



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CARRAGENINA

TESINA TEÓRICA

Que para obtener el Título de :

QUÍMICO EN ALIMENTOS

P R E S E N T A

Adriana Lucía Rueda Zamora

QUERÉTARO, QRO.

MARZO 1990

J50593



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CARRAGENINA

TESINA TEÓRICA

Que para obtener el Título de :

QUÍMICO EN ALIMENTOS

P R E S E N T A

Adriana Lucía Rueda Zamora

QUERÉTARO, QRO.

MARZO 1990

PROPIEDAD DE LA FACULTAD
DE QUÍMICA DE LA U. A. Q.

FACULTAD DE
QUÍMICA



BIBLOTECA

43 AL

No. Adq. I50593

No. Título TS

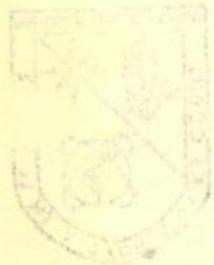
Clas. 664.0287

R918c



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



BIBLIOTECA

CARRERA QUÍMICA

TESINA TEÓRICA

Que para obtener el título de :

QUÍMICO EN ALIMENTOS

PRESENTA

Esteban Luis Rueda Quintan

MIA N. 1980

QUÉ. J. R. QRO.

CARRAGENINA

	PAGINA
INDICE	1
1. INTRODUCCION	2
2. GENERALIDADES	6
2.1. Definición.	6
2.2. Orígenes.	6
2.3. Polisacáridos sulfatados.	7
3. PROCESO DE OBTENCION	10
4. ESTRUCTURA MOLECULAR DE LOS DIFERENTES TIPOS DE CARRAGENINA.	12
5. PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS.	17
5.1. Propiedades generales.	17
5.2. Solubilidad.	17
5.2.1. En agua caliente.	17
5.2.2. En agua fría.	18
5.2.3. En leche.	18
5.2.4. En leche caliente.	20
5.2.5. En leche fría.	21
5.2.6. En azúcares concentrados y soluciones de sal.	21
5.2.7. En solventes miscibles en agua.	21
5.2.8. En solventes orgánicos.	22
5.3. Viscosidad.	22
5.4. Gelificación.	23
5.4.1. Geles de agua.	23
5.4.2. Efecto sinergista con goma de algarrobo	27
5.4.3. Geles de leche.	29
5.5. Estabilidad.	29
5.6. Reacción con proteínas.	30
6. USOS EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA.	31
6.1. Normas sanitarias de aditivos en alimentos.	31
6.2. Usos de la carragenina.	32
7. BIBLIOGRAFIA.	36

1.- INTRODUCCION.

La importancia de las gomas en los productos alimenticios se basa en las propiedades hidrofílicas de las mismas, las cuales afectan la estructura, textura y propiedades funcionales del alimento. Son indispensables para los procesos modernos de alimentos, utilizados como aditivos que dan espesamiento, gelificación, suspensión, emulsificación, estabilización y propiedades para la formación de películas. El consumo de hidrocoloides en 1967, se estima que fué aproximadamente 300 millones de libras, con un valor total de 75 a 80 millones de dólares, la cantidad se ha ido superando día a día dependiendo del gran número de productos alimenticios que surgen basandose en la era moderna en que vivimos.

Anteriormente, entre los materiales principales, en orden decreciente de uso en alimentos, fueron goma arábica, goma guar, carboximetilcelulosa, goma de algarrobo y metil celulosa; en la actualidad existe una gran variedad de gomas naturales, semisintéticas y sintéticas, dependiendo del tipo de alimento y propiedad del alimento que se quiera resaltar.

Estos hidrocoloides, tanto naturales como sintéticos, se utilizan ampliamente en la industria alimentaria para controlar las propiedades reológicas de muchos productos, en concentraciones que varían de 0.05% hasta 5.0%. No contribuyen al valor nutritivo del alimento, ya que el humano no los metaboliza y además no imparten olor y sabor a los productos finales en los que se emplean.

El término gomas se ha usado para referirse a un grupo muy vasto de polisacáridos que tienen propiedades gelificantes y espesantes. Originalmente, las gomas eran consideradas como los productos de exudación de plantas; sin embargo, actualmente dentro de este grupo se incluyen mucho polímeros, aún sintéticos. Cabe hacer notar que dentro de las gomas naturales también están las pectinas, los almidones, la gelatina y la carragenina.

Las gomas semisintéticas son productos derivados de materiales naturales, como la celulosa y el almidón y otros de origen fermentativo microbiano. Por otra parte también existen gomas que son sintetizadas químicamente, como los polímeros vinílicos y acrílicos, que hasta la fecha no están probados para consumo humano. (Furia, 1975).

La tabla 1.1. nos muestra una clasificación de algunas gomas.

TABLA 1.1. (Furia, 1975)

CLASIFICACION DE ALGUNAS GOMAS

Naturales	Semisintéticas	Sintéticas
Exudado de árboles arábiga tragacanto	hidroxipropilmetil- celulosa hidroximetilcelulosa celulosa microcris- talina	Polímeros viní- licos. Polímeros acrí- licos.
Semillas algarrobo guar psilio	Gomas microbianas dextranos xantanos	Poliacrilamida Polímeros de óxido de etileno
Extractos de algas agar alginatos <u>carragenina</u> fulcelaran	Derivados de almidón almidón: carboximetílico hidroxiético hidroxipropílico	
Otros pectina gelatina almidón	Otros pectina baja en metoxilo alginato de propilenglicol alginato trietanolamínico algarroba carboximetílica guar carboximetílico	

La mayoría de las gomas naturales son polisacáridos muy complejos que pueden ser aniónicos o neutros. Existen varias gomas cuya estructura aún no es muy conocida debido a que son homopolisacáridos con múltiples ramificaciones compuestas de diferentes monosacáridos.

La tabla 1.2. nos presenta el origen botánico y estructura química de varias gomas importantes en alimentos.

Las gomas se utilizan ampliamente debido a su alto poder espesante, por lo que le pueden impartir diferentes grados de viscosidad a los alimentos en los que se emplean. Existen varios factores que influyen en la viscosidad y las propiedades reológicas de las dispersiones de gomas: la concentración del polímero, su peso molecular medio, las interacciones que tenga con otros constituyentes y el esfuerzo cortante al que se sujeten. La mayoría de las gomas se comportan como fluidos pseudoplásticos, cuya característica principal es la reducción de su viscosidad

media que aumenta el esfuerzo cortante. Esta propiedad es muy importante en alimentos semifluidos viscosos que están sujetos a diferentes manipulaciones mecánicas..

El uso de las diferentes gomas en la industria alimentaria es muy vasto y variado: en la producción de helados, confitería, jugos de frutas, vinos, cerveza, mayonesa, quesos, mermeladas, aderezos, embutidos, alimentos dietéticos y muchos más.(Kirk, 1981).

TABLA 1.2. (Badui, 1981)

ORIGEN BOTANICO Y ESTRUCTURA QUIMICA DE VARIAS GOMAS IMPORTANTES EN ALIMENTOS

Gomas	Origen botánico	Estructura química
Exudados de árboles		
arábiga	<i>Acacia senegal</i>	L-Arabinosa, D-galactosa, L-ramnosa, ácido D-glucorónico
gatti	<i>Anogeisus latifolia</i>	L-Arabinosa, D-xilosa, D-manosa, ácido D-glucurónico
karaya	<i>Sterculia urens</i>	D-Galactosa, L-ramnosa, ácido D-galacturónico
tragacanto	<i>Astragalus gummifer</i>	D-Galactosa, D-xilosa, ácido glucurónico
Semillas		
guar	<i>Cyamopsis tetragonolubus</i>	D-Manosa $\beta(1+4)$, D-galactoda (1+6) ramificada
algarroba	<i>Ceratonia siliqua</i>	D-Manosa $\beta(1+4)$, D-galactoda (1+6) ramificada
Extractos marinos		
agar	<i>Gelidium sp.</i>	D-Glucosa $\beta(1+4)$, 3,6 anhidro-L-galactosa (1+3) + grupos sulfato en forma de ester
alginato	<i>Macrosistis pirifera</i>	Ac. D-Manurónico $\beta(1+4)$, L-glucurónico $\beta(1+4)$

(Continúa Tabla 1.2.)

<u>carragenina</u>	<i>Chondrus crispus</i> <i>Gigartina</i> sp. <i>Euchema</i> sp.	D-Galactosa, 3,6 anhidro-D-galac- tosa + D-galacto- sa-4-sulfato
furcelaran	<i>Furcellaria fastigata</i>	
Derivados de la celulosa		
carboximetilcelulosa	Madera y algodón	D-Glucosa $\beta(1\rightarrow4)$
metilcelulosa	Madera y algodón	D-Glucosa $\beta(1\rightarrow4)$
hidropropilcelulosa	Madera y algodón	D-Glucosa $\beta(1\rightarrow4)$
celulosa	Madera y algodón	D-Glucosa $\beta(1\rightarrow4)$
microcristalina		
Gomas microbianas		
xantano		D-Glucosa, D-manosa, ácido D-glucurónico

2. GENERALIDADES.

2.1. Definición.

La carragenina es un polímero constituido de unidades monoméricas de galactosa, más o menos sulfatada, extraídas de diversas algas rojas.

