

Evaluación de la Reología y la Sinéresis de Geles de Goma Espina Corona y κ -Carragenina

Gustavo Ibarra, Ignacio Masó, Paula Schelover y Nelsi Ramos

Fisicoquímica, Departamento de Tecnología, Universidad Nacional de Luján.
Av. Constitución y Ruta 5, (6700) Luján, Bs. As., Argentina. E-mail: nelsi@speedy.com.ar

Resumen - El objetivo fue evaluar el comportamiento reológico y la sinéresis de las mezclas de la goma espina corona (EC) y la κ -carragenina (κ C).

Se determinaron los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') empleando un reómetro de estrés controlado de las dispersiones de κ -carragenina, goma espina corona ambas al 1% (p/p) y de las mezclas (EC- κ C) al 1% (p/p) en las proporciones: 20:80; 40:60; 50:50; 60:40 y 80:20.

La EC al 1% manifestó un perfil de disolución diluida ($G'' > G'$). La κ C al 1% y todas las mezclas presentaron un comportamiento de gel ($G' > G''$) y en particular de gel fuerte en las proporciones en el siguiente orden: 00:100 > 20:80 > 40:60 > 50:50. La κ C presentó una sinéresis del 9,0% mientras que para las mezclas fue inferior al 0,25%.

Se concluye que no existe un efecto sinérgico entre EC y κ C aunque se evidencia una importante mejora en la retención de agua.

Palabras clave: goma espina corona, κ -carragenina, sinéresis, emulsiones cárnicas, reología

Abstract - The aim was to evaluate the rheological behavior and syneresis of mixtures of espina corona gum (EC) and kappa carrageenan (κ C).

The storage modulus (G') and loss modulus (G'') of the dispersions of EC and κ C, both at 1% (w/w) and the mixtures of EC and κ C, in the following ratios 20:80, 40:60, 50:50, 60:40 and 80:20 were determined using a controlled stress rheometer.

The dispersion of EC at 1% showed a diluted dissolution profile ($G'' > G'$). The dispersion of κ C at 1% and all the mixtures showed a gel behavior ($G' > G''$), and in particular a strong gel behavior in the following ratios: 00:100 > 20:80 > 40:60 > 50:50. κ C presented 9.0% of syneresis while the mixtures showed less than 0.25%.

We conclude that there is not a synergistic effect between EC and κ C, however we found a significant improvement in water retention.

Keywords: espina corona gum, κ -carrageenan, syneresis, meat emulsions, rheology

INTRODUCCIÓN

En la formulación de emulsiones cárnicas se incorpora κ -carragenina (κ C) con la finalidad de mejorar la retención de agua y mejorar la textura del producto. Los hidrocoloides son polisacáridos que tienen la propiedad de disminuir las interacciones específicas entre las partículas de grasa dispersas por aumento de la

densidad y/o gelificación de la emulsión, estabilizando de esta manera el sistema (Ramos et al., 2000, Ramos et al., 2004).

El comportamiento de mezclas de κC y los galactomananos fue estudiado por otros autores (Dea et al., 1977; Dunstan et al., 2001; Martins et al., 2012).

En el presente trabajo se evaluó específicamente, con un galactomanano de producción nacional, la goma espina corona.

De las semillas de la leguminosa *Gleditsia amorphoides*, una especie nativa del norte y nordeste de la República Argentina es extraída la goma espina corona. Ésta es un galactomanano con un 28,6% D-galactosa y 71,4% D-manosa formando una cadena lineal de unidades (1 \rightarrow 4) β -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, 1965; Srivastava y Kapoor, 2005). Los galactomananos son polisacáridos de aplicación muy diversa por sus propiedades espesantes (Srivastava y Kapoor, 2005).

La goma espina corona demostró propiedades espesantes y de sinergismo con otros hidrocoloides. Esta propiedad la torna eficaz en la formulación de diversos productos (Ramos et al., 2006; Ríos et al., 2013).

La κ -carragenina es un polisacárido extraído de algas y está compuesto por la alternancia de disacáridos de (1-3) uniones α -D- galactosa-4-sulfato y (1-4) uniones 3,6-anhidro- α -D-galactosa (Dunstan et al., 2001).

Las interacciones entre galactomananos y κ -carragenina depende de la relación manosa/galactosa (Pinheiro et al., 2011).

