

10529  
9



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

**CAMBIOS EN LAS PROPIEDADES VISCOELASTICAS, LA  
ESTRUCTURA Y LA RETENCION DE AGUA DE GELES DE  
MEZCLAS DE KAPA-CARRAGENINA Y ALMIDON DE MAIZ  
"WAXY" MODIFICADO QUIMICAMENTE PROVOCADOS  
POR TRATAMIENTOS DE CALENTAMIENTO Y  
ENFRIAMIENTO.**

## T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERA EN ALIMENTOS**

P R E S E N T A :

**FRIDA ROSALIA CORNEJO GARCIA**

ASESOR: DR. ALBERTO TECANTE CORONEL



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

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



Departamento de  
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

~~Influencia de la dieta en las alteraciones de la salud humana~~  
~~retención de aminoácidos en los tejidos musculares y hepato-espinal~~  
~~Almidón de maíz "nixtl" modificación de sus propiedades nutricionales por~~  
~~tratamientos de calentamiento y enfriamiento~~  
que presenta la pasante: Esid. Rosalva Jaramila Guzmán  
con número de cuenta: 5412434-3 para obtener el título de:  
Ingeniera en Alimentos

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

**ATENAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 20 de Septiembre de 1 2002

PRESIDENTE Dr. Alberto Escante Correal  
VOCAL Dr. Laura Patricia Martínez  
SECRETARIO L.A. Laura E. Jontiveros Figueroa  
PRIMER SUPLENTE L.A. Patricia Muñoz Amador  
SEGUNDO SUPLENTE L.A. Nivion Alvarez Villegas

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# *Agradecimientos*

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Agradecimientos

Este trabajo forma parte del proyecto de investigación DGAPA-UNAM IN112399; "Reología y estructura de pastas y geles de almidón en presencia de polisacáridos gelificantes". Agradezco el apoyo otorgado por la DGAPA a través de una beca que me permitió participar en el mencionado proyecto.

Asimismo al Departamento de Alimentos y Biotecnología de la Facultad de Química de la UNAM, por permitirme realizar este trabajo en sus instalaciones y por el apoyo incondicional brindado.

También agradecemos al Dr. Eliseo Hernández Baumgarten del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la FESC-UNAM por permitirnos usar el microscopio electrónico de barrido y al Sr. Rodolfo Robles por su valiosa ayuda y apoyo técnico en la realización de las pruebas de microscopía electrónica de barrido.

Agradezco al Dr. Alberto Tecante Coronel el permitirme trabajar bajo su dirección, el decidir, aprender y conocer más, por todo el apoyo, tiempo, la paciencia, experiencia, accesibilidad, profesionalismo y confianza depositada.

Agradezco a los miembros del jurado por contribuir en mi formación durante la licenciatura, asimismo por sus valiosos comentarios y sugerencias para la versión final de este trabajo.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# *Dedicatorias*

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

A todos les agradezco infinitamente toda la vida y dedico  
con el alma este trabajo:

A Dios mi existencia y una misión,  
todo para la vida y el alma,  
la tierra, la mente, el sol  
la luna, el agua, el  
cuerpo, tan sólo  
t o d o ...

A mi Mamá su existencia misma, principios,  
cuidados, esfuerzo, incansable lucha, trabajo,  
esperanza, experiencia, mucho más que  
aprender y agradecer eternamente,  
para ti mi respeto, admiración  
y a m o r ...

A mi Familia su presencia, apoyo, valores,  
consejos, diferencias, el cariño, alegrías,  
tiempos difíciles, vivencias, recuerdos,  
y a todos mis antecesores mi raíz,  
siempre los valoraré con toda  
a i n c e r i d a d ...

① mis amigos que tanto quiero, acepto, admiro, creo,  
confío, con gusto veo, a escuchar aprendo, respeto,  
en mano estrecho, a los presentes y no ausentes,  
a todos mi amistad i n f i n i t a ...

② los compartidores de tiempos: metas,  
ambiciones, conocimiento, trabaja, risas,  
sentimientos, ... por su mejor tiempo,  
para ustedes mis mejores e a f u e r z a s ...

③ los maestros de toda la vida, su paciencia, guía,  
dedicación, enseñanzas, experiencia, confianza,  
profesionalismo, ... por su e n t r e g a,  
para todos ustedes mi t r a a c c e n d e r ...



# *Indice*

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Índice	Página
Lista de Cuadros y Figuras	i
Resumen	iv
Introducción	vii
Capítulo 1 : Antecedentes	1
Capítulo 2 : Materiales y Métodos	6
2.1 Materiales	12
2.2 Métodos	13
2.2.1 Preparación de los geles de $\kappa$ -carragenina	13
2.2.2 Preparación de los geles de mezclas	14
2.2.3 Reología	14
2.2.4 Cuantificación del disolvente exudado por los geles	16
2.2.5 Microscopia electrónica de barrido	17
Capítulo 3 : Resultados y Discusión	19
3.1 Propiedades sin ciclo de calentamiento-enfriamiento	20
3.1.1 Espectros dinámicos	20
3.1.2 Envejecimiento de los geles	23
3.1.3 Sinéresis de los geles	25
3.1.4 Microscopia	27
3.2 Propiedades con ciclo de calentamiento-enfriamiento	32
3.2.1 Espectros dinámicos	32
3.2.2 Envejecimiento de los geles	34
3.2.3 Sinéresis de los geles	37
3.2.4 Microscopia	39

---

3.3 Comparación entre sin y con ciclo de calentamiento-enfriamiento	41
3.3.1 Envejecimiento de geles	44
3.3.2 Sinéresis de los geles	47
3.3.3 Microscopia	47
<b>Conclusiones</b>	<b>52</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>56</b>
<b>Anexos</b>	<b>60</b>

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Lista de Cuadros y Figuras

- Figura 3.1** Espectros dinámicos de mezclas de  $\kappa$ -carragenina (a) y sus mezclas con 1% (b); 2% (c); 3% (d); 4% (e) de almidón sin ciclo de calentamiento-enfriamiento. 21
- Figura 3.2** Envejecimiento de geles de  $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) (a) y sus mezclas con 1% (b), 2% (c), 3% (d), 4% (e) de almidón sin ciclo de calentamiento-enfriamiento. 24
- Figura 3.3** Sinéresis de geles de  $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) (a) y sus mezclas con 1% (b); 2% (c); 3% (d); 4% (e) de almidón sin ciclo de calentamiento-enfriamiento. 26
- Figura 3.4** Estructura de geles de  $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) a 0 d (a), 7 d (b), 14 d (c), 21 d (d) y 28 d (e) sin ciclo de calentamiento-enfriamiento. 28
- Figura 3.5** Estructura de geles de mezclas de  $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) y almidón al 2% a 0 d (a), 7 d (b), 14 d (c), 21 d (d) y 28 d (e) sin ciclo de calentamiento-enfriamiento. 30
- Figura 3.6** Estructura de geles de mezclas de  $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) y almidón al 4% a 0 d (a), 7 d (b), 14 d (c), 21 d (d) y 28 d (e) sin ciclo de calentamiento-enfriamiento. 31

<p><b>Figura 3.7</b> Espectros dinámicos de <math>\kappa</math>-carragenina 0.5% (20 mM KCl) (a) y sus mezclas con 1% (b); 2% (c); 3% (d); 4% (e) de almidón 1% (b); 2% (c); 3% (d); 4% (e) con ciclo de calentamiento-enfriamiento.</p>	<p>33</p>
<p><b>Figura 3.8</b> Envejecimiento de geles de <math>\kappa</math>-carragenina 0.5% (20 mM KCl) (a) y sus mezclas con 1% (b), 2% (c), 3% (d), 4% (e) de almidón con ciclo de calentamiento-enfriamiento.</p>	<p>35</p>
<p><b>Figura 3.9</b> Sinéresis de geles de <math>\kappa</math>-carragenina 0.5% (20 mM KCl) (a) y sus mezclas con 2% (c) y 4% (e) de almidón con ciclo de calentamiento-enfriamiento.</p>	<p>38</p>
<p><b>Figura 3.10</b> Estructura de geles de <math>\kappa</math>-carragenina 0.5% (20 mM KCl) a 0 d (a) y b), 7 d (c), 14 d (d) y 21 d (e) con ciclo de calentamiento-enfriamiento.</p>	<p>40</p>
<p><b>Figura 3.11</b> Estructura de geles de mezclas de <math>\kappa</math>-carragenina 0.5% (20 mM KCl) y almidón al 2% a 0 d (a), 7 d (b), 14 d (c), 21 d (d) y 28 d (e y f) con ciclo de calentamiento-enfriamiento.</p>	<p>42</p>
<p><b>Figura 3.12</b> Estructura de geles de mezclas de <math>\kappa</math>-carragenina 0.5% (20 mM KCl) y almidón al 4% a 0 d (a), 7 d (b), 14 d (c), 21 d (d) y 28 d (e) con ciclo de calentamiento-enfriamiento.</p>	<p>43</p>

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

<b>Figura 3.13</b> Envejecimiento de geles de $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) (a) y sus mezclas con 1% (b), 2% (c), 3% (d), 4% (e) de almidón con y sin ciclo de calentamiento-enfriamiento.	45
<b>Figura 3.14</b> Sinéresis de geles de $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) (a) y sus mezclas con 2% (c) y 4% (e) de almidón. Sin y con ciclo de calentamiento-enfriamiento.	48
<b>Figura 3.15</b> Estructuras de geles de mezclas de $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) y almidón al 2% a 0 d (a, a'), 7 d (b, b'), 14 d (c, c'), 21 d (d, d') y 28 d (e, e'). Izquierda sin, derecha con ciclo de calentamiento-enfriamiento.	50
<b>Figura 3.16</b> Estructuras de geles de mezclas de $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) y almidón al 4% a 0 d (a, a'), 7 d (b, b'), 14 d (c, c'), 21 d (d, d') y 28 d (e, e'). Izquierda sin, derecha con ciclo de calentamiento-enfriamiento.	51
<b>Figura A1.1</b> Estructura de la $\kappa$ -carragenina (a) y del polvo de almidón de maíz "waxy" reticulado con ácido adipico y estabilizado con acetato (b).	61
<b>Cuadro A2.1</b> Cuadro de referencia para la barra marcadora.	62

# *Resumen*

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En este trabajo se estudió el efecto que el tratamiento de calentamiento-enfriamiento tiene sobre las propiedades viscoelásticas, la retención de agua y la estructura de geles formados por mezclas de un polisacárido gelificante, kappa carragenina, y uno espesante, almidón de maíz "waxy" modificado químicamente. Para tal efecto se combinaron mediciones reológicas, de cantidad de disolvente exudado y microscopía de barrido electrónico.

La concentración de carragenina fue constante e igual a 0.5% masa y se indujo su gelificación usando 20 mM de cloruro de potasio. Se usaron concentraciones de almidón de 1, 2, 3 y 4% masa. Las mezclas se prepararon dispersando primero la carragenina a temperatura ambiente, suspendiendo enseguida el almidón en la dispersión y finalmente calentando ésta a razón de 1.5 °C/min, bajo agitación mecánica a 250 rpm, hasta alcanzar una temperatura de 92 °C, la cual se mantuvo por diez minutos. La pasta así preparada se enfrió a la misma velocidad para obtener el gel. Los geles fueron almacenados a 5 °C por veintiocho días pero durante este periodo fueron analizados a intervalos de tiempo preestablecidos. Asimismo una parte de los geles fue sometida a ciclos de calentamiento-enfriamiento consistentes en fusión-solidificación del gel por aplicación de un programa de temperatura específico (25-85-25 °C a razón de 1.5 °C/min).

Las pruebas reológicas muestran que el módulo  $G'$  aumentó con el tiempo de almacenamiento en refrigeración aunque hubo diferencias en la magnitud y la tendencia dependiendo de la aplicación del tratamiento térmico ya mencionado. La presencia de almidón aumentó  $G'$  de los geles dependiendo de la concentración usada. Las mezclas sin tratamiento



térmico mostraron mayores módulos que aquellas con tratamiento térmico en las cuales el comportamiento del módulo con el tiempo de almacenamiento fue en general variable.

Los geles de carragenina sola mostraron una gran sinéresis con y sin tratamiento térmico. Sin embargo, la presencia de almidón contribuyó notablemente a reducir dicha sinéresis. En general, las mezclas sin tratamiento térmico mostraron menor sinéresis que aquellas tratadas térmicamente.

El examen de las mezclas bajo el microscopio revela que los geles de carragenina sin tratamiento térmico tardan más en formar su red que aquellos que han sido sometidos al tratamiento. Las mezclas, están constituidas por gránulos hinchados de almidón rodeados por una red de carragenina cuya integridad se ve modificada con el tiempo de almacenamiento y con el tratamiento térmico aplicado.

Estos resultados son consistentes con el comportamiento reológico y de sinéresis observado y demuestran la estrecha relación que existe entre la estructura del sistema y su respuesta ante la deformación, el tiempo y el tratamiento térmico. La aplicación o no de este último tiene gran influencia en la respuesta reológica y la estructura de los sistemas estudiados.

# PAGINACIÓN DISCONTINUA

# *Introducción*

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

El uso de los almidones se ha generalizado en la industria por sus propiedades funcionales y su bajo costo. No sólo son agentes que incrementan la viscosidad sino que también forman estructuras, retienen líquidos y estabilizan a bajas temperaturas aumentando así los rendimientos, mejorando la textura, brindando succulencia, turgencia y excelente aspecto (Amido, 1998). El almidón mezclado con otros polisacáridos es un ingrediente muy común en pastas, rellenos, productos cárnicos como salchichas y patés, productos lácteos como yogurt y flanes, por mencionar algunos. En el proceso de elaboración de todos estos productos puede haber una etapa de gelificación en la cual adquieren sus propiedades de textura características. Asimismo, pueden ser sometidos a tratamientos térmicos de calentamiento y/o enfriamiento durante su producción, consumo o conservación.

