

Estabilidad de Flanes sin Huevo

FORMULADOS CON ALMIDÓN NATIVO, GOMA ESPINA CORONA Y K-CARRAGENINA.

Resumen: Los flanes sin huevo presentan fenómenos de desestabilización como la retrogradación y la sinéresis. El objetivo fue minimizar la sinéresis y evaluar la estabilidad de los flanes formulados con almidón y la mezcla de espina corona y κ -carragenina, en distintas proporciones. Se determinó sinéresis por método gravimétrico y la viscoelasticidad entre 0,1 y 100 Hz. La microestructura se analizó mediante un microscopio óptico. Los flanes presentaron un comportamiento tipo gel. La proporción espina corona- κ -carragenina 100:0 presentó mayor dependencia del módulo de almacenamiento (G') con la frecuencia (gel débil). Mientras que la proporción 0:100 resultó un gel fuerte y presentó el mayor grado de sinéresis. Las muestras 50:50 y 75:25 presentaron valores de G' intermedios con sinéresis reducida. Estos resultados fueron comparados con dispersiones acuosas de los mismos hidrocoloides y con flanes comerciales sin huevo. Se concluye que es factible minimizar la sinéresis de flanes mediante la incorporación de goma espina corona y κ -carragenina.

Palabras Claves: flanes; retrogradación; espina corona; κ -carragenina.

Abstract: Without eggs flans present destabilization phenomena such as retrogradation and syneresis. The objective was to minimize syneresis and to evaluate stability of flans, formulated with starch and the mixture of espina corona and κ -carrageenan gum, in different proportions. Syneresis was determined by gravimetric method and viscoelasticity between 0.1 and 100 Hz. The microstructure was analyzed by the use of an optical microscope. The flans showed a gel-like behavior. The proportion espina corona- κ -carrageenan 100:0 showed a higher dependency of storage module (G') with the frequency (weak gel). On the other hand, the proportion 0:100 turned out to be a strong gel and showed the highest degree of syneresis. The samples 50:50 and 75:25 showed intermediate values of G' with reduced syneresis. These results were compared with aqueous dispersions made with the same hydrocolloids and with commercial without eggs flans. It is concluded that is feasible to minimize syneresis of flans by adding κ -carrageenan and espina corona gum.

Keywords: Flans; Retrogradation; Espina Corona; κ -carrageenan.

Paula Schelover - Francisco Masci - Ignacio Masó - Gustavo Ibarra - Nelsi Ramos

Laboratorio Avanzado de Alimentos, Fisicoquímica, Departamento de Tecnología Universidad Nacional de Luján.

Ruta 5 y Av. Constitución, Luján, Prov. De Buenos Aires, Argentina.

Mail: paulaschelover@hotmail.com

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Consideraciones Generales.

Los flanes sin huevo, de gran valor nutricional, son emulsiones gelificadas de variadas texturas, formulados en general con almidones. Los mismos presentan fenómenos de desestabilización como son la retrogradación, el cremado y la sinéresis.

La utilización de almidones nativos (A) en la formulación de alimentos, es limitada, debido a que durante el almacenamiento refrigerado, la retrogradación conduce a una marcada producción de exudado o sinéresis y por lo tanto aumenta la firmeza de gel, tornando al producto inaceptable.

Con el fin de evitar este inconveniente, se propone la incorporación de hidrocoloides, que interactúan con el almidón y evitan cambios de textura en la matriz gelatinizada de estos sistemas acuosos. Estas combinaciones evitan la retrogradación y la sinéresis aumentando la estabilidad del alimento, Heyman et al (2014).

Los procesos de gelificación de sistemas mixtos como los formados por las carrageninas, los galactomananos y los almidones, se ven afectados por las condiciones en que se dispersan en agua, la concentración, la temperatura, el pH y la presencia de iones o proteínas. En postres lácteos formulados con almidones nativos, espina corona (EC) y κ -carragenina (κ C) se observaron fenómenos de retrogradación, razón por la cual se decidió estudiar esta matriz de hidrocoloides en una fase solo acuosa.

