



304434

4  
24

# UNIVERSIDAD SIMON BOLIVAR

CARRERA DE INGENIERIA EN ALIMENTOS CON  
ESTUDIOS INCORPORADOS A LA UNIVERSIDAD  
NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

## CARRAGENINA: GENERALIDADES, OBTENCION PROPIEDADES, USOS Y APLICACIONES

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO EN ALIMENTOS  
P R E S E N T A :  
JOSE ALFONSO MORENO GUTIERREZ

DIRECTOR: ING. ALFREDO ALVAREZ CARDENAS

MEXICO, D. F.

1991



## **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.

# I N D I C E

	RESUMEN.....	1
	INTRODUCCION.....	2
1	GENERALIDADES DE GOMAS.....	4
1.1	Definición de goma.....	4
1.2	Propiedades de gomas.....	8
	1.2.1 Espesamiento.....	8
	1.2.2 Estabilización.....	9
	1.2.3 Formación del Gel.....	11
	1.2.4 Emulsificación.....	11
1.3	Clasificación de gomas.....	13
	1.3.1 Naturales.....	13
	1.3.1.1 Exudados de Plantas.....	13
	1.3.1.2 Extractos de Algas Marinas.....	17
	1.3.1.3 Gomas de Plantas y Semillas.....	21
	1.3.1.4 Gomas de Cereales.....	22
	1.3.1.5 Extractos de Plantas.....	25
	1.3.1.6 Gomas obtenidas por Fermentación...	27
	1.3.1.7 Gomas de Origen Animal.....	28
	1.3.2 Semisintéticas ó Naturales Modificadas.....	29
	1.3.2.1 Derivados de Celulosa.....	29
2	GENERALIDADES Y OBTENCION DE CARRAGENINA.....	32
2.1.	Antecedentes.....	32
	2.1.1 Descubrimiento.....	32
	2.1.2 Situación Actual.....	33
2.2	Obtención.....	35
	2.2.1 Recolección.....	35
	2.2.2 Procesamiento.....	35
	2.2.2.1 Separación.....	37
	2.2.2.2 Extracción y Recuperación.....	38
	2.2.2.3 Estandarización.....	40
3	PROPIEDADES DE LA CARRAGENINA.....	43
3.1	Origen y estructura básica.....	43
	3.1.1 Kapa - Carragenina.....	48
	3.1.2 Iota - Carragenina.....	52
	3.1.3 Lambda - Carragenina.....	54

3.2	Propiedades generales.....	57
3.2.1	Solubilidad.....	57
	3.2.1.1 En Agua Caliente.....	57
	3.2.1.2 En Agua Fria.....	59
	3.2.1.3 En Leche.....	60
	3.2.1.4 En Soluciones de Azúcar.....	61
	3.2.1.5 En Soluciones Salinas.....	62
	3.2.1.6 Con Solventes Miscibles con agua.....	62
3.2.2	Gelificación.....	63
	3.2.2.1 Mecanismo de Gelificación.....	63
3.2.3	Viscosidad.....	67
3.2.4	Reología.....	70
3.2.5	Reactividad.....	72
3.2.6	Estabilidad.....	76
	3.2.6.1 En Estado de Solución.....	76
	3.2.6.2 En Estado de Gel.....	77
3.2.7	Modificación Química y Enzimática.....	78
3.2.8	Acción Fisiológica (Toxicología).....	81
4	USOS Y APLICACIONES DE LA CARRAGENINA.....	84
4.1	Generalidades.....	84
4.2	En la Industria Alimenticia.....	86
	4.2.1 Industria de Lácteos.....	86
	4.2.1.1 Helados.....	86
	4.2.1.2 Bebidas de Leche.....	91
	4.2.1.3 Postres.....	95
	4.2.1.4 Cremas Batidas.....	98
	4.2.2 Análogos de Leche.....	98
	4.2.2.1 Bebidas de Imitación de Leche.....	98
	4.2.2.2 Postres no Lácteos.....	99
	4.2.2.3 Cremas Batidas no Lácteas.....	99
	4.2.2.4 Imitación de Crema para Café.....	100
	4.2.2.5 Análogos de Queso.....	101

4.2.3	En Sistemas Acuosos.....	103
4.2.3.1	Postres.....	103
4.2.3.2	Postres Dietéticos.....	106
4.2.4	Productos Cárnicos.....	107
4.2.4.1	Embutidos.....	107
4.2.4.2	Carne y Pescado Enlatado.....	110
4.2.4.3	Análogos de Carne.....	112
4.2.5	Bebidas de Fruta.....	113
4.2.6	Aderezos para Ensalada, Salsas y Sazonadores.....	114
4.2.7	Productos de Panificación.....	114
4.2.8	Confitería.....	115
4.2.9	Productos Diversos.....	116
4.3	Industrias Varias.....	116
4.3.1	Industria Farmacéutica.....	116
4.3.1.1	Pastas y Polvos Dentales.....	116
4.3.1.2	Aceites Minerales y Preparaciones Farmacéuticas Insolubles.....	118
4.3.2	Otras Industrias.....	118
4.3.2.1	Suspensiones Industriales.....	118
4.3.2.2	Herbicidas Insolubles en agua.....	118
4.4	Aspectos Legislativos.....	119
5	CONCLUSIONES.....	123
6	BIBLIOGRAFIA.....	125

## INDICE DE TABLAS

TABLA	TITULO	PAGINA
1	Principales usos de los polisacáridos en alimentos.....	5
2	Uso industrial de gomas de acuerdo a sus propiedades funcionales.....	6
3	Clasificación de hidrocoloides de acuerdo a su función.....	7
4	Sistemas de gelificación de hidrocoloides.....	12
5	Clasificación de gomas.....	14
6	Origen botánico y estructura química de las principales gomas utilizadas en alimentos.....	16
7	Consumo de gomas en los Estados Unidos.....	34
8	Clasificación botánica de la alga roja que produce carragenina, agar y furcellarano.....	44
9	Características estructurales comunes de las galactanas de algas marinas rojas.....	45
10	Propiedades comparativas de carragenina.....	58
11	Efectos del procesamiento en los productos alimenticios que contienen carragenina.....	85
12	Aplicaciones de carragenina en productos lácteos.....	88
13	Uso de gomas en pudines.....	96
14	Aplicaciones típicas con agua de carrageninas.....	104
15	Formulación de carragenina en jamones.....	109
16	Formulación de carragenina en salchichas.....	111
17	Usos de carragenina en la industria farmacéutica y de cosméticos.....	117

## INDICE DE FIGURAS

FIGURA	TITULO	PAGINA
1	Relación esfuerzo cortante/tasa de corte para sistemas newtoniano, dilatante y pseudoplástico.....	10
2	Relación viscosidad/tasa de corte para sistemas newtoniano, dilatante y pseudoplástico.....	10
3	Proceso de obtención de carragenina.....	36
4	Formación de 3,6 Anhidrogalactosa.....	47
5	Estructuras de carragenina.....	49
6	Efecto del catión en la resistencia del gel.....	53
7	Naturaleza tixotrópica de carragenina Ca++ iota en solución.....	53
8	Comportamiento de viscosidad - temperatura de los productos lambda de viscosidad media.....	56
9	Mecanismo de gelificación.....	64
10	Reactividad de proteína con carragenina.....	74
11	Reactividad de proteína-carragenina.....	75
12	Viscosidad de la carragenina como función del peso molecular.....	79
13	Resistencia del gel como función del peso molecular.....	79
14	Efecto del ácido en la resistencia del gel de carragenina.....	80

RESUMEN

Este trabajo contempla una revisión general de las propiedades que imparten las gomas cuando se emplean como agentes estabilizantes, espesantes, gelificantes y emulsificantes en productos alimenticios, así también del tipo de gomas que existen y su clasificación de acuerdo a la fuente de donde provienen, que puede ser del tipo natural y seminatural principalmente, explicando en cada grupo sus principales productos y sus características de cada goma en particular.

Así mismo, se revisa en forma detallada las fuentes que dan origen, sus métodos de recolección, procesamiento y las estructuras básicas que se originan, que son kapa, iota y lambda con sus respectivas sales, además se profundizó en las propiedades de imparten cada uno de estos extractos cuando se emplean en productos lácteos y cárnicos entre otros.

Finalmente se explican los aspectos legislativos que regulan el uso de la carragenina en alimentos, los cuales certifican que su empleo en productos alimenticios se encuentra ampliamente reconocido en México al igual que en Estados Unidos y países europeos.

## I N T R O D U C C I O N

Desde que el hombre existe se ha observado que este tiene cierta preferencia por los alimentos que tienen una mejor apariencia, cuerpo y textura al paladar. De ahí radica la gran importancia que han adquirido las gomas al emplearse para proporcionar estas características a los productos alimenticios en los que se utilizan. Actualmente las gomas han encontrado amplio uso para el mejoramiento de las características sensoriales y físicas de dichos productos.

En el mercado actual existe una tendencia marcada por el uso de gomas, por lo que la demanda de estas se ha incrementado considerablemente, provocando así que la capacidad de producción mundial sea insuficiente para cubrir esta demanda, lo que ha obligado también a los productores a buscar nuevas opciones de hidrocoloides.

Uno de estos productos es la carragenina, que a pesar de llevar muchos años de haber sido descubierta, recientemente su uso ha alcanzado mayor importancia. Es uno de los polisacáridos que tienen mayor demanda en el mercado por sus propiedades estabilizantes, espesantes y gelificantes principalmente.

En ocasiones las personas encargadas de llevar a cabo un desarrollo de un producto alimenticio en el que se encuentra involucrada una goma, específicamente carragenina, no conocen las propiedades funcionales que esta puede impartir a dicho producto e inclusive desconoce que tipo de carragenina se puede emplear, por lo que el objetivo del presente trabajo es realizar una revisión sistemática de los aspectos generales, obtención, propiedades, usos y aplicaciones de la carragenina con fines de apoyo técnico científico para profesionales de la industria alimentaria en el area de nuevos proyectos, producción, control de calidad, investigación y desarrollo, así como para los alumnos que estén cursando carreras relacionadas con la tecnología en alimentos.

## 1 GENERALIDADES DE GOMAS.

### 1.1 DEFINICION DE GOMA

Los polisacáridos son carbohidratos que tienen monosacáridos unidos a través de enlaces glucosídicos; son coloides, no forman soluciones verdaderas como los monosacáridos, no tienen color ni sabor, y su peso molecular puede llegar hasta varios millones. Actualmente se utiliza el término hidrocoloide para referirse a los polisacáridos, ya que debido a su gran capacidad para retener agua, forman partículas coloidales altamente hidratadas. (10)

Los hidrocoloides ó gomas se utilizan en alimentos para mejorar su textura, ya que al ser solubles en agua, proveen al producto importantes propiedades espesantes y gelificantes, además de otras propiedades funcionales secundarias, tales como emulsificación, estabilización y encapsulación, como se puede observar en la tabla 1. En la tabla 2 se presenta el uso industrial de las gomas de acuerdo a sus propiedades funcionales, mientras que en la tabla 3 se presenta la clasificación de los hidrocoloides por su funcionalidad.

Tabla 1 PRINCIPALES USOS DE POLISACARIDOS EN ALIMENTOS.

FUNCION	EJEMPLO
Adhesivo Agente ligante Agente para disminuir calorías. Inhibidor de cristales	Glazé para pasteles. Salsas Alimentos dietéticos Helados, Jarabes de azúcar.
Agente enturbiante Agente protector Emulsificante	Jugos de fruta. Confitería Aderezos para ensalada.
Agente Encapsulante Formador de película	Sabores en polvo. Coberturas en general.
Agente floculante Estabilizante de espumas Agente gelificante Moldantes Protector	Vinos. Bebidas y cervezas. Pudines, postres. Caramelos suaves. Emulsiones de sabores.
Estabilizante	Emulsiones de sabores.
Agente de suspensión	Bebidas de leche con chocolate.
Inhibidor de sinéresis Agente espesante	Prods. congelados. Mermeladas, rellenos para pie, salsas.
Sharma S.C., (7)	

Tabla 2  
USO INDUSTRIAL DE GOMAS DE ACUERDO A SUS PROPIEDADES FUNCIONALES

FUNCION:	PORCENTAJE:
Estabilizante, dispersante	25
Espesante	23
Formador de película	17
Agente retenedor de agua	12
Coagulante	7
Coloide	6
Reductor de fricción y lubricante	5
Otros	5

Sharma S.C., (7)



Las propiedades de los hidrocoloides en general son las siguientes:

## 1.2 PROPIEDADES DE GOMAS.

### 1.2.1 Espesamiento:

Esta propiedad implica los términos "cuerpo", "sensibilidad en la boca", "textura" y se refieren a la viscosidad ó la resistencia de un líquido a fluir. Se define como la proporción esfuerzo cortante / tasa de corte, en donde el esfuerzo cortante es la fuerza aplicada y la tasa de corte el grado al cual el líquido ha sido deformado. Solo en un número de sistemas líquidos el esfuerzo cortante es proporcional a la tasa de corte, estos son denominados como Newtonianos y se caracterizan porque sus viscosidades son independientes del esfuerzo cortante.

La mayoría de las soluciones de polisacáridos producen flujos no-Newtonianos, y el incremento del esfuerzo cortante puede producir también un decremento ó un incremento en la viscosidad. En otras palabras, las soluciones son espesantes y son descritas como pseudoplásticas y dilatantes, donde la viscosidad aparente disminuye al incrementarse la rapidez del esfuerzo cortante aplicado.

Las soluciones reopécticas son aquellas en las que la viscosidad aparente se incrementa al transcurrir el tiempo de aplicación del esfuerzo, al dejarlo de aplicar regresa a su condición inicial por otro camino y finalmente las tixotrópicas son en las que la viscosidad aparente disminuye al transcurrir el tiempo de aplicación del esfuerzo, al dejarlo de aplicar regresa a su condición inicial por otro camino.

Las relaciones entre el esfuerzo cortante y la tasa de corte se muestran en la figura 1, la relación entre la viscosidad y la tasa de corte se muestran en la figura 2, en donde se observa claramente para las soluciones no-newtonianas que la viscosidad depende del esfuerzo cortante. (8)

#### 1.2.2 Estabilización:

Para lograr la estabilidad en productos alimenticios se utilizan polisacáridos en dispersiones acuosas, en donde la fase continua es agua y la fase dispersa puede ser líquido, gas ó un sólido.

Las suspensiones son dispersiones de sólidos, las emulsiones son dispersiones de líquidos y las espumas son dispersiones de gas. En todos estos sistemas existe una tendencia de la fase dispersa a desestabilizarse ó bien a separarse. Con la adición de los polisacáridos apropiados se logra proveer viscosidad a la fase acuosa para disminuir esta tendencia.

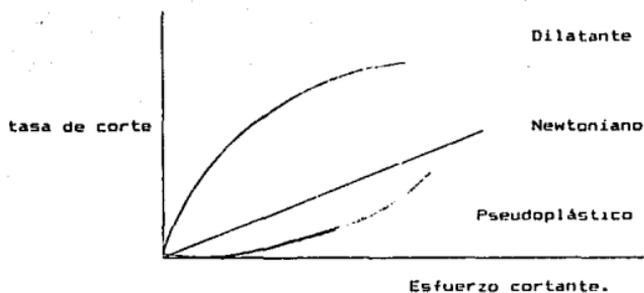


Figura 1 Relación esfuerzo cortante / tasa de corte para sistemas Newtoniano, Dilatante y Pseudoplástico.

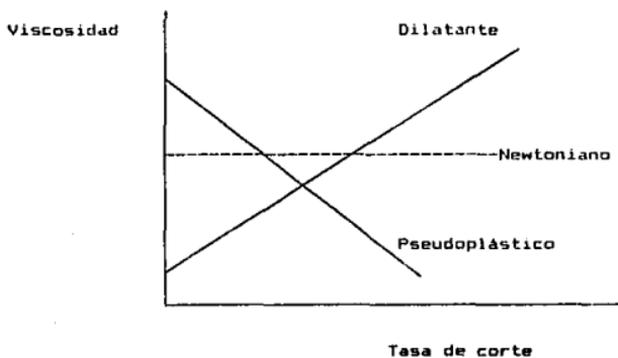


Figura 2 Relación viscosidad / tasa de corte para sistemas Newtoniano, Dilatante y Pseudoplástico.

Sanderson G.R., (2)

### 1.2.3 Formación del Gel:

Todos los polisacáridos solubles en agua proveen viscosidad a la solución en mayor ó menor cantidad, aunque solo algunos de estos tienen la capacidad de formar geles.

La gelación es el resultado de las asociaciones intermoleculares que dan lugar a la formación de redes tridimensionales macroscópicas. Durante dicha asociación se pueden enredar las mismas ó diferentes especies moleculares (Rees y Welsh, 1977).

La gelificación se presenta físicamente alternando la temperatura ó agregando un agente químico apropiado. El gel puede ser considerado un estado intermedio en el sistema líquido-sólido, poseiendo las propiedades de ambos, como se muestra en la tabla 4.

### 1.2.4 Emulsificación:

Durante la preparación de emulsiones, se requiere un emulsificante para reducir la tensión superficial interfacial. En la mayoría de los casos, los polisacáridos no funcionan como emulsificantes, pero si para proveer estabilidad a la emulsión .

Tabla 4: SISTEMAS DE GELIFICACION DE HIDROCOLOIDES  
(Glicksman, 1979)

HIDROCOLOIDE	SOLUBILIDAD		AFECTADO POR ELECTROLITOS		EFECTO DEL CALOR	MECANISMO DE GELIFICACION		CONDICIONES ESPECIALES
	CAL.	FRIO.	SI	NO		TER.	QUIM	
GELATINA	X			X	SE DERRITE A TEMP. AMBIENTE	X		
AGAR	X			X	ESTABLE AL CALOR	X	X	
CARRAGENINA (Kapa)	X			X	NO SE DERRITE A TEMP. AMBIENTE	X		
FURCELARANO	X			X		X		REQUIERE IONES DE POTASIO PARA GELIFICAR.
ALGINATO DE SODIO		X	X		NO SE DERRITE NO ES REVERSIBLE		X	REACCIONA CON IONES CALCIO PARA GELIFICAR
PECTINA	X			X		X		REQUIERE AZUCAR Y ACIDO PARA GELIFICAR
PECTINA (LM)			X	X			X	REACCIONA CON IONES CALCIO PARA GELIFICAR
GOMA ARABIGA	X			X		X		
ALMIDON	X			X		X		
ALGARROBO Y XANTANA	X			X		X		AMBOS SE REQUIEREN PARA GELIFICAR
ALGARROBO Y K-CARRAG	X			X		X		REQUIEREN IONES. POTASIO PARA GELIFICAR

### 1.3. CLASIFICACION DE GOMAS.

En las tablas 5 y 6 se muestran las dos formas más comunes de clasificar los hidrocoloides, de los cuales explicaremos a continuación los de mayor importancia:

#### 1.3.1 Naturales.

##### 1.3.1.1 Exudados de Plantas:

(Whistler y De Miller, 1973; Smith y Montgomery, 1959). Estos son complejos heteropolisacáridos obtenidos a partir de ciertos arbustos y pequeños árboles que crecen predominantemente en Africa y Asia. El término "exudado" se refiere a que este grupo de gomas son secretadas ó exudadas al realizarsele un daño al tejido de la planta, y al exponerse a la atmosfera se forman fuertes nódulos u hojuelas que posteriormente son recolectadas a mano. Dichos nódulos varían de color ya que pueden ser blancos ó cafés, dependiendo del nivel de impurezas que contengan, por lo que son clasificados y seleccionados para ser utilizados en alimentos solo los de mejor calidad. Desde que inicia el proceso de obtención de los nódulos hasta su procesamiento implica labores intensivas y en ocasiones poco costeables, ya que los exudados tienden a ser los hidrocoloides más caros. La goma arábiga, tragacanto y de karaya son los exudados de mayor importancia.