Existe una gran variedad de almidones provenientes de diferentes fuentes vegetales. En el caso de los almidones provenientes de cereales, el almidón de maíz ocupa un lugar importante no sólo en México sino en el mundo. A su vez existen en el mercado diferentes tipos de almidones de maíz destacando por su importancia tecnológica y cultural el almidón "normal" el cual contiene amilosa y amilopectina en una proporción aproximada de 1 a 2.5, respectivamente. Sin embargo, existen otros tipos que debido a sus características particulares han venido ganando terreno en las aplicaciones en alimentos y otros productos. Tal es el caso del almidón de maíz céreo, también llamado "waxy" el cual se caracteriza por su bajo contenido de amilosa, usualmente menor de 1%, lo que significa que el gránulo está formado esencialmente por amilopectina, la fracción altamente ramificada del almidón. Este tipo de almidón está disponible comercialmente sin modificación alguna o con modificaciones físicas;

pregelatinizado, o química; reticulado con agentes químicos que se enlazan de manera covalente formando uniones cruzadas con las cadenas de amilopectina. A este último tipo se le denomina reticulado o "cross-linked". La modificación química permite obtener diferentes grados de reticulación y da como resultado almidones resistentes a los tratamientos termomecánicos normalmente presentes en el procesamiento e incluso en el consumo de productos amiláceos (Tecante y Doublier, 1999).

Los tratamientos térmicos pueden llegar a modificar las propiedades de los geles formados por mezclas almidón-hidrocoloide. Entre ellas, las reológicas juegan un papel importante por la relación que existe entre los componentes dispersos (por ejemplo los gránulos de almidón) y el hidrocoloide así como la forma molecular de la red y el grado de entrecruzamiento y elasticidad de la misma que se reflejan en la consistencia del producto y en su comportamiento ante la deformación y/o al esfuerzo. Un fenómeno normalmente asociado con esta organización estructural es la capacidad que el sistema tiene para retener la fase líquida constituida primordialmente por el disolvente. La exudación de este componente, sea ésta, provocada o espontánea, constituye un índice importante de cierto tipo de estabilidad estructural (Loisel et al., 2000).

En el presente trabajo se usó una preparación comercial de almidón cérico reticulado con ácido adípico y kappa carragenina grado alimenticio. Esta última tiene una reconocida y amplia aplicación como agente gelificante en muchos alimentos procesados. En el caso particular de geles de almidón de maíz con  $\kappa$ -carragenina es común observar sinéresis (Loisel et al., 2000). Esto ha constituido una razón más para la modificación de almidones no sólo para prevenirla sino también para

TESIS CON  
FAULA DE ORIGEN

minimizar el sabor harinoso, dar una mayor funcionalidad para retener agua, así como para gelatinizar a temperaturas relativamente bajas; 55°C (Amido, 1998). Estas modificaciones contribuyen sin duda, a la organización estructural de los componentes que constituyen la mezcla. Por ello se requiere de técnicas específicas para acceder a diferentes niveles de organización estructural. En el caso del presente estudio la microscopía electrónica se consideró muy útil para poder comprender la organización estructural y poder entender mejor la respuesta reológica asociada a ella.

Todo esto nos hace pensar que el estudio de estos sistemas contribuye a solucionar algunos de los problemas que puede plantear el procesamiento de alimentos que incluyan estos ingredientes. A pesar de que no sólo encontramos polisacáridos y agua, sino también proteínas y grasas, podemos analizar las interacciones por separado y después hacerlo en su conjunto como ocurriría en un flan, una salchicha o cualquier otro producto.

Por todo esto el objetivo principal de este trabajo fue:

Investigar el efecto de tratamientos de calentamiento y enfriamiento, sobre las propiedades viscoelásticas de geles formados por mezclas de  $\kappa$ -carragenina con almidón de maíz ceroso reticulado químicamente, para saber cuál es el grado de modificación que sufren estos materiales al paso del tiempo y cuando son sometidos a cambios de temperatura propios de su procesamiento, consumo y/o conservación.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Asimismo, los objetivos particulares fueron:

- 1) Determinar el cambio de las propiedades viscoelásticas de geles de  $\kappa$ -carragenina sola y de sus mezclas con almidón mediante la obtención de espectros dinámicos a 25 °C en intervalos de tiempo de 0, 7, 14, 21 y 28 días bajo almacenamiento a 5 °C, sin y con aplicación de un ciclo de calentamiento-enfriamiento, 25-85-25 °C, para conocer de qué manera se ven afectadas las propiedades del agente gelificante.

La concentración de  $\kappa$ -carragenina fue 0.5 % masa y la de almidón fue 1, 2, 3 y 4% masa. La gelificación se indujo agregando 20 mM de KCl.

- 2) Medir la cantidad de disolvente exudada por los geles de  $\kappa$ -carragenina y de sus mezclas con almidón almacenado a 5 °C, en los mismos intervalos de tiempo, sin y con aplicación del ciclo térmico.
- 3) Examinar los geles usando microscopía electrónica de barrido para conocer su organización estructural y su cambio con el tiempo y los tratamientos térmicos y poder comprender e interpretar el comportamiento reológico a la luz de las posibles diferencias y cambios en la estructura de los sistemas.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# *CAPÍTULO 1*

## *Antecedentes*

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Cuando una suspensión acuosa de almidón normal se calienta arriba de una temperatura característica, los gránulos de almidón se hinchan liberando moléculas de amilosa hacia la fase líquida y pierden su carácter cristalino. El enfriamiento convierte al fluido en una pasta viscoelástica turbia de gránulos porosos hinchados que llenan una matriz de gel formada por amilosa interpenetrada. Los gránulos formados por un esqueleto de amilopectina aumentan la rigidez del gel (Morris, 1990). Después de algún tiempo ocurre la retrogradación, que se presenta normalmente durante el almacenamiento y que es la cristalización de ambos polisacáridos del almidón. Por un lado la agregación de cadenas resulta en una asociación molecular favorecida por la formación de puentes de hidrógeno. Por otro, la rigidez del gel de almidón aumenta lentamente y se correlaciona con la formación de cristales de amilosa y amilopectina tipo beta observada en estudios de difracción de rayos X (Miles et al., 1985; Slade & Levine 1987; Morris, 1990). En el corto plazo, es decir, en una escala de minutos y algunas horas la amilosa es la responsable de los cambios observados. En el largo plazo, en la escala de días e incluso semanas, la amilopectina deja sentir su presencia. Se sabe que la mayoría de las modificaciones químicas de los almidones inhiben su recristalización durante su almacenamiento a bajas temperaturas ( $\sim 4^{\circ}\text{C}$ ). Mediante la calorimetría de barrido diferencial (DSC por sus siglas en inglés) se ha podido observar en almidón de maíz "waxy" modificado químicamente (Rezista®; hidroxipropil di-almidón fosfato) una temperatura de gelatinización de  $76.8^{\circ}\text{C}$  y una ausencia de retrogradación en almacenamiento incluso después de diez ciclos de congelación-descongelación a  $-10^{\circ}\text{C}$  mediante el cambio de entalpía asociado con la retrogradación del almidón durante su almacenamiento (White et al., 1989).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

A pesar de lo común y hasta cotidiano de los tratamientos térmicos, existe muy poca información en la literatura sobre cómo se ven afectadas las propiedades reológicas de los sistemas almidón-hidrocoloide. Se ha reportado (Loisel et al., 2000) el efecto de la temperatura de preparación de mezclas de  $\kappa$ -carragenina al 0.5% con almidón de maíz "waxy" reticulado (Clearam® CH10, di-almidón adipato) al 3% sobre el grado de hinchamiento del gránulo de almidón y la viscosidad de cizalla a 60 °C. Se han usado temperaturas de cocción de almidón "waxy" solo y con  $\kappa$ -carragenina desde 96 hasta 125 °C y se han encontrado diferentes tamaños y distribuciones de tamaño de gránulo que han conducido a considerar que a 96 °C existe una "sub-cocción" y a 125 °C una "sobre-cocción" de los gránulos de almidón. Para las pastas de almidón, la viscosidad, el módulo de almacenamiento y el diámetro medio de los gránulos hinchados, aumentaron con la temperatura de preparación de la pasta. El comportamiento viscoelástico de las pastas de almidón fue gobernado por el hinchamiento de los gránulos conduciendo a un comportamiento de tipo sólido. La adición de  $\kappa$ -carragenina incrementó el diámetro medio de los gránulos y la viscosidad aparente comparados con el almidón solo y el espectro mecánico produjo un comportamiento más líquido que elástico (Loisel et al., 2000).

Se ha investigado el comportamiento reológico de pastas y geles de almidón de maíz "waxy" reticulado químicamente solo y de sus mezclas con  $\kappa$ -carragenina y gelatina (Loisel et al., 1998; Tecante y Doublier, 1999; Loisel, et al., 2000; Sosa-Herrera et al., 2000). A 25 °C, los espectros mecánicos muestran un comportamiento típico de un gel con una meseta elástica y con  $G' \gg G''$ . Sin embargo, el efecto de sinergismo observado en flujo rotacional no fue observado en flujo oscilatorio. De hecho, la

adición de almidón de maíz "waxy" a la gelana resultó en geles de rigidez decreciente; G' disminuyó con el aumento de la concentración de almidón. La solubilidad fue más baja (< 2 %) y el hinchamiento aumentó desde 25.3 g/g hasta 29.6 g/g cuando se agregó  $\kappa$ -carragenina, independientemente de la concentración de almidón (Sosa-Herrera et al., 2000). Sin embargo, el efecto de calentamiento-enfriamiento no fue investigado.

Han sido varios los autores que concuerdan que la capacidad de retención de agua y los cambios de textura ocurren por arriba de la congelación y esto ha sido atribuido a la retrogradación del almidón (Hanson et al., 1951; Osman & Cummisford, 1959; Schoch, 1968; Brunnek & Koptelova, 1970; Chan & Toledo, 1976). En un estudio acerca del efecto de la velocidad de congelación sobre la producción de exudado, el comportamiento reológico, el tamaño del cristal de hielo y la retrogradación del almidón de maíz y de trigo en pastas y geles (sin y con xantana 0.3%, respectivamente) se ha reportado que las velocidades altas de congelación y la presencia de xantana disminuyen la presencia de exudado, que la mezcla muestra un comportamiento de sólido con una respuesta elástica y que la formación de cristales evitó la retrogradación (Ferrero et al., 1993).

En cuanto a la capacidad de retención de agua en hidrocoloides gelificantes se ha documentado que ésta se ve fuertemente influenciada por la aplicación de fuerzas externas, por ejemplo centrifugación así como por la concentración de iones usados para inducir la gelificación. Por ejemplo, se ha reportado que existen simultáneamente al menos dos formas de micro-estructura en geles de gelana. Por un lado estructuras

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

con poros grandes de cadenas gruesas (agregados) que podrían ser responsables de la estabilidad de la estructura del gel cuando es sometido a fuerzas externas. Por otro, la presencia de poros de tamaño más pequeño que forman una estructura delgada (cadenas menos agregadas) provoca que las fuerzas capilares sean más grandes y por lo tanto capaces de retener más agua que los poros formados por una red de cadena gruesa. La difusión de agua dentro del gel se ve afectada también por la presencia de la estructura delgada. Los poros pequeños podrían ser responsables de la estabilidad de las propiedades de textura durante el almacenamiento (Mao et al., 2000).

Guisley (1980) determinó que el grado de sinéresis depende de las concentraciones de los cationes inductores de la gelificación y que las cantidades excesivas de éstos deben evitarse. Asimismo, el grado de sinéresis que ocurre con el tiempo para geles de 1% masa de  $\kappa$ -carragenina mantenidos a 25 °C disminuyó con el incremento de la concentración de KCl adicionado. El grado de sinéresis tanto de  $\kappa$ -carragenina como de sus mezclas con algarrobo después de 7 días, disminuyó con el incremento de la concentración de ambos polímeros. También muestran que el algarrobo tiene muy poco efecto sobre el grado de sinéresis en estos sistemas.

Mediciones en geles de gelatina de la concentración de ión potasio en el exudado, determinada como la diferencia entre la concentración de ión potasio añadido y la concentración total que considera el mismo ión ya presente en el polisacárido, indicaron que el gel mantiene una concentración de ión más elevada que el exudado. Esto es consistente con la disminución de la conductividad eléctrica observada con la gelificación y

la idea de que el mecanismo de formación del gel ocurre por asociación de las hélices asociadas con los iones potasio involucrados. Se ha observado también por medio de dispersión de luz dinámica que la velocidad de sinéresis pasiva (natural) es máxima durante la primera semana después de la preparación de los geles. Las observaciones en el microscopio óptico de los geles a diferentes concentraciones de KCl muestran que al incrementar la concentración de este ión se forman grandes agregados y estructuras de la red más definidas. El incremento del tamaño de la agregación primaria es también consistente con las medidas de intensidad de luz dispersada que indican que las estructuras con un tamaño de una micra deben estar presentes para producir fluctuaciones de intensidad por tiempos largos. A partir de estos datos se postula una estructura más rígida. Esta estructura debe probablemente ser menos proclive a experimentar una reorganización estructural de los agregados dentro de la red del gel y por lo tanto reduce el grado de sinéresis (Dunstan et al., 2000).