A partir de las semillas de la leguminosa *Gleditsia amorphoides*, una especie nativa del norte y nordeste de la República Argentina, Palma et al. (1998) es extraída la goma espina corona. Esta es un galactomanano con un 28,6% de D-galactosa y 71,4% de D-manosa formando una cadena lineal de unidades β - (1 \rightarrow 4) manopiranosicas con unión en posición 6 de

una molécula de D-galactopiranosica, con tres unidades de manosa, relación manosa/galactosa de 2,5 a 2,7, Cerezo et al. (1965), Srivastava y Kapoor (2005). Los galactomananos son polisacáridos, de aplicación muy diversa por sus propiedades espesantes, Srivastava y Kapoor (2005).

La κ -carragenina es un polisacárido extraído de algas, y está compuesto por la alternancia de disacáridos de β -D-galactosa-4-sulfato y 3,6-anhidro- α -D-galactosa, Dunstan et al. (2001). La κ -carragenina, presenta una mayor solubilidad en agua caliente, durante la etapa del proceso de enfriamiento, alinea dos rollos helicoidales similares, de tal manera, que enfrenta sus grupos 4-sulfato. Normalmente, la fuerte negatividad de los grupos sulfato, causa repulsión de las cargas similares. Esto es neutralizado, en el caso del tipo kappa, por iones de potasio. Una vez que la neutralización ocurre, una fuerte interacción con el hidrogeno permite la formación de la doble hélice. Esta formación helicoidal puede ser tridimensional, dando mayor estructura al medio. Un enfriamiento posterior del sistema, permite una interacción adicional del hidrogeno de las dobles hélices de la kappa, las cuales, a su vez, causan un aumento en la fuerza del gel lo que aumenta la sinéresis. En presencia de concentraciones pequeñas de iones bivalentes, como Ca^{+2} y/o Mg^{+2} , los geles resultan firmes y quebradizos, lo cual también causa aumento de sinéresis, Fennema (2000).

La κ C es sinérgica con los galactomananos, este sinergismo se demuestra en un gel con sinéresis y fragilidad reducidas. El sinergismo de la mezcla ocurre debido a la interacción del hidrogeno entre la doble hélice de la κ -carragenina y los grupos oxidrilos de la polimannosa del galactomanano. La sustitución irregular de las cadenas laterales de galactosa, actúa solamente para bloquear la estrecha asociación entre la carragenina y la base de manosa. Sin embargo, hay suficientes secciones "lineales" de los galactomananos, para asegurar la asociación. Los

resultados dependen de la naturaleza de la goma, la relación de la mezcla y la fuerza potencial de gelificación de la κ -carragenina, Funami et al. (2005), Imeson (2009).

Diversos autores visualizaron la interacción entre los galactomananos y la κ -Carragenina por medio de la microscopía electrónica. Dunstan et al. (2001), observaron que en los geles de κ C pura existían estructuras tubulares. El tamaño de estas estructuras varía con la proporción κ C-galactomanano, observando además, que las mismas disminuyen su tamaño al aumentar la concentración de galactomanano. Esto pone en evidencia la interacción entre los mismos ya que se aprecia que las moléculas del galactomanano se introducen dentro de estas estructuras tubulares. Por otro lado, estos mismos autores demostraron que la incorporación del galactomanano disminuye la sinéresis de los geles, como consecuencia de estas interacciones.

La incorporación de polisacáridos no amiláceos incrementa la viscosidad y disminuye la retrogradación en los sistemas a base de almidón, Ferrero et al. (1994). La interacción entre las moléculas de almidón y los polisacáridos no amiláceos disminuye la retrogradación de los gránulos hinchados de almidón, Lai et al. (1999). Por otro lado, Funami et al. (2005) demuestran que la incorporación de galactomananos a los almidones disminuye los fenómenos de retrogradación de los mismos.

El objetivo fue minimizar los fenómenos de sinéresis y evaluar el comportamiento reológico de los flanes sin huevo formulados con almidón, EC y κ C.

METODOLOGÍA

Elaboración de los flanes.

Los flanes fueron formulados con: 71,60% (p/p) de agua destilada, 0,40% (p/p) de la mezcla EC- κ C correspon-

diente, 4,00% (p/p) de almidón nativo de papa, 16,00% (p/p) de leche en polvo entera y 8,00% (p/p) de azúcar refinado. Todos los ingredientes de calidad alimentaria.

