



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

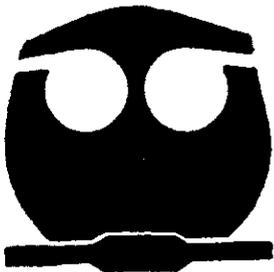


“ESTUDIO REOLOGICO DE MEZCLAS DE IOTA Y KAPPA CARRAGENINA CON GOMA DE MUCILAGO DE *Opuntia ficus indica*”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE QUIMICO DE ALIMENTOS PRESENTA OMAR RANGEL ALVAREZ

ASESORES: DR. EDMUNDO BRITO DE LA FUENTE M, en C. LUIS MEDINA TORRES



MEXICO, D. F.

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO :

Presidente : Prof. CARREÑO ORTIZ HUGO RUBEN.

Vocal : Dr. BRITO DE LA FUENTE EDMUNDO.

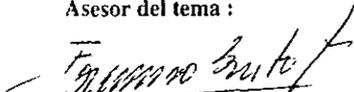
Secretario : Prof. RODRIGUEZ PALACIOS FELIPE DE JESUS.

1er Suplente : M. en C. CASILLAS GOMEZ FRANCISCO JAVIER.

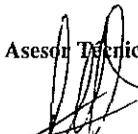
2º Suplente : Prof. PEREZ ENRIQUEZ LUIS ANTONIO.

**Sitio donde se desarrolló el tema : FACULTAD DE QUIMICA. EDIFICIO
"E", LABORATORIO 313. UNAM.**

Asesor del tema :


Dr. Edmundo Brito De La Fuente

Asesor Técnico :


M. C. Luis Medina Torres

Sustentante :


Omar Rangel Alvarez

“La educación moral, base de la cultura, consiste en saber dar sitio a todas las nociones. en saber qué es lo principal, en lo que se debe exigir el extremo rigor; qué es lo secundario, en lo que se puede ser tolerante; y qué es inútil, en lo que se puede ser indiferente”

Alfonso Reyes.

“No se puede llamar valor a matar a sus conciudadanos, traicionar a los amigos, y carecer de fe, de humanidad y religión; estos medios pueden llevar a adquirir el Imperio, pero no la Gloria”

Nicolás Maquiavelo.

DEDICATORIAS

A Dios, que permite que todo sea posible.

*A mi Papá, por todo lo que significas para mí, por tu gran espíritu de lucha y tenacidad que, aunque no lo sepas, he admirado siempre. Por enseñarme a no rendirme nunca.
Te Amo.*

*A mi Mamá, por tu cariño, dedicación y tenacidad, por tu apoyo en esas cosas que pueden parecer pequeñas, pero no lo son. Algún día veremos las estrellas muy de cerca.
Te Amo.*

A mis Abuelitos. Porque con su amor y cariño, formaron la gran familia de la que formo parte. Son el inicio de algo grande.

A Rodolfo, por ser hermano, amigo y en ocasiones, maestro. Por todos los momentos e ideas que compartimos y que jamás olvidaremos.

A Leonel, mi hermano, que me enseñó que la vida no sólo se ve a mi modo.

A Dania, por puntuar cada párrafo de esta tesis y de mi vida con un beso.

A toda la gente, y en especial a cada mexicano, que se esfuerza por comprender el mundo, y que no se rendirá hasta superar cada reto y alcanzar sus sueños.

AGRADECIMIENTOS

A Dios :

Por darme la maravillosa oportunidad de estar aquí, permitirme ver la vida como aventura y reto a cada momento, y sobre todo, por estar siempre conmigo.

A mis Padres:

Rodolfo y Ofelia. Por darme la vida, todo su amor y su cariño; por permitirme explorar y conocer el mundo siempre con su apoyo, su amor y su guía.

A mis Hermanos :

Rodolfo y Leonel. Gracias por su amor, cariño y sobre todo paciencia. Por todos los momentos y experiencias que compartimos juntos. Siempre los llevo en mi corazón.

A mis Abuelitos :

Rodolfo y Margarita, Andrés (†) y María Luisa. Gracias por su cariño y sus enseñanzas, porque el amor que los unió hizo posible mi vida.

A Dania :

Gracias por ser amor, amiga y confidente incondicional. Porque siempre me escuchas con toda la paciencia del mundo y porque tu corazón me ayuda a soportar las peores cosas de este mundo. Te Amo.

A mi Tía Carmen :

*Gracias tía Carmen por enseñarme que no debo amargarme la vida y que siempre podré divertirme y reír no importando mi edad.
Gracias*

A mi Tía Hugolina (†) :

Gracias porque me permitiste conocer el amor a Dios y al prójimo y dejaste en mí tantas cosas que me han permitido lograr lo que soy. No sabes cuanto te quisiera con nosotros, pero algún día lo platicaremos.

A mis Tíos y Tías:

Leticia, Patricia, Marco Antonio, Andrés (†), Luis, Joel, Humberto, Graciela, Gabino (†), Daniel y a toda mi familia por su apoyo y cariño; porque todos han dejado algo en mí que me ha servido para ser lo que hoy soy.

Al Dr. Edmundo Brito De La Fuente :

Gracias por su amistad y todo su apoyo para la realización de esta Tesis. Quiero agradecerle por permitirme asomar al panorama de la vida científica de nuestro país.

Al M. en C. Luis Medina Torres :

Gracias por todo tu apoyo y las oportunas sugerencias que me ayudaron a la realización de este trabajo. Siempre tendré presente todas las ideas, problemas, tropiezos y descubrimientos inesperados que resolvimos juntos.

A mis Sinodales :

Quienes gentilmente cedieron tiempo para la revisión de este trabajo, y por la disposición y oportunos comentarios que compartieron conmigo.

A Efraín :

Por ser un gran amigo y compañero desde el día que nacimos, por crecer conmigo y porque espero continuemos igual hasta que envejecamos juntos.

A Andrés, Leonardo, Milton y Aurora:

Por compartir conmigo la carrera, ser excelentes amigos y formar el mejor equipo de trabajo.

A todo mis amigos y compañeros de carrera :

Porque con todos compartí experiencias y momentos tanto agradables como desagradables, de los que aun hoy sigo aprendiendo.

A la Secretaría de Superación Académica de la Facultad de Química :

Por el apoyo económico prestado a través del subprograma 127 para la realización de este trabajo

A la Universidad Nacional Autónoma de México :

Por haberme recibido y educado no sólo académica y culturalmente, sino que me permitió abrir mis horizontes, mi mente y mi vida a nuevas experiencias. Gracias por darme la oportunidad de haberme formado en la excelencia, y seguir ofreciendo la misma oportunidad a todos los Mexicanos que verdaderamente desean superarse.

ÍNDICE GENERAL

Índice general	i
Índice de tablas	iii
Índice de figuras	iv
Notación	vii
Resumen	ix
Introducción.	1
Capítulo 1. Generalidades	3
1.1 Hidrocoloides	3
1.2 La cactácea del nopal <i>Opuntia ficus indica</i>	4
1.2.1 Taxonomía de las cactáceas	5
1.2.2 El nopal <i>Opuntia ficus indica</i> en Milpa Alta	6
1.2.3 El mucílago de <i>Opuntia ficus indica</i>	7
1.3 Carrageninas	10
1.3.1 Definición y generalidades	10
1.3.2 Estructura	12
1.3.3 Kappa carragenina	13
1.3.4 Iota carragenina	14
1.3.5 Biosíntesis	14
1.3.6 Aplicaciones en sistemas alimenticios	21
1.3.7 Toxicidad de carrageninas	22
CAPITULO 2. Reología	24
2.1 Reología de hidrocoloides	24
2.2 Comportamiento reológico ideal	25
2.2.1 Flujo viscoso	26
2.3 Comportamiento reológico no ideal	26

2.4 Descripción del comportamiento viscoelástico de los materiales	27
2.5 Geles y viscoelasticidad	31
2.5.1 Métodos experimentales para la determinación de propiedades viscoelásticas de los geles	34
2.6 Propiedades mecánicas	35
2.6.1 Generalidades	35
2.6.2 Definición de términos de textura	36
2.6.3 Evaluación de propiedades de textura	38
2.6.4 Análisis de Perfil de textura (TPA)	39
OBJETIVOS	42
HIPOTESIS	42
CAPITULO 3 Materiales y Métodos	43
CAPITULO 4 Análisis de Resultados	50
CAPITULO 5 CONCLUSIONES	73
BIBLIOGRAFIA	74

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1.1	Funciones de los hidrocoloides en productos alimenticios	4
Tabla 1.2	Propiedades de diversos hidrocoloides comparados con carragenina	23
Tabla 2.1	Tipos de pruebas empleadas para medir las propiedades de textura	38
Tabla 3.2	Dimensiones de los parámetros de TPA	40

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Principales polisacáridos presentes en el mucílago de <i>Opuntia ficus indica</i>	8
Figura 1.2	Estructura propuesta para el mucílago de <i>Opuntia ficus indica</i>	9
Figura 1.3	Estructuras propuestas para las principales fracciones de carragenina obtenidas	11
Figura 1.4	Estructuras de doble hélice propuestas para iota y kappa carragenina	12
Figura 2.1	Elemento material ideal	25
Figura 2.2	Respuesta dinámica idealizada para sistemas elástico, viscoso y viscoelástico a cizalla sinusoidal oscilatoria	29
Figura 2.11	Espectro mecánico dinámico para soluciones de xantana	56
Figura 2.3	Curva típica de TPA obtenida por medio de un texturómetro GF	39
Figura 3.1	Diagrama de bloques para la extracción de mucílago de <i>Opuntia ficus indica</i>	44
Figura 3.2	Aspecto de la extracción del mucílago de <i>Opuntia ficus indica</i>	45
Figura 3.3	Dispositivo empleado para la preparación y envejecimiento de los geles	46

Figura 3.4	Reómetro Haake CV20N Rotovisco RV20	47
Figura 3.5	Texturómetro Sintech 1/s	49
Figura 4.1	Espectros mecánicos dinámicos para geles de iota carragenina	51
Figura 4.2	Espectros mecánicos dinámicos para geles de kappa carragenina	52
Figura 4.3	Espectros mecánicos dinámicos para geles de mezcla iota carragenina/mucílago de <i>Opuntia ficus indica</i>	54
Figura 4.4	Espectros mecánicos dinámicos para geles de mezcla kappa carragenina/mucílago de <i>Opuntia ficus indica</i>	55
Figura 4.5	Comparación de módulos elásticos de mezclas de iota- carragenina/mucílago. Frecuencia 10 rad/s.	56
Figura 4.6	Comparación de módulos elásticos de mezclas de kappa- carragenina/mucílago. Frecuencia 10 rad/s.	57
Figura 4.7	Espectros mecánicos dinámicos para geles de mezcla iota carragenina/mucílago de <i>Opuntia ficus indica</i> (<i>tangente δ</i>)	63
Figura 4.8	Espectros mecánicos dinámicos para geles de mezcla kappa carragenina/mucílago de <i>Opuntia ficus indica</i> (<i>tangente δ</i>)	64
Figura 4.9	Gráficas de TPA para geles de mezcla iota carragenina/mucílago de <i>Opuntia ficus indica</i> (100/0, 80/20)	66

Figura 4.10	Gráficas de TPA para geles de kappa carragenina/mucílago de <i>Opuntia ficus indica</i> (100/0, 80/20)	67
Figura 4.11	Gráficas de TPA para geles de mezcla iota carragenina/mucílago de <i>Opuntia ficus indica</i> (50/50, 20/80)	68
Figura 4.12	Gráficas de TPA para geles de kappa carragenina/mucílago de <i>Opuntia ficus indica</i> (50/50, 20/80)	69

NOTACION

A_1	Área bajo la curva del primer ciclo (i.e primera mordida)
A_2	Área bajo la curva del segundo ciclo (i.e. segunda mordida)
A_3	Área bajo al primera mordida (negativa)
C_a	Cohesividad bajo tensión
C_{ha}	Gomosidad bajo tensión
CAS	Chemical Abstract Service
E'	Módulo de almacenamiento de Young [Pa]
E_a	Recuperación elástica clásica bajo tensión
EINECS	European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances.
EEC	European Economic Community
F_a	Firmeza bajo tensión
G	Módulo de rigidez o módulo elástico de la Ley de Hooke [Pa]
G'	Módulo de almacenamiento [Pa]
G''	Módulo de pérdida [Pa]
K	Módulo de volumen
R	Radio del cono o placa (geometría del reómetro) [mm]
t	Tiempo actual [s]
T	Torque [J]

Letras griegas

α	Tipo específico de enlace entre carbohidratos
β	Tipo específico de enlace de unión entre carbohidratos
δ	Angulo de desfase entre esfuerzo y deformación en cizalla oscilatoria [°]
Δh	Distancia entre placas paralelas (geometría del reómetro) [mm]
γ	Amplitud de deformación
$\dot{\gamma}$	Velocidad de cizalla
η	Coefficiente de viscosidad

$\dot{\gamma}$	Velocidad de cizalla
η	Coeficiente de viscosidad
η_0	Viscosidad de cizalla cero.
η_∞	Viscosidad a velocidad de cizalla infinita.
ι	Iota carragenina
κ	Kappa carragenina
λ	Lambda carragenina
μ	Relación de Poisson
σ	Esfuerzo de cizalla.
ω	Frecuencia

La industria de los alimentos con frecuencia se enfrenta a la necesidad de desarrollar productos con características organolépticas que satisfagan al consumidor, tales como el sabor, apariencia, textura, etc. Por esta razón, en las últimas décadas, el uso de mezclas de polisacáridos en sistemas alimenticios ha podido proporcionar una gama mas amplia de texturas y de propiedades reológicas. Uno de estos casos de mezclas, es aquel donde se emplea un polisacárido gelificante mezclado con un no gelificante, para “diluir” atributos de textura que son proporcionados por el primero, impartiendo al mismo tiempo, características propias de un agente no gelificante (mayor elasticidad, inhibición de sinéresis).

Lo anterior motivo este estudio sobre las propiedades reológicas dinámicas y de textura, de sistemas constituidos por mezclas de un hidrocoloide gelificante (carrageninas iota y kappa) con un no gelificante (mucílago de *Opuntia ficus indica*). Es necesario mencionar, que este último posee características especiales, (por ejemplo alta elasticidad, gran retención de agua), además de ser un hidrocoloide que proviene de una planta típica de nuestro país, que a pesar de ser ampliamente empleado como espesante, estabilizante y adhesivo, no se encuentran en la literatura reportes sistemáticos sobre propiedades de flujo.

De ahí la importancia de realizar este tipo de estudios que permitan que este hidrocoloide pueda ser considerado como una opción “seria” en la industria de alimentos, no sólo en México, sino en todo el mundo.

Para la realización de este estudio, se prepararon geles con concentración total de 1.0%, 2.0% y 3.0% a diferentes relaciones de mezcla. El efecto de la fuerza iónica se estudió a una concentración de 2.0 % en un intervalo 10mM, 12 mM y 50 mM. La influencia del pH se estudió también a 2.0% de concentración, encontrándose que los resultados obtenidos a pH 5.5, 7.5 y 10 no mostraron diferencia apreciable con los realizados a pH diferente a 5.5, que es el establecido por la propia mezcla, una vez establecido esto, se trabajó a pH de 5.5 y con fuerza iónica de 12 mM proporcionada por KCl en los casos donde se utilizó kappa-carragenina y por CaCl₂ en los casos en donde se utilizó la iota-carragenina.

Los geles preparados se envejecieron por 48 horas a temperatura de refrigeración, de manera previa al estudio reológico. Se llevaron a cabo pruebas de cizalla oscilatoria de pequeña amplitud ($\gamma = 5.0\%$) a 25 °C, en un Reómetro Haake CV20N Rotovisco RV20, utilizando una geometría de placas paralelas con una separación entre placas igual a 3 mm. Todas las determinaciones se realizaron dentro de la zona de viscoelasticidad lineal determinada previamente.

Los resultados de estas pruebas se expresarán a través de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') respectivamente, de ambas carrageninas. Dichos parámetros, presentaron valores decrecientes conforme se incrementó la proporción de mucílago, excepto para la mezcla kappa carragenina/mucílago con al menos 50% de carragenina.

El parámetro de $\tan \delta$ en las pruebas oscilatorias en la zona de viscoelasticidad lineal, reflejó que los geles de mezcla de iota-carragenina tienden a ser mas estables y elásticos que para la iota de manera individual. En el caso de las mezclas con kappa carragenina, se observó que a medida que se incrementa la proporción en mas del 50% de mucílago, los geles tienden a ser menos elásticos y estables.

En el caso de los análisis de textura, se considera que la celda utilizada (250 lbf) es poco sensitiva a la deformación presentada (50 %) por los geles preparados, obteniendo así una disminución en la sensibilidad del método, en especial, para los parámetros adhesividad, gomosidad y masticabilidad. Consecuentemente, este estudio evaluó principalmente el parámetro denominado "dureza a la primera compresión". Tanto en el caso de iota como de kappa carragenina y sus mezclas con mucílago, fue posible observar que al adicionar mucílago a cualquiera de los dos tipos de carragenina, la dureza a la primera compresión disminuye proporcionalmente al incremento de mucílago en la mezcla. En el caso de la carragenina kappa mezclada con mucílago se observó que la dureza a la primera compresión de las mezclas (50/50, 60/40, 80/20) es superior aun a la dureza de la iota carragenina pura, lo anterior implica que para este parámetro es posible disminuir la cantidad de kappa carragenina a la mitad para obtener una dureza semejante a la de iota carragenina de manera individual.

INTRODUCCION.

Los alimentos han sido, desde el principio de la humanidad, parte esencial de la vida del hombre, no sólo porque le proporcionan los nutrimentos que necesita para vivir, sino que a diferencia de los demás animales, el hombre ha otorgado a través de la historia, valores diferentes a su mera significancia fisiológica, ya que los ha involucrado en el ámbito religioso, social, cultural, artístico, así como elemento de poder y dominación.

La definición propuesta por el Codex Alimentarius para un alimento es: “toda sustancia elaborada, semielaborada, o en bruto, que se destina al consumo humano, incluidas las bebidas, el chicle y cualesquiera otras sustancias que se utilicen en su elaboración, preparación o tratamiento de “alimentos”. Lo anterior no incluye los cosméticos, el tabaco ni las sustancias que se utilizan únicamente como medicamentos”. (Codex alimentarius, 1992).

Ante las actuales exigencias en materia alimentaria, tales como mayor cantidad y mejor calidad sanitaria y nutrimental, además de una gran demanda de diversos alimentos en cualquier época del año; la tecnología de alimentos y la biotecnología crecen, ofreciendo diversos procesos, aditivos y metodologías, que se utilizan para satisfacer las demandas del consumidor .

Esta demanda por mejorar continuamente los productos y procesos, ha llevado a un amplio estudio de moléculas, presentes en la naturaleza o susceptibles de sintetizarse para modificar las propiedades de los alimentos. Entre estas propiedades encuentran las propiedades reológicas y de textura. La reología y la textura son fuertemente influenciadas por la presencia de macromoléculas, principalmente proteínas y polisacáridos. La capacidad que tiene estas macromoléculas para realizar funciones estructurales se conoce como propiedad funcional, de las cuales se pueden mencionar: gelificación, capacidad de incrementar la viscosidad, estabilización de suspensiones, emulsificación y capacidad de retención de agua; dichas propiedades son susceptibles de afectarse al variar algún parámetro físicoquímico o la composición del sistema alimenticio.

El uso de polisacáridos como agentes modificantes de las propiedades de los alimentos es conocido desde el siglo pasado. No obstante en los últimos años se ha incrementado su uso debido a que se ha encontrado y caracterizado una gran variedad de ellos. Las mezclas de polisacárido-polisacárido y proteína-polisacárido han dado como resultado modificaciones en las propiedades reológicas y de textura (incrementando la estabilidad, la elasticidad, la resistencia al flujo) que resultan de interesante aplicación en alimentos ya que resultan atractivas al consumidor. De aquí surge la importancia de conocer las propiedades funcionales existentes en mezclas de hidrocoloides. Lo anterior permitirá utilizarlos de manera mas adecuada a las necesidades específicas de mercado, así como proponer otros usos y/o alternativas.

En este trabajo, se estudian las propiedades reológicas de las mezclas de la goma de mucílago de *Opuntia ficus indica* con carragenina. Los resultados obtenidos permiten situar este tipo de mezclas dentro del inmenso mundo de hidrocoloides existentes. Sin duda, los resultados aquí presentados permitirán a este sistema, obtener un lugar en el competitivo mercado de hidrocoloides.

1.1 HIDROCOLOIDES.

Los hidrocoloides han sido utilizados para modificar los alimentos desde mucho tiempo atrás. En general, los hidrocoloides son referidos como “gomas”, término que define a aquellos polisacáridos y sus derivados que al entrar en contacto con el agua la vuelven “viscosa” al tacto, mucilaginoso, y que fueron originalmente utilizados como adhesivos (Phillips G.O. y Williams P.A., 1995). Estos autores señalan que, “en la actualidad es mas apropiado utilizar el término hidrocoloide, ya que estos, y principalmente los carbohidratos polianiónicos tienen interacción con el agua y en su forma hidratada, con otros constituyentes de los alimentos, lo que produce las propiedades funcionales específicas utilizadas en la tecnología de alimentos”.

Smith J. (1991) define a los hidrocoloides como polímeros solubles en agua que poseen la habilidad para espesar o formar gel en sistemas acuosos. Otros autores (Hughes C.C., 1987) los definen como “gomas”, y dicen que estas son “sustancias naturales o semi- sintéticas que se disuelven en agua para formar un gel, o aquellas que son capaces de absorber grandes cantidades de agua para formar una pasta mucilaginosa.