En los estudios anteriores se ha investigado el efecto de la congelación-descongelación sobre las propiedades reológicas y la sinéresis de sistemas a base de polisacáridos. Sin embargo, los tratamientos térmicos de calentamiento y enfriamiento que conducen a la fusión y solidificación de geles han sido poco estudiados. Por esta razón, considerando la información precedente se estableció el objetivo de este estudio que considera la aplicación de ciclos de calentamiento-enfriamiento a determinados intervalos de tiempo y su efecto sobre la reología, la estructura y la capacidad de retención de agua de los geles.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



# ***CAPÍTULO 2***

## ***Materiales y Métodos***



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### **2.1 Materiales**

Se usó almidón de maíz "waxy" reticulado con ácido adipico y estabilizado con acetato (Clearam® CH10, Roquette Frères, Francia) Figura A1.1a (Anexo 1), kappa carragenina grado alimenticio (SKW Biosystems, Francia) Figura A1.1b (Anexo 1), sal de KCl (Mallinckrodt grado analítico, México) y agua destilada-desionizada. El almidón y la kappa carragenina se usaron directamente sin ningún otro tratamiento.

### **2.2 Métodos**

#### **2.2.1 Preparación de geles de $\kappa$ -carragenina.**

La concentración de  $\kappa$ -carragenina fue constante e igual a 0.5% masa. Se utilizó 20 mM de KCl para inducir su gelificación. Los geles se prepararon tomando en cuenta que el polvo de  $\kappa$ -carragenina tuvo una humedad de 7.75% (determinada previamente en termobalanza). La cantidad de polvo de  $\kappa$ -carragenina suficiente para preparar 300 g se dispersó en un vaso de precipitados de 500 mL conteniendo una disolución 20 mM de KCl. El polvo se agregó lentamente y se mantuvo a 300 rpm en una parrilla de agitación magnética (LTE Scientific, USA). Una vez dispersada la  $\kappa$ -carragenina se calentó hasta 92 °C y se mantuvo por 10 min. Se suspendió el calentamiento y la agitación y la disolución se vació en jeringas de plástico (2 cm de diámetro) previamente acondicionadas e identificadas, se enfrió a 25 °C para obtener el gel. Un grupo de jeringas fue usado sin los ciclos de calentamiento-enfriamiento y otro fue sometido a tales ciclos.

### 2.2.2 Preparación de geles de las mezclas.

Se usaron concentraciones de almidón de 1, 2, 3 y 4 % masa considerando la humedad del polvo, 10.86%, determinada previamente en termobalanza. Se prepararon 300 g de mezcla. Primero se dispersó perfectamente la  $\kappa$ -carragenina y después se agregó el almidón lentamente con agitación a 300 rpm para mantenerlo en suspensión. Se calentó hasta 92 °C y se mantuvo por 10 min. Fue necesario aumentar la velocidad de agitación porque la viscosidad de la pasta aumentó con la temperatura. Se suspendió el calentamiento y la agitación y se vació la pasta en las jeringas. Se enfrió a 25 °C para obtener el gel. Un grupo de jeringas no fue usado para los ciclos de calentamiento-enfriamiento y otro si fue sometido a dicho tratamiento.

### 2.2.3 Reología

La deformación para los geles de  $\kappa$ -carragenina y de mezclas  $\kappa$ -carragenina-almidón se estudió mediante pruebas oscilatorias de baja amplitud en la zona de viscoelasticidad lineal a 25 °C en un reómetro de deformación controlada (Haake CV20N, Alemania). Se aplicó una deformación de 2.5% (determinada previamente) al gel contenido entre placas paralelas (diámetro; 19.25 mm, separación; 3 mm) en el intervalo de frecuencia de 0.628 a 13.6 rad/s. Previamente las placas se cubrieron con arena fina (malla 100) para evitar el deslizamiento del gel durante la oscilación. Las determinaciones se hicieron mínimo por triplicado.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



→ **Sin ciclo de calentamiento-enfriamiento.**

El mismo día después de la preparación ( $t = 0$  días), una vez gelificada la  $\kappa$ -carragenina a 25 °C, de cinco jeringas se tomó una de ellas, se hizo el corte de 3 mm de espesor para hacer la prueba reológica descrita arriba. Se colocaron las cuatro jeringas restantes en refrigeración a 5 °C. La determinación de las propiedades viscoelásticas se repitió a los 7, 14, 21 y 28 días después de la preparación del gel. Cabe aclarar que se usó una sola jeringa en cada día y después de sacarla del refrigerador fue llevada a la temperatura de la prueba (25 °C) en el mismo baño del reómetro.

→ **Con ciclo de calentamiento-enfriamiento.**

Una vez obtenido el gel se reservaron otras cinco jeringas conteniendo el mismo lote que el usado para la prueba anterior, las cinco jeringas tapadas se introdujeron en un baño de recirculación de temperatura controlada (Polystat®, Cole Parmer, USA). Se procedió a calentar a una velocidad de 1.5 °C/min desde 25 hasta 85 °C se mantuvo ahí por 10 min y se enfrió a la misma velocidad hasta 25 °C. Antes de llevar a cabo el calentamiento-enfriamiento se midió la temperatura del gel contenido en una jeringa para confirmar que efectivamente alcanzó la temperatura ambiente. Después de calentar también se midió la temperatura para corroborar que efectivamente fue de 85 °C. Finalmente para el estudio reológico se comprobó que la temperatura del gel fue de 25 °C. Luego se tomó una jeringa para efectuar las pruebas reológicas ya descritas que al final se desechó y las jeringas restantes se almacenaron también a 5 °C.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

De igual forma las propiedades viscoelásticas se midieron a los 7, 14, 21 y 28 días después de la preparación del gel. Para la próxima prueba los cuatro jeringas restantes fueron llevadas de 5 °C hasta 25 °C y luego sometidas al ciclo de calentamiento-enfriamiento ya descrito.

#### 2.2.4 Cuantificación del disolvente exudado por los geles.

La sinéresis es una característica de los geles de hidrocoloides y los de  $\kappa$ -caragenina no son la excepción. El grado de sinéresis fue calculado midiendo la masa de disolvente exudado con el tiempo y expresado como el cociente entre la masa al tiempo  $i$  y la masa al tiempo cero ( $m_i/m_0$ ). El día de la preparación del gel fue considerado el tiempo cero. En ese día se registró la masa de las jeringas acondicionadas antes y después de llenarlas con  $\kappa$ -carragenina o con la mezcla  $\kappa$ -carragenina/almidón. En cada determinación se analizaron varias jeringas.

##### **→ Sin ciclo de calentamiento-enfriamiento.**

No se determinó la sinéresis el primer día ( $t = 0$ ) porque no se produjo exudado en las primeras tres horas después de la preparación de los geles. Después de 7 días se realizó la primera determinación. Los geles identificados para esta prueba fueron sacados del refrigerador (5 °C) y llevados a 25 °C, se registró el peso en una balanza analítica (Ohaus GA 200, USA), se destaparon las jeringas y el líquido exudado se extrajo con un fragmento de papel adsorbente. Las jeringas nuevamente se taparon y pesaron, luego se colocaron en refrigeración a 5 °C. Se usaron por lo menos tres jeringas en cada determinación. La operación se repitió en los tiempos ya señalados.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

➤ **Con ciclo de calentamiento-enfriamiento.**

A diferencia de la sección anterior las jeringas restantes fueron sometidas al ciclo de calentamiento-enfriamiento. Concluido éste se almacenaron a 5 °C. La primera determinación de exudado fue a los 7 días. Para los 14, 21 y 28 días los geles fueron sacados del refrigerador y equilibrados a 25 °C. Las jeringas se dividieron en dos grupos, en el primero se extrajo la masa exudada y una vez medida fue devuelta a la jeringa correspondiente. En el segundo se hizo lo mismo pero sin devolver la masa exudada. Finalmente se les aplicó el ciclo de calentamiento-enfriamiento.

2.2.5 Microscopia electrónica de barrido.

La microscopia electrónica de barrido se usó para examinar la superficie de los geles de  $\kappa$ -carragenina y  $\kappa$ -carragenina/almidón. Mediante un dispositivo de barrido, un rayo primario de electrones es enviado para hacer barridos sucesivos en el área de interés por deflexión electromagnética. Estos barridos ocurren para iluminar el área punto por punto y la intensidad depende de la energía del haz primario y de la composición del objeto. Con base en los resultados obtenidos de la reología y del exudado se seleccionaron tres muestras, cuidando que las restantes se encontrarán comprendidas entre estas, las muestras analizadas fueron:  $\kappa$ -carragenina,  $\kappa$ -carragenina/almidón al 2 y 4 %.

➤ **Sin ciclo de calentamiento-enfriamiento.**

Dos días después de la preparación los geles se deshidrataron a punto crítico a diferentes concentraciones de alcohol (40, 50, 60, 70, 80, 90, 95% y alcohol absoluto) y luego colocados en un deshidratador a punto crítico (Tousimis Samdri-780 A, Japón) en el cual se adicionó

alcohol absoluto y después dióxido de carbono líquido que fue convertido a estado gaseoso. Posteriormente la muestra se colocó en un recubridor iónico (Jeol JFC-1100, Japón) y se aplicó una capa fina (500 Å) de iones de oro a 1200 V y 10 mA por 5 min. Una vez preparada la muestra fue posible observarla en un microscopio de barrido (JEOL JSM-25 SII, Japón). Esto se hizo con los geles a los 0, 7, 14, 21 y 28 días de almacenamiento.

**-> Con ciclo de calentamiento-enfriamiento.**

El mismo día de la preparación, las jeringas fueron colocadas en una gradilla dentro del baño de recirculación y aplicado el ciclo ya descrito. Se almacenaron en refrigeración y dos días después se continuó con el estudio de microscopia. A los 7, 14, 21 y 28 días a las jeringas restantes se les aplicó el ciclo y se continuó con lo descrito en el párrafo anterior.

# ***CAPÍTULO 3***

## ***Resultados y Discusión***

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 3.1 Propiedades sin ciclo de calentamiento-enfriamiento

#### 3.1.1 Espectros dinámicos

En la Figura 3.1 se muestra la variación del módulo de almacenamiento,  $G'$ , de los geles de  $\kappa$ -carragenina y de las mezclas  $\kappa$ -carragenina/almidón CH10 al 1, 2, 3 y 4% sin ciclo de calentamiento-enfriamiento a los 0, 7, 14, 21 y 28 días después de su preparación. Todas las pruebas se efectuaron a 25 °C con una deformación,  $\gamma$ , constante de 2.5% en el intervalo de frecuencia de 0.628 a 13.57 rad/s. Se muestran los promedios de  $G'$  y se han omitido las barras de error por claridad.

En la Fig 3.1a se observa que para la  $\kappa$ -carragenina a 0 días  $G'$  fue prácticamente independiente de la frecuencia manteniéndose constante a aproximadamente 300 Pa lo cual indica un comportamiento característico de un gel sólido con una respuesta elástica. De hecho, los valores de  $G''$  fueron muy pequeños debido a la dificultad del reómetro para detectarlos. El módulo de almacenamiento aumentó con el tiempo y sus valores estuvieron en el intervalo de 300 a 600 Pa. Esto quiere decir que el gel aumentó su rigidez, debido a la agregación de cadenas de  $\kappa$ -carragenina. El aumento fue también ocasionado por la exudación de disolvente.

Se ha reportado que la firmeza del gel depende del tiempo de exposición a la temperatura de almacenamiento. Asimismo, se sabe que la firmeza de los geles aumenta más rápidamente durante las primeras diez horas que durante el periodo de dieciocho a veinticuatro horas (Radley, 1976). En nuestros geles existe un cambio en la magnitud de  $G'$  de 7 a 14

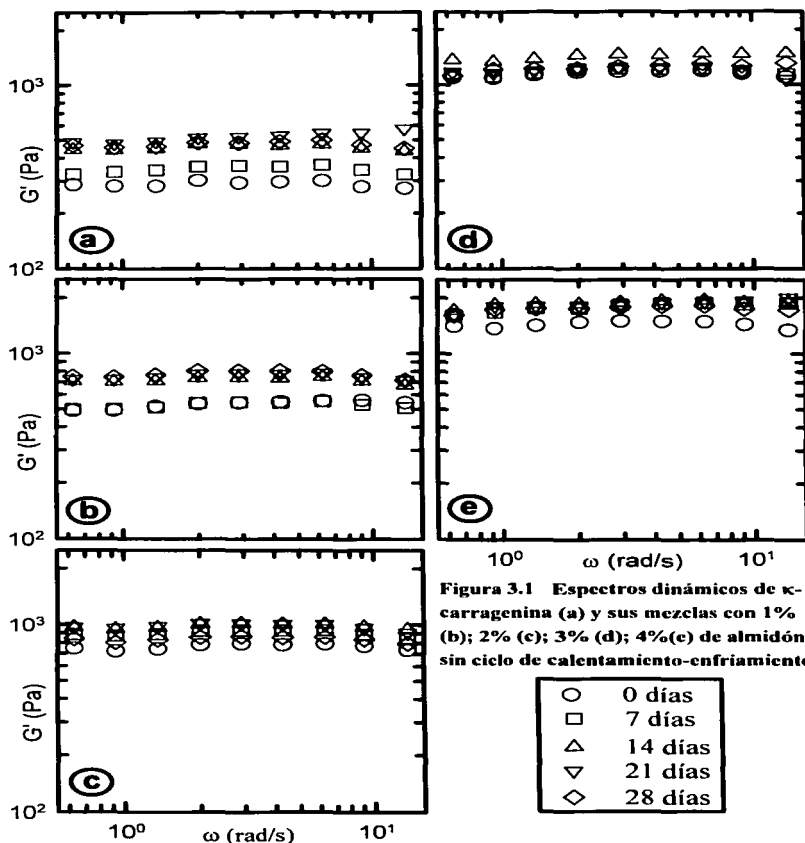


Figura 3.1 Espectros dinámicos de  $\kappa$ -carragenina (a) y sus mezclas con 1% (b); 2% (c); 3% (d); 4% (e) de almidón sin ciclo de calentamiento-enfriamiento.

