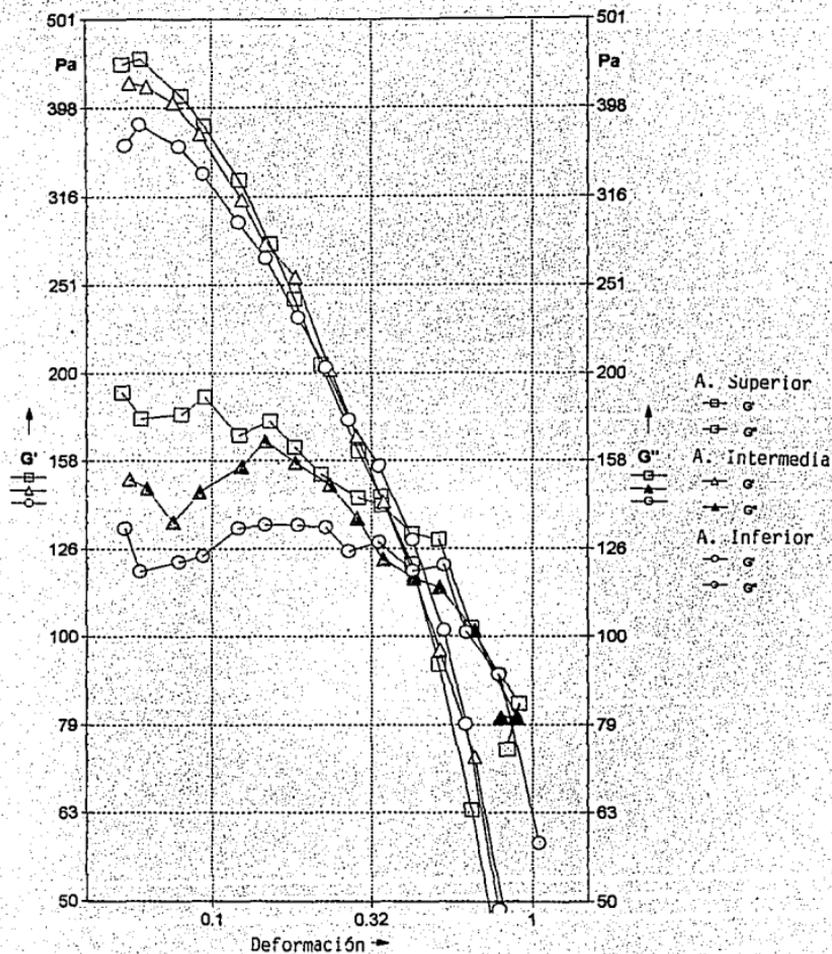


Fig. 5.8 Log  $G'$ ,  $G''$  Vs Log Deformación para un postre sin almidón, 3 alturas.

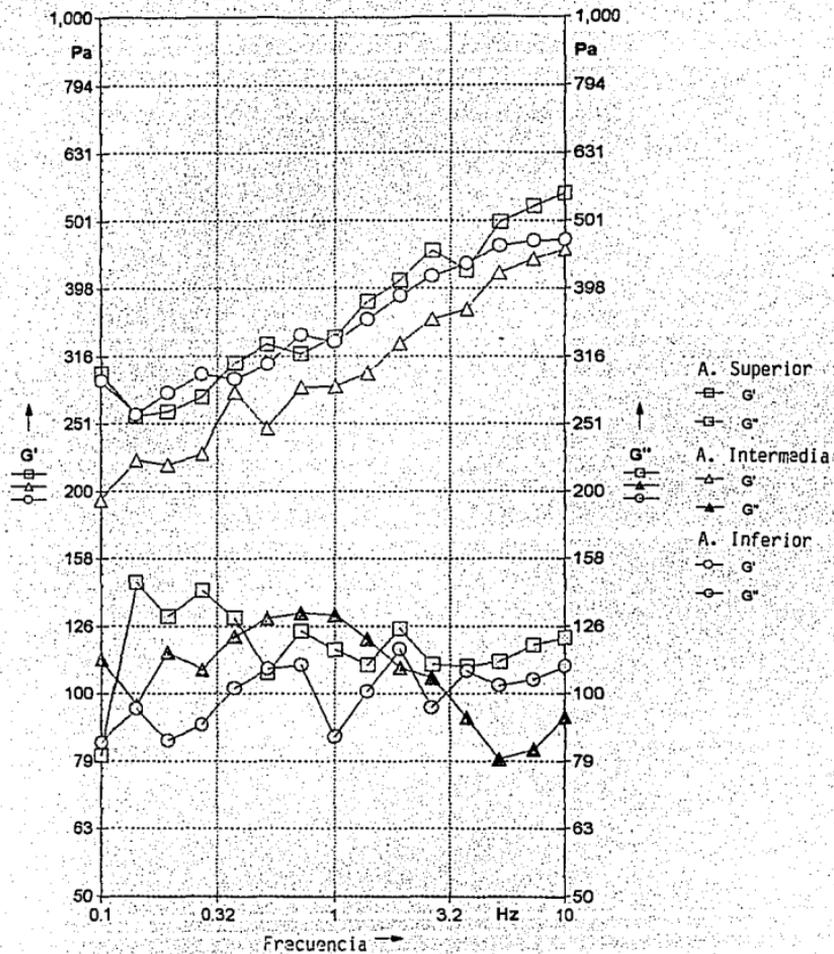


Fig. 5.9. Log  $G'$ ,  $G''$  vs Log Frecuencia para un postre sin almidón, 3 alturas.

### 2. 3. Influencia de la harina de salvado de arroz.

Sin la harina de salvado de arroz, se obtiene un gel que se sostiene libremente y fácilmente desmoldable.

La Fig. 5.10 muestra el barrido de deformación para tres cortes en una muestra, donde  $G' > G''$  predominando el comportamiento sólido. El rango de viscoelasticidad lineal se observa para una  $\gamma_{sin.}$  de 0.02-0.04 y se elige una  $\gamma_{sin.}$  de 0.03 para realizar el barrido de frecuencia. Después de una  $\gamma_{sin.} = 0.04$  el modulo  $G'$  comienza a disminuir y  $G''$  a aumentar denotando la salida del rango lineal. Los módulos  $G'$  y  $G''$  varían de (2500-320 Pa) y (400-800 Pa) respectivamente.

Existen diferencias en los módulos viscoelásticos  $G'$  y  $G''$  en las curvas de ascenso-descenso debido a que el material no se recupera ya que a una  $\gamma$  de 0.4 se rompe la estructura del gel y el comportamiento líquido predomina sobre el sólido.