Se elaboraron dispersiones al 0,40% (p/p) de EC y κ C y almidón al 4,00% (p/p) en las proporciones EC- κ C: 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 y 0:100 y en agua destilada a 85°C utilizando un equipo Ultra Turrax T25 a 11000 rpm durante un minuto y medio y a 19000 rpm durante cuatro minutos. Se almacenaron durante 12 horas a 10°C, se reservaron para la determinación de la sinéresis y el comportamiento reológico.

A idénticas dispersiones de EC- κ C en las mismas proporciones, estabilizadas por 12 horas, se les incorporó, la leche en polvo y el azúcar, se homogeneizó con agitación mecánica y se llevaron a ebullición durante 1 minuto con agitación constante. Se preparó además un blanco formulado con almidón y sin EC, ni κ C. Todas las muestras fueron realizadas por duplicado.

Propiedades reológicas.

Las muestras se midieron en un reómetro de esfuerzo de corte controlado Anton Paar Physica (MCR 301) (Graz, Austria) con temperatura controlada por sistema "Peltier Hood" a 25°C, con una punta de medición plato-plato de 25 mm de diámetro, para los flanes y con punta de medición plato-plato de 50 mm de diámetro, para las dispersiones y con un gap de 1 mm. Las propiedades viscoelásticas de las muestras se determinaron con una deformación de 1% correspondiente a la región de viscoelasticidad lineal, variando la frecuencia de oscilación entre 0,1 y 100 Hz, a las 48 horas de su elaboración, McClements (2005).

El grado de dependencia de G' con la frecuencia puede ser expresado por la ley de la potencia de acuerdo a la Ecuación (1).

$$G'(f) = K' f^n \quad (1)$$

Donde, G' es el módulo de almacenamiento o elástico y f es la frecuencia de oscilación. Al graficar $\ln G'$ vs $\ln f$, se determinaron las constantes n' y K' , que es la pendiente y la ordenada al origen respectivamente, Aguilera et al. (1993).

La dependencia del módulo elástico con la frecuencia brinda información sobre el tipo de estructura que presenta el gel. El valor de n' aporta información con respecto a las interacciones entre los polímeros que forman el gel. La pendiente n' tiende a cero para geles fuertes; conforme disminuye la fuerza del gel, n' aumenta, Steffe (1996).

Evaluación de la sinéresis.

La capacidad de retención de agua se evaluó por método gravimétrico. Se pesaron las muestras comerciales y formuladas, a partir del día de su elaboración, cada 5 días durante 15 días de almacenamiento a 10°C.

Análisis microscópico.

Se analizó la microestructura de las muestras que fueron almacenadas por 48 horas a 10°C, con y sin tinción con yodo (Y) y/o azul de toluidina (AT), utilizando un microscopio óptico Arcano L 2000 A, Flint (1996).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación de propiedades reológicas

Los resultados mostraron que todos los flanes presentaron un comportamiento tipo gel ($G' > G''$) en todo el rango de medición.

El flan EC-κC 100:0 presentó mayor dependencia de G' con la frecuencia con un rango de variación de 430-1100 Pa, por lo que resultó el gel más débil. El