El objetivo de este trabajo consistió en evaluar el comportamiento reológico y la sinéresis de las mezclas de *EC* y κC .

MATERIALES Y MÉTODOS

La *EC* de grado alimenticio fue provista por Idea Supply Argentina S.A. y la κC comercial de grado alimenticio suministrada por Cargill, Argentina.

Elaboración de las dispersiones

Se elaboraron dispersiones de los hidrocoloides puros *EC* y κC (1,0% p/p) y las mezclas *EC*- κC (al 1,0% p/p total de polisacáridos) en las proporciones 20:80, 40:60, 50:50, 60:40 y 80:20 en agua destilada a 85°C con un equipo Ultraturrax a 20.000 rpm y homogeneizadas durante 10 min. Se prepararon además dispersiones al 1,25 %, 1,50 % y 2,00 % de *EC*- κC en la proporción 40:60.

Las condiciones de preparación de las muestras y proporciones de las mezclas fueron seleccionadas a partir de resultados de trabajos anteriores (Ibarra et al., 2012). Las dispersiones fueron almacenadas a 10°C durante 24 horas antes de ser medidas a 25°C. Todas las muestras fueron realizadas por triplicado.

Propiedades reológicas

Las mediciones se realizaron en un reómetro de esfuerzo de corte controlado Anton Paar Physica (MCR 301) (Graz, Austria) con temperatura controlada de 25°C por un sistema "Peltier Hood" con sistema sensor de platos paralelos de 50 mm de diámetro y con un gap de 2 mm. Las propiedades viscoelásticas de las dispersiones se midieron con una deformación del 1%, correspondiente a la región de viscoelasticidad lineal, variando la frecuencia de oscilación entre 0,01 y 100 Hz.

Se analizó la tangente del ángulo de desfase ($\tan \delta$), un parámetro frecuentemente analizado para caracterizar sistemas. La $\tan \delta$ representa la viscoelasticidad relativa del gel (G''/G') (Aguilera et al., 1993). La $\tan \delta$ es considerada un indicador de la organización estructural del material. Valores de $\tan \delta > 1$ indican un predominio del comportamiento viscoso, mientras que valores de $\tan \delta < 1$ indican predominio del comportamiento elástico característico de los geles.

El grado de dependencia de G' y G'' con la frecuencia puede ser expresado por la ley de la potencia según las ecuaciones 1 y 2 (Jampala et al., 2005 y Song et al., 2006).

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

$$G''(f) = K'' f n'' \quad (2)$$

donde G' es el módulo elástico, G'' el módulo viscoso y f la frecuencia de oscilación. Al graficar $\ln G'$ vs $\ln f$ y $\ln G''$ vs $\ln f$ se determinaron las constantes n' , n'' ; K' y K'' que son las pendientes y las ordenadas al origen respectivamente.

La dependencia del módulo elástico con la frecuencia brinda información sobre el tipo de estructura que presenta el gel. Los valores de n' y n'' aportan información con respecto a las interacciones entre los polímeros que forman el gel. Las pendientes n' y n'' tienden a cero para geles fuertes; conforme disminuye la fuerza del gel, n' y n'' aumentan. Además $K' > K''$ para geles y $K'' > K'$ en el caso de soluciones (Steffe, 1996).

La viscosidad compleja η^* está relacionada con la viscosidad de los componentes viscosos y elásticos, η' y η'' expresadas por la ecuación 3.

$$|\eta^*| = \sqrt{(\eta')^2 + (\eta'')^2} \quad (3)$$

La parte real de la viscosidad compleja, η' se denomina viscosidad dinámica y para un fluido Newtoniano corresponde a la viscosidad de corte. La viscosidad compleja es un indicador de la resistencia total del gel al esfuerzo de corte (Yamul y Lupano, 2005).

Evaluación de la sinéresis

La capacidad de retención de agua se evaluó por método volumétrico a las 48 h y a los 7 días de su elaboración.

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

Análisis estadístico

Se utilizó el paquete estadístico Graphpad Prism 3.0 para Windows. Los resultados presentados son el promedio de tres mediciones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El barrido de frecuencia de una dispersión provee información acerca de su estructura. Los espectros mecánicos de las dispersiones de los hidrocoloides se muestran en la Fig. 1 A, B, C y D.

La κC pura presentó un comportamiento de gel con valores de $G' > G''$ en todo el rango de frecuencia y osciló entre 667 y 734 Pa (Fig. 1 A). En todo el rango de frecuencia estudiado no se observó un cruce entre las curvas de G' y G'' .