Tabla 5: CLASIFICACION DE GOMAS

NATURALES	SEMISINTETICAS O NATURALES MODIFICADAS	SINTETICAS
Exudados de Arboles: Goma Arábica Goma Tragacanto Goma de Karaya Goma Gatti	Derivados de celulosa Carboximetilcelulosa Metilcelulosa Hidroxipropilmetilcelulosa Hidroximetilcelulosa Celulosa microcristalina	Polímeros Vinílicos: Polivinilpirrolidina Alc. Polivinílico Polímeros carboxi- vinílicos
Extractos de Algas Marinas: Agar Alginatos Furcellarano	Derivados de Almidón:  Almidón Carboximetílico Almidón Hidroxietílico Almidón Hidroxipropílico	Polímeros Acrílicos Ac. Poliacrílico  Poliacrilamida
Gomas de Semillas: Guar Algarrobo	Otros: Pectina LM Alginato de Alginato Trietanolamínico Algarroba Carboximetilica Guar Carboximetilica	Polímeros de Oxido de etileno
Gomas de Cereales: Almidones		
Extractos de Plantas: Pectinas		
Gomas Microbianas: Xantana Dextrana		
Sharma S.C., (7)		

a) Goma Arábiga: Esta goma es obtenida a partir del exudado del árbol de acacia, que se encuentra principalmente en Senegal. Es una mezcla compleja de sales de calcio, magnesio, potasio y ácido arábigo. Su principal característica estructural de la molécula es una cadena central formada por unidades de B - galactopiranosas con terminaciones de ácido glucurónico (Glicksman, 1979; Anderson, 1971).

Es altamente soluble (arriba del 50%) y tiene una baja viscosidad comparada con otros hidrocoloides. En la mayoría de las literaturas se reporta que produce una solución newtoniana, aunque en mediciones de bajo esfuerzo cortante, se ha encontrado un comportamiento pseudoplástico como otros hidrocoloides. Debido a su baja viscosidad puede ser utilizada en niveles elevados, y en combinación con azúcar, para formar geles suaves en concentraciones de 35-50 %.

La goma arábiga es un excelente agente emulsificante para ser utilizado en emulsiones aceite - agua, como en las que se presentan en las bebidas de sabores carbonatadas. Debido a que no imparte color, sabor ni olor, y es completamente soluble en agua, se utiliza en otras bebidas y en confitería para prevenir la cristalización de la azúcar y como espesante.

Tabla 6 ORIGEN BOTANICO Y ESTRUCTURA QUIMICA DE LAS PRINCIPALES GOMAS UTILIZADAS EN ALIMENTOS.

GOMAS	ORIGEN BOTANICO	ESTRUCTURA QUIMICA
<b>Eudódos de Arboles:</b>		
Arábica	Acacia senegal	L-Arabinosa, D-galactosa, L-manosa Ac-D-glucurónico
Gatti	Anogeisus	L-Arabinosa, D-silosa, D-manosa Ac-D-glucurónico.
Karaya	Sterculia urens	D-galactosa, L-manosa, Ac. D-galacturónico.
Traqueantó	Astragalus gossypifolius	D-galactosa, D-silosa, Ac. glucurónico
<b>Semillas:</b>		
Guar	Cyamopsis	D-manosa, B-(1-4) D-galactosa-(1-6) ramificada.
Algarrobo	Ceratonia Siliqua	D-manosa, B-(1-4) D-galactosa-(1-6) ramificada
<b>Extractos marinos:</b>		
Ager	Gelidium sp	D-glucosa, B(1-4), 3,6 anhídrido, L-galactosa-(1-3)+ grupos sulfato en forma de éster, Ac. D-mannurónico B-(1-4), L-glucurónico B-(1-4)
	Laminaria sp	D-galactosa, 3,6 anhídrido, D-galactosa, + grupos sulfato en forma de éster
Carragenina	Chondrus crispus	D-galactosa
	Gigartina sp	
	Euclaea sp	
Furcellarano	Furcellaria fastigata	
<b>Derivados de la Celulosa:</b>		
Carboximetilcelulosa	Madera y algodón	D-glucosa B-(1-4)
Metilcelulosa	Madera y algodón	D-glucosa B-(1-4)
Hidroxiaropilcelulosa	Madera y algodón	D-glucosa B-(1-4)
Celulosa microcristalina	Madera y algodón	D-glucosa B-(1-4)
<b>Gomas Microbianas:</b>		
Xantana		D-glucosa, D-manosa, Ac-D-glucurónico

b) Goma de Karaya: Su uso en general es muy limitado, aunque debido a la elevada viscosidad que tiene en solución, es utilizada como estabilizante en productos como pueden ser cremas batidas.

c) Goma Tragacanto: Por retener su alta viscosidad aún en valores de pH bajos, se utiliza ampliamente en aderezos que contengan vinagre, aunque en mucho de estos productos ha sido ya reemplazada por alginatos ó por goma de xantana.

#### 1.3.1.2 Extractos de Algas Marinas: ( Guisley, 1968 )

El agar, los alginatos, el furcellarano y la carragenina son polisacáridos que se extraen de algas marinas de la clase Rodoficea, todos son polimeros de galactosa y tienen estructuras similares mas no idénticas. La gelación termicamente reversible es una característica de los hidrocoloides que pertenecen a este grupo.

a) Agar: Este hidrocoloide es un extracto seco obtenido de las algas rojas de la especie Gelidium y Gracilaria. Es insoluble en agua fria, y lentamente soluble en agua caliente. Su singularidad es que tiene una temperatura de gelificación de 30-40 ºc, y un elevado punto de ebullición de 80-90 ºc. Su gel es termicamente reversible, y además forma geles frágiles que pueden presentar sinéresis.

Su uso principal es como medio de cultivo y no se utiliza frecuentemente en alimentos, ya que ha sido reemplazado por otros hidrocoloides como almidones y pectinas.

La inclusión de la goma de algarrobo en un producto que contenga agar, incrementa la resistencia del gel, evita deformaciones y al mismo tiempo reduce la sinéresis.

b) Carragenina: La carragenina es un extracto obtenido a partir de las algas rojas de la clase Rodoficea. Dependiendo de la clase de donde se obtengan se pueden encontrar de tres tipos principales: kapa, iota y lambda. Las tres difieren en su contenido de sulfato de éster y de 3-6 Anhidrogalactosa.

La kapa y la iota no son solubles en agua fría y requieren de temperaturas de 70 °C para solubilizarse completamente. En presencia de cationes que induzcan la formación de gel y a temperatura ambiente, la kapa forma geles frágiles característicos por la aparición de sinéresis. La iota forma geles elásticos libres de sinéresis en presencia de iones calcio. La lambda es soluble en agua fría pero no gelifica.

Las carrageninas comerciales son mezclas de estas tres fracciones y para ser utilizadas se debe seleccionar la mejor combinación para una aplicación determinada.

La solubilidad es un factor muy importante que debe ser tomado en cuenta y está relacionado con el número de grupos sulfato de éster que se encuentren en las moléculas.

La carragenina es bien conocida por su capacidad de estabilizar las proteínas de la leche, y por su amplio uso en productos lácteos como helados y yogurts.

No obstante los geles que forman las carrageninas indicadas para productos de leche, los geles en agua son también importantes para elaborar jamones y otros productos. Otros usos importantes de la carragenina son también como agente espesante y estabilizante. Es común utilizarla en estas situaciones en combinación con otra goma como almidón, algarrobo, guar ó carboximetilcelulosa (CMC), para mejorar las propiedades impartidas al alimento.

c) Alginatos: Estos son copolímeros lineales formados de ácido manurónico y ácido L-gulurónico. Proviene de algas marinas café (Faofíceas). Debido a que se obtienen de diferentes algas, varía su composición monomérica por lo que no tienen propiedades similares. Por ejemplo los alginatos ricos en ácido glucurónico producen geles más fuertes y menos elásticos que aquellos preparados con alginatos ricos en ácido manurónico.

Los geles obtenidos a partir de polisacáridos provenientes de algas rojas se forman durante el enfriamiento de soluciones calientes, en cambio los geles de alginatos se forman en frío por inducción intermolecular con calcio involucrando las regiones del ácido glucurónico.

En años recientes, el uso de geles de alginatos en la producción de alimentos ha sido importante, a pesar de que su aplicación es complicada y técnicamente sofisticada, por eso se utiliza en productos que requieren geles estables al cambio de temperatura, como son frutas y postres congelados.

También por sus excelentes propiedades espesantes y estabilizantes, los alginatos se utilizan en aderezos para ensaladas, en bebidas, etc., aunque en valores de pH bajos sus propiedades se ven deterioradas produciéndose así una gelificación ó precipitación, por lo que debe evitarse su uso en productos ácidos como jugos de frutas.

d) Furcellarano: Este extracto tiene propiedades similares a la carragenina pero se utiliza en menor frecuencia en alimentos. En países europeos se utiliza por sus propiedades gelificantes para preparar ciertas conservas, mermeladas y jaleas.

### 1.3.1.3 Gomas de Plantas y Semillas:

A este grupo pertenecen la goma guar y algarrobo. Estructuralmente están formadas por unidades de D-manosa B(1-4) y D-galactosa (1-6).

La goma guar consiste en cadenas lineales formadas por unidades de D-manopiranosil B(1-4) con unidades de D-galactopiranosil  $\alpha$  (1-6) (Goldstein, 1973). La proporción de D-galactosa a D-manosa es 1:2 con una sola unidad de D-piranosil unida con otra por cadenas de D-manopiranosil.

Forma dispersiones coloidales al hidratarse con agua fría. A concentraciones elevadas (arriba del 5 %) las sales multivalentes afectan la hidratación produciéndose la gelificación.

Por su naturaleza no iónica, la molécula de la goma guar es estable a rangos de pH 1.0-1.5, aunque el grado óptimo de hidratación ocurre a pH 7.5-9.0.

En el caso del algarrobo, su proporción de galactosa y manosa es 1:4, por lo que es menos soluble que la goma guar. No puede ser disuelta en agua fría por lo que para lograr su disolución completa se requiere calentamiento.

Ambas gomas dan soluciones con viscosidades elevadas a bajas concentraciones, por lo que son utilizadas ampliamente en productos que requieren estabilización, espesamiento y ligamiento de agua; como helados, bebidas de frutas y aderezos para ensaladas. En productos lacteos, como quesos procesados se usan para impartir textura y suavidad, además para reducir la sinéresis en geles formados por otros hidrocoloides. (9)

#### 1.3.1.4 Gomas de Cereales:

Aunque los almidones no son incluidos habitualmente en temas de gomas, estos exhiben propiedades espesantes y gelificantes muy aceptables, por lo que deben tomarse en cuenta para conocer con mayor amplitud sus propiedades y los usos que tienen.

Actualmente el consumo de almidones en la industria alimenticia es mucho mayor que otros hidrocoloides.

Químicamente, el almidón es una mezcla de dos polisacáridos muy similares: amilosa y amilopectina. La amilosa, es el producto que se obtiene de la condensación de hexosas (D-glucopiranosas), forma cadenas largas lineales que pueden tener de 200 a 2500 unidades, con pesos moleculares que llegan hasta un millón de daltones.

Los monosacáridos están unidos a través de enlaces glucosídicos  $\alpha$ -D-(1-4), es decir, la amilosa es un  $\alpha$ -D-(1-4) glucano, siendo la  $\alpha$ -maltosa la unidad repetitiva de esta estructura química. Una propiedad de la amilosa es su facilidad para adquirir una conformación tridimensional helicoidal.

Por otra parte, la amilopectina es otro  $\alpha$ -D-glucano, que se diferencia de la amilosa por la presencia de ramificaciones y por su forma molecular similar a un árbol, en el que las ramas están unidas al tronco central por enlaces  $\alpha$ -D-(1-6). Las ramificaciones se localizan aproximadamente cada 15-25 unidades por moléculas lineales de D-glucosa. El peso molecular de la amilopectina es muy superior al millón, pudiendo alcanzar los 200 millones de daltones. (8)

En términos generales, los almidones contienen aproximadamente 17-27 % de amilosa y el resto de amilopectina, aunque algunos cereales como el maíz, sorgo y arroz, tienen variedades llamadas "cereas" que están constituidas casi únicamente por amilopectina con un mínimo de amilosa. Existen otras variedades en las que la amilosa alcanza hasta un 80-90 % del contenido total de almidón.

Las propiedades gelificantes de los almidones dependen del contenido de amilosa, la cual por su estructura puede formar puentes de hidrógeno con moléculas vecinas y formar redes tridimensionales. La amilopectina es muy ramificada y previene la asociación física entre las moléculas, lo que evita la gelificación. Típicamente la gelificación con almidones se presenta con el calentamiento de la dispersión de almidón por arriba de la temperatura de gelatinización seguida de un enfriamiento de dicha dispersión.

Cuando se agregan los gránulos de almidón el agua fría, no se observa ningún cambio substancial, hasta que esta es absorbida. Al levantarse la temperatura del agua arriba de los 50°C, los gránulos de almidón comienzan a perder su forma hasta que el agua llega a los 65 °C. El hinchamiento suave ocurre bajo estas condiciones, si continua el calentamiento se puede presentar la ruptura de los gránulos, si se mantiene justo abajo de la temperatura a la cual han perdido su forma comienzan a templarse (Blanshard, 1973; Greenwood, 1973). Si estos gránulos son calentados posteriormente el grado de gelatinización disminuye. Los cambios presentados durante este proceso en la viscosidad son importantes para la industria alimenticia, ya que se utilizan para obtener diferentes propiedades en productos de panificación, enlatados, etc.

### 1.3.1.5 Extractos de Plantas:

Las pectinas son los extractos mas importantes de este grupo, ya que tienen la ventaja distintiva de ser consideradas totalmente naturales por el consumidor, al ser obtenidas a partir de frutos y vegetales. Comercialmente, las principales fuentes de la pectinas son cascaras de citricos y el bagazo de manzana. Están formadas principalmente por ácido galacturónico. Su estructura central son moléculas de ácido-D-galacturónico unidas por enlaces glucosídicos  $\alpha$  D-(1-4), en donde algunos carboxilos pueden estar esterificados con grupos metilo ó en forma de sal. Para propósitos de clasificación, las pectinas son usualmente clasificadas de acuerdo al grado de metil-esterificación.

En general las pectinas de bajo metilo (LM) tienen un grado de esterificación de 50% y se caracterizan por su capacidad de formar geles en presencia de iones de calcio. Su mecanismo de gelificación es similar al de los alginatos, y envuelve una asociación de bloques de ácido galacturónico no esterificado. A pesar de su reactividad con el calcio las pectinas LM son usadas con menor frecuencia que los alginatos debido principalmente a sus variaciones en la calidad.

Las pectinas con alto grado de metil esterificación con D.E. mayor al 50%, son considerablemente mas importantes y generalmente son utilizadas como agentes gelificantes en la producción de mermeladas, jaleas y confiteria en general. La gelificación se produce no por la presencia de calcio, sino por el enfriamiento en presencia del ácido y del azúcar. El ácido suprime las repulsiones de cargas intermoleculares mientras que la azúcar compite con la pectina por el agua disponible; este efecto combinado induce la asociación entre las cadenas y por lo tanto la formación del gel.

Concluyendo la viscosidad de las dispersiones de pectinas depende de varios factores, como son, el peso molecular del polisacárido, el grado de esterificación, la concentración de sales, la presencia de azúcar y el pH del sistema. La viscosidad aumentará al incrementarse el peso molecular, el grado de esterificación y la concentración de sales de calcio; el pH y la temperatura de gelificación dependen directamente del grado de esterificación. (8)

### 1.3.1.6 Gomas obtenidas por fermentación:

La goma de xantana es el único polisacárido microbiano permitido en alimentos, es de elevado peso molecular, y es obtenido por fermentación de un cultivo de Xanthomonas campestris. Posterior a la fermentación en un medio con glucosa la goma es recuperada por precipitación con isopropanol y luego sometida a un secado y a una molienda. Las soluciones de goma de xantana son pseudoplásticas y muestran pequeños cambios en la viscosidad en presencia de sales, en diferentes rangos de pH y con variaciones de temperatura.

Su estructura consiste principalmente en una cadena central formada por unidades de B-D-glucosa enlazadas, con cadenas laterales conteniendo dos unidades de D-manosa, y una de ácido D-glucurónico que se encuentra mezclado con sales de potasio, sodio ó calcio (Kelco Co, 1975).

La goma de xantana es utilizada en aderezos y en jugos de fruta, ya que los valores de pH que presentan estos productos no afectan sus propiedades. Debido a su elevada pseudoplasticidad, los aderezos que la contienen fluyen fácilmente de la botella, pero recobran su viscosidad inicial al reposo; dando como resultado una buena adhesión al guisado al que se le agrega.

Por su facilidad de dispersión en agua fría ó caliente es utilizada en productos como malteadas, salsas y postres.

Como regla general, la inclusión de algunos polisacáridos debilita el sabor. Las soluciones con goma de xantana resaltan el sabor del alimento en la boca; por ejemplo, en los alimentos espesados con almidones, el sabor se mejora considerablemente al agregar la xantana reemplazando parte del almidón.

En otros productos el manejo con bombas se facilita al agregar la goma de xantana, debido a su pseudoplasticidad; además ayuda a una mejor penetración de calor en alimentos enlatados, lo que da por resultado un menor deterioro del producto. (13)

#### 1.3.1.7 Gomas de origen animal:

La gelatina es el único hidrocoloide de grado alimenticio importante que no es un polisacárido, es una proteína derivada del rompimiento del colágeno insoluble.

Es obtenida comercialmente por extracción de la piel ó huesos de puerco ó de res.

Existen dos tipos de gelatinas, la que se deriva del tejido tratado con ácido y tiene su punto isoelectrico en valores de pH de 7-9 y la otra que es obtenida del tejido tratado con una solución alcalina teniendo su punto isoelectrico en valores de pH 4.7 a 5.0.

La gelatina se disuelve en agua hirviendo y al enfriarse hasta 14 °C gelifica, para dar un gel suave, blando, que pueda fundirse a la temperatura corporal. Debido a esto se utiliza principalmente en postres, facilitando el derretido en la boca para proporcionar sabor rápido, y buena textura. El único efecto indeseable que tienen los geles elaborados con gelatina es el endurecimiento que presentan conforme pasa el tiempo, lo que produce sea incomible después de 7 días de almacenamiento. La ventaja que tiene el uso de la gelatina es que no la afectan los cambios de pH ni la fuerza iónica.