En el rango viscoelástico lineal no se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas para  $\gamma_{sin.}$  respecto a las diferentes alturas de corte, mientras que para  $G'$  y  $G''$  si se observaron. De lo cual puede inferirse que el postre sin sólidos de harina de salvado sigue presentando una estructura macroscópica heterogénea conferida por la presencia de las partículas de almidón como sólidos en la red del gel.

La Fig. 5.11 muestra el barrido de frecuencia para una muestra con sus tres cortes en la cual se observa una tendencia ascendente de  $G'$  y  $G''$  con respecto a la frecuencia.  $G'$  varía de 2000-3500 Pa y  $G''$  de 400-800 Pa por lo que  $G' > G''$  y el comportamiento sólido predomina. No se presenta la curva del barrido de frecuencia descendente ya que no existen diferencias significativas de los módulos viscoelásticos con respecto a la curva de ascenso.

Al comparar los módulos obtenidos de las diferentes alturas con respecto a la frecuencia se encuentran diferencias estadísticamente significativas de lo que se infiere que se tiene una muestra heterogénea. Al comparar ( m ) y ( b ) obtenidos del gráfico log de  $G'$  y  $G''$  vs log Frecuencia no se encuentran diferencias estadísticamente significativas entre repeticiones (Cuadro 5. 5 ).

En el cuadro 5.4 se observa que el gel presenta una completa capacidad de retención de agua, presentando un pH de 6.4 y un % de sólidos totales de 20.4%.

**ESTA TESTIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA**

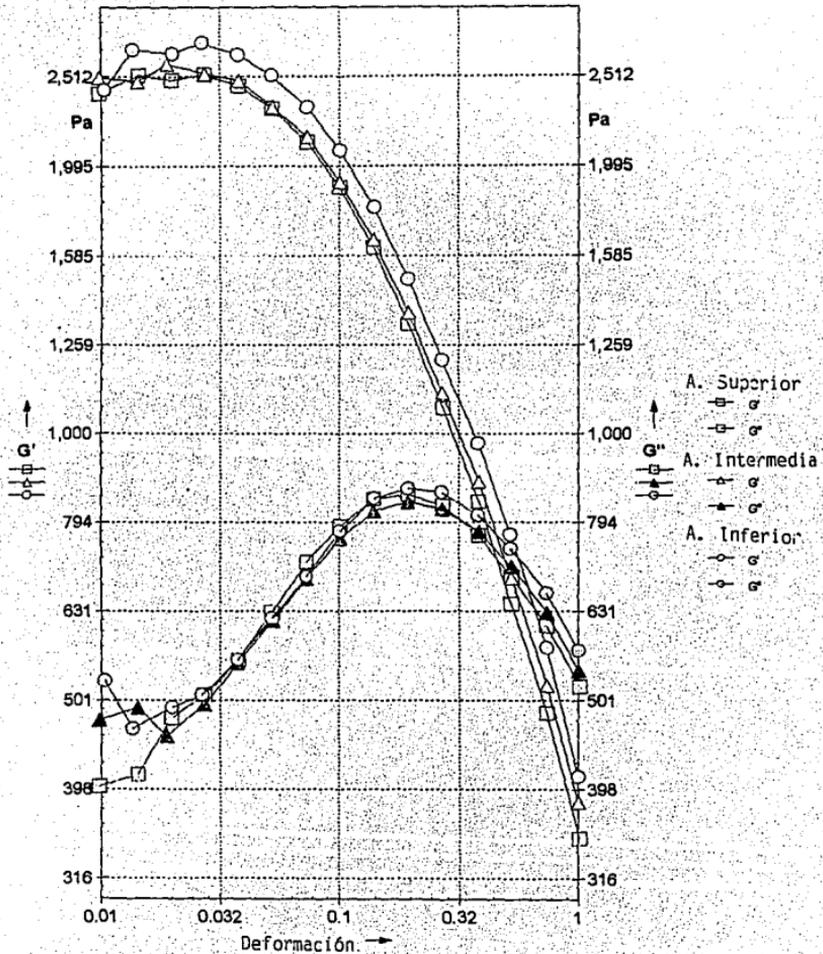


Fig. 5.10 Log  $G'$ ,  $G''$  Vs Log Deformación. Postré sin harina de salvado de arroz. 3 alturas.

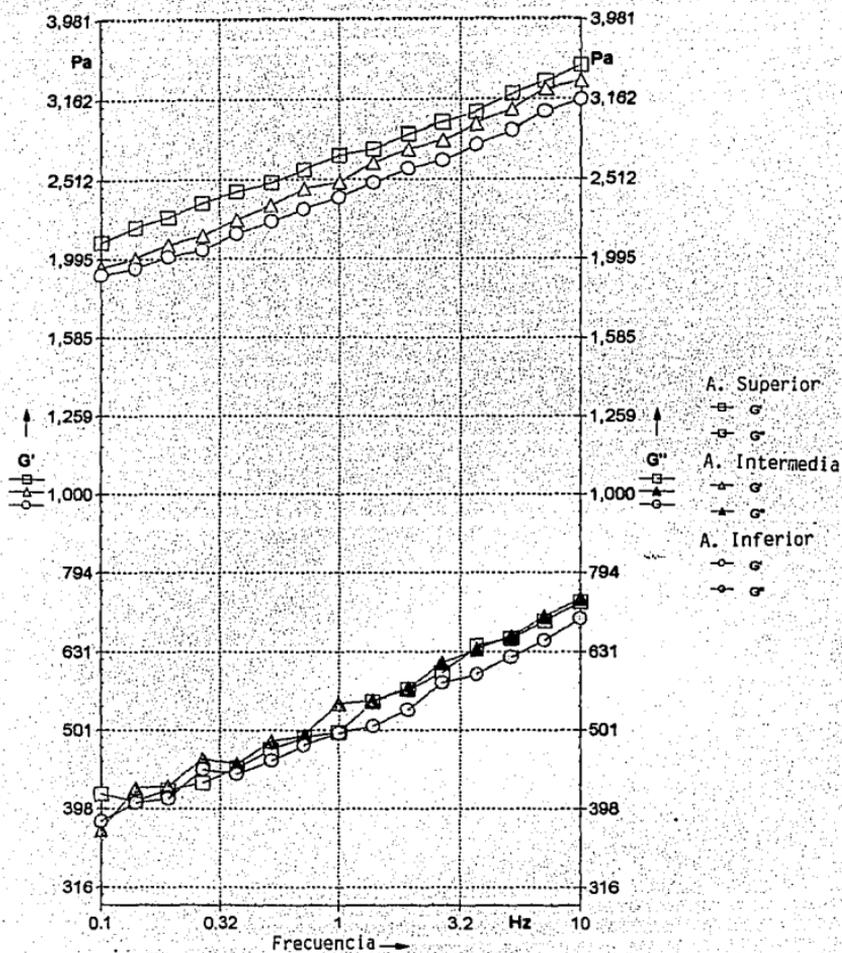


Fig. 5.11 Log  $G'$ ,  $G''$  Vs Log Frecuencia. Postre sin harina de salvado de arroz. 3 alturas.

