

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Facultad de Química

"Efecto de las condiciones de operación  
sobre las características de un postre lácteo."

Teresa Moliz Bonilla

*Departamento de*  
*INGENIERÍA QUÍMICA*

UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
Departamento de Ingeniería Química

1031718

X/665

**EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LAS  
CARACTERÍSTICAS DE UN POSTRE LÁCTEO**

Trabajo de Investigación que presenta D<sup>a</sup>  
TERESA MOLIZ BONILLA, Licenciada en  
Química, dentro del Programa de Doctorado  
"Ingeniería Química"



Sevilla, Julio de 1997

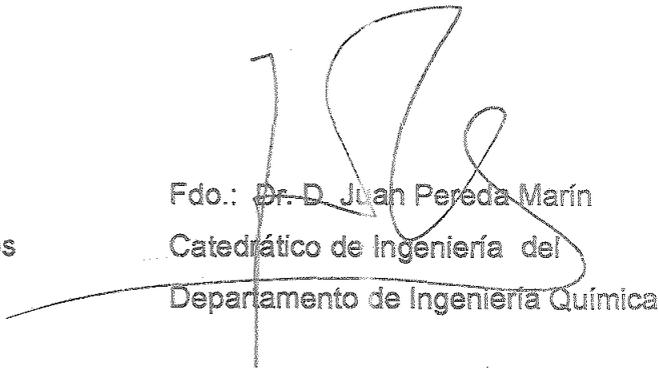
El presente trabajo ha sido desarrollado por la Lcda. D<sup>a</sup> TERESA MOLIZ BONILLA, en el Laboratorio de Química Alimentaria de l'Ecole Nationale d'Ingenieurs des Techniques et d'Industries Agricoles et Alimentaires (ENITIAA) de Nantes (Francia), y dirigido por la Doctora Catherine Loisel, bajo nuestra supervisión, dentro del Programa de Cooperación Interuniversitario ERASMUS ICP-93-UK-2207/00.

EL COORDINADOR ERASMUS



Fdo.: Dr. Fernando Romero Guzmán  
Prof. Titular de tecnología de Alimentos

EL DIRECTOR DE TESIS Y TUTOR



Fdo.: Dr. D. Juan Pereda Marín  
Catedrático de Ingeniería del  
Departamento de Ingeniería Química

Certifico que el presente trabajo de investigación está incluido dentro del Programa de Doctorado "Ingeniería Química", del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sevilla.



Fdo.: Dr. D. Antonio Guerrero Conejo  
Director del Programa

A mis padres.

# ÍNDICE

<b>Introducción</b> _____	1
<i>Generalidades</i> .....	1
<i>Postres lácteos</i> .....	1
<b>Antecedentes bibliográficos</b> _____	4
<i>La leche</i> .....	4
<i>Gelificantes-Espesantes</i> .....	6
<i>Otros ingredientes y aditivos</i> .....	17
<b>Finalidad del Trabajo</b> _____	18
<b>Materiales y Métodos</b> _____	19
<i>Plan de trabajo</i> .....	19
<i>Muestras y su preparación</i> .....	20
<i>Aparatos y técnicas utilizadas</i> .....	23
<b>Análisis e Interpretación de Resultados</b> _____	26
<i>Interacción Almidón-Carragenano</i> .....	26
<i>Medidas de materia seca</i> .....	27
<i>Estudio de los distintos almidones</i> .....	28
<i>Influencia de los parámetros de operación</i> .....	35
<b>Conclusiones</b> _____	39
<b>Bibliografía</b> _____	40

# 1.- INTRODUCCIÓN

## 1.1.- GENERALIDADES :

En el mercado alimentario existe una gran gama de preparados lácteos cuyo componente básico es la leche o sus derivados. Éstos alimentos están concebidos para aportar las cualidades nutricionales de la leche bajo formas fáciles de asimilar y de una gran variedad desde el punto de vista de la textura, los aromas y de las restantes cualidades organolépticas.

Los productos lácteos mencionados pueden ser enteros, total o parcialmente desnatados, aromatizados, edulcorados y/o enriquecidos con la adición de sus propios componentes, vitaminas, minerales y/u otros ingredientes autorizados (C.A.E./XV/RTS/2.2).

La gama de los productos lácteos comprende entre otros :

- los yogures (yogur azucarado, yogur edulcorado, yogur con frutas, etc.) : que son el producto de leche coagulada obtenido por fermentación láctica mediante la acción de microorganismos que deben ser viables y abundantes en el producto terminado.
- la cuajada : obtenida por coagulación enzimática de la leche pasteurizada, sin posterior separación del suero.
- el requesón : producto obtenido al precipitar por el calor en medio ácido, o por otros procedimientos, las proteínas que existen en el suero de quesería.
- flan de huevo : producto cuyos ingredientes básicos son azúcar, leche y huevos, y que se consigue al precipitar las proteínas del huevo por acción del calor.
- postres lácteos : elaborados a base de leche, azúcar, aromas y colorantes a los que se añaden distintos agentes espesantes y gelificantes autorizados, como son el almidón, la gelatina, etc. ; esta mezcla se somete a un calentamiento para así alcanzar productos de diversa textura y consistencia final. En concreto, estos postres serán objeto de estudio en este trabajo.

## 1.2.- POSTRES LÁCTEOS :

Al hablar de postres lácteos hacemos referencia a un gran número de productos muy diversos, el tipo de textura de cada producto dependerá de la naturaleza de los agentes texturantes : gelificantes, espesantes, emulsificantes y estabilizantes. En general la textura buscada es tal que la crema sea relativamente espesa, con flujo lento, con o sin gelificación, no líquida, con aspecto brillante y un marcado carácter untuoso.

Si el tratamiento térmico seguido por el postre es el que conlleva su elaboración, este producto deberá mantenerse en cámaras frigoríficas para su conservación. Si el postre recibe otro tipo de tratamiento térmico adicional a altas temperaturas podrá conservarse a temperatura ambiente y su duración será bastante superior. Se puede hablar entonces de postres lácteos refrigerados y de postres lácteos de larga duración.

POSTRES LÁCTEOS REFRIGERADOS				
	<i>Almidón modificado</i>	<i>Almidón nativo</i>	<i>Gelatina</i>	<i>Otros agentes texturantes</i>
<b>Danone :</b>				
* La Copa (chocolate con nata)		×	×	E 407, E 473
* Doble Crema (chocolate - naranja o vainilla - chocolate)		×		E 407
* Flan de vainilla		×		E 407
<b>Dhul :</b>				
* Natillas (vainilla y chocolate)	×			E 440ii, E 407 E 410, E 412
* Flan de vainilla		×		E 407, E 410
<b>Yoplait :</b>				
* Flan de vainilla		×		E 407
* Fresa Melba (crema de vainilla con capa de fresas y nata)	×		×	E 407
* Dolce Vita (postre lácteo de chocolate y nata)	×		×	E 407, E 412 E 407, E 415
* Natillas		×		
<b>Chambourcy (Nestlé) :</b>				
* Flanby		×		E 407
* Dalky (crema de fresa - nata, crema de chocolate - nata)	×		×	E 415, E 407 E 410
* Duo de mousses	×		×	E 401, E 407
* Milkibar (crema chocolate blanco)	×		×	E 407
* Babarois (Bizcocho con mousse de chocolate)	×		×	E 472e, E 407
POSTRES LÁCTEOS DE LARGA DURACIÓN				
<b>Pascual :</b>				
* Puding de leche (cacao, vainilla)	×			E 407
<b>P. M. I. :</b>				
* Puding de leche (caramelo, vainilla, chocolate)	×			E 407
<b>SÜDMILCH :</b>				
* Puddis (puding de leche y cacao)	×			E 407

Figura 1 : Agentes texturantes empleados en postres lácteos.

En la figura 1 tenemos los agentes texturantes que se emplean en este tipo de postres ; como vemos, además del almidón (modificado o no) y la gelatina están los E 473 : sucroésteres; E 440ii : pectina aminada ; E 410 : harina de semillas de algarroba ; E 412 : harina de semillas de guar ; E 415 : goma Xantana ; E 401 : alginato potásico ; E 472e : ésteres monoacetiltartárico y diacetiltartárico de los mono y diglicéridos de los ácidos grasos y los E 407 : carragenanos. Éste conjunto de aditivos alimentarios está catalogado con la denominación de "emulgentes, estabilizantes, espesantes y gelificantes" (BOE 4/8/87, actualizado BOE 22/3/97).

No se consideran aditivos alimentarios: el almidón tostado o dextrinado, el almidón modificado por tratamiento ácido o alcalino, el almidón blanqueado, el almidón modificado por medios físicos y el almidón tratado por enzimas amilolíticos. Sólo están catalogados de ese modo el almidón oxidado (E 1404) y el almidón acetilado (E 1420) (D.O.C.E. 18/3/95).

En la misma tabla, puede observarse, que en los postres refrigerados se utilizan ambos tipos de almidón, que mientras en los postres sin refrigerar, de reciente incorporación al mercado, es el almidón modificado el único empleado (Pernette, 1994).

También esta tabla muestra que la mezcla almidón-carragenano es la más empleada en este sector de la industria agroalimentaria.

- Los carragenanos tienen propiedades espesantes y gelificantes más o menos señaladas según su estructura.

- El almidón da la textura al producto, la consistencia en la boca, la apariencia, y asegura la estabilidad de la crema durante su almacenamiento.

Durante la industrialización hay que someter a la mezcla a una serie de tratamientos, que pueden afectar a las características sensoriales del alimento, por lo que hay que tenerlo todo presente para conseguir un producto con las características adecuadas.

El objeto del presente trabajo es ver como influyen las variables mencionadas (ingredientes, tratamientos) sobre la textura del producto final, que se caracterizará a través de medidas reológicas y observación al microscopio.

## 2.- ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

### 2.1.- LA LECHE

La leche es el líquido segregado por las hembras de los mamíferos a través de las glándulas mamarias, que tiene como finalidad básica la de alimentar a la cría durante su primera etapa de desarrollo (periodo de lactancia).

#### *2.1.1.- Composición de la leche :*

En general, la leche está compuesta por agua, lípidos, proteínas, glúcidos, vitaminas hidrosolubles, vitaminas liposolubles, sales minerales y también contiene enzimas, anticuerpos, hormonas, partículas en suspensión ; inevitablemente también contiene microorganismos y a veces y de forma accidental, antibióticos y antiparásitos.

La composición de la leche varía mucho en función de la alimentación, periodo de lactancia, época, raza, etc. del animal. Los datos de composición media son : El agua (85'5-88'5%), lípidos (3-6%), proteínas (3-4%), lactosa (5%) cenizas y sales (0'7%) (Brunner, 1985).

#### *2.1.2.- Aspecto fisicoquímico :*

En general, la leche es un sistema multidisperso complejo, en el que, en una fase continua (disolución) hay materias dispersas coloidalmente (proteínas), emulsionadas (grasa) y suspendidas (sales).

#### *2.1.3.- Aspecto microbiológico :*

Se trata de un medio muy rico, que contiene todo lo que necesita una cría de mamífero para desarrollarse en su primera etapa.

Contiene microorganismos quimioorganótrofos, que utilizan la materia orgánica como fuente de nutrientes y de energía, modificando el sustrato. También hay o puede haber microorganismos patógenos.

Si los microorganismos no se inactivan, modifican la composición y la estructura. Si se inactivan, parcial o totalmente, los efectos sobre el sistema dependen del tratamiento (térmico) utilizado.

### 2.1.4.- Tratamientos térmicos que se aplican :

Cuando se recibe leche cruda en un industria láctea puede estar contaminada con agentes patógenos tales como *Brucella*, *Campylobacter*, *Salmonella*, *Listeria monocytogenes* y *Mycobacterium bovis*, y por microorganismos psicotróficos causantes de alteración, tales como *Pseudomonas*. Además, la leche puede estar contaminada con residuos de medicamentos, tales como antibióticos. Se presenta un problema particular con los microorganismos asociados con la mastitis, algunos de los cuales pueden ser patógenos para el hombre. Históricamente, la leche y los productos lácteos derivados de la misma han sido causas importantes de enfermedades humanas, y la leche ha sido considerada siempre como uno de los alimentos más perecederos (Brunner, 1985).

El tratamiento térmico constituye uno de los métodos más importantes de conservación de los alimentos. Por lo general, cuanto más elevada es la temperatura y mayor la duración del tratamiento, mayor es el efecto destructor sobre microorganismos y enzimas. Mediante tratamientos térmicos a altas temperaturas se obtiene el mismo efecto conservador que con tratamientos más largos a temperaturas más bajas. En cambio, el efecto destructor sobre el valor nutritivo y las características organolépticas es menor.

**Pasteurización :** inactiva enzimas patógenos y flora banal. La pasteurización debe hacerse a una temperatura comprendida entre 72 y 75°C durante 15 segundos. Los productos pasteurizados no son estériles y poseen un periodo de vida limitado, a temperatura de refrigeración. Con este tratamiento las proteínas no se modifican y las vitaminas permanecen casi intactas (Fellows, 1994).

**Esterilización comercial :** inactiva enzimas, patógenos y alteradores. La esterilización se produce por el calentamiento del producto envasado hasta 118-120°C durante 15 ó 20 min. Las subidas y bajadas de temperatura son progresivas y lentas. Los alimentos, estabilizados por este sistema poseen una vida útil superior a seis meses. La esterilización de alimentos envasados provoca cambios substanciales en su valor nutritivo y características organolépticas.

**Ultrapasteurización o uperización :** tratamiento a alta temperatura (entre 140 y 150°C) durante muy poco tiempo (1 a 5 segundos), por inyección directa de vapor alimentario, precedida de una pasteurización para inactivar enzimas. La leche tratada mediante este proceso tiene una vida útil, como mínimo, de seis meses, sin que para ello sea preciso mantenerla en refrigeración.

Las características sensoriales y las propiedades funcionales se mantienen mejor con tratamientos suaves (cortos). El calor afecta a las proteínas (coagulación térmica, desnaturalización), a las reacciones químicas (pardeamiento carbonilo-amina, caramelización, etc.). Existen varios métodos para determinar el daño térmico que sufren las proteínas de la leche, como por ejemplo, el de medir la pérdida de su solubilidad a un cierto valor de pH ; estas técnicas son relativamente fáciles de efectuar y ofrecen una idea sobre la historia térmica de la leche.

En resumen el tipo de tratamiento dependerá de que se pretenda eliminar y de que se quiera mantener (propiedades). Para derivados, se suele partir de leche estabilizada con ayuda del frío.

## 2.2.- GELIFICANTES - ESPESANTES

Según la directiva 95/2/CE del Parlamento Europeo relativa a aditivos alimentarios, se denominan *gelificantes* a las "sustancias que dan textura a un alimento mediante la formación de un gel" y se llaman *espesantes* a las "sustancias que aumentan la viscosidad de un alimento".

Un gel es un sistema macromolecular viscoelástico, poco concentrado, compuesto al menos de dos constituyentes de los cuales, uno es líquido. La fase dispersa constituye una red tridimensional donde está encerrada la fase líquida. El gel se forma por el establecimiento de zonas de unión entre las macromoléculas. Se pasa de un estado desordenado (estado sol) a un estado parcialmente ordenado (estado gel). Es necesario alcanzar una cierta concentración de polímeros para que se dé la formación del gel y no precipitación.

### 2.2.1.- El almidón :

El almidón es una de las principales reservas glucídicas acumuladas por los vegetales superiores durante su fotosíntesis. Para estos vegetales, el almidón constituye una forma condensada e insoluble de almacenamiento de energía.

El grano de almidón está constituido por un 98 a 99% de glúcidos y una pequeña proporción (1-2%) constituida por lípidos, proteínas, minerales, etc.