### 1.3.2 Semisintéticas ó Naturales Modificadas.

#### 1.3.2.1 Derivados de Celulosa:

La celulosa se encuentra en casi todas las plantas de la tierra y es el material estructural de la pared celular de estas. Químicamente, difieren del almidón simplemente por tener enlaces B(1-4) mas bien que enlaces  $\alpha$  (1-4) uniendo las unidades de glucosa.

La celulosa es completamente insoluble en agua y no es digerida por el cuerpo humano. Para utilizarse en alimentos se requiere la conversión a una forma soluble en agua.

El derivado más importante de la celulosa es la carboximetilcelulosa (CMC), que es fácil de encontrar en diferentes formas diferenciándose entre ellas principalmente por su peso molecular y por el grado de sustitución.

La selección dependerá de la aplicación que se le vaya a dar.

La carboximetilcelulosa es un polimero aniónico, soluble en agua. Sus propiedades pueden ser controladas variando el grado de sustitución y de polimerización. Forma capas fuertes y claras que no se ven afectadas por grasas, aceites ni solventes orgánicos. En solución muestra un comportamiento pseudoplástico.

Su función básica en alimentos es como agente ligante e impartidor de viscosidad a la fase acuosa logrando así estabilizar otros ingredientes del producto, además de prevenir la sinéresis. En algunos postres congelados se utiliza para evitar la formación de cristales y para mejorar el cuerpo y la textura.

En alimentos dietéticos se utiliza como agente ligante y de carga.

Existen otros derivados de celulosa que se utilizan para mejorar las características de los alimentos, la metilcelulosa y la hidroxipropilmetilcelulosa, son un ejemplo de estos, y se utilizan en productos batidos y dulces cubiertos para reducir la absorción de aceite, además de que aportan adhesividad del batido ó cobertura al alimento. Ambos derivados pueden funcionar como emulsificantes, y su estabilidad al ácido es elevada debido a que no contienen grupos con carga negativa. (11-22)

En solución su viscosidad es aceptable, pero en valores de pH bajos con agua caliente, se puede presentar la precipitación para ambos compuestos, dando por resultado una disminución en la viscosidad de la solución y por lo tanto no presentarse la gelificación.

## 2 GENERALIDADES Y OBTENCION DE CARRAGENINA.

### 2.1 ANTECEDENTES.

#### 2.1.1 Descubrimiento:

Las algas marinas y sus extractos, han sido utilizados desde hace mas de 500 años como alimentos, como fuentes de iodo, potasio , fertilizantes y agentes medicinales.

Sin embargo el uso del "Musgo Irlandés" ó alga roja (Rodoficea) es mucho más reciente, se le denomina con este nombre debido a que los Irlandeses que la descubrieron hace aproximadamente 600 años, eran originarios del condado de Carragenina en la costa del sur de Irlanda utilizando ésta alga y su extracto por primera vez como alimento y principalmente como fertilizante. Los Irlandeses llegaron a Europa en el año de 1700 trayendo con ellos una muestra de la alga roja, la cual fué reconocida rapidamente como un componente de la flora natural de la costa de Massachusetts. El aislamiento del extracto polisacárido de dicha alga (carragenina), fué reportado por primera vez en 1837, y la patente de su purificación apareció posteriormente en 1871.

Aunque la demanda de la carragenina aumentó a principios de este siglo ya en forma blanqueada y pulverizada, no fué sino hasta el año de 1920 cuando se produjo con mayor frecuencia a nivel industrial. Varias firmas de la costa oriente de los Estados Unidos comenzaron a obtener el extracto con mayor tecnología y calidad cerca de los años treinta, pero el éxito no fué inmediato sino hasta 1940 durante de Segunda Guerra Mundial cuando realmente aumentó la demanda, lo que provocó el surgimiento de nuevas empresas en Europa, Asia y los Estados Unidos. (1)

#### 2.1.2 Situación Actual:

Actualmente la producción anual de carragenina se calcula en 4530 tons. anuales, de este total se considera que 2300 tons. son producidas en Estados Unidos, en donde el principal productor es Marine Colloids en su planta de Rockland, Maine, que industrializa el 50% de carragenina elaborada en dicho país.

Existen otras firmas de origen francés, danés, inglés y japonés que se reparten el resto de la producción mundial de carragenina.

En la tabla 7 se muestra el consumo de gomas en los Estados Unidos, lo que nos da una idea del lugar que ocupa actualmente la carragenina en este país en comparación con otras gomas.

Tabla / CONSUMO DE GOMAS EN LOS ESTADOS UNIDOS  
Consumo en millones lbs.

GOMAS	EN ALIMENTOS	INDUSTRIALES	TOTAL
Almidón de Maíz	600	2500	3100
Goma Arábiga	24	7	31
Goma Guar	20	45	65
CML	16	100	116
Pectina	12	0	12
Alginato	10	2	12
Gatti	10	1	11
Algarrobo	9	3	12
Larragenina	9	0.2	9.2
Xantana	3	9	12
Hetilcelulosa	2	53	55
Fragacanto	1.3	0.2	1.5
Karaya	1	7	8
Agar	0.3	0.4	0.7
Furcellarano	0.3	0	0.3

Sharma S.C., (7)

## 2.2 OBTENCION.

### 2.2.1 Recolección:

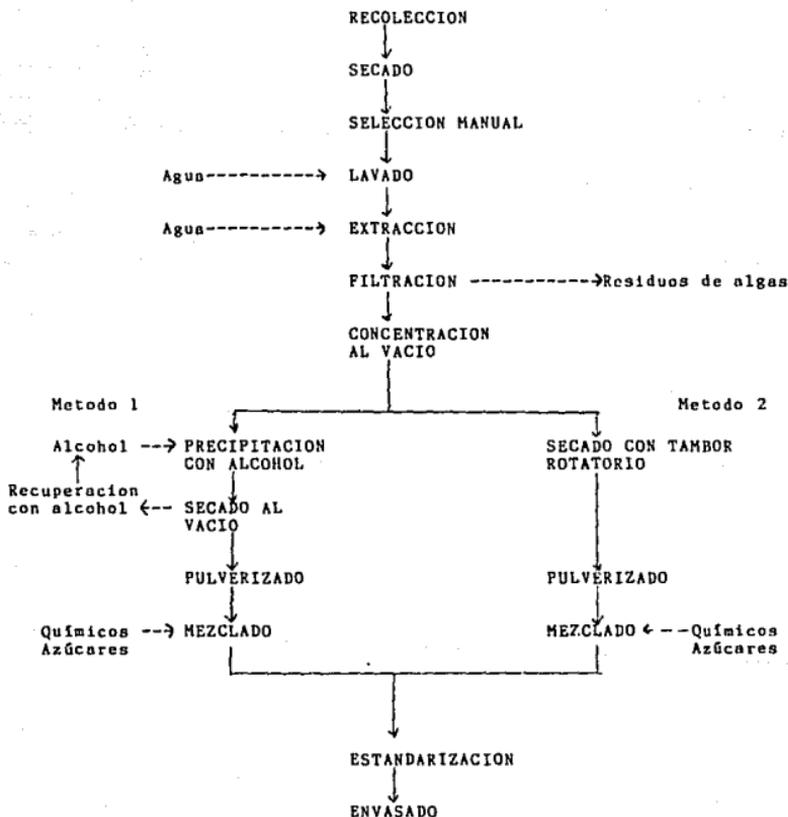
Existen tres formas principales de recolectar la alga roja de donde se extrae la carragenina y estos son:

- a) En forma tradicional ó manual, en donde los trabajadores marinos separan la alga de rocas utilizando rastrillos especiales.
- b) En forma natural, donde cantidades considerables de algas son arrojadas por el mar a las playas después de las tormentas y otros cambios de climas, donde posteriormente son recolectadas por trabajadores.
- c) El cultivo en tanques y granjas marinas, que es la fuente principal para la obtención de la alga roja. Esta forma permite controlar el crecimiento de la hierba y ayuda obtener productos en mayor cantidad y de mejor calidad. (1)

### 2.2.2 Procesamiento:

La carragenina es un polisacárido lineal que se encuentra entre un 2 y 7% en las fibras celulares de ciertas especies de algas rojas, entre las que podemos mencionar: Euchema cottonii, Euchema spingosum, Chondrus crispus y Gigartina stellata, entre otras.

Figura 3: PROCESO DE OBTENCION DE LA CARRAGENINA



El proceso de obtención se inicia con la recolección, según se muestra en la figura 3, en donde inicialmente las algas son sometidas a un secado en el lugar donde fueron recolectadas, esto con el fin de reducir el peso y facilitar así su transportación a la planta donde se llevara a cabo su procesamiento. Con esto se logra también preservar la calidad de la alga.

El secado puede realizarse exponiendo las hierbas al sol ó por métodos mecánicos, buscando reducir la humedad del producto hasta en un 20%. Actualmente los métodos mecánicos son los más utilizados ya que con ellos se logran controlar las condiciones para obtener productos de mayor calidad, evitando así el blanqueado que se produce al exponer las hierbas a los rayos solares y la contaminación por materiales extraños. Una vez que estan secas, las algas se transportan a la planta donde serán procesadas para extraer la carragenina.

2.2.2.1 Separación: Anterior a la extracción es necesario realizar una separación, ya que varios tipos de algas crecen junto al alga roja, lo que puede provocar el obtener extractos con características no deseadas, por ejemplo, Euchema spinosum y Euchema cottonii, son dos algas que tienen extractos con propiedades distintas por lo que necesitan ser separadas antes de llevar a cabo su procesamiento.

En ocasiones esta separación se lleva a cabo en el lugar mismo de la recolección, y es realizado por los mismos trabajadores nativos expertos en reconocer las pequeñas diferencias que presentan ambas especies.

En otro caso, Chondrus crispus y Gigartina stellata son dos especies morfológicamente similares que suelen crecer juntas en el mismo sitio, y en ocasiones son procesadas simultáneamente debido a que las propiedades de sus extractos son similares.

2.2.2.2 Extracción y Recuperación: Las técnicas utilizadas para llevar a cabo estas operaciones han evolucionado en los últimos años, además cada fabricante guarda en secreto el método utilizado para obtener la carragenina.

Las operaciones que le siguen a la separación inician con el lavado de agua fría para remover materiales extraños como sales, arena, piedras y pequeños animalillos que acompañan a las algas.

La extracción consiste en someter el material crudo en agua caliente a una temperatura de 100 °C en condiciones alcalinas en donde una parte de la planta es extraída con 50 partes de solución alcalina durante 1 ó 4 horas para lograr un rendimiento adecuado. La alcalinidad de la solución tiene por objeto ayudar a obtener una extracción completa de los polisacáridos de la hierba y eliminar sustancias que evitan una correcta formación del gel.

Posteriormente la solución que contiene al extracto es pasado a través de un filtro prensa con un filtro ayuda que puede ser celulosa ó tierras diatomáceas con el fin de lograr la decoloración.

El filtrado puede ser calentado con ácido para lograr un degradación de algunas sustancias que faciliten las propiedades estabilizantes de la carragenina.

Una vez realizado el filtrado, el extracto es evaporado hasta tener un contenido máximo de un 2-3% de sólidos , y finalmente, es recuperado por precipitaciones con alcohol ó secado con tambor rotatorio; en caso de que la recuperación se lleve a cabo con alcohol deben utilizarse estrictamente metanol, etanol ó isopropanol, (este método permite remover algunas impurezas solubles).

En la recuperación de secado con tambor rotatorio, se obtiene un producto amorfo conteniendo residuos no removidos durante la filtración además, requiere la adición de pequeñas cantidades de agentes que ayudan a evitar que el material como los mono y diglicéridos se peguen a la superficie, estos compuestos son causantes de que las carrageninas usadas en este método sean turbias en soluciones acuosas, lo que obliga a utilizarlas unicamente en geles que contengan baja cantidad de agua. También las carrageninas obtenidas por este metodo contienen sales solubles que pueden afectar sus propiedades de solubilidad.

En conclusión el método de obtención de precipitación con alcohol permite obtener productos de mayor calidad sin afectar las propiedades del extracto, aunque su costo de operación es mas elevado.

Para obtener rendimientos adecuados por la recuperación por alcohol, es necesario utilizar el volumen de dicho solvente de 1.5 a 4 veces la cantidad del extracto, aunque la cantidad variará dependiendo del contenido de agua que tenga el alcohol empleado, y la que contenga el extracto de carragenina. (1)

Para disminuir el gasto del solvente y lograr su reciclamiento el polisacárido es prensado , eliminando de esta forma el exceso de alcohol que contenga.

Después de la obtención del extracto, este es secado en hornos a presiones reducidas y pulverizado a un tamaño de partícula específica. El promedio del tamaño de las partículas es afectado por el grado de hidratación en el producto terminado y es establecido por las necesidades del usuario .

**2.2.2.3 Estandarización:** La estandarización ha sido desarrollada para usos particulares de carragenina, y no ha sido utilizada por todas las industrias procesadoras.

Dependiendo de las especificaciones establecidas con el cliente se realizarán los cambios necesarios para modificar las propiedades del producto terminado.

En general las carrageninas se producen y se clasifican de acuerdo al uso que se les vaya a dar, por ejemplo:

- Como agentes espesantes en substancias acuosas.
- Agentes estabilizantes para sistemas lacteos.
- Agentes gelificantes para sistemas acuosos.
- Agentes gelificantes para lacteos.

Una carragenina empleada en un sistema de leche con chocolate, es usualmente estandarizada con respecto a la cantidad requerida por unidad de volumen para prevenir el asentamiento de las particulas de cocoa a una combinación específica de tiempo y temperatura.

Así es importante mencionar que los métodos utilizados para la estandarización están en función del uso que se le vaya a dar a la carragenina. Para lograrlo se realizan algunos procedimientos de mezclado de varios extractos ó posterior a la extracción se le puede adicionar algún diluyente inerte como sacarosa ó D-glucosa (dextrosa). El cloruro de potasio y el citrato de potasio son también usados como agentes para estabilizar productos de un gel rígido.

Dicho proceso debe ser usado con discreción para no obtener resultados indeseados en el producto terminado, afectando así sus propiedades gelificantes y espesantes en lugar de mejorarlas. (1)

### 3 PROPIEDADES DE LA CARRAGENINA

#### 3.1 ORIGEN Y ESTRUCTURA BASICA

Las algas proveen tres extractos de importancia comercial, que son:

- Carragenina
- Furcellarano
- Agar

La tabla B muestra las algas rojas de donde se obtienen los diferentes extractos mencionados anteriormente.

Estos 3 extractos comparten estructuras químicas similares, que consisten en moléculas de galactosa unidas por enlaces  $\alpha$  1-3,  $\beta$  1-4 glicosídicos. La tabla 7 muestra las características estructurales comunes de las galactanas de las algas marinas rojas, que permite observar la composición de cada uno de los extractos mencionados anteriormente. Cada extracto se diferencia por la cantidad de moléculas de 3,6 anhidrogalactosa (3,6-AG) que contienen y por el número y la posición de grupos sulfato de éster.

Tabla B CLASIFICACION BOTANICA DE LA ALGA ROJA QUE PRODUCE CARRAGENINA, AGAR Y FURCELARANO.

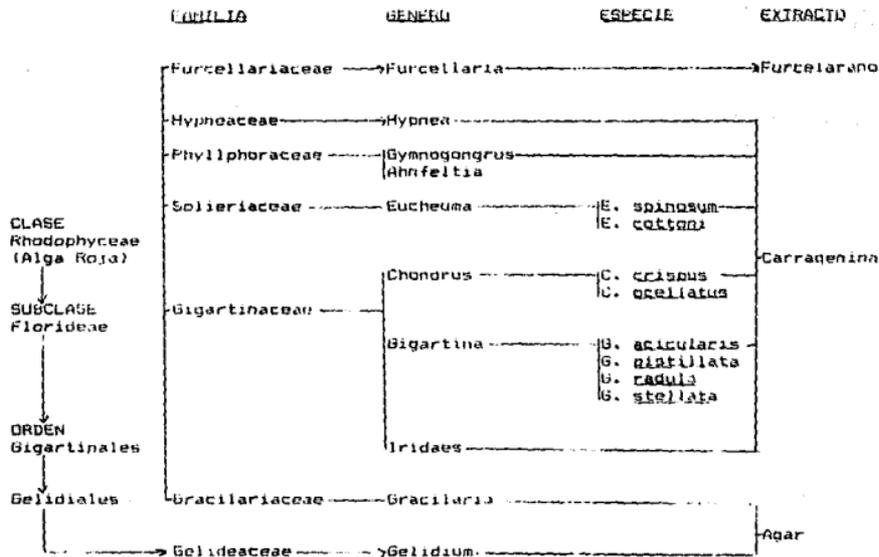


Tabla 9 CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES COMUNES DE LAS GALACTANAS DE ALGAS MARINAS ROJAS.

<u>GALACTANA</u>	<u>FRACCION</u>	<u>UNIDADES DE AZUCAR</u>
AGAR	Agarosa	D-Galactosa 3,6-Anhidro-L-Galactosa
	Agarpectina	
CARRAGENINA	Lambda	D-Galactosa-2-Sulfato D-Galactosa-2,6-Disulfato
	Kappa	D-Galactosa-4-Sulfato 3,6-Anhidro- D-Galactosa
	Iota	D-Galactosa-4-Sulfato 3,6-Anhidro-D-Galactosa- 2-Sulfato
FURCELARANO		D-Galactosa D-Galactosa-4-Sulfato 3,6-Anhidro-D-Galactosa

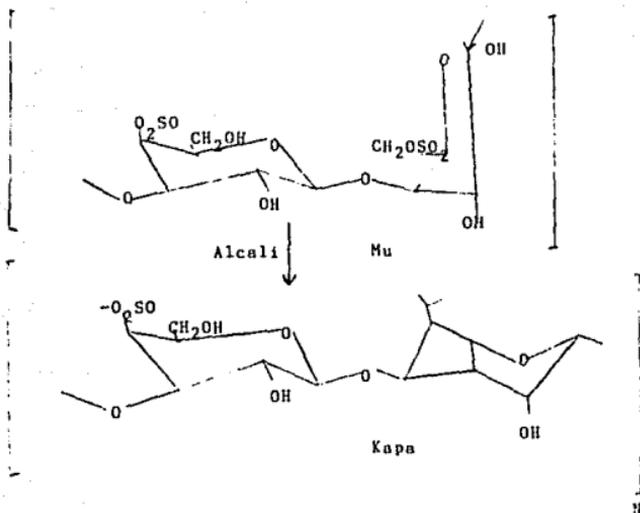
Marine Colloids Inc., (4)

De esta forma podemos definir a la carragenina como un grupo de polisacáridos de galactan extraídos de la alga roja (Rodoficea) de las familias Gigartinaceae, Solieriaceae, Hypneaceae y Phyllopharaceae, que tienen un contenido del 20 % de éster ó más y que además están unidas por enlaces glicosídicos alternantes  $\alpha$  1-3 y B 1-4.

En 1953 Smith y Cook separaron dos fracciones del extracto de la alga Chondrus crispus, al precipitar selectivamente con iones de potasio una parte a la que le denominaron kapa, mientras que a la fracción que no formaba gel ó que no precipitaba le denominaron lambda. Poco tiempo después en 1955, O'Neill determinó con mayor exactitud las estructuras básicas de la carragenina lambda y la kapa. Posteriormente Rees identificó un tercer miembro llamándolo iota.