#### 2. 4. Influencia del edulcorante.

Sin edulcorante, se obtiene un gel que se sostiene libremente y fácilmente desmoldable.

En la Fig. 5.12, se muestra una curva característica correspondiente al barrido de deformación cortante; observándose que  $G' > G''$ . La zona lineal va de  $\gamma_{sin}$  de (0.02-0.04) en donde los módulos  $G'$  y  $G''$  son constantes. Después de una  $\gamma$  de 0.04  $G'$  comienza a disminuir y  $G''$  a aumentar, significando la salida de la zona lineal de la viscoelásticidad. Los módulos  $G'$  y  $G''$  varían de (3000 - 500 Pa) y (500-800 Pa) respectivamente. Se observan diferencias en los módulos  $G'$  y  $G''$  en las curvas de ascenso-descenso, ya que el material no se recupera debido a que la estructura del gel se rompe a una  $\gamma$  de 1.

No se obtuvieron diferencias significativas para los intervalos de viscoelasticidad lineal a diferentes alturas. Mientras que para  $G'$  y  $G''$  se observaron diferencias respecto a  $\gamma_{sin}$ , en la zona lineal a diferentes alturas, lo cual se explica por la heterogeneidad de la muestra conferida por los sólidos de almidón y de harina de salvado.

En la gráfica de barrido de frecuencia (Fig. 5.13)  $G'$  y  $G''$  presentan una tendencia ascendente con respecto a la frecuencia.  $G'$  varía de 2400 - 3900 Pa y  $G''$  de 400-650 Pa, por lo que  $G' > G''$  predominando el comportamiento sólido. No se presenta la curva del barrido de frecuencia descendente, ya que no existen diferencias significativas de los módulos viscoelásticos con respecto a la curva de ascenso.

Al aplicar el análisis estadístico de varianza se obtuvo que existen diferencias significativas entre los cortes de una misma muestra, debido a la heterogeneidad de la misma. Sin embargo al comparar las muestras con sus tres cortes logaritmo de los valores  $G'$  y  $G''$  vs logaritmo de la frecuencia), se encontró que la tendencia de estos parámetros puede representarse por un pendiente y una ordenada al origen característica, las cuales son iguales estadísticamente para cada replica.

Como puede observarse en el cuadro 5.4 el gel presenta una buena capacidad de retención de agua.

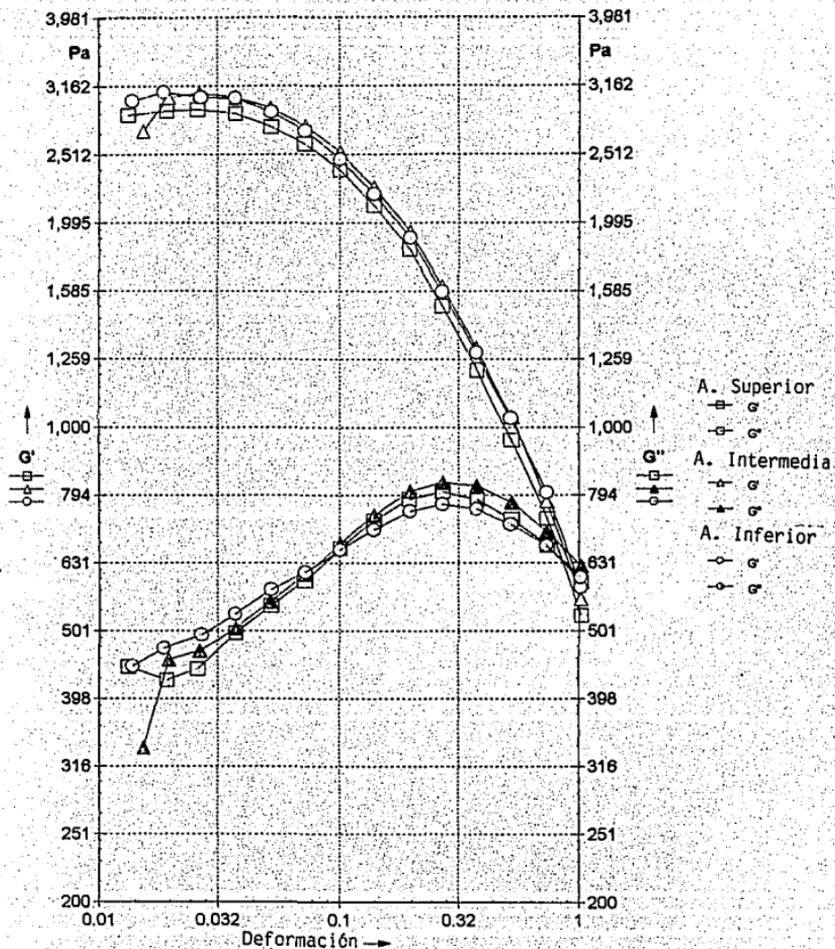


Fig. 5.12 Log G', G'' Vs Log Deformación. Postre sin edulcorante. Jalturas.