#### 2.2.1.1.- Composición química :

Químicamente, el almidón es un polímero de la  $\alpha$ -D-glucosa. El monómero de glucosa se encuentra en su conformación de silla. El almidón está formado principalmente por dos macromoléculas :

⊕ La *amilosa* : es una macromolécula lineal constituida por unidades de D-glucosa unidas entre ellas por enlaces  $\alpha(1-4)$  (Fig. 2).

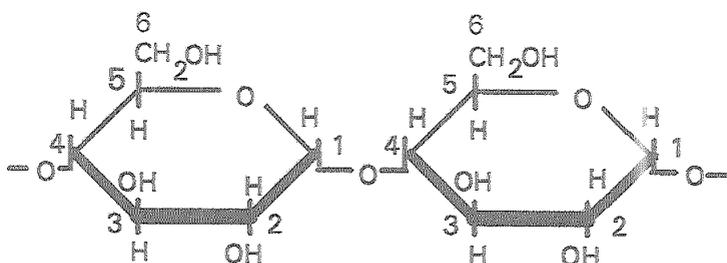


Figura 2

La *amilosa* constituye del 15 al 25% de las cadenas macromoleculares en la mayoría de los almidones. Sin embargo, existen almidones muy ricos en *amilosa* : almidón de maíz (variedad *amylomais*), de guisantes arrugados y otros pobres en *amilosa* como el almidón de maíz (variedades *waxy* y *céreo*), de arroz y de cebada.

☉ La amilopeptina : Al contrario que la amilosa, la amilopeptina es una cadena ramificada de gran tamaño. Está formada por unidades de D-glucosa unidas entre sí por enlaces  $\alpha$  (1-4), las cadenas elementales enganchan entre sí mediante uniones  $\alpha$  (1-6).

La amilopeptina está constituida por 3 tipos de cadenas (Fig. 3) :

- ① cadenas de tipo A unidas sólo por enlaces  $\alpha$  (1-4) ;
- ② cadenas de tipo B unidas por enlaces  $\alpha$  (1-4) y  $\alpha$  (1-6) ;
- ③ cadena de tipo C uno de cuyos extremos es un extremo reductor.

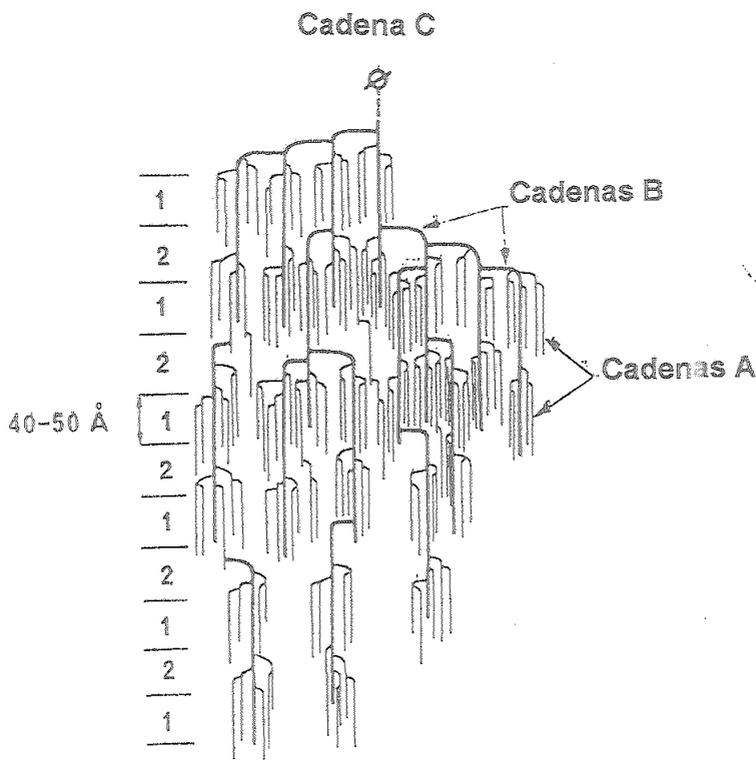


Figura 3

La amilopeptina puede considerarse como un conjunto de cadenas cortas (cadenas de tipo A) unidas entre sí por cadenas más largas (cadenas de tipo B). Estos distintos tipos de cadenas confieren a la amilopeptina estructura de racimo.

#### 2.2.1.2.- Propiedades funcionales del almidón :

Debido a su estructura química fuertemente hidrófila, el almidón presenta, desde todos los puntos de vista, un comportamiento íntimamente ligado a su contenido en agua (Fig. 4). A temperatura ambiente, una vez saturado, el almidón puede retener, por absorción, aproximadamente un 40% de agua (porcentaje referido a la muestra seca).

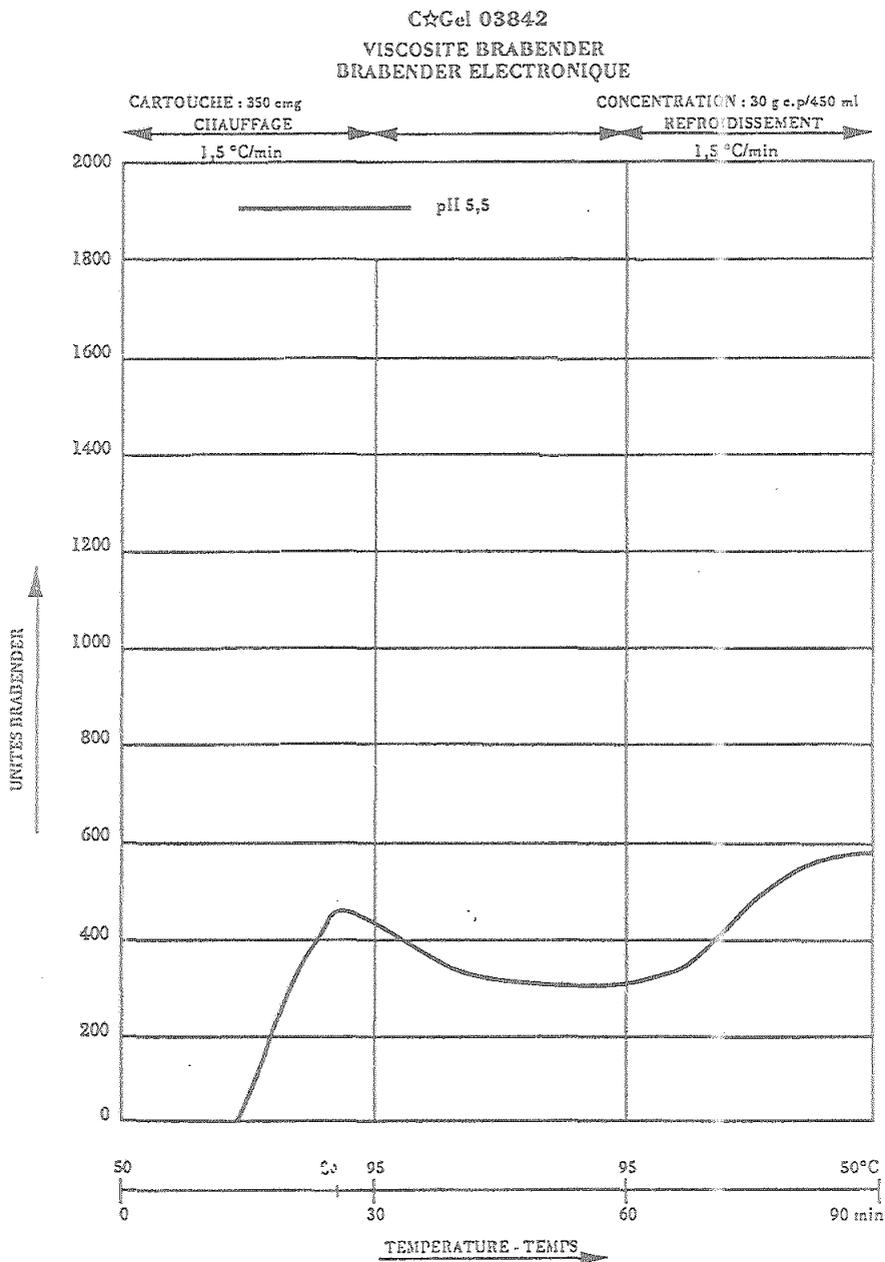


Figura 4

A temperaturas de 55-60°C, en presencia de un exceso de agua, aparece el fenómeno irreversible del *espesamiento* debido a la ruptura de puentes de hidrógeno entre las cadenas. En luz polarizada, se produce una desaparición de la cruz negra de birrefringencia que refleja la destrucción de la disposición radial de las cadenas bajo la acción de la temperatura y la hidratación. Dos fenómenos se observan a lo largo del espesamiento :

- ❖ un aumento del tamaño del grano
- ❖ una solubilización de parte de las macromoléculas (principalmente la amilosa) que constituyen el grano de almidón.

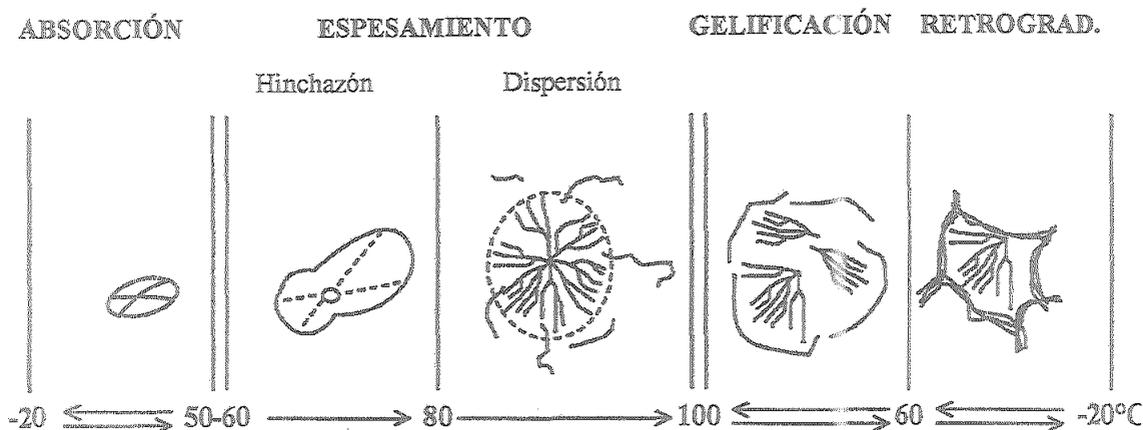


Figura 5 : Esquema de las diferentes fases de la evolución hidrotérmica del grano de almidón.

Este tratamiento conduce a la formación de un engrudo de almidón que puede ser considerado como una mezcla de granos hinchados y de macromoléculas solubilizadas que se hayan difundido a través de los granos (Fig. 5).

La capacidad del grano para hincharse y solubilizarse dependen del origen botánico del almidón y conducen a engrudos distintos. Así, los almidones de tubérculos tienen un elevado grado de hinchazón y de solubilización dando a sus engrudos una elevada viscosidad. Por el contrario, los almidones de cereales poseen una capacidad de solubilización y de hinchazón de grano muy débil, dando a sus engrudos una viscosidad baja. Estas cualidades confieren consistencia y elasticidad dando al almidón un amplio dominio de aplicaciones industriales.

Cuando ha desaparecido totalmente la estructura granular, la amilosa y la amilopectina forman una dispersión coloidal. Durante su enfriamiento, se produce la gelificación.

La amilosa juega un importante papel en la formación del gel. En efecto, la intensidad del proceso de gelificación está relacionada directamente con la cantidad de amilosa solubilizada a lo largo del espesamiento. La gelificación se hará en dos etapas :

- ❖ separación de fases, la etapa de inducción conduce a la formación de dos fases de las cuales una es rica en polímeros y favorable a las reorganizaciones moleculares y a la formación de zonas de unión y después a la formación de una red tridimensional.
- ❖ reforzamiento de la red y cristalización.

A lo largo del enfriamiento, se produce la retrogradación debida a la cristalización de la amilosa, (en un sistema de dobles hélices) y de la amilopectina. Los puentes de hidrógeno intermoleculares se vuelven más numerosos. Esta evolución es reversible por tratamiento térmico.

### 2.2.1.3.- Modificaciones del almidón :

Para responder a las nuevas exigencias de las industrias alimentarias, se han hecho diversas transformaciones físicas y químicas al almidón nativo. Estas transformaciones pueden clasificarse en dos grupos : modificaciones puramente físicas y modificaciones exclusivamente químicas.

Cada unidad de glucosa del almidón contiene dos hidroxilos secundarios en C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> y un hidroxilo primario en C<sub>6</sub>. Estos grupos hidroxilos pueden dar lugar a multitud de reacciones (Fig. 6) como oxidaciones, esterificaciones o eterificaciones (Duprat et al., 1980).

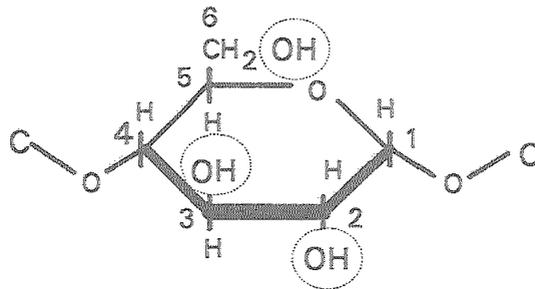


Figura 6. Hidróxidos susceptibles de ser substituidos.

Esas reacciones sobre los grupos hidróxidos permiten modificar las propiedades hidrófilas del almidón y ampliar la gama de propiedades. En la industria se preparan almidones con las siguientes características :

- ⊗ estabilidad viscosimétrica (en caliente y a bajas temperatura)
- ⊗ poder espesante (en medio ácido)
- ⊗ resistencia a la cizalla
- ⊗ espesamiento retardado (gelatinización retardada)

MODIFICACIONES										
	REOLÓGICAS					ESTABILIZACIÓN				
	Despolimerización			Reticulación		Acetilación		Hidroxilación		
reactivos	con enzimas	via ácida o alcalina	via seca	epicloridrina	trimetafosfato de sodio	anhídridos mixtos	formol	Anhídrido Acético	oxido de propileno	oxido de etileno
derivado de almidón obtenido	D E X T R I N A S	D E X T R I N A S	D E X T R I N A S	C L O R O E P Ó X I D O S	F O S F A T O S	D I A N Í D R I D O S	A L D E H Í D I C O S	ÉSTERES	ÉTERES	ÉTERES

Figura 7: Principales modificaciones químicas del almidón

Generalmente, el almidón se pone en suspensión en medio acuoso u orgánico (alcoholes, alcanos, cetonas, etc.). La leche de almidón así obtenida posee una tasa de materia seca de 35 a 40%. A continuación, el reactivo se añade a la suspensión. Las reacciones sobre el almidón se catalizan con agentes ácidos o alcalinos. Los diferentes almidones tratados se definen por un grado de sustitución que define la intensidad de la modificación química recibida. Se trata del número de grupos OH sustituidos por unidad de glucosa. La reacción se para cuando se alcanza el nivel de modificación deseado. La siguiente etapa es un lavado destinado a eliminar el reactivo sobrante. Por último, el almidón se somete a un proceso de secado. Algunas modificaciones van dirigidas a modificar la reología del producto (ampliación de la gama de intensidades de los fenómenos reológicos), otras a la estabilidad del mismo (Fig. 7).