- 0 días
- 7 días
- △ 14 días
- ▽ 21 días
- ◇ 28 días

días que se observa más fácilmente que entre los 14, 21 y 28 días al cabo de los cuales el módulo tiende a ser constante. Podemos pensar que en esos tiempos la agregación de las cadenas fue más lenta.

Comparando las Figs. 3.1a y 3.1b encontramos que la tendencia y la independencia de  $G'$  con la frecuencia fueron muy similares. Sin embargo las magnitudes del módulo aumentaron al adicionar almidón al 1%. Esta mayor rigidez de los geles puede ser debida al hinchamiento del almidón que posiblemente produjo una estructura reforzada. Como se observa en la Fig. 3.1b a los 0 y 7 días  $G'$  se mantuvo constante mientras que a los 14 días aumentó para finalmente mantenerse nuevamente constante a los 21 y 28 días.

En la Fig 3.1c se muestra el comportamiento de las mezclas con 2% de almidón. Los valores de  $G'$  estuvieron entre 700 a 1000 Pa dependiendo del tiempo, así también  $G'$  aumentó en magnitud. Entre 0 y 7 días ocurrió la mayor diferencia, mientras que a los 28 días  $G'$  tendió a hacia los valores a tiempo cero. No obstante, la tendencia se mantuvo confirmándose la independencia con la frecuencia.

Para almidón al 3%, Figura 3.1d, la tendencia original se conservó y los valores de  $G'$ , ligeramente mayores de 1000 Pa, fueron más cercanos entre sí manteniéndose casi independientes con el tiempo y con la frecuencia. No obstante el módulo a los 14 días fue superior a los tiempos restantes. Hay que considerar que para esta concentración de almidón el agua pudiera ya no ser suficiente tanto para el agente gelificante como para el almidón mismo y quizá esto hace que tanto la formación como el envejecimiento del gel sean muy rápidos. Por otro lado los datos presentados son promedios por lo que también hay valores por abajo y por



arriba de éstos. No obstante, podemos atribuir el aumento de  $G'$  al aumento de la concentración de almidón. En la Fig. 3.1c se observa que para almidón al 4% los valores de  $G'$  fueron muy cercanos a 2000 Pa, excepto a los 0 días que como se aclaró arriba el gel continúa formándose y por lo tanto quizá en el momento de la determinación aún no concluía la gelificación debido al poco disolvente o al exceso de almidón.

### 3.1.2 Envejecimiento de los geles

En la Figura 3.2 se muestra el envejecimiento de los geles de  $\kappa$ -carragenina y de sus mezclas con almidón CH10 al 1, 2, 3 y 4% a 25 °C para un valor de  $G'$  obtenido a 6.28 rad/s y una deformación de 2.5%. En ausencia de almidón, Fig. 3.2a, el  $G'$  de la carragenina aumentó con el tiempo ya que se observa un aumento en las tres primeras semanas pero al día 28 se mantuvo constante. Esto puede atribuirse a la asociación de cadenas de  $\kappa$ -carragenina pero también a la exudación de disolvente que ayudaron a la formación de un gel más rígido. Se afirma (Ross-Murphy, 1995) que cuando un sistema ha llegado al punto de gel, la incorporación de cadenas restantes sirve para que éstas vayan reforzando la red tridimensional reafirmando las características elásticas del gel para finalmente llegar a un equilibrio que se caracteriza por formación y desintegración de enlaces cruzados.

Al comparar la Fig 3.2a con la 3.2b, 3.2c, 3.2d y 3.2e la evolución de la que hablamos tiende a ser constante para concentraciones mayores de almidón (3 y 4 %). Pareciera ser que, como ya se mencionó, el almidón es el que le da resistencia al gel reforzándolo ante la deformación aplicada. A concentraciones mayores de almidón se observó el aumento de  $G'$ .

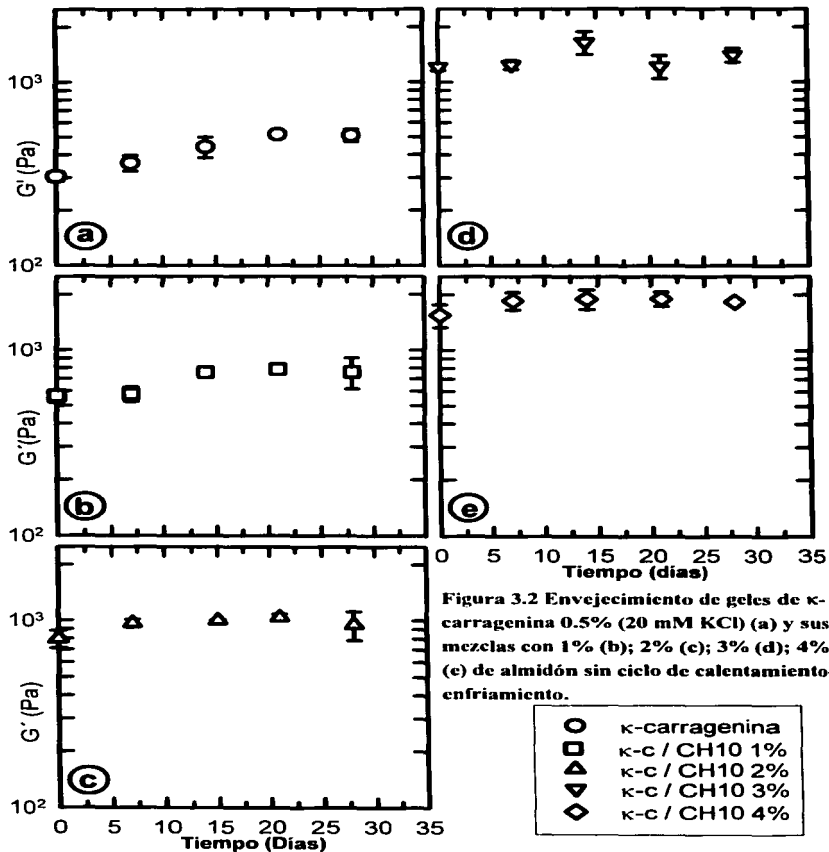


Figura 3.2 Envejecimiento de gels de  $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) (a) y sus mezclas con 1% (b); 2% (c); 3% (d); 4% (e) de almidón sin ciclo de calentamiento-enfriamiento.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

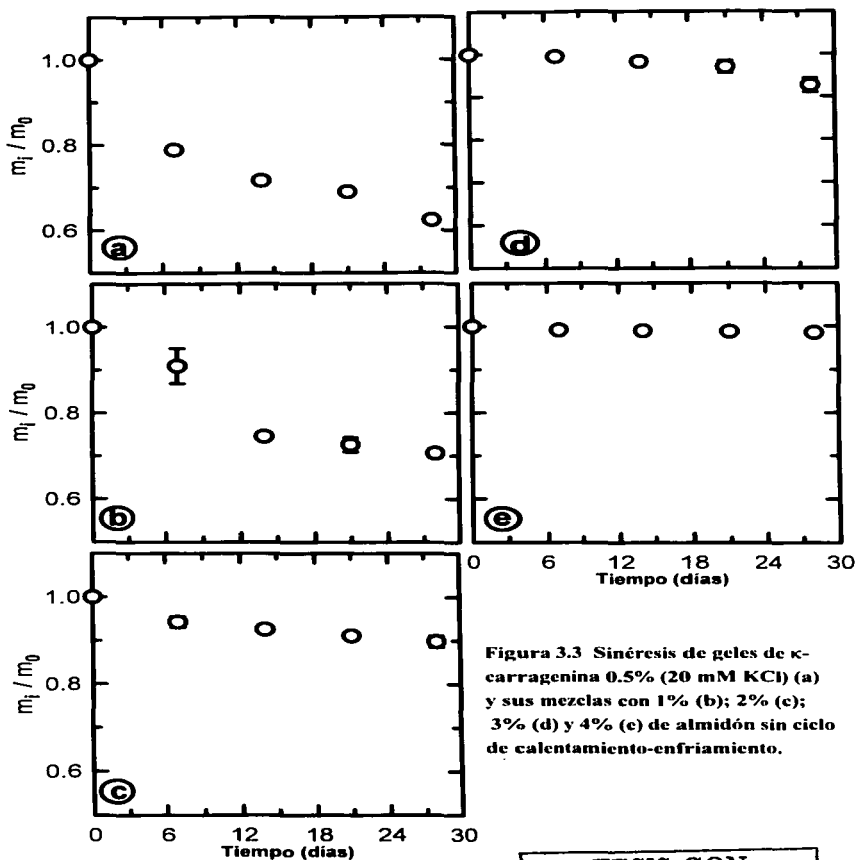
White et al., (1989) estudiaron almidón de maíz "waxy" modificado (Rezista<sup>®</sup>; hidroxipropil dialmidón fosfato) a una temperatura de gelatinización de 76.8 °C. Mediante la medición, por DSC, del cambio de entalpía asociado con la retrogradación del almidón durante su almacenamiento se determinó que no presentó retrogradación en el almacenamiento (White et al., 1989). Esta es una característica importante de los almidones "waxy" los cuales son estables ante este fenómeno por lo menos durante un tiempo mayor que los almidones con alto contenido de amilosa. Es probable entonces que el aumento observado de G' no sea debido a la retrogradación del almidón.

### 3.1.3 Sinéresis de los geles

En la Figura 3.3 se muestra la pérdida de masa de los geles con el tiempo sin ciclo de calentamiento-enfriamiento. La pérdida de disolvente en los geles de  $\kappa$ -carragenina sin almidón fue mayor que cuando éste estuvo presente, Fig. 3.3a. La mayor pérdida de disolvente ocurrió entre los primeros 7 días. Sin embargo, estos geles continuaron exudando aún después de 28 días. Las fracciones nos indican más claramente la relación entre la masa al tiempo  $i$  (0, 7, 14, 21 y 28 días) y la masa inicial. Como esta última no fue la misma para todos los geles se presenta la relación de masas para facilitar la comparación. Mientras más se aleja este cociente de la unidad mayor es la exudación del gel.

En los geles con 1% de almidón, Fig. 3.3b, la tendencia fue similar pero la cantidad exudada fue menor que para la  $\kappa$ -carragenina sola. En presencia de 2% de almidón, Fig. 3.3 c, la cantidad exudada también fue mayor en los primeros 7 días pero después disminuyó notablemente.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



**Figura 3.3 Sinéresis de geles de  $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) (a) y sus mezclas con 1% (b); 2% (c); 3% (d) y 4% (e) de almidón sin ciclo de calentamiento-enfriamiento.**

A los 28 días, para la mezcla con 1% de almidón, en la Fig. 3.3b  $m_i/m_0 \approx 0.7$  y para la mezcla con 2% de almidón, Fig. 3.3c,  $m_i/m_0 \approx 0.9$  lo que significa que a mayor concentración de almidón se redujo la sinéresis del gel. Recientemente (Dunstan et al., 2000), mediciones de dispersión de luz, han permitido observar que la sinéresis ocurre vía la reorganización del tamaño de los agregados de las cadenas poliméricas que forman la red.

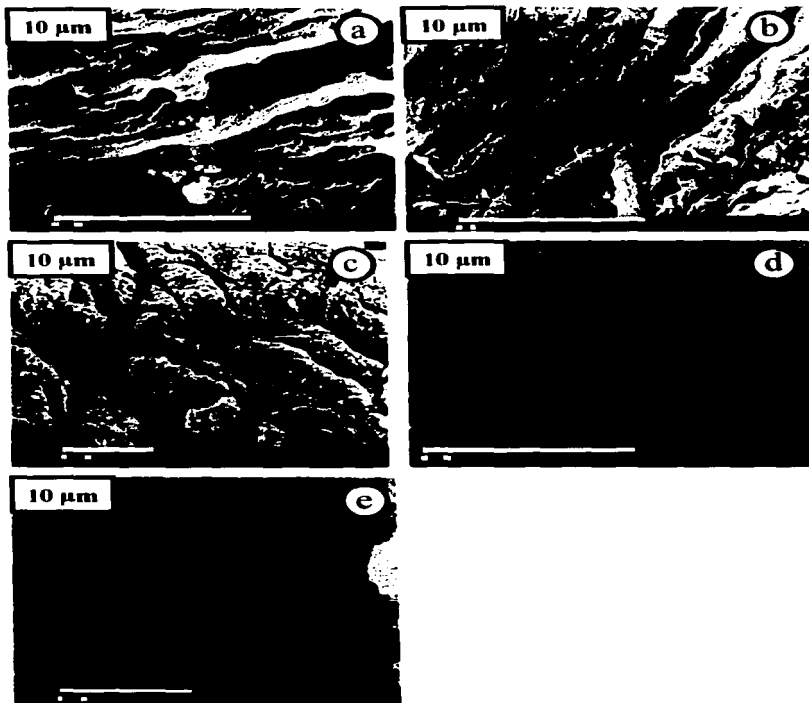
Con almidón al 3 y 4% la pérdida de líquido se redujo considerablemente notablemente hasta un grado tal que la relación de masas fue muy cercana a la unidad, lo que nos hace pensar que el agua desprendida de la red tridimensional fue retenida por el almidón.

Chapman y Buchanan (1930), encontraron que la cantidad de sinéresis de geles de almidón de maíz, aumenta con la superficie expuesta y con la edad pero se ha observado que decrece con el incremento de la concentración de almidón (Radley, 1976).

En geles de gelatina se ha observado (Mao et al., 2000) que la presencia de poros de tamaño más pequeño resulta en la formación de una estructura de cadenas delgadas que provoca que las fuerzas capilares sean más grandes y capaces de retener agua que los poros formados por una red de cadenas gruesas. Por lo tanto el grado de agregación lateral de las cadenas juega también un papel importante en la capacidad de retención de líquido.