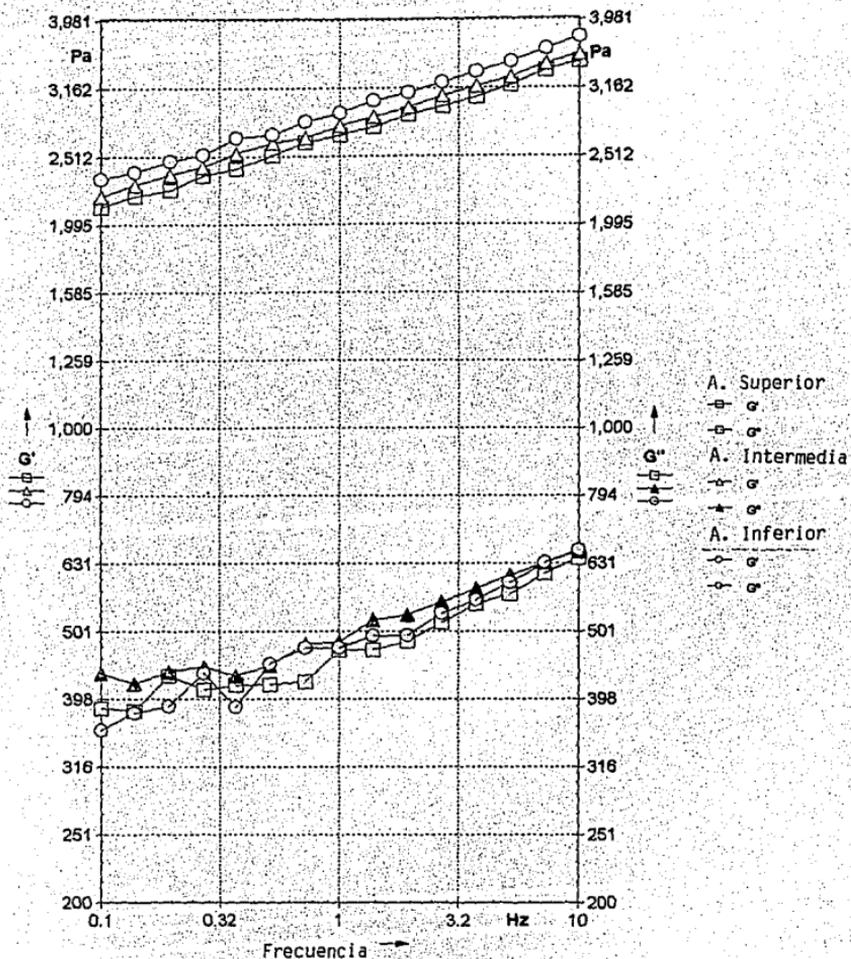


Fig. 5.13 Log G', G'' Vs Log Frecuencia. Postre sin edulcorante, 3alturas.

## Discusión de resultados

En el cuadro 5. 5 al comparar los coeficientes de las regresiones de  $\log G'$ ,  $G''$  y  $G''$  vs  $\log$  frecuencia se observan valores de  $r$  muy cercanos a 1, por lo que el comportamiento de dichos módulos puede ser representado por la ecuación logarítmica de una línea recta. Donde  $G'$  y  $G''$  pueden predecirse por los terminos que describen la ecuación;  $B$  que representa la pendiente,  $A$  y  $C$  que representan el antilogaritmo de la ordenada al origen de la curva  $\log G', G''$  vs  $\log \omega$ . Mientras que para la tangente del ángulo no se encontró relación alguna. En el caso del postre elaborado sin almidón igualmente no se encontró una relación entre  $G'$  y la frecuencia probablemente debido al % de agua libre en el gel (Cuadro 5.4).

Al comparar  $B$  y  $A, C$  de los diferentes postres en el barrido de frecuencia no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre las pendientes ( $B$ ) correspondientes a los diferentes postres y así mismo no se observaron diferencias entre repeticiones, ni entre  $G'$  y  $G''$  en las curvas de frecuencia de ascenso-descenso. Para  $A$  y  $C$  se observaron diferencias estadísticamente significativas entre postres sin embargo no entre repeticiones lo cual significa que al variar la composición solo se ve afectada la ordenada al origen en el reograma  $\log G', G''$  vs  $\log \omega$ , implicando que el postre se está haciendo mas o menos sólido.

La misma pendiente ( $m = B$ ) significa que la frecuencia afecta de la misma forma forma a  $G'$  y  $G''$  al variar la composición del postre. La variación en  $A$  y  $C$  puede explicarse en función del número de interacciones que ocurren entre los componentes del postre dando como resultado la formación de una red tridimensional más firme y por consiguiente un gel de consistencia mas sólida que se sostiene libremente al desmoldar cuando  $A$  y  $C \geq 10^{0.2}$ , para una  $A$  y  $C < 10^{0.2}$  (Cuadro 5.5) se presenta la formación de una red tridimensional débil con poca captación de agua lo que produce sinéresis y da lugar a la formación de un gel débil caracterizado por bajos valores del módulo elástico  $G'$  (Cuadro 5.6).

En la gráfica de la figura 5.14 se presenta una curva de barrido de frecuencia comparando los módulos  $G'$  y  $G''$  correspondientes a los diferentes componentes del postre en estudio. En donde  $G'$  y  $G''$  presentan una tendencia ascendente con respecto a la frecuencia. Existe una década de diferencia en los módulos  $G'$  y  $G''$  para los postres elaborados sin almidón y sin sólidos de leche con respecto al postre normal, mientras que los postres elaborados s/edulcorante y s/harina de salvado de arroz se encuentran en la misma década (Cuadro 5.6), lo cual sugiere que existe una interacción entre estos componentes y  $k$ -carragenina, mientras que para  $G''$  se observa una diferencia de 300 Pa en la misma década para los postres elaborados sin almidón y sin sólidos de leche.

Las diferencias en la ordenada al origen en orden decreciente son: postre normal > postre sin edulcorante > postre sin salvado > postre sin sólidos de leche > postre sin sólidos de almidón. Lo que significa que a una mayor ordenada al origen se tiene una consistencia más sólida.

	% sólidos totales	% Capacidad de retención de agua	pH
Postre normal	21.6	100.0	6.4
Sin sólidos de leche	5.8	96.4	6.4
Sin almidón	16.4	84.7	6.4
Sin salvado de arroz	20.4	100.0	6.4
Sin edulcorante	21.2	100.0	6.4

Cuadro 5. 4. Comparación de % S.T, pH, % capacidad de retención de agua para un postre lácteo dietético variando su composición.