La goma EC pura presentó un perfil de disolución diluida $G'' > G'$ con una variación de G' entre 0,03 y 4,40

Pa (Fig. 1 D). En todo el rango de frecuencia estudiado no se observó un cruce entre las curvas de G'' y G' .

Las mezclas $EC-\kappa C$ en las proporciones 20:80, 40:60, 50:50, 60:40 y 80:20 presentaron un comportamiento de gel $G' > G''$ (Figs. 1 A y B). El G' de las mezclas 20:80, 40:60 y 50:50 osciló levemente con la frecuencia mientras que el de las mezclas 60:40 y 80:20 manifestaron mayor dependencia de la frecuencia.

Todas las mezclas presentaron valores de G' inferiores a los de la κC pura, a diferencia de otros autores que obtuvieron un incremento de G' en las mezclas de κC -galactomananos, (galactomananos con diferentes relaciones manosa-galactosa) (Pinheiro et al. 2011).

La dispersión de κC pura al 1,0% (p/p) (Fig. 1 C) presentó valores de la $\tan \delta$ menores a 1 y prácticamente independientes de la frecuencia de oscilación revelando un típico comportamiento de gel fuerte.

En cambio la dispersión de EC pura al 1% (p/p) mostró valores de la $\tan \delta$ superiores a 1 y dependientes de la frecuencia de oscilación exhibiendo un comportamiento viscoso (Fig. 1 D).

Se observa en la Fig. 1 C que las $\tan \delta$ de las proporciones $EC-\kappa C$ 20:80, 40:60, 50:50, 60:40 y 80:20 presentaron valores inferiores a 1 y registraron una importante dependencia con la frecuencia de oscilación.

La mezcla en la proporción $EC-\kappa C$ 80:20, representada en la Fig. 1 C presentó una menor dependencia de la $\tan \delta$ con la frecuencia de oscilación comparada con las demás mezclas.

En definitiva los resultados mostrados en la Fig. 1 evidencian un efecto de dilución de la κC por parte de la EC .