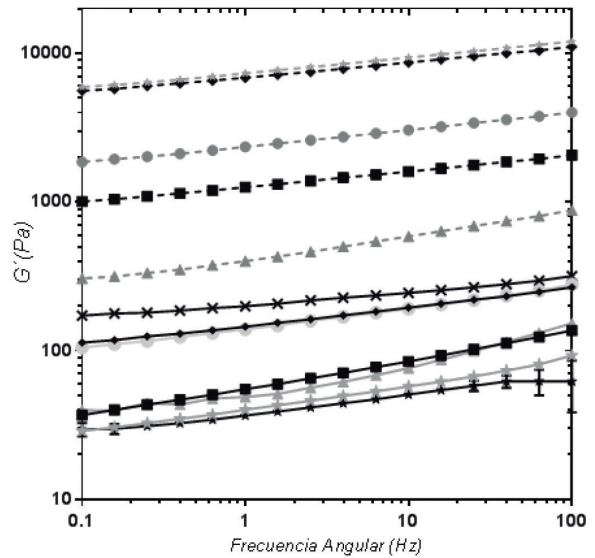


Figura 1: Espectros mecánicos de los flanes formulados con las siguientes proporciones: EC-κC: - * - 0:100; - ◆ - 25:75; - ● - 50:50; - ■ - 75:25; - ▲ - 100:0; - * - 0:0 (Blanco); y las dispersiones acuosas: EC-κC: - * - 0:0; - ◆ - 25:75; - ● - 50:50; - ■ - 75:25; - ▲ - 100:0; - * - 0:100.

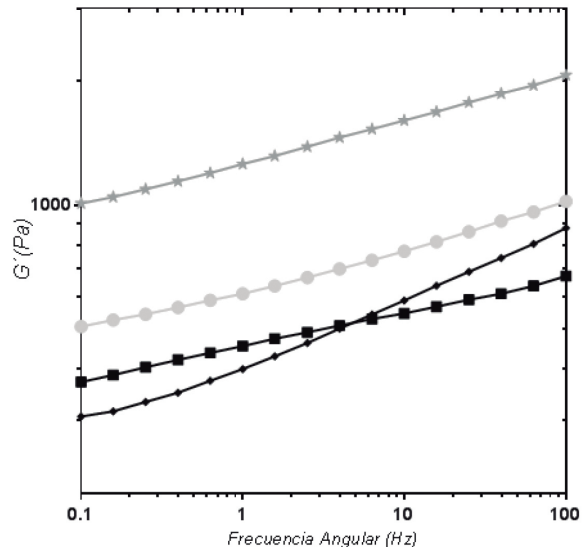


Figura 2: Comparación de los espectros mecánicos de los flanes formulados con las proporciones de EC-κC: - * - 75:25; - ◆ - 100:0 y flanes comerciales - ● - 1; - ■ - 2.

flan de EC-κC 0:100 mostró la menor dependencia de G' (6800-13450 Pa) con la frecuencia, gel fuerte. Los flanes 50:50 y 75:25 presentaron valores de G' intermedios (1860-4000 Pa) y (1000-2060 Pa) respectivamente, tal como se observa en la Figura 1.

Se puede observar que los flanes presentaron la siguiente tendencia, en los valores de G' para las proporciones EC-κC: 0:100 > 25:75 > 50:50 > 75:25 > 100:0 y para las dispersiones acuosas de EC-κC, la tendencia fue 25:75 > 50:50 > 75:25 > 100:0 > 0:100.

La razón por la cual los flanes con la proporción EC-κC 0:100 resultaron con valores de G' superiores a los del gel de las dispersiones acuosas con igual proporción de EC-κC, es la capacidad de interacción de la κ-Carragenina con los iones Ca^{2+} de la leche. Diversos autores reportaron resultados similares, Fennema (2000).

Los flanes formulados con almidón solamente, presentaron valores de G' inferiores a los de las formulaciones que si contenían EC, κC o las mezclas.

Cabe destacar que si se comparan los resultados con flanes de marcas comerciales formulados con almidones y gomas (Figura 2), los formulaciones que se aproximan a estos comportamientos son los formulados con las proporciones 100:0 y 75:25.

El ajuste a la Ecuación 1 de los parámetros obtenidos, esfuerzo de corte y velocidad de cizalla, en el estudio del comportamiento de flujo, de las dispersiones, se muestra en la Tabla 1.

Se puede observar (Tabla 1) a partir de los parámetros obtenidos por la ley de la potencia de G' para las muestras de flanes y las dispersiones acuosas realizadas con las diferentes proporciones EC-κC, que los valores de n' son cercanos a cero, tanto para los flanes como para las dispersiones acuosas, lo que evidencia que las interacciones entre los polisacáridos, almidones-EC-κC, determinan la fuerza del gel.