	N	Log G'			Log. G''			Log. G*		
		m	b	r	m	b	r	m	b	r
Postre	1	0.11	8.20	0.99	0.13	6.63	0.90	0.11	8.22	0.99
Carragenina 1	2	0.11	8.28	0.87	0.13	6.68	0.89	0.11	8.30	0.88
	3	0.11	8.29	0.91	0.13	6.72	0.94	0.11	8.30	0.95
S/sólidos leche	1	0.14	5.92	0.98	0.11	4.77	0.91	0.14	5.98	0.99
	2	0.12	5.99	0.94	0.15	4.71	0.78	0.12	6.04	0.94
	3	0.13	5.86	0.94	0.09	4.48	0.77	0.13	5.90	0.89
	1	0.11	6.05	0.96	*	*		0.10	6.11	0.96
S/almidón	2	0.11	6.14	0.97	*	*		0.10	6.24	0.97
	3	0.18	5.88	0.98	*	*		0.13	5.94	0.97
	1	0.10	7.93	0.98	0.12	6.26	0.91	0.10	7.95	0.99
	2	0.10	7.94	0.98	0.11	6.19	0.95	0.11	7.95	0.97
S/edulcorante	3	0.10	7.91	0.97	0.12	6.12	0.94	0.11	7.92	0.97
	1	0.11	7.76	0.96	0.12	6.23	0.88	0.11	7.78	0.95
S/salvado	2	0.11	7.84	0.95	0.13	6.25	0.98	0.11	7.86	0.95
	3	0.11	7.79	0.93	0.12	6.11	0.95	0.11	7.81	0.93

Cuadro 5. 5. Comparación de la pendiente (m) y ordenada al origen (b) obtenidos del análisis de regresión  $\log G'$ ,  $G''$  Vs  $\log \omega$  considerando las tres alturas de corte excepto para el postre sin sólidos de leche. N es el número de replicas. \* $r < 0.317$

Postre	S/almidón	S/sólidos leche	S/salvado	S/edulcorante	Normal
G' ( Pa )	200 - 600	260 - 600	2000 - 3500	2400 - 4000	2700-4700
G'' ( Pa )	100 - 160	100 - 160	400 -800	400- 700	650-1100

Tabla 5. 6. Comparación de G' y G'' en un barrido de frecuencia de 0.1-10 Hz en la zona de viscoelasticidad lineal.

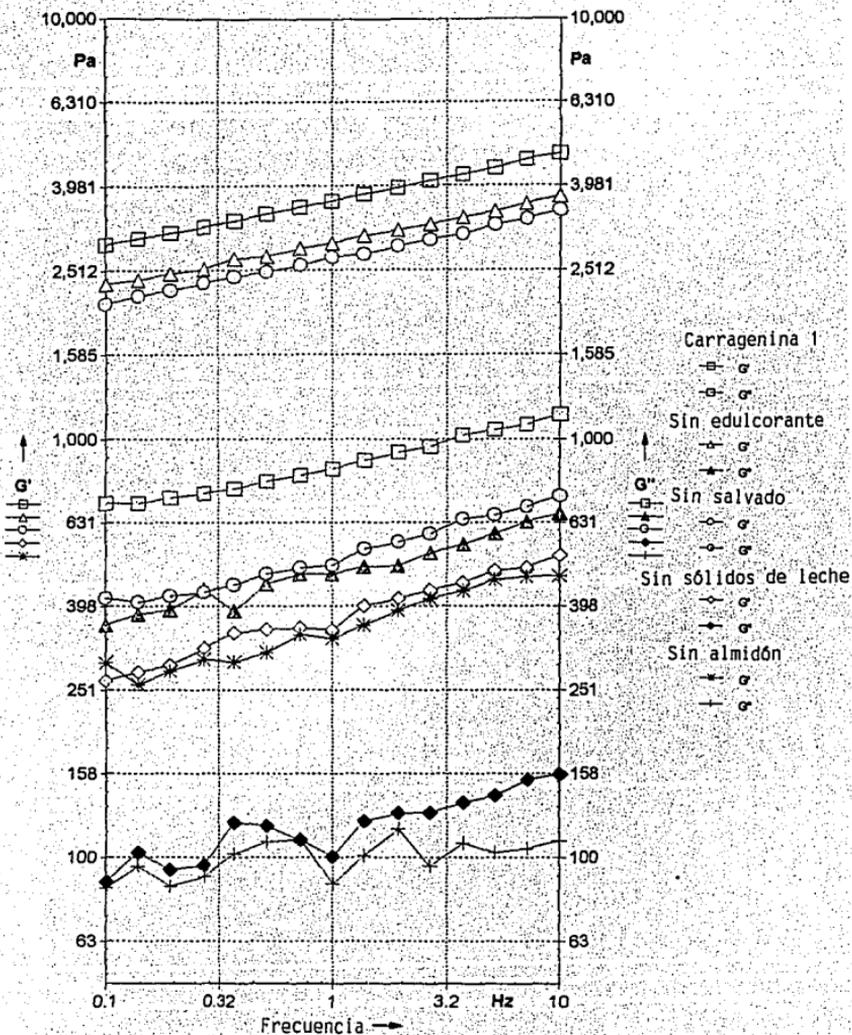


Fig. 5.14. Log  $G'$ ,  $G''$  vs Log Frecuencia. Influencia de los factores de composición. Corte superior.

De los resultados obtenidos se encuentra que la ordenada al origen (b) es función del componente en estudio y es característica para cada uno de ellos (Cuadro 5.5 ), mientras que la pendiente puede ser función del producto en estudio. Así G' y G'' son función de la composición y la frecuencia de lo cual puede inferirse que es posible predecir G' y G'' mediante la ecuación:

$$G' = A \omega^B$$
$$G'' = C \omega^B$$

Donde :  $\omega$ , es la frecuencia.  
B, es la pendiente (m) de la curva log G',G'' vs log  $\omega$   
A y C son el antilogaritmo de la ordenada al origen (b) de la curva

La heterogeneidad del producto se debe a la presencia de partículas sólidas dispersas en el gel proporcionadas principalmente por el almidón y la harina de salvado de arroz. En el caso del salvado de arroz los sólidos insolubles tienden a sedimentarse durante el enfriamiento quedando suspendidos en el medio gel y distribuidos en un % ascendente hacia el fondo del contenedor del gel no desmoldado. Los geles elaborados con almidón contienen una gran cantidad de granulos hinchados o enteros y restos de tejido del endospermo suspendidos en el medio gel, lo que confiere al gel una estructura heterogénea.

Por otra parte la dependencia de la frecuencia de G' y G'' es característica de los geles heterogéneos, mientras que en geles de hidrocoloideos homogéneos y claros la frecuencia es independiente de los módulos dinámicos (Horiuchi , 1990 ). Los módulos dinámicos de geles de hidrocoloideos son esencialmente independientes de la frecuencia, como podría ser esperado para una red perfectamente elástica (Morris 1983).

La disminución de G' para los postres elaborados sin almidón y sin sólidos de leche, así mismo como la presencia de sinéresis puede explicarse en función de las interacciones que presentan estos con k-carragenina y la no retención de agua.