2.2. Orígenes.

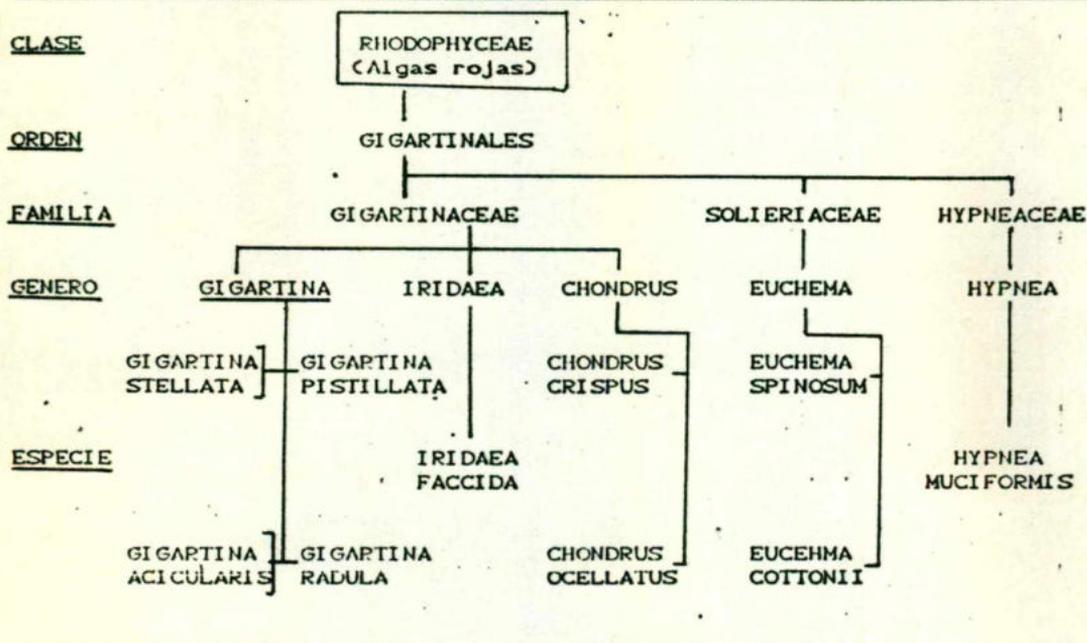
La carragenina o carragenanos son coloides naturales extraídos de algas rojas, las diferentes especies utilizadas industrialmente son:

- *Gigartina stellata*.
- *Gigartina acicularis*.
- *Gigartina pistillata*.
- *Gigartina radula*.
- *Iridasa faccida*.
- *Chondrus crispus*.
- *Chondrus ocellarus*.
- *Euchema spinosum*.
- *Euchema cottonii*.
- *Hypnea musciformis*.

Todas éstas especies pertenecen a tres grandes familias de las que el parentesco botánico se da a continuación. (Pierrefitte Auby, sin fecha).

TABLA 2.1. (Pierrefitte Auby, sin fecha).

PARENTESCO BOTANICO DE ALGUNAS ESPECIES DE ALGAS ROJAS



2.3. Polisacáridos sulfatados.

Dentro de esta familia de polisacáridos tenemos el agar, la agarpectina, la carragenina y el furcellarano, que tienen un diferente contenido de grupos sulfato. Estos polisacáridos sulfatados se muestran en la Tabla 2.2, de éstos, la carragenina es el más usado en la industria alimentaria, por sus propiedades funcionales. La mayoría de los polisacáridos sulfatados proviene de algas marinas rojas, siendo los géneros *Chondrus* y *Furcellaria* los principales productores de carragenina y furcellarano, respectivamente. Esta clase de polisacáridos tiene como función biológica en algas, ser parte integral de la estructura rígida de sus paredes.

TABLA 2.2. (Badui, 1981)

Contenido de ester sulfato en algunos polisacáridos de plantas marinas

	Ester sulfato. (%)
Agar	Muy poco
Agaropectina	5 - 10
Furcellarano	12 - 18
Carragenina	20 - 36

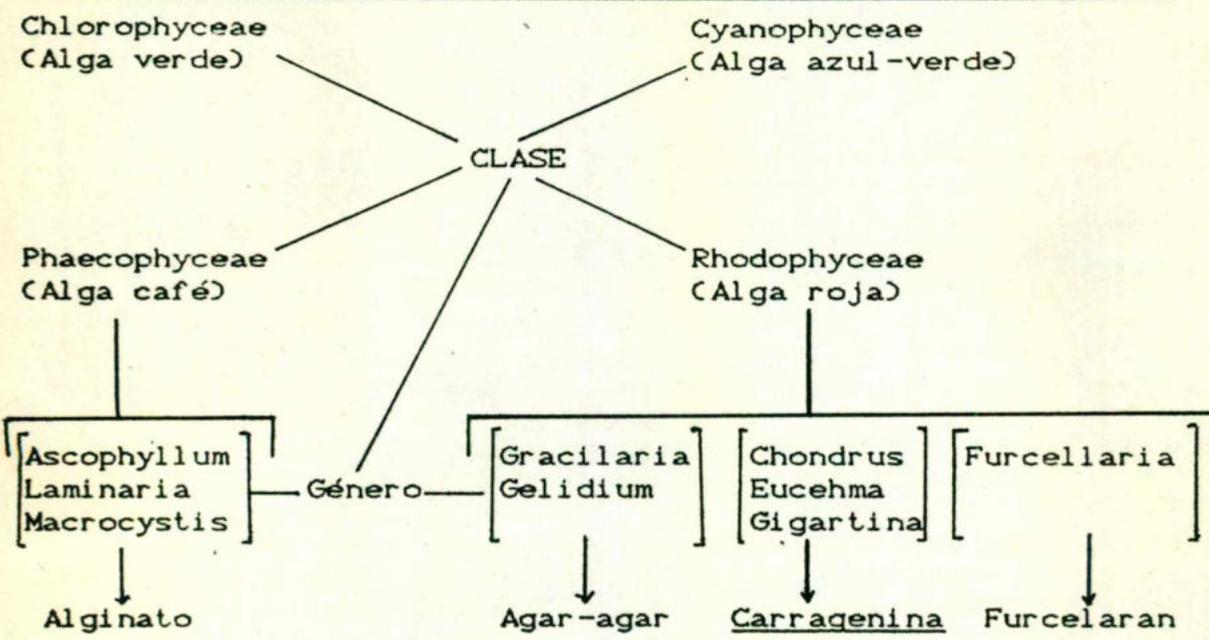
Los diferentes polisacáridos derivados de la carragenina tienen una fórmula química similar, que consiste en unidades de D-galactosa unidas por enlaces glucosídicos α -(1→3) y β -(1→4) en forma alternada. Se diferencian entre ellos por la cantidad de moléculas de los azúcares anhidros 3,6-anhidro-D-galactosa que contengan y por la posición en que los grupos sulfato se encuentran en la molécula de D-galactosa. Las fracciones de carragenina más importantes son la denominadas κ , λ , ι y θ .

Los pesos moleculares de la carragenina varían de 500,000 en forma nativa en la planta marina, a 100,000, que es la forma comercial más usada en alimentos. Al dispersarse en agua, la carragenina se hincha y se requiere de un calentamiento ligero para que se disuelva. La solución resultante tiene una baja viscosidad a temperaturas mayores de 60°C, pero al enfriarse forma geles, cuya calidad y rigidez dependen de la concentración del coloide y de la cantidad de iones K, NH₄, Ca, Sr y Ba que contengan. El mecanismo de gelificación no es totalmente conocido, sin embargo, se ha visto que las moléculas de carragenina tienen estructuras helicoidales a través de las cuales pueden reaccionar entre ellas formando una red tridimensional. A temperaturas mayores del punto de fusión del gel existe una agitación térmica que impide que se produzcan las hélices y por lo tanto el polímero existe en solución con una conformación al azar. Posteriormente, cuando se enfría se produce una transición sol-gel que induce la formación de una estructura tridimensional en la cual las dobles hélices son los puntos de unión de las cadenas de los polímeros; al seguir enfriando se favorece la agregación de las moléculas, lo cual resulta en la formación final del gel. La rapidez con la que éstas transiciones ocurren afecta la rigidez.

La tabla 2.3 muestra una clasificación de algas marinas basada principalmente en sus predominantes pigmentos fotosintéticos donde se aprecia la carragenina. (Badui, 1981).

TABLA 2.3. (Graham, 1977)

CLASIFICACION GRAFICA BREVE DE ALGAS MARINAS



3. PROCESO DE OBTENCION

La carragenina se obtiene industrialmente por métodos basados en dos de sus propiedades:

- * Son solubles en agua caliente.
- * Son insolubles en alcohol de graduación elevada.

Después de la recolección, las algas se secan al sol o mecánicamente, ya secas se empaican y envían a las plantas procesadoras de éstas. Aquí las algas se criban para separar arena y otro tipo de material extraño, después se lavan con agua para remover sales. La carragenina se extrae de las algas con agua caliente conteniendo una apropiada concentración de álcali. Posteriormente lo mismo que la temperatura y tiempo de cocción determinan la cantidad de 3,6 AG que deberá ser producida. En el caso de kappa e iota su procesamiento es usualmente hecho para desarrollar tanto como sea posible de 3,6 AG, mientras que lo contrario se hace para lambda.