Originalmente el término “goma” fue utilizado para describir exudados resinoso pegajosos provenientes de árboles, pero ahora es utilizado para describir sustancias químicamente semejantes que provienen de algas marinas, semillas, fermentación microbiana y la modificación química de la celulosa. Whistler R.L. y Daniel J.R (1992) describen a las gommas “en sentido amplio, como cualquier polisacárido soluble en agua, extraíble a partir de vegetales terrestres o marinos o de microorganismos, que posee la capacidad, en solución, de incrementar la viscosidad y/o de formar geles, excluyendo a los almidones y las pectinas”.

Por su parte, Smith J. (1991) sugiere que los hidrocoloides se pueden clasificar con base en su origen, método de aislamiento, función, textura, termorreversibilidad, tiempo de gelificación, o

carga de las moléculas, aclarando que las tres últimas proporcionan métodos de clasificación más apropiados para agentes gelificantes. Si bien no son independientes unas de otras, las propiedades funcionales antes mencionadas pueden ser identificadas y aplicadas como se describe en la Tabla I.1

TABLA I .1. FUNCION DE LOS HIDROCOLOIDES EN PRODUCTOS ALIMENTICIOS .

FUNCION	APLICACIONES
Inhibidor de cristalización.	Helados, jarabes de azúcar.
Agente recubridor.	Confitería.
Emulsificante.	Aderezos y bebidas carbonatadas.
Agente encapsulante.	Sabores.
Formadores de película.	Embutidos, cubiertas protectoras.
Agente floculante.	Vinos.
Estabilizador de espumas.	Cervezas, betunes de pasteles.
Agente gelificante.	Pudines y postres.
Coloide protector.	Emulsiones de sabores.
Agente de suspensión.	Leches de chocolate.
Agente espesante.	Salsas, aderezos y mermeladas.
Sustituto de grasas	Alimentos bajos en grasas.
Agente clarificante.	Cervezas.

Fuente : Trudso (1991)

1.2 LA CACTÁCEA DEL NOPAL *Opuntia ficus indica*.

La cactácea *Opuntia ficus indica*, conocida en México comúnmente como “nopal” es originaria del continente americano, pero actualmente se encuentra distribuida en todo el mundo. En México, el nopal se localiza en la mayoría de los ecosistemas, ocupando cerca de 30 millones de hectáreas distribuidos en los estados de Coahuila, Nuevo León, Zacatecas, San Luis Potosí,

Guanajuato, Hidalgo, Chihuahua, Tamaulipas, Durango, Aguascalientes y el distrito Federal. Este tipo de cactácea se adapta muy bien a las diversas texturas y composiciones de suelos, pero se desarrolla mejor en suelos calcáreos, arenosos, de profundidad media, con pH alcalino y altitudes que varían entre 800 y 2500 m.s.n.m. Para su desarrollo óptimo requiere temperaturas anuales entre 18 y 25°C. Ochoterena, et al. (1992); Bravo-Hollins, et al. (1987).

En México, es notable la utilidad de la planta completa, ya que los cladidos y el fruto son comestibles, las espinas, los tallos y las flores son empleados como material de construcción o para determinados usos artesanales o rituales. Sin embargo, en muchos países se le recuerda y se le considera una plaga, tal es el caso de Sudáfrica (Mc. Garvie D., Parolis, H., 1979). En otros casos se ha aprovechado en situaciones de sequía o escasez de alimentos, tal es el caso del estado de Texas, donde una larga sequía obligó a los ganaderos a alimentar al ganado bovino con los cladidos de nopal.

1.2.1 TAXONOMIA DE LAS CACTÁCEAS.

La diversidad de plantas conocidas comúnmente como “nopal” se clasifican de la siguiente manera:

Familia	Cactaceae.
Género	Opuntia.
Subgénero.	Platyopuntia.

Estas son plantas arborescentes, arbustivas o rastreras, con o sin tronco bien definido, artículos aplanados (cladidos), de forma lanceolada, elípticos, las espinas no llevan vainas, de flores grandes -las cuales son por lo general amarillas, aunque existen también de color rosa, anaranjadas o rojizas-. El fruto es globoso, de ovoide hasta turbinado, de pulpa jugosa, comestible y comúnmente conocido como “tuna” en el caso de las especies mas comunes.

Nombre científico : *Opuntia ficus indica*.

Descripción de la planta: Planta alta de 3 a 5 metros de altura, de tallo leñoso bien definido que puede ir desde los 60 cm hasta 1.5 m de altura y de 20 a 30 cm de largo. Sus artículos son oblongos de 30 a 60 cm de largo, 20 a 40 cm de ancho y de 1.9 a 2.8 cm de grueso, de color

verde opaco. Flores de 7 a 10 cm de diámetro y aproximadamente de 6 a 8 cm de largo. Fruto oval, de 5 a 10 cm de largo y de 4 a 8 cm de diámetro, se considera que esta planta es de las más utilizadas para consumo directo.

1.2.2. EL NOPAL *Opuntia ficus indica* EN MILPA ALTA.

Milpa Alta es una de las 16 delegaciones que conforman el Distrito Federal, ubicada al sur, colinda con las delegaciones de Tlalpan, Xochimilco y Tláhuac. Limita al sur con el estado de Morelos y al este con el estado de México. La delegación se compone de 12 poblados y ocupa un área de 27 km². En dicha delegación existen condiciones que favorecen la producción de nopal (SARH, Informe Técnico, 1981), entre ellas se encuentran:

Latitud :	18.8°Norte.
Temperatura :	Promedio anual de 10 a 12 °C (máxima de 27.5°C/ mínima de 3°C)
Altitud :	Entre 2000 y 3000 m.s.n.m.
Precipitación pluvial :	Promedio anual de 924 mm.
Suelo :	De composición arcillosa, de profundidad media.
Clima :	Subhúmedo.

1.2.3 EL MUCILAGO DE *Opuntia ficus indica*.

El mucílago de esta planta ha sido investigado principalmente por Mc. Garvie y Parolis (1979) en Sudáfrica, a finales de la década de los años 70 y principios de los 80. En Israel, aproximadamente en el mismo periodo de tiempo. En México, se encuentra en la actualidad en estudio (Medina *et al.* 1999). A continuación se presenta un resumen de los resultados obtenidos hasta la fecha alrededor de este hidrocoloide.

La caracterización fisicoquímica reportada en la literatura (Mc Garvie y Pariolis, 1979) describe a los mucílagos como hetero-polisacáridos, que contienen una variedad de ácido urónico. El mucílago extraído de *Opuntia ficus-indica* contiene residuos de D-galactosa, D-xilosa, L-arabinosa, L-ramnosa y D-ácido galacturónico, además existe variación en la composición de

azúcares. la cual se debe a los cambios estacionales, Mc Garvie y Parolis (1979) . El mismo estudio indica que el mucilago es esencialmente homogéneo. Estudiando los cambios de la rotación óptica de los azúcares constituyentes, provenientes de una hidrólisis aunados con los resultados de la oxidación con ácido crómico se encontró que el mucilago contiene α -arabinofuranosil, β -xylopiranosil, β -ramnopiranosil, β -galactopiranosil y ácido α -galactopiranosilurónico. Los mismo resultados también sugieren un centro que contiene ácido galacturónico, ramnosa, galactosa de los cuales la xylosa y arabinosa están unidas en posiciones periféricas (Mc Garvie - Parolis, 1979).

La hidrólisis parcial del mucílago resulta en la liberación de virtualmente todas las unidades de xylosa y arabinosa, junto con unidades de galactosa y la producción de un polisacárido degradado compuesto de galactosa, ramnosa y ácido galacturónico. La oxidación con ácido crómico deja libres azúcares durante la hidrólisis parcial, y la rotación específica de los polisacáridos nativos y degradados indica que las unidades que están presentes son β -xylopiranososa, β -galactopiranososa, β -ramnopiranososa, ácido α -galactopiranosilurónico, y principalmente α -arabinofuranosa (McGarvie *et al.* 1979).

Ver Figura 1.1

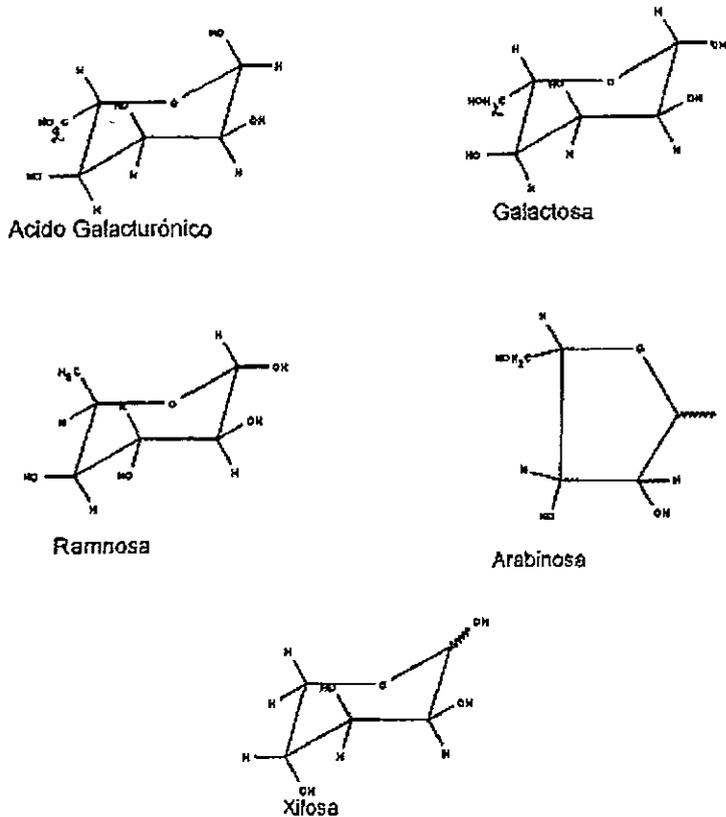


Figura 1.1 Principales polisacáridos presentes en el mucílago de *Opuntia ficus indica*, Bravo-Hollins, (1978) , McGarvie y Parolis, (1981).

El mucílago completo de nopal probablemente consiste de un grupo de estructuras muy similares, que difieren principalmente en el peso molecular. La oxidación con ácido crómico del polisacárido revela que 75,72,60 y 42% de la galactosa, xylosa, ramnosa y residuos de arabinosa respectivamente fueron consumidos después de 4 hrs. Esto indica que los residuos de ramnosa, galactosa y xylosa están unidos por uniones β . Mc. Garvie y Parolis, (1979).

Las proporciones equimolares de ramnosa y ácido galacturónico en el mucilago nativo y en el degradado, el incremento de concentraciones de ramnosa y ácido galacturónico al incrementar el tiempo de hidrólisis, el aislamiento de el ácido biourónico, y la falla al detectar la liberación de ramnosa o ácido galacturónico del polímero durante una hidrólisis parcial sugieren la presencia de ramnosa y ácido galacturónico en la capa externa del mucilago. McGarvie y Parolis (1981).

En la Figura 1.2 se muestra la estructura propuesta por McGarvie y Parolis (1981) para el mucilago de *Opuntia ficus indica*.

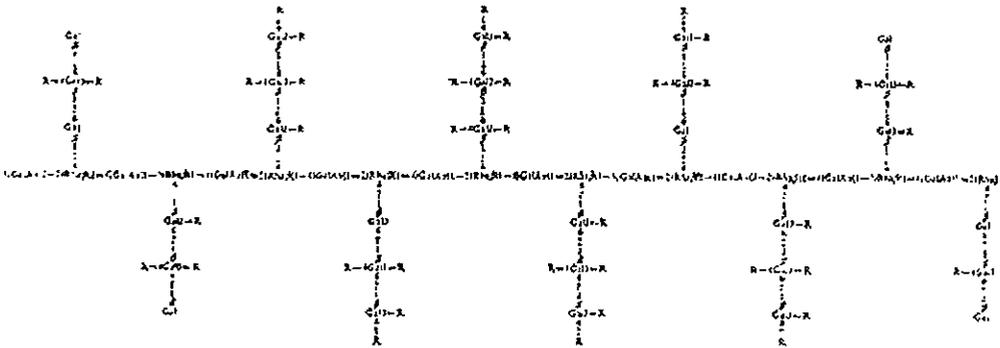


Figura 1.2 Estructura propuesta por McGarvie y Parolis (1981) para el mucilago de *Opuntia ficus indica*.

Adicionalmente, Tratchenberg y Mayer (1982), reportaron que el mucilago purificado de *Opuntia ficus indica* es un polisacárido de alto peso molecular que se comporta como un polielectrolito, debido a que la viscosidad depende fuertemente de la concentración de cationes, en especial Ca^{2+} , Na^+ y K^+ . Los autores también encontraron que la viscosidad de esta solución es dependiente del pH, la cual es mayor a pH alcalino que a pH ácido, pero siendo constante entre pH 5 y 7. La molécula tiene un radio axial estimado de 256 en agua, y este se reduce a bajo pH y en la presencia de altas concentraciones de iones Ca^{2+} .

1.3 CARRAGENINAS.

1.3.1 Definición y generalidades.

Las carrageninas son polisacáridos alimenticios típicos de los cuales sus usos alimenticios dominan otro tipo de usos tales como cosmetológicos, farmacéuticos, suspensiones industriales y pinturas. La utilidad práctica de las carrageninas deriva principalmente de su habilidad para formar geles termorreversibles en presencia de sal o al enfriarse en un ambiente acuoso.

Las carrageninas que se emplean como aditivo alimentario son los extractos acuosos de varios miembros de las familias Gigartinaceae y Solieraceae de la clase Rhodophyceae; se conoce de igual modo como Chondrus o musgo irlandés. Las carrageninas y sus sales deben tener una concentración de sulfato de 20 a 40% en base seca, y la cantidad agregada a los sistemas alimenticios no debe exceder la requerida para lograr el o los efectos gelificantes, espesantes o emulsificantes, Choralambous y Dokastakis, eds. (1989).

La característica mas prominente de las carrageninas es posiblemente su diversidad, ya que dependiendo de la fuente de algas y el método de preparación, es posible obtener muestras gelificantes o no gelificantes logrando con ello gran variedad de propiedades. En parte, esta diversidad emana de las variaciones en la estructura primaria, (Ver Figura 1.3) ya que por ejemplo, está bien establecido que la habilidad gelificante pertenece sólo a las carrageninas que tiene la habilidad de formar estructuras helicoidales, como se ilustra en la Figura 1.4.

Además de la variaciones en la estructura química, las propiedades de las carragenina son muy sensibles a la composición del ambiente, especialmente a su contenido iónico. En este panorama es posible proponer la posibilidad de diseñar propiedades mecánicas/reológicas específicas para estos sistemas dependiendo de las necesidades que se presenten..

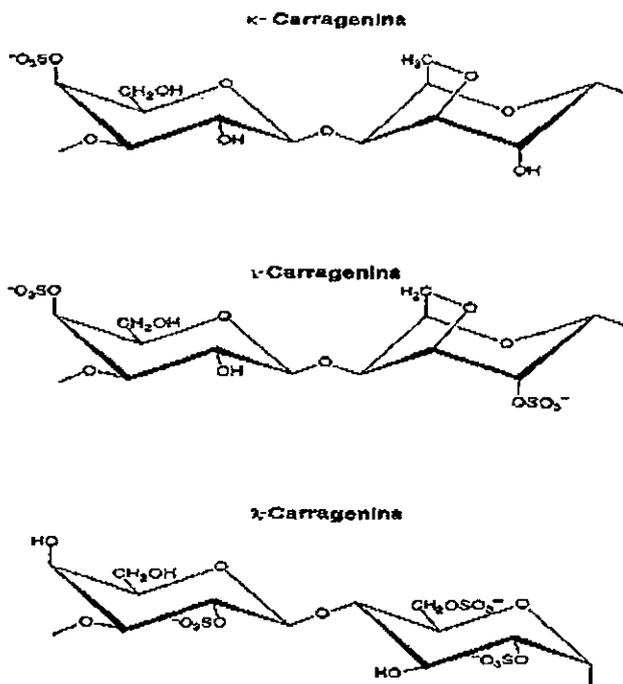


Figura 1.3 Estructuras propuestas para las principales fracciones de carragenina obtenidas.

Con un creciente interés en sistemas gelificantes que pueden solucionar demandas específicas (amplio intervalo de estabilidad térmica, respuesta a la salinidad) surge la necesidad de un entendimiento molecular de los mecanismos de gelificación. De acuerdo a esto, muchos de los estudios recientes acerca de las carrageninas han sido dirigidos al establecimiento, por una parte, de las relaciones estructura-función y, por otra parte los mecanismos generales, por medio de los cuales el ambiente molecular puede influenciar la gelación. Anderson et al., (1969), Fernandes et al. (1995), Morris, (1991).

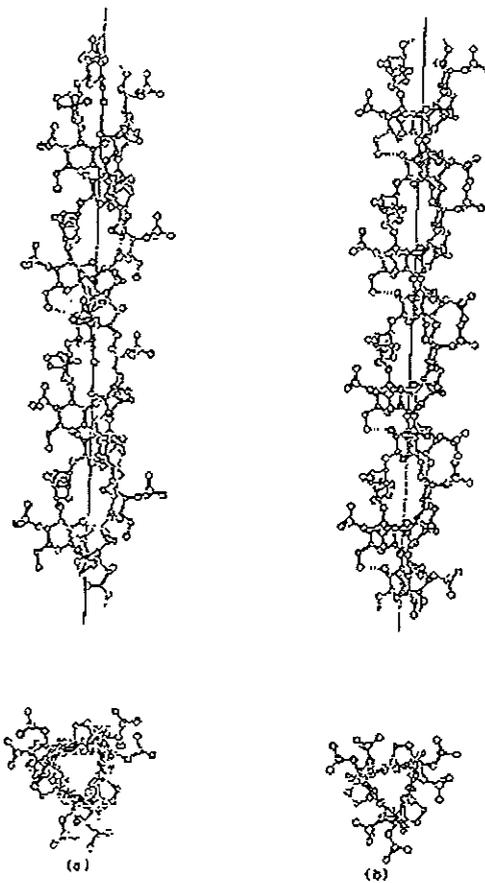


Figura 1.4. Estructuras de doble hélice propuestas para (a) κ -carragenina y (b) ι -carragenina (Tomado de Piculell L., 1995).

1.3.2.- ESTRUCTURA DE LA CARRAGENINAS.

Estructura primaria.

Composición de residuos y análisis.

Las carrageninas son polisacáridos sulfatados, lineales, extraídos de varias especies del alga marina *Rodophyta*. Su estructura primaria, y su variación con el alga fuente, ha sido estudiado por medios químicos, inmunológicos, enzimáticos y espectroscópicos, Picullel, L. (1995) El esqueleto de carragenina está basado en un disacárido, el cual se forma de una secuencia

repetitiva de residuos de β -D-galactopiranosos unidos por medio de un enlace glicosídico en las posiciones 1 y 3 (residuos A) y residuos de α -D-galactopiranosos unidos por un enlace glicosídico en las posiciones 1 y 4 (residuos B), Therkelsen (1983).

La estructura básica regular de las carrageninas está "enmascarada" por la ocurrencia, mas o menos frecuente, de substituyentes. Estos son primeramente grupos sulfatos hemiester, pero también se presentan grupos metoxil y piruvato. Además, las unidades B pueden, en muchos casos, ser convertidas a la forma 3,6-anhidro. La composición de los residuos que componen a las carrageninas puede variar, con la fuente de algas, desde luego, siempre que las muestras son preparadas a partir de diferentes "lotes" de especies de algas dadas, Therkelsen (1983).

Además de las variedades estructurales dentro de cada cadena, existen variedades estructurales de una cadena a otra provenientes de un mismo extracto, siendo posible obtener fracciones mas homogéneas por medio de la precipitación con sales. Esta es la base para definir diferentes tipos de carrageninas, como por ejemplo, al decir que la κ y λ carrageninas son las fracciones que son insolubles o solubles respectivamente, en una solución de cloruro de potasio 0.25 M Picullel (1995).

1.3.3 Kappa- carragenina.

La κ -carragenina es definida como la fracción extraída de Chondrus crispus, insoluble en una solución de KCl 0.25 M. Está constituida de residuos con enlaces alternativos 1,3 β -D-galactopiranosil 1-4 sulfato y enlaces 1,4 3,6-anhidro- α -D-galactopiranosil, como se muestra en la Figura 1.3

La κ -carragenina es derivada de su precursor (μ -carragenina) por acción de la enzima desinkasa, la cual remueve el grupo sulfato en el enlace 1,4- α -D-galactopiranosil-6-sulfato residual de la μ -carragenina para formar el 3,6-anhidrido. La κ -carragenina de grado alimenticio contienen un máximo de 34% de residuos de 3,6-anhidro- α -D-galactopiranosil y aproximadamente 25% de grupos éster sulfato en peso. La alta concentración de residuos 3,6-anhidro- α -D-galactopiranosil en la estructura principal, la alta sensibilidad al K^+ , le proporcionan una alta capacidad para

gelificar. Debido a su alto contenido de uniones del tipo 3,6-anhidro- α -D-galactopiranosil lábiles al ácido, la κ -carragenina es muy sensible a la hidrólisis por ácido. La distribución de pesos moleculares de las κ -carrageninas de grado alimenticio se encuentran en el intervalo de 157,000 a 176,000 daltons. Choralambous y Dokastakis, (1989).

1.3.4 Iota-carragenina.

La ι -carragenina (Figura 1.3) consiste de residuos enlazados alternativamente de 1,3- β -D-galactopiranosil-4-sulfato y uniones 1,4, 3,6-anhidro- α -D-galactopiranosil. La ι -carragenina, a diferencia de la κ -carragenina, se encuentra sulfatada en la posición C_2 de las uniones galactosídicas 1,4, de este modo cuando el porcentaje de sustituciones sulfato en esta posición se acerca al 80% se aproxima de igual modo a la mayor fuerza gelificante, debido a la predominante sensibilidad al Ca^{2+} . Se deriva de la ν -carragenina a por un proceso enzimáticamente catalizado de la eliminación del grupo sulfato de la posición C_6 del residuo con unión 1,4- α -D-galactopiranosil para producir del grupo 3,6-anhidrido. Choralambous y Dokastakis, (1989).