### **Sólidos de leche.**

Los valores de G' (260-600 Pa) del postre obtenido sin sólidos de leche comparados con G'(2300-4700 Pa) del postre normal se interpretan indicando que las interacciones caseína-carragenina son principalmente responsables de la formación de la red del gel. K-carragenina tiene la habilidad de interactuar y formar geles con las proteínas de la leche donde las proteínas de la leche forman parte del gel. Chackraborty y Hansen (1971), sugirieron de observaciones microscópicas que la interacción caseína-calcio-k-carragenina se intensifica en áreas al azar de los filamentos del polisacárido y las áreas libres de proteína de los complejos caseína - carragenina corresponden a las zonas de unión de las dobles hélices. Entonces  $\beta$ -caseína se concentra en los filamentos de K-carragenina y se agrega fácilmente en presencia de iones calcio.

La agregación de  $\beta$ -caseína sobre los filamentos de k-carragenina podría no contribuir a la formación de dobles hélices de k-carragenina, sin embargo los agregados de  $\beta$ -caseína en áreas al azar de k-carragenina podrían disminuir gradualmente el movimiento de k-carragenina y finalmente conectar la cantidad de restos separados de k-carragenina aumentando  $G'$ . Si la interacción caseína-k-carragenina es débil  $G'$  disminuiría considerablemente. Así mismo si dicha interacción no ocurre por no encontrarse presente la caseína como es este caso, se forma un gel tenue con sinéresis.

Los iones calcio neutralizan la carga de los grupos sulfato de la carragenina eliminando las fuerzas repulsivas y permitiendo la formación de dobles hélices por lo que la disminución de iones calcio proporcionados por la adición de sólidos de leche disminuye la formación de las dobles hélices y la subsecuente gelación quedando un % de agua libre.

#### **Almidón.**

De los resultados reportados en el cuadro 5.6, donde  $G'$  del postre normal es mayor que  $G''$  del postre sin almidón en una década y  $G''$  es mayor que  $G'$  en 500 Pa se infiere que probablemente el almidón interacciona con k-carragenina y caseína formando parte del gel. Waniska y Gómez, 1992; Godshall y Solms, 1992; indican que la cadena lineal (amilosa) del almidón pregelatinizado tiene la habilidad de interaccionar con diversas moléculas entre ellas proteínas. Mientras que la amilopectina del almidón muestra poca tendencia a formar complejos.

Considerando el mecanismo de gelación propuesto por Xu *et al.* (1992), probablemente el almidón interacciona con k-carragenina y caseína al punto de gelación formando dobles hélices alrededor de las moléculas de k-carragenina y caseína, interconectando las dobles hélices formadas por k-carragenina dando como resultado una red más firme. Mientras que la amilopectina permanece atrapada en la red del gel como granulos dispersos reteniendo agua.

#### **Salvado de arroz y Edulcorante.**

El hecho de que  $G'$  y  $G''$  se conserven casi en el mismo intervalo que  $G'$  y  $G''$  para el postre normal sugiere que tanto el salvado de arroz como el edulcorante no presentan interacciones con k-carragenina. Sin embargo estos funcionan como relleno partículas dispersas en la red del gel no influyendo de forma significativa en los módulos viscoelásticos.

## **CONCLUSIONES**

## CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en las pruebas dinámicas se encontró que el valor de la deformación  $\gamma_{sin}$  en el rango viscoelástico lineal no depende de la heterogeneidad de la muestra. Sin embargo se observa que es función de la consistencia ( sólido-líquido ).

Para una consistencia más sólida como en el caso de los postres; normal, sin edulcorante y sin harina de salvado de arroz, el intervalo de viscoelasticidad lineal fue mayor ( 0.02-0.04 ) comparado con el del postre elaborado sin sólidos de leche ( 0.0 12-0.02 ), el del postre elaborado sin almidón fue similar a este último ( 0.055-0.065 ).

De las curvas de barrido de deformación ascenso-descenso para todos los geles se tiene una diferencia en los módulos  $G'$  y  $G''$  debido a que a una cierta deformación se rompe la estructura del gel. En las curvas de frecuencia ascenso-descenso no se observaron diferencias en los módulos viscoelásticos, lo que implica que a esas frecuencias no se rompe la estructura del gel.

Del barrido de frecuencia se obtuvo que para todos los postres en estudio  $G'$  y  $G''$  son función de la altura de corte, lo cual sugiere que se tiene un postre macroscópicamente heterogéneo. Sin embargo al comparar las muestras con sus tres cortes (Log  $G'$ ,  $G''$  Vs Log  $\omega$ ) se encontró que la tendencia de estos parámetros puede representarse por una pendiente (m) y un valor del antilogaritmo de la ordenada al origen (b) características, las cuales son estadísticamente iguales para cada replica.

Al comparar mediante un ANOVA (m y b) de los diferentes postres elaborados empleando diferentes carrageninas se encontró que no existen diferencias estadísticamente significativas entre pendientes, pero si en los valores de las ordenadas al origen. Se confirmó que no existen diferencias estadísticamente significativas entre repeticiones.

Para todos los postres en estudio, los módulos  $G'$  y  $G''$  en el gráfico Log  $G'$  y  $G''$  vs Log  $\omega$  presentaron una tendencia ascendente mostrando una década de diferencia de  $G'$  con respecto a  $G''$  excepto para los postres elaborados sin sólidos de leche y sin almidón ya que en estos casos  $G'$  y  $G''$  se encuentran en la misma década. Sin embargo para todos los casos  $G' > G''$ .

La misma pendiente observada en todos los casos significa que la frecuencia afecta de igual manera a los módulos  $G'$  y  $G''$  en un diagrama Log-Log. Mientras que la ordenada al origen en todos los postres se ve influenciada por la composición del postre. Un valor mayor de ordenada al origen representa un comportamiento más sólido. Un comportamiento más sólido sugiere una mayor interacción entre los componentes y por lo tanto grandes valores de  $G'$ .

También es posible concluir que los módulos  $G'$  y  $G''$  pueden predecirse por una ecuación tipo potencia:

$$G' = A \omega^B$$
$$G'' = C \omega^B$$

Donde:  $\omega$  es la frecuencia.  
 $B$  es la pendiente de la gráfica  $\log G', G''$  vs  $\log \omega$   
 $A$  y  $C$  son el antilogaritmo de la ordenada al origen

El orden de (A) en forma decreciente para los postres elaborados con diferentes carrageninas comerciales, es: Liangel ( $10^{8.5}$ ), carragenina 1 ( $10^{8.3}$ ), carragel HMG ( $10^{8.1}$ ) y gelamix ( $10^{8.0}$ ). Resultados mostrando el mismo comportamiento se encontraron al comparar los postres de diferente composición. El orden de C en forma decreciente es: sin edulcorante ( $10^{7.9}$ ), sin harina de salvado ( $10^{7.8}$ ), sin almidón ( $10^{6.0}$ ) y sin sólidos de leche ( $10^{5.9}$ ).