La pasta, como es conocida frecuentemente, se filtra utilizando tierra de diatomeas o perlita para separar celulosa y pigmentos. El filtrado, conteniendo a la carragenina disuelta en una concentración de alrededor de 1.5%, y concentrada por evaporación alcanza valores hasta de 2.5 a 3.0% para facilitar la recuperación de carragenina.

En uno de los casos, el filtrado es mezclado con una suficiente cantidad de alcohol isopropil y la carragenina es separada como un precipitado fibroso. Las sales extrañas, las cuales son solubles en el alcohol acuoso es conveniente removerlas en éste punto. El alcohol es separado del precipitado fibroso por cribado y compresión. El alcohol removido es destilado para volver a ser utilizado y el coágulo de carragenina es además purificado por lavado con alcohol fresco. Repitiendo el proceso de separación de alcohol, el coágulo de carragenina es secado al vacío y molido hasta una forma pulverizada.

La carragenina puede ser recuperada del filtrado por otro proceso. Primero, un pequeño porcentaje de agente de remoción tal como un mono o diglicérido es adicionado al filtrado. La mezcla es entonces pasada sobre rodillos calentados, los cuales remueven el agua por evaporación y dejan una capa de carragenina. Por causa del agente de remoción el cual representa alrededor del 2% por peso de carragenina; la carragenina es facilmente obtenida en forma laminar la cual después es molida.

Los productos secados por rodillos generalmente contienen una alta concentración de sal que los productos procesados con alcohol. Puesto que las sales no son removidas como sucede en el proceso del sol. Por otro lado los productos secados por rodillos son frecuentemente más económicos en su fabricación y son usualmente utilizados en aplicaciones de productos lácteos en donde la claridad de la

solución no es requerida, comparado con los productos procesados con alcohol. Además éstos normalmente muestran mayor dispersabilidad en agua sin la tendencia a amasarse, de productos precipitados con alcohol. (Graham, 1977).

4. ESTRUCTURA MOLECULAR DE LOS DIFERENTES TIPOS DE CARRAGENINA.

Cuando la carragenina fué producida comercialmente por primera vez, alrededor de 1937, la principal fuente fué el alga marina roja *Chondrus crispus*, la cual es nativa de los mares canadienses. Aparte de que contiene galactosa y sulfato de éster y era probablemente heterogénea, muy poco se conocía acerca de su estructura. Esto no fué posible hasta que se pudieron separar dos fracciones de *Chondrus Crispus*. Se consideró el hecho de que una de las fracciones podía ser selectivamente precipitada por iones de potasio y la designaron como carragenina kappa. La fracción no sensible al potasio fué llamada carragenina lambda. Recientes trabajos indican que éstas fracciones no ocurren en la misma planta, más bien en plantas individuales las cuales crecen comunmente juntas. Las estructuras básicas de kappa y lambda fueron determinadas en el año de 1955. Una caracterización complementaria de esto, así como la aclaración de un tercer tipo de carragenina (iota) la cual se deriva del alga roja.

Un buen número de algas marinas rojas son usadas ahora como fuentes de carragenina. Los extractos de carragenina de éstas plantas difieren principalmente una de otra de la cantidad de 3,6 anhidro-galactosa (3,6-AG) que éstos contienen y el número y posición de los grupos de éster sulfato. Basandose en lo que se conoce actualmente no es muy práctico definir solamente la fuente de una carragenina. Tampoco es práctico definir éstas estrictamente por sus propiedades físicas tales como solubilidad en soluciones de potasio. En un amplio significado, la carragenina puede ser definida como: "aquel grupo de polisacáridos de galactosa extraídos de algas marinas rojas de las familias *Gigartinaceae*, *Solieraceae* y *Phyllophoraceae* que poseen ésteres de sulfato en contenidos de 18% o más y son alternadamente enlaces glucosídicos α -1,3; β -1,4." Mientras es verdad que un espectro de carragenina existe es sin embargo, posible distinguir un número de esos los cuales podrían servir como base para discusiones de estructura y propiedades. La figura 4.1 muestra la estructura disacárida repetitiva la cual constituye varias carrageninas. Las unidades B representan las cadenas 1,3 galactosidasas, mientras que las unidades A representan las cadenas 1,4 galactosidasas. Para la mayoría de las aplicaciones en alimentos, el peso molecular de las carrageninas que generalmente es empleada se estima de 100,000 a 500,000. (Sanderson, 1981).

3,6-AG no puede ser formado cuando no se encuentra presente 6-sulfato. Hay otra diferencia en la cantidad de 2-sulfato en la cadena 1,4-galactosidasa. Por ejemplo, kappa, proviene de *Chondrus Crispus*, tiene de 5 a 10% de 3,6-AG sulfatado en la posición 2, mientras que la kappa proveniente de *E. Cottonii* tiene alrededor de 4 a 7% y la que proviene de *Hypnea* no contiene nada. En aquellos casos en donde el 2-sulfato está presente, las propiedades de kappa pueden cambiar dependiendo de donde los 2-sulfato se encuentren distribuidos en los bloques. De cualquier forma, todas las carrageninas mencionadas están debidamente clasificadas como kappas porque todas ellas exhiben mayor sensibilidad al potasio que al calcio. Furcellaran, no contiene nada de 2-sulfato en la cadena 1,4-galactosidasa y tiene menos 4-sulfato en la cadena 1,3-galactosidasa que las carragenina kappa. (Braverman, 1967).

La carragenina iota está compuesta alternadamente de las cadenas 1,3-galactosa 4-sulfato y 1,4 3,6-anhidro-D-galactosa-2-sulfato. Un precursor deducido, carragenina nu, teóricamente no contiene anhídridos, pero si contiene un poco de 6-sulfato en la cadena 1,4-galactosidasa. Ni nu, ni iota existen en sus límites en la naturaleza, pero más bien cantidades intermedias de 3,6-AG pueden ocurrir; 3,6-anhídrido puede ser incrementado cerca de los límites teóricos usando las mismas técnicas que para kappa. Puede ser visto que la mayor diferencia entre las kappas e iotas totalmente anhídrizadas es la cantidad de 2-sulfato en la cadena 1,4-galactosidasa. Como los 2-sulfato de las kappas totalmente anhídrizadas se incrementan hasta un 25-50%, la sensibilidad al potasio decrece por un marcado debilitamiento de sus propiedades gelificantes. Cuando más del 80% de las posiciones 2-, son sulfatadas, la sensibilidad al calcio llega a ser predominante. Cuando la carragenina llega a ser más sensible al calcio que al potasio es conveniente referirse a ésta como una carragenina iota.

La carragenina lambda está principalmente compuesta de cadenas alternadas de 1,3-galactosa (alrededor del 70% conteniendo 2-sulfato.) y residuos de 1,4-galactosa-6-sulfato. Nótese que los residuos de 1,3-galactosa no están sulfatados en C4 tal como sucede en kappa e iota, pero más bien alrededor del 70% del sulfato está en C2. Teóricamente 3,6-AG no esta presente en lambda. También esto se mantiene en la práctica, lo cual sugiere que no existe un camino para convertir las unidades 1,4 presentes en lambda, en anhídridos. Sin embargo, lambda es extraída bajo condiciones suficientemente alcalinas, el 6-sulfato, puede ser eliminado de 1,4-galactosidasa y el 3,6-AG puede ser formado. El límite de polisacáridos, donde todos los 6-sulfato pueden ser eliminados, ha sido designado como la carragenina theta. Las propiedades de theta son comparadas con las propiedades de lambda. Como resultado theta no es producida comercialmente. En aquellos casos donde las fuentes de kappa crecen mezcladas con las fuentes

de lambda, la formación de theta es simplemente accidental cuando la anhidrización de kappa toma lugar durante el proceso.

Una herramienta extremadamente usual para la caracterización de la estructura de extractos de algas marinas rojas son los análisis infrarrojos.

Durante mucho tiempo se consideró que había dos fracciones en la carragenina: la fracción κ y la fracción λ .

La primera fracción confiere a la carragenina propiedades gelificantes tanto en el agua como en la leche.

La segunda le confiere propiedades espesantes.

La fracción κ es precipitada en soluciones acuosas por adición de una sal de potasio; la fracción restante, soluble, es llamada λ . (Minor, 1980).

Las curvas de precipitación en función del KCl agregado muestran de hecho que nos encontramos en presencia de una gran heterogeneidad.

En efecto, en lugar de obtener un precipitado masivo para una cierta dosis de KCl, se obtiene una precipitación de nuevas fracciones a medida que la concentración en KCl aumenta.

Se pueden efectuar las transformaciones de μ y κ y ν en ι por una reacción de desplazamiento intramolecular S.N.2 (Sustitución Nucleofílica de 2° orden.)

Al mismo tiempo hay un cambio de conformación pasando de C1 a 1C.

El tratamiento de ciertas enzimas en diversas algas pueden provocar la misma reacción. Se puede pensar entonces que las formas μ y ν son precursores biológicos de las formas κ y ι , y que las anomalías en las estructuras alternadas se deben a una transformación incompleta de μ en κ y de ν en ι .

En fin, en la naturaleza, las carrageninas están asociados por intermediación de grupos sulfato a cationes metálicos, sodio, potasio, calcio y magnesio.