#### 3.1.4 Microscopia

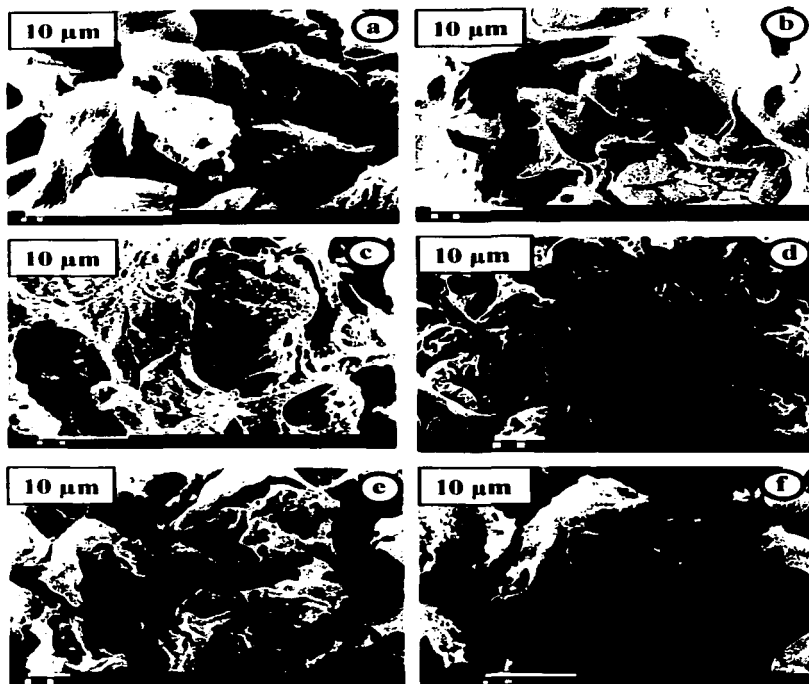
La Figura 3.4 muestra la estructura de los geles de  $\kappa$ -carragenina a diferentes tiempos. Inicialmente (Fig. 3.4a) se observa una estructura



**Figura 3.4** Estructura de geles de  $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) a 0 d (a), 7 d (b), 14 d (c), 21 d (d) y 28 d (e) sin ciclo de calentamiento-enfriamiento. (Fotografías tomadas por el Tec.Acad. Rodolfo Robles)

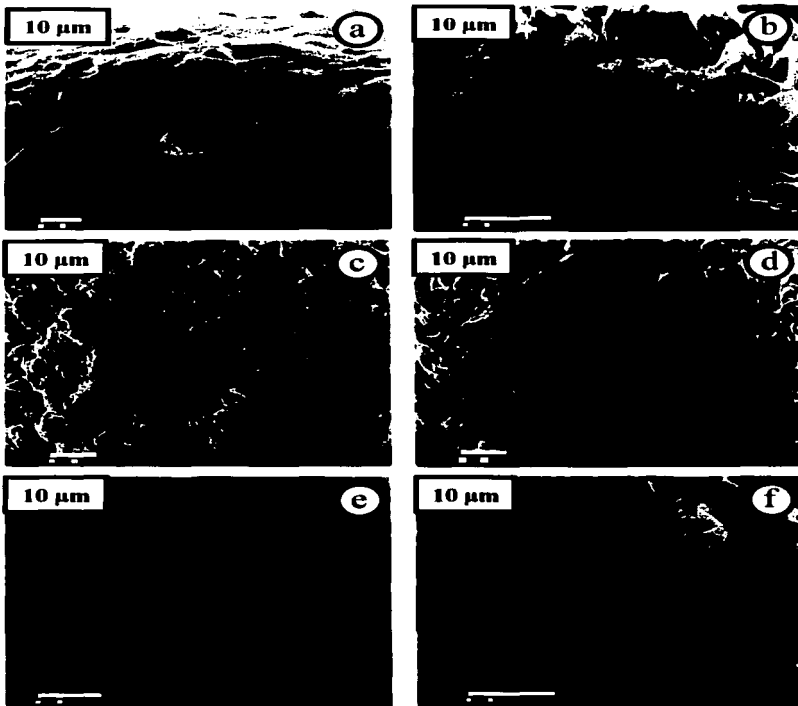
formada por fibras de polisacárido las cuales parecen ser el resultado de la agregación de cadenas promovida por los iones. Cabe mencionar que de acuerdo con el mecanismo de gelificación propuesto (Mitchell, 1986) la carragenina a partir de hebras aleatorias forma dobles hélices que después se agregan por intermedio de los iones. Esto da como resultado agregados fibrosos como se observan. La Figura 3.4b muestra una estructura aún fibrosa a los 7 días. Sin embargo, a los 14 días (Fig. 3.4c) se modifica con la aparición de una estructura formada por agregados pero no en forma de fibras. Después de 21 y 28 días (Figs. 3.4d y 3.4e) se observa una estructura más plana y agrietada. Es probable que esta estructura sea el resultado del envejecimiento del agente gelificante aunado a la pérdida de disolvente por sinéresis ya que como se observa en la Figura 3.3a los geles de  $\kappa$ -carragenina son los que muestran una mayor exudación quizá debido a la falta de arreglo estructural.

La Figura 3.5 muestra las mezclas de  $\kappa$ -carragenina con almidón al 2%. Inicialmente los gránulos de almidón son difícilmente apreciables porque parecen estar cubiertos por la  $\kappa$ -carragenina. Por ejemplo, a los cero y siete días (Fig. 3.5a y b) se observan algunas protuberancias que pudieran ser gránulos cubiertos. Sin embargo, a los 14 (Fig. 3.5c) los gránulos parecen estar rodeados de una red de  $\kappa$ -carragenina, mientras que a los 21 y 28 días (Fig. 3.5d, e, f) los gránulos están prácticamente visibles y rodeados por una red más compacta y menos densa. La Figura 3.6 muestra las mezclas de  $\kappa$ -carragenina con almidón al 4%. En estos sistemas se observa esencialmente el mismo comportamiento que el mostrado en la figura anterior. Sin embargo, inicialmente en cero y siete días no se observa la estructura fibrosa sino una red más continua o plana que cubre los gránulos (Fig. 3.6a, b).



**Figura 3.5** Estructura de geles de mezclas de  $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) y almidón al 2% a 0 d (a), 7 d (b), 14 d (c), 21 d (d), 28 d (e) y 28 d (f) sin ciclo de calentamiento-enfriamiento. (Fotografías tomadas por el Tec.Acad. Rodolfo Robles)





**Figura 3.6** Estructura de geles de mezclas de  $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) y almidón al 4% a 0 d (a), 7 d (b), 14 d (c), 21 d (d) y 28 d (e y f) sin ciclo de calentamiento-enfriamiento. ( Fotografías tomadas por el Tec.Acad. Rodolfo Robles)

Posteriormente se observa la pérdida de estructura de la red de  $\kappa$ -carragenina y la exposición de los gránulos que se aprecian fácilmente. Debido a la concentración de almidón es posible apreciar un mayor número de gránulos. Finalmente a los 28 días se observan fragmentos de la red de  $\kappa$ -carragenina.

Estos resultados sugieren que conforme pasa el tiempo los gránulos que originalmente están cubiertos por la  $\kappa$ -carragenina quedan al descubierto por la pérdida de agua de esta última. Asimismo, observando la Figura 3.3c y es posible afirmar que el agua que no puede retener ésta es captada por el gránulo. Esta situación depende de la concentración de almidón. Al 1% de almidón (Fig. 3.3b) ya se observa una menor sinéresis que la de  $\kappa$ -carragenina sola. Cuando hay almidón al 2% (Fig. 3.3c) la sinéresis disminuye todavía más y termina siendo prácticamente nula en presencia de 4% de almidón (Fig. 3.3e).

### 3.2 Propiedades con ciclo de calentamiento-enfriamiento

#### 3.2.1 Espectros dinámicos.

El comportamiento viscoelástico de los geles sometidos al ciclo de calentamiento-enfriamiento se muestra en la Figura 3.7. El comportamiento de independencia con la frecuencia del módulo de almacenamiento mostrado por los geles sin ciclo térmico también fue observado en estos geles.

A los 0, 7 y 14 días  $G'$  aumentó ligeramente de 200 a 350 Pa, Fig. 3.7a. Los resultados sugieren que al aplicar el ciclo térmico se ve interrumpida la formación del gel o que no son suficientes 7 días de

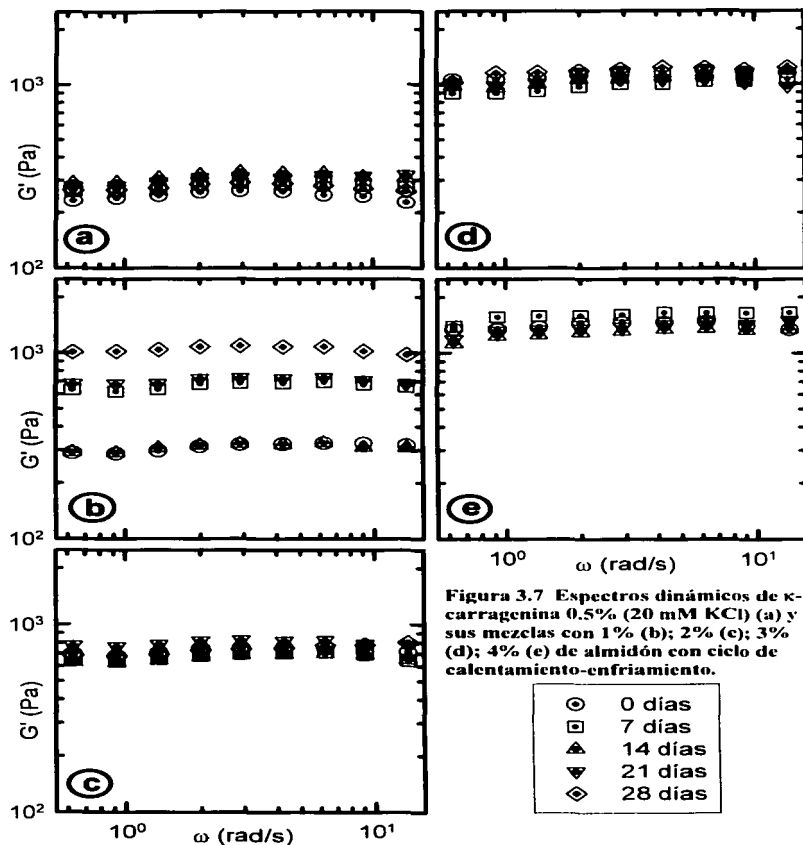


Figura 3.7 Espectros dinámicos de  $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) (a) y sus mezclas con 1% (b); 2% (c); 3% (d); 4% (e) de almidón con ciclo de calentamiento-enfriamiento.

- 0 días
- 7 días
- ▲ 14 días
- ▼ 21 días
- ◇ 28 días

almacenamiento a 5 °C para que se forme en gel completamente con agregados de  $\kappa$ -carragenina. A simple vista los geles fueron muy translúcidos y poco firmes comparados con aquellos con almidón y aunque su comportamiento fue prácticamente independiente de la frecuencia se observó un ligero aumento sobre todo a altas frecuencias. Además  $G'$  empezó a descender a los 21 y 28 días conservándose en el intervalo mencionado al principio del párrafo. Comparado con el comportamiento mostrado en la Fig. 3.7b la tendencia fue diferente ya que  $G'$  varió en un intervalo más amplio desde 300 hasta 1000 Pa. Recordemos que la presencia de almidón le da rigidez al gel al mismo tiempo que retiene líquido del sistema.

Para las mezclas con 2% de almidón, Fig. 3.7c,  $G'$  varió en un intervalo más pequeño que el mostrado en la Fig. 3.7b; desde 600 hasta 800 Pa. En las mezclas con 3% de almidón, Fig. 3.7d, la tendencia de  $G'$  con el tiempo parece no ser constante en  $G'$  a los diferentes días y parece encontrarse entre la mostrada en c y en e. Para el caso de las mezclas con 3%,  $G'$  fue superior a 800 Pa pero se mantuvo por abajo de 1500 Pa. En las mezclas con 4% de almidón, Fig. 3.7e, la tendencia del módulo  $G'$  fue aumentar gradualmente con la frecuencia.

### 3.2.2 Envejecimiento de los geles

En la Figura 3.8 se observa más claramente lo expuesto en la sección precedente. En general  $G'$  no evolucionó con el tiempo aunque en algunos casos como en a y b esta tendencia fue menos evidente. Como ya se mencionó, quizá el calentamiento no permitió la asociación intensa de las cadenas y ésta pudo no ocurrir fácilmente. Los resultados de sinéresis y de microscopía nos ayudan a entender esta situación.