Los postres en estudio no observaron presencia de sinéresis, excepto los elaborados sin almidón y sin sólidos de leche. El postre elaborado sin sólidos de leche formó un gel tenue que no se sostiene libremente, mientras que el gel sin almidón formó un gel quebradizo difícil de manejar.

La diferencia de una década de  $G'$  de los postres elaborados sin almidón y sin sólidos de leche con respecto a  $G'$  del postre con todos los componentes se interpreta indicando que las interacciones proteína-carragenina-almidón son principalmente responsables de la formación de la red del gel. De acuerdo a los valores de (A y C), la interacción carragenina-sólidos de leche es más importante en la formación del gel que la presencia de almidón. Probablemente considerando el mecanismo de gelación propuesto por Xu *et al.*, 1992 el almidón interacciona con k-carragenina y k-caseína al punto de gelación formando hélices alrededor de estas e interconectando las dobles hélices formadas por k-carragenina dando como resultado una red más firme. Mientras que la amilopectina permanece atrapada en la red del gel como granulos dispersos reteniendo agua.

Las pruebas dinámicas resultan ser un método adecuado para la caracterización de alimentos semi-sólidos ya que los módulos viscoelásticos obtenidos de los reogramas Log frecuencia vs Log  $G', G''$  pueden ser representados por una pendiente (B) y el antilogaritmo de la ordenada al origen A y C.

Las pruebas dinámicas permiten comparar diversos componentes lo cual permitirá una mejor selección de los componentes y/o concentración para obtener la consistencia deseada determinada por A y C en los reogramas. Así mismo es posible inferir si existen interacciones entre los componentes del alimento mediante los módulos  $G'$  y  $G''$ .

## Bibliografía

- Aguilera, J. M. 1992. Generation of artificial structures in gels. In physical chemistry of foods. Ref. en Xu et al. 1992.
- Ainsworth, P. A. Blanshard, J. M. V. 1980. Effect of thermal processing on structure and rheological properties of carrageenan/carob gum gels. J. Texture Studies. 11, 149-162.
- Anonymous. 1992. Nutrasweet technical applications. The Nutrasweet Co.
- Anonymous. 1992. Sunnet applications. The Hoechst Co.
- Badui. Química de los alimentos. Alhambra mexicana. México, 1986, 53.
- Blenford, D. 1986. American premium ice cream and frozen desserts. Dairy Industries International. 51 ( 2 ), 20-26.
- Bourne, C. M. 1994. Converting from empirical to rheological test on foods-It's a matter of time. Cereal foods 3, 37-38.
- Clark, A. H., Ross Murphy, S. B., Nishinari, K., Watase, M. 1990. Shear modulus concentration relationships for biopolymer gels. Comparison of independent and cooperative cross links description. Ref. en Rao y Steffe, 1993.
- Clark, A. H., Ross-Murphy, S. B. 1987. Structural and mechanical properties of biopolymer gels. Adv. Poly. Sci. 83, 55-192.
- Connor, M. A., Saunders, R. M., Kohler, G. O. 1976. Rice bran protein concentrates obtained by wet alkaline extraction. Cereal Chem. 53, 488.
- Cowle, B. 1985. The flavouring of dairy products. Dairy Industries International. 50 ( 10 ), 23-25.
- Cristensen, O., Trudsoe, J. 1980. Effect of other hydrocolloids on the texture of kappa carrageenan gels. J. Texture Studies. 11, 137-147.
- Chakraborty, B. K., Hansen, P. M. J. 1971. J. Dairy Sci. 54, 754. Ref. en Ozawa et al., 1985.
- Descamps, O., Langevin, P., Combs, D. H. 1980. Physical Effects of starch/carrageenan interactions in water and milk. Food Technology. 4, 81-88.
- Douglas, C. M. *Diseño y análisis de experimentos*. Iberoamericana. México, 1991.

- Dublier, J. L., Llamas, G., Le Meur, M. 1987. A rheological investigation of cereal starch pastes and gels. Effect of pastin procedures. *Carbohydrate Polymers*. 7, 251-275. Ref. en Rao y Steffe, 1993.
- Egermeier, E. R., Huffman, D. C., Bossanv, R.J. 1982. *Food Processing*. 9. 92-94.
- Elfak, A. M., Pass, G., Phillips, G. O. 1978. The viscosity of dilute solutions of k-carrageenan and sodium carboxymethyl cellulose. *J. Sci. Food Agriculture*. 29, 557-562.
- Elfak, A. M., Pass, G., Phillips, G. O. 1979. The effect of casein on the viscosity of solutions of hydrocolloids. *J. Sci. Food Agric*. 30. 994-998.
- Elfak, A. M., Pass, G., Phillips, G. O. 1979. The effect of shear rate on the viscosity of solutions of sodium carboxymethylcellulose and k-carrageenan. *J. Sci. Food Agric*. 30, 724-730.
- Emmos, D. B., Beckett, D. C., Larmond, E. 1972. Physical properties and storage stability of milk-based puddings made with various starches and stabilizers. *J. Inst. Can. Sci. Technol. Alim*. 5 ( 2 ), 72-76.
- Ferry, J. D. 1980. Viscoelastic properties of polymers. Ref. en Rao y Steffe, 1993.
- Glahn, PE et al. 1983. *Dte Molkztg*. 104 ( 18 ), 488. Ref. en Mann, J. E. 1984.
- Glahn, PE. 1982. *Meieriposten*. 71 ( 19 ), 500. Ref. en Mann, J. E. 1984.
- Glicksman, M. 1969. *Gum Technology in the food industry*. Academic press, New York.
- Glicksman, M. 1989. *Food hydrocolloids*. Library of congress, New York. Vol. II.
- Godshall, M. A., Solms, J. 1992. Flavor and sweetener interactions with starch. *Food Technology*. 6, 140-145.
- Gross, M. O., Rao V. N. M., Smit, C. J. B. 1982. Direct stress-strain dynamic characteristics of low-methoxyl pectin gels. *J. Texture Studies*. 13, 97-114.
- Hansen, P. M. T. J. 1968. *Dairy Sci*. 51, 834. Ref. en Ozawa et al., 1985.
- Hargrove, K. J. 1990. Committee of rice millers association defines and standardizes rice bran. *Cereal foods*. 35 ( 6 ), 6.
- Horiuche, H. 1990. Dynamic properties of elastic modulus in some heterogeneous gels. *J. Texture Studies*. 21, 141-154.