Actualmente pueden obtenerse estos extractos bien definidos y con elevada pureza, en el caso de la carragenina lambda se obtiene por métodos refinados de fraccionación, las carrageninas iota y kapa se obtienen por extracción de las algas apropiadas en un tratamiento con un álcali para lograr completar la conversión de las unidades eslabonadas 1-4 Anhidrido 3,6, , ver figura 4. (1)

Figura 4: FORMACION DE 3,6 ANHIDROGALACTOSA



Glicksman, M., (6)

Las carrageninas Mu y Nu no son fácilmente aislables, pero su existencia como fracciones separadas puede interferirse por el tratamiento alcali de la mezcla para la obtención de las carrageninas iota y kapa.

Los pesos moleculares para los productos de carragenina comerciales van desde aproximadamente 500,000 (como los recuperados por algas naturales) hasta aproximadamente 100,000 para la mayoría de las aplicaciones, incluyendo el uso en alimentos.

La fig. 5 muestra las estructuras básicas repetitivas del disacárido, las cuales forman las diferentes carrageninas. Las unidades B representan los enlaces 1-3 glicosídicos, mientras que las unidades A representan los enlaces 1-4 glicosídicos.

### 3.1.1 Kapa - Carragenina:

Esta fracción contiene más del 34% de 3-6 AB y 25% de sulfato de éster. Se encuentra en un 28% en la alga Chondrus crispus, pero esta cantidad puede aumentar en condiciones óptimas de proceso; a pesar de esto la kapa-carragenina extraída de las distintas algas tiene características diferentes, debido principalmente a su contenido de 3-6 AB.

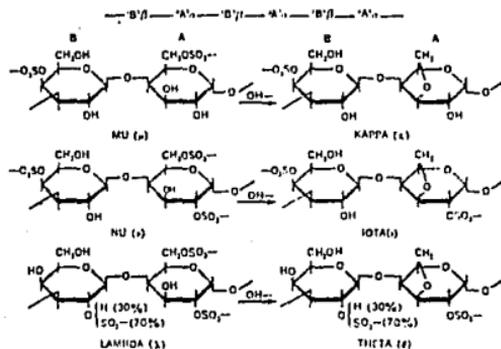


Figura 5 Estructuras de carragenina

Glicksman M., (6)

Sus propiedades se pueden ver también modificadas de acuerdo al tratamiento al que se ha sometido durante su extracción, es decir, Stanley (1963) logró incrementar el contenido de 3-6 AG, al someter a las algas a una extracción alcali drástica, lo que produjo extractos que proporcionan mejores propiedades al tener mayor contenido de 3-6 AG. (1)

La kapa-carragenina excepto en su forma de sodio, no es soluble en agua fría. Cuando se dispersa en agua fría se esponja normalmente para formar una dispersión gruesa que requiere calentamiento de hasta 70°C, para lograr una solubilidad completa; la solución resultante exhibe normalmente una baja viscosidad (p.ej. 50 cps para una concentración del 1.5% a 75 g/c), mientras está caliente y al enfriarse logrará formar un gel más resistente. La temperatura de gelificación y la calidad del gel dependen de la concentración del coloide, así como de la cantidad y el tipo de iones metálicos (P.ej. K<sup>+</sup>, NH<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Sr<sup>++</sup> y Ba<sup>++</sup>) que se encuentran en la solución. En general las soluciones con kapa-carragenina forman un gel firme entre los 45-60 °C y se licúan nuevamente cuando la temperatura se eleva de 10°C a 20°C sobre la temperatura de solidificación.

Los extractos de la kapa-carragenina se usan cuando se requieren geles rígidos. Es importante mencionar el hecho de que mientras el potencial gelificante de la kapa-carragenina es una propiedad inherente, requiere de la presencia de iones inducentes para la formación del gel.

La sal de sodio de la kapa-carragenina en ausencia de cationes inducentes al gel, no es gelificante y permanece fluida al enfriarse. La resistencia del gel con sal de potasio es del orden de 1000 gr/cm a 25°C para una solución al 2% en un producto kapa de elevada resistencia al gel.

De acuerdo a lo anterior, la resistencia del gel se verá incrementada al aumentar la concentración de carragenina y / ó la concentración del ión inductor, ver figura 6.

En presencia de calcio la resistencia del gel es aproximadamente de 1000 grs/cm , lo que indica los fuertes efectos específicos del catión con la kapa-carragenina

Un problema que presentan los geles de kapa-carragenina es la elevada presencia de sinéresis, la cual puede controlarse ó eliminarse al agregar materiales no sinerizantes, como es la iota-carragenina.

### 3.1.2 Iota-Carragenina:

Contiene aproximadamente 30% de 3,6 AG y un 32% de sulfato de éster por peso. Su fuente principal es alga de la especie Eucheuma spinosum. No existe en la naturaleza, sino más bien se considera un compuesto intermedio con elevadas cantidades de 3,6 AG, al igual que la Nu-carragenina. La mayor diferencia entre la iota y la kapa-carragenina es la cantidad de 2-sulfato que contiene en el enlace 1-4 glicosídico. Al igual que la kapa-carragenina, el contenido de 3,6 AG de la iota carragenina puede aumentar al utilizar las mismas técnicas de obtención que para la kapa-carragenina.

La sal de sodio no es gelificante y es soluble en agua fría. En presencia de cationes inductores al gel, como  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  y  $\text{K}^{+}$  (en orden de actividad descendente), (Fig 7) y después de enfriarse, la iota-carragenina forma geles elásticos libres de sinéresis teóricamente reversibles a concentraciones del orden de 0.3%.

En dispersión en agua fría, ó en forma de gel "roto", las soluciones de iota-carragenina con calcio son tixotrópicas con un límite elástico muy bajo. Estas dispersiones tienen una elevada resistencia al corte, permaneciendo inafectadas normalmente después de haber estado expuestas a largos periodos de molienda ó fuerte mezclado.

Figura 6:  
Efecto del catión  
en la resistencia  
del gel.

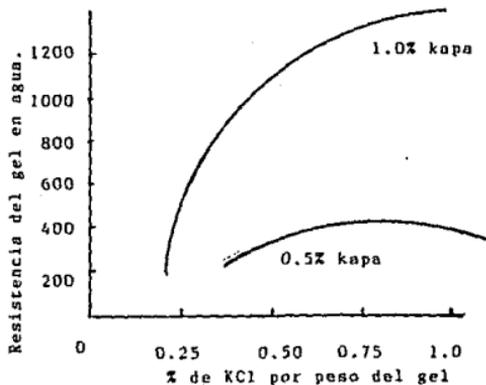
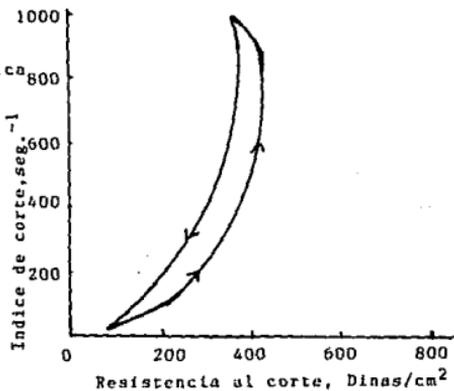


Figura 7:  
Naturaleza tixotrópica  
de carrageninas Ca<sup>++</sup>  
iota en solución.



La iota-carragenina exhibe también elevada tolerancia a elevadas concentraciones de sal. Puede disolverse en soluciones calientes de salmuera y permanecer aún después de enfriarse .

Es estable a ciclos repetidos de congelación y descongelación y a la retardación de la actividad química, que da por resultado una elevada eficiencia en productos hidrodegradables, como son los antibióticos líquidos .

La nu-carragenina que posee propiedades similares a la iota se obtiene al tratar la alga de la especie Eucheuma uncinatum con una solución 3 molar de KCl. Su uso y propiedades aún se encuentran en desarrollo, y por lo tanto son todavía limitados. (2)

### 3.1.3 Lambda-Carragenina:

Dicho extracto contiene aproximadamente un 35 % de sulfato de éster en peso sin ninguna cantidad de 3,6 AG. Aún así, si se extrae bajo condiciones alcalinas, el 6-sulfato es eliminado del enlace 1-4 glicosídico y se obtiene la formación de 3,6 AG.

El límite en donde todos los grupos 6-sulfato son eliminados, se ha denominado theta-carragenina, la cual no es producida comercialmente. En algunos casos cuando las algas que dan origen a la kapa-carragenina crecen mezclados junto con las que dan origen a la lambda-carragenina, la formación de la theta-carragenina es accidental durante la anhidrización de la kapa-carragenina durante el proceso.

Por otro lado el tratamiento alcalino de la lambda-carragenina cruda con solución de boro, seguido por la adición de KCl da por resultado la precipitación de un tercer componente denominado Mu-carragenina, que contiene toda la D-galactosa 4 sulfato y 3-6 AG presente en la lambda-carragenina cruda. Su estructura es similar a la de la kapa-carragenina y puede ser convertida a un polímero conteniendo las propiedades similares a la kapa-carragenina con tratamiento álcali en los cuales los grupos 6 sulfato son eliminados.

La lambda-carragenina forma soluciones pseudoplásticas en agua, que fluyen libremente y su reología es esencialmente independiente de los efectos de iones inorgánicos específicos. Puede producir las más elevadas viscosidades en agua que el resto de las otras carrageninas. Una solución típica al 1% puede producir viscosidades de 600 cps, (Fig.8).

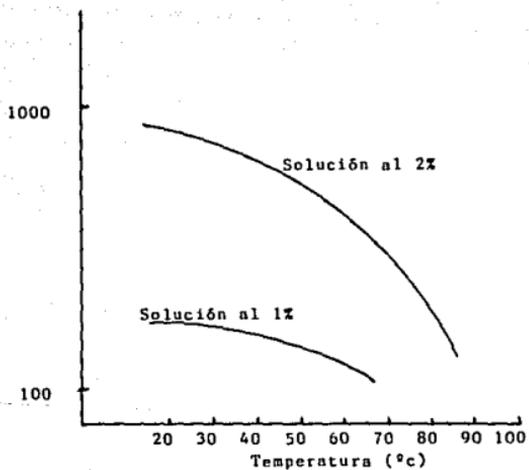


Figura 8: Comportamiento de viscosidad-temperatura de los productos lambda de viscosidad media típica.

Los productos de la lambda-carragenina son efectivos como estabilizantes de espuma, emulsión y suspensión.

Su caracter no gelificante contribuye a la estabilidad del producto sobre una amplia gama de temperaturas, incluyendo la región de congelación y descongelación. (6)

### 3.2 PROPIEDADES GENERALES

Las propiedades generales de la carragenina se muestran en la tabla 10 en forma general, pero a continuación se describen en forma desarrollada cada una de sus propiedades:

#### 3.2.1. Solubilidad:

El agua es el mejor solvente para la carragenina, aunque existen varios factores que influyen en esta propiedad, como son la temperatura, la presencia y el tipo de iones asociados con el polímero, la presencia de otros compuestos orgánicos solubles en agua, sales, y el tipo de carragenina.

##### 3.2.1.1 En Agua Caliente.-

Todos los productos de carragenina son facilmente solubles en agua caliente, es decir arriba de la temperatura de fusión del gel de un producto determinado, la gama de gelificación es de 40-70 °C dependiendo de la concentración y de los cationes presentes.

Tabla 10 PROPIEDADES COMPARATIVAS DE CARRAGENINA

SOLUBILIDAD	KAPA	IOIA	LAMBDA
Aqua caliente	Soluble a más de 160GF (71°C)	Soluble a más de 160 GF (71 °C)	Soluble
Agua fría	Soluble en sal Na+ esponjamiento limitado a elevado de la sal K+ Ca++ y NH4+	Soluble en sal Na+ La sal Ca++ proporciona dispersiones tixotropicas	Solubles en todas las sales
Leche caliente	Soluble	Soluble	Soluble
Leche fría	Insoluble	Insoluble	Se dispersa con el espesamiento
Leche fría añadiendo PFTS	Se espesa ó gelifica	Se espesa ó gelifica	Espesamiento ó gelificación
Soluciones concentradas de azúcar	Soluble en caliente	Difícilmente soluble	Soluble en caliente
Soluciones concentradas de sal	Insoluble en frío y caliente	Soluble en caliente	Soluble en caliente
<b>GELIFICACION</b>			
Efecto de los cationes	Gelifica con mayor fuerza con K+	Gelifica con mayor fuerza con Ca++	No gelifica
Tipo de gel	Fragil con sinéresis		No gelifica
Efecto de la goma de algarrobo	Sinergistica	Ninguno	Ninguno
<b>ESTABILIDAD</b>			
pH neutro y alcalino	Estable	Estable	Estable
pH ácido (3.5)	La hidrólisis de la solución se acelera por el calor. El estado gelificado es estable.		Hidrólisis

Marine Colloids, (4).

### 3.2.1.2 En Agua Fria.-

Lo más importante para controlar la solubilidad en agua fría es el carácter hidrofílico de la molécula que depende de los grupos sulfato de éster y de las unidades de galactopiranosil que existan al contrario de la presencia de la molécula más hidrofóbica que es 3-6 anhidrogalactopiranosil (3,6 AGP). P.ej. en el caso de lambda-carragenina que no tiene 3-6 AGP y tiene mayor porcentaje de grupos sulfato de éster, es soluble en agua fría con alto contenido de sales.

La kapa-carragenina, tiene menos grupos hidrofílicos sulfato de éster y tiene mayor proporción de grupos hidrofóbicos 3-6 AGP es soluble en agua fría que contenga únicamente sales de sodio.

Ante la presencia de cationes hidrofóbicos, como potasio, el balance solubilidad-insolubilidad es adecuado, lo que origina la formación del gel.

Así existe un espectro de solubilidad, dependiente del balance hidrofílico-hidrofóbico, propio de la estructura primaria de los diferentes tipos de carragenina. Esta estructura únicamente es responsable de las características de solubilidad de las carrageninas. Otros factores como la localización de los grupos de la cadena del polímero y su conformación molecular son también factores decisivos para determinar la solubilidad.

En general todas las sales de sodio de carragenina son solubles en agua fría. Otras formas de sales normalmente potasio y calcio de kapa e iota-carragenina no son posibles, pero esponjarán como una función de la concentración y tipos de cationes presentes principalmente.

En la práctica se asume que cuando la viscosidad de una dispersión de carragenina fría es esencialmente la misma que sería después del calentamiento y enfriamiento, la carragenina se solubiliza.

La hidratación de la carragenina se lleva a cabo con mayor rapidez a pH bajos, a niveles de pH 6 los tipos de hidratación disminuyen considerablemente. La hidrólisis ácida de los enlaces glicosídicos son más significantes a niveles de pH bajos, especialmente a pH 3 ó menos. Este proceso de despolimerización es mucho más rápido a temperaturas elevadas y por esta razón existen algunas limitaciones prácticas. (1-6)

### 3.2.1.3 En Leche.-

a) En leche caliente.- Todas las carrageninas son solubles en leche caliente.

b) En leche fría.- La lambda-carragenina tiene mayor facilidad para dispersarse en leche con temperatura de 5-10°C.

Su insensibilidad a la presencia de iones  $K^+$  y  $Ca^{++}$ , con su contenido más elevado de sulfato de éster, puede ocasionar esta actividad en leche fría.

A mayor peso molecular de la lambda-carragenina, menor debe ser la concentración necesaria para determinar el grado de espesamiento. También las intensidades de hidratación y dispersión dependen, tanto del corte aplicado, como de la distribución del tamaño de partículas de carragenina.

Para la iota y kapa-carragenina son generalmente insolubles en agua fría, se espesan correctamente y gelifican los productos de leche cuando se usan en unión de pirafosfato tetrasódico (PFTS). Esas sales por sí mismas tienen la facultad de formar geles débiles en leche fría, pero es posible que formen geles mucho más rígidos al ser combinados con carragenina que con PFTS solo.

#### 3.2.1.4 En Soluciones de Azúcar.-

Cuando se dispersan en soluciones concentradas frías de azúcar, todas las carrageninas son relativamente insolubles, lo cual hace posible que se utilice como una valiosa técnica de dispersión para carragenina.

La kapa y lambda-carragenina son solubles en soluciones de sacarosa tan elevadas como al 65 % después de calentarlas hasta 70°C. Por otra parte la iota-carragenina sola es difícilmente soluble en solución concentrada de azúcar a cualquier temperatura.

### 3.2.1.5 En Soluciones Salinas.-

Solamente la iota-carragenina tolera soluciones concentradas de electrolitos (teóricamente la carragenina lambda es también soluble en soluciones concentradas de sal) sin embargo en la práctica los productos lambda que tienen cierta cantidad del tipo kapa son menos compatibles con la sal.

### 3.2.1.6 Con Solventes Miscibles con Agua.-

Pueden incorporarse el alcohol, la acetona, la glicerina y solventes similares en las soluciones de carragenina donde la cantidad de solvente tolerado depende del tipo ó tipos de carragenina, del peso ó de los pesos moleculares de la carragenina empleada, del equilibrio de cationes y del método empleado para incorporar el solvente.

Estos solventes miscibles en agua hacen excelentes dispersiones para carragenina y otros coloides cuando se dispersa primero el polvo ó se "humidifica" en el solvente antes de adicionarlo al agua.

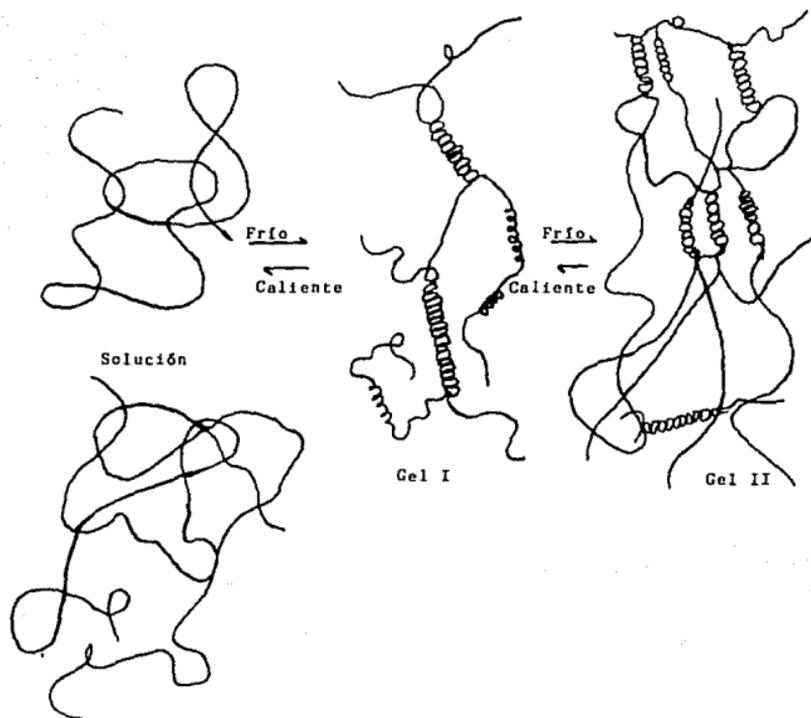
### 3.2.2 Gelificación:

#### 3.2.2.1 Mecanismo de Gelificación.-

El mecanismo de gelificación de la carragenina no ha sido aún bien definido. Se ha estudiado por difracción de rayos X las fibras de carragenina iota que tienen una configuración de hélice. A temperaturas por arriba del punto de fusión del gel, la agitación térmica se sobrepone a la tendencia a formar hélices y los polímeros existen en la solución como espirales desordenados como se pueden observar en la figura 9. Después de enfriarse, a través de la transmisión solución-gel se forma una red de polímeros tridimensional, en la cual las hélices dobles forman puntos de unión para las cadenas de los polímeros (gel I). Al continuar el enfriamiento se ocasiona la agregación de estos puntos de unión, dando por resultado la configuración final del gel (gel II).