Las proporciones entre las diferentes fracciones de carragenanos varían según las estaciones y según el tipo de algas.

Así, por selección de extractos de algas, después de haber probado sus propiedades gelificantes o espesantes y que respondan exactamente a las exigencias de la clientela.

Se pueden proveer generosamente las propiedades de un carragenano puesto que se conocen las composiciones aproximadas de las algas más comúnmente utilizadas, como se muestra a continuación.

- | | |
|-------------------------|---|
| 1. Gigartina stellata | - lambda + kappa y mu acompañada de iota y mu. |
| 2. Gigartina acicularis | - lambda + mu y kappa con cada vez menos de mu y kappa. |
| 3. Gigartina pistillata | |
| 4. Gigartina radula | |
| 5. Aridaea flaccida | - lambda + kappa + mu |
| 6. Chondrus crispus | - lambda + kappa + mu y un poco de iota y nu |
| 7. Chondrus ocellatus | - kappa y mu + lambda |
| 8. Euchema spinosum | - iota y un poco de nu |
| 9. Euchema cottonii | - kappa + mu |
| 10. Hypnea musciformis | - kappa + mu |

(Pierrefitte Auby, sin fecha)

5. PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS.

Puesto que las fracciones ν y μ son las precursoras de κ y ι solamente consideraremos las fases κ , ι y λ .

5.1. Propiedades Generales.

El peso molecular de las carrageninas es del orden de 100,000 a 1,000,000. Estos productos se presentan en la forma de polvos blancos o beige, sin olor y sin sabor. No tienen valor nutritivo ya que prácticamente no son digeridos y su inocuidad para el hombre es total.

Las propiedades características de las carrageninas son la viscosidad de las soluciones acuosas, su aptitud para producir geles en agua y su reactividad con las proteínas, en particular con las proteínas de la leche, lo que conduce a fuerzas de gel mucho más grandes en la leche que el agua. (Igoe, 1983).

5.2. Solubilidad.

La solubilidad de las carrageninas depende de su contenido de grupos sulfato, hidrófilos y de su contenido de grupos 3, 6 anhidrogalactosa relativamente más hidrófobos.

El λ que contiene aproximadamente 35% de sulfato y no contiene 3, 6 anhidro-galactosa, es muy soluble en el agua independientemente del catión unido a los grupos sulfato.

El κ que contiene de 20 a 25% de sulfato y 1 unidad por cada 2 de 3, 6 anhidro-galactosa, solamente es soluble en frío en su forma sódica; asociado a otros cationes sufre solamente en hinchamiento más o menos importante.

El ι con más del 30% de sulfato, presenta un comportamiento intermedio entre el λ y el κ .

Las carrageninas son muy filmógenas (formación de películas); por evaporación de una solución al 0.5% depositada sobre una superficie lisa, se obtiene muy fácilmente una película. Sus soluciones son estables a pH entre 4 y 10.

En medio más ácido, hay descomposición, más importante, mientras la temperatura es más elevada. Por los pH débiles, el orden de estabilidad es ι , λ , κ .

Se tiene interés en acidificar los geles en el último momento y de calentar mucho durante poco tiempo para minimizar la hidrólisis; una vez formado el gel, el sistema es estable aún para pH bajo.

5.2.1. En agua caliente.

Todas las carrageninas y furcelaran son solubles en agua caliente.

5.2.2. En agua fría.

Las sales de Na⁺ de kappa e iota son solubles en agua fría, mientras que las sales de otros cationes como K⁺ o Ca⁺⁺ no se disuelven completamente, pero muestran una alta hidratación limitada, dependiendo de factores tales como tipo y nivel de cationes presentes, densidad de partícula de la carragenina, etc. Lambda es completamente soluble en agua fría indistintamente de los cationes con los cuales esta asociada. Iota es particularmente sensitiva a iones calcio con los cuales forma dispersiones frías altamente tixotrópicas, haciendo a ésta un buen agente de suspensión. Efectos similares se obtienen con iones potasio cuando se utiliza en concentración necesaria.

Un cuestionamiento que frecuentemente se da, concierne a la temperatura de viscosidad. En el caso de carragenia, las cuales requieren de calor para la solución, la temperatura requerida de factores tales como la concentración de carragenina, cationes asociados con la carragenina y cationes que son parte del sistema dentro de la cual la carragenina será incorporada.

En la mayoría de las aplicaciones alimenticias en las cuales éstas son usadas; en las soluciones del tipo kappa e iota son disueltas arriba de los 70°C.

5.2.3. En leche.

Como sabemos, la carragenina kappa, es derivada de mu; iota de nu y tetha de lambda. Desde que los tipos kappa, iota y lambda son de significancia comercial, lo siguiente se limita principalmente a las tres. Las principales propiedades básicas de éstos coloides alimenticios se encuentran resumidos en la tabla 5.1. En el caso de kappa, las propiedades descritas son aquellas de una carragenina que tiene un éster de sulfato alrededor del 25% y 3,6-AG, muy cercano al máximo teórico, siendo éste el más ampliamente usado en los alimentos. Desde que la carragenina kappa depende de su origen, ésta puede diferir de una a otra en la cantidad de 3,6-AG y/o del éster de sulfato, se debe especificar cuando sea necesario.

Investigaciones intentaron clarificar el comportamiento de la carragenina y se demostró que la carragenina tenía la capacidad de estabilizar las fracciones α y β caseínas derivadas de la leche. En la leche natural, éstas fracciones son estabilizadas por otra fracción de caseína, la caseína kappa. Cuando la caseína kappa es específicamente removida por la enzima del cuajo, por ejemplo las proteínas del calcio sensitiva, son libres a reaccionar con calcio en la leche y coagular. La carragenina de todos los coloides examinados, tiene la gran habilidad de estabilizar fracciones sensitivas de calcio, en contraste con la precipitación de apreciables propiedades de miscelas. De lo anterior se encontró que la carragenina kappa fué ta efectiva como la caseína kappa en llevar a cabo ésto.

TABLA 5.1. (Graham, 1977)

PROPIEDADES SELECCIONADAS DE CARRAGENINA

Solubilidad	Kappa
Agua caliente	Soluble superior a 70°C. Sales de Na ⁺ solubles. Limitado aumento de volumen con sales de Ca ⁺⁺ , K ⁺ y NH ₄ ⁺ .
Agua fría	
Leche caliente	Soluble
Leche fría	Insoluble
Leche fría (Adicionada de TSPP).	Espesamiento o gel.
Soluciones concentradas de azúcares.	Soluble en caliente.
Soluciones concentradas de sal.	Insoluble en frío y caliente.
Solventes miscibles en agua.	Ver párrafo.
Solventes orgánicos.	Insoluble
Gelación	
- Efecto de cationes.	Geles más resistentes con K ⁺ .
- Tipo de gel.	Quebradizo con sinéresis.
- Efecto de goma de algarrobo.	Sinergismo
Estabilidad	
- pH neutro y alcalino	Estable Solución hidrolizada por calor. Formación de gel estable.
- Acidez (pH = 3.5)	
Compatibilidad	
Generalmente compatible con no aniones y aniones, pero no con cationes.	

Solubilidad	Iota
Agua caliente	Soluble superior a 70°C. Sales de Na ⁺ solubles. Sales de Ca ⁺⁺ dan dispersiones tixotrópicas.
Agua fría	
Leche caliente	Soluble
Leche fría	Insoluble
Leche fría *(Adicionada de TSPP).	Espesamiento o gel
Soluciones concentradas de azúcares.	Solubilidad dificultosa
Soluciones concentradas de sal.	Soluble en caliente
Solventes orgánicos.	Insoluble

(Continúa Tabla 5.1.)

Gelación

- | | |
|--------------------------------|--|
| - Efecto de cationes. | Geles más resistentes con Ca ⁺⁺ . |
| - Tipo de gel. | Elástico sin sinéresis. |
| - Efecto de goma de algarrobo. | Ninguno |

Estabilidad

- | | |
|------------------------|---|
| - pH neutro y alcalino | Estable |
| - Acidez (pH = 3.5) | Solución hidrolizada por calor. Formación de gel estable. |

Compatibilidad

Generalmente compatible con no aniones y aniones, pero no con cationes.

Solubilidad

Lambda

- | | |
|--------------------------------------|-----------------------------|
| Agua caliente | Soluble. |
| Agua fría | Todas las sales solubles |
| Leche caliente | Soluble |
| Leche fría | Dispersión con espesamiento |
| Leche fría *(Adicionada de TSPP). | Espesamiento incrementado |
| Soluciones concentradas de azúcares. | Soluble en caliente. |
| Soluciones concentradas de sal. | Soluble en caliente. |
| Solventes orgánicos. | Insoluble |

Gelación

- | | |
|--------------------------------|----------------|
| - Efecto de cationes. | No gelificante |
| - Tipo de gel. | No gelificante |
| - Efecto de goma de algarrobo. | Ninguno |

Estabilidad

- | | |
|------------------------|------------|
| - pH neutro y alcalino | Estable |
| - Acidez (pH = 3.5) | Hidrólisis |
-

5.2.4. En leche caliente.

Todas las carrageninas y furcelaran son solubles en leche caliente.