Las ι -carrageninas comunes de grado alimenticio contienen aproximadamente 30% de residuos con unión 3,6-anhidro-D-galactopiranosil y un promedio de 32% de grupos éster sulfato en peso. La presencia de uniones 3,6-anhidro- α -D-galactopiranosil lábiles al ácido en su estructura principal la hacen susceptible a hidrólisis por ácido. Choralambous y Dokastakis, (1989).

1.3.5. Biosíntesis.

Existe evidencia que sugiere que las carrageninas son producidas en los aparatos de Golgi de las algas rojas .Craigie J.S., y Wong K.F., (1979). Se cree que el esqueleto de D-galactanos en las carrageninas es sintetizado a partir de los nucleótidos de UDP-D-galactosa o GDP-D-galactosa. La sulfatación del esqueleto de D-galactanos se lleva a cabo en la pared celular por sulfotransferasas específicas, las cuales transfieren los grupos éster sulfato de la adenosina 3'-fosfato-5'fosofosulfato (PAPS) al posición C_6 en los residuos galactopiranosos con unión 1,4 del esqueleto de D-galactanos. Al menos se requieren dos sulfotransferasas específicas para

convertir este precursor 6-sulfatado D-galactano en λ y μ -carrageninas. Para la ι -carragenina se ha sugerido que se sintetiza por la acción de una sulfoeliminasa sobre un precursor más sulfatado, la ν -carragenina; la otra fracción mayoritaria (la κ -carragenina) es sintetizada por la acción de otra sulfoeliminasa sobre la μ -carragenina.

1.3.6. Propiedades físicas y funcionales.

Las carrageninas de grado alimenticio son polvos finos de color blanco, crema hasta café claro. Las partículas individuales de carragenina secada por rodillos aparece como delgadas hojuelas bajo el microscopio mientras que al precipitarlas con alcohol aparecen como fibras cortas. Guiseley K.B. et al. (1980).

El tamaño de partícula de las carrageninas comerciales debe atravesar malla No. 40 (U.S. standar), por supuesto las carrageninas finamente molidas (malla No. 270) se encuentran disponibles para aplicaciones especiales. La densidad de las carrageninas secadas por rodillos es de aproximadamente 0.6 g/cm^3 , mientras que densidad de las producidas por precipitación con alcohol es de 1 g/cm^3 .

a) Solubilidad.

Todas las carrageninas son solubles en agua caliente y en leche caliente, pero son insolubles en solventes orgánicos. Las carrageninas son compatibles con alcohol, glicerina y propilenglicol, pero incompatibles con detergentes, aminas de bajo peso molecular, y proteínas por debajo y cerca de su punto isoeléctrico. Choralambous y Dokastakis, (1989).

De acuerdo a lo reportado por Choralambous y Dokastakis, (1989), la ι -carragenina en dispersión en agua fría, presenta comportamiento altamente tixotrópico, pero es prácticamente insoluble en leche fría. La κ -carragenina es prácticamente insoluble en agua y leche frías. Por supuesto como en el caso de la ι -carragenina, sus sales de sodio son solubles en agua fría y la adición de pirofosfato tetrasódico (PFTS) permite que sean utilizadas como espesante o gelificante frío en sistemas lácteos.

b) Viscosidad.

Las carrageninas forman soluciones altamente viscosas como resultado de su estructura macromolecular no ramificada y su carácter polianiónico. La viscosidad de sus soluciones depende de varios factores como su peso molecular, concentración, temperatura, tipo de carragenina y los cationes en solución.

La viscosidad de las soluciones de carragenina se incrementa exponencialmente con el incremento de peso molecular del hidrocoloide y casi exponencialmente con el incremento de la concentración Choralambous y Dokastakis, (1989). Este fenómeno se debe a la alta repulsión electrostática entre las cadenas cargadas negativamente cuando se encuentran en un medio de pH neutral.

El efecto de cambios térmicos consiste en un decremento exponencial de la viscosidad conforme se incrementa la temperatura, no obstante, después del enfriamiento, las soluciones de ι y κ -carragenina experimentan un abrupto incremento en su viscosidad cuando se acercan a los puntos de gelificación. Los cambios de este tipo en la viscosidad son reversibles, siempre y cuando el calentamiento de la solución se lleve a cabo cerca o a pH 9, y se evite la exposición prolongada a altas temperaturas. Choralambous y Dokastakis, (1989).

La presencia de ciertos cationes en solución disminuye la viscosidad como resultado de reducir la repulsión electrostática entre los grupos éster sulfato de las cadenas. Las soluciones de carragenina tienen la propiedad de proporcionar un amplio intervalo de propiedades de flujo, de newtoniano (carrageninas de bajos pesos moleculares), a pseudoplástico (λ -carrageninas sódicas), a tixotrópico (ι -carrageninas cálcicas) (FMC 1985). Estas propiedades reológicas diferentes permiten la producción de texturas deseables en una gran variedad de sistemas alimenticios.

c) Gelación.

Una de las propiedades más interesantes y buscadas de las carrageninas es su habilidad para formar una diversa variedad de geles en sistemas alimenticios basados en agua o leche. La

gelación es función básicamente del tipo de carragenina, su concentración y los cationes en solución.

Las carrageninas se clasifican generalmente de acuerdo a su capacidad o incapacidad para gelificar con K^+ o bajo tratamiento alcalino. Las carrageninas κ -, ι -, μ - y ν - se encuentran dentro de las gelificantes, mientras que las carrageninas λ -, ξ -, θ - s pertenecen grupo de las no gelificantes. Choralambous y Dokastakis, (1989).

La mayor diferencia estructural entre las carrageninas gelificantes y las no gelificantes es la presencia, en forma de éster, de un grupo sulfato en la posición C_4 en las unidades 1,3 unidas, mientras que en las últimas, la sulfatación ocurre en el C_2 en las unidades enlazadas 1,4 y 1,3. La sulfatación en el C_2 resulta en un impedimento estérico para agregarse y formar una red tridimensional. Choralambous y Dokastakis, (1989).

c.1) κ -carragenina.

Las soluciones acuosas calientes de κ -carragenina producen geles rígidos y termorreversibles (entre 45° y $65^\circ C$), pero quebradizos después de su enfriamiento. Las soluciones al 2% de concentración tienen una fuerza de gel de aproximadamente $1,000 \text{ g/cm}^2$ a $25^\circ C$ (FMC, 1985).

Estos geles de κ -carragenina son propensos a exhibir una gran sinéresis, siendo minimizado este fenómeno por la adición de ι -carragenina o cualquier otro hidrocoloide (p.ej. goma locust), o incrementando la concentración del catión gelificante.

La naturaleza del catión juega una parte importante al determinar la fuerza del gel. Los geles rígidos son formados con Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , mientras que los geles débiles resultan al emplear cationes como Na^+ y Li^+ . Los últimos dos no son agentes gelificantes efectivos debido a que poseen una gran diámetro iónico que los hace no aptos para encajar en la red del gel. Zabick M.E., y Aldrich P.J., (1968).

Mecanismo de gelación de la kappa-carragenina.

La gelación en este tipo de carragenina, se puede llevar a cabo por medio de un enlace iónico entre los cationes y las cargas negativas de los grupos sulfato. De acuerdo con Guiseley et al., (1980), esto reduce la repulsión electrostática entre los grupos ester sulfato, lo cual induce a la formación y agregación de hélices dobles hacia la derecha, siendo el K^+ el catión con el que se forman los geles mas fuertes hasta el momento logrados para esta carragenina y su fuerza depende de la concentración de este, en el caso de este catión la temperatura de gelificación es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración del mismo.

Los cationes divalente, como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} y Sr^{2+} son también capaces de formar geles fuertes a concentraciones moderadas (0.03-0.1M) por medio de enlaces iónicos cruzados de las cadenas de κ -carragenina, aunque aun se desconoce el porque los cationes divalentes no forman geles tan fuertes como lo hacen algunos cationes monovalentes. La fuerza de los geles de la κ -carragenina también depende del peso molecular, proporcionando la máxima fuerza de gel con el máximo peso molecular. Actualmente de manera comercial sólo se utiliza un pequeño intervalo de pesos moleculares.

La estructura de la κ -carragenina ha sido objeto de discusiones y propuestas de modelos a lo largo de los años, sin embargo todos ellos presentan desventajas. No obstante, todos los modelos coinciden en que el mecanismo de gelación involucra la formación y agregación de dobles hélices hacia la derecha para formar una estructura tridimensional.

Anderson et al. (1969), reporta la presencia de tres disacáridos por hélice girando con una distancia repetida de 24.6 Å y los grupos sulfato en la periferia de la doble hélice. las dobles hélices son formadas a través de dos cadenas de κ -carragenina y se mantienen juntas por medio de puentes de hidrógeno.

La κ -carragenina es capaz de interaccionar con proteínas (como la caseína por ejemplo) para formar geles en sistemas con base en leche caliente, dichos geles, al igual que en el caso de los

sistemas acuosos, son quebradizos y muy susceptibles a la sinéresis. La textura característica de estos geles puede ser mejorada con la adición de algunas sales orgánicas (por ejemplo: ortofosfatos, polifosfatos y citratos), capaces de secuestrar el Ca^{2+} presente en la leche. Esto incrementa la concentración de K^+ en la leche que interacciona con el hidrocólide. Guiseley et al. (1980).

La interacción de la κ -carragenina con las proteínas es controlada por dos mecanismos:

- a) **Puenteo divalente:** Esto ocurre entre los grupos éster sulfato ($-\text{OSO}_3^-$) en la molécula de κ -carragenina y los grupos carboxilo ($-\text{COO}^-$) de aminoácidos contiguos que forman la estructura primaria de la caseína. Este mecanismo requiere de cationes divalentes que se encuentran presentes y que el pH de la solución se encuentre por arriba del punto isoeléctrico de la proteína en cuestión.
- b) **Atracción electrostática.** Es el resultado de la atracción entre la carga neta positiva de los grupos amino protonados (NH_3^+) de residuos contiguos de aminoácidos de la proteína y la fuerte carga negativa de los grupos éster sulfato. Esto ocurre a un pH igual o por debajo del punto isoeléctrico de la proteína respectiva. Por supuesto, la interacción electrostática también pueden tener lugar a pH por encima del punto isoeléctrico de la proteína (por ejemplo la κ -caseína); entre la fuerte carga neta positiva en la superficie de las micelas de κ -caseína y la carga negativa de los grupos éster sulfato de las moléculas de κ -carragenina.

El alcance de estos mecanismos es dictado por el punto isoeléctrico de la proteína, el pH del sistema, y la relación de peso carrageninas/proteínas, de las cuales la última es la mayormente responsable de la habilidad de que la κ -carragenina forma gel en sistemas lácteos.

c.2) Mecanismo de gelación de la iota-carragenina.

Las soluciones de ι -carragenina forman geles acuosos que son termorreversibles, estables a la fusión de hielo, elásticos, transparentes y cohesivos después de enfriarse y en presencia de cationes como Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , y K^+ . Aunque no poseen la fuerza de los geles de κ -

carragenina inducidos por K^+ , los geles de ι -carragenina inducidos por Ca^{2+} no exhiben sinéresis y poseen altas temperatura de gelificación, siendo esta última propiedad la que permite que sean utilizados en postres que no requieren refrigeración para gelificar. Además, su apariencia es muy semejante a los geles de gelatina con la diferencia que no se hacen duros al almacenarlos, como los geles viejos de gelatina. Guiseley et al (1980). Este tipo de comportamiento es debido al puenteo divalente que proporciona el Ca^{2+} a las cadenas de polisacárido. El puenteo es resaltado por el mayor contenido de grupos éster sulfato de la ι -carragenina en comparación con los que contienen las moléculas de κ -carragenina, esto puede ser explicado por el incremento en la elasticidad y el ser menos quebradizo de los geles de ι -carragenina en comparación con los de κ -carragenina. (Percival, 1972).

La menor concentración de residuos 3,6-anhidro- α -D-galactopiranosil en la ι -carragenina hacen que esta sea menos sensible que la κ -carragenina a la capacidad que tiene el K^+ en solución para hacerlos gelificar, esto puede explicar porque los geles de ι -carragenina tienen menor fuerza que aquellos que son inducidos por Ca^{2+} , además Morris y Belton (1982) observaron que la efectividad del Ca^{2+} , K^+ , y Na^+ para gelificar la ι -carragenina estuvo inversamente relacionada a la solubilidad de su respectiva ι -carragenina a temperatura ambiente, de igual modo se observó que la Na^+ - ι -carragenina es soluble en agua fría, mientras que la Ca^{2+} - ι -carragenina es soluble a temperaturas superiores a los $80^\circ C$, por lo tanto, a mayor temperatura, mayor es el tiempo disponible que tiene la estructura para formarse conforme la solución se enfría.

El mecanismo de gelación de la ι -carragenina es básicamente el mismo que el propuesto para la κ -carragenina; esto es, la formación y agregación de dobles hélices hacia la derecha en las zonas de unión para formar estructuras tridimensionales.

Cada hélice contiene tres disacáridos por vuelta con una distancia repetitiva de 26.0 \AA y un periodo de translación de 13.0 \AA . Las dobles hélices se mantienen juntas por puentes de hidrógeno, especialmente entre los grupos hidroxilo en el C_2 y C_6 , tomando lugar en diferentes bandas de la misma doble hélice. Ver Figura I.4.

Una de las mayores diferencias en los geles de ι -carragenina es el hecho de que su estructura no está tan fuertemente empacada, como lo está en los geles de κ -carragenina; Esto es debido al incremento de la repulsión electrostática entre los grupos éster sulfato que la forman. Las diferencias estéricas entre las dos estructuras de los geles de estas dos fracciones de carragenina pueden ser las responsables para la mayor elasticidad y la baja tendencia a presentar sinéresis que poseen los geles de ι -carragenina.

La ι -carragenina es también capaz de formar geles en leche caliente, para la cual se puede aplicar el mismo mecanismo que rige las interacciones entre la κ -carragenina y la κ -caseína. A diferencia de sus geles acuosos, los geles de leche de la ι -carragenina son propensos a presentar sinéresis; por supuesto, la adición de ortofosfatos, polifosfatos y citratos reducirán este problema (Towle, 1973). La ι -carragenina es insoluble en leche fría, pero la adición de PFTS al sistema efectivamente lo espesaran y gelificará la leche fría.

1.3.7 Aplicaciones en sistemas alimenticios.

El 70% del total de las aplicaciones de la carragenina, corresponde a aquellas que se hacen en la industria alimentaria. En esta industria se distinguen dos clasificaciones principales: Las carrageninas que son aplicadas en sistemas lácteos y aquellas carrageninas que son aplicadas en sistemas acuosos.

De acuerdo a lo anterior, las características particulares de textura que son impartidas como resultado de la interacción única de las carrageninas con la caseína, las hacen apropiadas para proporcionar una amplia variedad de texturas en productos alimenticios.

La adición de carrageninas a los sistemas alimenticios requiere de un agente fundente, un dispersante, y/o agitación mecánica. Si la adición no se lleva a cabo adecuadamente, resulta en una tendencia a formar grumos. La ocurrencia de "grumos" es indeseable debido a su dificultad para dispersarlos. La formación de grumos puede prevenirse siguiendo varios métodos:

1. Premezclando con un dispersante (por ejemplo azúcar).
2. Adicionando un “retardante” (por ejemplo sales, glicerina).
3. Adición lenta del estabilizador en solventes fríos agitados.
4. Utilizando agitadores de alta velocidad.

En la mayoría de las aplicaciones en alimentos, las carrageninas son utilizadas en sistemas bajos en azúcar y con concentraciones de sales no mayores al 2.0% (w/w). En la Tabla I.2 se describen algunas características de las carrageninas kappa e iota y su comparación con otros hidrocoloides de uso comercial en la industria alimentaria.

1.3.8 Toxicidad de carrageninas.

Estos hidrocoloides son venenosos por vía intravenosa, tumorigeno experimental, posiblemente carcinógeno, ligado a úlceras en colon, daño fetal en animales de laboratorio, al descomponerse por calentamiento despiden gases y humos ácidos. (Handbook of Food Additives, 1996). Generalmente se acepta que las carrageninas con un peso molecular de al menos 100,000 daltons no son absorbidas ni sufren degradación digestiva Guiselesy, et al, (1980) ; Hirono, (1983). Por otra parte se ha determinado que las carrageninas con peso molecular entre 30,000 y 100,000 daltons, pueden ser las responsables de lesiones al tacto gastrointestinal Coning, (1984); Ekstrom, (1983); Capron, (1996). Además, las carrageninas con un peso molecular menor a 100,000 daltons producen varios grados de ulceración y formación de granulomas en cerdos, cerdos de guinea, monos, conejos, ratones, perros y ratas. Benitz, (1973); Delahunty, (1987); Sharrat, (1971).

Usos : Emulsificante, ligador, extendedor, estabilizante, espesante, agente gelificante en productos alimenticios, auxiliar en la formación de helados.

Nivel de uso : 1 a 5%, con Ingesta Diaria Aceptable (IDA o ADI) de 75 mg/kg.

Regulación : Aprobado por FDA (21CFR§172.620, 172.623,172.626), limitación al 5% de polisorbato 80 en carragenina y 500 ppm en producto final, considerado como GRAS en los Estados Unidos (al menos hasta 1996) aquellas con peso molecular entre 100,000 y 500,000 daltons, permitido a un nivel de 1,5% en productos de carne reconstituídos; aprobado en Japón, Europa, Reino Unido y México.

Tabla 1.2 Propiedades de diversos hidrocoloides comparados con la iota y kappa carragenina [Trudso, J.E., (1991)].

Propiedad	κ -carragenina	ι -carragenina	Xantana	Goma arábica	CMC
Solubilidad en agua.	Mas de 70°C	Mas de 70°C. Al enfriarse con K ⁺ y Ca ²⁺ forma soluciones tixotrópicas	En frío y caliente.	En frío y caliente.	En frío y caliente.
Solubilidad en leche.	Mas de 70°C	Mas de 70°C	En frío y caliente.	En frío y caliente.	En frío y caliente.
Viscosidad en solución.	Baja	Media	Alta por debajo de 100°C.	Baja.	Alta.
pH óptimo.	4 - 10	4 - 10	1 - 13	4.5 - 10	3 - 10 pK _a =4.2-4.4
Condiciones de gelación	Presencia de K ⁺ Na ⁺ o Ca ²⁺ , T debajo de Tgelificación	Presencia de Ca ²⁺ Na ⁺ o K ⁺ , T debajo de Tgelificación.	Presencia LBG Tara y cassia T debajo de Tgelificación.	No gelifica	No gelifica (puede ocurrir con cationes trivalentes.
Textura del gel	Fuerte, quebradizo y mas al inc. K ⁺ y Ca ²⁺ dec. con LBG.	Suave, cohesivo; tixotrópico (se pierde con LBG)	Cohesivo, gomosos, termorrever.	No gelifica.	No gelifica.
Temp. de gelación.	Incrementa al incrementar K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ y azúcar.	Incrementa al incrementar K ⁺ , Na ⁺ Ca ²⁺ , azúcar y LBG.	Constante.	No gelifica.	No gelifica.
Fuerza del gel	Incrementa al incrementar concentración, K ⁺ , Ca ²⁺ y LBG	Incrementa al incrementar concentración, K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ y LBG.	Incrementa al incrementar la concentración.	No gelifica.	No gelifica.
Efecto sobre la leche pH neutro.	Interacción iónica, incrementa la fuerza del gel.	Interacción iónica, incrementa la fuerza del gel	Ninguno.	Ninguno.	Ninguno.
Efecto sobre la leche pH ácido.	Precipitación por debajo del punto isoeléctrico	Precipitación por debajo del punto isoeléctrico	Precipitación por debajo del punto isoeléctrico	Ninguno	Ninguno.
Incompatibilidades	Alcoholes hidrosolubles cetonas, detergentes cuaternarios, macromolécula catiónicas.	Alcoholes hidrosolubles cetonas, detergentes cuaternarios, macromolécula catiónicas.	Alcoholes hidrosolubles, cetonas, goma arábica debajo de pH=5	Alcoholes hidrosolubles, cetonas, alginato, gelatina, xantana.	Alcoholes hidrosolubles, cetonas.

2.1 REOLOGIA DE HIDROCOLOIDES.

La reología es la rama de las ciencias físicas que se encarga de estudiar la deformación y el flujo de los materiales.