#### 2.2.1.4.- Modificaciones de las propiedades funcionales del almidón :

Según la viscosidad y la consistencia buscadas, existen distintos tipos de modificaciones a realizar :

① la despolimerización que conduce a almidones de baja viscosidad ; proviene de la ruptura de algunos enlaces glucosídicos bajo ciertas condiciones. Se distingue :

- a) el calentamiento a 200°C en presencia de una débil cantidad de un tampón alcalino, que provoca, por transglucosidación, un descenso de la relación amilosa/amilopeptina. Las dextrinas de este tipo son solubles en agua fría y retrogradan menos ; si el grado de conversión es más elevado, las dextrinas son menos higroscópicas, y por su viscosidad inferior pueden utilizarse a concentración más fuerte.
- b) el calentamiento a 100°C, con una cantidad elevada de ácido clorhídrico, origina una hidrólisis importante. Las dextrinas son menos solubles en agua y retrogradan mucho más.
- c) el calentamiento prolongado a 150-220°C, con una baja cantidad de ácido clorhídrico, origina una importante proporción de repolimerizaciones y poca hidrólisis. Estas dextrinas son solubles en agua, retrogradan poco y sólo dan una viscosidad baja.
- d) hidrólisis enzimática : la aplicación más importante se refiere a la fabricación de malto-dextrinas y "jarabes de glucosa". Estos jarabes resultan de la hidrólisis más o menos completa de almidones. Generalmente, la hidrólisis se inicia a alta temperatura, en presencia de ácido clorhídrico, para proseguir por vía enzimática. La mezcla hidrolizada contiene glucosa, maltosa, oligosacáridos y polisacáridos, según proporciones que dependen de la naturaleza de las enzimas utilizadas y del grado de hidrólisis.

② la reticulación entraña una reestructuración de la red por uniones entre cadenas. los puentes de hidrógeno se refuerzan en el grano de almidón mediante enlaces químicos que crean puentes entre moléculas (Fig. 8). El reforzamiento provoca una modificación de las propiedades reológicas del almidón (aumento de la viscosidad).

Pueden obtenerse así almidones con el perfil reológico deseado, presentando resistencia a la cizalla, a la acidez etc. Una mayor reticulación reduce la hinchazón y viscosidad, pero protege contra un calentamiento prolongado ; también puede presentar otro interés y es que la gelatinización sólo se produce a alta temperatura, lo cual afecta a la transmisión de calor en etapas de tratamiento como la esterilización.

Para los productos esterilizados o no, que tengan que soportar un almacenamiento prolongado a baja temperatura (por ejemplo, mayonesas), no se aconsejan los almidones reticulados o ricos en amilopectinas, dado su acusado peligro de retrogradación, sinéresis o gelificación, sobre todo a bajas acideces. El problema se presenta de forma más acusada en las salsas de alimentos destinados a la congelación. En efecto, la congelación separa el agua bajo la forma de cristales y generalmente hay gelificación y exudación en la descongelación.

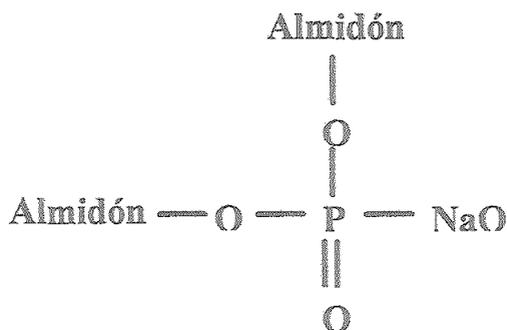


Figura 8

La tasa de reticulación es la relación entre el número de "puentes" y el número de unidades de glucosa.

⊙ la inserción es una reacción de esterificación que reemplaza algunos hidrógenos de los grupos hidroxilo del almidón por un radical químico. La propiedad fundamental aportada por la inserción es la mejora de la estabilidad del almidón : Estos grupos hidrófilos, estéricamente embarazosos elevan el poder de retención de agua y se oponen a la recristalización, retrogradación y sinéresis.

### 2.2.2.- El carragenano :

Desde el punto de vista legislativo, los carragenanos están catalogados como aditivos alimentarios bajo el código E 407. En los postres lácteos, su empleo está limitado a proporciones inferiores al 1% (Pernette et al, 1994).

#### 2.2.2.1.- Orígenes :

Los carragenanos son extractos de algas rojas de la clase de las Rhodofíceas provenientes sobre todo de Asia (Filipinas, Indonesia), de África del Norte (Marruecos), de América del Sur (Chile, Argentina) y del Norte de Europa.

Estas algas eran empleadas en bruto en las costas de Asia y Europa (Kragen et al, 1973) : por ejemplo, vienen siendo utilizadas desde hace decenios por los bretones que habitaban las costas francesas para aumentar la viscosidad de su flan de huevo.

Las principales especies utilizadas industrialmente son (Doublier et al, 1992) :

Género	Especie	Fraciones predominantes
Chondrus	crispus	$\lambda, \kappa, \mu$
	ocellatus	$\kappa, \gamma, \mu$
Gigartina	stellata	$\lambda, \kappa, \gamma, \mu$
	pistillata	
	acicularis	$\lambda + \kappa, \gamma, \mu$
	radula	
Eucheuma	spinosum	$\iota, \gamma, \nu$
	cottonii	$\kappa + \mu$
Hypnea	muciformis	$\kappa, \gamma, \mu$
Iridaea	flaccida	$\lambda + \kappa + \mu$

Figura 9 : Principales especies de algas rojas utilizadas industrialmente

2.2.2.2.- Estructura :

Se trata de un polisacárido lineal constituido por una cadena de galactosas cuyo motivo de repetición está compuesto de dos residuos de galactosa más o menos sulfatados (Guiseley et al, 1980) :



- Residuo A:  $\alpha$ -D Galactosa sulfatada o no, a veces en forma 3-6 anhidra y con enlace 1-4
- Residuo B :  $\beta$ -D Galactosa sulfatada enlazada en 1-3

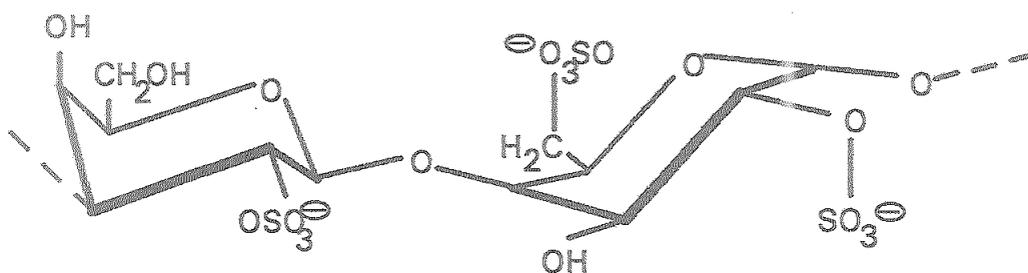


Figura 10 : Estructura química del carragenano  $\lambda$

Según el grado de sulfatación y la posición de los carbonos sustituidos por los sulfatos, se pueden clasificar los carragenanos en varios tipos : el carragenano kappa ( $\kappa$ ), el iota ( $\iota$ ), el lambda ( $\lambda$ ), el mu ( $\mu$ ), el nu ( $\nu$ ), el xi ( $\xi$ ) y el theta ( $\theta$ ).

A :	B :	
D - galactosa 2 - sulfato	$\xi$	D - galactosa $\lambda, \theta$
D - galactosa 6 - sulfato	$\mu$	D - galactosa 2 - sulfato $\lambda, \xi, \theta$
D - galactosa 2,6 - disulfato	$\lambda, \nu$	D - galactosa 4 - sulfato $\mu, \nu, \kappa, \iota$
3,6 - Anhidro - D - galactosa	$\kappa$	
3,6 - Anhidro - D - galactosa 2 - sulfato	$\iota, \theta$	

La industria alimentaria emplea casi exclusivamente los tres primeros (Sanderson, 1981).

Todas estas macromoléculas tienen una masa molecular elevada, entre  $10^5$  y  $10^6$ . Esta masa molecular dependerá del origen botánico y del proceso de extracción utilizado (Towle, 1973).

#### 2.2.2.3.- Proceso de fabricación :

Los carragenanos se preparan industrialmente por métodos basados en dos de sus propiedades :

- \_ solubles en agua caliente
- \_ insolubles en disolventes orgánicos polares

① **Extracción** : Después de un lavado inicial las algas se ponen a macerar en agua caliente. Para facilitar la extracción del hidocoloide, las algas se trituran y la digestión se efectúa en presencia de un álcali.

② **Purificación** : Se separa la goma de las impurezas insolubles (celulosa, proteínas, arena, etc.) por filtración en caliente sobre tela, bajo presión y en presencia de una tierra filtrante que permite obtener un sirope limpio conteniendo el carragenano disuelto.

③ **Obtención del carragenano** : La recuperación del carragenano a partir de este sirope se realiza por precipitación en alcohol de alta titulación en el cual el carragenano coagula en forma de fibras mientras que las impurezas quedan en disolución.

El coágulo resultante se vuelve a lavar, una vez seco, en un alcohol del mismo tipo para mejorar su deshidratación ; después se seca por evaporación a vacío y finalmente se reduce a la granulometría deseada (Doc. Mero-Rousselot-Satia).

#### 2.2.2.4.- Propiedades :

• **Apariencia** : El carragenano viene presentado en forma de polvo de color blanco o marfil, que no tiene prácticamente olor ni gusto (Kragen, 1973).

• **Tamaño de partícula** : la granulometría es generalmente inferior a  $250 \mu\text{m}$ .

• **La densidad media de las partículas** suele ser del orden de  $1.7 \text{ g/cm}^3$  (Guiseley, 1980)

• **La solubilidad de los carragenanos** depende de la cantidad de :

- \_ Grupos  $\text{SO}_3^{2-}$  muy hidrófilos y de los cationes a los que estén unidos.
- \_ Ciclos 3-6 anhidrogalactosa de carácter hidrófobo.

Los carragenanos lambda son muy solubles sea cual sea el catión al que vayan ligados (Igoe, 1982). Además, la presencia de grupos  $\text{SO}_3^{2-}$  muy voluminosos en posición 6 entraña una pérdida de homogeneidad en la cadena que aumenta su solubilidad.

• **Poder espesante** : todos los hidrocoloideos poseen la propiedad de aumentar considerablemente la viscosidad del medio acuoso en pequeñas concentraciones, a menudo inferiores al 1%. Este poder espesante varía mucho de un hidrocoloide a otro : es muy elevado para los carragenanos, la goma Xantana y los derivados de la celulosa y es mucho más limitado en el caso de las pectinas, la goma arábica y los almidones.

Las macromoléculas fuertemente hidrófilas, aisladas, rodeadas de una capa de moléculas de agua, se estorban en sus movimientos, lo cual se traduce en un aumento de la viscosidad (Fig. 11).

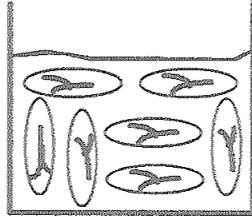


Figura 11 : Disposición del hidrocoloide en disolución acuosa.

La viscosidad de la disolución dependerá de la concentración de la misma, de la temperatura y de la longitud de las cadenas. Efectivamente, cuanto más largas son las cadenas, mayor será la superficie ocupada, y por lo tanto mayor será la viscosidad.

• **Poder gelificante** : la reversibilidad (térmica, mecánica o iónica) de la mayor parte de los geles empleados en el terreno alimentario permiten llegar a la conclusión de que las fuerzas capaces de asociar las cadenas entre ellas disponen de la suficiente libertad como para permitir evoluciones. Este estado de gel posee al mismo tiempo una organización estructural tal que es capaz de resistir a ciertas tensiones. Según la naturaleza química del polisacárido considerado las zonas de unión serán diferentes : formación de dobles hélices, dimerización de ciertas secuencias, agregación ulterior de esas primeras uniones formadas.

La estructura helicoidal de las cadenas de los carragenanos  $\kappa$  e  $\iota$  está "inscrita" en la estructura primaria : los  $\kappa$  e  $\iota$ -carragenanos poseen residuos de 3,6 anhidrogalaactosa que, por el hecho de tener un enlace trans con los residuos  $\beta$ -Dgalaactosa-4-sulfato, constituyen la posibilidad de una formación de hélice. Esto les confiere por tanto un fuerte poder gelificante (Sharma, 1981). Los carragenanos  $\lambda$  están desprovistos de residuos de la 3,6 anhidrogalaactosa y por ello no pueden adoptar conformaciones helicoidales. Por esta razón las cadenas macromoleculares pueden separarse muy fácilmente unas de otras y no tienen ninguna tendencia a reasociarse para dar geles. Ellos tendrán solamente el papel de espesantes.

Lambda	3 cargas (-) por 2 galactosas No gelificante	Soluble en frío
Iota	2 cargas (-) por 2 galactosas Gelificante leve	Parcialmente soluble en frío
Kappa	1 cargas (-) por 2 galactosas Gelificante fuerte	No es soluble más que en caliente

Figura 12 : Relación estructura/propiedades

## 2.2.3.- *Interacción entre los constituyentes :*

### 2.2.3.1.- *Sinergismos entre polisacáridos :*

Una mezcla de dos tipos de macromoléculas de glúcidos presenta generalmente fenómenos de sinergismo muy espectaculares : aumento importante de la viscosidad con respecto a cada componente aislado y, a veces, gelificación, mientras que cada uno de ellos no podía gelificar por separado. Las propiedades y la estructura de los sistemas mixtos de polisacáridos son poco conocidas. Es posible distinguir diferentes tipos de interacción según el papel de cada polímero. Así, se puede tener una mezcla donde sólo uno de los polímeros es "activo" (participando en la formación de la red) o bien un sistema donde los dos polímeros son "activos" (Morris, 1986).

### 2.2.3.2.- *Interacciones proteínas-carragenanos :*

Las interacciones entre las proteínas y algunos polisacáridos espesantes y gelificantes se emplean en numerosos sectores de la industria alimentaria. Así, las interacciones entre los carragenanos y las proteínas de la leche se utilizan para preparar postres lácteos de una textura determinada.

#### - *Interacciones iónicas no específicas*

Las interacciones que se establecen entre las proteínas y los carragenanos se caracterizan por una gran dependencia del pH y de la fuerza iónica. De este modo se puede obtener un precipitado para una fuerza iónica débil y un pH inferior al punto isoeléctrico, el precipitado así obtenido puede resolubilizarse aumentando la fuerza iónica.

#### - *Interacciones iónicas específicas : proteínas de la leche*

La existencia de interacciones específicas entre los carragenanos y las proteínas de la leche sirven para la preparación de gran gama de productos lácteos. Estas interacciones en la leche se deben a la existencia de interacciones electrostáticas entre el carragenano y la  $\kappa$ -caseína que está situada en la superficie de las micelas de caseína, la estabilización se ve reforzada por una segunda etapa por la formación de una red tridimensional debida a las dobles hélices del carragenano. Esta hipótesis cuestiona el esquema clásico donde la estabilización se debe a los puentes iónicos entre dos macromoléculas cargadas positivamente, por intermedio del  $\text{Ca}^{++}$ . Así, la estabilización de las proteínas sensibles al  $\text{Ca}^{++}$  puede explicarse por el papel que pueden jugar los  $\kappa$  o  $\iota$ -carragenanos. En efecto, esos carragenanos tienden a reemplazar a la  $\kappa$ -caseína en su papel estabilizante de la micela de caseína. Se puede también explicar ese mecanismo por el bloqueo por parte del  $\text{Ca}^{++}$  de las zonas implicadas en la precipitación de la caseína.

### 2.2.3.3.- *Interacciones lípidos-almidón :*

Se sabe que la amilosa posee la capacidad de formar complejos con numerosos compuestos. Esas propiedades están ligadas a la posibilidad de tener una configuración helicoidal con una zona hidrófoba en el centro, lo que permite a los lípidos infiltrarse y estabilizarse. El complejo así formado es insoluble en medio acuoso en el interior del grano, precipita y coagula limitando la hinchazón del grano y la retrogradación durante el almacenamiento.