De aquí continúa que la rapidez a la cual ocurre esta transición afecta la resistencia final del gel, lo cual es el caso. Como cualquier mecanismo para "enrollar" una cadena de doble hélice requiere un extremo libre, es evidente que aún en una coca se puede bloquear una longitud de cadena considerable. De hecho, se ha observado que la presencia de una "coca" en doscientos residuos han tenido un efecto dramático sobre la resistencia del gel. (4-10)

Figura 9 Mecanismo de gelificación.



Los geles de galactan de algas marinas rojas exhiben una amplio espectro de propiedades texturales. Aparte de las características obvias de la resistencia las propiedades del gel como estabilidad, tolerancia a la congelación-descongelación y sinéresis forman un tipo de espectro relacionado al contenido de sulfato de éster. La agarosa, en un extremo no contiene sulfato de éster, y forma geles fuertes, frágiles que son turbidos, con sinéresis y no son estables en ciclos de congelación-descongelación. En otro extremo la iota-carragenina tiene exactamente las propiedades opuestas. La kapa-carragenina exhibe una función intermedia a varios grados, dependiendo del contenido de sulfato de éster. Además estas propiedades funcionales del gel son afectadas por el mismo peso molecular.

En general la reducción en el peso molecular da por resultado la pérdida de resistencia del gel, la disminución de sinéresis y la turbidez reducida del gel.

La kapa-carragenina se produce comercialmente para aplicarse como agente gelificante, además los productos incluyen generalmente los cationes que se requieren ( $K^+$  en este caso) en sus productos ó hacen recomendaciones específicas para otras adiciones. La iota carragenina gelifica mas con  $Ca^{++}$  para formar un gel elástico que no presenta sinéresis.

La mayoría de las carrageninas gelifican con leche, aún la carragenina lambda que no gelifica en agua en ausencia de cationes forma geles en leche con una concentración aproximada del 0.2% en peso de leche.

Debido a que la carragenina lambda no es sensible a los iones metálicos, su gelificación se puede atribuir a la formación del sistema carragenina-proteína con la ayuda ó presencia de iones  $Ca^{++}$  de la leche.

Algunos trabajos han demostrado que la interacción en sistemas de leche es más bien con la caseína que con fracciones de albúmina.

En las carrageninas kapa e iota, además del enlace carragenina-proteína se presenta un efecto de gelificación con agua con los cationes  $Ca^{++}$  y  $K^{+}$  en la leche.

Sus propiedades gelificantes parecen ser similares tanto en leche como en agua cuando se encuentran presentes los cationes apropiados y la concentración es la adecuada. Otro factor que influye en la gelificación de la carragenina en el leche, es el contenido de grasa.

Algunas sales pueden ser utilizadas para modificar el tipo de gel durante el enfriamiento de la leche que contiene kapa-carragenina dichos geles pueden presentar sinéresis. La habilidad que tienen varias sales (polifosfatos, carbonatos, citratos, etc.) de quelar ó precipitar  $Ca^{++}$ , pueden ser utilizadas para modificar algunos geles que contengan kapa-carragenina.

La iota-carragenina disuelta en agua caliente y posteriormente enfriada puede producir menos sinéresis que con leche, así mismo la adición de sales como polifosfatos, citratos y carbonatos pueden reducir la sinéresis de los geles de leche con iota-carragenina.(4-10)

### 3.2.3 Viscosidad:

a) Condiciones.- Las viscosidades de las soluciones de carragenina se especifican bajo condiciones en las que las tendencias gelificantes se han eliminado. Cuando se enfria una solución con carragenina gelizante, la viscosidad se incrementa gradualmente hasta alcanzar una temperatura de gelificación. En este punto se presenta un incremento súbito y muy importante de la viscosidad al empezar a fraguar el gel. Considerando las propiedades de flujo de la carragenina es necesario, distinguir entre el estado de la solución y el gel. La transición de solución a gel depende del tipo y concentración de carragenina, y de los cationes presentes. Por lo tanto las mediciones de la viscosidad se especifican a temperaturas suficientemente elevadas (p.ej. 75°C) para emitir los efectos de la gelificación. La concentración de carragenina es generalmente de 1.5% por peso de la solución acuosa.

En esta forma los tipos tanto gelificantes como no gelificantes de la carragenina pueden compararse entre si, así como con otros coloides.

Las viscosidades de las carrageninas solubles en agua fría (no gelificantes) se especifican , además, a concentraciones del 1.0% a 259c.

Las carrageninas comerciales producen soluciones que oscilan en una viscosidad entre 5 - 8000 cps cuando se miden al 1.5% y a 759c en un viscosímetro Brookfield. Las soluciones exhiben propiedades de flujo pseudoplásticos y son suficientemente dependientes del corte de manera que es necesario especificar la intensidad del corte que se use para hacer las mediciones de viscosidad.

b) Características:

Las carrageninas forman típicamente soluciones de elevada viscosidad. Esto se debe a su estructura molecular, lineal no ramificada y de naturaleza polielectrolítica. La repulsión mutua de muchos grupos de sulfato de éster cargados negativamente a lo largo de la cadena de polímeros ocasiona que la molécula sea rígida y altamente extendida, mientras que su naturaleza hidrofílica ocasiona que sean circundadas con una envoltura de moléculas de agua inmovilizadas. Todos estos factores contribuyen a la resistencia al flujo ó viscosidad.

La viscosidad depende de la concentración, de la temperatura, de la presencia de otros solutos, del tipo de carragenina y su peso molecular. La viscosidad se incrementa exponencialmente con el peso molecular y casi exponencialmente con la concentración. (4-10)

Este funcionamiento es típico de los polímeros lineales que conducen grupos cargados y es el resultado de la interacción incrementada (en concentración) entre las cadenas de polímeros.

Las sales bajan la viscosidad de las soluciones de carragenina reduciendo la repulsión electrostática entre los grupos de sulfatos. Este funcionamiento es normal para las macromoléculas iónicas.

La viscosidad disminuye conforme aumenta la temperatura. Nuevamente el cambio es exponencial y completamente reversible siempre que ese calentamiento se efectue en ó cerca del óptimo de esta estabilidad de pH 9 y no se prolonge hasta un punto donde ocurra una importante degradación térmica. Las carrageninas tanto gelizantes (Kapa e iota) como no gelizantes ( $\lambda$ ) se comportan de esta forma, a temperaturas arriba del punto de gelificación de la carragenina, (nuevamente al enfriarse los tipos gelizantes se incrementa abruptamente la viscosidad aparente hasta alcanzar el punto de gelificación, si están presentes los contraiones  $K^+$  ó  $Ca^{++}$  esenciales para la gelificación). (4)

### 3.2.4 Reología:

En solución el funcionamiento pseudoplástico de la carragenina corresponde estrechamente a la ecuación de la fuerza:

$$\log N\dot{\gamma} = \log a + (b - 1) \log \dot{\gamma}$$

donde  $N$  es la viscosidad aparente, " $\dot{\gamma}$ " la tasa de corte, " $a$ " el índice de consistencia y " $b$ " el índice de comportamiento del flujo, " $\dot{\gamma}$ " es una constante que varía de acuerdo al promedio usado.

Para las soluciones de carragenina " $b$ ", es ó bien una unidad (flujo newtoniano) ó menos que la unidad (corte - adelgazamiento). Para una amplia gama de tasas de corte (dos ó más) puede obtenerse un mejor ajuste a los datos experimentales añadiendo un término cuadrático:

$$\log N \dot{\gamma} = \log a + (b - 1) \log \dot{\gamma} + c \log^2 \dot{\gamma}$$

El coeficiente  $c$ , en esta ecuación es ó bien cero (en estricto funcionamiento de la ley de la fuerza) ó negativo.

Las carrageninas específicamente manufacturadas para aplicaciones de espesamiento de agua son usualmente del tipo lambda ó la sal de lambda y kapa.

Aquí son deseables las viscosidades elevadas del agua y el elevado peso molecular contribuyendo a esto la hidrofobicidad de la lambda carragenina. Para usos de gelificación es deseable la baja viscosidad en solución para facilidad de manejo y afortunadamente las carrageninas de elevada resistencia al gel (sales de potasio y calcio mezcladas de kapa e iota carragenina) cumplen con este requisito debido a su mayor hidrofobicidad y al efecto de los iones de calcio.

A temperaturas normales de operación (menos de 40°C), las carrageninas tienen la facultad de impartir una amplia gama de propiedades de flujo desde newtoniana, en el caso de la carragenina de bajo peso molecular, hasta grandes variables de pseudoplasticidad en el caso de la lambda-carragenina.

Casi cualquier tipo de reología puede diseñarse en un sistema a través de la elección apropiada de componentes hidrocoloides. Las propiedades reológicas de la carragenina pueden ser influenciadas ó controladas por medio de la manipulación de variables como:

- Tipos y concentración de carragenina.
- Tipos y concentración de cationes.
- Tipo de procesamiento de la carragenina.
- Combinación con otros hidrocoloides.

### 3.2.5 Reactividad:

La carragenina posee una fuerte carga negativa arriba del rango de pH 7, lo que conduce a reaccionar con otros polielectrolitos. Su reactividad química se debe principalmente a los grupos sulfato de éster que contienen, R-O-SO<sub>3</sub>, que son fuertemente aniónicos.

Las proteínas, que son anfólitos, precipitan en presencia de carragenina cuando el pH de la solución está por debajo del punto isoeléctrico de la proteína. Esto dependerá del pH que haya sido utilizado para separar las proteínas similares con diferentes puntos isoeléctricos.

La reacción de la carragenina con proteínas puede ser en forma directa ó mediante la presencia de cationes polivalentes como calcio, el cual actúa como puente y alterna las características de las cargas de los cationes participantes removiendo las cargas de los grupos carboxilo. Además los puentes iónicos, los puentes de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waals pueden también ser importantes en la formación de complejos carragenina-proteína.

La reacción depende de la relación de carga neta del complejo carragenina-proteína, además de estar en función del punto isoeléctrico de la proteína y del pH del sistema, depende también de la relación de peso de la proteína con la carragenina. La amplitud de la reacción es mayor cuando la relación de carga neta es igual a uno, resultando casualmente la precipitación de un complejo insoluble proteína-carragenina.

Las figuras 10 y 11 son ambas, representación estilizada de estos tipos de interacciones.

En ó por debajo del punto isoeléctrico de las proteínas puede presentarse una interacción directa de polianiones (carragenina) y policationes (proteínas).

Para ciertas proteínas como en el caso de las de la leche, la interacción puede ocurrir por arriba del punto isoeléctrico aún cuando tanto la carragenina como la proteína tengan cargas negativas netas. Sin embargo también puede ocurrir la interacción directa si las moléculas de la proteína tienen regiones expuestas ó residuos de aminoácidos contiguos cargados positivamente, ver figura 10 , aunque su carga neta pueda ser negativa.

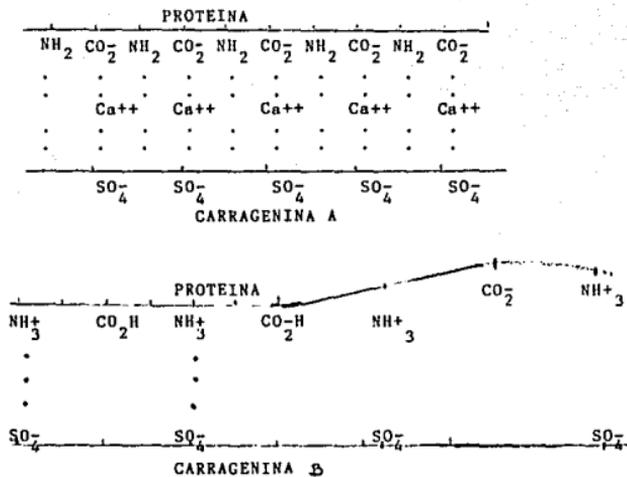
Se ha visto que el componente de la caseína kapa de la leche reacciona tanto con la carragenina lambda como con la carragenina kapa por este mecanismo. Las proteínas de la leche sensibles al calcio y la caseína B no reaccionan directamente con carragenina, pero forman complejos débiles en presencia de iones de calcio.

Es probable que ambos tipos de interacción ocurran en la reacción comercialmente importante de carragenina con leche para formar geles ó para estabilizar la suspensión del cacao en la leche con chocolate.

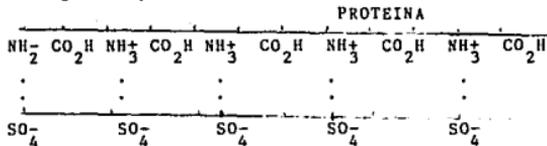
La carragenina lambda se caracteriza por producir espesamiento y estabilización en leche fría.

REACTIVIDAD DE PROTEINA CON CARRAGENINA  
(Fig. 10)

Arriba del punto isoelectrico.



Abajo del punto isoelectrico

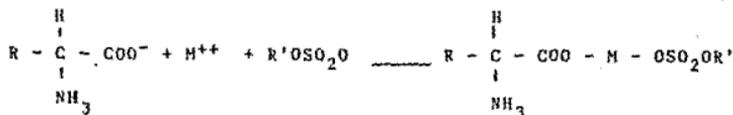


\* Glucksman M., Food Hydrocolloids. Vol II.  
CRC Press, Cleveland, 1983.

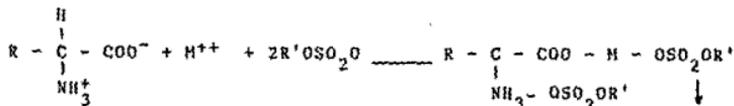
## REACTIVIDAD DE PROTEINA - CARRAGENINA

(Fig. 11)

## ARRIBA DEL PUNTO ISOELECTRICO



## EN EL PUNTO ISOELECTRICO



## ABAJO DEL PUNTO ISOELECTRICO



## INTERACCION DE LAS MOLECULAS DE PROTEINA - CARRAGENINA.

\* Marine Colloids Inc., Carrageenan, Monograph Num. 1, FMC Corporation, Nueva Jersey, 1977.

La carragenina kapa aumenta su efectividad si se disuelve a 50°C para utilizarla como estabilizante en leche con chocolate.

Otros usos donde se puede aprovechar la reacción para eliminar proteínas indeseables en una solución, p.ej. en la clarificación de cerveza, al flocular proteínas en el mosto ó para recuperar y concentrar proteínas, que de otra manera serían difíciles de remover de la solución.

Los usos más importantes de la interacción carragenina-proteína se encuentran en productos alimenticios.

Estas características de la carragenina permiten crear diferentes propiedades como son:

- Estabilidad de emulsiones.
- Estabilidad en el ciclo congelación-descongelación.
- Control de la viscosidad.

### 3.2.6 Estabilidad:

#### 3.2.6.1 En Estado de Solución.-

La carragenina generalmente es estable en ó por arriba del pH neutral, debido a ésto la mayoría de los procesos con carragenina se llevan a cabo en condiciones alcalinas y el pH final de los productos es normalmente entre 7-11, aún a temperaturas elevadas.

En condiciones ácidas se puede producir la hidrólisis de los enlaces glicosídicos, resultando primero una pérdida de viscosidad y posteriormente afectando el potencial de gelificación.

El índice de hidrólisis para cualquiera producto de carragenina está particularmente en función de la acidez, de la temperatura y del tiempo. La partición ocurre preferentemente en los eslabones 1-3 glicosídicos y se acelera considerablemente por la presencia del sistema de anillos de 3-6 AG.

La sulfatación de C-2 de las unidades eslabonadas 1,4 en la carragenina iota, logra moderar el ataque por ácidos, al extremo de que dicha carragenina exhibe un índice de degradación aproximadamente de la mitad de la carragenina kapa. La carragenina lambda pura sin ningún 3,6 AG, se hidrolizará con ácido en aproximadamente la mitad de lo se hidroliza la carragenina kapa.

#### 3.2.6.2 En Estado de Gel.-

Las carrageninas iota y kapa son bastante más estables en condiciones de ácidos libres. Los geles al 0.5% en valores de pH de 3.5 - 4.0 permanecen estables en almacenamiento por un año ó más, ya que cuando se presenta la hidrólisis con ácidos es en forma rápida y normalmente no se acelera con el paso del tiempo. Para usos prácticos es importante conocer las limitaciones de la carragenina bajo condiciones ácidas (ya sea en solución ó en gel).

Por lo tanto el tiempo de procesamiento con valores de pH bajos y elevadas temperaturas deben mantenerse por poco tiempo.

Las figuras 12 y 13 ilustran la relación del peso molecular a la viscosidad y resistencia del gel. (4)

### 3.2.7 Modificación Química y Enzimática:

Como se mencionó anteriormente las soluciones de carragenina son más estables a valores de pH elevados, por lo que no se recomienda procesarlas en valores de pH menores de 3.5 . A pesar de que los grupos sulfato de éster son estables al tratamiento ácido, ver figura 14 , no deben de ser removidos bajo condiciones ácidas con la finalidad de evitar modificaciones en el producto terminado.

Al someter soluciones de carragenina a tratamientos alcalinos se presenta una eliminación de residuos de enlaces de sulfato de éster (1-4) formados con 3-6 AG. Esto es una evidencia de que existe una ligera pérdida de algunos sulfatos al someterlos a condiciones alcalinas. Dicho tratamiento se convierte a la fracción original insoluble, en presencia de KCl, en una fracción intermedia que es la Mu-carragenina.

Algunos estudios han comprobado que también por medio de las enzimas se puede lograr realizar algunas modificaciones a las fracciones de carragenina. Las enzimas pueden remover los grupos sulfato de éster de la molécula ó de enlaces glicosídicos hidrolizados.

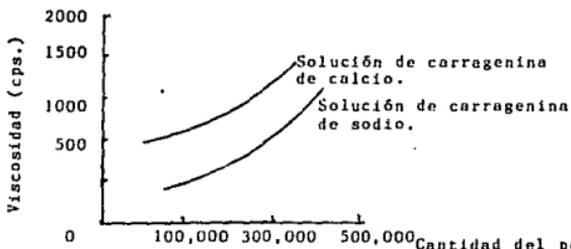


Figura 12: Viscosidad de la carragenina como función del peso molecular (solución al 1.5% a 75°C).