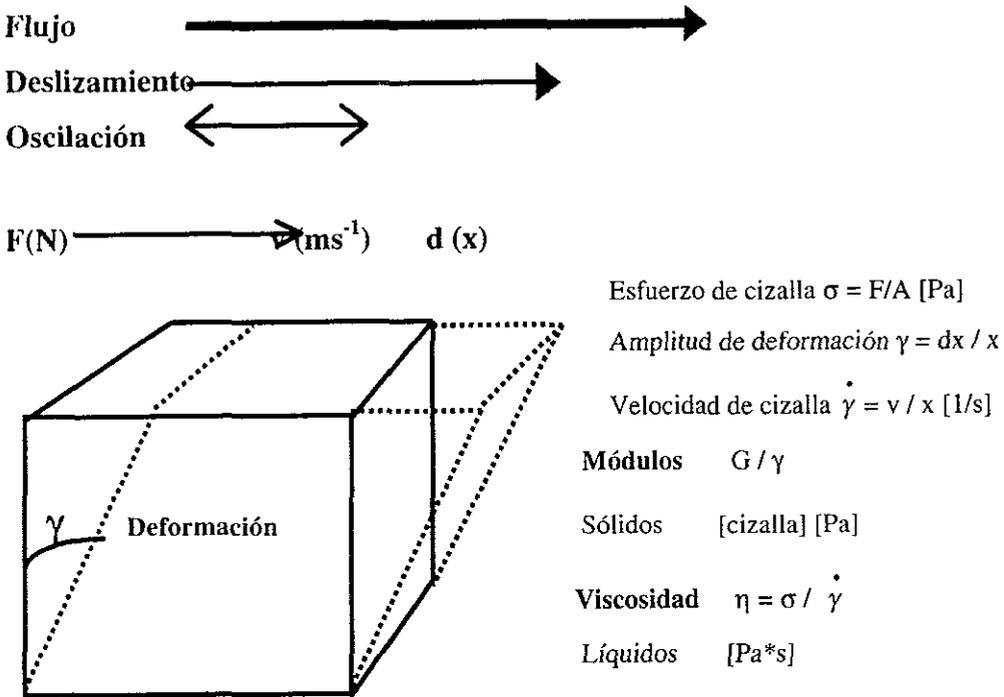
En productos manufacturados, los “elementos estructurales” pueden ser el resultado de interacciones físicas y/o químicas que tienen lugar entre una o mas clases de ingredientes presentes en el sistema alimenticio.. Las interacciones pueden reflejarse como cambios en las propiedades como la resistencia al flujo en alimentos líquidos, cambios en la estabilidad en alimentos de varias fases, o cambios mayores en la naturaleza del sistema alimenticio como en el caso de la formación de geles, dichas propiedades deben ser cuantificadas por mediciones de viscosidad, viscoelasticidad o comportamiento mecánico, el cual cae en la rama de las ciencias físicas conocida como reología.

Los principios reológicos pueden proporcionar un marco esencial par el estudio de las interacciones de ingredientes en los sistemas alimenticios, lo cual posiblemente desemboque en una mayor comprensión de la naturaleza de las interacciones y posiblemente un indicador de como estos mecanismos toman lugar. Con este conocimiento, se abre la posibilidad de ejercer mayor control sobre interacciones indeseables de los ingredientes o brindarnos la posibilidad de obtener otras diferentes o mejorar las ya existentes.

La reología, como toda ciencia, exige el conocimiento de un cierto “lenguaje” o terminología al igual que una simbología propia del campo. Sin esto es imposible lograr un cabal entendimiento de los fenómenos que trata de describir y entender. A continuación, se describen los elementos básicos de reología necesarios para el entendimiento de este trabajo.

Generalidades.

A continuación se muestra en la Figura 2.1 un elemento material ideal que sirve de base para definir los términos y unidades que son empleadas a lo largo del texto.



Area = A (m^2)

Altura = x (m)

Figura 2.1 Elemento material ideal

2.2 Comportamiento reológico ideal.

Los sistemas alimenticios se extienden a lo largo de un amplio intervalo. Desde un punto de vista reológico, las sustancias mas simples son los sólidos ideales o líquidos que son homogéneos e isotrópicos, esto es, que su composición es uniforme y con propiedades similares a lo largo de todas direcciones. Aunque relativamente son pocos los alimentos que son sólidos simples o líquidos, estas respuestas materiales ideales pueden servir como puntos de referencia para sistemas mas complejos.

2.2.1 Flujo viscoso.

Un fluido viscoso ideal que es sujeto a un esfuerzo de deformación continuará deformándose o fluyendo en tanto el esfuerzo sea aplicado. En este caso, para estos materiales, no existe el recuperamiento elástico de la deformación cuando el esfuerzo es removido. Tung y Paulson (1995). Algunas de las primeras observaciones acerca de la reología del agua son atribuidas a Sir Isaac Newton (1642-1727), quien escribió que “la resistencia que surge de la falta de “resbalosidad” de un líquido, al igual que en otras cosas, es proporcional a la velocidad con la cual las partes de un líquido son separadas unas de otras”. Así, el agua, los aceites vegetales y las soluciones diluidas como las bebidas, que fluyen de manera similar, se dice que son fluidos newtonianos.

El movimiento del fluido descrito por Newton es conocido como *flujo laminar*. Este flujo puede ser visualizado por un modelo en el cual delgados planos paralelos del fluido se deslizan unos sobre otros en respuesta a una fuerza cortante aplicada en la dirección del deslizamiento. Existe un *gradiente lineal* de velocidad, dv/dy , a través del fluido en el espacio entre la velocidad cero en la superficie estacionaria, y la máxima velocidad, v , en la superficie móvil.

2.3 Comportamiento reológico no ideal.

Los alimentos son *sistemas complejos*, ya que generalmente son sistemas estructurales, que contienen polímeros de alto peso molecular, partículas cargadas, inclusiones multifase e interacciones entre los componentes.

Los fluidos alimenticios en muchas ocasiones contienen polímeros de alto peso molecular, algunos otros como los purés, pueden ser dispersiones que contienen sólidos, o bien, líquidos inmiscibles y emulsiones agua en aceite como sucede en el caso de la mayonesa, y en algunos casos, gases como en los merengues suaves. La viscosidad de estos fluidos puede depender de la velocidad y la duración del cizallamiento, y algunos materiales presentan comportamiento tanto viscoso, como elástico. Por esta razón, esta clase de materiales son conocidos como *materiales viscoelásticos*; estas sustancias no siguen el modelo de Newton y en general, son clasificadas como no-Newtonianos.

Se reconocen tres grandes categorías de fluidos como no newtonianos:

- 1.- **Fluidos independientes del tiempo.** En ellos la resistencia al flujo, en cualquier posición dentro del fluido, es sólo dependiente de la velocidad de cizalla o del esfuerzo de cizalla en ese punto.
- 2.- **Fluidos dependientes del tiempo.** En ellos, el esfuerzo de cizalla o resistencia al flujo es función tanto de la magnitud como la duración de la cizalla, y posiblemente del lapso de tiempo entre las aplicaciones consecutivas de los tratamientos cizallantes.
- 3.- **Fluidos viscoelásticos.** Estos fluidos muestran recuperación elástica parcial después de la remoción de la amplitud deformante o esfuerzo, poseen propiedades de materiales viscosos y elásticos.

Estas categorías proveen un sistema conveniente para la discusión de los fenómenos reológicos. Por supuesto, algunos alimentos reales pueden mostrar propiedades bajo diversas condiciones que pueden incluir dos o más clases de estas. Por ejemplo, un gel débil, puede ser viscoelástico cuando se sujeta a pequeñas fuerzas y deformaciones, así que puede exhibir una recuperación elástica parcial cuando el esfuerzo deformante es removido. Con magnitudes y duración mayores de las condiciones deformantes, la estructura del gel puede ser rota y el material resultante puede fluir. *En flujo continuo, la resistencia al flujo puede decrecer con el tiempo mientras la estructura remanente se rompe.*

2.4 Descripción del comportamiento viscoelástico de los materiales.

Dentro de la clasificación de comportamiento no Newtoniano descrito anteriormente en este capítulo, se hizo notar que algunos materiales muestran recuperación elástica parcial al removerse el esfuerzo deformante. Así, estos materiales poseen tanto comportamiento semejante a sólidos como a fluidos. Tal comportamiento, llamado viscoelasticidad, es inherente a todas las dispersiones de polímeros, sistemas multifase, y estructuras de tejidos. Muchos de los alimentos fluidos y semisólidos poseen esta naturaleza. El comportamiento viscoelástico es particularmente relevante en situaciones de movimiento inconstante, esto es, cuando los esfuerzos o deformaciones están cambiando con el tiempo.

La respuesta dinámica de los materiales viscoelásticos puede ser utilizada para obtener información de aspectos estructurales de un sistema a nivel molecular o predecir el comportamiento a una escala macroscópica. Las pruebas dinámicas pueden ser hechas bajo condiciones que no alteren la estructura del material y así satisfacer los requerimientos de la teoría de viscoelasticidad lineal, basada en deformaciones y esfuerzos infinitesimales.

Esta sección se dedica a exponer brevemente los principios de la reometría oscilatoria de pequeña amplitud y su aplicación en sistemas gelantes.

Los experimentos dinámicos someten al material a deformaciones de pequeña amplitud sinusoidal (γ) que pueden ser escritas como una función del tiempo, dada por:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.7)$$

donde γ_0 es la máxima amplitud de deformación y ω es la frecuencia oscilatoria expresada en radianes por segundo. La velocidad de deformación, o velocidad de cizalla, será la primera derivada de la deformación respecto al tiempo:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} = \omega\gamma_0 \cos(\omega t) \quad (2.8)$$

Para un sólido de Hooke, el esfuerzo es directamente proporcional a la deformación de acuerdo a la ecuación 2.1 y sigue la relación:

$$\sigma = k\gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.9)$$

Por otra parte, un fluido newtoniano exhibirá una proporcionalidad directa entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla (Ecuación 2.2), así:

$$\sigma = \eta\omega\gamma_0 \cos(\omega t) \quad (2.10)$$

En otras palabras, la onda de esfuerzo de cizalla para un sólido elástico estará en fase con la onda de deformación de cizalla, mientras que la onda de esfuerzo de cizalla para un fluido viscoso estará desfasada por 90 grados (un cuarto de ciclo adelante) con respecto a la onda de esfuerzo. Un material viscoelástico mostrará un cambio de fase entre 0 y 90 grados, y la extensión de este cambio reflejará la magnitud de la naturaleza viscosa y elástica del material. En la Figura 2.10 se presenta la relación entre las ondas de deformación y de esfuerzo para respuestas elásticas y viscosas ideales, acompañadas de un ejemplo de respuesta viscoelástica que muestra un cambio de fases intermedio.

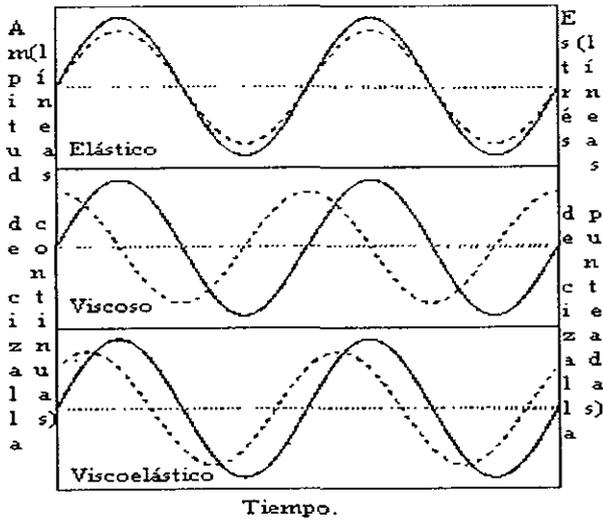


Figura 2.2 Respuesta dinámica idealizada para sistemas elástico, viscoso y viscoelástico a cizalla sinusoidal oscilatoria.

Los líquidos viscoelásticos a menudo contiene redes tridimensionales de moléculas con elasticidad resultado de la deformación elástica de grandes moléculas. En la deformación oscilatoria de alimentos viscoelásticos casi siempre hay recuperación parcial de la energía aplicada para ocasionar la deformación debido a que partes de la red tridimensional tienden a fluir hasta cierto punto bajo esfuerzo. Si la red tiende a ser resistente a la pérdida de integridad, predomina la elasticidad, mientras que si la red tiende a romperse o a fluir, el mayor es el componente viscoso.

Para un material viscoelástico, la función de esfuerzo está compuesta tanto de una porción elástica y una viscosa y puede ser escrita como:

$$\sigma = \gamma_0 (G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t) \quad (2.11)$$

donde G' es llamada el módulo dinámico de almacenamiento de cizalla, el cual es una medida de la energía recobrada por ciclo de deformación de cizalla sinoidal y es definido como el esfuerzo en fase con la deformación dividida por la deformación. El módulo de pérdida, G'' , es un estimado de la energía disipada por ciclo como calor y es definida como el esfuerzo fuera de fase con la deformación dividido por la deformación dentro de la deformación sinoidal. Así

conforme el ángulo de fase se aproxima a 0°, sólo cantidades insignificantes de energía son perdidas como calor y la naturaleza del material es predominantemente elástica, mientras que un ángulo de 90° indica una energía insignificante recuperada y el fluido es predominantemente viscoso.

La relación entre los módulos de pérdida y almacenamiento es numéricamente igual a la tangente del ángulo de cambio de fase viscoelástica. Esta tangente es una medida de la energía perdida comparada con la energía almacenada en una deformación cíclica. Esta relación es llamada la tangente de pérdida:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.12)$$

La tangente de pérdida es de interés práctico en el estudio de cambios reológicos, como la formación de gel por medio de interacciones de ingredientes en un sistema alimenticio donde la $\tan \delta$ disminuye conforme la red de gel es formada y la naturaleza del material se vuelve más elástica Tung y Paulson (1995).

Las formas características de varios parámetros viscoelásticos, graficados como función de la frecuencia oscilatoria, en coordenadas logarítmicas, pueden ser asociadas cualitativamente a diferentes tipos de respuesta molecular (Ferry J.D., 1973) Estos parámetros son de relevancia en la determinación el comportamiento de flujo macroscópico.

La tangente de pérdida cuantifica las propiedades físicas macroscópicas, que pueden apreciarse visualmente. Por ejemplo, las diferencias en características de fluidez entre las dispersiones de alginato y de xantana puede ser explicada a través de de la gráfica de tangente de pérdida, donde las propiedades elásticas de la xantana se muestran significativamente mayores que para la dispersión de alginato de sodio.

2.5 Geles y viscoelasticidad.

Es indiscutible la importancia de los geles y de los procesos de gelificación en los alimentos. Desde la antigüedad, la propiedad funcional de gelificación se ha explotado en tecnologías aplicadas a sistemas alimenticios, como la fabricación de quesos, jaleas, yogurt, flanes, pudines, etc. A pesar de esto, el conocimiento del fenómeno de gelificación y de las propiedades reológicas de estos sistemas, no ha tenido el avance que se esperaría. Existe una diversidad de definiciones de gel, muchas de ellas se enfocan a la estructura molecular y otras a las características reológicas que manifiestan estos sistemas gelificantes.

La gran dificultad que existe para definir un gel se debe principalmente a la gran complejidad y diversidad estructural que existe en los sistemas gelificados. Clark (1992) ha descrito a un gel típico de alimentos, como un material que contiene una red continua, bien definida constituida a partir de un polímero (fase sólida) y sumergida en un solvente acuoso (fase líquida). En esta definición se hace énfasis en la microestructura del gel. Otros autores hacen uso de términos reológicos para definir un gel. Ziegler y Foegeding definen un gel como una red tridimensional continua de dimensiones macroscópicas que no muestra flujo estacionario, a pesar de estar inmersa en un medio líquido. Según los autores, un gel puede comportarse como un sólido, pero sin perder las características brindadas por el componente líquido. Al referirse a “flujo no estacionario”, necesariamente se tiene que hacer referencia a la escala de tiempo de observación experimental y a la magnitud del esfuerzo o deformación de cizalla para complementar esta definición.

En la literatura, se ha asumido que la gelificación se genera por entrecruzamientos entre cadenas de polímero mediante enlaces covalentes o interacciones físicas menos estables (puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, interacciones hidrofóbicas, atracciones electrostáticas, etc.). Los geles pertenecientes al primer grupo se han denominado geles químicos y los pertenecientes al segundo, geles físicos (Doublier, 1992).

Reológicamente los geles han sido descritos como sólidos viscoelásticos, por lo que es deseable especificar la magnitud del tiempo de relajación de esfuerzos para que la definición de gel sea válida. No hay duda que la mayoría de los geles físicos tienen tiempos de relajación finitos, por lo que algunas veces se designan como “sólidos suaves”. pero al aplicar este concepto tenemos que indicar el intervalo aceptable de valores de los módulos dinámicos para adecuarlos a esta especificación. Considerando todo lo anterior, Clark y Ross-Murphy (1987) propusieron una subdivisión de los geles físicos en “geles fuertes” o “verdaderos” y “geles débiles”, de acuerdo a las propiedades de flujo que estos manifiesten y al comportamiento macroscópico.

Clark y Ross-Murphy (1987) un gel fuerte o verdadero, como es aquel que forma una estructura macroscópica estable mecánicamente, capaz de autosostenerse y por lo tanto no muestra flujo estacionario en la escala de tiempo propia de la medición. Los geles débiles, por otra parte, fueron descritos como redes tridimensionales de carácter transitorio, en los que la componente elástica es menos evidente y por lo cual, fluyen más fácilmente cuando los esfuerzos aplicados son lo suficientemente grandes.

Existen otras clasificaciones de geles que se basan en el tipo de estructura que forman y en el mecanismo de gelificación que se lleva a cabo. Tal es el caso de la clasificación propuesta por Flory (1974), quien clasifica a los geles en cuatro grupos: Estructuras lamelares. Redes poliméricas formadas por agregación física, predominantemente desordenadas, pero con regiones locales ordenadas. Redes poliméricas formadas por uniones covalentes y finalmente, estructuras desordenadas formadas por partículas o agregados coloidales. Los geles formados a partir de biopolímeros se ubican dentro del segundo grupo de esta clasificación, dentro de la cual también se encuentran los geles débiles y fuertes propuestos por Clark y Ross-Murphy (1987).

Una clasificación más tecnológica, divide a los geles simplemente como termorreversibles y termoirreversibles (Tecante, A., 1995).

La gran importancia que han tenido las características de textura y sensoriales de los alimentos así como la necesidad de cuantificar objetivamente las mismas, ha impulsado el desarrollo de la

reología en el área de materiales biológicos incluyendo a los alimentos. Los polisacáridos y las proteínas son las macromoléculas responsables de la mayoría de las propiedades funcionales de muchos sistemas alimenticios. Dentro de estas propiedades funcionales, la gelificación ha sido trascendental en las últimas décadas, principalmente con relación a la estabilidad y textura de muchos alimentos.

En los geles de tipo alimenticio, las interacciones predominantes son de tipo físico, que al tener un nivel energético muy bajo, comparado con los enlaces covalentes, son de corta vida, formándose y deshaciéndose continuamente. Cuando el sistema ha llegado al punto de gel, la incorporación de las cadenas restantes va reforzando la red, reafirmando las características elásticas del gel, hasta llegar a un estado pseudoestacionario donde existe un equilibrio entre la formación de enlaces cruzados y la desintegración de éstos, lo que se confirma con la estabilización de las propiedades reológicas del gel (módulos dinámicos) (Ross-Murphy 1995).

Las determinaciones reológicas en el estado pseudoestacionario (denominado así porque se ha precisado que nunca se llega a un estado estacionario real, pues la red continuamente está en construcción) de geles físicos, ilustra el comportamiento de las redes tridimensionales que conforman el gel a diferentes tiempos de observación. Si el tiempo de observación es menor al tiempo característico de los enlaces que promueven la formación de zonas de unión, el material tendrá un comportamiento típico de un sólido. Por otro lado, si el tiempo de observación es mayor que el tiempo de vida de las zonas de unión, el comportamiento del material será el típico de un líquido, es decir lo veremos fluir. (Rolin, C., 1990)

Para caracterizar completamente a un gel, idealmente es necesario hacer determinaciones sobre un amplio intervalo de tiempo, en la práctica esto no es posible debido a las limitantes que poseen las pruebas reológicas y al equipo disponible; para ampliar el espectro de tiempo en la caracterización reológica, se ha recomendado combinar varias técnicas para que la información no proporcionada por una técnica sea facilitada por otra complementaria (Ross-Murphy, S. 1995), a pesar de que algunos autores recomiendan esta combinación de técnicas, no se han encontrado reportes de tales estudios en geles de sistemas alimenticios.

2.5.1 Métodos experimentales para la determinación de propiedades viscoelásticas de geles.

Existen diferentes pruebas utilizadas para caracterizar materiales viscoelásticos. Doublier (1992) las ha clasificado en tres grupos :

I) Métodos de ultrasonido: a partir de estas pruebas se obtiene información a tiempos muy cortos de observación (10^{-4} a 10^{-6} s). Como el tiempo experimental, en la mayoría de los casos, es menor que el tiempo de relajación de las interacciones intermoleculares, el material se comporta durante esta técnica como sólido viscoelástico

II) Métodos transitorios (fluencia y relajación de esfuerzos): son los más antiguos y clásicamente utilizados. Proveen información a tiempos de observación desde 10 s hasta varias horas. por lo tanto, se emplean frecuentemente para analizar los movimientos moleculares lentos que se suponen ocurren en el interior del gel . Entre las pruebas empleadas para estos fines, se citan:

- i) relajación de esfuerzos después de una deformación repentina
- ii) relajación de esfuerzos después del cese de un flujo de cizalla estacionario
- iii) incremento de esfuerzos después del inicio de una velocidad de cizalla constante
- iv) fluencia después de un esfuerzo repentino

El primer y último caso se aplica tanto en líquidos como en sólidos viscoelásticos. Los casos restantes sólo se aplican a líquidos viscoelásticos. La información obtenida en estos procesos de relajación y fluencia es útil para interpretar las interacciones intermoleculares que tienen lugar en el material analizado, en la escala de tiempo empleada en estas pruebas.

III) Métodos dinámicos o cizalla oscilatoria de pequeña amplitud: complementan los experimentos no estacionarios y proporcionan información a tiempos muy cortos de observación (0.1 a 100 s). Su uso es más reciente que las pruebas de fluencia y relajación de esfuerzos.