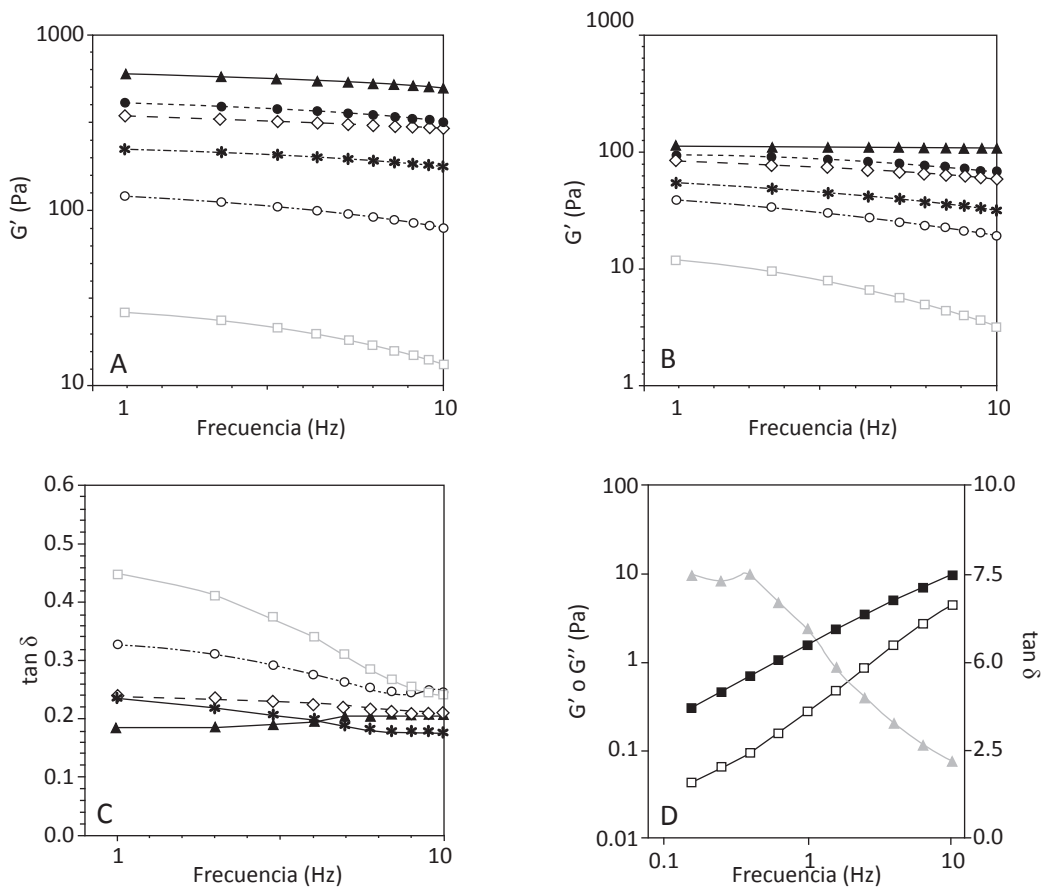


Figura 1 - A) Módulo de almacenamiento, G' , en función de la frecuencia; B) Módulo de pérdida, G'' , en función de la frecuencia; y C) $\tan \delta$ en función de la frecuencia, para los hidrocoloides al 1,0% (p/p) en las proporciones: (▲) $EC-\kappa C$ 00:100; (◆) $EC-\kappa C$ 20:80; (◇) $EC-\kappa C$ 40:60; (*) $EC-\kappa C$ 50:50; (○) $EC-\kappa C$ 60:40 y (□) $EC-\kappa C$ 80:20; D) G' , G'' y $\tan \delta$ en función de la frecuencia de EC al 1 % (p/p). Cada punto es el promedio de tres determinaciones. Temperatura: 25°C

A partir de la Fig. 2 y de las ecuaciones 1 y 2 se obtuvieron los valores de los parámetros n' , n'' , K' y K'' representados en las Tablas 1 y 2.

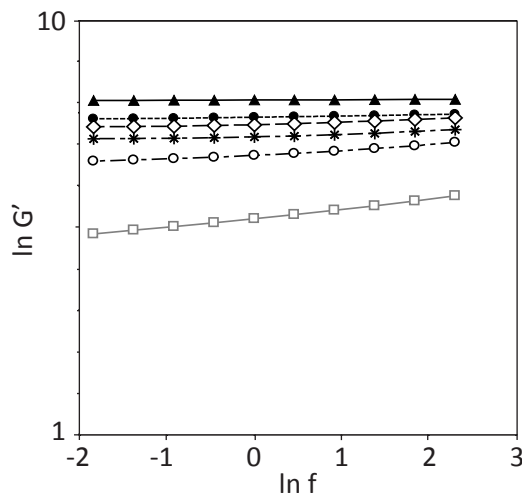


Figura 2 - Logaritmo del módulo de almacenamiento, $\ln G'$, en función del logaritmo de la frecuencia, para las mezclas (▲) EC- κ C 00:100; (◆) EC- κ C 20:80; (◇) EC- κ C 40:60; (*) EC- κ C 50:50; (○) EC- κ C 60:40 y (□) EC- κ C 80:20. Temperatura: 25°C

Proporción EC- κ C	K' [Pa.s $^{n'}$]	n' [-]	r^2
00:100	627,66	0,0105	0,9979
20:80	348,28	0,0374	0,9853
40:60	280,62	0,0686	0,9350
50:50	194,81	0,0645	0,9193
60:40	116,51	0,1191	0,9677
80:20	28,39	0,1724	0,9925
100:00	0,29	1,1640	0,9967

Tabla 1 - Parámetros obtenidos a partir de la ley de la potencia de G' para las diferentes dispersiones EC- κ C

Mezcla EC- κ C	K'' [Pa.s $^{n''}$]	n'' [-]	r^2
00:100	107,23	0,0142	0,9133
20:80	79,92	0,0914	0,9900
40:60	61,19	0,0706	0,8679
50:50	38,67	0,1444	0,8823
60:40	26,23	0,1912	0,9464
80:20	6,14	0,3353	0,9824
100:00	1,50	0,8472	0,9987

Tabla 2 - Parámetros obtenidos a partir de la ley de la potencia de G'' para las diferentes dispersiones EC- κ C

Se pudo determinar que a medida que la concentración de EC aumenta y disminuye κ C, los valores de n' y n'' aumentan, revelando una menor interacción entre los polímeros que conforman el gel (Steffe, 1996).

Los valores de K' y K'' disminuyen con el aumento de la proporción de la EC y esto evidencia la disminución en la fuerza del gel.