### 2.3.- OTROS INGREDIENTES Y ADITIVOS

Un ingrediente o aditivo común a todos estos postres son los edulcorantes que salvo en el caso de productos bajos en calorías, donde se emplean ciclamatos y sacarinas, el edulcorante por excelencia es el azúcar. Los azúcares pertenecen al grupo de los hidratos de carbono desde el punto de vista químico, aunque no forman una familia propiamente definida por diferir entre sí en composición, funciones específicas y comportamiento ante las levaduras. Se caracterizan por su sabor dulce más o menos intenso y por ser cristalizables y solubles en agua y en alcohol. Están muy repartidos en los reinos animal y vegetal : las frutas contienen fructosa, en la leche hay lactosa y en la caña de azúcar y en la remolacha se halla la sacarosa. La industria azucarera extrae el azúcar (sacarosa) de estas dos últimas plantas.

Cuando el postre lleva trozos de fruta se le adiciona como conservador el sorbato potásico ((E-202).

Eventualmente, estos postres pueden llevar leche en polvo, nata y colorantes entre los que se encuentran :

- La curcumina (natillas y postres de limón, plátano, melocotón y piña)
- La tartracina (natillas y postres de vainilla)
- Amarillo de quinoleína (postres de limón)
- Amarillo anaranjado S. (natillas)
- Ácido carmínico o cochinilla (postres con sabor a vainilla, fresa, melocotón, piña y plátano)
- Rojo cochinilla (postres de vainilla)
- Eritrosina (postres con sabor a fresa)
- Carotenoides (natillas)
- Caramelo (postres con sabor a caramelo y café)

### 3.- FINALIDAD DEL TRABAJO

La textura de los postres lácteos viene dada en gran parte por las propiedades reológicas de los aditivos que entran dentro de su formulación ; en concreto, se ha tomado la mezcla almidón-carragenano por ser su uso el más extendido dentro de la industria agroalimentaria para la texturación de alimentos semifluidos del tipo de los postres lácteos.

Las propiedades de flujo del producto final son muy sensibles al tratamiento termomecánico que éste haya seguido durante su proceso de fabricación (Loisel et al, 1994).

Por otra parte, en la producción de postres con almidón, el grado de reticulación debe estar adaptado al proceso utilizado para obtener el producto. Para cada tipo de producto final es preciso seleccionar el almidón que ofrezca una viscosidad máxima al tiempo que resiste a la acción de los tratamientos térmicos y mecánicos (Pernette, 1994).

Así, para los postres refrigerados, considerados como "frescos" y conservados a una temperatura de 6°C, los fabricantes incorporan generalmente almidón nativo y algunas veces almidón modificado, ya sea sólo o en mezclas de ambos. Por el contrario, para los postres lácteos UHT, de larga duración a temperatura ambiente, el almidón es casi siempre modificado ya que éste resiste mejor a las severas condiciones de la esterilización.

Aquí se propone el poner en evidencia la importancia de los parámetros (termomecánicos) de fabricación y el tipo de almidón sobre las propiedades reológicas de un medio cuya composición es del tipo de la de los postres lácteos.

## 4.- MATERIALES Y METODOS

### 4.1.- PLAN DE TRABAJO :

Se ha establecido una serie de pruebas que permitan, dentro de las limitaciones de los dispositivos experimentales, poner en evidencia la influencia de los diferentes parámetros sobre el producto final.

- Tipo de almidón :    Nativo, sin reticular.  
                          Grado medio de reticulación.  
                          Alto grado de reticulación
  
- Interacción almidón-carragenano :   Carragenano 0'5%  
                                                  Almidón altamente reticulado 2'5%  
                                                  Carragenano 0'5% + Almidón 2'5%
  
- Velocidad de calentamiento :        0'5°C/min.  
                                                  1°C/min.  
                                                  Calentamiento inmediato
  
- Velocidad de enfriamiento :         0'7°C/min.  
                                                  1'8°C/min.
  
- Permanencia a la temperatura máxima :    0 min.  
                                                  15 min.  
                                                  30 min.
  
- Velocidad del homogeneizador :        0 rev/min.  
                                                  2500 rev/min.  
                                                  7500 rev/min.  
                                                  15000 rev/min.  
                                                  25000 rev/min.

También se estudian efectos combinados, como la influencia de la agitación sobre el enfriamiento y el tiempo de duración de la homogeneización a distintas velocidades.

## 4.2.- MUESTRAS Y SU PREPARACIÓN :

### 4.2.1.- *Composición de la crema preparada :*

Almidón : los almidones estudiados difieren en su grado de reticulación. Son de tres tipos :

- ① C☆Tex 06304 - Cerestar : almidón de maíz céreo muy fuertemente reticulado por el anhídrido adípico y estabilizado por acetilación (adipato de di-almidón acetilado).
- ② C☆Tex 06309 - Cerestar : almidón de maíz céreo acetilado y medianamente reticulado.
- ③ C☆Gel 03842 - Cerestar : mezcla de almidón nativo de maíz y almidón nativo de maíz céreo rico en amilopectina (Doc. Cerestar).

Carragenano : se trata de un carragenano mayoritariamente lambda con trazas de kappa concebido para un acondicionamiento en caliente y con propiedades que se pueden considerar casi exclusivamente espesantes :

Satiagum ADC 25 - SBI

Azúcar : se ha utilizado sacarosa comercial pura.

Leche entera UHT : esta leche contiene 3'15 g de proteínas (mayoritariamente caseínas y  $\beta$  lactoglobulinas sensibles al calentamiento), 4'6 g de glúcidos, 3'6 g de lípidos por cada 100 cm<sup>3</sup> y también cationes como el Ca<sup>2+</sup>.

#### Fórmula de la crema :

Leche UHT : 87'8%

Sacarosa : 10%

Almidón : 2%

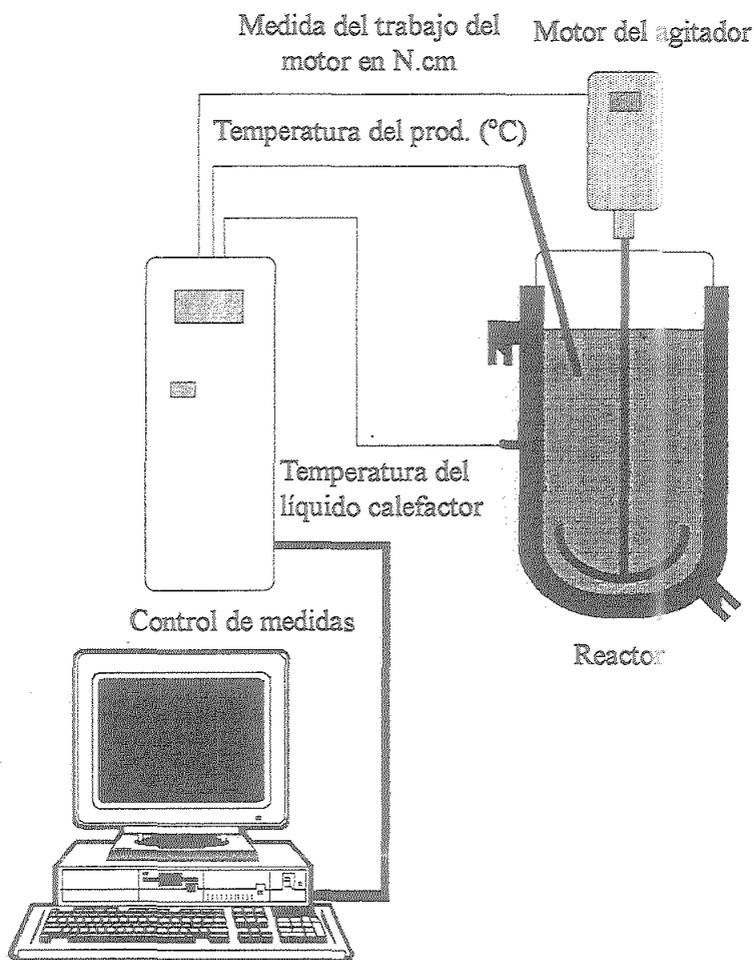
Carragenano : 0'2%

Figura 13 : *Formulación estándar.*

#### 4.2.2.- Dispositivo experimental :

El dispositivo utilizado ha sido puesto a punto por Doublier y colaboradores (1987) ; está constituido esencialmente por un reactor encamisado de dos litros de capacidad, provisto de un agitador en forma de ancla, de 9 cm de diámetro, ajustado al fondo redondeado del reactor.

Hay un baño calefactor conectado al reactor que está controlado por un programador, consiguiéndose así aumentos de temperatura a velocidades de ascenso constantes ; salvo en el caso del calentamiento rápido donde se precalienta el baño María a 100°C y es entonces cuando se conecta directamente al reactor que se encontraba a 25°C.



Adquisición y tratamiento de datos

Figura 14 : Esquema de la instalación

La instalación permite una medida del trabajo realizado por el motor del agitador y de las temperaturas del producto y del fluido calefactor. La mezcla se agita previamente (fuera del reactor) con un ultradispersor (Ystral - X40 - Cabeza 20G) por analogía con el proceso industrial.

### 4.2.3.- Protocolo experimental :

En un vaso de precipitado, la mezcla de polvos se añade espolvoreando (para evitar la formación de grumos) a la leche fría, al tiempo que se agita fuertemente con un agitador de hélice de 5 cm de diámetro para dispersar el almidón (insoluble en frío) e hidratarlo. En seguida se deposita en el reactor termostataado bajo una agitación de 450 rev/min. (esta agitación se mantendrá constante a lo largo del proceso) para mejorar la hidratación y esperar que el producto alcance aproximadamente la temperatura del baño calefactor (25°C). En este momento se realiza un calentamiento del producto por mediación del fluido calefactor. La preparación de la crema va a seguir diferentes cinéticas de calentamiento. A continuación se mantendrá el producto hasta un máximo de 30 minutos a la temperatura máxima y seguidamente se enfría a una velocidad de 0.8°C/min. A lo largo del tratamiento de elaboración, se efectuará un seguimiento de la evolución de las temperaturas del fluido calefactor y de la crema, así como una medida de potencia desarrollada por el motor del agitador. Vamos a poder por tanto observar un pico a nivel de los valores de la potencia (Fig. 15), llamado pico de consistencia, donde los granos de almidón van a presentar un aumento de volumen importante.

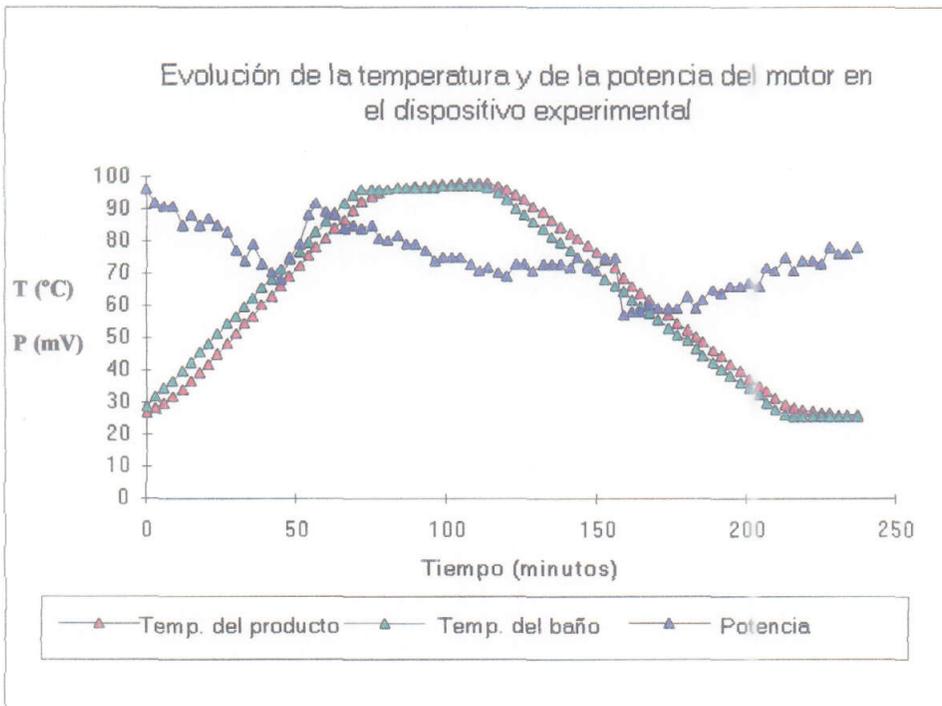


Figura 15 : Representación de los valores de las diferentes temperaturas y del trabajo en el dispositivo experimental.

Este pico tendrá lugar a unos 78°C aproximadamente. En ese momento se toman muestras y también a la temperatura máxima estas muestras de 10 ml se observarán gracias al microscopio. También se hacen tomas de 100 ml a diferentes momentos durante la espera a la temperatura máxima alcanzada. Al mismo tiempo algunas de estas muestras se homogeneizan con el ultradispersor. Una vez que se haya mantenido la temperatura máxima durante 30 min. se reprograma el baño María para comenzar el enfriamiento. En el curso del mismo, se tomarán muestras a 70°C para medir el efecto de las distintas cinéticas de enfriamiento. Cuando el producto alcanza los 25°C se efectúa la última toma de muestra.

### 4.3.- APARATOS Y TÉCNICAS UTILIZADAS :

#### 4.3.1.- *Obsecciones microscópicas :*

Inmediatamente después de tomar la muestra en unas condiciones determinadas, una pequeña gota de crema se coloca en una placa de cristal y se colorea con reactivo de lugol. El lugol que es una disolución de yodo y yoduro potásico sirve a la vez de colorante y diluyente de la crema. La amilosa tiene la propiedad de complejar numerosas moléculas orgánicas (butanol, ácidos grasos, monoglicéridos, etc) o inorgánicas como el yodo.

La macromolécula complejada presenta una conformación helicoidal alrededor del agente complejante. En la complejación del yodo, la molécula complejada viene caracterizada por una longitud de onda específica de absorción dependiendo de la longitud de la cadena implicada (Fig. 16).

Color de la macromolécula complejada con yodo	azul	rojo	naranja	ninguno
Longitud de la cadena	>40	25-40	10-25	<10

Figura 16

Al contrario que la amilosa, la capacidad de fijación de yodo por parte de la amilopectina es poco elevado (< 1% de yodo fijado). La amilopectina complejada se colorea en rojo.

Sobre la preparación coloreada con lugol se coloca una cubreobjetos que se rodea con aceite para evitar que el producto se deseque con rapidez. La medida cualitativa del estado de los granos de almidón se hace al microscopio óptico. Esta parte de la preparación de la muestra es muy importante, es preciso evitar en lo posible el agrupamiento de granos y también una diseminación excesiva para poder obtener imágenes válidas. Según el tipo de almidón y su preparación el contraste de las preparaciones no es el mismo por lo cual hay que hacer una preparación diferente en cada caso.

#### 4.3.2.- *Medidas viscosimétricas :*

Se han efectuado medidas a 70°C tras la toma de muestra, a 25°C después de una hora de espera y a 10°C después de 24 horas de almacenamiento a dicha temperatura.

Se han empleado dos viscosímetros a rotación de cilindros coaxiales. Corrientemente, los viscosímetros de rotación están formados por dos cilindros coaxiales ; el fluido a estudiar se coloca entre ambos. Se hace girar el cilindro exterior a una determinada velocidad angular y se mide el ángulo de torsión del cilindro interno, suspendido por un hilo de torsión ; o bien, como en nuestro caso, se deja fijo el cilindro externo y se hace girar el interno y se mide la resistencia que ofrece al motor (Fig. 17).