5.2.5. En leche fría.

La carragenina lambda tiene la gran habilidad para dispersar y espesar leche, sin la necesidad de sales solubilizantes. Su insensibilidad a los iones de calcio y potasio junto con su alto contenido de éster sulfato puede contar para actuar en la leche fría.

Se requiere el más alto peso molecular en su más baja concentración de lambda para un determinado grado de espesamiento. También el estado de dispersión y el porcentaje de hidratación son muy dependientes del corte aplicado y el tamaño de la partícula de la carragenina. Un alto corte y/o una fina malla en lambda servirá para apresurar el espesamiento de una leche fría.

Con respecto a las carrageninas kappa e iota, el alto contenido de 3,6-AG, y el bajo contenido de éster sulfato, los hace más insolubles en la leche fría. Esto es atribuible en parte al incremento de sensibilidad de esas carrageninas a cationes tales como Ca^{++} y K^+ , los cuales son constituyentes de la leche. Furcelaran también es insoluble en leche fría. De igual forma, los tipos kappa e iota, los cuales son prácticamente insolubles en leche fría pueden ser usados efectivamente para espesamiento y gelificación si se usa tetrasodio pirofosfato (TSPF). Esta sal tiene la habilidad de formar geles en leche fría, y es comunmente usada en conjunción con almidones pre-gelatinizados para la preparación de pudines fríos de leche. Mientras ésta acción en el sistema de proteínas de carragenina/leche no es conocido, es posible obtener geles más firmes cuando la carragenina es presentada con fosfato solamente.

5.2.6. En azúcares concentrados y soluciones de sal.

Las carrageninas kappa y lambda son solubles en soluciones de sucrosa caliente en concentraciones hasta del 65%. La carragenina iota, sin embargo, es difícilmente soluble bajo esas condiciones. Por otro lado, soluciones de iota y lambda podrán tolerar altas concentraciones de fuertes electrolitos, por ej. 20-25% de NaCl, mientras que kappa será salada inmediatamente.

5.2.7. En solventes miscibles en agua.

Solventes miscibles en agua, p. ej., alcohol, propilen glicol, glicerina, etc., pueden ser incorporadas a soluciones de carragenina. Las concentraciones toleradas de solvente, dependen del peso molecular de la carragenina y el balance de cationes, así como el método de incorporación del solvente. En general, aquellos factores los cuales tenderán a hacer a la carragenina más hidrofílica podrán incrementar la tolerancia del solvente. Por ejemplo, el alto contenido de éster sulfato de la carragenina y el bajo peso molecular de ésta, darán una más alta tolerancia al solvente. También una baja concentración de cationes dará una alta tolerancia.

5.2.8. En solventes orgánicos.

Todos los productos de carragenina son generalmente insolubles en solventes orgánicos. (Graham, 1977).

5.3. Viscosidad.

Para obtener soluciones viscosas de carrageninas, hay que estar en presencia de fracciones no gelificantes, o bien de fracciones gelificantes a baja concentración, sin adición de sales minerales y a temperaturas que no favorezcan la gelificación.

Las viscosidades de soluciones a 1% a 25°C son del orden de 250 a 500 centipoises.

Cuando los productos de carragenina están siendo usados para propósitos de espesamiento es frecuentemente necesario que sean estandarizados para viscosidad. Igual en estos casos, por ejemplo, cuando la carragenina está siendo utilizada primeramente para gelatinizar, alguna viscosidad deberá ser atribuida a el sistema antes que la gelatinización tome lugar. Es importante que la carragenina suministre una viscosidad dentro de los límites predeterminados, en aplicaciones donde la carragenina es usada en combinación con otros agentes espesantes tales como almidones y gomas.

La viscosidad de una solución de carragenina es generalmente medida bajo condiciones cuando algunas tendencias a gelificar tienen que ser eliminadas. Cuando una solución de carragenina caliente es enfriada, la viscosidad se incrementa gradualmente hasta que la temperatura de gelitización es alcanzada.

A este punto hay un repentino y muy sustancial incremento en viscosidad cuando el gel comienza su gelificación. Cuando considerando las propiedades de fluir de la carragenina esto es por lo tanto necesariamente para distinguir entre el sol y el estado gel. La transición sol-gel, depende del tipo y concentración de cationes presentes como fué previamente discutido. Las mediciones de viscosidad son por lo tanto hechas a suficiente temperatura alta, por ejemplo, 75°C para evitar gelatinización. La concentración de carragenina empleada es generalmente 1.5% por peso de la solución acuosa. De este modo ambos tipos de gelificación y no gelificación de carragenina puede ser comparado a cada uno de los otros, lo mismo que otros coloides alimenticios. Las carrageninas solubles en agua fría son frecuentemente disueltas a concentraciones de 1.0% en agua a temperatura ambiente y la viscosidad medida a 25°C.

En la práctica industrial actual, las mediciones de viscosidad son frecuentemente hechas con viscosímetros rotacionales, operados fácilmente, tales como el Brookfield. Comercialmente las carrageninas son generalmente disponibles en rangos de viscosidad alrededor de 5-800 cps, ésta medición se hace con 1.5% de concentración a 75°C. Las

carrageninas con viscosidades de menos de 100cps tienen propiedades de fluido muy apegado a Newtonianos. El grado de desviación para fluidos Newtonianos se incrementa con el aumento de concentración y peso molecular de la carragenina. (Gerhardt, 1980).

5.4. Gelificación.

La gelificación de las carrageninas es debida al acomodo de las cadenas en doble hélice durante el enfriamiento.

Esta formación de espiral solo es posible si se tiene conformaciones C1 y 1C alternativamente; caso de la carragenina iota y kappa.. El arreglo en espiral se rompe cuando se suceden dos monómeros en configuración C1.

El acercamiento de dobles espirales puede proseguirse hasta formar agregados en particular bajo la influencia de ciertos cationes como el potasio cuyo diámetro en estado hidratado es lo suficientemente pequeño para incorporarse dentro de la doble hélice y neutralizar las cargas de repulsión debidas al sulfato.

Esto conduce a un endurecimiento del gel. Los iones sodio hidratados tienen un diámetro muy importante para obtener este efecto de agregación.

5.4.1. Geles de agua.

Las carrageninas kappa e iota, así como el furcellaran tienen la habilidad de formar geles al enfriamiento de una solución caliente. Esos geles son reversibles termicamente, por ejemplo, se derriten con calor y nuevamente son geles en presencia de frío. Las carrageninas que forman geles acuosos, llevan a cabo esto debido a la formación de una doble hélice, como se indica en la figura 5.1. En las temperaturas arriba del punto de derretimiento del gel, una agitación térmica vence la tendencia a formar hélices y los polímeros existentes en solución se conforman en un espiral al azar. En el enfriamiento, una red de polímeros tridimensionales se conforma, en la cual las dobles hélices forman los puntos de unión de las cadenas de polímeros (fig. 5.1., gel I). Además el enfriamiento conduce a una agregación de esos puntos de unión (fig. 5.1., gel II). El efecto inhibitor de los arrollamientos en la cadena de polímeros puede ser observada.

Se observó que la presencia uniforme de un arrollamiento en unos 200 residuos, tiene un efecto dramático en bajar la resistencia del gel.

El efecto de sulfatación en las propiedades de gelificación también puede ser explicado estrictamente sobre las bases de la estructura secundaria de la doble hélice. La observación de modelos moleculares indican que el sulfato en C2 de las unidades de la cadena 1,3 tal como ocurre en lambda, actúa como un grupo de penetración para prevenir la formación de la doble hélice. Sulfatos en C2 de las unidades

de 3,6-AG, como ocurre en iota, se proyecta hacia afuera y no interfiere con la formación de la doble hélice. Sulfatos en C4 de la cadena 1,3-galactosidasa, como ocurre en kappa e iota, similarmente se proyectan hacia afuera y no interfieren con la formación de la doble hélice.

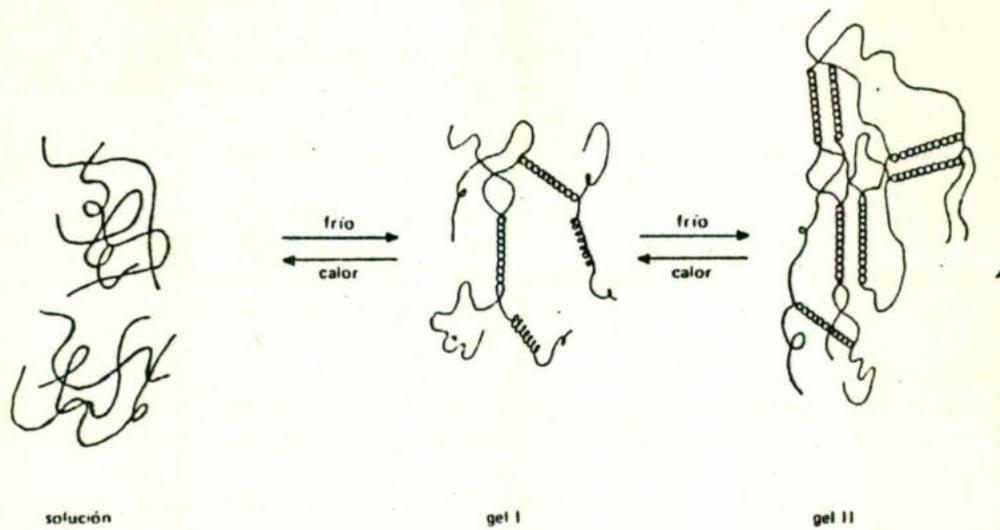


Fig. 5.1. MECANISMO DE GELIFICACION DE LA CARRAGENINA

La sulfatación en C6 de la cadena 1,4-galactosidasa forma de arrollamiento en las cadenas, las cuales tienden a inhibir la formación de la doble hélice. Esto es entendible si consideramos el efecto del 3,6-anhídrido en la formación de la cadena de carragenina. Donde la unidad de la cadena 1,4 es 6-sulfatada, ésto tenderá a existir en la conformación C1, así como en todas las unidades de la cadena 1,3. Como puede ser observado, (fig. 5.2.) ésto introduce un arrollamiento dentro de la cadena de polímeros. El cierre del anillo que forma 3,6 anhídrido, obliga a la unidad 1,4-piranosica a tomar la forma 1C con la resultante remoción de la espiral. La introducción de 3,6-anhídrido es así un proceso principal de ordenación de cadena para una mayor regularidad en el polímero del cual resulta un mejor potencial del gel debido a un incremento de la capacidad de formar una doble hélice.