En estos experimentos, el material se somete a deformaciones oscilatorias sinusoidales de pequeña amplitud de onda determinada. Si el comportamiento viscoelástico es lineal, la respuesta del material (deformación o esfuerzo) oscilará también sinusoidalmente pero estará fuera de fase con la perturbación aplicada, como se ha esquematizado en la Figura 2.10. La

diferencia de fase entre el esfuerzo y la deformación (δ), así como la amplitud de la deformación y del esfuerzo se miden y se utilizan para determinar las funciones materiales (G' , G'') propias de este tipo de prueba y que a continuación se describen:

G' : Módulo de almacenamiento, es un indicativo de la energía almacenada y recuperada por el material durante cada ciclo de deformación (componente elástica)

G'' : Módulo de pérdida, representa la cantidad de energía que se disipa en forma de calor en cada ciclo de deformación (componente viscosa).

El desarrollo matemático para la deducción de las funciones materiales obtenidos con este método, así como las suposiciones empleadas para dicho desarrollo se especifica en la bibliografía especializada en el tema.(ref.) Por la escala de tiempo empleada, estas pruebas facilitan el monitoreo de las propiedades reológicas durante el proceso de gelificación (experimentos de curado del gel).

2.6 Propiedades mecánicas.

2.6.1 Generalidades.

Las interacciones entre ingredientes casi siempre se reflejan en propiedades físicas, tales como untado, estabilidad frente a la separación de fases, comportamiento al fluir o agitarse, cubierta y adhesión a superficies, respuesta al masticado y deglución y resistencia a la aplicación de fuerzas como las aplicadas al comprimir. Estas características físicas son conocidas como propiedades de textura. Citado por Tung y Paulson, (1995).

Las propiedades de textura de un alimento, son definidas por Bourne (1982) como “aquel grupo de características físicas que surgen de los elementos estructurales de los alimentos, son percibidas por medio del sentido del tacto, se relacionan a la deformación-desintegración, y flujo del alimento bajo una fuerza aplicada, y son medidas objetivamente en función de la masa, el tiempo y la distancia”. Citado por Tung y Paulson. (1995).

Debido a que la textura consiste de un número diferente de sensaciones físicas, es preferible hablar de propiedades de textura, lo cual sugiere un grupo de propiedades relacionadas, mas que la palabra "textura", la cual sugiere un sólo parámetro.

Muller et al. (1969) propuso que el término "textura" debe ser descartado porque es confuso. Según el autor la palabra tectura sugiere tanto una propiedad física exacta como una propiedad percibida. El autor propuso dos términos que reemplazarían a la palabra textura:

- (a) *Reología*, una rama de las ciencias físicas que describe las propiedades físicas del alimento;
- (b) *Haptaesthesia* (de dos palabras griegas que significan sensación y tacto), una rama de la psicología que trata de la percepción del comportamiento mecánico de los materiales.

2.6.2 Definición de términos de textura.

Algunas de las palabras utilizadas en el área de las propiedades de textura se describen de siguiente manera:

Cinestésico (Kinesthetics). Aquellos factores de calidad que el consumidor evalúa con su percepción, especialmente la percepción en la boca (Kramer y Twigg, 1959). Esta palabra proviene de las palabras "kinein" (la sensibilidad del músculo al movimiento) y "aesthesia" (percepción).

Cuerpo (Body). "La propiedad de un alimento o bebida, relativa de manera variable a su consistencia, solidez de la textura, integridad o riqueza" (Anónima 1964) "Aquella propiedad de textura que produce la sensación de substancia en la boca" (Jowitt, 1974) "La propiedad de un alimento o bebida relativa tanto a su consistencia, compactabilidad de textura, integridad, sabor o una combinación de ellos" (American Society of Testing and Materials, Standard E253-78a).

Masticabilidad (Chewy). "Tendiente a permanecer en el boca sin un rompimiento rápido o disolución. Que requiere masticación"(Anónima 1964). "Que posee la propiedad de textura manifestada por una baja resistencia la rompimiento en la masticación" (Jowitt, 1974).

Háptico (Haptic). "Pertenciente a la piel o al sentido del tacto en su mas amplio sentido"(Anónimo 1964).

Pastoso (Mealy). “Una cualidad de la sensación en el boca que denota una sensación parecida a la del almidón gelatinizado”. (Anónima 1964) : Que posee la propiedad de textura manifestada por la presencia de componentes con diferente grado de firmeza o dureza”. (Jowitt, 1974)

Sensación en la boca (Mouthfeel). “La experiencia mezclada derivada de las sensaciones de la piel en la boca durante y/o después de la ingestión del alimento o bebida. Está relacionada a la densidad, viscosidad, tensión superficial, y otras propiedades físicas del material que está siendo probado”(Anónimo 1964) “Aquellas características de textura de un alimento responsables de producir sensaciones táctiles características en la superficie de la cavidad oral; la sensación que aquellas producen”. (Jowitt 1964).

Pérdida (Getaway) “Aquella propiedad de textura que es percibida como la brevedad de la duración de la percepción en la boca”. (Jowitt, 1974).

Las siguientes definiciones fueron desarrolladas por la Organización Internacional de Estandarización, Standard 549/3, 1979:

Consistencia (Consistency). “Todas las sensaciones resultantes de la simulación de los receptores mecánicos y táctiles, especialmente en la región de la boca, y que van variando con la textura del producto”.

Duro (Hard,, adjetivo). “Como una característica de textura, describe un producto que muestra substancial resistencia a la deformación o al rompimiento. El sustantivo correspondiente es *dureza (hardness)*.”

Suave (Soft, adjetivo). “Como una característica de textura, describe un producto el cual muestra poca resistencia a la deformación. El sustantivo correspondiente es *suavidad (Softness)*”.

Blando.(Tender, adjetivo). “Como una característica de textura, describe un producto, el cual, durante la masticación, muestra una pequeña resistencia al rompimiento . El pronombre correspondiente es *tenderness*”.

Firme (Firm, adjetivo). “Como una característica de textura, describe un producto, el cual, durante la masticación, muestra resistencia moderada al rompimiento. El pronombre correspondiente es *firmeza (firmness)*”.

2.6.3 Evaluación de propiedades de textura.

Para evaluar la textura existen diversos métodos, los cuales pueden ser clasificados en base al material que se prueba, las propiedades de textura evaluadas, o bien en base a la geometría del instrumento de medición.

En la Tabla III.1 se enlistan los tipos de pruebas que son utilizadas actualmente para medir la textura. Estas pueden ser divididas en *pruebas objetivas*, que son aquellas llevadas a cabo en instrumentos y *pruebas subjetivas*, que son llevadas a cabo por personas.

Las pruebas objetivas pueden dividirse en *directas e indirectas*, las *directas* son aquellas en las que se mide un propiedad real de los materiales y en las *indirectas* se miden propiedades físicas que se encuentran bien correlacionadas con una o mas propiedades de textura.

Las pruebas *subjetivas* pueden clasificarse como *orales* (se llevan a cabo en la boca) y como *no-orales* (se utiliza cualquier otra parte del cuerpo que no es la boca para medir las propiedades de textura). Las pruebas subjetivas se encuentran dentro del campo de estudio de el análisis sensorial.

Tabla 2.1 Tipos de pruebas empleadas para medir las propiedades de textura.

Objetivas		Subjetivas	
Directas	Indirectas	Orales	No orales
Fundamentales	Ópticas	Mecánicas	Dedos
Empíricas	Químicas	Geométricas	Mano
Imitativas	Acústicas	Químicas	Otros
	Otras		

Fuente : Bourne (1982)

2.6.4 Análisis de perfil de textura (TPA).

Un grupo de la compañía General Foods Corporation fue el primero en proponer una prueba que consistía en la compresión de un pedazo de alimento dos veces, en un movimiento recíproco que imita la acción de la boca. Lo anterior resulta en una curva fuerza-tiempo que proporciona algunos parámetros de textura que se han correlacionado con evaluaciones sensoriales. El instrumento diseñado especialmente para este propósito es el texturómetro General Foods (GF). En la Figura 3.1 se muestra una curva típica obtenida con un texturómetro GF.

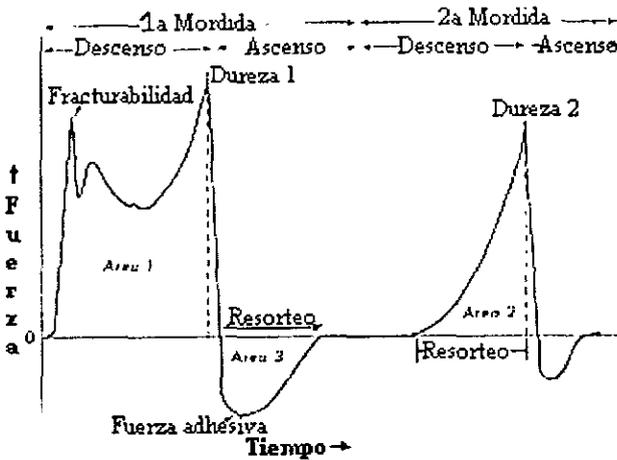


Figura 2.3 Curva típica de TPA obtenida por medio de un texturómetro GF.

La altura del pico de fuerza en el primer ciclo de compresión (primera mordida) fue definido como "dureza". En la figura 3.1, A es el inicio de la primera compresión y B es el inicio de la segunda compresión. La "fracturabilidad" (originalmente conocido como la susceptibilidad a ser quebradizo) fue definido como la fuerza en que ocurre un rompimiento significativo en la curva de la primera mordida (mostrado como una línea punteada en la fig. 3.1).

La relación de la fuerza en las áreas positivas bajo la primera y segunda compresiones (A_2/A_1) fue definido como "cohesividad". El área de fuerza negativa de la primera mordida (A_3) representa el trabajo necesario para jalar la pieza compresora fuera de la muestra y fue definida como "adhesividad".

La distancia que el alimento recupera en altura durante el tiempo entre el final de la primera y el inicio de la segunda (BC) fue definido como "resorteo" (originalmente llamada "elasticidad").

Otros dos parámetros se derivaron de cálculos a partir de los parámetros medidos: la "gomosidad" que fue definida como el producto de dureza*cohesividad; la "masticabilidad" que fue definida como el producto de gomosidad*resorteo (el cual es dureza*cohesividad*resorteo).

Los parámetros de textura identificados por el grupo de General Foods dieron excelentes correlaciones con mediciones sensoriales (Szczesniak *et al.*, 1963). la figura 3.1 muestra la correlación para la escala de dureza, se obtuvieron también altas correlaciones entre mediciones sensoriales e instrumentales para los otros parámetros de textura.

Ya que el Instron proporciona una curva tanto de fuerza (tiempo y fuerza)/ distancia, los parámetros de TPA obtenidos poseen dimensiones, las cuales se listan en la tabla que a continuación se muestra:

Tabla 3.2 Dimensiones de los parámetros de TPA.

Parámetro mecánico.	Variable medida.	Dimensión de la variable medida.
Dureza	Fuerza	mlt^{-2}
Cohesividad	Relación entre dos parámetros.	Adimensional.
Resorteo	Distancia	l
Adhesividad	Trabajo	ml^2t^{-2}
Fracturabilidad	Fuerza	mlt^{-2}
Masticabilidad	Trabajo	ml^2t^{-2}
Gomosidad	Fuerza	mlt^{-2}

Fuente : Bourne (1982)

Henry *et al.*(1971) proporcionaron un análisis mas detallado de la porción de adhesividad de la curva del análisis de perfil de textura para alimentos semisólidos como postres, flanes, pudines y cubiertas batidas. Además de el área de medición de adhesividad ellos consideraron la máxima fuerza (simbolizada como F_a para denotar la firmeza bajo tensión), el recuperamiento en la sección de adhesión entre la primera y segunda compresión (E_a para denotar recuperación elástica clásica bajo tensión), y la relación de las dos áreas de adhesión (C_a para denotar cohesividad bajo tensión) . Calcularon la gomosidad bajo tensión ($Ch_a = F_a * C_a * E_a$). También midieron la propiedad de “alargamiento” (o de manera inversa, compresibilidad) como la distancia a que el producto pudo ser extendido durante la descompresión antes de romperse. Sus experimentos mostraron que ocho de esos parámetros contribuyeron para mas del 90% de variación de cuatro factores sensoriales.

OBJETIVOS

a) General.

- Estudiar si las mezclas de kappa-carragenina o iota-carragenina con goma de mucílago de *Opuntia ficus indica* presentan un efecto sinérgico que permita obtener propiedades funcionales de interés en la industria alimentaria.

b) Particulares.

- Evaluar las condiciones óptimas de concentración a condiciones ambientales constantes para la formación de geles de ι-carragenina y κ-carragenina de manera individual.
- Estudiar las condiciones reológicas óptimas de concentración a condiciones ambientales fijas, a fin de evaluar un posible efecto sinérgico entre la ι-carragenina o κ-carragenina con la goma de mucílago de *Opuntia ficus indica*.

HIPOTESIS

La hipótesis propuesta en este estudio es la siguiente:

“La mezclas de iota o kappa carragenina con la goma de mucílago de *Opuntia ficus indica* presentarán un efecto sinérgico con respecto a los módulos reológicos elástico (G') y viscoso (G'').”

3.1 MATERIALES .

Para la realización de este estudio se utilizó el nopal verdura proveniente de la región de Milpa Alta, ubicada en México D.F. El producto obtenido consistió en la goma de mucílago (polvo, malla 60) de color blanco opaco.

3.2 Reactivos.

- Kappa carragenina (Grado comercial FMC)
- Iota carragenina (Grado comercial FMC)
- Acetona grado reactivo (J.T. Baker)
- Isopropanol grado reactivo (J.T. Baker)
- Cloruro de calcio, grado analítico (Merck)
- Cloruro de potasio, grado analítico (Merck)

3.3 Instrumentos.

Balanza analítica OHAUS GA 200

Balanza METTLER BB 3000

Centrífuga BECKMAN J2-MC

Parrila de agitación magnética con calentamiento.

Reómetro HAAKE CV20N

Baño de temperatura controlada (+-0.1°) HAAKE F3T

Texturómetro SINTECH I/S.

3.4 Extracción de la goma de mucílago.

La extracción de la goma de *Opuntia ficus indica* se llevó a cabo a partir de nopales originarios de la región de Milpa Alta (México, D.F.) de acuerdo a la metodología propuesta por Medina (1999) la cual se reproduce en la Figura 3.1., por otra parte, en la Figura 2 se reproducen

aspectos de la separación por disolventes orgánicos en fase líquido-líquido en una sola etapa necesaria para lograr la extracción de esta goma.

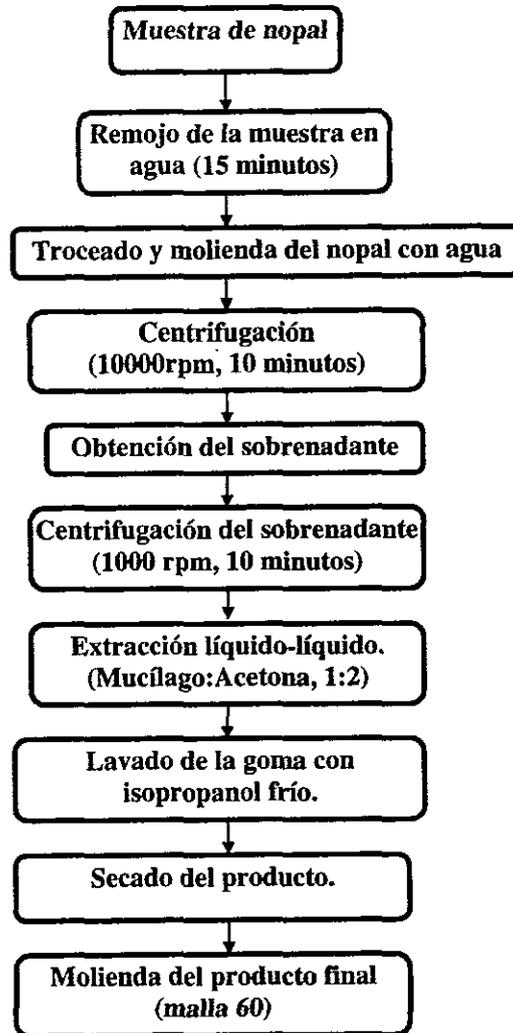


Figura 3.1 Diagrama de extracción del mucílago de *Opuntia ficus indica*. (Medina et al, 2000)



Figura 3.2 Aspecto de la goma de mucílago de *Opuntia ficus indica* durante la extracción.

3.3 Preparación de soluciones de mucílago.

Las soluciones de mucílago se prepararon a diferentes concentraciones, disolviéndose el polvo de la goma de mucílago en agua desionizada y mezclando con agitación hasta total disolución, a temperatura de 25 °C, y se almacenaron en refrigeración por 24 horas para darle tiempo de envejecimiento del sistema antes de realizar las pruebas reológicas necesarias, tal como lo reporta Medina.

3.4 Preparación de geles de hidrocoloides y mezclas.

La preparación de los geles y de sus mezclas con la goma de *Opuntia ficus indica* se prepararon a concentraciones de 1.0%, 2.0% y 3.0 % con diferentes proporciones de hidrocoloides en la mezcla (100/0,80/20,60/40,50/50,40/60,20/80), disolviendo primeramente la goma de mucílago en agua desionizada a temperatura ambiente a condiciones de agitación moderada y posteriormente se agrego el otro hidrocoloide (carrageninas) hasta total disolución en la mezcla.

Posteriormente, se incrementó la temperatura hasta 45 °C a razón de 2 °C/min y se adicionó una fuerza iónica fija de 12 mM establecida por CaCl₂ (grado analítico, Merck, Co.) para la iota carragenina y sus mezclas, en el caso de la kappa carragenina se empleó una fuerza de 12 mM establecida con KCl. Finalmente, a esta temperatura se agitó por otros 5 minutos y las muestras se colocaron en moldes de 2 cm de diámetro, los cuales son sellados y enfriados hasta 10 °C a razón de 0.8 °C/min.

Estos moldes se almacenan en refrigeración a 5 °C durante 48 horas previamente a su análisis reológico. Al iniciar el análisis estos son colocados en un baño modelo Haake F3T a temperatura de 25 °C durante 20 minutos para lograr un equilibrio térmico en cada una de las muestras. Ver Figura 3.3.

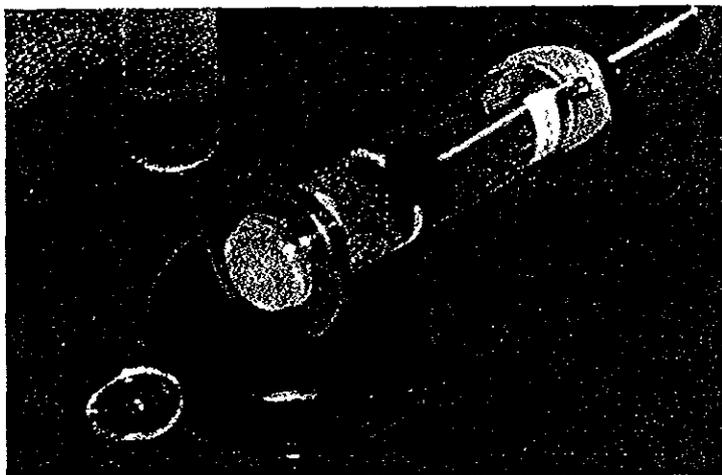


Figura 3.3 Dispositivo empleado para la preparación y envejecimiento de los gels.

3.5 Determinaciones experimentales.

Las pruebas reológicas realizadas se dividen en dos tipos:

- Rotacionales o de cizalla simple.
- En flujo oscilatorio.

3.5.1. Rotacionales o de cizalla simple.

Estas pruebas se utilizaron principalmente para la caracterización de las muestras obtenidas de las extracciones de *Opuntia ficus indica*, se realizó de esta manera, porque con la utilización del modelo de Ostwald de "Ley de la potencia" es posible obtener parámetros de índice de consistencia (k), índice de pseudoplasticidad (n) y coeficiente de correlación de ajuste al modelo (r^2), dichos parámetros son útiles como indicadores de la reproducibilidad de características reológicas de cada extracción y de acuerdo a las propiedades reológicas reportadas a las mismas condiciones de extracción por Medina et al ().

Las pruebas se llevaron a cabo en un reómetro Haake CV20N equipado con un sistema de medición de cono y plato (PK20/4°, diámetro=19.57 mm, y ángulo de 4°. Todas las pruebas se realizaron por triplicado, utilizando como control de temperatura un baño de agua Haake F3 fijado a 25°C. El esfuerzo de cizalla simple de las soluciones de goma de mucílago se estudiaron en un intervalo de velocidad de cizalla de 0.3 a 300 s⁻¹. Ver Figura 3.4.

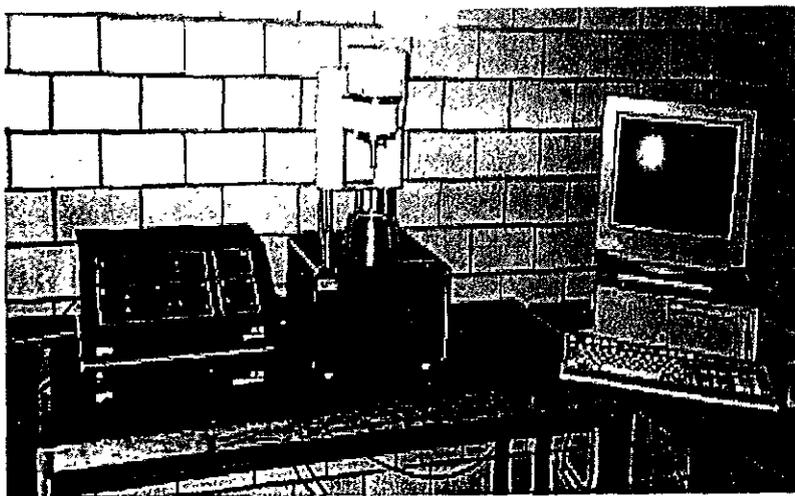


Figura 3.4 Reómetro Haake CV20N.