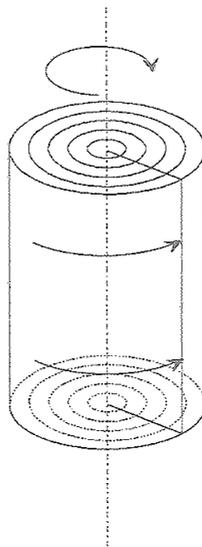


Figura 17

Las medidas deben efectuarse en régimen laminar y con una regulación muy exacta de la temperatura.

VT-500 (Haake) : Este dispositivo es también un viscosímetro de cilindros coaxiales, que además está conectado a un baño termostataado regulable. Este aparato responde a las definiciones de la norma DIN 53 019 que fijan a la vez las características geométricas y dimensionales. Se han empleado dos dispositivos : MV-DIN y SV-DIN (Fig. 18).

DISPOSITIVO MEDIDA	MV-DIN	SV-DIN
Nº del dispositivo	7	8
<u>Cilindro giratorio interno:</u>		
radio $R_1$ (mm)	19'36	10'65
altura L (mm)	58'08	31'42
<u>Cilindro externo fijo:</u>		
radio $R_0$ (mm)	21	11'55
Relación de radios $R_0/R_1$	1'0845	1'0845
Espaciado interno (mm)	1'64	0'9
Volumen de relleno (cm <sup>3</sup> )	50	10
Temperatura (°C)	-30/100	-30/100
<u>Constantes</u>		
f	617	3694
M	1290	1290

Figura 18

Este dispositivo ha sido normalizado de forma que sea posible disponer de resultados de medida comparables, independientemente de los instrumentos de medida y del manipulador. Se ha realizado un sólo ciclo de cizalla, de cero a 700 s<sup>-1</sup> y después se vuelve a cero, todo ello en 4 minutos. La caracterización se ha hecho sobre la segunda mitad del ciclo, de 700 s<sup>-1</sup> a cero.

**Rhéomat - 30** : se trata de un reómetro rotativo cuyo cuerpo de medida se introduce en la sustancia a medir y comienza a rotar impulsado por un motor de corriente continua y recibe un trabajo de frenado ejercido por la sustancia analizada.

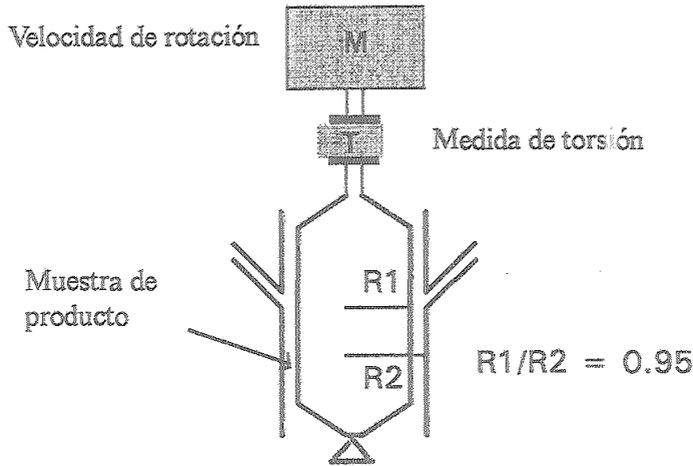


Figura 19 : Dispositivo de medida del Rhéomat-30

El dispositivo (Fig. 19) tiene un radio interno de 22'9 mm, un radio externo de 24'2 mm y una altura de 56'5 mm. El cuerpo de medida utilizado posee un sistema de centrado al nivel de la punta que nos garantiza que el cilindro de medida no puede oscilar.

Un primer ciclo de cizalla se efectúa de cero a  $660 \text{ s}^{-1}$  después se vuelve a cero todo ello en 4 minutos, para destruir toda estructura de gel preexistente. Después, la velocidad de cizalla se eleva casi instantáneamente hasta  $660 \text{ s}^{-1}$  y se va disminuyendo progresivamente anotando para cada valor de velocidad, el esfuerzo de cizalla en el equilibrio (aproximadamente 30 s de espera). Los valores de velocidad se han elegido de modo que puedan estar regularmente distribuidos en coordenadas logarítmicas.

Este protocolo nos permite caracterizar el producto dentro de una gama de velocidades de cizalla de  $0.5$  a  $600 \text{ s}^{-1}$ .

#### 4.4.2.- Medidas de materia seca :

Las medidas se realizarán justo al comienzo, cuando el producto está a  $25^\circ\text{C}$  y a la temperatura máxima, para ver las pérdidas que existen por evaporación.

Para cada ensayo se toman tres muestras que se pesan antes y después de introducirlas en una estufa durante dos horas a una temperatura de  $105^\circ\text{C}$ .

## 5.- ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

### 5.1.- INTERACCIÓN ALMIDÓN-CARRAGENANO

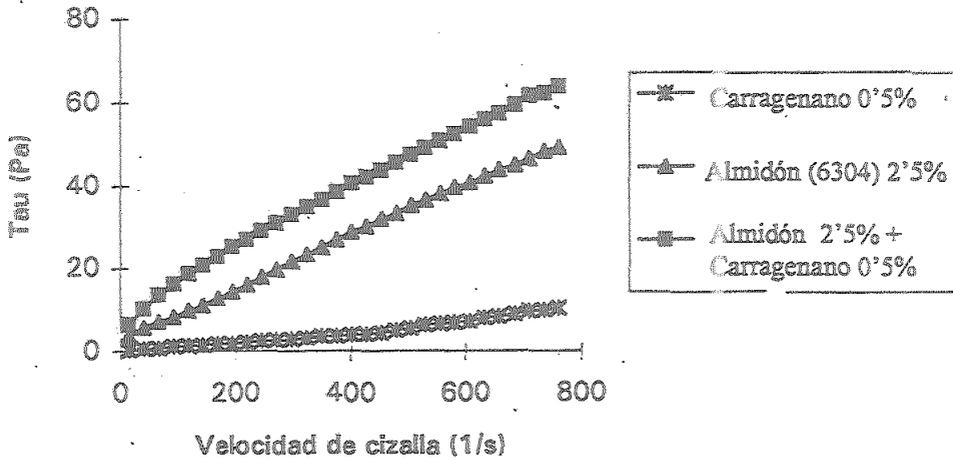


Figura 20 : Interacción almidón-carragenano. Medida a 70°C

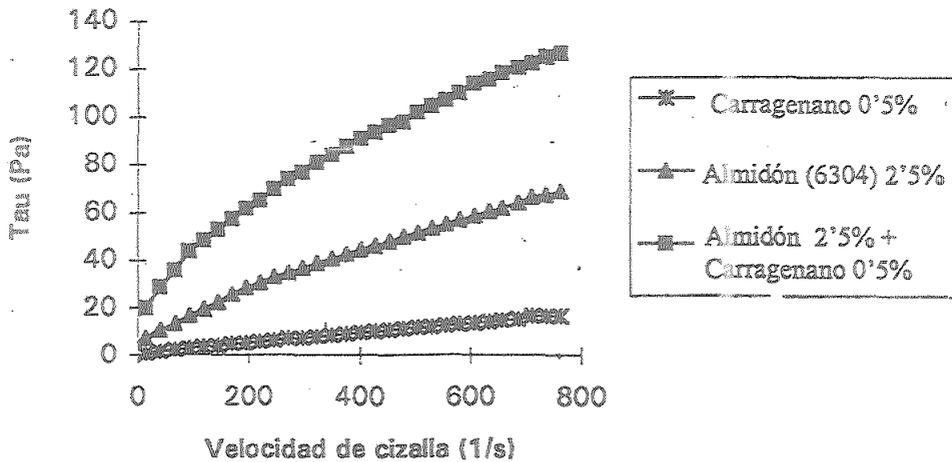


Figura 21 : Interacción almidón-carragenano. Medida a 25°C

La existencia de sinergismos entre el almidón y los otros polisacáridos hidrosolubles se ha comprobado desde hace tiempo (Christianson et al., 1981) (Sanderson, 1982) (Descamps et al., 1986). A partir de las curvas de flujo que se presentan a continuación, se puede ver claramente cómo se modifica el comportamiento de la mezcla. La viscosidad de esta mezcla no es la resultante de la suma de las viscosidades de cada uno de los constituyentes, sino que se puede observar un aumento importante como resultado de la adición de ambos.

El origen de este sinergismo se atribuye a la existencia de interacciones y asociaciones entre el hidrocoloide y los componentes del almidón (Christianson, 1983) (Dea et al., 1989) pero esto no se ha demostrado.

También se ha propuesto una hipótesis más simple, basada en la reología de las suspensiones de almidón (Alloncle et al., 1989). En este caso, los carragenanos están presentes en la fase continua de la suspensión, cuyo volumen disminuye con la hinchazón de los granos de almidón. Se produce por tanto un importante aumento de la concentración de carragenano en el medio. Así, la viscosidad de la fase continua y por tanto del producto sufre un fuerte aumento.

Según los resultados obtenidos, la primera opción aparece como la más válida, sin descartar en ningún caso una mezcla de ambos efectos, ya que nuestras curvas muestran que a 70°C el aumento de la viscosidad está lejos de ser importante e incluso puede considerarse como la suma de ambas viscosidades.

A esta temperatura, la crema aún no ha gelificado y por tanto aún no se han establecido interacciones entre los constituyentes, a esta temperatura sólo se pondría de manifiesto el efecto propuesto por Alloncle que como se dijo no presenta la espectacularidad habitual de la sinéresis almidón hidrocoloide donde la viscosidad llega incluso a aumentar diez veces su valor.

Por el contrario cuando realizamos la medida de la muestra a 25°C ya se observa que la viscosidad de la mezcla llega a duplicarse, cuando ya se ha dado el fenómeno de la gelificación y ya se han establecido interacciones.

Sea cual sea el mecanismo que asocie a estos componentes el resultado sigue siendo que según la naturaleza espesante o gelificante del polisacárido, la naturaleza del almidón y sus concentraciones respectivas, es posible diversificar al máximo las características reológicas de los sistemas almidón-hidrocoloide tanto desde el punto de vista de la textura final como a nivel de la estabilidad del producto.

## 5.2.- MEDIDAS DE MATERIA SECA

Se toman como patrón las muestras extraídas a 25°C antes de empezar el calentamiento. Para estas muestras la tasa media de materia seca es del 21'5%, al alcanzar la temperatura máxima del proceso las muestras analizadas contienen un 22% de materia seca.

Esta variación de la tasa de materia seca sólo indica una ligera evaporación a lo largo del proceso y servirá como parámetro de control del proceso en el caso de que se aleje de los límites obtenidos habitualmente.

### 5.3.- ESTUDIO DE LOS DISTINTOS ALMIDONES

Antes de abordar el estudio detallado del efecto de las condiciones de operación se va a seleccionar el almidón más adecuado para resistir una amplia gama de condiciones térmicas y mecánicas. En las gráficas englobadas en la figura 22 se puede observar como las viscosidades proporcionadas por los almidones reticulados son similares mientras que la viscosidad del almidón nativo es sensiblemente inferior. El tratamiento seguido por los almidones es de una cinética rápida, seguida de 30 minutos a la temperatura máxima y una cinética de refrigeración de  $0^{\circ}8^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar los  $25^{\circ}\text{C}$  donde se efectúa la primera de las medidas, el resto se mide a  $10^{\circ}\text{C}$  tras 24 horas de almacenamiento a dicha temperatura.

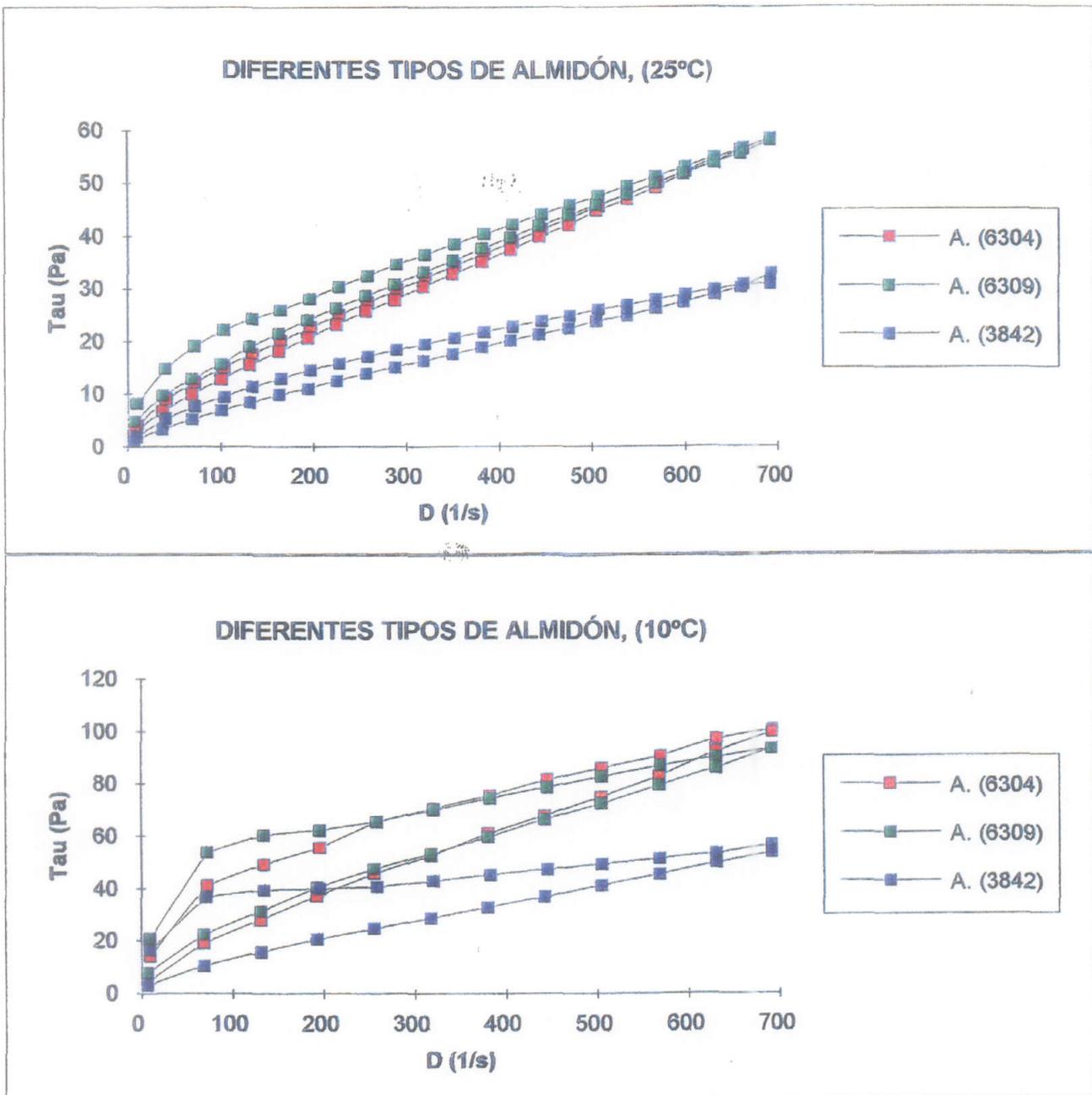
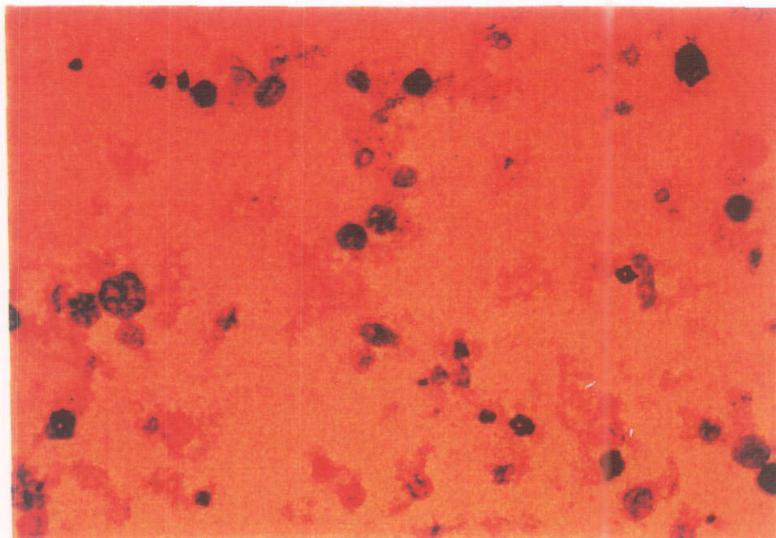
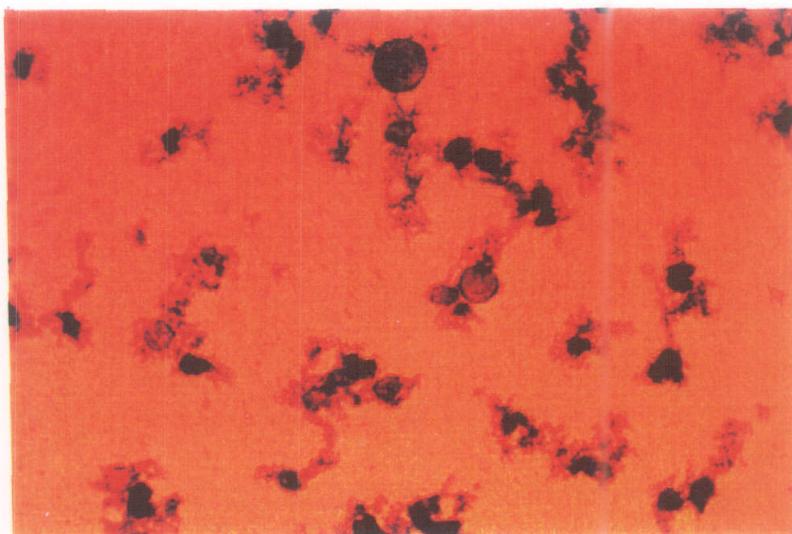