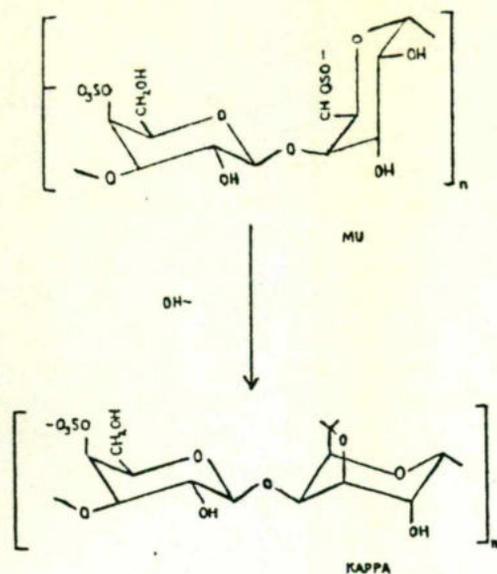


Fig. 5.2. CAMBIO DE LA CONFORMACION C1 A 1C TAL COMO LO LLEVA A CABO 3,6-AG

Así, la mayoría de las estructuras idealizadas de kappa e iota pueden ser mejoradas a un más alto potencial gelificante por conversión de 3,6-AG. Por otro lado, la formación de 3,6-AG, partiendo de lambda hacia tetha no tiene ningún efecto después que la gelificación sigue aún impedida por 2-sulfato en la cadena 1,3-galactosidasa. Para que pueda llevarse a cabo una buena gelificación de kappa e iota, es esencial que ciertos cationes estén presentes. Estos deben estar asociados con las carrageninas o pueden ser constituyentes del sistema en el cual la carragenina es utilizada. En aplicaciones alimenticias, los cationes más comunmente encontrados son: Na^+ , K^+ , y Ca^{++} , con NH_4^+ siendo usado en un menor grado. Las sales de esos cationes pueden ser constituyentes de ciertos productos alimenticios, o éstas se recomienda usarlas para desarrollar efectos específicos con la carragenina. Por ejemplo, las carrageninas kappa altas en 3,6-AG no gelificarán si no se encuentra presente el Na^+ . Para aplicaciones alimenticias, K^+ , Ca^{++} , o NH_4^+ pueden ser adicionados para inducir a la formación de gel. Iones de potasio producen un gel mucho más resistente, sin saber aún el porque de esto. También el más alto contenido de 3,6-AG aumenta la resistencia del gel. El potasio puro en kappa produce un gel poco elástico. En la práctica, sin embargo, este producto no se realiza y la cantidad de Ca^{++} normalmente presente en la carragenina produce un gel muy quebradizo.

Las carrageninas Kappa se elaboran comercialmente para aplicaciones de gelificación, producen geles acuosos quebradizos sujetos a sinéresis. Esto puede ser definido como la pérdida del fluido intersticial del interior del gel, debido a una contracción del gel y expulsión del fluido el cual aparece en la superficie del gel.

Las kappas comerciales son generalmente empleadas con adición de sales de potasio, para aprovechar mejor las propiedades gelificantes impartidas por éste catión. El furcellarano como kappa, muestra una gran sensibilidad al potasio.

La figura 5.3. indica el efecto que un incremento en la concentración de los iones de K^+ podrán tener en la resistencia de un gel de kappa con un alto contenido de 3,6-AG. La resistencia del gel es convenientemente determinada por la prueba denominada Marine Colloids Gel Tester, por ejemplo, que medida de fuerza en gramos es requerida para empujar o mover un émbolo de dimensiones específicas dentro de un gel hasta que éste llegue a la ruptura.

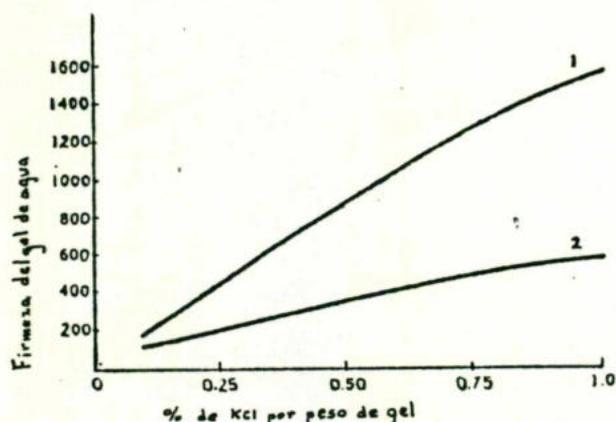


FIG. 5.3. EFECTO DEL KCl SOBRE LA FIRMEZA DEL GEL PARA UN 0.5% DE CARRAGENINA-KAPPA POR PESO DE SOLUCION (CURVA 2) Y 1.0% DE CARRAGENINA-KAPPA (CURVA 1)

El uso adecuado de un catión específico, nos permite una baja utilización de carragenina de la normalmente requerida, si éste catión no estuviera presente. Sin embargo, hay que tener mucho cuidado, evitando un excesivo uso, el cual podría causar el desarrollo de una sinéresis no deseable. Los productos de carragenina son ofrecidos frecuentemente con sus cationes requeridos, o hacen recomendaciones específicas en relación con adiciones posteriores al producto en el que se va a utilizar.

La carragenina iota, como la kappa, no forman una doble hélice cuando éstos se encuentran en la forma sódica, no obstante, iota formará un gel con iones de K^+ y NH_4^+ , y también forma un gel más resistente con Ca^{++} formando un gel muy elástico que no es objeto de sinéresis. En apariencia, éste gel es muy parecido a un gel de gelatina. La alta temperatura de gelificación de los geles de iota, permite a éste producto ser usado en preparación de postre de gelatina que no requieren refrigeración.

La temperatura de gelificación para un tipo específico de carragenina es relativamente insensitiva a concentraciones absolutas de ésta y es primariamente una función de la concentración de los cationes gelificantes presentes. La figura 5.4. indica el efecto del incremento en la concentración de los cationes gelificantes sobre la temperatura de gelificación de varios productos; todos los geles de carragenina exhiben una alta temperatura de derretimiento que la temperatura original de derretimiento. En el caso de la carragenina kappa, ésta varía de 10 a 15°C mientras que la carragenina iota va de 4 a 5°C.

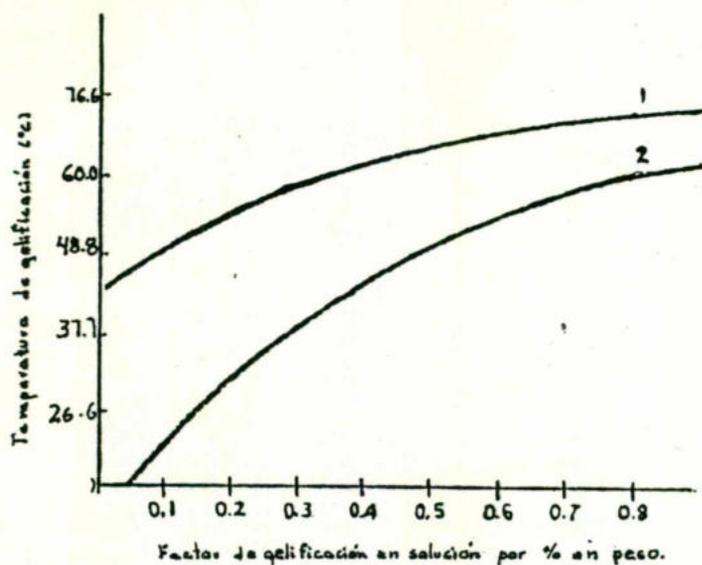


Fig. 5.4. TEMPERATURA DE GELIFICACION COMO FUNCION DE CATIONES DE Ca²⁺ Y K⁺; CURVA 1: IOTA CON Ca²⁺ CURVA 2: KAPPA CON K⁺.

La kappa acuosa y geles de furcelaran, no muestran normalmente excelentes propiedades de congelamiento/derretimiento. Considerables cambios en la textura del gel pueden tomar lugar como liberaciones substanciales de agua. Iota muestra considerable estabilidad a la relación derretimiento/congelamiento y se compara favorablemente a la gelatina en éste punto. (Foegending, 1986).