3.5.2. Pruebas oscilatorias.

Las pruebas oscilatorias se llevaron a cabo en el mismo equipo, variando la geometría instalada dependiendo de los sistemas formados. En el caso de la goma de mucílago de nopal se utilizó geometría de cono y plato (PK20/4°), utilizando un intervalo de deformaciones en el cual la señal fuera estable, este intervalo se determinó de 1.36 a 13.6 rad/s; así se obtuvo el intervalo de viscoelasticidad lineal que fue de 30%.

Para el caso de los geles formados por los sistemas de carrageninas ya conocidos, como por las mezclas de estos con la goma de mucílago de *Opuntia ficus indica*, se utilizó el mismo equipo con un cambio en la geometría utilizada, para adecuar la señal a las necesidades de dichas muestras, se empleó una geometría de placas paralelas (PK20, con diámetro de 19.57 mm) y una altura entre placas de 3 mm.

En este caso, para el análisis de los geles se colocaron muestras cilíndricas de 2.0 cm de diámetro por 3 mm de altura, siendo necesario colocar arena fina (malla 100) en el sistema de medición, con la finalidad de prevenir que la muestra se deslizara en la base, después de obtuvo el intervalo de viscoelasticidad lineal que fue para todas las muestras de 4-10 %, fijándose la amplitud de deformación en 5.0% para las pruebas y una temperatura de 25 °C.

3.6 Análisis de perfil de textura (TPA).

El análisis de perfil de textura (TPA por sus siglas en inglés) es una descripción cuantitativa de los atributos a medida que se van identificando durante la degustación y cuyas etapas son:

- 1.-Tacto, primera mordida.
- 2.-Segunda mordida, masticación, deglución y sensación residual.

Estos atributos se clasifican en propiedades: mecánicas, geométricas y de composición. Para la realización de estas pruebas se utilizó un texturómetro Sintech 1/s con una celda de 250 lbf y una geometría de cilindros con un diámetro de celda de 1.5 cm. Ver Figura 3.5.

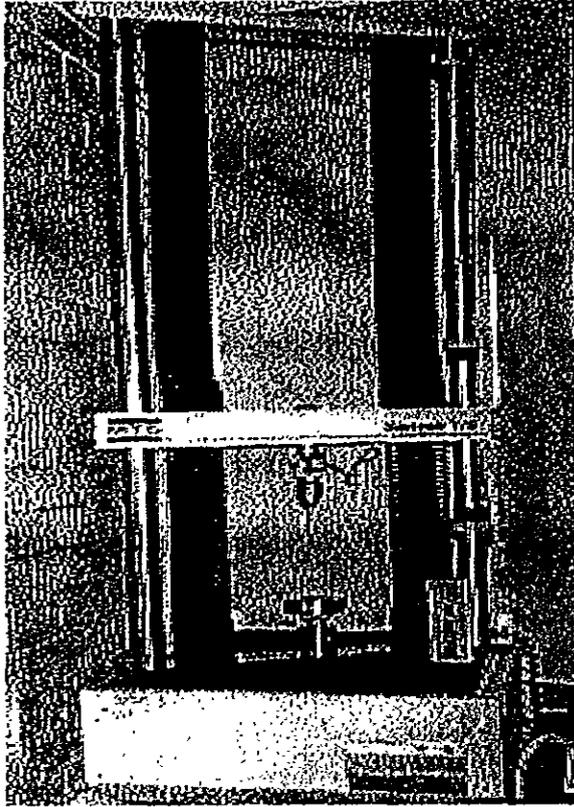


Figura 3.5 Texturómetro Sintech 1/s.

Los geles objeto de este estudio corresponden a el caso mas sencillo de mezclas (Morris V J. 1991), estando compuestos de dos biopolímeros, uno de los cuales exhibe propiedades gelificantes (iota y kappa carragenina) mientras que el otro es un no gelificante (mucílago de *Opuntia ficus indica*).

En este trabajo únicamente se presentan los resultados correspondientes a una concentración total de 2.0%, ya que se consideró que estos son los resultados mas representativos para la finalidad planteada en este estudio. En el caso del 3.0% de concentración total se obtuvieron geles verdaderos con todas las relaciones de mezcla, pero demasiado rígidos para los análisis de TPA. A la concentración de 1.0% muchas de las relaciones de mezcla comienzan a exhibir flujo, (G' y G'' dependen fuertemente de la frecuencia) y los geles son difícilmente autosostenibles, por lo que no se emplearon en la realización de pruebas de textura.

Espectros mecánicos dinámicos
de los geles de iota-carragenina
a diferentes concentraciones

$I=12\text{mM}$

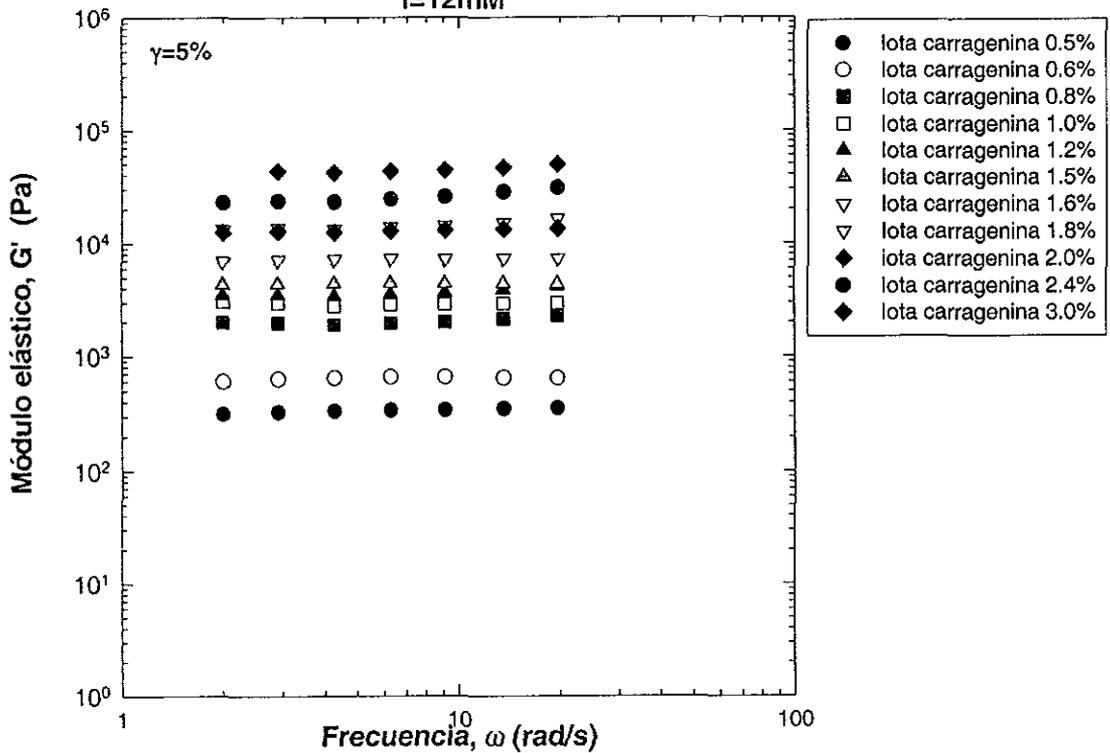


Figura 4.1 Módulo de almacenamiento de geles de iota carragenina a diferentes concentraciones.

**Espectros mecánicos dinámicos
de los geles de Kappa-carragenina
a diferentes concentraciones.**

$I=12\text{mM}$

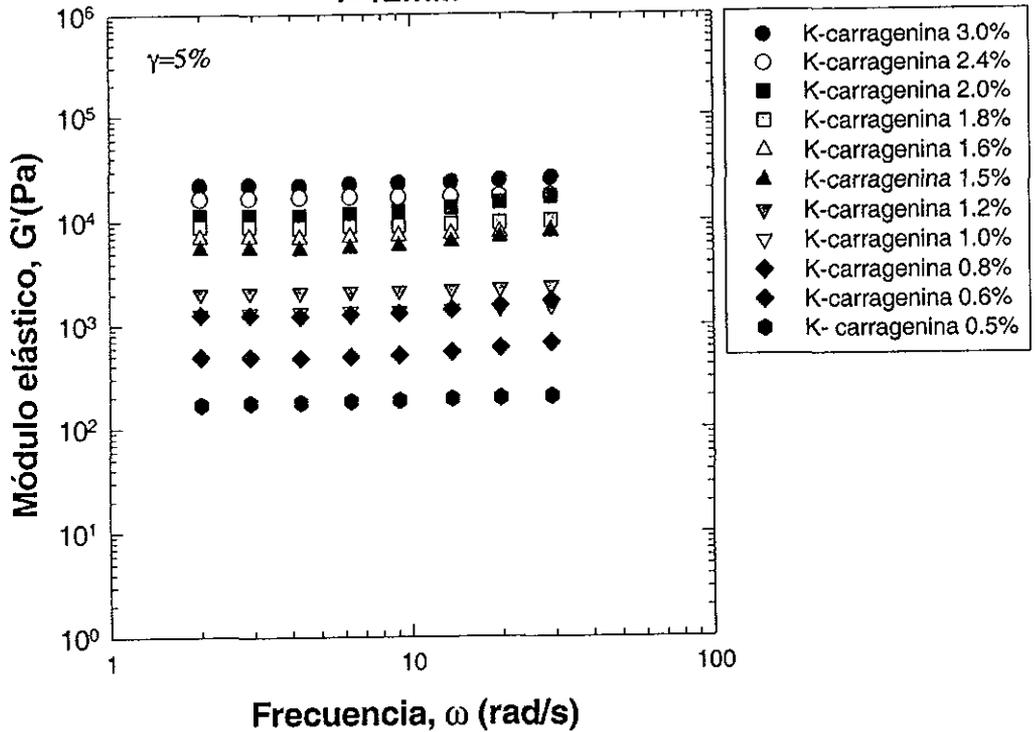


Figura 4.2 Módulo de almacenamiento de geles de kappa carragenina a diferentes concentraciones.

4.1 Análisis de resultados de espectros mecánicos dinámicos de geles simples.

En las Figuras 4.1 y 4.2 donde se muestra los módulos elásticos (G') de los geles realizados con componentes simples, se observa que de acuerdo a lo reportado por Doublier (Doublier J.L., 1992) tanto los geles de iota como los de kappa carragenina al 2.0% y 3.0% (Figuras 4.1, 4.2) presentan un comportamiento típico de geles de polisacáridos al exhibir una respuesta constante a lo largo del intervalo de frecuencia estudiado (1 a 100 rad/s), además este tipo de respuesta corresponde a la definición de geles verdaderos, en otras palabras, el comportamiento de estos sistemas refleja la existencia de un red tridimensional (Doublier, 1992). El módulo de pérdida no se presenta, ya que se considera que el valor de mas importancia, para los objetivos de este estudio, es el de G' , pero los valores obtenidos que corresponden a una relación de $G' > 10 * G''$ hacen ver que las mediciones realizadas fueron apropiadas para definir a los geles como geles verdaderos, ya que el cumplimiento de esta relación hace que la definición como tales no sea ambigua y no puedan ser definidos como “geles débiles” o como soluciones macromoleculares (Doublier J.L., 1992).

**Espectros mecánicos dinámicos
de mezclas iota-carragenina/mucílago
a diferentes relaciones [2.0%], l=12mM.**

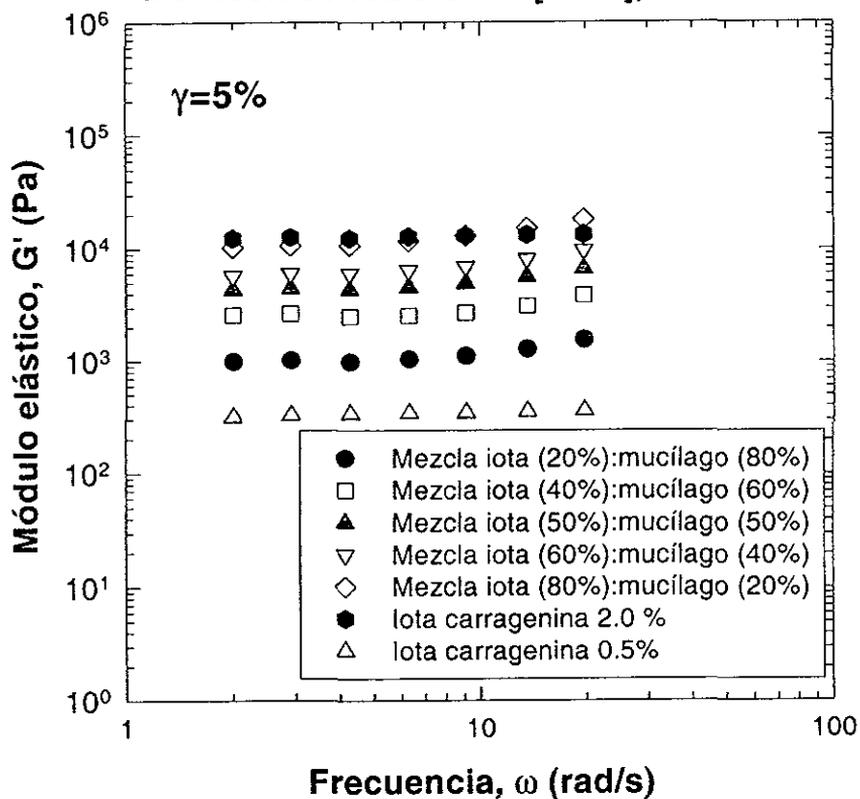


Figura 4.3 Módulo de almacenamiento de mezclas pertenecientes al sistema iota-carragenina-mucílago.

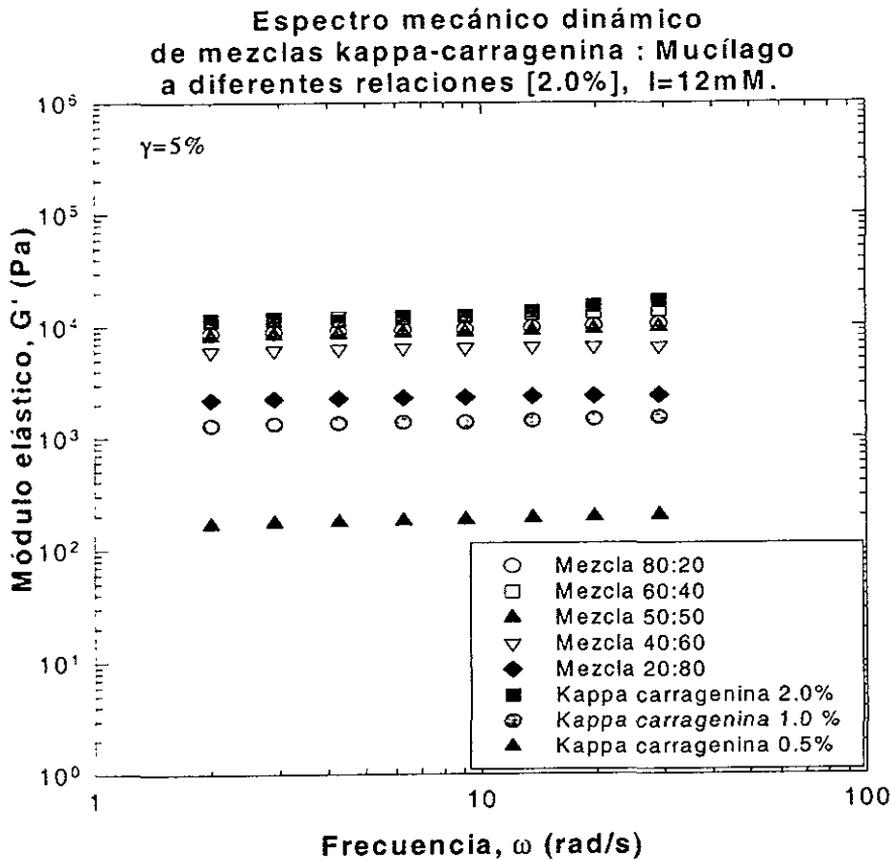


Figura 4.4 Módulo de almacenamiento de mezclas pertenecientes al sistema kappa-carragenina-mucílago.

Mezclas Iota carragenina/mucilago

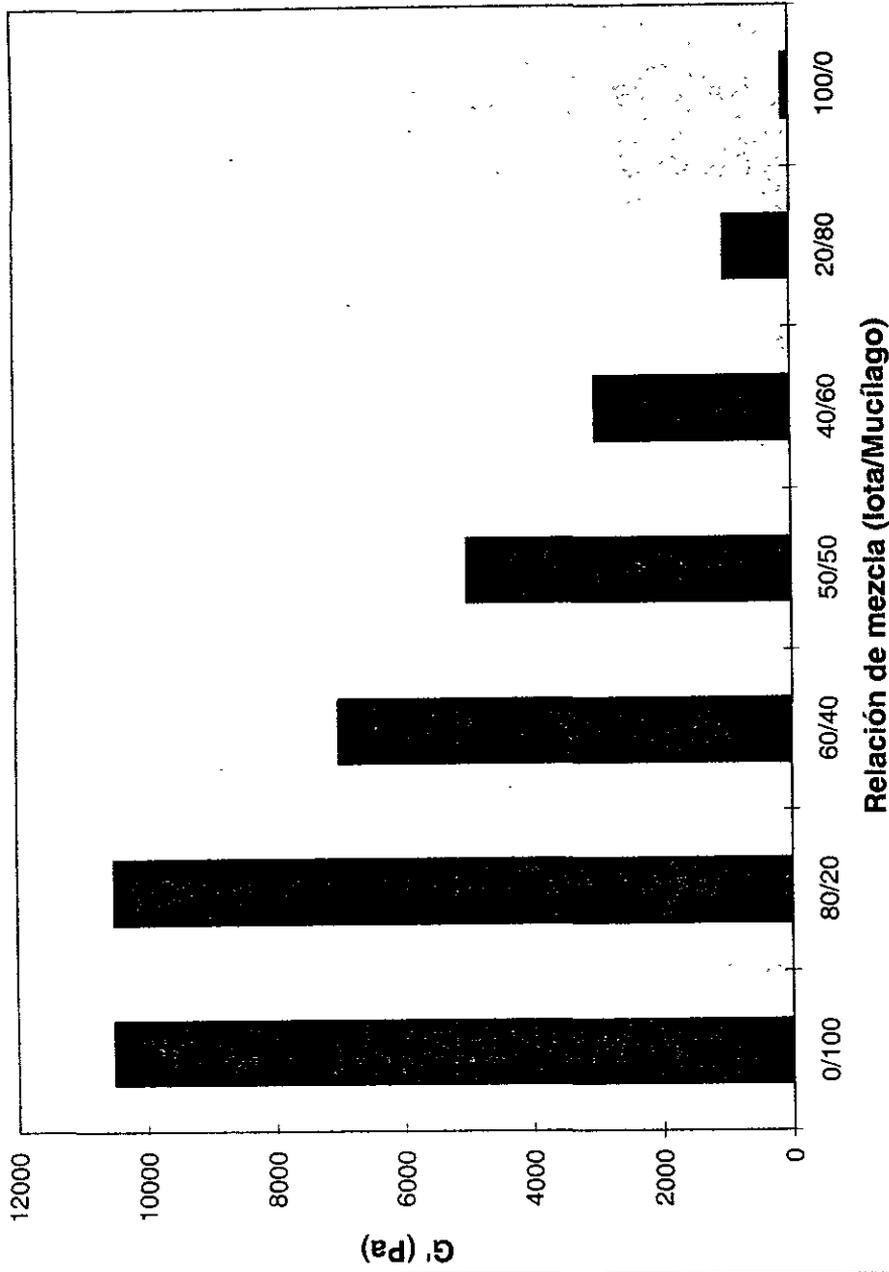


Figura 4.5 Comparación de módulos elásticos de mezclas de Iota-carragenina/mucilago. Frecuencia: 10 rad/s

Mezclas Kappa carragenina/Mucilago

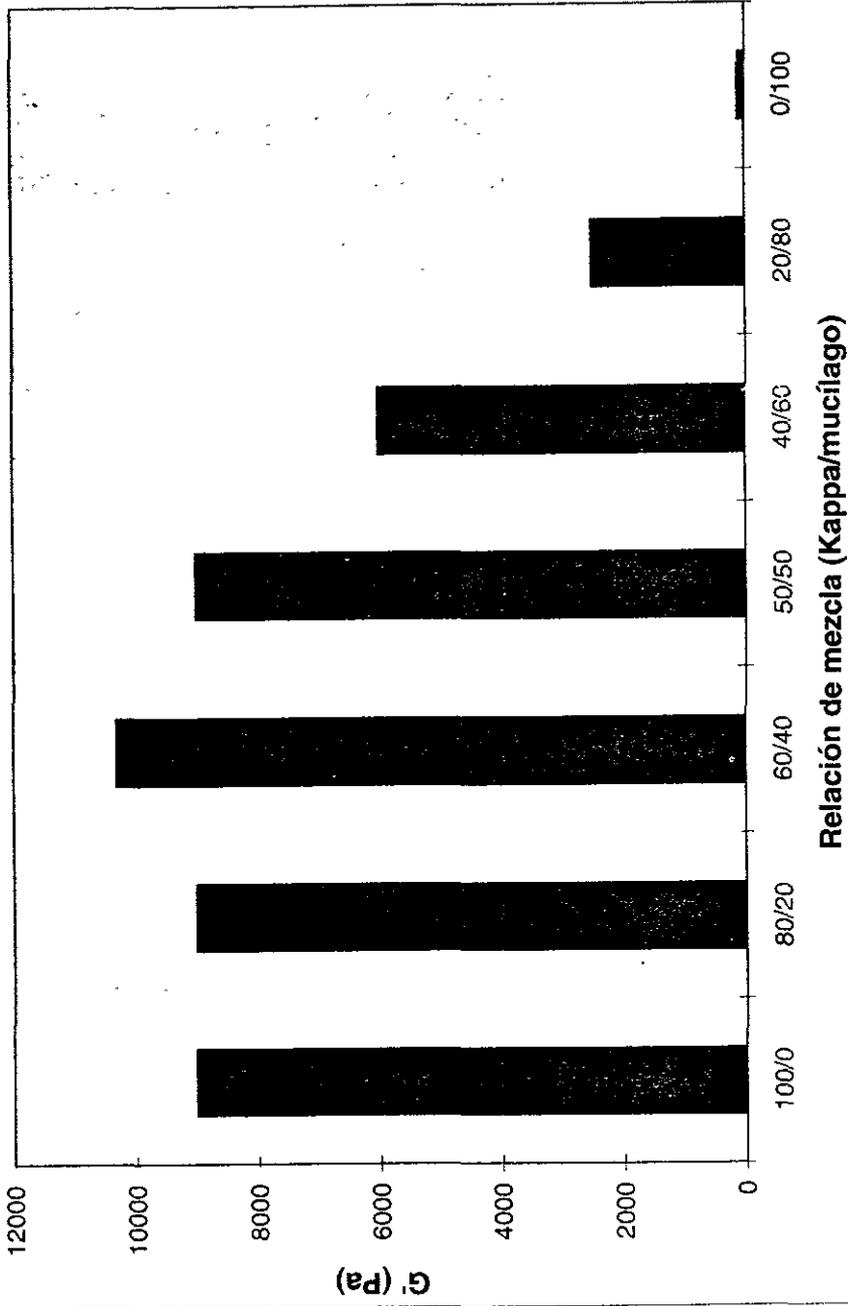


Figura 4.6 Comparación de módulos elásticos de mezclas de kappa-carragenina/mucilago. Frecuencia : 10 rad/s

4.2 Análisis de resultados de espectros mecánicos dinámicos de geles compuestos por dos hidrocoloides.

De acuerdo a la definición propuesta en la sección 4.1 para geles verdaderos los geles correspondientes a las mezclas de iota carragenina/mucílago al 2.0% (Figura 4.3) pueden ser definidos para todas las relaciones de mezcla exceptuando a la relación 80/20, que muestra dependencia con respecto a la frecuencia. En el caso de la kappa carragenina/mucílago (Figura 4.4) se obtuvieron geles verdaderos con todas las relaciones de mezcla.