Figura 22



**Figura 23** : Almidón nativo (3842)  
Temperatura : 78°C  
Homogeneización : 0 rev/min



**Figura 24** : Almidón nativo (3842)  
Temperatura : 98°C  
Homogeneización : 0 rev/min

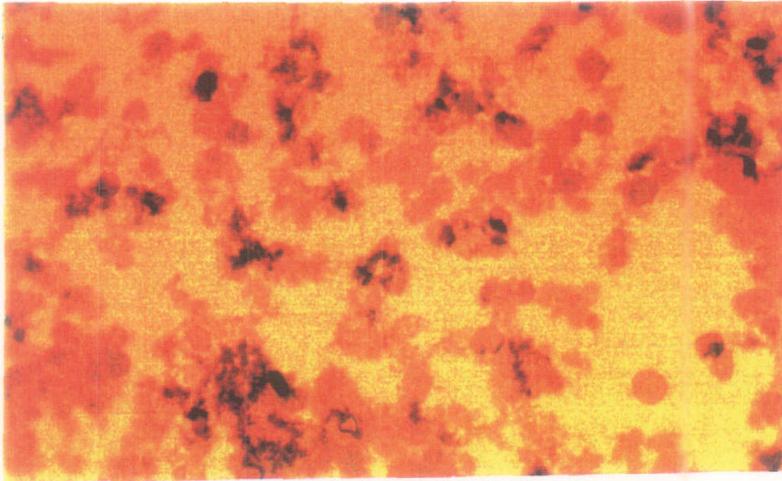


Figura 25 : Almidón nativo (3842). Temperatura : 78°C. Homogeneización : 5000 rev/min

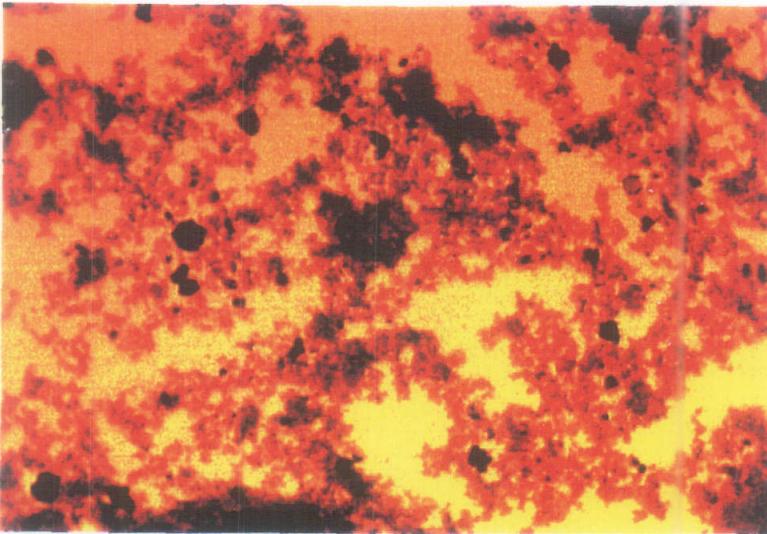


Figura 26 : Almidón nativo (3842). Temperatura : 78°C. Homogeneización : 7500 rev/min

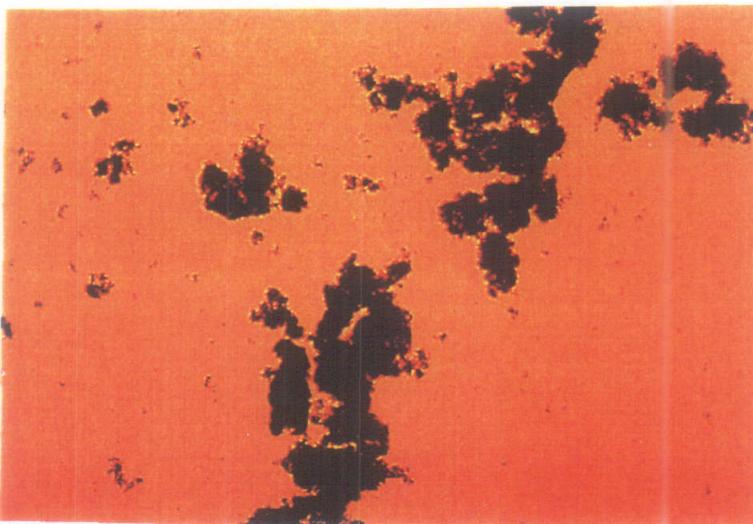


Figura 27 : Almidón nativo (3842). Temperatura : 78°C. Homogeneización : 10000 rev/min

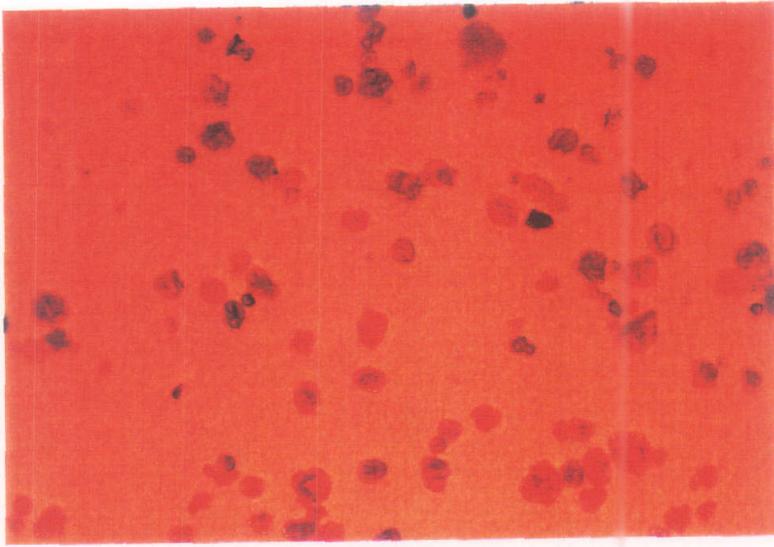


Figura 28 : Almidón medianamente reticulado (6309)  
Temperatura : 78°C  
Homogeneización : 0 rev/min

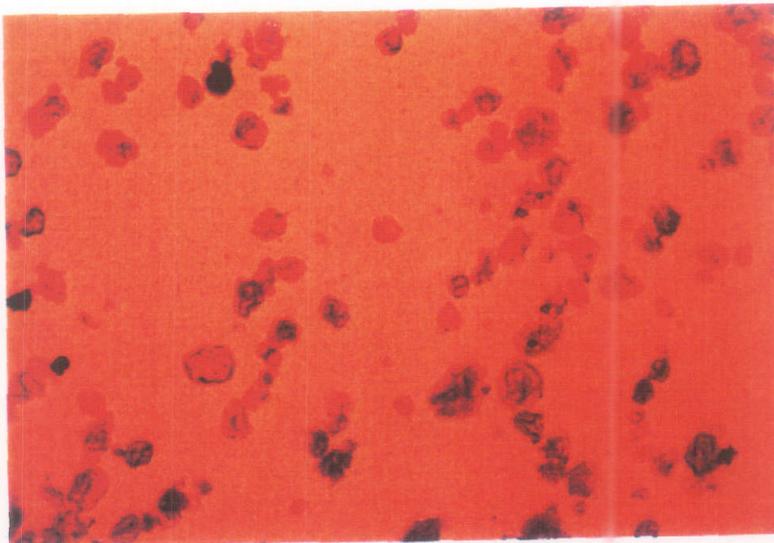


Figura 29 : Almidón medianamente reticulado (6309)  
Temperatura : 98°C  
Homogeneización : 0 rev/min

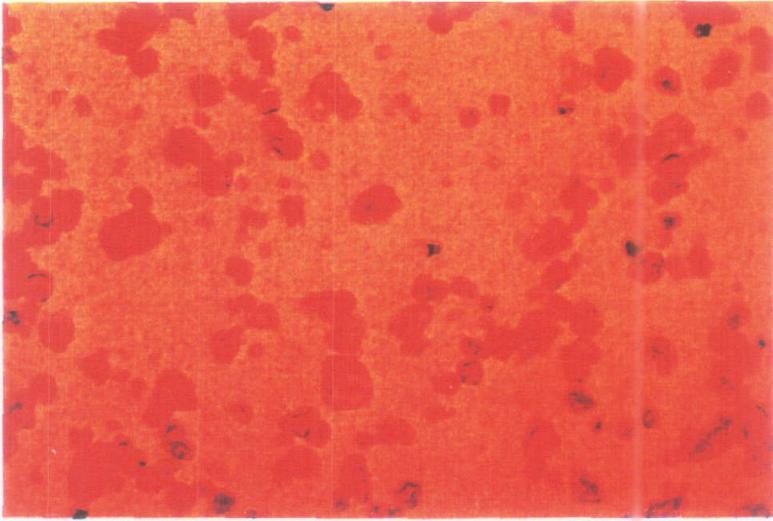


Figura 30 : Almidón (6309). Temperatura : 78°C. Homogeneización : 5000 rev/min

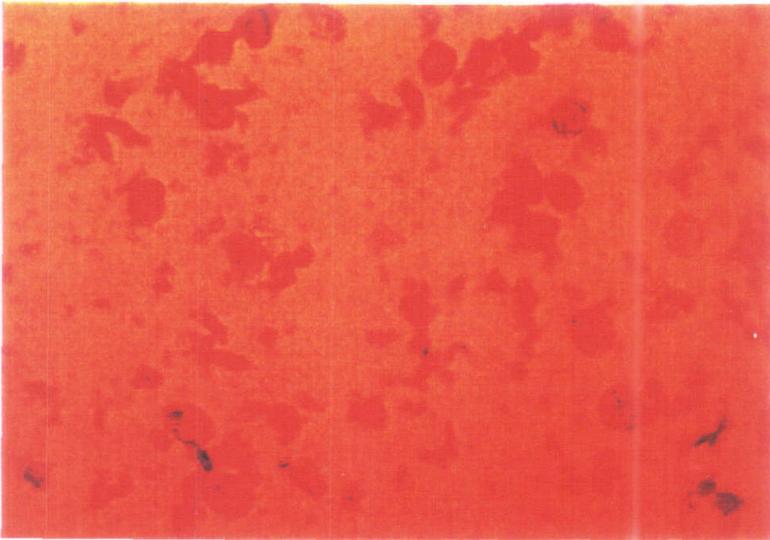


Figura 31 : Almidón reticulado (6309). Temperatura : 78°C. Homogeneización : 7500 rev/min

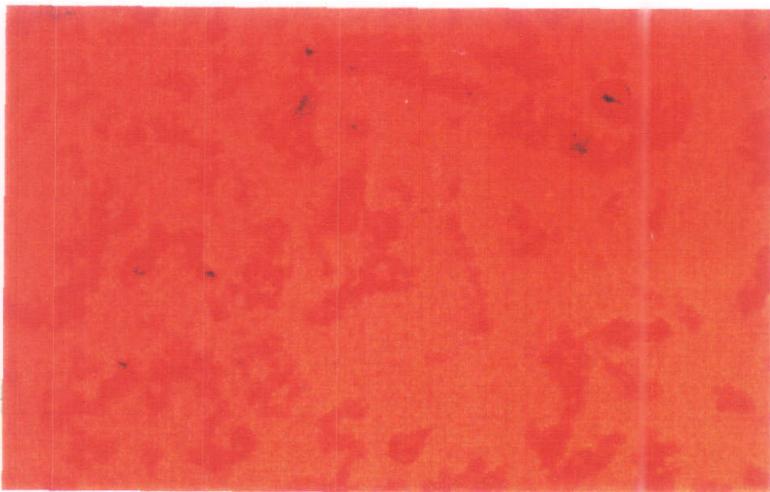


Figura 32 : Almidón reticulado (6309). Temperatura : 78°C. Homogeneización : 10000 rev/min

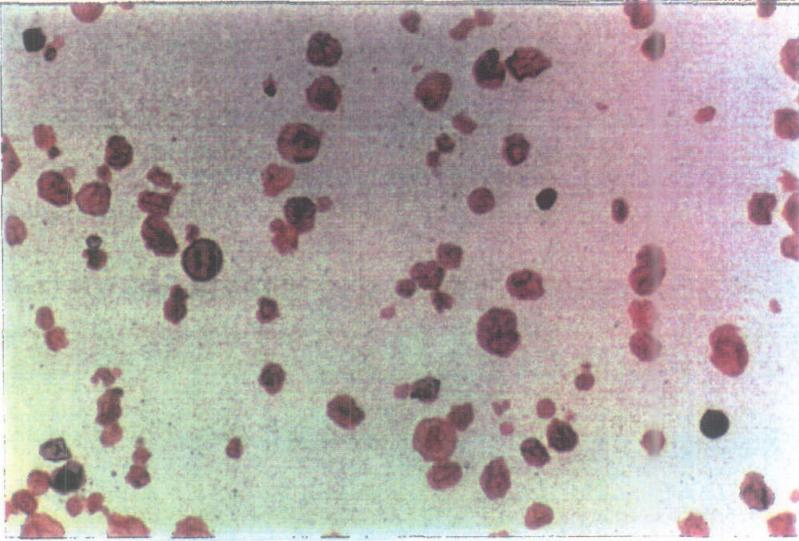


Figura 33 : Almidón fuertemente reticulado (6304)  
Temperatura : 96°C  
Homogeneización : 0 rev/min

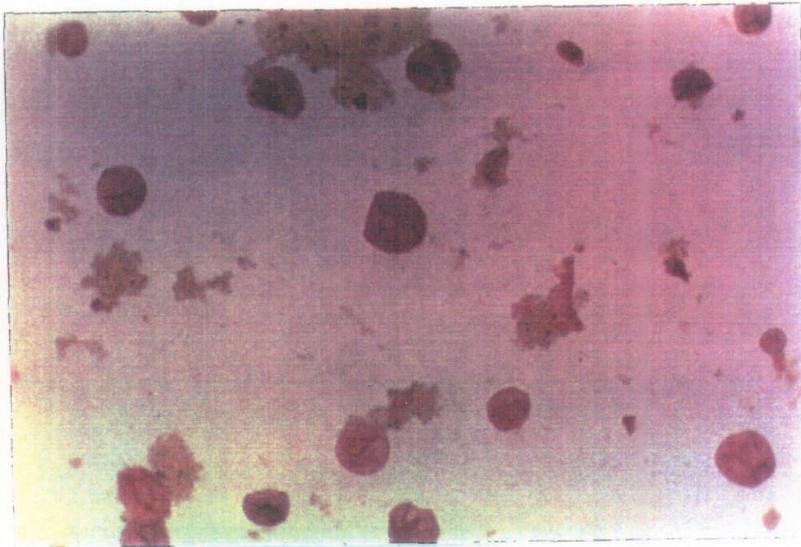


Figura 34 : Almidón fuertemente reticulado (6304)  
Temperatura : 96°C  
Homogeneización : 7.500 rev/min

En las páginas 29 y 30 se tienen las fotografías de una crema preparada con un 87'8% de leche entera, un 10% de azúcar, un 0'2% de carragenano y un 2% de almidón de maíz nativo (3842) de Cerestar (Francia). Las micrografías son todas de la misma amplificación.