La viscosidad compleja, η^* , (Fig. 3) reveló la resistencia total del gel al esfuerzo de corte y decreció linealmente con el aumento de la frecuencia para todas las dispersiones. Esta tendencia es característica en geles fuertes (Ross-Murphy, 1995). Además η^* disminuyó con la reducción de la concentración de κ C.

En oposición, la goma EC 1,0% (p/p) mostró independencia de η^* con la frecuencia, propio de una solución diluida.

Todas las mezclas presentaron un comportamiento de tipo gel más débil que la solución de κ C pura.

A partir de los resultados expuestos en la Tabla 3 se determina que el reemplazo de la κ C por la EC favorece

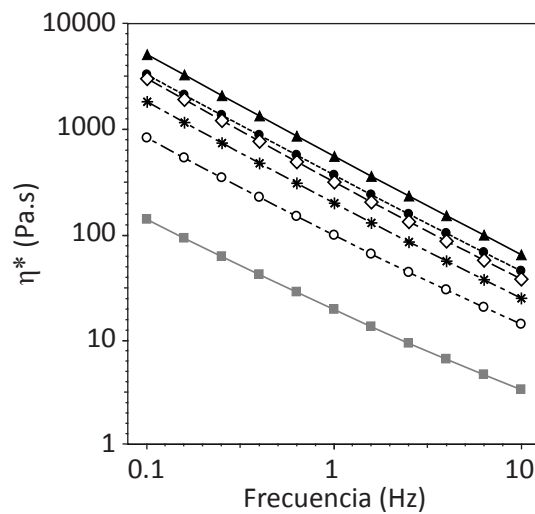


Figura 3 - Viscosidad compleja en función de la frecuencia de oscilación de las siguientes dispersiones: (▲) EC-κC 00:100; (●) EC-κC 20:80; (◊) EC-κC 40:60; (*) EC-κC 50:50; (○) EC-κC 60:40; (■) EC-κC 80:20. Temperatura: 25°C

Proporción de las mezclas EC-κC	% de pérdida de agua
00:100	9,0±0,5
20:80	2,5±0,2
40:60	0,0±0,1
50:50	0,0±0,2
60:40	0,0±0,1
80:20	0,0±0,1
100:00	0,0±0,1

Tabla 3 - Evaluación de la sinéresis de las mezclas EC-κC a los 7 días de su preparación

la retención de agua. Se alcanzan valores nulos de sinéresis con las proporciones 40:60 a 80:20.

Estos resultados son aplicables a la formulación de alimentos, como las emulsiones cárnicas, que presentan problemas de sinéresis.

Si bien con las proporciones de mezclas EC-κC 40:60 se obtienen valores nulos de sinéresis, el comportamiento reológico de la dispersión no supera ni iguala la fuerza del gel obtenido con κC pura. Por esta razón se ensayaron dispersiones al 1,25; 1,50 y 2,00 % (p/p) de EC-κC en la proporción 40:60.

De esta manera se logra alcanzar el comportamiento de gel de la κC pura evitando la sinéresis.

Los resultados son presentados en la Fig. 4 donde puede observarse que con una dispersión al 1,50% (p/p) EC-κC 40:60 se supera el comportamiento viscoelástico de la κC pura.

CONCLUSIONES

Se evidencia una importante mejora en la retención de agua con las mezclas de EC y κC.

Los cambios en el comportamiento reológico pueden ser explicados en términos de la influencia de la disminución de la concentración de κC a medida que aumenta la proporción de EC en las mezclas. No se observa

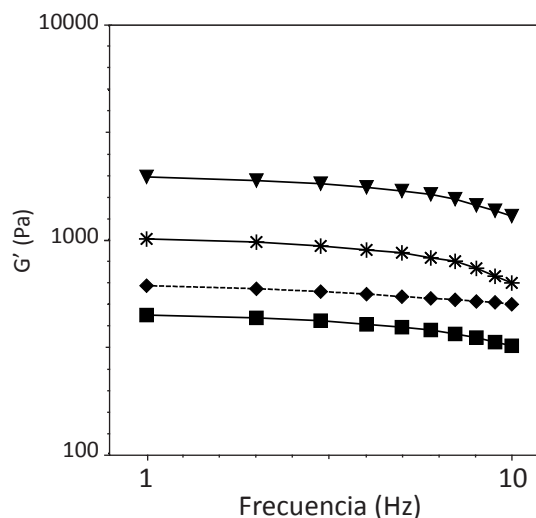


Figura 4 - Módulo de almacenamiento, G' , en función de la frecuencia, para las mezclas EC- κ C en la proporción 40:60 al 2,0% p/p (▼); 1,5% p/p (*); 1,25% p/p (◆) total de hidrocoloides y κ C pura al 1,0% p/p (■). Temperatura: 25°C

sinergismo entre la κ C y la EC.