Cuando los geles presenta una dependencia de los módulos con respecto a la frecuencia, como en el caso de la relación 80/20 (iota/mucílago) y las concentraciones de 2.0 %, 1.6 % y 1.5 % de kappa carragenina pura, significa que los rápidos movimientos moleculares que tienen lugar dentro del gel se experimentan dentro de la ventana de tiempo que se puede observar (Doublier J.L. 1992), y que las interacciones específicas entre las macromoléculas de carragenina no existen, o bien, se han visto disminuidas por la adición de mucílago, en especial a altas concentraciones (en otras palabras no existen uniones cruzadas semipermanentes). Es decir, que para aquellos comportamientos en los que G' fue constante respecto a la frecuencia existen redes que no tienen la posibilidad de romperse en las zonas de unión dentro de la correspondiente escala de tiempo, o mas apropiadamente se dice que estas uniones se rompen al aplicar un estrés externo, pero que se forman rápidamente y de manera continua, preservando la estructura de red. Este fue el caso de la mayoría de geles de mezcla obtenidos.

Como puede apreciarse en la figura 4.3, al observar los valores de módulo elástico para las mezclas y la correspondiente concentración de iota carragenina, el módulo elástico de las mezclas 50/50, 60/40 y 80/20 iguala al menos la magnitud del gel de iota carragenina al 2.0% cuando es preparada como componente único. Al comparar estas mezclas con la concentración respectiva real de iota carragenina en la Figura 4.2 a una frecuencia de 10 rad/s se obtienen los resultados de la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Comparación de elasticidad de geles de iota carragenina/mucílago contra geles de iota carragenina pura.

Mezcla (iota/mucílago)	G' Mezcla 10 rad/s (Pa)	G' Iota carragenina pura * (Pa)	Incremento de mezcla con respecto a iota-carragenina (Pa).
80/20	10500	(1.6%) 7000	3500 (50%)
60/40	7000	(1.2%) 3500	3500 (100%)
50/50	5000	(1.0%) 3000	2000 (66.67%)
40/60	3000	(0.8%) 2000	1000 (50%)
20/80	1000	(0.5%) 400	600 (150%)

*Valores de G' a una frecuencia de 10 rad/s

**Los números entre paréntesis indican la concentración de iota carragenina que presenta el valor de G' a la frecuencia indicada.

En la tabla 4.1 es posible apreciar que para todos los casos de mezcla de iota carragenina/mucílago el valor del módulo de almacenamiento de los geles se incrementa con la adición de mucílago de nopal, lo cual significa que la elasticidad del gel se aumentada con la adición de esta sustancia mucilaginoso. De igual modo se aprecia que el incremento de G' no es proporcional a la concentración de mucílago adicionado, lo cual puede ser ocasionado por las características propias de cada mezcla, es decir, con la menor concentración de mucílago adicionado, el gel se encuentra formado principalmente por carragenina, pero en el caso opuesto, donde el mucílago es el componente mayoritario, se logra obtener un gel verdadero, es decir la carragenina le proporciona una estructura semejante a un sólido que el mucílago por si solo no posee.

Tabla 4.2 Comparación de elasticidad de geles de kappa carragenina/mucílago contra geles de kappa carragenina pura.

Mezcla (kappa/mucílago)	G' Mezcla 10 rad/s (Pa)*	G' Kappa carragenina pura (Pa)	Incremento de mezcla con respecto a kappa-carragenina (Pa).
80/20	9000	(1.6%) 7000	2000 (28.57 %)
60/40	10300	(1.2%) 2000	8300 (415 %)
50/50	9000	(1.0%) 1500	7500 (500%)
40/60	6000	(0.8%) 1500	4500 (300 %)
20/80	2500	(0.5%) 200	2300 (1150 %)

*Valores de G' a una frecuencia de 10 rad/s.

**Los números entre paréntesis indican la concentración de kappa carragenina que presenta el valor de G' a la frecuencia indicada.

En la tabla 4.2 es posible apreciar que la adición de mucílago de nopal incrementa la elasticidad de las mezclas si al ser comparada con la elasticidad de un gel que posea la misma concentración de kappa carragenina que existe en la mezcla. El incremento de la elasticidad es proporcional con la adición de mucílago, con la excepción de la mezcla 40/60.

Los incrementos en la elasticidad de los geles de mezcla que contienen kappa carragenina es mucho mayor a aquellos que contienen la mezcla iota carragenina/mucílago. De igual modo es notorio que al comparar los geles de iota carragenina pura con los geles de kappa carragenina pura a la misma concentración, sean los primeros los que presentan una mayor elasticidad (mayor G'), pero en el momento de mezclarlos con el mucílago de nopal, las

mezclas que poseen mayor elasticidad son aquellas que se constituyen con kappa carragenina, lo cual nos indica que al mezclar la carragenina kappa con el mucílago existe una mayor tendencia a incrementar la elasticidad, llegando a incrementar el valor de G' hasta en un 1150% (Tabla 4.2).

Finalmente en las Figuras 4.5 y 4.6 se presenta una comparativa entre los diferentes geles de mezcla a un mismo valor de Frecuencia (10 rad/s), lo cual es el punto intermedio en el intervalo de medición propuesto.

La finalidad de presentar los resultados obtenidos de esta manera, es resaltar el efecto de la adición de mucílago a las carrageninas, ya que como se puede observar la variable independiente es únicamente la relación de mezcla que existe.

De este modo se aprecia que en la Figura 4.5 la adición de mucílago a la iota carragenina disminuye su respuesta del parámetro G' de una manera casi proporcional, por lo que se descarta un efecto sinérgico.

Al analizar la Figura 4.6, que corresponde a la mezcla de kappa carragenina/mucílago, se puede apreciar una situación completamente diferente a la observada en las mezclas de iota carragenina. La diferencia principal yace en que al incrementar la proporción de mucílago presente en la mezcla, no disminuye su valor de G' como ocurrió en la iota carragenina; por el contrario en el caso de la relación de mezcla 80/20 (con 1.6 % de carragenina) se obtiene un valor de G' prácticamente igual al obtenido con kappa carragenina pura (2.0% total), lo cual es indicio de un efecto sinérgico.

En el caso de la relación de mezcla 60/40, la cual posee 1.2% de carragenina kappa total, se puede apreciar que supera ampliamente el valor de G' obtenido con la misma carragenina pura, obteniendo alrededor de 1,300 Pascales de incremento por adicionar una sustancia no gelificante (mucílago). De igual modo al continuar disminuyendo la proporción de kappa carragenina hasta llegar a 50/50 se obtiene un valor de G' igual al obtenido por la carragenina presente en un 100%.

El sinergismo de la kappa carragenina ya se ha observado con galactomananos, en especial, con Locust Bean Gum (Standing y Hermansson, 1993), el cual depende de la relación entre los dos polímeros y la fuerza iónica.

Todo lo anterior indica la presencia de un efecto sinérgico, ya que al adicionar un sustancia no gelificante se obtiene un valor superior al proporcionado por el componente gelificante en estado puro, incluso cuando la kappa carragenina se reduce a la mitad, lo cual indica que una mezcla que tenga 50% de kappa carragenina y 50% de mucílago de nopal nos proporciona el mismo módulo elástico que utilizando la carragenina kappa únicamente, considerando desde luego, que el costo de la carragenina es superior al del mucílago de nopal, por lo tanto se puede proponer una reducción en el costo de las mezclas utilizando esta alternativa de efecto sinergista kappa-carragenina/mucílago de nopal.

Prueba de frecuencia.
Tan δ .
Mezcla Iota carragenina :Mucílago
[2.0%] $I=12$ mM

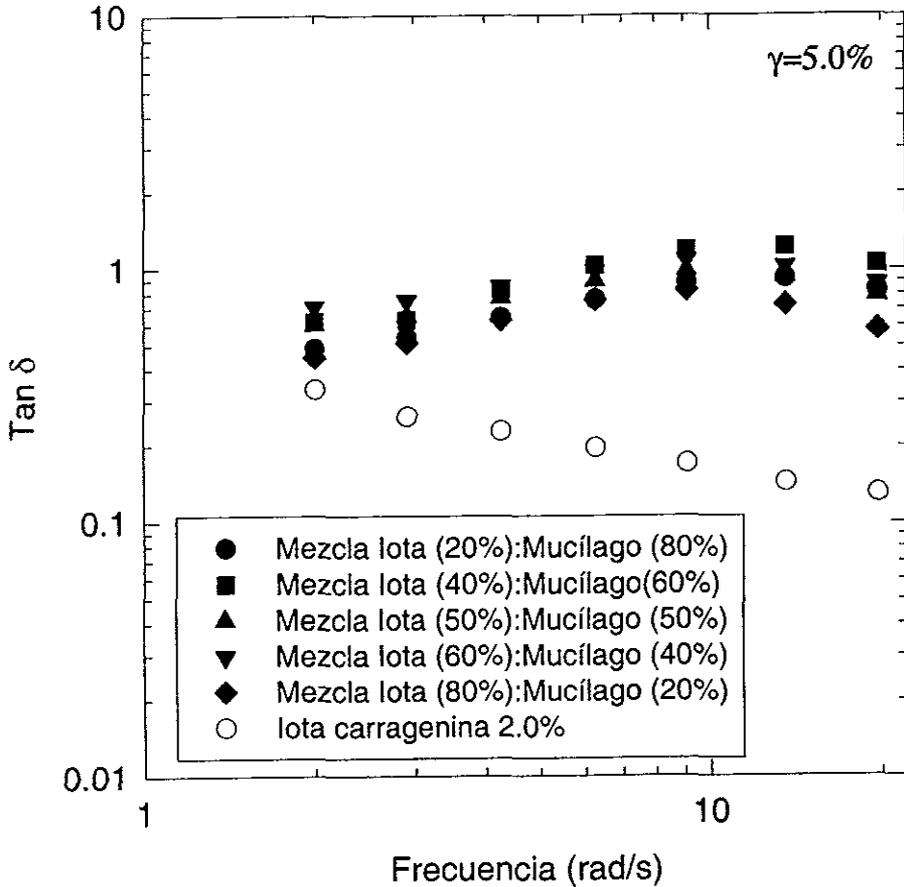


Figura 4.7 Espectros mecánicos dinámicos ($\tan \delta$) para geles de mezcla Iota carragenina/mucílago de *Opuntia ficus undica*.

Prueba de frecuencia.
Tan δ
Mezcla kappa-carragenina :Mucílago
[2.0%] I=12mM.

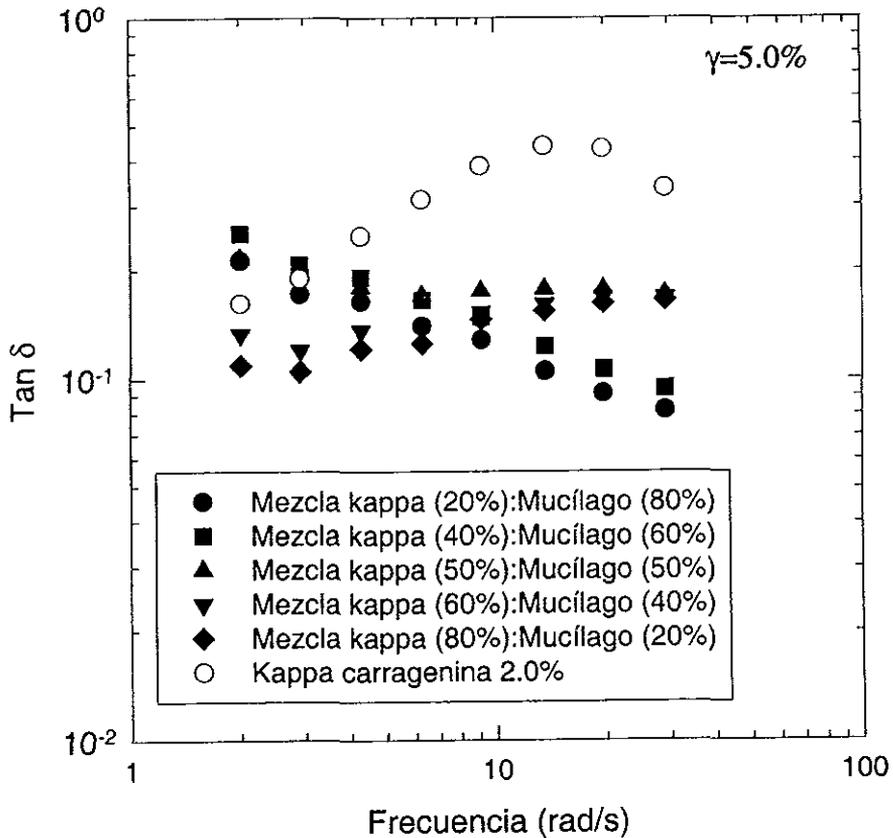


Figura 4.8 Espectros mecánicos dinámicos ($\tan \delta$) para geles de mezcla kappa carragenina/mucílago de *Opuntia ficus indica*.

Las figuras 4.7 y 4.8 corresponden al parámetro “tangente δ ”, el cual es una medida de la energía perdida en comparación a la energía almacenada en una deformación cíclica, además este parámetro es de interés práctico al estudiar la formación de geles ya que la tangente δ disminuye conforme la red tridimensional se forma y el material adquiere una naturaleza mas elástica. (Tung y Paulson, 1995).

De acuerdo a lo anterior la figura 4.7 nos dice que los geles de mezcla de iota carragenina/mucílago tienden a formar redes y ser mas elásticas conforme pasa el tiempo, lo cual es contrario a la iota carragenina pura al 2.0% la cual tiende a romper sus redes y hacerse menos elástica conforme pasa el tiempo, es decir que de acuerdo a esta tendencia, la iota carragenina tiende a fluir conforme pasa el tiempo, y las mezclas tienden a conservar su carácter sólido.

En la figura 4.8 se puede observar que la kappa carragenina es menos elástica (pierde mas energía que la que puede almacenar) que sus mezclas con mucílago a una frecuencia de 10 rad/s, la primera tiende a formar su red y ser mas elástica conforme pasa el tiempo, de igual manera sucede con las mezclas que poseen mas carragenina (80/20, 60/40) por lo que se puede afirmar que a estas concentraciones de mezcla predominan las características impartidas por la kappa carragenina. En las mezclas restantes (50/50, 40/60 y 20/80) la tendencia es opuesta, es decir sus redes son destruidas conforme pasa el tiempo y se vuelve menos elástica (tiende a fluir a mayores tiempos de observación).

Análisis de Perfil de Textura

Geles al 2 %(p/p): i-carragenina:goma de mucílago

Geometría de los cilindros: Diametro= 1.9 cm y $\Delta h= 1.0$ cm

Vel. de descenso de la celda: 15 mm/min

I-carragenina(100): goma de mucílago(0) I-carragenina(80): goma de mucílago(20)

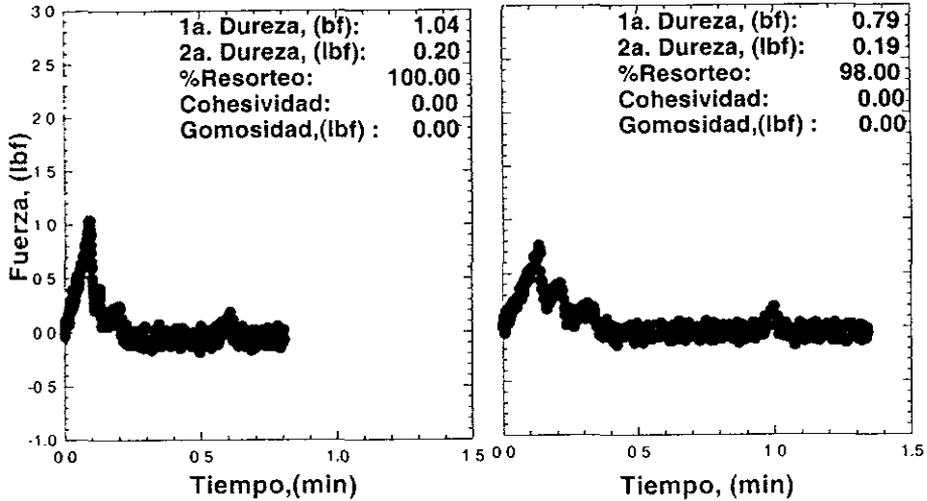


Figura 4.9 Gráficas de TPA para geles de mezcla iota carragenina/mucílago de *Opuntia ficus indica* (100/0, 80/20) Deformación : 50 %

Análisis de Perfil de Textura

Geles al 2 %(p/p): k-carragenina:goma de mucílago

Geometría de los cilindros: Diámetro=1.9 cm, $\Delta h=1.0$ cm

Vel. de descenso de la celda: 25 mm/min

k-carragenina(100): goma de mucílago(0) k-carragenina(80): goma de mucílago(20)

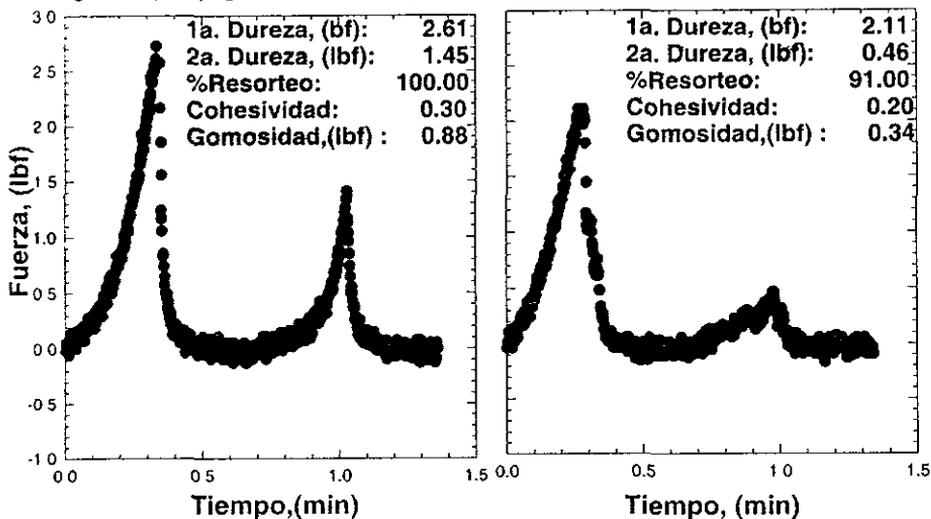


Figura 4.10 Gráficas de TPA para geles de kappa carragenina/mucílago de *Opuntia ficus indica* (100/0, 80/20) Deformación : 50 %

Análisis de Perfil de Textura

Geles al 2 %(p/p): i-carragenina:goma de mucílago

Geometría de los cilindros: Diámetro=1.9 cm, $\Delta h=1.0$ cm

Vel. de descenso de la celda: 25 mm/min

i-carragenina(50): goma de mucílago(50) i-carragenina(20): goma de mucílago(80)