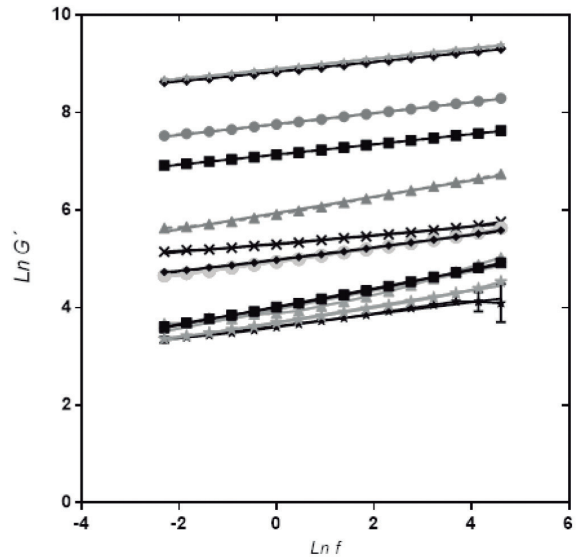


figura 3: Logaritmo natural del módulo de almacenamiento, $\ln G'$, en función del logaritmo natural de la frecuencia, $\ln f$, de los flanes con las siguientes proporciones de EC-κC: ∇ 0:100; \blacklozenge 25:75; \bullet 50:50; \blacksquare 75:25; \blacktriangle 100:0; \blackstar 0:0 (Blanco); y de las dispersiones acuosas, en las proporciones EC-κC: \times 0:0; \blacktriangledown 25:75; \circ 50:50; \blacksquare 75:25; \blacktriangle 100:0; \blacktriangleleft 0:100.

Muestras y proporciones	K'	n'
Flan EC-κC 0:100	8,897	0,1044
Flan EC-κC 25:75	8,840	0,09982
Flan EC-κC 50:50	7,765	0,1122
Flan EC-κC 75:25	7,140	0,1046
Flan EC-κC 100:0	5,941	0,1669
Blanco	3,620	0,1225
Dispersión EC-κC 0:100	3,698	0,1634
Dispersión EC-κC 25:75	4,989	0,1248
Dispersión EC-κC 50:50	4,947	0,1392
Dispersión EC-κC 75:25	4,019	0,1886
Dispersión EC-κC 100:0	3,964	0,1953

Tabla 1: Comparación de los índices de consistencia K' y de flujo n' .

Por otro lado, se obtuvieron valores superiores de K' en los flanes formulados con mayor proporción de κC , esto demuestra mayor consistencia del gel, para los flanes Steffe (1996), tal como se observa en la Tabla 1.

Las dispersiones acuosas presentaron valores de K' inferiores a los de los flanes, esto se debe a que en estos existen interacciones entre los polisacáridos y la matriz proteica aumentando la consistencia del gel.

Determinación de la sinéresis.

Se puede observar en la Tabla 2, que la dispersión de almidón puro (blanco) presentó una sinéresis del 20% y las mezclas EC- κC 25:75; 50:50 presentaron menor sinéresis al aumentar la proporción de EC; la muestra EC- κC 75:25 no exhibió sinéresis.

Los flanes formulados con las proporciones 75:25 y 100:0, no presentaron sinéresis durante el almacenamiento y además estas formulaciones tienen un comportamiento reológico similar al de los flanes comerciales, los cuales sí poseen una sinéresis mayor al 20%.

Microscopía.

El análisis de la microestructura de los flanes, reveló la presencia de una fase acuosa continua donde se encontraron las gomas, la matriz proteica, los gránulos de almidón y la fase oleosa discontinua homogéneamente dispersa en la fase acuosa.

Algunos autores informan que en presencia de azul de toluidina, la goma EC hidratada forma figuras polimórficas y se tiñen de color rosa con centros púrpura oscuro, según la cantidad de moléculas de AT fijadas y la κC se tiñe de color magenta con formación de pliegues. Con el Yodo, la EC se tiñe de color amarillo y la κC presenta una matriz sin teñir con manchas marrón rojizo, y los almi-

$$\% \text{ sinéresis} = \frac{\text{peso}_{\text{inicial muestra}} - \text{peso}_{\text{final muestra}}}{\text{peso}_{\text{inicial muestra}}} \times 100$$

Proporción EC- κC	% de Sinéresis en los flanes	% de Sinéresis en las dispersiones
0:100	15,50 ± 2,50	No determinado.
25:75	4,80 ± 1,10	17,60 ± 0,20
50:50	0,50 ± 0,20	7,30 ± 0,80
75:25	0,00	0,00
100:0	0,00	10,01 ± 2,30
Blanco	20,00 ± 0,20	18,90 ± 0,90

Tabla 2: Sinéresis de los flanes y de las dispersiones, con diferentes proporciones EC- κC a los 15 días de su preparación.

