

## *Evaluación de la Reología y la Sinéresis de Geles de Goma Espina Corona y $\kappa$ -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  $\kappa$ -carragenina ( $\kappa$ C).

Se determinaron los módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y de pérdida ( $G''$ ) empleando un reómetro de estrés controlado de las dispersiones de  $\kappa$ -carragenina, goma espina corona ambas al 1% (p/p) y de las mezclas (EC- $\kappa$ 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  $\kappa$ 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  $\kappa$ 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  $\kappa$ C aunque se evidencia una importante mejora en la retención de agua.

**Palabras claves:** goma espina corona,  $\kappa$ -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 ( $\kappa$ C).

The storage modulus ( $G'$ ) and loss modulus ( $G''$ ) of the dispersions of EC and  $\kappa$ C, both at 1% (w/w) and the mixtures of EC and  $\kappa$ 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  $\kappa$ 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.  $\kappa$ 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  $\kappa$ C, however we found a significant improvement in water retention.

**Keywords:** espina corona gum,  $\kappa$ -carrageenan, syneresis, meat emulsions, rheology

### INTRODUCCIÓN

En la formulación de emulsiones cárnicas se incorpora  $\kappa$ -carragenina ( $\kappa$ 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  $\kappa C$  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)  $\beta$ -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  $\kappa$ -carragenina es un polisacárido extraído de algas y está compuesto por la alternancia de disacáridos de (1-3) uniones  $\alpha$ -D- galactosa-4-sulfato y (1-4) uniones 3,6-anhidro- $\alpha$ -D-galactosa (Dunstan et al., 2001).

Las interacciones entre galactomananos y  $\kappa$ -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  $\kappa C$ .

## MATERIALES Y MÉTODOS

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

### *Elaboración de las dispersiones*

Se elaboraron dispersiones de los hidrocoloides puros *EC* y  $\kappa C$  (1,0% p/p) y las mezclas *EC*- $\kappa C$  (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*- $\kappa C$  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  $\eta^*$  está relacionada con la viscosidad de los componentes viscosos y elásticos,  $\eta'$  y  $\eta''$  expresadas por la ecuación 3.

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

La parte real de la viscosidad compleja,  $\eta'$  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  $\kappa C$  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  $\kappa C$  pura, a diferencia de otros autores que obtuvieron un incremento de  $G'$  en las mezclas de  $\kappa C$ -galactomananos, (galactomananos con diferentes relaciones manosa-galactosa) (Pinheiro et al. 2011).

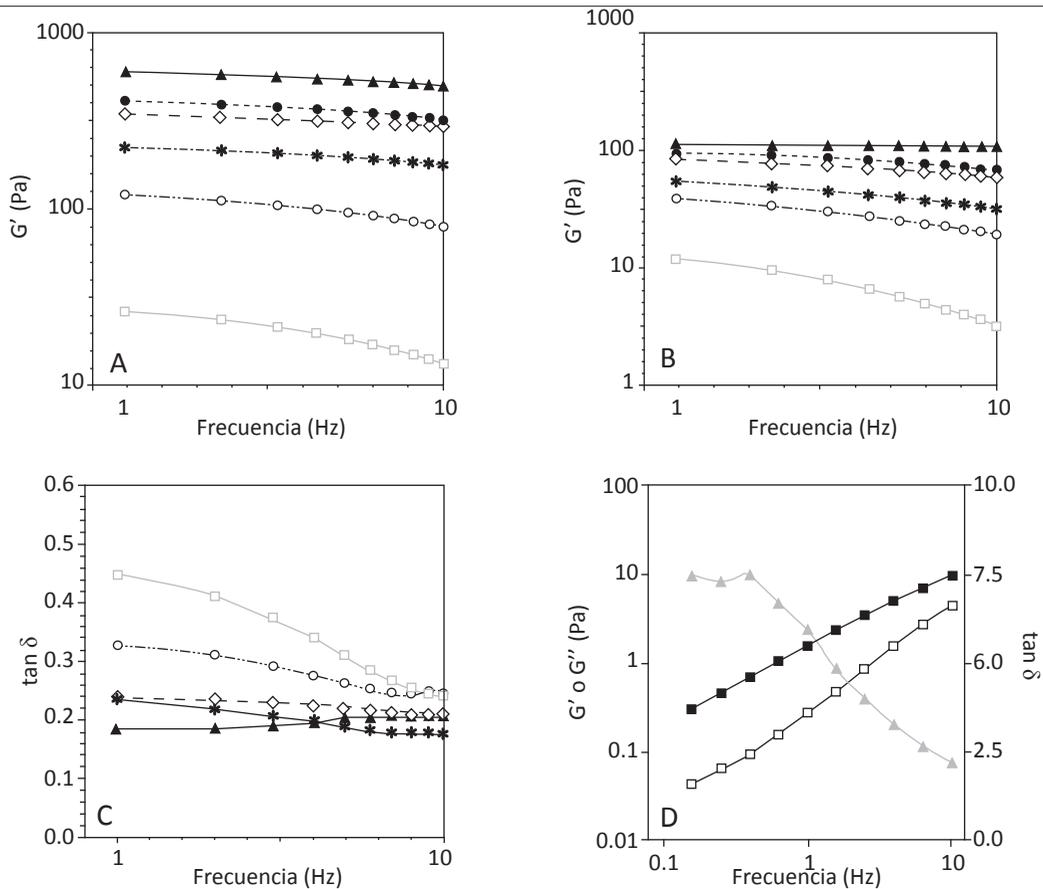
La dispersión de  $\kappa C$  pura al 1,0% (p/p) (Fig. 1 C) presentó valores de la  $\tan \delta$  menores a 1 y prácticamente independientes de la frecuencia de oscilación revelando un típico comportamiento de gel fuerte.

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.

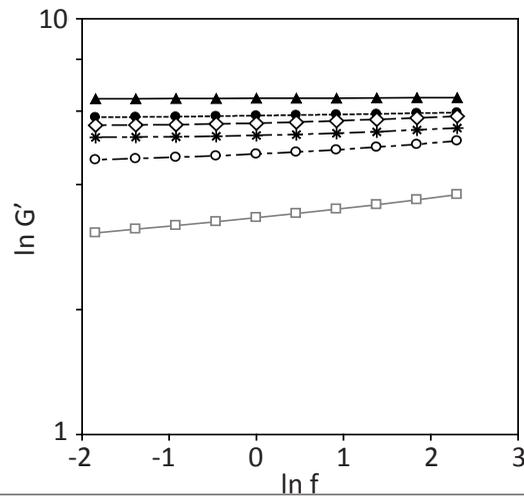
La mezcla en la proporción  $EC-\kappa C$  80:20, representada en la Fig. 1 C presentó una menor dependencia de la  $\tan \delta$  con la frecuencia de oscilación comparada con las demás mezclas.

En definitiva los resultados mostrados en la Fig. 1 evidencian un efecto de dilución de la  $\kappa C$  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.



Se pudo determinar que a medida que la concentración de  $EC$  aumenta y disminuye  $\kappa C$ , los valores de  $n'$  y  $n''$  aumentan, revelando una menor interacción entre los polímeros que conforman el