5.4.2. Efecto sinergista con goma de algarrobo.

Dos polisacáridos ampliamente usados en la industria alimentaria, son la goma guar y la goma de algarrobo. Ellas pertenecen al grupo de las galactomanosas, ya que éstas contienen una estructura con una base de manosa y cadenas laterales de galactosa. La mayor diferencia entre la goma guar y la goma de algarrobo es que la primera tiene

aproximadamente una cadena lateral de galactosa por cada dos unidades de manosa, mientras que la relación en la goma de algarrobo es alrededor de 1 a 4. La goma de algarrobo muestra un sinergismo con carragenina kappa, evidenciada por una marcada mejora en la resistencia del gel, así como una transformación de la forma quebradiza del gel a una estructura más elástica, también acompañada por una reducción de la sinéresis. La figura 5.5 muestra que la fuerza del gel se incrementa marcadamente cuando la goma de algarrobo es adicionada a la carragenina kappa, mientras que con la goma guar no presenta un comportamiento sinergista.

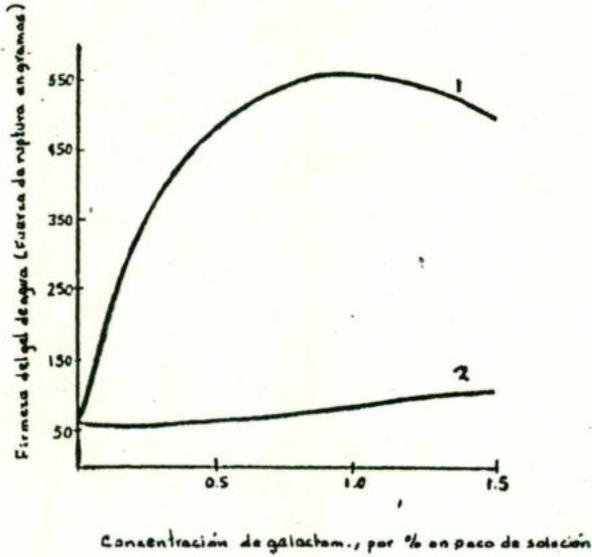


FIG. 5.5. EFECTO DE GALACTOMANOSAS SOBRE LA FUERZA DEL GEL DE UN 0.5% DE CARRAGENINA KAPPA MAS 0.25% DE KCl POR PESO DE SOLUCION. LA CURVA MUESTRA UN EFECTO SINERGISTA CON LA GOMA DE ALGARROBO LA CURVA 2 MUESTRA UN EFECTO NO SINERGISTA CON LA GOMA GUAR.

Ha sido establecido, que el gran número de cadenas laterales de galactosa en la goma guar impiden un apropiado alineamiento con la carragenina y éstos galactomanosos. El furcelaran no es sinergista con la goma de algarrobo como sucede con kappa. También las kappas provenientes de varias fuentes presentan diferente grado de sinergismo con la goma de algarrobo. Sobre todo, el efecto sinergista es más evidente cuando la kappa es de un alto tipo de 3,6-AG con sulfatyo de éster entre 20-25%.

Igual con iota, de un alto tipo de 3,6-AG muestra sinergismo con gma de algarrobo. Por supuesto, lo mismo es verdad para lambda. (Dean, 1988).

5.4.3. Geles de leche.

Todos los productos de carragenina tienen la habilidad de formar geles de leche por una solución fría de carragenina en leche caliente. Entonces lambda, la cual no hace gel en agua a pesar de los cationes presentes, formará geles de leche a niveles de 0.2% por peso de leche. Ya que lambda por si misma no es sensitiva a iones metálicos, esta gelatinización puede ser atribuible a la formación de enlaces de carragenina-proteína, quizás debido a el Ca^{++} de la leche. Trabajos realizados, muestran que la interacción de la carragenina en sistemas de leche neutra es más bien con la caseína que con fracciones de albúmina.

Con kappa e iota hay un efecto de gelificación agua-gel por los cationes presentes en la carragenina, lo mismo que los cationes Ca^{++} y K^+ , presentes en la leche. Esto parece ser un mejoramiento similar a propiedades de gelificación en leche como existen en el agua, cuando cationes apropiados están presentes y cuando la concentración de carragenina es suficientemente alta. En efecto, el mismo acrecentamiento de gelificación que toma lugar en el agua, toma lugar en la leche.

La presencia de grasa, también influye en el comportamiento de la carragenina en la leche.

Ciertas sales pueden ser usadas para modificar el tipo de gel obtenido, independientemente de la carragenina disuelta contenida en la leche.

Kappa produce geles en leche los cuales tienen la misma naturaleza quebradiza, que tienen en el agua. Además éstos geles están muy propensos a la sinéresis cuando se cortan. Los geles de leche con furcelaran, son de textura mucho más suave, que los geles de leche con carragenina, y menos susceptibles a sinéresis. La adición de varias sales, tales como ortofosfatos, polifosfatos, carbonatos, citratos, etc., los cuales tienen la habilidad para precipitar Ca^{++} , pueden ser usadas para modificar geles de caseína kappa, así que estos se aproximan a la textura de geles de furcelarano. La carragenina iota, disuelta en leche caliente y demasiado fría, no produce los mismos geles libres de sinéresis que se hiciera con agua. Si el tetrasodio pirofosfato está incluido, sin embargo, la sinéresis es marcadamente reducida y el gel llega a ser más débil.

5.5. Estabilidad.

Los productos de carragenina son más estables a pH neutro y alcalino, igual que a elevadas temperaturas. A medida que el pH es bajado, toma lugar la hidrólisis de los enlaces glucosídicos, resultando una baja de viscosidad y potencial de gelificación. La hidrólisis es altamente acelerada por calor, cuando el pH es bajo. La velocidad de hidrólisis de una carragenina particular, está influenciada

5.6. Reacción con proteínas.

Las carrageninas son polisacáridos fuertemente sulfatados, esto les confiere un carácter polianiónico netamente marcado. Pueden reaccionar con otros polielectrolitos de carácter catiónico.

Las proteínas, de carácter anfótero, precipitan a las carrageninas cuando el pH de la solución es inferior al punto isoeléctrico.

La reacción proteínas-carrageninas, puede obtenerse por intermediación de iones polivalentes como el calcio, que sirven verdaderamente de puentes entre las dos macromoléculas.

La principal aplicación de esta reacción es la reactividad con la leche que permite obtener fuerzas de gel mucho más importantes que en el agua. Esta propiedad es grandemente utilizada en los productos alimentarios hechos a base de leche. (Knorr, 1987)

COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LAS TRES PRINCIPALES FRACCIONES.

PROPIEDADES	CONDICIONES	FRACCIONES		
		κ	ι	λ
SOLUBILIDAD	En estado de sal de Na	Soluble en frío	Soluble en frío	Soluble en frío
	En estado de sal de KCl	Insoluble en frío	Insoluble en frío	Soluble en frío
EN AGUA		Solamente dispersable	Solamente dispersable	
		Soluble a 80°C	Soluble a 80°C	
GEL EN AGUA	En presencia de NaCl	gel débil	gel elástico	no gelificado
	En presencia de KCl	gel fuerte	gel elástico	no gelificado
GEL EN LECHE	En caliente	gel rígido	gel tixotrópico	no gelificado
	En frío	no gelificado	ligera gelificación	gel tixotrópico

6. USOS EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA.

6.1. Normas sanitarias de aditivos en alimentos.

TITULO NOVENO Aditivos para alimentos CAPITULO UNICO

ARTICULO 657.- Se entiende por aditivos, aquellas sustancias que se añaden a los alimentos y bebidas, con el objeto de proporcionar o intensificar aroma, color o sabor; prevenir cambios indeseables o modificar en general su aspecto físico. Queda prohibido su uso para ocultar defectos de calidad.

ARTICULO 658.- Los aditivos y las cantidades empleadas de estos, en los productos de que trata este ordenamiento, quedan sujetos a las disposiciones que en el mismo se señalan y a las que en lo sucesivo establezca la Secretaría.

ARTICULO 659.- Los aditivos deberán ajustarse a las especificaciones de identidad y pureza, así como a los límites de contaminantes que la Secretaría establezca, y no deberán utilizarse en cantidades superiores a las autorizadas en la norma correspondiente.

ARTICULO 666.- Los aditivos de acuerdo a su función, se clasifican en:

- I. Acentuadores de sabor;
- II. Acidulantes, alcalinizantes y reguladores;
- III. Antiaglomerantes;
- IV. Antiespumantes;
- V. Antihumectantes;
- VI. Antioxidantes;
- VII. Antisalpicantes;
- VIII. Colorantes y pigmentos;
- IX. Conservadores;
- X. Edulcorantes sintéticos;
- XI. Emulsivos, estabilizadores y espesantes;
- XII. Enturbiadores;
- XIII. Enzimas;
- XIV. Espumantes;
- XV. Gasificantes para panificación;
- XVI. Hidrolizantes;
- XVII. Humectantes;
- XVIII. Ingredientes para goma de mascar;
- XIX. Leudantes;
- XX. Oxidantes;
- XXI. Saboreadores y aromatizantes, y
- XXII. Los demás que auterice la Secretaría.