Es fácil observar de forma cualitativa como este almidón comienza a hincharse a los 78°C (Fig. 23) mientras que a los 98°C (Fig. 24) sin sufrir homogeneización ya se han roto algunos granos. También se puede observar que la proporción de granos rotos aumenta rápidamente con el grado de homogeneización (Figs. 25,26,27).

Estas observaciones al microscopio tras colorear los granos con yodo, se ajustan a los resultados obtenidos en las curvas experimentales que se vieron en la figura 22, la viscosidad que resulta de estos granos es más baja ya que dichos granos son menos resistentes al calentamiento y la cizalla de lo que lo puedan ser los granos sometidos, en mayor o menor grado, a reticulación.

En las páginas 31 y 32 se tiene la misma formulación con el mismo tratamiento pero cambiando el tipo de almidón, es un almidón medianamente reticulado (6309). Se puede ver la mayor resistencia de este tipo de granos.

Las figuras 28 y 29 muestran una notable variación con respecto al primer almidón empleado, ya que, pasando de una temperatura de 78 a 98°C no aparecen granos rotos como en el caso del almidón nativo, se observa simplemente una mayor hinchazón del grano.

En principio la acción de la homogeneización tampoco parece afectar a este tipo de grano aunque el primer nivel de homogeneización es muy bajo, así, conforme aumentamos la velocidad del homogeneizador los granos empiezan a romperse, de modo que, cuando la homogeneización es de 10000 rev/min. a una temperatura de 78°C los granos están en su mayor parte rotos (Figs. 30, 31 y 32).

La página 33 ilustra con nitidez el porqué de la elección del maíz altamente reticulado en la fabricación de postres con un fuerte tratamiento termo-mecánico. El almidón de maíz 6304 de Cerestar nos muestra su resistencia frente a dos situaciones extremas, en los dos casos se trabaja a alta temperatura.

En la figura 33 se observa como a una temperatura de 96°C no existe ningún grano roto e incluso algunos se encuentran en la fase de hinchazón, el almidón aún no está en su óptimo de cocción.

La figura 34 refleja como a una temperatura alta (96°C) y con un grado de homogeneización importante (7500 rev/min.), la mayor parte de grano sigue aún intacta, y lo que es más importante, se observa un importante aumento del tamaño de grano, lo que implica que se obtendrá una gran gama de posibilidades en cuanto a la viscosidad del producto que se va a preparar.

Se puede concluir que el almidón 6304 es el más indicado para trabajar en el caso concreto de productos de larga duración donde el producto se somete a un tratamiento termomecánico fuerte, con este tipo de almidón será posible obtener una amplia gama de viscosidades y texturas para el producto final.

**5.4.- INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN**

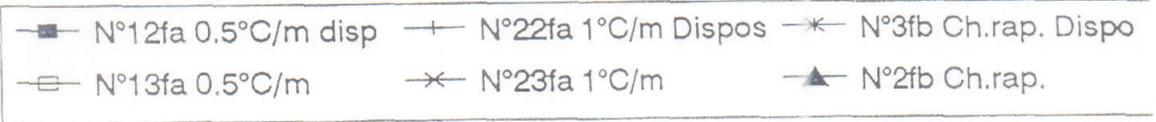
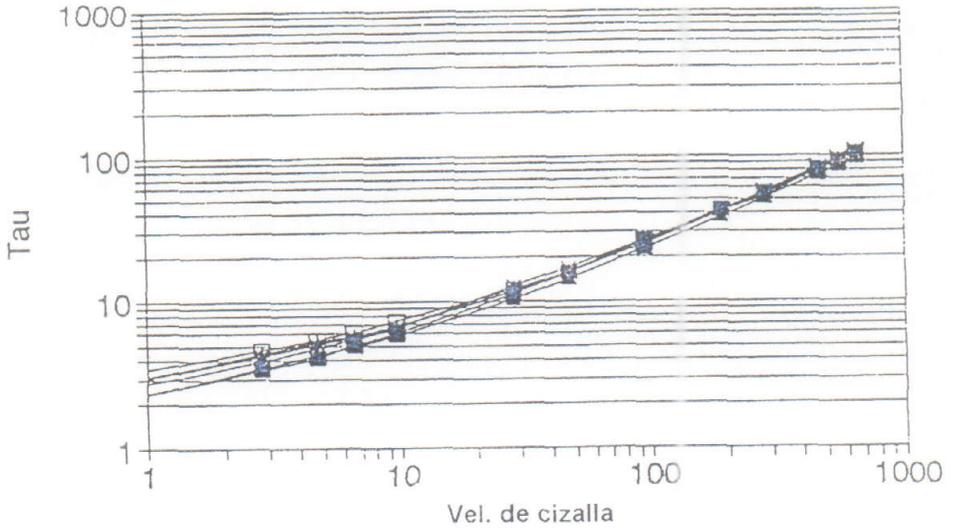