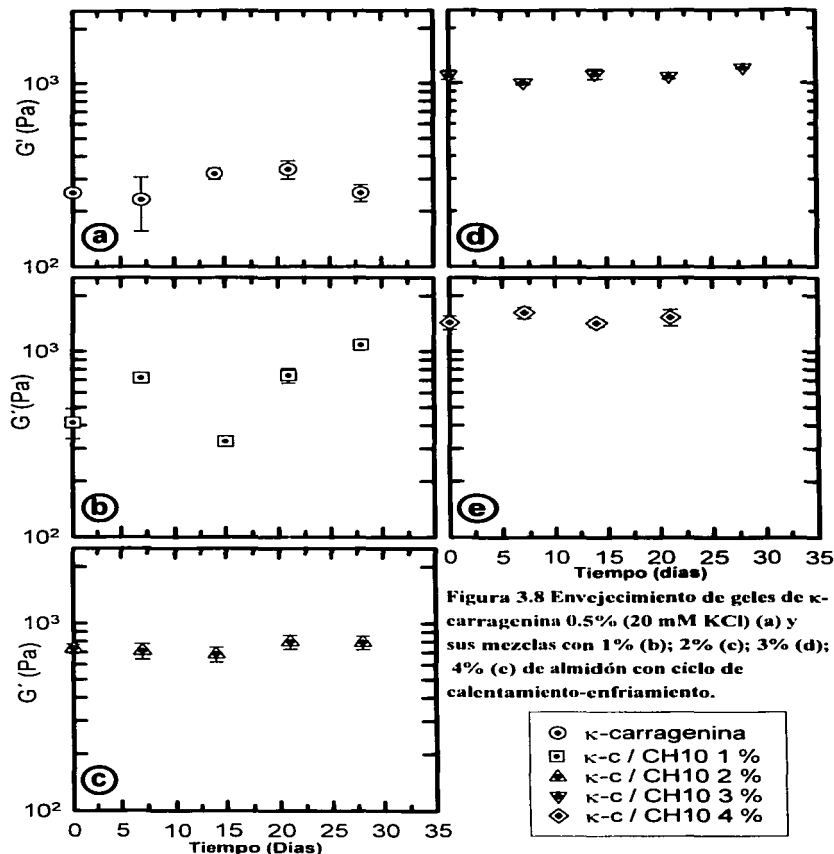


Figura 3.8 Envejecimiento de gels de  $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) (a) y sus mezclas con 1% (b); 2% (c); 3% (d); 4% (e) de almidón con ciclo de calentamiento-enfriamiento.

En la Figura 3.8b la variación de  $G'$  en los primeros 14 días fue irregular pero mostró una tendencia más clara en los días posteriores. El almidón aquí, aunque al 1%, también juega un papel importante dado que se encuentra en el sistema y al fundir el gel se vuelve a dispersar reteniendo quizá más agua en cada calentamiento; es posible que a los 7 días todavía se hinche más. Así también el líquido exudado por el gel entre los 7 y los 14 días volvió a incorporarse al sistema pero en esta ocasión entre las cadenas de  $\kappa$ -carragenina y una vez gelificada al aplicar nuevamente la deformación el resultado fue una menor rigidez al día 14. El aumento posterior del módulo se debe tal vez a que una mayor parte del líquido desprendido se retuvo en el sistema por el almidón o quizá entre las cadenas de  $\kappa$ -carragenina y esto permitió que las mismas se asociaran entre sí y no con el agua. Esto, sin embargo, no se puede probar ni con el estudio de sinéresis ni con el de microscopia.

En el caso del almidón al 2%, Fig 3.8c, se observó una tendencia más estable de  $G'$  con el tiempo. Aunque el módulo disminuyó y aumentó lo hizo en intervalos más pequeños y podemos afirmar que en el promedio se mantuvo sin variación notable con el tiempo. El aumento en la concentración de almidón parece ser el responsable de este comportamiento.

En las Figs. 3.8d y e se ve que  $G'$  ascendió o descendió con el tiempo pero también se mantuvo aproximadamente constante. Esto confirma la afirmación del párrafo anterior en el sentido de que un aumento de la concentración de almidón estabilizó el sistema con respecto al tiempo.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 3.2.3. Sinéresis de los geles

En la Figura 3.9 se muestran sólo tres sistemas;  $\kappa$ -carragenina (a),  $\kappa$ -carragenina/almidón al 2% (c) y  $\kappa$ -carragenina/almidón al 4% (e). Por tal motivo se considera que los sistemas de almidón con 1 y 3% se encuentran entre estas tres condiciones. En la figura los círculos representan a las muestras con ciclo térmico "sin exudado", mientras que los cuadros pertenecen a aquellas con ciclo térmico "con exudado". La designación "sin exudado" identifica a las muestras a las que se les retiró el disolvente exudado antes de aplicarles el ciclo térmico, mientras que a las denominadas "con exudado" se les regresó el disolvente exudado antes de aplicarles el ciclo térmico.

La diferencia más clara se ve en los geles de  $\kappa$ -carragenina sola, Fig. 3.6a, en donde en el día 7 el líquido exudado fue prácticamente el mismo debido a que los dos tuvieron un segundo ciclo térmico, es decir, posterior al de la preparación. A los 14 días la muestra "sin exudado" presenta menor exudación que la muestra "con exudado". A los 28 días comprobamos que la sinéresis es un fenómeno característico de estos geles, porque para la condición "sin exudado" pareciera ser que el ciclo térmico disminuye la cantidad perdida de disolvente exudado conforme pasa el tiempo, y "con exudado" ocurre lo inverso, aumenta con el tiempo. Podemos atribuirlo a que el sistema de  $\kappa$ -carragenina sólo incorpora el disolvente durante la gelificación pero pasados 7 días este líquido es expulsado nuevamente, tal vez continua la agregación y ya no más construcción de la red.

En presencia de almidón la pérdida fue mínima como se observa en las Figuras, 3.6c y e. En estas mezclas fue más difícil separar el exudado

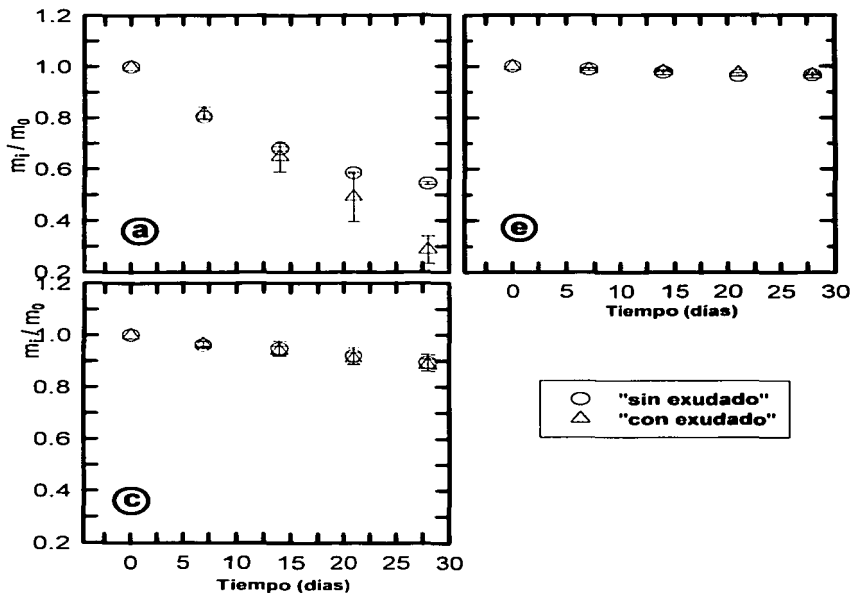


Figura 3.9 Sinéresis de geles de k-carragenina 0.5% (20 mM KCl) (a) y sus mezclas con 2% (b) y 4% (c). Con ciclo de calentamiento-enfriamiento.

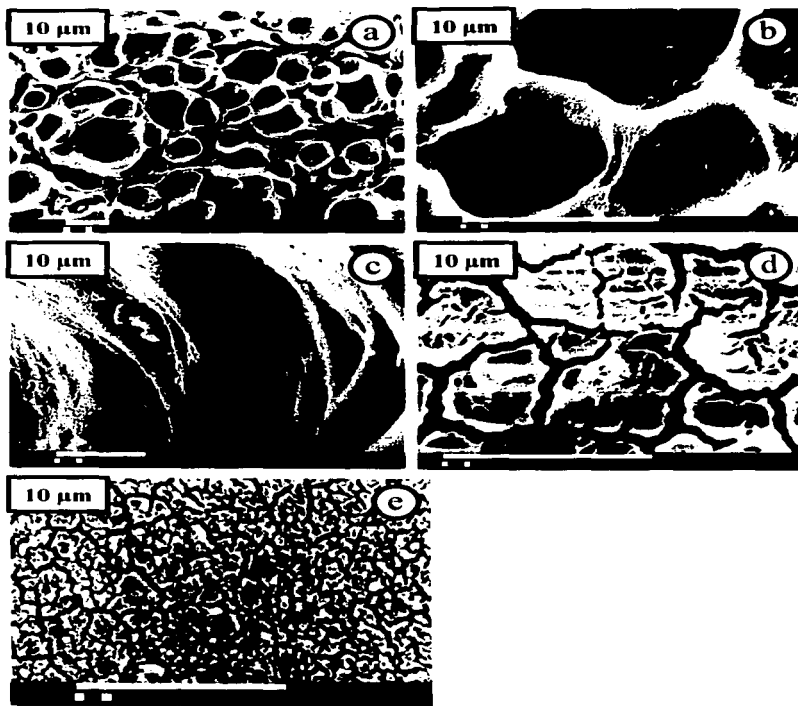


pero los resultados de sin y con ciclo térmico, que más adelante compararemos, nos afirman que la presencia de almidón inhibe el fenómeno de sinéresis, dado que el disolvente sólo es incorporado durante la gelatinización y quizá antes de la segunda gelificación, esto es, los gránulos de almidón en cada calentamiento siguen hinchándose ocupando el disolvente libre del sistema.

#### 3.2.4 Microscopia

La Figura 3.10 muestra la estructura de los geles de  $\kappa$ -carragenina a diferentes tiempos. Inicialmente (Fig. 3.10a) se observa una estructura formada por una superficie continua pero llena de cavidades (Fig 3.10b). Dichas cavidades se formaron quizá durante el tratamiento térmico posterior al usado en la preparación de los geles. Puede pensarse que las cavidades son el producto de la liberación de disolvente de la red al fundir el gel y la posterior gelificación. El tratamiento térmico parece favorecer la formación de una red más continua.

La Figura 3.10c muestra la estructura aún continua a los 7 días. La superficie es irregular pero no se observan fibras. Sin embargo, se observan cambios notables con el tiempo ya que a los 14 días (Fig. 3.10d) la estructura es plana y agrietada ya sin cavidades. Después de 21 días (Fig. 3.10e) se observa una estructura mucho más agrietada y deshidratada. Esta estructura es también el resultado de la pérdida de agua por sinéresis ya que como se observa en la Figura 3.9 los geles de  $\kappa$ -carragenina siguieron mostrando sinéresis a pesar del tratamiento térmico adicional.



**Figura 3.10** Estructura de geles de  $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) a 0 d (a y b), 7 d (c), 14 d (d) y 21 d (e) con ciclo de calentamiento-enfriamiento. (Fotografías tomadas por el Tec.Acad. Rodolfo Robles)

La Figura 3.11 muestra las mezclas de  $\kappa$ -carragenina con almidón al 2%. Al igual que en el caso de no haber aplicado un tratamiento térmico adicional, los gránulos de almidón son difícilmente apreciables porque están cubiertos por la  $\kappa$ -carragenina. Por ejemplo, a los cero y siete días (Fig. 3.11a y b) se observan algunas protuberancias que pudieran ser gránulos cubiertos. Sin embargo, a los 14 (Fig. 3.11c) los gránulos empiezan a quedar al descubierto aunque todavía rodeados de una red de  $\kappa$ -carragenina, mientras que a los 21 y 28 días (Fig. 3.11d, e, f) los gránulos están más visibles.

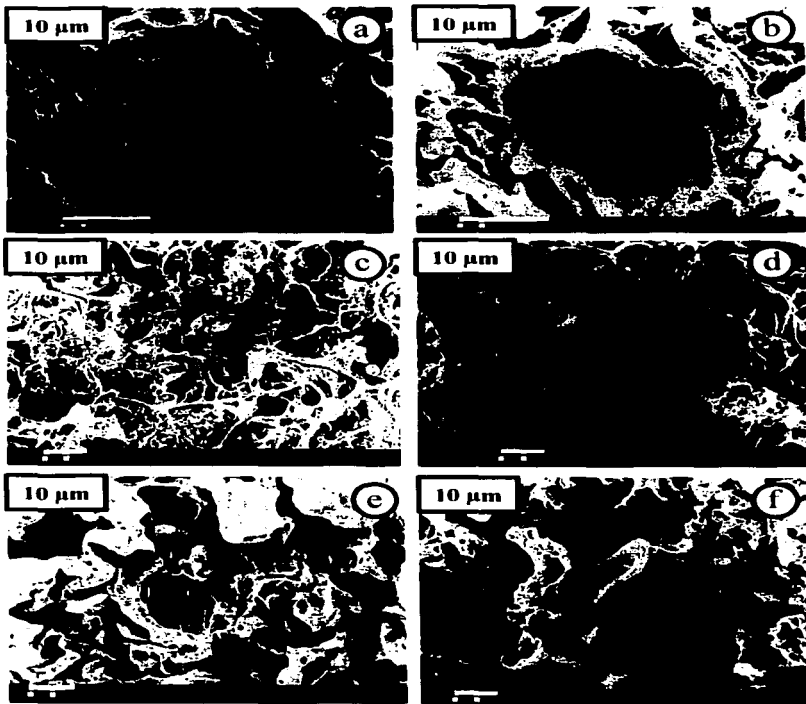
La Figura 3.12 muestra las mezclas de  $\kappa$ -carragenina con almidón al 4%. En estos sistemas se observa esencialmente el mismo comportamiento que el mostrado en la figura anterior. Sin embargo, los gránulos parecen estar más afectados por el tratamiento ya que su forma es mucho más irregular que en el caso de los no tratados térmicamente.

La red continua o plana que cubre los gránulos puede todavía observarse (Fig. 3.12a, b). Posteriormente se observa la exposición de los gránulos y debido a la concentración de almidón es posible apreciar un mayor número de ellos. Finalmente a los 28 días se observa todavía la red de  $\kappa$ -carragenina.