ARTICULO 679.- Se entiende por estabilizador, las sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir en los alimentos cualquier cambio físico-químico; pueden ser: emulsivos o espesantes.

Se permite el empleo de los que a continuación se indican:

- I. Acido algínico;
- II. Agar agar
- III. Alginato de amonio;
- IV. Alginato de calcio;
- V. Algianto de potasio;
- VI. Algianto de sodio;
- VII. Carboximetilcelulosa de sodio (CMC);
- VIII. Carragenina;
- IX. Celulosa microcristalina;
- X. Dextrinas;
- XI. Fosfatos (mono, di y poli) de sodio o de potasio;
- XII. Gelatina;
- XIII. Glicerina;
- XIV. Gomas (Arábiga, guar, karaya, tragacanto y xantan);
- XV. Metilcelulosa;
- XVI. Metil-etil-celulosa;
- XVII. Mono y diglicéridos de ácidos grasos;
- XVIII. Mono-oleato de polioxilién (20 sorbitán);
- XIX. Pectinas;
- XX. Polisorbato (60, 65 y 80);
- XXI. Propilén-glicol, y
- XXII. Los demás que autorice la Secretaría.

ARTICULO 681.- Se entiende por espumante, la sustancia que adicionada a un líquido, modifica su tensión superficial y estabiliza las burbujas formadas o favorece la formación de espuma.

Solo se permite el empleo de los que a continuación se indican:

- I. Albumina;
- II. Gelatina;
- III. Gomas (Arábiga, guar, karaya, tragacanto y xantan);
- IV. Mucílagos, y
- V. Los demás que autorice la Secretaría.

(Diario Oficial de la Federación, 1988)

6.2. Usos de la carragenina.

+ Como espesante.

En las pastas dentríficas.

En diversas preparaciones de cosméticos.

+ Como gelificante.

- En medio acuoso:

Geles afrutados o con frutas.

Mermeladas bajas en calorías.

Chacinería, productos en gel - ventaja de una temperatura de fusión bastante elevada para reforzar la gelatina.

Conservas de carne o pescado.

Cubiertas.

- En medio lácteo:

Flanes en polvo - preparación en caliente.

Leches gelificadas.

Cremas en frío.

Postres aereados: espumas.

+ Como estabilizador.

En las salsas para ensalada: estabilizador de emulsión.

En los helados de crema y en los sorbetes impide la formación de cristales.

Es agente de suspensión en la leche chocolateada. (Cal, 1987).

Lo siguiente muestra como la carragenina actúa en un determinado producto.

Los postres congelados, incluso en condiciones óptimas que no contienen estabilizadores adquieren textura gruesa cuando se almacenan por un período prolongado. La inclusión en la mezcla de uno o más ingredientes que impidan que los cristales de hielo crezcan más, es esencial para que el postre congelado pueda almacenarse durante más de unas pocas horas. Dichos estabilizadores, incluyen cierto número de gomas vegetales, entre éstas, la carragenina.

Permiten los estabilizadores a los postres congelados soportar mejor los "choques de calor" o fluctuaciones en la temperatura con congelación y descongelación alternada.

En aderezos tipo francés, las gotas de grasa son grandes debido a que se forman batiendo el aceite y el vinagre. Cuando cesa el batido, las gotitas pronto se unen debido a que la capa protectora del emulsificante es tan débil que no puede proteger la fase dispersa. Algunos aderezos tipo francés no se separan en dos fases debido a que la emulsión ha sido estabilizada por una goma vegetal, como carragenina. Estos agentes actúan haciendo la fase acuosa tan viscosa que los glóbulos de grasa son incapaces de subir. (Charley, 1987).

La leche evaporada se prepara de leche entera precalentándola para facilitar la evaporación de la humedad y luego extrayendo el 60% del agua, mediante el vacío. El concentrado resultante se homogeniza posteriormente, se sella en un recipiente y se esteriliza. Antes de esterilizar la leche evaporada se le añade carragenina para estabilizar las caseínas α y β contra la precipitación, por iones de calcio o por la alta temperatura aún más efectivamente que la caseína-K presente en la leche. La efectividad de la carragenina (forma kappa) se atribuye a los grupos de éster sulfato y a las unidades de 3,6-anhidrogalactosa en la molécula. (Fran, 1988).

TABLA 6.1. (Knorr, 1987)

FUENTE DE POLISACARIDOS, PROPIEDADES, APLICACIONES
VOLUMEN EN EL MERCADO Y PRECIO

Polisacárido	Aplicación	Volumen en mercado (ton/año)	Precio en mercado (\$/kg)
Agar	Agente gelificante, adhesivo, emulsivo, estabilizante	5,000	20.00
Carragenina	Agente gelificante, estabilizante	5,000	6.40
Alginato	Agente gelificante, emulsivo, estabilizante, espesante	10,000	4.0-8.0
Pectina	Agente gelificante, espesante	10,000	6.70
Goma arábica	Emulsivo, espesante, adhesivo, estabilizante, agente de recubierta.	23000-68000	1.6-3.0
Goma de algarrobo	Agente gelificante, estabilizante, formador de película, agente hidratante	15000-18000	4.0-4.6
Goma guar	Emulsivo, estabilizante, espesante, agente hidratante	60000-90000	1.6-1.8

TABLA 6.2. (Furia, 1975)

USO DE GOMAS EN PRODUCTOS ALIMENTICIOS

Propiedad	Usos	Tipo de goma
Adhesivo	Glaseado	Agar
Agente ligante	Salchichas	Goma algarrobo
Agente espesante	Alimentos dietéticos	Goma arábica
Inhibidor de cristalización	Helados, jarabes	Alginato sodio CMC
Agente clarificante	Cerveza, vino	Agar
Agente de oscurecimiento	Jugo de frutas	Goma arábica
Agente recubridor	Confitería	Goma arábica
Emulsificante	Aderezos	Alginato de propilenglicol
Agente encapsulante	Acentuador de sabor	Goma arábica
Formador de membrana	Envoltura salchicha	Alginato sodio
Agente floculante	Vino	Alginato sodio
Estabilizador de espuma	Cerveza	Alginato de propilenglicol
Agente gelificante	Pudin, postres, áspic	Extracto de algas
Agente contra hongos	Jaleas, gomitas	Goma arábica
Coloide protector	Emulsiones de sabor	Goma arábica
Estabilizador	Cerveza, mayonesa	CMC
Agente para suspender	Leche de chocolate	<u>Carragenina</u>
Agente inchante	Carnes procesadas	Goma guar
Inhibidor de sinéresis	Quesos, alimentos congelados	Goma guar
Agente espesante	Conservas, rellenos	Furcellaran
Agente para batido	Betunes	Metilcelulosa

7. BIBLIOGRAFIA.

BADUI D. S., 1981, Química de los Alimentos, Editorial Alhambra Mexicana, S.A.. Pag. 98-101.

BRAVERMAN J. B. S. 1967, Introducción a la Bioquímica de los Alimentos, Ediciones Omega, S.A., Barcelona, España. Pags. 129-131.

CAL A. 1987, Consistent Ingredients Build in Desired Quality. Food Processing, 47 (13). Pags. 44,48-50.

CHARLEY H. 1987, Tecnología de Alimentos (Procesos Químicos y Físicos en al preparación de Alimentos), Editorial Limusa. Pags. 105, 186, 362 y 389

DEAN D. D. 1988, Stabilizer blend extends shelf life of fresh fruit vegetables. Food Processing, 49 (10) Pags. 48 y 99.

DEAN D. D. 1988, Synergistic benefits of gum/starch blends enhance food textures. Food Processing, 49 (13). Pags. 120-121.

DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACION, 1988. Prof. Manuel Arellano, Tomo CDXII, No. 11 Primera sección.

EGAN H., KIRK E. R. and SAWYER R. 1987, Análisis Químico de Alimentos de Pearson, Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V., México. Pags. 107-114.

FOEGENDING E. A. and RAMSEY S. R. 1986, Effect of gums on low-fat meat batters. Journal of Food Science, 51 (1). Pags. 33-36.

FRAN L. 1988, Carrageenan, autolized yeasts reduce fat and salt without sacrificing flavor. Food Processing, 49 (12). Pags. 86-88.

FURIA T. E. 1975, Handbook of Food Aditives, Second Edition, CRC Press, Cleveland, Ohio, U.S.A. Pags. 307-310.

GERHARDT U. 1980, Aditivos e Ingredientes, Editorial Acribia Zaragoza (España). Pags. 52-71, 78 y 116.

GRAHAM D. H. 1977, Food Colloids, The AVI Publishing Co. Inc., Westport (Conn) U.S.A. Pags. 347-381.

IGOE S. R. 1983, Dictionary of Food Ingredients. Van Nostrand Reinhold Company. New York. Pag. 30

KIRK E. R. and OTHMER F. D. 1961, Enciclopedia de Tecnología Química, Tomo VIII, Editorial Unión. Pags. 909-118.

KNORR D. 1987, Food Biotechnology. Marcel Dekker Inc. New York. Pags. 30, 290-292.

MINOR L. J. 1980, Nutrition Additive and Flavor Standards, The AVI Publishing Co. Inc. Westport (Conn). U.S.A. Pag. 22

SANDERSON G. R. 1981, Polysaccharides in Food, Food Technology, 35 (7). Pags. 50-57 y 83.