Figura 35

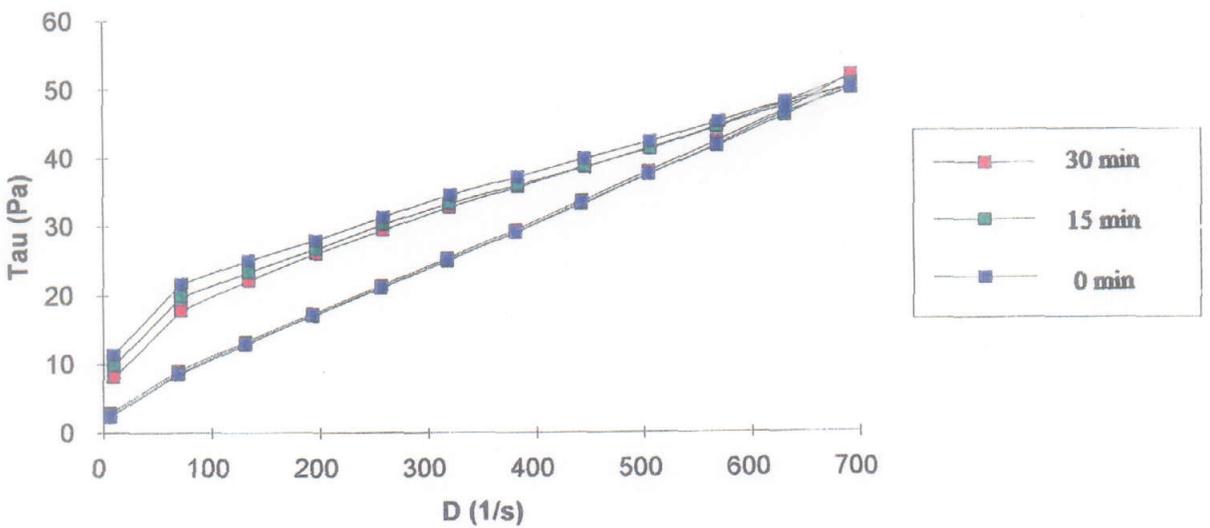


Figura 36

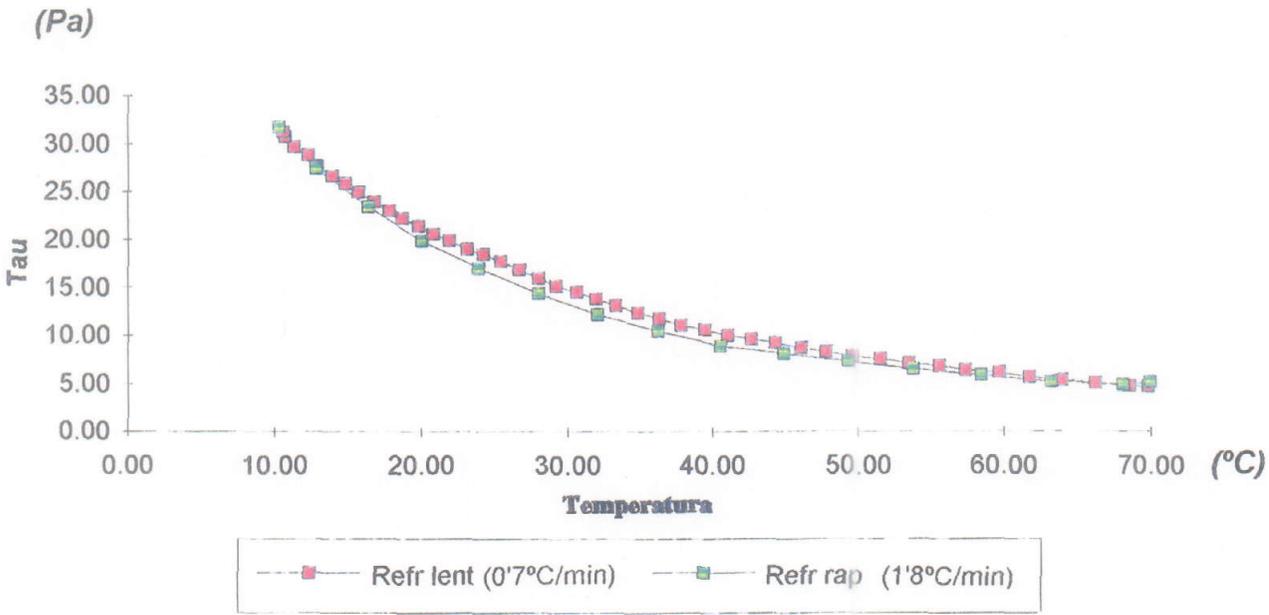


Figura 37

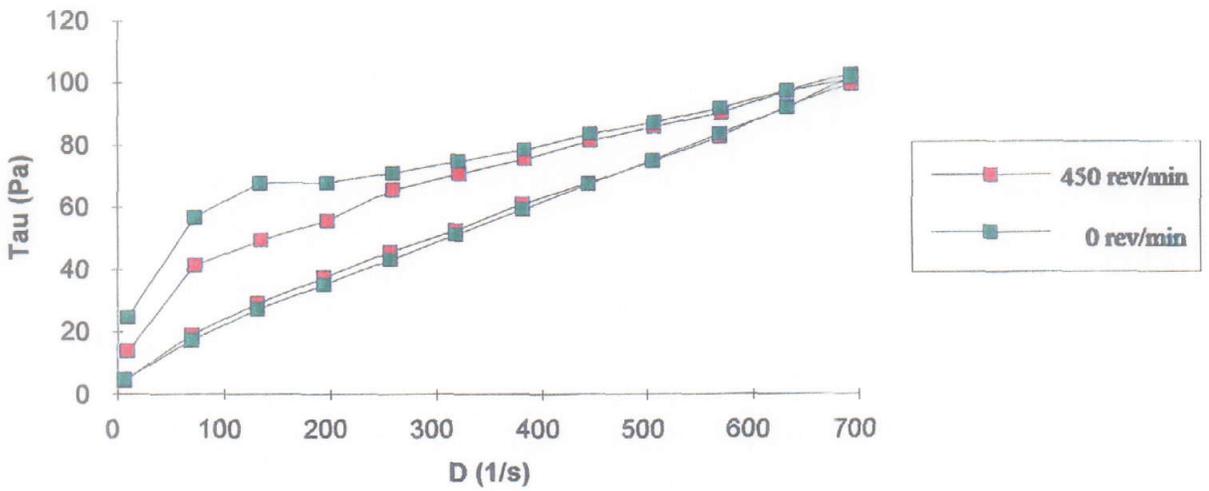


Figura 38

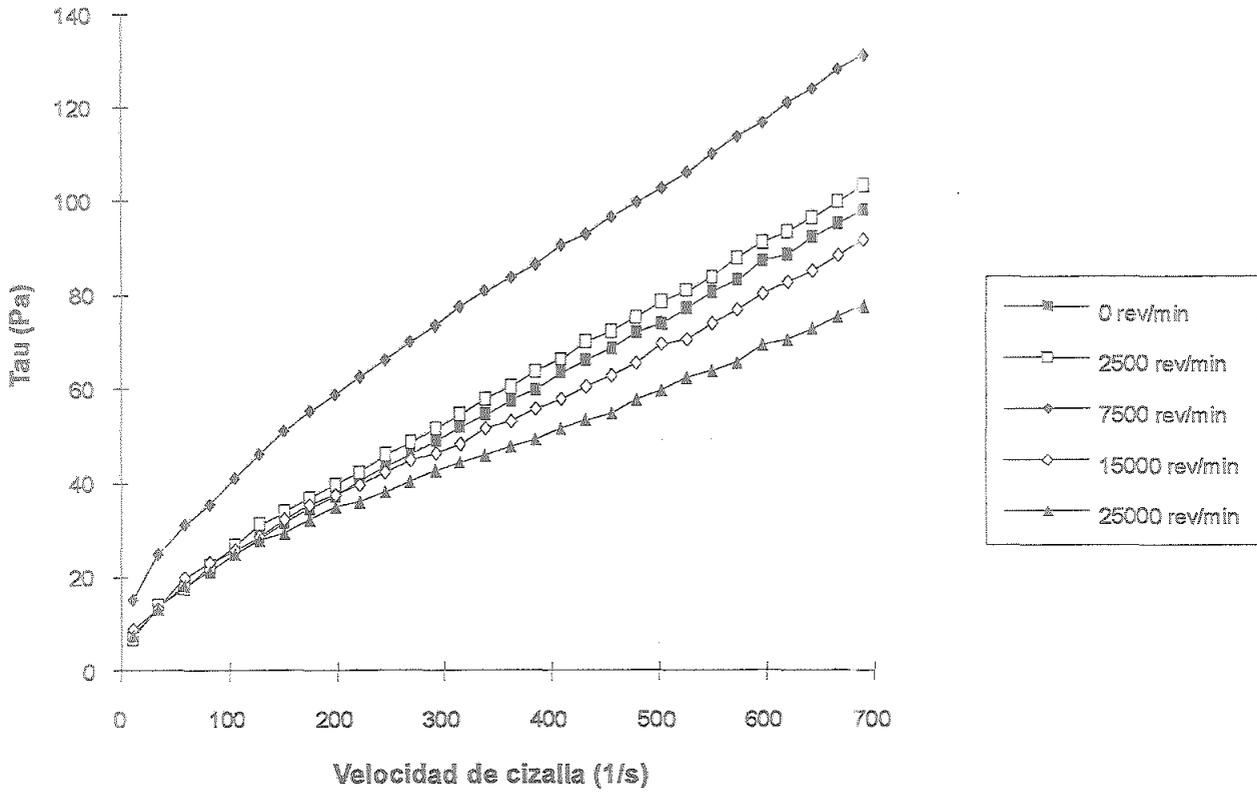


Figura 39

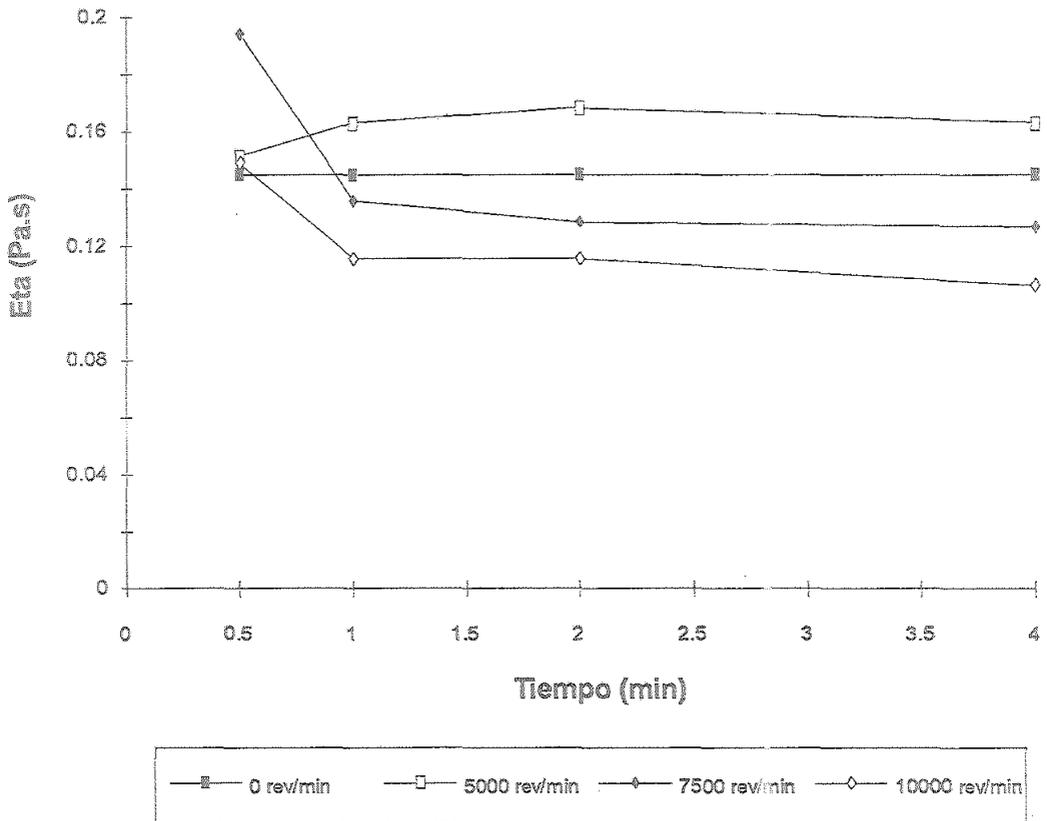


Figura 40

Los parámetros de operación se han estudiado desde el punto de vista térmico y mecánico.

### Efecto de la temperatura

Desde el punto de vista térmico se han variado la velocidad de calentamiento, el tiempo de permanencia de la preparación a la temperatura máxima, también la velocidad de refrigeración del producto y por último el efecto de la agitación durante la refrigeración.

No se perciben diferencias significativas al variar la velocidad con la que se calienta el producto (figura 35), lo mismo ocurre con la permanencia a la temperatura máxima (Fig. 36): sólo se obtienen gráficas prácticamente superpuestas.

Del mismo modo, la velocidad de refrigeración no parece que modifique la consistencia de la crema (Fig. 37), la agitación durante el enfriamiento de la misma (Fig. 38) es un parámetro interesante a nivel industrial (Breton et al, 1993), ya que al no afectar significativamente al resultado final interesa llevarla a cabo para mejorar las condiciones de bombeo del producto, para su envasado.

A la vista de estos resultados no se puede afirmar que no exista influencia de la temperatura sino que no es lo suficientemente significativa como para que pueda percibirse a las velocidades de cizalla con las que se trabajan; también, el hecho de trabajar a bajas concentraciones (por semejanza con el producto en el mercado) impide ver diferencias apreciables en las condiciones planteadas.

Desde el punto de vista mecánico se presentan aquí el efecto de la intensidad y la duración de la agitación producida por un ultra-dispersor (Ystral - X40 - Tête 20G) con las siguientes condiciones de operación:

velocidad de rotación: 2500 a 25000 rev/min,  
duración de la agitación: 30 s a 4 min.

### Efecto de la velocidad de agitación

La figura 39 muestra que para un tiempo de agitación constante, la velocidad tiene un efecto variable sobre el comportamiento reológico:

- para velocidades bajas (2500 rev/min y 7500 rev/min), la viscosidad aparente aumenta con la velocidad;
- por el contrario, para velocidades más elevadas (15000 rev/min y 25000 rev/min), la viscosidad aparente disminuye hasta ser inferior a la de la muestra sin agitar.

### Efecto de la duración de la agitación

Sólo se han tomado en consideración aquellos ensayos cuya viscosidad inicial superaba a la de la muestra sin agitar. Se puede observar que (Fig. 40):

- para una velocidad de agitación baja (5000 rev/min), el tiempo tiene un efecto positivo pero limitado sobre el aumento de la viscosidad aparente;
- para velocidades superiores (7500 y 10000 rev/min), la duración de la agitación tiene un efecto opuesto pero también limitado dentro de nuestras condiciones de trabajo.

## 6.- CONCLUSIONES

1°) El efecto de la temperatura no es apreciable dentro de la gama de temperaturas observadas (75°-96°C) debido a la fuerte reticulación del almidón estudiado. Si fuese posible, en otro tipo de dispositivo deberían realizarse medidas complementarias hasta unos 130°C. Es sobre esos rangos de temperatura donde podría observarse el efecto de ese parámetro.

2°) El tiempo y la intensidad de la agitación tienen un efecto importante. Se ha podido constatar que la consistencia final del producto depende esencialmente de la energía aportada mediante la agitación.

3°) Las cinéticas de calentamiento y refrigeración, así como el tiempo de tratamiento del producto a la temperatura máxima, no aparentan tener influencia (al menos en las condiciones de trabajo consideradas) sobre las propiedades de flujo del producto final.

4°) Se ha conseguido poner de manifiesto, a veces de forma cuantitativa y otras de forma cualitativa, la importancia del tipo de almidón, en lo que se refiere a su grado de reticulación, en la textura final de un postre lácteo.

## 7.- BIBLIOGRAFÍA

- ALLONCLE, M. y DOUBLIER, J. L. (1991). "*Viscoelastic properties of maize starch/hydrocolloid pastes and gels*". Food Hydrocolloids 5, (5), 455-467.
- ALLONCLE, M., LEFEBRE, J., LLAMAS, G. y DOUBLIER, J. L. (1989). "*A rheological characterisation of cereal starch-galactomanan mixtures*". Cereal Chem. 66, (2), 90-93.
- BALDUJ DERGAL, S. (1981). "*La leche*". Química de los alimentos, Editorial Alhambra, 12, 375-399.
- BELITZ, H. D. y GROSCH, W. "*Química de los alimentos*". Ed Acribia. 19, 685.
- BEMILLER, J.N. (1973). "*Starch Amylose*". En Whistler, R. L. (ed), Industrial gums. Polysaccharides and their derivatives, 545-557.
- BILIARDERIS, C. G., MAURICE, T. J. y VOSE, J. R. (1980). "*Starch gelatinization phenomena studied by differential scanning calorimetry*". Journal of food Science. 45, 1669-1674.
- BOE (4/8/87) ANEXO : "*Relación de aditivos alimentarios y sus números de agrupados siguiendo el criterio de sus funciones tecnológicas más frecuentes*".
- BOE (22/3/97) REAL DECRETO : "*Lista positiva de aditivos distintos de colorantes y edulcorantes para su uso en la elaboración de productos alimenticios, así como sus condiciones de utilización*".
- BRETON, V., KOROLCZUK, J., DOUBLIER, J. L. y MAINGONNAT, J. F. (1993). "*Effect du cisaillement pendant l'empesage d'un amidon de maïs sur le comportement rhéologique au cours de sa gélification*". Traitement Industriel des fluides alimentaires non-newtoniens, Le Croisic, VI, 123-130.
- BRUNNER, R. J. (1985). "*Características de los líquidos alimenticios de origen animal : leche*". Introducción a la Ciencia de los Alimentos, Ed Reverté, S.A. II, (14), 724-764.
- CAE/XV/RTS/2.2 : Real Decreto 2561/1982, del 24 de septiembre, por el que se aprueba la Reglamentación Técnico-Sanitaria de Industrias, Almacenamiento, Transporte y comercialización de Leche y productos lácteos.
- COLAS, B. (1986). "*Flow behaviour of crosslinked corn starches*". Lebensm.-Wiss. U.-Technol. 19, 308-311.
- COLONNA, P. y MERCIER, C. (1979). "*Les amidons de légumineuses, aspect, composition, structure et propriétés physico-chimiques*". Lebensm. Wisws. W. Technol. 12, 1-12.

CHEFTEL J. C., CHEFTEL, H. Y BESANÇON, P. (1977). "*Texture, propriétés colloïdales, rhéologie*". Introduction à la biochimie et a la technologie des aliments., 2, 31-67.

CHRISTIANSON, D. D., HOODGE, J. E., OSBORNE, D. y DETROY, R. W. (1981). "*Gelatinization of wheat starch as a modified by xantan gum, guar gum and celuloze gum*". Cereal Chem. 58, (6), 513-517.

D.O.C.E. 18 marzo 95 : Directiva 95/2/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de Febrero de 1995 relativa a aditivos alimentarios distintos de los colorantes y edulcorantes.

DESCAMPS, O., LANGEVIN, P. y COMBS, D. H. (1986). "*Physical effects of starch/carrageenan interactions in water and milk*". Food Technol. 40, 81-87.

Doc. Technique de CERESTAR FRANCE S.A. Gruppo Ferruzzi.

DOUBLIER, J. L. (1986). "*Caractérisation expérimentale des propriétés fonctionnelles des polysaccharides par des méthodes rhéologiques*". Les propriétés fonctionnelles des polysaccharides". APRIA, 47-66.

DOUBLIER, J. L. , LLAMAS, G. y LE MEUR, M. (1987). "A rheological investigation of cereal starch pastes and gels. Effect in pasting procedures". Carbohidrate Polymers 7, 251-275.

DOUBLIER, J. L., AUDEBRAND, M., DURAND, S. y LEFEBRE, J. (1993). "*Comportement sous cisaillement de systèmes gélifiés : Exemple des mélanges Xantane/Caroube*". Traitement Industriel des fluides alimentaires non-newtoniens. Le Croisic VI, 141-150.

DOUBLIER, J. L., THIBAUT, J. F. y AXELOS, M. A. V. (1992). "*Agents épaississants et gélifiants de nature glucidique*". Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agro-alimentaires, J. L. MULTON. ED. Tec & Doc. 373-414.

DUPRAT, F., GALLANT, D. J., GUILBOT, A., MERCIER, C. y ROBIN, J. P. (1980). "*L'amidon*". Les polymères végétaux. B. Monties (ed.), Gauthiers-Villars, Paris, 176-231.

FELLOWS, P. (1994). "*Tecnología del procesado de los alimentos : principios y prácticas*". Ed Acribia. 209-219.

FLECHE, G. (1979). "*Les amidons modifiés chimiquement*". Industries alimentaires et Agricoles, 585-594.

FLECHE, G. (1986). "*Amidons et dérivés*". Propriétés fonctionnelles des polysaccharides. CPIA. Paris. 113-141.

GUISELEY, K. B., STANLEY, N. F. y WITEHOUSE, P. A. (1980). "*Carragenan*". Davidson, R. L. (ed), Handbook of water soluble gums and resins. Butterworth, Mc Graw-hill, 5.

"*Hydrocolloids*". Doc et Tec. Mero-Rousselot-Satia.

- I.C.M.S.F. (1991). "*El sistema de análisis de riesgos y puntos críticos*". Ed. Acribia.
- IGOE, R. S. (1982). "*Hydrocolloid interactions useful in food systems*". Food Technology 4, 72-74.
- KOROLCZUK, J., BAERT, C., DOUBLIER, J. L. y MAINGONNAT, J.F. (1992). "*Influence du cisaillement au cours de l'empesage sur les caractéristiques rhéologiques de dispersions d'amidon de maïs*". Compte rendu du groupement de recherche INRA-CNRS.
- KRAGEN, H. y BOURDAIS, A. (1973). "*Les carragenanes*". Industries Agricoles et alimentaires, 90, 1217-1224.
- LAUNAY, B. "*Techniques rhéologiques*". Techniques d'Analyse et de contrôle dans les I.A.A., Linden G. APRIA, 2.
- LEFEBRE, J. (1988). "*Rhéologie et alimentation. Les concepts, les méthodes et les applications de rhéologie dans le domaine alimentaire*". Revue française de diététique, 126, 3-15
- LIGHT, J. M. (1990). "*Modified Foods Starches : Why, What, Where and how*", Cereal Foods world, 35, (11), 1081-1092.
- LOISEL, C., DELLA VALLE, D., DOUBLIER, J. L. y MOLIZ, T. (1994). "*Influence du procédé de fabrication sur les propriétés d'écoulement d'une formule amyliacée de type crème dessert*". AGORAL
- LOPEZ, D., NADISON, J., DOREAU, A. y ASSOURIAS, C. (1989). "*Interactions amidon carragenanes dans les crèmes dessert*", Doc. Technique de National Starch & Chemical.
- PARKER, A. y TILLY, G. (1993). "*Gels thixotropes de carragenane et desserts lactes*". Traitement Industriel des fluides alimentaires non-newtoniens, Le Croisic VI, 131-140.
- PERNETTE LANGLEY-DANYSZ (1994). R. I. A. 514, 26-29.
- PHILLIPS, M. C. (1981). "*Protein conformation at liquid interfaces and its role in stabilizing emulsions and foams*". Food Technology, 50-57.
- POWELL, E. L. (1973). "*Starch amylopectin*". En Whistler, R. L. (ed), Industrial gums. Polysaccharides and their derivatives, 567-575.
- ROBERT BRUNNER, J. (1985). "*Características de los líquidos alimenticios de origen animal : la leche*". En Fennema, O.R. (ed), Introducción a la ciencia de los alimentos. Ed. Reverté. 2, (14), 723-766.
- ROBIN, J. P., MERCIER, C., CHARBONIER, R. y GUILBOT, A. (1974). "*Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch*". Cereal Chem. 51, 389-406.

---

RUTEMBERG, M. W. (1980). "*Starch and its modifications*". Davidson, R. L. (ed), Handbook of water soluble gums and resins. Mc Graw-hill. 22.

SANDERSON, G. R. (1981). "*Polysaccharides in foods*". Food Technology, 7, 50-57,83.

SHARMA, S. C. (1981). "*Gums and hydrocolloids in oil-water emulsions*". Food Technology, 1, 59-67.

THIBAUT, J. F. y COLONNA, P. (1986). "*Bases moléculaires des phénomènes de gélification des polysaccharides*". Propriétés fonctionnelles des polysaccharides, APRIA-Lavoisier, 77-112.

THIBAUT, J. F. y PETIT, R. (1979). "*Les substances pectiques : généralités et domaine d'application dans les industries alimentaires*". Industries Alimentaires et Agricoles. 12, 1231-1240.

TOWLE, G. A. (1973). "*Carrageenan*". En Whistler, R. L. (ed), Industrial gums. Polysaccharides and their derivatives, 83-114.