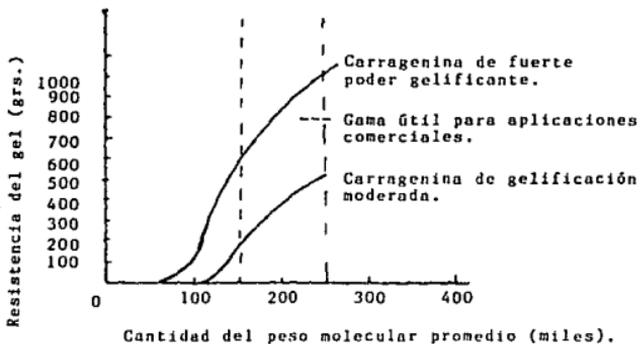


Figura 13: Resistencia del gel como función del peso molecular (gel de carragenina 1.0% KCl al 0.1%)

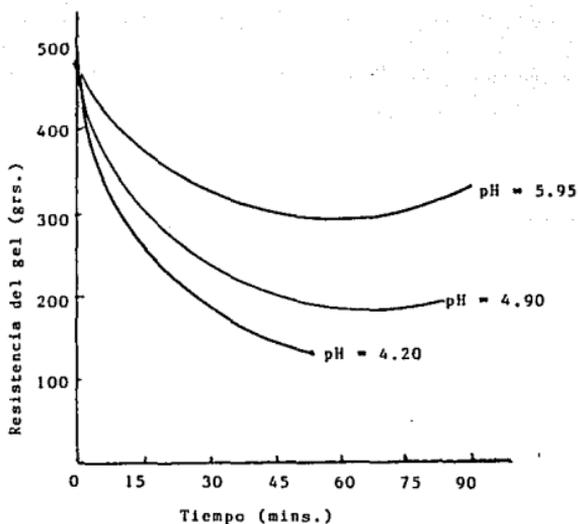


Figura 14: Efecto del ácido en la resistencia del gel de carragenina a 58°C. El gel está compuesto de 1.2% de kapa-carragenina con 8.0% de sacarosa y 0.2% de citrato de potasio y suficiente ácido cítrico para dar los valores de pH que se muestran.

Una preparación de sulfatasa que se obtiene del gastrópodo Charonia lampas, puede separar los grupos sulfato de éster de la fracción original pero en muy pequeñas cantidades. (1-4)

Otro caso es una enzima que ha sido aislada de cultivos de Pseudomonas carraageenovora que hidroliza enlaces B-D-(1 - 4) en la kapa-carragenina.

Ademas de estos casos, se han reportado ya aislamientos de las enzimas kapa-carragenasa y lambda-carrageenasa sin ninguna utilidad hasta la fecha.

### 3.2.8 Acción Fisiológica:

La carragenina ha sido utilizada como un aditivo normal para alimentos desde hace ya más de 600 años, y actualmente es reconocido como un aditivo inofensivo sin valor nutricional, de tal forma que se encuentra en la lista de la Administración de Drogas y Alimentos aceptada como un aditivo seguro (GRAS).

Varios estudios en animales particularmente en ratas, han demostrado que tiene un efecto inofensivo, inclusive al suministrarse en elevadas cantidades. En ratas alimentadas con carragenina a niveles de 2-20% se ha comprobado que excretan completamente el polisacárido en las heces.

Irónicamente en pruebas con conejos y conejillos de indias, en el tratamiento de úlcera de colon, la carragenina ha demostrado tener un efecto de alivio y de curación aunque no se ha demostrado lo mismo para el hombre.

a) Ulceración Gastrointestinal: Recientemente se ha comprobado que la ingestión de grandes cantidades de carragenina degradada en agua en puercos y conejos, da por resultado cierta aparición de colitis ulcerosa. De estos mismos efectos no existe evidencia que se presente en humanos. Se han realizado pruebas en ratas, conejillos de indias, monos, mandriles, cerdos y hamsters para demostrar su efectos. En conejillos de indias algunos resultados fueron inconclusos, pero en todos los demás la carragenina nunca presentó ningún efecto maligno en los intestinos.

b) Teratogenicidad: Se ha demostrado que la carragenina no es teratogénica, ya que en algunos estudios en ratas, realizados en los laboratorios ADF de Washington D.C., se demostró esto en forma conclusa. A las ratas se le proporcionaron dosis de carragenina que incluían hasta 5.0% de la dieta (3000 - 5000 mgs/ kg) sin presentar efecto alguno sobre las generaciones subsecuentes.

c) Carcinogenicidad: En un estudio llevado a cabo en el Instituto Eppley de los Estados Unidos para la investigación del cancer, se les permitió a las ratas y a los hamsters completar su lapso de vida normal en dietas que contenían 0% 0.5% , 2.5% y 5.0% de carragenina en grupos de 30 individuos. Los resultados demostraron que la carragenina no es carcinógena.

La inyección subcutánea de carragenina lambda (es la más activa en este aspecto), estimula en forma reversible el tejido conectivo. Esta respuesta puede ser de naturaleza inmunológica, ya que la kapa y la lambda carragenina han mostrado promover la formación de anticuerpos. Es importante hacer notar que los anticuerpos contra la kapa y la lambda carragenina mostraron un elevado grado de especificidad para su antígeno homólogo suministrado.

Por vía intravenosa la carragenina es tóxica. En conejos de 2.5 - 3.0 kgs en peso del cuerpo, se murieron en 48 hrs. con una dosis simple de 50 mgs. Con una dosis de 20 mg / kg en puercos es fatal. El efecto primario que dirige a la muerte del animal es la aparición de las lesiones renales y su severidad aumenta al incrementarse la dosis. Al parecer esto se debe a que la carragenina tiene un efecto anticoagulante que al aumentar el grado de sulfatación del producto se aumenta dicho poder.

#### 4 USOS Y APLICACIONES DE LA CARRAGENINA.

##### 4.1 GENERALIDADES

La carragenina se utiliza actualmente en una gran variedad de alimentos y otros productos, ver tabla 11, además de nuevos usos que se han encontrado recientemente. Aproximadamente el 80% de la producción actual de la carragenina se destina al uso en productos alimenticios y el restante se emplea en la Industria Farmacéutica y de Cosméticos principalmente. (24)

Las propiedades que posee la carragenina para una aplicación dependerán de los métodos químicos que se utilicen durante su obtención principalmente en la extracción y la recuperación y/o de la combinación con otras gomas que se utilizan simultáneamente, ya que en muchas aplicaciones la carragenina se emplea para balancear e impartir propiedades junto con otras gomas tales como CMC y Algarrobo.

Tabla 1) EFECTOS DEL PROCESAMIENTO EN LOS PRODUCTOS ALIMENTICIOS QUE CONTIENEN CARRAGENINA.

PRODUCTO	CONDICIONES DE PROCESO	VISCOSIDAD INTRÍNSECA DE CARRAGENINA		CONTENIDO MÁXIMO DE CARRAGENINA	INGESTIÓN DIARIA NECESARIA PARA ALCANZAR 500mg/kg. POR CADA 50kg. DE PERSONA
		ANTES	DESPUES		
1.- a) Helado de crema Helado de leche Chocolate con leche	HIST 20 segs. 109°C pH 6.5	10	9.7	a) 0.03% b) 0.03%	90 cuartillos 90 cuartillos
2.- a) Pudines y flanes b) Leche evaporada	30 mins. en retorta a 130°C ó 5 mins. a 114°C ó HT por 60 segs. pH = 6.5	10	6.6	a) 0.1% b) 0.015%	33 cuartillos 180 cuartillos
3.- Gelatinas y jamones dieléticos	15 mins. a 80°C calentamiento y enfriamiento rápido pH = 6.5	8	6	0.70%	8 libras
4.- Leche en polvo	Ninguna	10	10	0.30% en mezcla preparada	9 cuartillos
5.- Geles en postres	HIST 60 segs. a 114°C ó 5 mins. a 85°C enfriar en 5 mins. pH = 3.8	8	8	0.50%	65 cuartillos
Nota: 1 Cuartillo = 0.95 litros					
Marine Colloids Inc., (4)					

La mayoría de los usos de la carragenina se han desarrollado como resultado de su habilidad de combinarse con otros hidrocolóides y específicamente con anfolitos como proteínas. En general sus aplicaciones se pueden dividir en dos grupos: Las basadas en sistemas que contienen leche y las que contienen agua en donde se utiliza como estabilizante, espesante y gelificante.

La opción de una Industria en particular de encontrar una aplicación específica en ocasiones es difícil. Frecuentemente no una, sino varias gomas rivalizan por un uso particular en donde el costo, la concentración requerida y el resultado final son necesarias para escoger una ó varias gomas. (1-4)

Debido al gran número de tipos y mezclas de carrageninas disponibles es conveniente considerar que el uso de una goma se consulte a compañías especializadas para que se elija el tipo más adecuado para una aplicación en particular.

## 4.2 EN LA INDUSTRIA ALIMENTICIA

### 4.2.1 INDUSTRIA DE LACTEOS

El empleo de carragenina en productos lácteos es muy frecuente por las propiedades que le imparte a los productos donde se utiliza, (Tabla 12), se usa como estabilizante principalmente en leche evaporada, leche con chocolate, helados, crema para café, entre otras, promoviendo así la reacción y formación de complejos entre el caseinato de sodio y carragenina a niveles específicos de pH.

En productos lácteos emulsionados que tienen una fase acuosa en un rango de pH 3.0-3.5, como yogurt y mantequilla la carragenina se emplea para estabilizarlos y protegerlos durante la pasteurización al formarse el complejo carragenina-proteína cuando reacciona con suero, proteínas de soya ó materiales similares.(2)

#### 4.2.1.1 Helados:

El helado es un sistema complejo que puede ser definido como una espuma congelada, formada por un gas disperso (aire) como pequeñas células en congelamiento parcial, la fase acuosa continua congelada. Esta fase acuosa continua contiene grasa dispersa, como una emulsión aceite-agua, en donde los sólidos de leche no grasos y los estabilizantes forman una solución coloidal así como el azúcar y la sal forman una solución verdadera.

Tabla 12 APLICACIONES DE CARRAGENINA EN PRODUCTOS LACTEOS

<u>USO</u>	<u>FUNCION</u>	<u>PRODUCTO</u>	<u>NIVEL DE USO APROXIMADO</u>
Geles de leche			
Pudines y flanes cocinados	Gelatinización	Kapa, Kapa+iota	0.20 - 0.30
Pudines preparados fríos (con PFTS adicionado).	Espesamiento Gelatinización	Kapa, iota+lambda	0.20 - 0.30
Pudines y rellenos de pasteles (a base de almidón) mezclas de polvo para ser cocinadas con leche.	Gelatinización	Kapa	0.10 - 0.20
Listas para consumo	Control de sinéresis Consistencia	iota	0.10 - 0.30
Productos batidos Crema batida	Estabilización	Lambda	0.05 - 0.15
Cremas batidas en aerosol	Estabilización de la emulsión	Kapa	0.02 - 0.05
Yogurt	Consistencia, Suspensión de la Fruta	Kapa+Algarrobo	0.20 - 0.50
Postres helados Helado de crema Helados de leche	Prevención de separación del suero Control de derretimiento	Kapa	0.010-0.030
Productos de leche pasteurizada Chocolate batido	Suspensión Consistencia	Kapa	0.025-0.035
Leche desnatada fluida	Consistencia	Kapa, iota	0.025-0.035
Leche preparada	Estabilización de la emulsión, Consistencia	Kapa, iota	0.025-0.035
Mezclas cremosas para queso fresco	Adherimiento	Kapa	0.020-0.035

Marine Colloids Inc., (4)

La función primaria de los estabilizantes en helado es influir en las condiciones reológicas de la fase acuosa que significa un efecto enlazante. Secundariamente puede tener otros beneficios como es la reactividad con las proteínas de la leche ó emulsificar la mezcla aceite-agua.

En general el estabilizante en helados se usa para prevenir la separación ó la mala distribución de la grasa, y los sólidos para prevenir el crecimiento de largos hielos granulares y/ó cristales de lactosa así como para impartir cuerpo, textura y otras propiedades deseables.

Las gomas se usan desde hace tiempo para estos propósitos, y en la actualidad se emplean ya mezclas de estas para impartir mejores propiedades al producto aunque aún así, ninguno de los estabilizantes empleados en helados son completamente satisfactorios, por lo que la carragenina ha probado ser uno de los estabilizantes mas efectivos cuando se agrega junto con otras gomas.

Una desventaja de la carragenina es que incrementa mucho la viscosidad por lo que no es recomendable agregarla en grandes cantidades. Como sea, se utiliza ampliamente como estabilizante secundario en mezclas con otras gomas como algarrobo, guar, CMC, etc. (2)

Los estabilizantes primarios en helados son la goma de algarrobo y la CMC, que tienen excelentes propiedades como agentes ligantes en agua. Aunque en ocasiones pueden producir la separación del suero en la mezcla del helado, esto se puede evitar ó reducir al incluir la carragenina.

Las mezclas de estabilizantes mas empleadas en helados son:  
Algarrobo - carragenina.

CMC - carragenina.

Guar - carragenina.

Dependiendo del tipo de helado y su contenido de grasa ( 10-12% ó 3-6%), la concentración de carragenina será de 0.01 - 0.03 % en peso del producto terminado. La carragenina se emplea con mayor frecuencia en mezclas con alto contenido de grasa, por lo que la carragenina kapa con un contenido de sulfato de éster del 25 % y elevado 3-6 AB es la que se emplea en estos casos. Se puede utilizar entre un 0.01 - 0.05 % en combinación con algarrobo, guar y CMC para dar mayor cuerpo, evitar la formación de cristales y prevenir la sinéresis bajo condiciones de deshielo. (6)

En productos con bajo contenido de grasa se emplea carragenina kapa de bajo poder gelificante con elevado contenido de sulfato de éster y moderado 3-6 AG.. Esto es, los tipos gelificantes más fuertes se usan en productos de alto contenido de grasa debido principalmente a la aparición del complejo carragenina - proteína en la fase dispersa de grasa. En caso de que se mezclara una carragenina de alto poder gelificante en un producto de bajo contenido de grasa se puede producir la separación de suero.

Otras mezclas de gomas que son efectivas en helados son la carragenina con xantana y guar la cual se ha comprobado reduce el escurrimiento y el goteo durante el derretido, además de evitar el incremento de viscosidad que se presenta durante el almacenamiento de producto terminado. (6)

#### 4.2.1.2 Bebidas de Leche

Para emplear la carragenina en bebidas elaboradas con leche debe tomarse en cuenta el método de preparación así como el producto terminado del que se trata.

La principal finalidad de usar carragenina es lograr la suspensión de la cocoa, prevenir la separación de la grasa y estabilizar las proteínas. En este caso la carragenina kapa con un contenido de sulfato de éster menor al 25% puede ser empleada.

a) Leches Pasteurizadas: Estos productos son pasteurizados empleando temperaturas altas y tiempos cortos (HTST). Contienen 6% de azúcar y 1% de cocoa. Usualmente se pasteuriza a 82°C y posteriormente es enfriada con agitación hasta 4°C. Si la leche no es agitada durante el enfriamiento se presenta una gelificación debido a la interacción carragenina-caseína. La carragenina kapa se emplea a niveles de 0.025 - 0.35% para mantener la cocoa en suspensión y al mismo tiempo proveer buena sensación en la boca simulando una leche llena de grasa.

La carragenina iota puede emplearse también pero su costo es mayor. La lambda es aún más cara pero se puede utilizar también obteniendo buenos resultados, la ventaja que ofrece es que no es sensitiva a los iones  $K^+$  ó  $Ca^{++}$ , por lo que no forma geles con ellos.

En el caso de la carragenina kapa y la iota se presentan también enlaces intermoleculares con los iones  $K^+$  ó  $Ca^{++}$  lo que puede producir la formación del gel, lo cual no es muy adecuado ya que puede afectar la calidad final del producto. (6)

En leches enteras o descremadas, las funciones de la carragenina es como estabilizante de la emulsión y también como agente para dar cuerpo y textura especialmente en los productos que contienen poca o nada de grasa.

Moirano (16) publicó que un 3.5% de grasa butírica puede ser simulada en un producto al agregarse 1% de grasa butírica junto con una baja concentración de carragenina.

Otras aplicaciones en leche se pueden efectuar si se aprovecha la reactividad que tiene la carragenina con la proteína. Stoloff (42) estabilizó productos de leche con chocolate calentando con 0.01% de carragenina y agregando finalmente el saborizante después del enfriamiento. (6)

b) Leches Esterilizadas: A diferencia de las leches pasteurizadas estos productos son sometidos a temperaturas mucho más elevadas. Los procedimientos antiguos empleaban autoclaves estacionarias en las cuales la botella y los productos enlatados se sometían a temperaturas por arriba de los 116°C por tiempos prolongados. Dicho proceso tenía muchos problemas ya que se afectaba la calidad final del producto precipitando la cocoa y produciendo la pérdida del sabor.

Los sistemas modernos emplean autoclaves rotatorias en las que el contenido está en agitación durante el calentamiento ó en otros métodos empleando temperaturas elevadas en corto tiempo en donde los fluidos son rápidamente llevados a temperaturas de esterilización de 143°C y mantenidos por cortos períodos de tiempo (cerca de 10 seg.). Posteriormente los líquidos procesados son enfriados y llevados en forma aséptica a temperatura ambiente en recipientes previamente esterilizados. Estos procedimientos dan mucho mejor sabor y mayor estabilidad al producto terminado.

La carragenina se emplea en estos procesos y dependiendo de las condiciones de operación, al agregar pequeñas cantidades de carragenina se evita la precipitación de la cocoa y se imparte mayor cuerpo y textura.

La leche evaporada contiene normalmente 10% de grasa que durante el proceso y el almacenamiento tiende a separarse causando daño al producto. Este problema se ha logrado eliminar al incluir kapa carragenina en concentraciones de 0.005% .

Los factores que determinan la carragenina que debería emplearse son el tiempo y la temperatura de esterilización, el contenido de grasa y de sólidos del sistema. En general el tiempo de calentamiento más elevado provoca mayor desestabilización al complejo carragenina-proteína, que se presenta al emplear carrageninas con elevado contenido de 3-6 AG, es decir de alto poder gelificante.

La carragenina iota se emplea a niveles de 0.01-0.035%, mientras que la carragenina lambda aunque es funcional no es recomendable por su precio.

c) Alimentos para Bebés: En estos productos la carragenina se emplea para estabilizar la grasa y la proteína. La mayoría se preparan con técnicas de esterilización rotatoria. La carragenina kapa con moderado contenido de 3-6 AG con 25% ó más de sulfato de éster se emplea en estos productos en concentraciones de 0.02-0.004%.

#### 4.2.1.3 Postres:

Estos productos son elaborados con mezclas de azúcar, huevos, leche, saborizantes y colorantes. Se obtienen mezclándose y se emplean proteínas de huevo como coagulantes. La carragenina, como se puede observar en la tabla 13 , elimina la necesidad de emplear dichos ingredientes sin afectar la calidad del producto terminado.

a) Preparaciones con leche hervida: Muchos productos que consisten en mezclas de polvo y que se restituyen con leche caliente contienen carragenina. Así los flanes se preparan incorporando 0.1 - 0.3% de carragenina kapa en combinación con furcellarano, algarrobo ó sales de fofato para obtener productos de mejor cuerpo y textura. (1-6)

b) Preparaciones con leche fría: Estos postres de rápida preparación se han desarrollado con base a la carragenina lambda como agente gelificante. Esto se logra mediante el uso de mezclas carragenina-sales de fofato con pirofosfato tetrasódico. La carragenina se emplea en niveles de 0.2 - 0.1% para obtener un gel instantáneo al agregar unicamente leche fría. (11,14)

c) Productos de leche acidificada: Los yogurts son preparados normalmente con leche pasteurizada, enfriados a temperatura de incubación, en donde al agregar el cultivo se promueve el desarrollo de la acidéz.