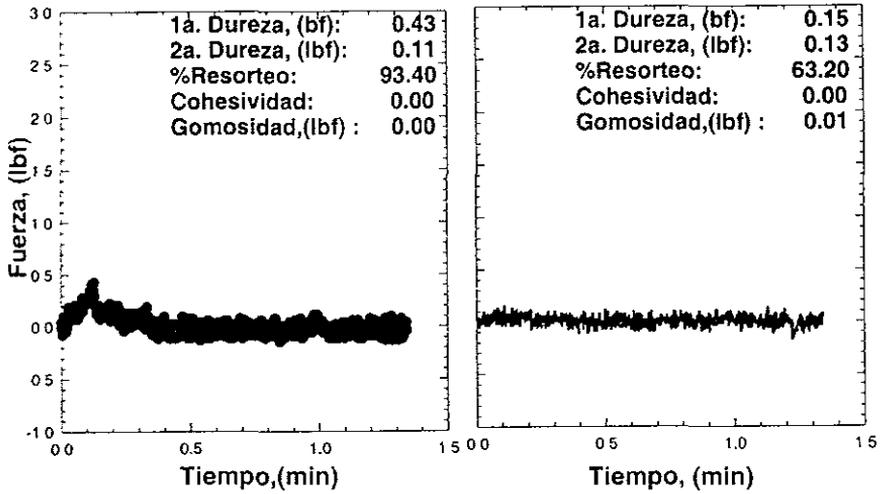


Figura 4.11 Gráficas de TP Δ para geles de mezcla iota carragenina/mucílago de *Opuntia ficus indica* (50/50, 20/80) Deformación: 50 %

Análisis de Perfil de Textura

Geles al 2 % (p/p): k-carragenina:goma de mucílago

Geometría de los cilindros: Diámetro=1.9 cm, $\Delta h=1.0$ cm

Vel. de descenso de la celda: 25 mm/min.

k-carragenina(50): goma de mucílago(50) k-carragenina(20): goma de mucílago(80)

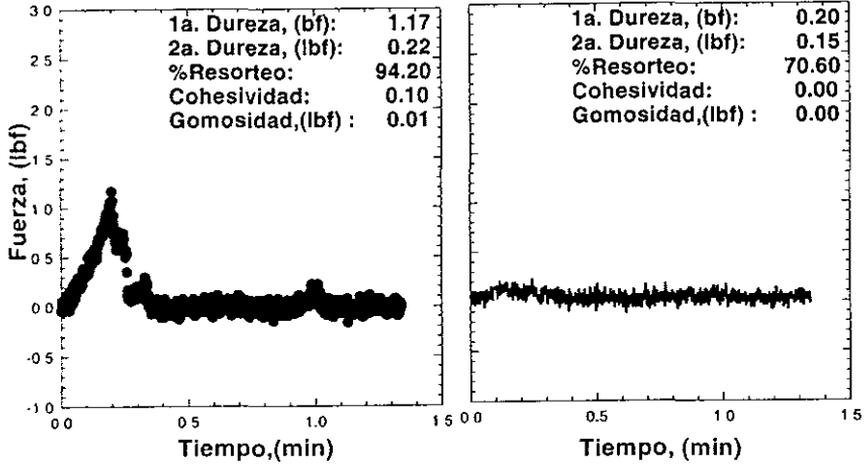


Figura 4.12 Gráficas de TPA para geles de kappa-carragenina/mucílago de *Opuntia ficus indica* (50/50,20/80) Deformación : 50 %

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

4.3 Análisis de resultados para pruebas de TPA.

Para el caso de los análisis de textura, se considera que la celda que se utilizó (250 lbf) aplica demasiada fuerza a las muestras por lo que la sensibilidad del método disminuye considerablemente, especialmente para los parámetros de adhesividad, gomosidad y masticabilidad. Para las finalidades del estudio propuesto, se evaluó principalmente el parámetro denominado "Dureza a la primera compresión" que es la resistencia o la respuesta de la muestra expresada en lbf a la primera compresión aplicada por el equipo, como se observa en las gráficas correspondientes al 2.0% de mezcla tanto de iota como de kappa carragenina y sus mezclas (Figuras 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12), es posible observar que adicionar mucílago a cualquiera de los dos tipos de carragenina la dureza a la primera compresión disminuye proporcionalmente al incremento de mucílago en la mezcla, pero para el caso de la carragenina kappa se observa que la dureza a la primera compresión de las mezclas (50/50, 60/40, 80/20) de esta con mucílago, es superior aun a la iota carragenina pura, lo cual implica la posibilidad de disminuir la cantidad de iota carragenina agregada a la mitad para obtener una dureza a la primera compresión semejante a la observada por la iota carragenina pura.

De acuerdo a la clasificación y a los modelos propuestos por Morris (Morris V.J., 1991) los geles binarios que fueron estudiados en el presente trabajo son semejantes a las de los sinergismos tipo I, ya que todos los geles reportados por el mismo autor que contenían kappa carragenina y algún otro polisacárido (Carob, Tara y Konjac) pertenecen a este tipo, además de que la composición química de estos otros polisacáridos es mas semejante a la del mucílago estudiado, con la objeción de no contener manosa, sino que contiene manosa, y si bien no se presenta un incremento en G' como en el caso de las mezclas de carrageninas con galactomananos (Fernandes y Goncalves, 1994) en la mayoría de las relaciones de mezclas se conserva o supera por un poco el valor original de G' con respecto a la carragenina de manera individual, lo cual propone que existe cierto tipo de asociación si bien no tan fuerte o permanente como la existente con galactomananos, lo cual seguramente se debe a la ausencia de manosa, y por consiguiente de la relación manosa/galactosa que según lo reportado por Fernandes (Fernandes, P.B. *et al.*, 1992) es

indispensable para que surga una interacción sinérgica, y que se lleva a cabo principalmente por medio de las regiones de galactosa libre de que se encuentran en la cadena de manosa. No obstante se considera que el sinérgismo obtenido con la goma de mucílago proporciona un efecto notorio a pesar de la ausencia de manosa, por lo cual puede comenzarse a proponer que la relación manosa/galactosa sólo va a ser indispensable para la presencia de sinérgismo en glucomananos exclusivamente, ya que la goma de mucílago de nopal no presenta manosa, pero sí un sinérgismo con kappa carragenina.

Las mezclas obtenidas para este trabajo, no obstante las relaciones de composición y estructurales del mucílago con otros polisacáridos, y en especial con los galactomananos que han sido los más ampliamente estudiados, el comportamiento reológico que presentan es muy diferente, como en el caso de la adición de goma de mesquite a la kappa carragenina (Fernandes, 1995) donde la mezcla al 1.0% en relación 1:4 (MSG/kappa) proporciona valores de G' y G'' paralelos, pero fuertemente dependientes de la frecuencia, totalmente diferentes a los obtenidos con mucílago para esa concentración.

Al agregar goma locust (Arnaud J.P. *et al.*, 1989) disminuye la rigidez y la tendencia de los geles de kappa carragenina a ser quebradizos conforme se incrementa la cantidad de goma locust agregada hasta un óptimo de 8.0%, sin embargo no se describió el comportamiento respecto a la frecuencia para estos geles. Más tarde Stading M. (Stading M., Hermansson A.M., 1993) reportaron la dependencia de G' respecto a la frecuencia en un amplio intervalo (0.001 a 10 Hz) encontrando que esta mezcla al 1.0% de concentración es independiente de la frecuencia hasta una relación de mezcla (carragenina/LBG) de 50/50, donde G' comienza a ser fuertemente dependiente de la frecuencia, teniendo una zona independiente (0.001 a 0.4 Hz) y después de este punto los geles exhiben flujo, lo cual lo atribuyen a la presencia de más de un tipo de estructura, esto es una separación de microfases, que consiste en tener una red que posee regiones densas y otras "vacías", lo cual influye en las propiedades viscoelásticas del gel.

Por otra parte y al igual que ocurre con los galactomananos o polisacáridos semejantes, al adicionarle el mucílago de nopal a las carrageninas se obtienen geles menos quebradizos,

más elásticos, con diferente textura y una reducción de la sinéresis, atribuyéndose algunos de estos efectos a que las cadenas provenientes de polisacáridos de plantas restringen la agregación de hélices en los polisacáridos provenientes de algas, como la carragenina y el *furcellaran* (Morris E.R., 1990) y de acuerdo al mismo autor, la relación de los dos componentes depende de si se desea optimizar la fuerza del gel o controlar la sinéresis; en el caso del mucílago de nopal en los sistemas estudiados, la inhibición de la sinéresis es prácticamente total a las tres concentraciones de mezcla probadas en ambos tipos de carragenina, con la diferencia de proporcionar diferentes fuerzas del gel resultante.

Por otra parte y como principal aportación en este estudio de hidrocoloides, se observó que el mucílago de *Opuntia ficus indica* tiene la propiedad de disminuir casi completamente la sinéresis exhibida por los geles formados por iota y/o kappa carrageninas. Este problema se presenta principalmente al utilizar la kappa carragenina para formar geles, además es de *gran importancia en la industria alimentaria* ya que se considera como un defecto de calidad del producto terminado y no es agradable al consumidor.

Normalmente se acostumbra mezclar ambos tipos de carrageninas para disminuir dicho fenómeno, o bien mezclarlos con otros hidrocoloides, por ejemplo con glucomananos (Fernandes y Goncalves, 1994), pero esto ocasiona un incremento en el costo total del producto, y es aquí, donde es posible la aplicación de un hidrocoloide de origen nacional, como pudiera ser la alternativa propuesta en este estudio empleando la goma de mucílago de *Opuntia ficus indica*, que por lo que se ha visto al momento es un poco mas barato que otros hidrocoloides de origen natural.

- El estudio reológico de las mezclas indica que los geles presentan características propias de sólidos viscoelásticos.
- En los espectros mecánicos dinámicos de estos geles se observa un incremento del modulo elástico(G') respecto a la fracción de cada uno de sus componentes individuales, en particular con las mezclas de k-carragenina/ goma de mucílago. Con lo que, en base a lo anterior se puede afirmar que la goma de mucílago le imparte características elásticas propias de este polisacárido.
- La adición de mucílago de nopal incrementa en mayor medida el módulo elástico de la kappa carragenina que al ser mezclado con la iota carragenina.
- Los geles formados con kappa carragenina y mucílago presentan atributos de textura con valores superiores a los formados con iota carragenina y mucílago, lo cual abre la posibilidad de aplicación en sistemas que requieran de estas propiedades mecánicas.
- La aplicación de goma de mucílago a geles de carragenina iota y kappa disminuye casi en su totalidad el fenómeno de la sinéresis, por lo cual sus perspectivas de aplicación en diversos productos alimenticios son importantes al mejorar la calidad y presentación final de dichos productos al consumidor.

BIBLIOGRAFIA.

1. Anderson N.S., Campbell J.W., Harding M.M., Rees D.A., Samuel J.W.B., X-ray diffraction studies of polysaccharide sulphates:double helix models for κ and ι -carrageenans, *Journal of Molecular Biology*, **138** (2), 85-99, (1969).
2. Anónimo, Sensory testing guide for panel evaluation of foods and beverages, preparado por The Committee on Sensory Evaluation of The Institute of food Technologist. *Food Technology*, **18**, 1135-1141, (1964).
3. Arnaud J.P., Choplin L., Lacroix C., Rheological Behavior of Kappa-carrageenan/locust bean Gum Mixed Gels, *Journal of Texture Studies*, **19**, 419-430, (1989).
4. Artignan J.M., Corrieu G., Lacroix C., Rheology of Pure and Mixed Kappa-carrageenan Gels in Lactic Acid Fermentation Conditions., *Journal of Texture Studies*, **28**, 47-70, (1997).
5. Bahuer W.H., Collins E.A., Rheology theory and applications, Eirich F.R. (eds.), U.S.A., Academic Press, Vol. 4, 423, (1967).
6. Benitz K.F., Golberg, L., Coulston F., Intestinal effects of carrageenans in the rhesus monkey (*Macaca mulatta*), *Food Cosmet. Toxicol.*, **11** (4) 565-575, (1974).
7. Bingham E.C., Green H., Proc. Am. Soc. Testing Mater. **19**, 640, 1919.
8. Bourne M., *Principles of Objective Texture Measurements, Concepts and Measurements*, Academic Press, 44-117, (1982).
9. Bravo-Hollins H., *Las cactáceas de México*, Universidad Nacional Autónoma de México, Vol. 1, 1-19, 62-83, 166-170, 320-322 (1978)
10. Capron I., Yvon M., Muller G., In Vitro Gastric Stability of Carrageenan, *Food Hydrocolloids*, **10** (2), 239-244, (1996).
11. Choralambous G. y Doxastakis G. (eds.) *Food emulsifiers. Chemistry, Technology, Functional Properties and Applications*, , Londres, Elsevier, (1989).
12. Clark A.H., Gels and Gelling en *Physical Chemistry of Foods*, Schwartzberg H.G., Harter R.W. (eds.) Marcel Dekker Inc., 263-305 (1992).
13. Clark A.H. y Ross-Murphy S.B., Structural and Mechanical Properties of Biopolymer Gels en *Advances in Polymer Science.*, Dusek K (eds.) Alemania, 57-192, (1987)

14. Conning D.M., Mallet A.K., Nicklin S., Novel toxicological aspects of gums and stabilisers en *Gums and stabilisers for the food industry*, Phillips G.O., Wedlock D.J. y Williams P.A. (eds.) Oxford, Pergamon Press, Vol. II, 389-404, (1984).
15. Craigie J.S y Wong K.S., Carrageenan biosynthesis en *Proc. Ninth Int, Seaweed Symp.* Jensen A., Stein J.R. (eds.), California, Science Press, 369-377, (1979).
16. Delahunty T., Recher L, Hollander D., Intestinal permeability changes in rodents: a possible mechanism for degraded carrageenan-induced colitis, *Food Chem. Toxicol.*, **25** (2), 113-118, (1987).
17. Doublier, J.L., Viscoelastic Properties of Food Gels en *Viscoelastic properties of foods*, Rao, M.A. Steffe, J.F. (eds.), Elsevier Applied Science, London, 371-433 (1992).
18. Drohan D.D., Tziboula A., McNulty, D., Horne D.S., Milk Protein-Carrageenan Interactions, *Food Hydrocolloids*, **11**, (1), 101-107, (1997).
19. Ekstrom L. Kuiviniemi J, Molecular weight distribution and hydrolysis behaviour of carrageenans, *Carbohydrate Research*, **116**, (1) 89-94 (1983).
20. Fedeniuk R.W. , Biliaderis C.G., Composition and Physicochemical Properties of Linseed (*Linum usitatissimum L.*), *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **42**, 240-247, (1994).
21. Fernandes P. B y Figueredo A., Effect of Mesquite Seed Gum Addition to Kappa-Carrageenan or Xanthan Gum Mixed Systems, *Food hydrocolloids*, **9** (4), 251-255, (1995).
22. Fernandes P.B., Goncalves, M.P., Doublier, J.L., Rheological Behavior of Kappa-carrageenan/galactomannan Mixtures at a Very Low Level of Kappa-carrageenan, *Journal of Texture Studies*, **25**, 267-283, (1994).
23. Ferry J.D., *Acct. Chem.. Res.* **6**, 60 (1973).
24. Ferry, J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, 3ª edición, (1980).
25. FMC, Application Bulletin No. G-31, Marine Colloids Division, Philadelphia, (1985).
26. Guiseley K.B., Stanley N.F. y Whitehouse P.A., Carrageenan en *Handbook of water-soluble gums and resins*, Davidson R.L. (eds), New York, Mc. Graw-Hill, 1-30, (1980).
27. *Handbook of Food additives*. Londres, Gower Publishing Limited, 1996.

28. Henry W.F., Katz M.H., Pilgrim F.J., May A.J., Texture of semi-solid foods: Sensory and physical correlates. *Journal of Food Science*, **36**, 155-161 (1971).
29. Hirono I. Carcinogens of plant origin: an overview, en *Carcinogens and mutagens in the environment*, Stich H.F. (eds) U.S.A., CRC Press Inc. 75-85 (1983)
30. Hughes C.C., *The Additives Guide*, John Wiley & Sons, 69-70 (1987).
31. Ipsen R., Uniaxial Compression of Gels Made from Protein and Kappa-carrageenan., *Journal of Texture Studies*, **28**, 405-419, (1997).
32. Jowit R. The terminology of food texture, *Journal of Texture Studies*, **5**, 351-358, (1974).
33. Kramer A. y Twigg B.A., Principles and Instrumentation for the Physical Measurements of Food Quality with Special Reference to Fruit and Vegetables Products. *Advanced Food Research*. **9**, 153-220 (1959).
34. Mc. Garvie D. y Parolis H, The mucilage of *Opuntia ficus indica*, *Carbohydrate Research*, **69**, 171-179, (1979).
35. Mc Garvie D. y Parolis H., The mucilage of *Opuntia ficus indica*, Parte II, *Carbohydrate Research*, 1464-1466, (1979).
36. Mc Garvie D. y Parolis H., Methylation Analysis of The Mucilage of *Opuntia ficus indica*., *Carbohydrate Research*, **88**, 305-314, (1981).
37. Medina L., Rheological Properties of the mucilage gum (*Opuntia ficus indica*), *Food Hydrocoloids*, **3**, (2000)
38. Morris E.R., Mixed Polymers Gels, en *Food Gels*, Harris P. (ed.), Elsevier, 334-343. (1990).
39. Morris V.J., Weak and Strong Polysaccharide Gels, en *Food Polymers, Gels and Colloids*, Dickinson E. (eds.), Royal Society of Chemistry, 311-321. (1991).
40. Morris V.J., Belton P.S., The influence of the cations sodium, potassium and calcium on the gelation of iota-carrageenan. *Prog. Food Nutr. Sci.*, **6**, (1) 55-66, (1982).
41. Muller. Introducción a la reología de los alimentos, España, Acribia (1973).
42. Ochoterena I., *Las cactáceas en México*, Cultura Popular. 53-54, (1992).
43. Percival E., Chemistry of agaroids, carrageenans and furcellarans. *Journal of Food Science and Agriculture*, **23**, (8) 933-940 (1972).

44. Phillips G.O., Williams, P.A., Interaction of Hydrocolloids in Food Systems, en *Ingredient Interactions. Effects on Food Quality*, Gaonkar, G.A. (eds.) Marcel Dekker Inc., 131-145, (1995).
45. Piculell L. Gelling carrageenans, en *Food polysaccharides and their applications*, Stephen M. Alistair (eds.), Marcel Dekker Inc., 205-244, (1995).
46. Rao M.A., Measurement of Viscoelastic Properties of Fluid and Semisolid Foods en *Viscoelastic properties of foods*, Rao, M.A. Steffe, J.F. (eds.), Elsevier Applied Science, London, 371-433 (1992).
47. Rodríguez H.A., Tecante A., *Propiedades Reológicas Dinámicas de Geles Formados por Mezclas Gelana-Xantana y Gelana-iota-carragenina*, Tesis de Maestría, Universidad nacional Autónoma de México, (1997).
48. Rolin C., De Vries J., Pectin en *Food Gels*, Harris, P. (ed.) U.S.A., Elsevier Applied Science, 401-434, 1990.
49. Ross-Murphy, S., Structure-property relationships in food biopolymer gels and solutions. *J. Rheol.* **39**, 1451-1463, (1995).
50. Ruiz C.M., Medina T.L., Brito E., *Estudio de Extracción del Muclago (Opuntia ficus indica) y su Comportamiento Reológico en Fujo de Cizalla Simple*. Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, (1997).
51. S.A.R.H., *Informe Técnico*, 1981.
52. Sharrat M., Grasso P. Carpanini, Gangolli S. Carrageenan and ulcerative colitis, *Gastroenterology*, **61** (3) 410-411, (1983).
53. Shomaker, C.F., Lewis D.J., Tamera M.S., Instrumentation for Rheological Measurements of Foods. *Journal of Food Technology*, Marzo, 80-84, (1987).
54. Stading M., Hermansson A. M., Rheological behaviour of mixed gels of κ -carrageenan-locust bean gum, *Carbohydrate polymers*, **22**, 39-56 (1993).
55. Stanley N.F., Carrageenans, en *Food Polymers, Gels and Colloids*, Dickinson E. (eds.), Royal Society of Chemistry, 79-119, (1991).
56. Szczesniak A. Classification of textural characteristics. *Journal of Food Science*, **28**, 385-389 (1963).

57. Szczesniak A. Objective measurements of food texture. *Journal of Food Science*, **28**, 410-420 (1963).
58. Tecante. A. Reología de geles en *Memorias del curso: Reología y su aplicación al procesamiento de alimentos*, Programa Universitario de Alimentos, (1995)
59. Therkelsen. G.H., Carrageenan en *Industrial Gums*. Whistler R. L., BeMiller J.N., (eds.), Academic Press Inc., 145-179, (1983).
60. Tolstoguzov V.B., Some Physico-Chemical Aspects of Protein Processing in Foods. Multicomponent Gels. *Food Hydrocolloids*, **9**, (4), 317-332, (1995).
61. Towle G.A., Carrageenan en *Industrial gums: Polysaccharides and their derivatives*, Whistler E.D. (eds) New York, Academic Press, 83-114, (1973).
62. Trachtenberg S., Mayer A.M., A Stereological Analysis of The Succulent Tissue of *Opuntia ficus indica* (L.) Mill. *Journal of Experimental Botany*, **32**, (130), 1091-1103, (1981).
63. Trachtenberg S., Mayer A.M., Biophysical Properties of *Opuntia ficus indica* mucilage, *Phytochemistry*, **21**, (12), 2835-2843, (1982).
64. Trudso J.E., Hydrocolloids en *Food Additives, User's Manual* Smith J. (eds.), De. Van Nostrand Reinhold, 223-235 (1991).
65. Tung M.A., Paulson, A.T., Rheological Concepts for Probing Ingredient Interactions in Food Systems, en *Ingredient Interactions. Effects on Food Quality.*, Gaonkar, G.A. (eds.) Marcel Dekker Inc., 45-83 (1995).
66. Whistler R.L., Daniel J.R., Carbohidratos en *Química de los alimentos.*, Fennema R.O., Acibia, 143-145, 1992.
67. Zabick M.E., Aldrich P.J., Gel strenght of kappa-carrageenan as affected by cations, *Journal of Food Science*, **33** (3), 3371-377, (1968).