Debido a la situación de compromiso entre fuerza de gel y sinéresis, se sugiere emplear la proporción EC- κ C 40:60 al 1,5% (p/p).

REFERENCIAS

Ramos, Juliano, Heredia, Elía, y Castoriano, "Comparative evaluation of alginate, guar gum, xanthan gum and carrageenan in meat emulsions". *International Congress on Engineering and Food (ICEF 8) - International Association for Engineering and Food (IAEF) Mexico*. ISBN 968-6254-48-X.P 245, (2000).

Ramos, Farias, Almada, y Crivaro, "Estabilidad de salchichas con hidrocoloides y emulsificantes", *Información Tecnológica*, 15(4)91-94. Web: http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S071807642004000400013&lng=es&nrm=iso, (2004).

Dea, Morris, Rees, Welsh, Barnes, & Price, "Association of like and unlike polysaccharides: Mechanism and specificity in galactomannans, interacting bacterial polysaccharides, and related systems", *Carbohydrate Research*, (57) 249-272, (1977).

Dustan, Chen, Liao, Salvatore, Boger, Prica, "Structure and rheology of κ -carrageenan/locous bean gum gels", *Food Hydrocolloids* (15) 475-484, (2001).

Martins, Cerqueira, Bourbon, Pinheiro, Souza, Vicente, "Synergistic effects between κ -carrageenan and locous bean gum on physicochemical properties of edible films made thereof", *Food Hydrocolloids* 29, 280-289, (2012).

Cerezo, "The Constitution of a Galactomannan from the Seed of *Gleditsia amorphoides*", *J. Org. Chem.* 30, 924-927, (1965).

Srivastava y Kapoor, "Seed Galactomannans: An Overview", *Chemistry & Biodiversity* 2, 295-317, (2005).

Ramos, Farias, Patrone Firma Paz, Horvat y Vidales, "Comportamiento reológico de galactomananos de "*Gleditsia amorphoides*". XIV Seminario Latinoamericano y del caribe de Ciencia y Tecnología de Alimentos. La Habana Cuba. Ed. digital CD N° 182 88-93, (2006).

Ríos, Ramos, Varnic y Farias, "Desarrollo de un Sellador Post-Ordeño con Goma Espina Corona", *Información Tecnológica* 24, 31-36, (2013).

Pinheiro, Bourdon, Rocha, Ribeiro, Maia, Goncalves, Teixeira, Vicente, "Rheological characterization of κ -carrageenan/galactomannan and xanthan/galactomannan gels: Comparison of galactomannans from non-traditional sources with conventional galactomannans", *Carbohydrate Polymers* 83, 392-399, (2011).

Ibarra, Ramos, Ríos, Farias, Masó, Ferrari y Kramer, "Evaluación del sinergismo entre la goma espina corona

la goma xántica y las carrageninas”. *Publicación en acta de IV Congreso Internacional de ciencia y tecnología de los alimentos. Córdoba. Ed. digital ISBN-13: 978-987-28840-(2012).*

Aguilera, Xiong, y Kinsella, “Viscoelastic properties of mixed dairy gels”. *Food Research International*, 26, 11-17, (1993).

Jampala, Manolache, Gunasekaran y Denes, “Plasma-enhanced modification of xanthan gum and its effect on rheological properties”, *J. Agric. Food Chem*, 53, 3618-3625, (2005).

Song, Kim y Chang, “Rheology of concentrated xanthan gum solutions: Steady shear flow behavior”. *Fibers and polymers* 7, in press, (2006).

Steffe, “Rheological methods in food process engineering”, Segunda edición, Freeman Press USA, (1996).

Yamul, y Lupano, “Whey protein concentrate gels with honey and wheat flour”, *Food Research International* 38, 511-522, (2005).

Ross - Murphy, “Rheological characterization of gels”, *Journal of Texture Studies*, 26, 391-400, (1995).