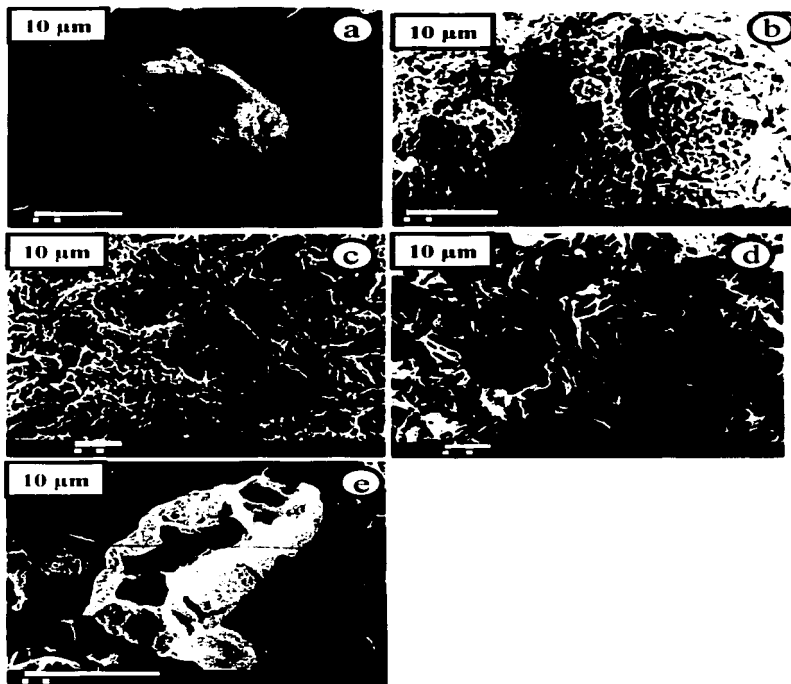
### 3.3 Comparación entre sin y con ciclo de calentamiento-enfriamiento.

La tendencia de los espectros dinámicos en ambos casos fue esencialmente la misma y por esa razón en esta sección sólo se discuten las diferencias en cuanto al resto de las pruebas.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



**Figura 3.11** Estructura de geles de mezclas de  $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) y almidón al 2% a 0 d (a), 7 d (b), 14 d (c), 21 d (d), 28 d (e y f) con ciclo de calentamiento-enfriamiento. (Fotografías tomadas por el Tec.Acad. Rodolfo Robles)



**Figura 3.12.** Estructura de geles de mezclas de  $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) y almidón al 4% a 0 d (a), 7 d (b), 14 d (c), 21 d (d) y 28 d (e) con ciclo de calentamiento-enfriamiento. (Fotografías tomadas por el Tec. Acad. Rodolfo Robles)

### 3.3.1 Envejecimiento de los geles.

En general el módulo de almacenamiento de los geles sometidos al ciclo de tratamiento térmico fue inferior al de los geles que no fueron sometidos a este tratamiento. En algunos casos las diferencias se aprecian más claramente que en otros. En la Figura 3.13 se observa que  $G'$  de los geles de  $\kappa$ -carragenina sola, (a), a los cuales no se les aplicó el ciclo térmico fue entre 291 a 555 Pa, mientras que a aquellos a los que sí se les aplicó fue entre 249 a 345 Pa. La tendencia de  $G'$  con el tiempo parece ser la misma aún cuando en los geles con ciclo térmico a los 7 días el promedio tiene un gran error. Después de una semana se observó claramente cómo los módulos se separan siendo  $G'$  de los geles con ciclo térmico siempre inferior al de aquellos sin ciclo térmico. A los 28 días el módulo de estos últimos permaneció constante mientras que el de los geles con ciclo térmico disminuyó lo que puede indicar que los ciclos de calentamiento-enfriamiento afectaron ligeramente al agente gelificante, esto es, con ciclo térmico las cadenas de  $\kappa$ -carragenina quedan en disolución conforme el gel se funde y cuando se enfría ocurre la agregación. Sin embargo el periodo de tiempo para que ocurra ésta es de sólo 7 días y quizá esto es lo que retrasa el aumento de  $G'$  y el ciclo térmico sea una forma de acelerar el proceso de envejecimiento. Además de que la medición de  $G'$  se hizo una vez alcanzados los 25 °C, aproximadamente 20 min después de la aplicación del ciclo térmico, con lo cual es posible que la gelificación no haya necesariamente concluido y por ello no hubo suficiente agregación.

En las mezclas con 1% de almidón, (b), parece que sin ciclo térmico  $G'$  aumentó lentamente, de manera más definida desde 527 hasta 817 Pa.

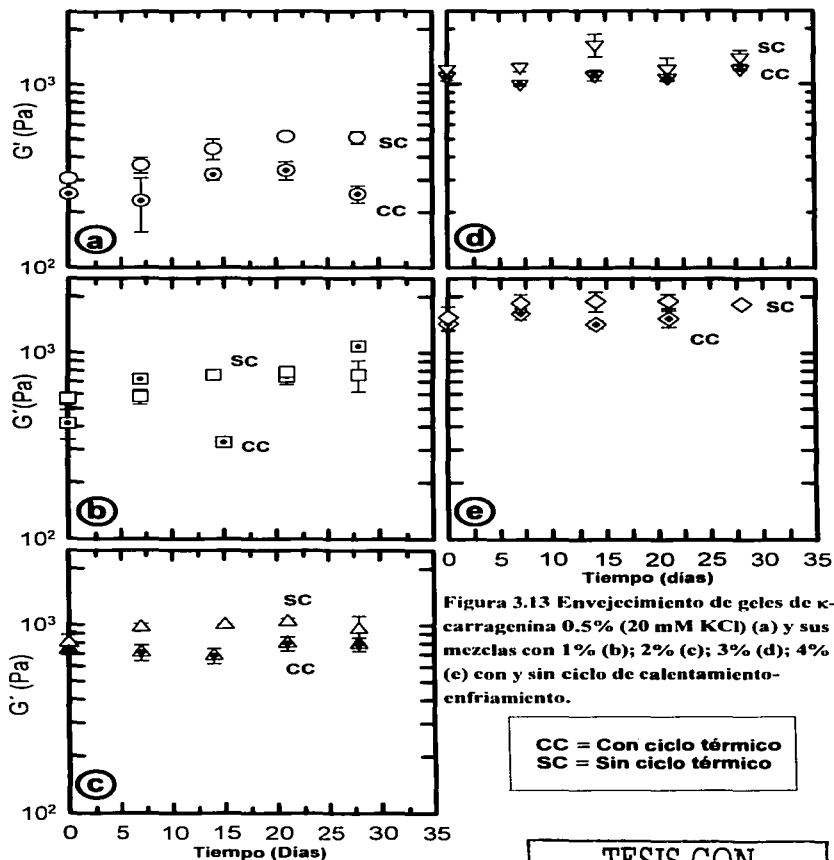


Figura 3.13 Envejecimiento de gels de  $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) (a) y sus mezclas con 1% (b); 2% (c); 3% (d); 4% (e) con y sin ciclo de calentamiento-enfriamiento.

Con ciclo térmico la variación fue más irregular en los primeros 15 días, aumentando primero a los 7 días y colocándose sobre el valor sin ciclo térmico y después disminuyendo a los 14 días aún por abajo del valor inicial. Después aumentó pero se mantuvo cercano al valor de  $G'$  sin ciclo térmico y a los 28 días sobrepasó el valor sin ciclo térmico. La variación de  $G'$  para los geles con ciclo térmico fue entre 314 a 1080 Pa lo que sugiere que la presencia de almidón hizo la estructura inestable, haciendo que la fusión-solidificación modificara la interacción de la  $\kappa$ -carragenina con el agua o con ella misma así como la del almidón con el agua (gránulos hinchados) afectando el mecanismo de gelificación.

Un aumento de la concentración de almidón resultó en un comportamiento más definido de  $G'$  tanto sin como con ciclo térmico según se ilustra en la Fig. 3.13c. Los geles sin ciclo térmico con almidón al 2% tuvieron un comportamiento similar al de los geles con almidón al 1%, Fig. 3.13b, sólo que la magnitud de  $G'$  fue entre 716 a 1190 Pa. Cuando se aplicó el ciclo térmico  $G'$  varió entre 614 a 861 Pa disminuyendo ligeramente los primeros 14 días y remontando a los 21 para permanecer prácticamente sin cambio a los 28 días.

En (d) tanto sin ciclo térmico como con ciclo  $G'$  aumentó y disminuyó aunque la tendencia total puede considerarse constante pero nuevamente los valores de  $G'$  sin ciclo térmico fueron superiores a aquellos con ciclo térmico.

Finalmente en el caso de almidón al 4%, (e), sin ciclo térmico apareció nuevamente la tendencia a aumentar en la primera semana y permanecer esencialmente constante hasta el día 28; los valores de  $G'$  estuvieron entre



1360 a 2120 Pa, mientras que con ciclo térmico hubo mayor variación aunque siempre con valores inferiores entre 1300 a 1720 Pa.

### 3.3.2 Sinéresis de los geles

En la Figura 3.14 se presentan los tres sistemas de comparación;  $\kappa$ -carragenina (a),  $\kappa$ -carragenina/almidón al 2% (c) y  $\kappa$ -carragenina/almidón al 4% (e) sin y con ciclo de calentamiento-enfriamiento. En la Fig. 3.14a se ve claramente que en los primeros 7 días la  $\kappa$ -carragenina sin y con ciclo térmico sin exudado tiene valores muy cercanos. Sin embargo, conforme el tiempo pasa se separan presentando los geles con ciclo térmico mayor pérdida de exudado, lo que confirma que un gel requiere de un tiempo para desarrollarse, después solamente se hace más rígido. Entonces la aplicación del segundo ciclo el mismo día de preparación interrumpe el tiempo de maduración o formación del gel, ocasionando así mayor sinéresis.

Por el contrario, en las Figuras 3.14c y e, mezclas de  $\kappa$ -carragenina/almidón al 2 y 4 % respectivamente, el ciclo térmico no tiene influencia visible sobre los geles; en (c) vemos que con el tiempo la pérdida de exudado disminuye aproximadamente 10%, la concentración de almidón tiene también que ver ya que en (e) los valores disminuyen ligeramente por debajo de la unidad, es decir el gel trata de conservar su masa original, presentando poca pérdida de exudado.

### 3.3.3 Microscopia

La Figura 3.15 muestra el envejecimiento de los geles de las mezclas con 2% de almidón con y sin tratamiento térmico. En los primeros días no se observan diferencias muy claras entre ambos sistemas. Sin embargo, a

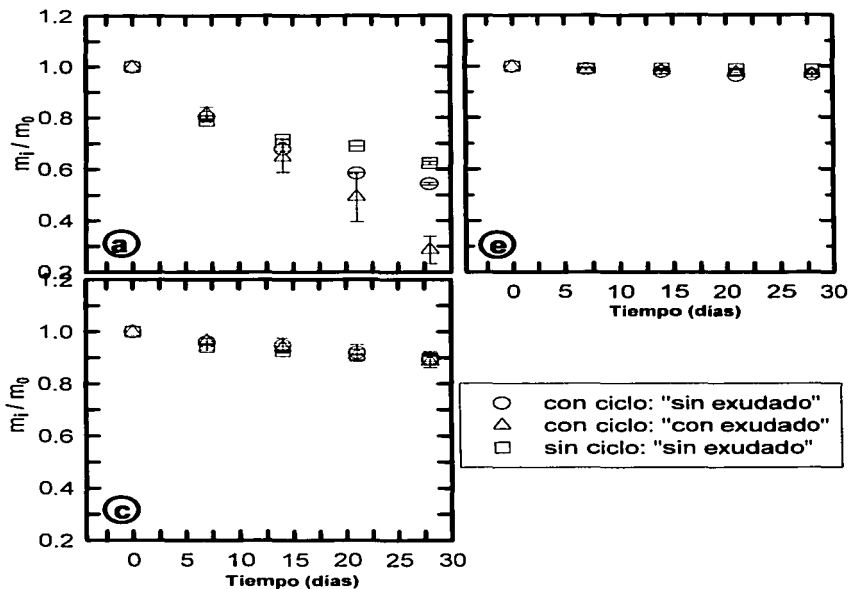


Figura 3.14 Sinéresis degeles de  $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) (a) y sus mezclas con 2% (c) y 4% (e) de almidón. Sin y con ciclo de calentamiento-enfriamiento.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

partir del día 14, se aprecian ligeras diferencias. En general, en las muestras sometidas a tratamiento térmico, la red de  $\kappa$ -carragenina se conservó rodeando a los gránulos hinchados de almidón, mientras que en los que no hubo tratamiento la red se desvaneció y es poco apreciable al cabo de 28 días. Es posible afirmar que al someter los geles a ciclos de fusión-gelificación la  $\kappa$ -carragenina puede volver a captar el disolvente exudado y por ello reconstituir la red. Las imágenes muestran también gránulos de almidón más hinchados en las mezclas sometidas a tratamiento térmico, lo que sugiere que los gránulos también captaron parte del disolvente. Esto no ocurrió en los geles que no sufrieron tratamiento térmico.

Como se muestra en la Figura 3.16, en las mezclas con 4% de almidón hubo mayor presencia de gránulos, pero también se observó la misma tendencia, es decir, la presencia de la red de  $\kappa$ -carragenina hasta los 28 días. No obstante, las diferencias de tamaño entre los gránulos de los geles sin y con tratamiento térmico no fue tan claramente apreciada con respecto a las mezclas con 2% de almidón. Es posible que al haber más gránulos, su posterior hinchamiento durante la fusión del gel se haya visto limitado por motivos estéricos. Asimismo, al existir una mayor concentración de almidón pudo haber una mayor cantidad de agua absorbida de tal forma que al fundir los geles hubo menos disolvente "libre" disponible para ser captado por el sistema al momento de formar nuevamente el gel.