Tabla 13: USO DE GOMAS EN PUDINES

CARACTERISTICAS	PUDIN EN POLVO PREPARADO CON LECHE HERVIDA	PUDINES INSTANTANEOS	PUDINES LISTOS PARA COMER (PASTEURIZADOS)	PUDINES LISTOS PARA COMER CON CREMA BATIDA
PRECIO AL CONSUMIDOR	Bajo	Bajo	Alto	Alto
VIDA DE ANAQUEL	Larga	Larga	4 Semanas	6 Semanas
TEXTURA	Gel	Pastosa	Gel	Gel
TIPO DE AGENTE GELIFICANTE	Kapa-carragenina	Almidón Pregelati- nizado	Kapa-carragenina Lambda-carragenina	Iota-carragenina
CONCENTRACION	0.24 %	5.0 %	0.5 %	0.5 %

Blicksman M., (2)

El proceso causa la coagulación de la caseína de la leche para dar un producto característico.

El empleo de la fruta en estos productos ha elevado su popularidad. La fruta se puede adicionar antes ó después de la fermentación, ya que en el producto final la fruta estará suspendida a través de todo el yogurt.

La gelatina se usa frecuentemente para lograr la dispersión de la fruta, pero se ha encontrado que la carragenina funciona también para este propósito. En yogurt bajo en grasa se emplea carragenina kapa en combinación con algarrobo, furcellarano ó agar en proporciones de 6:1 a 1:1. Moirano (16) recomienda la combinación carragenina-algarrobo en proporciones 0.10 : 0.30% para formar un yogurt de buena textura y de mayor calidad.

Algunas frutas como zarzamora y grosella que se emplean en yogurt pueden protegerse del daño ocasionado por el calor durante la pasteurización, si el jarabe de azúcar que se usa contiene carragenina ó pectina baja en metoxilo. Durante el enfriamiento se formará el gel que protegerá la fruta hasta que se requiera para agregarse al yogurt.

#### 4.2.1.4 Cremas Batidas:

En estos productos la carragenina se emplea para estabilizar e impartir textura. En productos en aerosol enlatados la carragenina estabiliza la emulsión sin impartir demasiada viscosidad además de contribuir para estabilizar la espuma cuando el producto es aplicado.

En cremas batidas congeladas la carragenina mejora la textura y aumenta la vida de anaquel.

En crema fría se aconseja emplear la carragenina lambda en concentraciones de 0.05 - 0.15%, pero si la carragenina se agrega durante la pasteurización es recomendable usar la kapa en niveles de 0.02 - 0.05%. (22)

#### 4.2.2 ANALOGOS DE LECHE

##### 4.2.2.1 Bebidas de Imitación de Leche:

En éstos productos el caseinato de sodio y la proteína de soya se emplean para reemplazar los sólidos de leche y la grasa butírica es reemplazada con grasa vegetal.

La carragenina iota y kapa en concentraciones de 0.02 - 0.4% son efectivas para estabilizar la emulsión, proveer cuerpo y textura a estos productos.

Dichas bebidas pueden estar hechas también con suero dulce y grasa de coco.

#### 4.2.2.2 Postres no lacteos:

Estos productos son una imitación de los pudines de leche. Están hechos con grasa vegetal, leche, proteína de soya, emulsificantes y un apropiado sistema gelificante. En éste caso se emplea la carragenina kapa de alto contenido de 3,6-AG en niveles de 0.10 - 0.30% para evitar la sinéresis.

#### 4.2.2.3 Cremas Batidas no lacteas:

Originalmente estos productos se elaboraban como emulsiones y eran secados por aspersion para posteriormente reconstituirlos al adicionarle leche ó agua., lo que se conoce actualmente como producto instantáneo. Se producen a base de azúcar, grasa vegetal, caseinato de sodio ó proteína de soya, emulsificantes y estabilizantes. La carragenina es uno de los estabilizantes básicos usado en dichos sistemas para estabilizar la emulsión y permitir la incorporación de aire.

La carragenina kapa se emplea en concentraciones de 0.15 - 0.5% para obtener resultados adecuados.

En cremas batidas congeladas al incorporar la mezcla de carragenina lambda y kapa en concentraciones de 0.03 - 0.05% se obtiene un producto con buen cuerpo, textura y se logra evitar la sinéresis durante el congelamiento.

#### 4.2.2.4 Imitación de Crema para Café:

Estos productos están hechos con grasa vegetal, soya, proteínas de leche, emulsificantes y otros aditivos. Han sido desarrollados hasta el punto que son empleados comúnmente reemplazando la leche ó la crema.

Tienen una elevada vida de anaquel y pueden ser adquiridos en polvo, líquido ó congelados. En la mayoría de ellos la carragenina se emplea para estabilizar la emulsión e impartir estabilidad durante el congelamiento, en el caso de productos congelados.

Al mezclarse con el café la carragenina previene la floculación y la precipitación de las proteínas.

Estos productos son preferidos por los consumidores por tener un menor costo, mayor vida de anaquel, además de ser una fuente nutricional y al tener grasa insaturada es un producto de bajo nivel de colesterol.

Indistintamente del producto del que se trate son estables, tanto en líquido como en polvo. La carragenina se emplea en niveles de 0.1 - 0.2% para impartir cuerpo y textura.

En crema líquida para café, la adición de la mezcla  $\lambda$ -kappa a concentraciones de 0.3% en combinación con CMC ó alginato de sodio, forman una dispersión coloidal de proteína dando por resultado el aumento de la vida de anaquel del producto. (22)

#### 4.2.2.5 Análogos de Queso:

La carragenina puede emplearse en este tipo de productos debido a su capacidad de formar geles fuertes termicamente reversibles y por su interacción con las proteínas. Esta combinación produce una matriz homogénea del polímero y la proteína. El carácter físico de ésta estructura se puede modular en función de los componentes de la fórmula del queso, permitiendo de ésta forma al fabricante una flexibilidad ilimitada para simular un amplio rango de tipos y texturas de queso.

Los análogos de queso hechos con carragenina tienen atributos dietéticos que son benéficos para el consumidor. Por ejemplo, se puede formular un producto con un reducido contenido de grasa que disminuye considerablemente su valor calórico.

Debido a que la producción de análogos de queso es relativamente simple en comparación con la producción de queso natural, los gastos de proceso son menores. Estos ahorros hacen que la producción de queso imitación sea muy atractiva al consumidor y al fabricante de productos alimenticios que contienen rellenos de queso ó queso rallado. El procesamiento a temperaturas por encima de 80°C (a fin de disolver la carragenina) y la incorporación de los conservadores, aumentará la vida de anaquel del producto.

También se pueden obtener ahorros mediante la extensión de una base natural de queso y utilizando la carragenina con ingredientes de relleno compatibles. De ésta manera se mantienen muchas características del queso natural, como la facilidad de fundirse, su textura y las cualidades organolépticas.

La versatilidad de la carragenina se ha demostrado por las diversas funciones que realiza en la formulación de quesos, al fungir como estabilizador de la emulsión y como agente gelificante de la fase acuosa, además de formar una fase continua fuerte con la proteína para prevenir la separación de grasa.

En queso cottage la carragenina previene la separación de grasa y de suero, induce el cuajado e imparte suficiente cuerpo para dar adherencia al untarse. Usualmente se emplea en combinación con algarrobo para éstas aplicaciones.

La carragenina kapa en concentraciones de 0.01 - 0.05% en combinación con algarrobo se emplea para inducir el cuajado y prevenir la sinéresis en productos de queso batido y queso cottage. (22,23,43)

#### 4.2.3 SISTEMAS ACUOSOS

##### 4.2.3.1 Postres:

El empleo de carragenina en postres hechos a base de agua se pueden clasificar en tres tipos de productos:

- Mezclas secas.- Para reconstituirse con agua caliente.
- Mezclas secas.- Para reconstituirse con agua fría.
- Listos para consumirse.

La tabla 14 muestra las aplicaciones típicas de la carragenina en esta clase de productos.

a) Reconstituídos con agua caliente: En este tipo de productos, la gelatina es la de mayor uso, su presentación es de productos claros, atractivos a la vista, suaves y muy agradables al gusto. La gelatina se derrite a la temperatura de la boca y su efecto organoléptico consiste en una rápida descarga de sabor y una suave textura que se siente al consumirse, lo que explica sea un producto que tiene gran demanda.

La carragenina iota tiene algunas propiedades similares a la gelatina, pero funde a temperaturas más altas y por lo tanto la sensibilidad en la boca y sus características de derretido no son muy adecuadas. A pesar de esto las carrageninas tienen la ventaja que no funden a temperatura ambiente por lo que no requieren refrigeración para formar el gel. (22)

Tabla 14 APLICACIONES TÍPICAS CON AGUA DE CARRAGENINAS

USO	FUNCION	TIPO DE CARRAGENINA	NIVEL DE USO
Geles de postres	Gelatinización	Kapa+iota Kapa+iota+algarrobo	0.5 - 1.0
Gelatinas de bajas calorías	Gelatinización	Kapa+iota	0.5 - 1.0
Alimentos enlatados para animales caseros	Estabilización de grasa, espesamiento, suspensión	Kapa+algarrobo	0.5 - 1.0
Geles de pescado	Gelatinización	Kapa+algarrobo Kapa+iota	0.5 - 1.0
Jarabes	Suspensión Consistencia	Kapa, lambda	0.3 - 0.5
Bebidas en polvo	Consistencia Efecto de pulpa	Kapa de sodio, lambda Kapa potasio, calcio	0.1 - 0.2
Condimentos salsas y aderezos	Consistencia	Kapa	0.2 - 0.5
Imitación de leche	Consistencia Estabilización de grasa	Iota, lambda	0.3 - 0.5
Imitación de cremas para café	Estabilización de la emulsión	lambda	0.1 - 0.2
Cubiertas batidas	Estabilización de la emulsión	Kapa, Iota	0.1 - 0.3
Fudines no lácteos	Estabilización de la emulsión	Kapa	0.1 - 0.3
Productos de leche esterilizada Chocolate	Suspensión Consistencia	Kapa	0.010 - 0.035
Evaporada	Estabilización de la emulsión	Kapa	0.005 - 0.015
Leche para bebé	Estabilización de grasa y proteína	Kapa	0.020 - 0.040

Glickman M., (4)

Los postres en polvo que contienen carragenina permiten realizar una gran variedad de combinaciones obteniéndose así productos de alta calidad, especialmente aquellos en los que se utiliza la carragenina kapa combinada con algarrobo ó con carragenina iota. Generalmente la goma a emplearse estará en función del costo y la funcionalidad que se requiera.

A mediados de este siglo los productos en estado de gel eran frágiles, y a partir del empleo de la carragenina kapa en combinación con algarrobo ó agar se logró mejorar su textura y así aumentar considerablemente la demanda. A través de los años la carragenina kapa ha sido empleada para dar rigidez y firmeza junto con la carragenina iota, para proveer estabilidad, en concentraciones de 0.1- 0.5%, y con sales de potasio disueltas por calor para obtener geles claros, resistentes y estables a temperatura ambiente.

Algunas formulaciones que contienen carragenina junto con alginato de sodio tienen buenas características, ya que cuando se calientan en presencia de calcio forman una solución clara que al enfriarse presenta gran firmeza. (22)

b) Reconstituídos con agua fría: La carragenina no es soluble en agua fría pero a pesar de esto se han realizado algunas pruebas en frío obteniéndose geles instantáneos de buena calidad.

La carragenina iota de sodio se emplea a concentraciones de 0.6 - 1.2% en combinación con un ácido ó con calcio para disolverse en agua fría y formar el gel.

c) Postres listos para consumirse: Estos consisten en porciones individuales que se presentan en pequeñas latas ó envases de plástico. Estos productos son muy populares ya que no requieren refrigeración y su vida de anaquel es muy elevada.

Durante su procesamiento son sometidos a altas temperaturas por cortos periodos de tiempo y posteriormente enfriados con gran rapidez para verterlos en recipientes preesterilizados.

Debido a los valores de pH (3.5 - 4.0) que contienen, estos postres deben ser procesados con gran rapidez para evitar la hidrólisis de la carragenina, cuando esta actúa como agente gelificante.

La carragenina kapa e iota mezcladas junto con algarrobo se emplean en estos productos para obtener geles resistentes y libres de sinéresis.

#### 4.2.3.2 Postres Dietéticos:

Las gelatinas de frutas convencionales contienen 65% de sacarosa y son gelificadas mediante el uso de pectinas de alto metoxilo. Estas pectinas requieren altos niveles de azúcar y la presencia de un ácido para gelificar. En la gelatina baja en calorías el sistema debe ser capaz de gelificar sin la presencia de azúcar.

En este caso las carrageninas kapa e iota son efectivas junto con algarrobo si se emplean en concentraciones de 0.5 - 1.0%. La pectina baja en metoxilo puede ser también empleada aunque no con tan buenos resultados como se obtienen con carragenina.

Algunos expertos sugieren en uso de carragenina kapa e iota a concentraciones de 0.5 - 1.2% en combinación con sales de potasio y citrato de sodio para obtener geles independientes de la presencia de azúcar ó calcio.

El algarrobo y la pectina (LM) pueden agregarse a estos productos junto con la carragenina para obtener geles de mayor calidad.

#### **4.2.4 PRODUCTOS CARNICOS**

##### **4.2.4.1 Embutidos:**

En productos curados la carragenina se emplea para gelificar el liquido contenido en la carne, cuando penetra dentro del musculo. La retención de agua aparece durante el cocimiento del producto, ya que la carragenina se disuelve por el tratamiento térmico, y al ser enfriado el producto, gelifica. (44)

La manera de introducir la carragenina en la carne es por su incorporación en la salmuera.

El tratamiento de los productos cárnicos con salmuera es formado por: masajeo en salmuera ó inyección con inyector multiagujas y masajeo (en grandes piezas de carne).

En ambos casos la carragenina puede transferirse directamente hacia la salmuera en donde puede mantenerse en suspensión homogénea por medio de agitación. Debido al pequeño tamaño de las partículas de carragenina, es posible entrar en el tejido de la carne junto con la solución de salmuera en el curso del proceso de inyectado y/ó masajeado. Si se incorpora carragenina en la solución de salmuera "lista para usar", puede resultar insoluble por el alto contenido de sal en la solución. Por lo que la baja viscosidad en la solución de salmuera se mantiene, lo cual es importante en conexión con el subsecuente proceso de inyección con agujas y/ó masajeo.

La retención de humedad en carnes frías utilizando los aditivos tradicionales de la salmuera son: sal (NaCl), nitrito de sodio, fosfato y algunos otros ingredientes, aunque no siempre es satisfactoria la retención de humedad por este método, por lo que es necesario introducir un retenedor de humedad al cocimiento, así como abaratar costos de producción y mejorar la consistencia del producto terminado.

Tabla 15 FORMULACION DE CARRAGENINA EN JAMONES

INGREDIENTES	FORMULACION NORMAL Kgs.	FORMULACION DE PRUEBA Kgs.
CARNE (TROZO 7-8 pgs.)	70.01	70.01
SALMUERA	24.47	23.97
AGUA	2.5	2.5
SAL	2.01	2.01
FOSFATOS	0.45	0.45
CONDIMENTOS	0.45	0.45
HUMO LIQUIDO	0.1	0.1
ERITORATO DE SODIO	0.06	0.06
CARRAGENINA	0	0.45
TOTAL	100	100
MERMA DE COCCIMIENTO	12.53	5.2
DESPUES DE COCCIMIENTO	87.47	94.8
GANANCIA EN PESO	24.95	35.01

Boletín, Usos de la Carragenina en Carnes Frías (44)

A continuación se enlistan las funciones de la carragenina durante el masajeo y el cocimiento:

- 1.- Ligamiento efectivo y adherencia de las partículas de la carne.
- 2.- Prevención de la separación de grasa y agua de la carne.
- 3.- Eliminar bolsas de aire.
- 4.- Retener la humedad de la carne durante su proceso y/o en el calentamiento subsecuente.
- 5.- Mejorar textura, apariencia y rebanado.
- 6.- Prevenir el encogimiento.
- 7.- Facilitar el desmoldado del producto.

Por lo general en la elaboración de carnes frías se recomienda emplear 0.6% máximo de carragenina kapa en el producto final, ver tablas 15 y 16. El nivel de uso dependerá de las condiciones y equipo con que se elabore el producto, además del tamaño ó trozo de la carne, del nivel de inyección, de la calidad y cantidad de fosfatos, de la cantidad de sal y del empleo de otros aditivos. (2,44,45)

#### 4.2.4.2 Carne y Pescado Enlatado:

En estos productos la carragenina se utiliza como gelificante para obtener geles fuertes y protectores. Las ventajas que ofrece su empleo es su capacidad de modificar la dureza y el punto de licuación del gel.

Tabla 16 FORMULACION DE SALCHICHA CON CARRAGENINA

<u>INGREDIENTES</u>	<u>KILOGRAMOS</u>
CARNE MAGRA	31.441
GRASA	30.001
EMULSION DE TOCINO	20.001
GLUCOSA ANHIDRA	0.4
SAL	0.75
FOSFATOS	0.113
AGUA (HIELO)	18.846
FECULA	1.001
CONDIMENTOS	0.3
CARRAGENINA	0.551

Boletín. Usos de Carragenina en Carnes Frías (44)

La carragenina kapa e iota se emplean en concentraciones de 0.2 - 0.5% con sales de potasio para modificar la textura, la humedad y además en combinación con algarrobo para actuar como agentes ligantes.

En pescado enlatado la carragenina se emplea para gelificar los caldos que rodean el producto. El propósito es preservar el sabor y mantener uniforme la suspensión de sazónadores y condimentos, además de impartir mejor textura.

En alimentos enlatados para animales la carragenina se emplea sola ó en combinación con algarrobo para prevenir la separación de la grasa durante el proceso térmico, y además para impartir cuerpo y textura.

#### 4.2.4.3 Análogos de Carne:

La carragenina se usa en la preparación de fibras de proteínas de soya, cacahuete, caseína ó algún otro material proteico. Se incorpora en fibras individuales y se emplea como agente ligante en las masas de fibras.

Al incorporar carragenina en concentraciones de 1.0% en la soluciones de proteínas antes de la extrusión y el hilado, da a las fibras una mayor calidad. Al adicionar la carragenina a las soluciones alcalinas de proteína antes del hilado, se producen proteínas con fibras hiladas de mejor calidad y textura. Se emplea también en el licor que se usa para ligar fibras en pedazos gruesos y cortos. La interacción carragenina-proteína proporciona mejores productos con mayor textura.

Los materiales de fibras protéicas se elaboran con complejos carragenina con harina de soya a niveles de pH 3.8- 4.4, lo que las hace más estables al cocinarse.