- Kahlon, T. S., Chow, F. I., Sayre, R. N. 1994. Cholesterol-lowering properties of rice bran. *Cereal foods*. 39 ( 2 ), 99-103.
- Krog, N. 1971. Amylose complexin effect of food grade emulsifiers. *Starch*. 23, 206-210. Ref. en Godshall y Solms, 1992.
- Lin, C. F. 1977. *Food Colloids*, ed by Graham, H. D. AVI Publishing company Inc., Westport, Connecticut, 320-346. Ref. en Ozawa *et al.*, 1985.
- Mann, J. E. 1984. Dairy desserts, custards and puddings. *Dairy Industries International*. 49 ( 8 ), 9.
- Medina, A. 1992. Una proteina sustituye la grasa ( simplese ). *Boletín informativo del producto simplese*. División alimentaria, Nutriquim, S. A de C. V.
- Mezger, T. 1991. *A little course in rheology*. Mc Btechnik, Germany, 36-38.
- Miles, M. J. 1988. Gelación. In *Developmente in crystalline polymers-2*, D.C, Elsevier, New York, USA, 95-223. Ref. en Rao y Steffe, 1993.
- Miles, M. J., Morris, V.J., Orford, P. D., Ring, J. G. 1985. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydr. Res.* 135. 271-281. Ref. en Waniska y Gómez, 1992.
- Mitchell, J. R. 1976. Rheology of gels. A review paper. *J. Texture Studies*. 7, 39-313.
- Mitchell, J. R. 1980. The rheology of gels. *J. Texture Studies*. 11, 37-315.
- Mitchell, J. R. 1984. Rheology of gels. In *proceedings of the 1st plant polysaccharides workshop*. CNRS-INRA, Nantes, France, 93-104. Ref. en Rao y Steffe, 1993.
- Morris, V. J. 1990. Starch gelation and retrogradation. *Trends Food Sci. Technol.* I, 2-6. Ref. en Rao y Steffe, 1993.
- Mottar, J. 1982. Factors affecting some physical properties of UHT milk desserts flavoured with vanilla. *Rev. l' Agriculture*. 35 ( 4 ), 2807.
- Nanyan, O. et al. 1982. Japanese examined. Pat. 57 29 134 12. Ref. en Mann, J. E. 1984.

Osman-Ismail, F., Solms, J. 1973. The formation of inclusion compounds of starches with flavor substance. *Lebensm. Wiss. Technol.* 6, 147-150.

Ozawa, K., Niki, R., Arima, S. 1984. Interaction of B-casein and k-carrageenan. I. Viscosity and turbidity under non-gelling conditions. *Agric. Biol. Chem.* 48 ( 3 ), 627-632.

Ozawa, K., Niki, R., Arima, S. 1985. Effects of coexistence of B-casein and gelation of k-carrageenan. *Agric. Biol. Chem.* 49 ( 11 ), 3123-3129.

Percival, E. 1972. Chemistry of Agaroids, Carrageenans and Furcellarans. *J. Sci. Food Agric.* 23, 933-940.

Percival, E. 1978. Sulfated Polysaccharide of the Rhodophyceae. A review. In carbohydrate sulfates. Ed. Govid, R. F. ACS symposium series. 213.

Rao, M.A., Steffe, J.F. 1993. *Viscoelastic properties of foods*. Elsevier applied science, London and New York.

Rao, M.A. 1986. Viscoelastic properties of fluid and semi-solid foods. In physical and chemical properties of food. Ref. en Rao y Steffe, 1993.

Rapaille, A., Vanhemelrijck, J. 1984. The use of starches. Gums and stabilisers for the food industry. Pergamon Press. Zurich, 333-348.

Ross Murphy, S. B., Mac Evoy, H. 1986. Fundamentals of hydrogels and gelation. *Poly. J.* 18,2-7. Ref. en Rao y Steffe, 1993.

Saunders, R. M. 1990. The properties of rice bran as a foodstuff. *Cereal foods.* 35 ( 7 ).

Schmidt, D. G., Payens, T. A. J. 1976. Micellar aspects of casein. In surface and colloid science. 9, 165. Ref. en Xu *et al.*, 1993.

Shoemaker, F. C. Nantz, J., Bonnans, S., Noble, C. A. 1992. Rheological characterization of dairy products. *Food technology.* 46 ( 1-2 ), 98-104.

Skura, B.J., Nakai, J. 1980. *J. Food Sci.* 45, 582. Ref. en Ozawa *et al.*, 1984.

Slavin, J. L., Lampe, J. W. 1992. Healthy benefits of rice bran in human nutrition. *Cereal foods.* 4, 224.

Snoeren, T. H. M. 1976. Kappa-carrageenan-A study on the physicochemical properties, sol-gel transition and interactions with milk proteins. The Netherlands. Ref. en Xu *et al.*, 1992.

Snoeren, T. H. M., Payens, T. A. J., Jennice, J., Both. 1975. Electrostatic interaction between kappa carrageenan and kappa-casein. *Milchwissenschaft*. 30, 393. Ref. en Xu *et al.*, 1992.

Tolstoguzov, V. B. 1986. Functional properties of protein polysaccharide mixture. In functional properties of food macromolecules, 385. Ref. en Xu *et al.*, 1992.

Tosovic, T. 1983. *Mljekarstvo*. 33 ( 1 ), 8. Ref. en Mann, J. E. 1984.

Van Vliet, T., Dentener-Kikkert, A. 1982. Influence of the composition of the milk fat globule membrane on the rheological properties of acid milk gels. *Neth. Milk Dairy J.* 36, 261-265.

Walstra, P. 1990. On stability of casein micelles. *J. Dairy Sci.* 73, 1965. Ref. en Xu *et al.*, 1993.

Waniska, D. R., Gómez, H. M. 1992. Dispersion behavior of starch. *Food Technology*. 6, 112-123.

Watase, M., Nishinari, K., 1981. Effect of alkali metal ions on the rheological properties of k-carrageenan and agarose gels. *J. Texture Studies*. 12, 427-445.

Xu, S. Y., Stanley, D. W., Goff, H. D., Davidson, V. J., Le Maguer, M. 1992. Hidrocolloid/milk gel formation and properties. *J. Food Sci.* 57 ( 1 ), 96-102.

Young, A. H. 1984. Fractionation of starch. In starch chemistry and technology. 2nd ed., Whistler, R. L., Be Miller, J. N., Paschal, E. F. Academic press, INC., New York, 249-283. Ref. en Godshall y Solms, 1992.