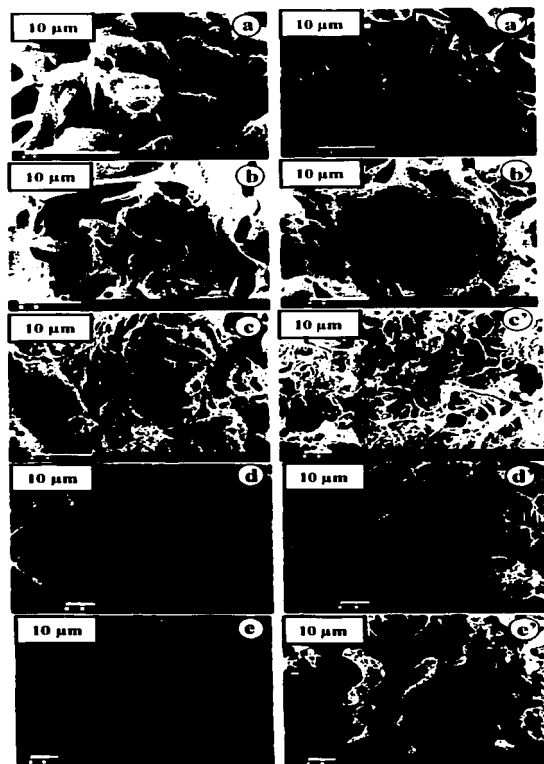
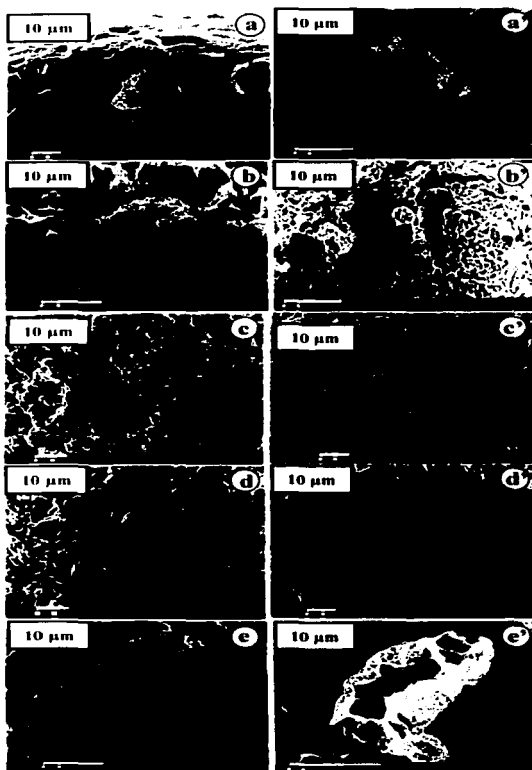


Figura 3.15 Estructuras de gels de mezclas de  $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) y almidón al 2% a 0 d (a, a'), 7 d (b, b'), 14 d (c, c'), 21 d (d, d'), 28 d (e, e'). Izquierda sin, derecha con ciclo de calentamiento-enfriamiento. (Fotografías tomadas por el Tec.Acad. Rodolfo Robles)



**Figura 3.16** Estructuras de geles de mezclas de  $\kappa$ -carragenina 0.5% (20 mM KCl) y almidón al 4% a 0 d (a, a'), 7 d (b, b'), 14 d (c, c'), 21 d (d, d'), 28 d (e, e'). Izquierda sin, derecha con ciclo de calentamiento-enfriamiento. (Fotografías tomadas por el Tcc.Acad. Rodolfo Robles)

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## **Conclusiones**

Los resultados muestran claramente que los cambios en la estructura de los sistemas estudiados pueden observarse mediante la combinación de mediciones de sus propiedades viscoelásticas, la cuantificación de la sinéresis y el examen de la superficie por microscopía electrónica.

En todos los sistemas predomina el carácter elástico,  $G'$  se mantiene constante en el intervalo de frecuencia estudiado, típico de un gel que se resiste a la deformación o bien a perder su estructura. Dicho carácter está dado sin duda por el agente gelificante el cual es el responsable del comportamiento sólido de un gel verdadero.

En los primeros 14 días de vida del gel a 5 °C aumenta la magnitud de  $G'$ , es decir, la firmeza del gel por lo cual podemos afirmar que el módulo sí depende del tiempo y que su cambio está relacionado con la velocidad con que ocurre la agregación de cadenas, haciendo el gel más rígido. A los 28 días ocurre un decremento en el módulo, atribuible al envejecimiento del gel, esto es, a que ya no hay construcción de la red sino degradación de la misma. En los geles de  $\kappa$ -carragenina sola al paso del tiempo se observa que las estructuras en forma de fibra formadas al principio se transforman en una superficie plana.

La presencia de almidón reduce considerablemente la pérdida de líquido. Se piensa que esto ocurre porque durante la preparación de los geles los gránulos de almidón interactúan con el agua y se hinchan lo que provoca el aumento de  $G'$  del gel. Este efecto es más notorio cuando aumenta la concentración de almidón.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Las micrografías de las mezclas  $\kappa$ -carragenina/almidón al 2 y 4% demuestran que la presencia de almidón repercute en la conformación de la red de  $\kappa$ -carragenina. En ausencia de almidón la carragenina forma una estructura fibrosa pero ésta es difícilmente observable cuando hay gránulos de almidón. En este caso la carragenina parece cubrir a los gránulos y con el tiempo la estructura se va haciendo más continua hasta terminar siendo compacta y menos densa. Esto puede explicar el hecho de que G' aumente y luego tienda a mantenerse constante o a aumentar en menor medida.

Los módulos y la sinéresis de los geles de  $\kappa$ -carragenina sometidos a ciclos de calentamiento-enfriamiento fueron inferiores a los de aquellos que no fueron sometidos a los ciclos. Esto significa mayor rigidez y menor pérdida de disolvente sin ciclo térmico que con ciclo. Los cambios de estructura observados en los geles con tratamiento térmico pueden atribuirse a que en estos geles la red se deshizo y se rehizo por efecto de la fusión y solidificación del gel. Sin embargo, este proceso no da presumiblemente la misma red cada vez que ocurre, es decir, la red que se formó al preparar el gel, no es la misma que se forma cuando el gel se funde y se solidifica nuevamente.

Ahora bien en presencia de almidón a diferentes concentraciones la estructura de la red mostró cambios notables debido probablemente a que la fusión-solidificación modifica la interacción agua/ $\kappa$ -carragenina o almidón/agua lo que provoca que la rigidez del sistema sea variable después de cada ciclo y con el paso del tiempo. Al no haber dado tiempo suficiente para permitir la gelificación completa del sistema, como para el



caso de las pruebas de sinéresis y de microscopía, las pruebas reológicas mostraron variación notable en los módulos. Los gránulos de almidón sometidos al ciclo térmico muestran formas más irregulares y diferente tamaño, sin embargo, no podemos afirmar que hubo diferencia de tamaños contra los no tratados porque no se midió el tamaño de partícula.

Con todo lo anterior, podemos decir que en los geles de carragenina el módulo  $G'$  aumenta y la sinéresis disminuye, como consecuencia de los cambios en su estructura. Estos involucran la formación de la red y finalmente el envejecimiento del mismo que se traduce en un aumento en el módulo de almacenamiento que puede interpretarse como la rigidez del gel. En los sistemas con almidón, la presencia de éste provocó un aumento del módulo de almacenamiento por sobre el de la carragenina sola. La sinéresis fue inferior y se observaron menos cambios en el gel; el hinchamiento de los gránulos y la compresión de la red por la presencia de almidón, componente que le proporcionó más rigidez al sistema.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## *Bibliografía*

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

- Amido, S.A. (1998). Almidones modificados. La industria Cárnica Latinoamericana Núm. 112, 46-48.
- Brunnek, N. I. & Koptelova, E. K. (1970). Concentrating agents for frozen sauces. *Kkonserynaya I Ovoshchesushil'naya Promyshlennost'*. li, 36-37.
- Chan, W. S. & Toledo, R.T. (1976). Dynamics of freezing and their effects on the water holding capacity of a gelatinized starch gel. *J. Food Sci.*, **4**, 301-303.
- Chapman y Buchanan (1930). "Examination and Analysis of Starch and Starch Products". Radley, J. (ed) , Applied Science Publishers LTD, London.
- Dunstan, D. E., Salvatore, R., Johnson, M., & Liao, M. (2000). Syneresis of  $\kappa$ -carrageenan gels at different KCl and LBG concentrations. En "Gums and Stabilizers for the Food Industry" 10, Williams, P.A. & Phillips, G.O. (eds.) The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK. pp 137-147.
- Ferrero, C., Martino, M. N. & Zaritzky, N.E. (1993). Effect of freezing rate and xanthan gum on the properties of corn starch and wheat flour pastes. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **28**, 481-498.
- Guisseley, K. B., Stanley, N. F., & Whitehouse, P. A. (1980). Carrageenan . En "Handbook of water-soluble gums and resins". L. Davidson (ed), Mc Graw-Hill, New York, 1980, pp, 5.1 - 5.30.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Hanson, H.L., Campell, A. & Lineweaver, H. (1951). Preparation of stable frozen sauces and gravies. *Food Technol.*, **5**, 432-440.

Loisel, C., Tecante, A., Cantoni, P. and Doublier, J.L. (1998). Influence de la composition et du traitement thermique sur les propriétés rhéologiques d'un système polyphasique: amidon-carraghénanes. *Les Cahiers de Rhéologie*, **16** (1), 152-158. ISSN 1149-0039.

Loisel, C., Tecante, A., Cantoni, P. & Doublier, J.L. (2000). Effect of temperature on the rheological properties of starch /carrageenan mixtures. En "Gums and Stabilizers for the Food Industry" 10, Williams, P.A. and Phillips, G.O. (eds.) The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK. pp. 180-187.

Mao, R., Tang, J., & Swanson, B. G. (2000). Water holding capacity and microestructure of gellan gels. *Carbohydr. Polym.*, **46**, 365-371.

Miles, M. J., Morris V. J. Orford, P. D. & Ring, S. G. (1985). The roles of amylase and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydr. Res.*, **135**, 271-281.

Morris, V.J. (1990). Starch gelation and retrogradation. *Trends Food Sci. Technol.*, **7**, 1-6.

Osman, E. & Cummisford, P. (1959). Some factors affecting the stability of frozen white sauces. *Food Res.*, **24**, 595-604.

Radley, J. (1976). "Examination and Analysis of Starch and Starch Products", Applied Science Publishers LTD, London.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Ross-Murphy, S. B. (1995). Structure-property relationships in food biopolymer gels and solutions. *J. Rheol.*, **39**, 1451-1463.

Schoch, T.J. (1968). Effects of freezing and cold storage on pasted starches. En "The Freezing Preservation of Foods", Vol. 4, K. Tressleer, W.B. Van Arsdel & M.J. Copley (eds), pp.44 Westport, CT, The Avi Publishing Company Inc.

Slade, L. & Levine, H. (1987). Recent advances in starch retrogradation. En "Industrial Polysaccharides: The impact of Biotechnology and Advanced Methodologies", S.S. Stivalo, V. Crescenzi & I.C.M. Dea (eds), pp. 387-430. New York, Gordon & Breach Science Publishers.

Sosa Herrera, M. G., Tecante, A. & Doublier, J.L. (2000). Steady and small-deformation rheology of crosslinked waxy maize starch-gellan pastes and co-gels. En International Congress on Engineering and Food (ICEF 8), Welti-Chanes, J., Barbosa-Cánovas, G.V. & Aguilera, J.M. (eds), pp 514 - 518, Technomic Publishing Company, Pensilvania.

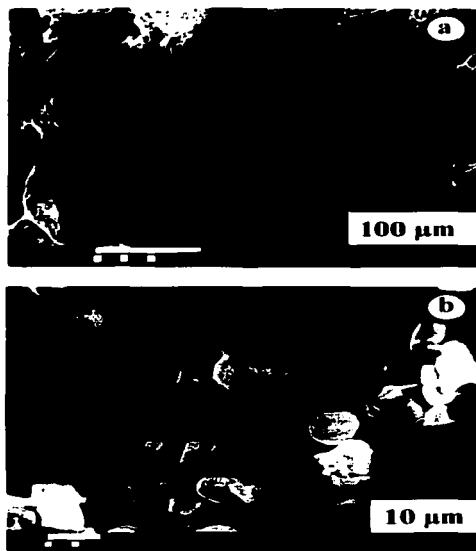
Tecante, A., & Doublier, J.L. (1999). Steady flow and viscoelastic behavior of crosslinked waxy corn starch-k-carrageenan pastes and gels *Carbohydr. Polym.*, **40**, 221-231.

White, P. J., Abbas, I. R., & Johnson, L. A., (1989). Freeze-Thaw Stability and refrigerated storage retrogradation of starches. *Starch/stärke*, **41**, 176-180.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

*Anexos*








**Figura A1.1 Estructura de la  $\kappa$ -carragenina (a) y del polvo de almidón de maíz "waxy" reticulado con ácido adípico y estabilizado con acetato (b). (Fotografías tomadas por el Tec. Acad. Rodolfo Robles)**

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

El Cuadro A2.1 muestra la referencia de la barra marcadora que aparece en la parte inferior de las fotografías. El número de cuadros debajo de la barra indica el número de dígitos por encima del punto decimal y la barra la longitud calibrada en micrómetros.

Cuadro A2.1 Cuadro de referencia para la barra marcadora.

EXPLICACIÓN DE LA BARRA MARCADORA		
Magnificación	Barra marcadora	Longitud calibrada
10 × - 70 ×		1,000μm
100 × - 700 ×		100μm
1,000 × - 7,000 ×		10μm
10,000 × - 70,000 ×		1μm
100,000 ×		0.1μm

Referencia : Laboratorio de Microscopía Electrónica FESC-UNAM

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**