Los diferentes productos fibrosos semejantes a la carne que se obtienen con un hilado por tratamiento de gluten en polvo en condiciones alcalinas y un agente reductor, seguido por un tratamiento térmico con pequeñas cantidades de carragenina se obtienen hojuelas de gluten que poseen propiedades similares a una carne. (6)

#### 4.2.5 BEBIDAS DE FRUTA:

Las bebidas de fruta en polvo, especialmente las de sabor naranja, emplean gomas para producir un sensación agradable en la boca, una textura adecuada y una sensación de contenido de pulpa.

A pesar de los valores de pH que tienen estos productos la carragenina es estable inclusive en productos ácidos que se someten a temperaturas de congelamiento.

En bebidas concentradas y en polvo la carragenina lambda y la sal de sodio de la kapa al ser solubles en agua fría pueden ser usadas en concentraciones de 0.2 - 0.5%. La carragenina kapa con contenido de calcio y potasio controlado puede producir la sensación pulposa.

En bebidas en polvo la carragenina es estable si el envasado se realiza apropiadamente y la bebida una vez reconstituida no se somete a bajas temperaturas, ya que si se almacena por largo tiempo puede presentarse la hidrólisis. (2)

#### 4.2.6 ADEREZOS PARA ENSALADA, SALSAS Y SAZONADORES:

En estos productos la carragenina se utiliza apropiadamente para mejorar sus propiedades durante el consumo.

En mostaza, salsa para spagueti, salsas blancas, salmueras, la carragenina previene la separación de sus componentes además de proveerles cuerpo, textura, adhesividad y buenas propiedades de flujo. En salmueras les imparte mejor sabor, cuerpo y una mayor vida de anaquel.

Por razones aún desconocidas en productos que contienen jitomate se disminuye la estabilidad de la carragenina. Las carrageninas más empleadas en estos tipos de productos son la iota y la kapa en concentraciones de hasta 0.5%.

#### 4.2.7 PRODUCTOS DE PANIFICACION:

Actualmente la carragenina se usa ampliamente en la industria de panificación, debido a que mejora considerablemente la textura de los productos al adicionarla en concentraciones de 0.1%, principalmente en pan y galletes, resultando un excelente acondicionador de harina. En procesos continuos de elaboración de pan, la adición de carragenina en combinación con lecitina ha mostrado tener un efecto sinérgico en las proteínas de la harina de los productos horneados que contienen sólidos de leche, mejorando así el volumen, textura y forma del producto terminado.

En productos horneados dulces, como pan con frutas, la carragenina se emplea en concentraciones de 0.1% para dar una consistencia húmeda, además de permitir la distribución homogénea de la fruta y de los otros ingredientes.

Durante el amasado la carragenina se usa para dar dureza y elasticidad a las proteínas, además de mejorar el cuerpo, la adhesividad y las propiedades de flujo.

En pastas la carragenina se emplea en concentraciones de 0.05 - 0.30% para aumentar la resistencia y evitar el deterioro durante el cocimiento. (6)

#### 4.2.8 CONFITERIA:

Aunque la carragenina no encuentra amplio uso en este tipo de productos, se ha descubierto que debido a sus propiedades gelificantes se puede emplear en productos dietéticos.

En confites congelados la incorporación de carragenina reduce la sinéresis.

En caramelos se usa para obtener una suavidad adecuada y evitar la separación de aceite en climas cálidos.

El uso más reciente de la carragenina en este tipo de productos es para producir confituras moldeables. Al combinar la carragenina con glicerol y/o propilenglicol, junto con almidón, saborizante y colorante da una formulación que permite al producto ser vertido en un molde, calentarlo y posteriormente enfriado para dar un caramelo suave con diversas figuras. (1)

#### 4.2.9 PRODUCTOS DIVERSOS:

La carragenina se emplea también en dulces de imitación de frutas para impartirles una textura similar a las frutas reales. Su formulación está basada en una mezcla carragenina-algarrobo, azúcar, sabor y color. Son preparadas por extrusión, posteriormente enfriadas y rebanadas en pequeñas piezas.

En frutas congeladas como zarzamoras, duraznos, etc, la carragenina se emplea para mejorar el brillo, la apariencia, textura y por lo tanto para dar una mejor calidad.

En frutas secas como nueces la carragenina se utiliza en la cubierta protectora para controlar el crecimiento de mohos en productos usados en mezclas de panificación y pavs.

En cerveza la carragenina se usa como auxiliar del agente clarificante ya que acelera el proceso de clarificación y estabilización.

#### 4.3 INDUSTRIAS VARIAS

##### 4.3.1 INDUSTRIA FARMACEUTICA:

El uso de la carragenina en la Industria Farmacéutica se puede observar en la tabla 17.

##### 4.3.1.1 Pastas y Polvos Dentales:

La carragenina lambda, kapa e iota se emplean en concentraciones de 0.8 - 1.2% para impartir textura y facilitar el enjuagado de las pastas. En polvos mejora el cuerpo y sus características espumantes.

Taola 17 USO DE CARRAGENINA EN LA INDUSTRIA FARMACEUTICA Y DE COSMETICOS

APLICACION	FUNCION
Antibióticos líquidos	Suspensión, estabilización de la actividad
Lociones y cremas	Consistencia, frotamiento y untabilidad
Cremas y lociones hidroalcoholicas	Consistencia, ablandamiento y untabilidad
Shampoos	Estabilización de la espuma, espesamiento.
Pasta de dientes	Consistencia, estabilización de la espuma
Productos contra la úlcera	Reactividad de la proteína
Preparaciones contra la tos	Cubrimiento
Pomadas	Consistencia
Tabletas para chupar	Reducción de la sensación caliza
Medicinales (leche de magnesio)	Suspensión de ingredientes insolubles
Laxantes líquidos	Estabilización de la emulsión de aceite en agua.

Marine Colloids Inc., (4)

#### 4.3.1.2 Aceites Minerales y Preparaciones Farmacéuticas Insolubles:

La carragenina iota en concentraciones de 0.1 - 0.5% da mayor estabilidad a las emulsiones y suspensiones donde se emplea.

#### 4.3.2 OTRAS INDUSTRIAS

##### 4.3.2.1 Suspensiones Industriales:

La carragenina iota en concentraciones de 0.25 - 0.8% se emplea en abrasivos para pulir. También para formar parte de la composición de cerámicas, pinturas de agua, etc.

La carragenina iota produce emulsiones ó suspensiones permitiendo una aplicación más uniforme y con mayor untabilidad.

##### 4.3.2.2 Herbicidas Insolubles en Agua:

La incorporación de carragenina-iota en niveles de 0.25 - 0.8% permite obtener emulsiones más estables que pueden ser aplicadas con mayor uniformidad a la superficie de las hojas.

#### 4.4 ASPECTOS LEGISLATIVOS

En esta parte se revisarán algunos aspectos de la legislación del uso de la carragenina en alimentos.

La carragenina está reconocida como una goma de origen vegetal que se emplea como agente estabilizante, espesante, gelificante, de carga y emulsificante.

En México su uso se encuentra ampliamente reconocido por la Secretaria de Salud, según aparece en el título noveno del artículo 769 fracción VIII del Reglamento de la Ley General de Salud en Materia de Control Sanitario de Actividades, Establecimientos, Productos y Servicios del 18 de Enero de 1988. En dicha fracción se reconoce a la carragenina por sus propiedades que proporciona a los alimentos. (48)

Así mismo la Dirección General de Normas dependiente de la Secretaria de Comercio y Fomento Industrial acepta el uso de la carragenina como estabilizante, espesante, gelificante y emulsificante en diversos productos, entre otros podemos nombrar los siguientes: (47)

a) En quesos procesados: Según la norma F - 92 - 1970 se permite el uso de la carragenina como estabilizante en un 3% máximo de la formulación total.



d) Leche concentrada pasteurizada: En donde la norma F - 402 - 1981 permite el uso de la carragenina en 150 - 200 mgs/ kg. como estabilizante.

En el caso de las regulaciones de la carragenina para usarla en productos alimenticios en Estados Unidos, de acuerdo al subcapítulo B, parte 170 - 172 del Código Federal de Regulaciones 21, de la FDA, se permite y reconoce el empleo de la carragenina y sus sales, siempre y cuando cumpla con los siguientes requisitos: se trate de un hidrocoloide refinado preparado por extracción acuosa, obtenido a partir de la alga roja Rodoficea de las familias Gigartinaceae y Solieriaceae, (Chondrus crispus, Chondrus acellatus, Eucheuma cottonii, Eucheuma spinosum, Gigartina acicularis, Gigartina pistillata, Gigartina radula y Gigartina stellata ). (49,50)

Además: Sea un polisacárido sulfatado con unidades de hexosa dominantes, las cuales son galactosa y anhidrogactosa, que su contenido de sulfato de éster sea del 20 - 40% en peso base seca, que su uso sea únicamente como agente estabilizante, espesante y emulsificante; y no se emplee para cubrir defectos de calidad en el producto terminado. (51)

Finalmente el uso de la carragenina en países europeos se encuentra ampliamente reconocido, según el Codex Alimentarius elaborado por la Comunidad Económica Europea en coordinación con la FAO / WHO en el Programa Internacional de Estandarización de Alimentos en 1981. (52)

La carragenina se acepta como un aditivo alimentario, y en algunos países se emplea en una gran cantidad de productos, como por ejemplo: (53)

En Alemania se acepta la carragenina como emulsificante y estabilizante en helados en niveles de 5 gr./kg..

En Italia se emplea la carragenina en gelatina en un 0.5%, en mayonesa en 0.5% y en flanes en un 0.5%.

En Gran Bretaña se utiliza en helados, flanes, entre otros.

De acuerdo a lo anterior expuesto se puede resumir que en México al, igual que en otros países el empleo de carragenina en productos alimenticios se encuentra ampliamente reconocido sin que su uso se considere peligroso para el organismo, siempre y cuando este sea con los fines y niveles adecuados.

## C O N C L U S I O N E S

Después de haber llevado a cabo el presente trabajo podemos concluir que la importancia y la demanda de la carragenina en México cada vez es mayor en la industria alimentaria, y esto debido principalmente a que imparte mejores propiedades como agente espesante, gelificante, emulsificante y estabilizante en los productos en donde se usa, a diferencia de muchas otras gomas. Es un polisacárido muy versátil lo que permite emplearlo en productos lacteos, cárnicos y análogos de leche, además si se emplea junto con otros hidrocoloides los resultados son aún de mejores; por ejemplo si se emplean la carragenina kapa y la iota mejora considerablemente la retención de agua en embutidos.

Su disponibilidad en el mercado es relativamente abundante, y su precio es más accesible que el de otras gomas, situación que ha contribuido para que varios fabricantes de productos alimenticios la empleen cada vez con mayor frecuencia en un mayor número de productos.

Por otro lado se ha comprobado que en las costas que rodean a la República Mexicana se encuentran en grandes cantidades las algas de donde se extrae la carragenina, pero desafortunadamente unicamente son colectadas para enviarlas a los Estados Unidos y otros países para procesarlas y así obtener los extractos que originan.

Aunque se han realizado algunos estudios de factibilidad para instalar una planta de obtención de carragenina, y se ha demostrado su rentabilidad, hasta la fecha no ha existido ningún inversionista interesado para llevar a cabo dicho proyecto, que sin duda sería un negocio interesante, además de crear una fuente segura de ingreso de divisas al país y de empleo.

Por lo tanto, nuestro país tendrá aún que seguir dependiendo de las importaciones de la carragenina y de la disponibilidad mundial de este polisacárido.

## B I B L I O G R A F I A

- 1.- Towle A.G. . Carrageenan . En Industrial Gums. 2nd ed. Whistler R.L. . Academic Press, Nueva York, 1959.
- 2.- Glicksman M. , Food Hydrocolloids. Vol. II CRC Press, Cleveland, E.U.A., 1983.
- 3.- Klase R.E. y Glicksman, "Gums", T.E. Furia (Ed). Handbook of Food Additives. CRC Press, Cleveland, 1972.
- 4.- Marine Colloids Inc., Carrageenan, Monograph Num. 1, FMC Corporation, Nueva Jersey, 1977.
- 5.- Marine Colloids Inc., The Carrageenan People, Introductory Bulletin A - 1, U.S.A , 1988.
- 6.- Glicksman M., Gum Technology in the Food Industry. Academic Press, Nueva York, 1969.
- 7.- Sharma S.C., Gums and Hydrocolloids in Oil-Water Emulsions, Food Tech., 59 (1), 1981.
- 8.- Sanderson G.R., Polysaccharides in Foods, Food Tech., 35 (7), 1981.
- 9.- Blanshard J.M.V ; Mitchel J.R., Polysaccharides in Food. 1st Ed. Butherworths, London, 1979.
- 10.- Badui D.S., Quimica de los Alimentos , Alhambra , México, 1982.
- 11.- Igoe R.S., Hydrocolloid Interactions Useful in Food Systems. Food Tech., 72 (4) , 1982.
- 12.- Sanderson R.B. ; Clark C.R., Laboratory - produced microbial polysaccharide has many potential food applications as a gelling, stabiling and texturing agent. Food Tech., 63 (4), 1983.
- 13.- Meer G., Meer W.A., Tinker J., Water Soluble Gums. 22 (11), 1970.
- 14.- Wedlock J.D ; Glyn P., et.al., Gums and Stabilizers for Food Industry, Pergamon Press, U.S.A., 1983.
- 15.- Davidson L.R.; Handbook of Water Soluble Gums and Resins. Mc. Graw Hill Book Company, U.S.A., 1980.

- 16.- Moirano A.L., Sulfated Seaweed Polysaccharides in Food Colloids. Graham H.D., Ed., Avi Publishing, Westport, Conn., 1977.
- 17.- Percival E., Chemistry of Agaroids, Carrageenans and Furcellarans, J. Sci., Food Agric., 23, 1972.
- 18.- Upham S., The structure of redseaweed polysaccharides, Boletín Técnico No. 3, Marine Colloids, Springfield, N.J., 1967.
- 19.- Osman E.M., Interaction of Starch with other components of Food Systems, Food Tech, 29 (4), 30, 1975.
- 20.- Krumel K.L.; Sarkar N., Flow properties of gums useful to the Food Industry, Food Tech., 29 (4), 36, 1975.
- 21.- Pedersen J.K., The Selection of Hydrocolloids to meet functional requirements in polysaccharides in foods, Blanshard J.M.V.; Mitchell J.R., 1st Ed., Butterworths, London, 1979.
- 22.- Glicksman M., Gelling Hydrocolloids in Foods Application, en Polysaccharides in Foods, Blanshard J.M.V.; Mitchell J.R., 1st Ed, Butterwoths, London, 1979.
- 23.- Graham H., Food Colloids, Avi Publishing Corp, Westport, 1977.
- 24.- Descamps O., Langevin P., Combs H.D., Physical Effect of Starch/ Carrageenan interactions in water and milk, Food Tech., 81 (4), 1986.
- 25.- Overreem A., Some Aspects of Food Legislation, in "Polysaccharides in Foods", Blanshard J.M.V.; Mitchel J.R.. 1st edition, Butterwoths, London, 1979.
- 26.- Aspinall G.D., "Polysaccharides", Pergamon Press, London, 1970.
- 27.- Pettit, D.J., Xanthan Gum, in "Polysaccharides in Food", Blanshard J.M.V., Mitchel J.R., Butterwoths, London, 1979.
- 28.- Lin, C.F., Interaction of Sulfated Polysaccharides with Proteins, in "Food Colloids", Graham, H.D., Avi Publishing Westport, Conn., 1977
- 29.- Percival, E., Chemistry of agaroids, carrageenans and furcellarans, J. Sci. Food Agric., 23, 1972.

- 30.- Hirst, E.L., Polysaccharides of the marine algae, Proc.Chem.Soc., 177-187, 1958.
- 31.- Gordon, H.S., A rising tide for seaweed, Chem.Eng., 833 (26), 1976.
- 32.- Hansen, P.M.T., Distribution of carrageenan stabilizers in milk, J. Dairy Sci. 49,698, 1966.
- 33.- Hansen, P.M.T., Stabilization of - casein by carrageenan. J. Dairy Sci, 51, 1966.
- 34.- Dolan, T.C.S., and Rees, D.A.. The carrageenans. Part II The positions of the glycosidic linkages and sulfhate esters in lambda - carrageenan . J. Chem. Soc., 1965.
- 35.- Rees, D.A. Structure, conformation and mechanism in the formation of polysaccharides gels and networks, in "Advances in carbohydrate Chemistry, Vol.24, Wolfrom M.L. Tipson R.S. and Hurton D. (editors). Academic Press, Nueva York, 1973.
- 36.- Batdorf, J. and Rossman, J.M., Sodium carboxymethylcellulose, in "Industrial Gums", ed. R.L. Whistler. Associated Press, New York, 1973.
- 37.- Goldstein, A.M., Alter, E.W. and Seamen, J.K., Guar Gum, in "Industrial Gums", ed. R.L. Whistler, Associated Press, Nueva York, 1973.
- 38.- Krog, N. and Lauridsen, J.B. Food Emulsions, ed. S. Friberg, Marcel Dekker, Inc. 1976.
- 39.- Krumel, J.K.L. and Sarkar, N. Flow properties of gums useful to the food industry, Food Tech., 36 (4), 1975.
- 40.- Howling, D. The influence of the structure of starch on its rheological properties. Food Chemistry, 6 : 51, 1980.
- 41.- Whistler, R.L. and Paschall, E.F., Starch: Chemistry and technology, vols. 1 and 2. Academic Press, New York, 1965.
- 42.- Stoloff, L., Seaweed Extractives find versatile use in foods, Food Eng., 24 (5), 114-16, 1952.
- 43.- Artículo, Análogos de Queso, Ing. Fermin Ruiz, Gomas y Coloides.

- 44.- Boletín, Uso de Carragenina en Carnes Frias, Tecnoquímica Alimentaria, México D.F..
- 45.- Boletín, A/S Koben Harns/Pektinfabrik, Carragenina en Productos Procesados de Carne, Dinamarca.
- 46.- Badui Salvador, Propiedades y Usos de la Carragenina, Tecnología de Alimentos, Vol. 22 No. 2, México D.F., 1987.
- 47.- Secretaria de Comercio y Fomento Industrial, Dirección General de Normas, México D.F.. Normas: F-6-1983; F-438-1983; F-437-1982; F-402-1981; F-92-1970.
- 48.- Reglamento de la Ley General de Salud en Materia de Control Sanitario de Actividades, Establecimientos, Productos y Servicios. Código General de Salud, Diario Oficial de la Federación. Secretaria de Salud. 18 de Enero de 1988.
- 49.- Hui. Y. H., United State Foods Laws, Regulations and Standars, Wiley Interscience Publication, John Wiley and Sons, U.S.A., 1979.
- 50.- Code of Federal Regulations 21, Food and Drugs Administration, U.S.A. Government Printing Office, Washington, 1980.
- 51.- Larry Braven., Michael D., Salminen S., Food Aditives, ed. Marcel Dekker Inc., New York, U.S.A. 1990.
- 52.- Howard R., Food Safety, Wiley Interscience Publication, New York, U.S.A., 1981.
- 53.- Furia E.T., Regulatory State of Direct. Food Aditives. CRC. Press , Florida, U.S.A., 1980.

\*\*\*\*\*