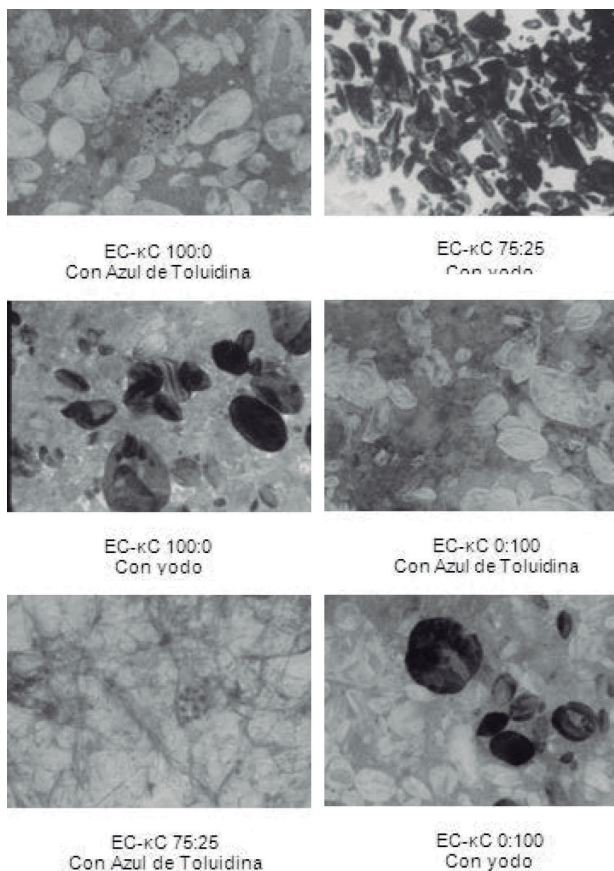


Figura 4: Microscopía de los flanes; EC- κC en las proporciones 100:0, 75:25, y 0:100 con yodo o Azul de toluidina. Aumento 40X.

dones se tiñen de color negro, Flint (1996).

Se puede observar en los flanes, con la mezcla de las gomas EC y κC, que cuando se realiza la tinción con AT no se presentan tantas formas polimórficas con centros purpura oscuros, esto pone de manifiesto la asociación molecular entre las gomas EC y κC dando una coloración magenta más uniforme (Figura 4).

Por otro lado, puede visualizarse que en los flanes que no contienen EC (EC-κC, 0:100) el yodo tiñe a todos los gránulos de almidón de color azul intenso, mientras que con la presencia de EC solo se tiñen algunos gránulos de este color y aparecen gránulos teñidos de color pardo amarillento, evidenciando la asociación entre las moléculas de galactomananos con los gránulos de almidón.

Para una visualización óptima de los polisacáridos se realizaron observaciones de las diluciones acuosas, ya que en estas no se encuentra presente la matriz proteica, aportada por la leche, que en la Figura 4 aparece como un fondo de textura granulosa y de color pardo.

El análisis de la microestructura de las dispersiones acuosas confirma lo observado en los flanes, ya que en la muestra EC-κC 100:0, con tinción con AT, se presentan partículas rosa con núcleos púrpura oscuros y los gránulos de almidón toman un color púrpura que indica la asociación entre el galactomanano y el almidón.

La muestra EC-κC 0:100 da una coloración magenta más uniforme con formación de pliegues que dificulta la observación de los gránulos de almidón, (Figura 5).

En la dispersión acuosa de EC-κC 75:25 se observa que todos los gránulos de almidón se encuentran asociados con las gomas y en la tinción con yodo aparecen gránulos de almidón teñidos de color azul intenso y algunos de color pardo evidenciando la asociación entre las moléculas de galactomananos con los gránulos de almidón (Figura 5).

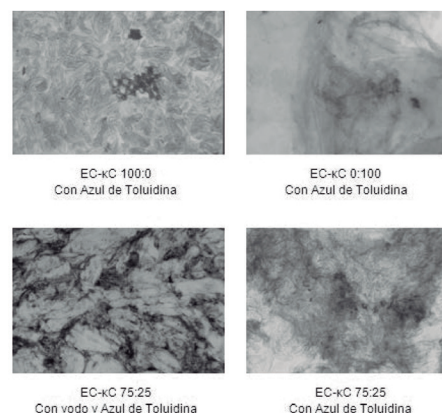


Figura 5: Microscopía de las dispersiones acuosas de EC-κC en las proporciones 0:100, 100:0 y 75:25 con yodo y/o Azul de toluidina. Aumento 100X.

CONCLUSIONES

En función de los resultados obtenidos, se concluye que es factible minimizar la sinéresis de flanes mediante la incorporación de goma espina corona y κ-carragenina.

Los flanes formulados con la proporción EC-κC 75:25 y 100:0, no presentaron sinéresis durante el almacenamiento y exhibieron un comportamiento reológico similar al de los flanes comerciales.

Los flanes formulados solo con almidón son los más inestables, presentando una sinéresis del 20%, similar a los flanes comerciales.

Por otro lado, el reemplazo de los galactomananos importados por la goma espina corona, representa un ahorro significativo en los costos de producción de este tipo de productos.

Además, la utilización de un hidrocoloide de origen nacional, repercute en el crecimiento y el desarrollo económico del país.

AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Tecnología de la Universidad Nacional de Luján.

REFERENCIAS

- Aguilera JM, Xiong YL, Kinsella JE (1993). Viscoelastic properties of mixed dairy gels. *Food Research International*, 26, 11-17.
- Cerezo A. (1965). The Constitution of a Galactomannan from the Seed of *Gleditsia amorphoides*. *J. Org. Chem.*, 30, 924-927.
- Dunstan DE, Chen Y, Liao ML, Salvatore R, Boger DV, Prica M. (2001). Structure and rheology of κ -carrageenan/locous bean gum gels. *Food Hydrocolloids*, 15, 475-484.
- Fennema OR. (2000). *Química de los alimentos*. España. Ed. Acribia.
- Flint O. (1996). *Microscopía de los alimentos*. Madrid. España. Ed. Acribia.
- Ferrero C, Zaritzky NE. (2000). Effect of freezing rate and frozen storage on starch-sucrose-hydrocolloid systems. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 2149-2158.
- Funami T, Kataokaa Y, Omotoa T, Gotoa Y, Asai I, Nishinar K. (2005). Effects of non-ionic polysaccharides on the gelatinization and retrogradation behavior of wheat starch. *Food Hydrocolloids*, 19, 1-13.
- Heyman B, De Vos WH, Van der Meeren P, Dewettinck K (2014). Gums tuning the rheological properties of modified maize starch pastes: Differences between guar and xanthan. *Food Hydrocolloids* 39, 85-94.
- Imeson AP. (2009). Carrageenan. *Handbook of Hydrocolloids*. Ed. Phillips GO, Williams PA. 2nd edit. Woodhead Publishing, Cambridge, UK. Praznik W. pag. 92.
- Lai VM, Huangb AL, Lib Y. (1999). Rheological properties and phase transition of red algal polysaccharide-starch composites. *Food Hydrocolloids*, 13, 409-418.
- McClements, DJ. (2005). *Food Emulsions. Principles, Practices, and Techniques*. Boca Raton London New York Washington, D.C: Second Edition. CRC PRESS.
- Palma R M, Prause J, Fontanive AV, Jimenez MP. (1998). Litter fall and litter decomposition in a forest of the Parque Chaqueño Argentino. *Forest Ecology and Management*, 27, 205-210.
- Srivastava M, Kapoor VP. (2005). Seed Galactomannans: An Overview. *Chemistry & Biodiversity*, 2, 295-317.
- Steffe JF. (1996). "Rheological methods in food process engineering". Freeman Press USA: Segunda edición.