

# ESTUDIO DE SISTEMAS MODELO CON POLISACÁRIDOS PARA LA FORMULACIÓN DE SALSAS APTAS PARA CALENTAMIENTO EN MICROONDAS.

L.M. Guardedeño, J.M. Catalá-Civera, T. Sanz, A. Salvador, S. M. Fiszman, I. Hernando <sup>1</sup>.

## RESUMEN

En el presente estudio se caracteriza la influencia de distintos polisacáridos (almidón nativo y modificado y  $\iota$ ,  $\lambda$  y  $\kappa$  carragenatos) y de la sal sobre las propiedades dieléctricas, la reología y la microestructura en sistemas modelo. El objetivo es conocer la conveniencia del uso de estos ingredientes para la futura formulación de salsas con propiedades óptimas para su calentamiento en horno microondas. Los resultados obtenidos muestran que los almidones de maíz (nativo y modificado) suministran una viscosidad adecuada a las salsas, aunque provocan una disminución significativa ( $p < 0.05$ ) en el factor de pérdidas lo que afecta negativamente a la eficacia del calentamiento; sin embargo, no afectan significativamente ( $p < 0.05$ ) a la profundidad de penetración. La disminución del factor de pérdidas se relaciona con una disminución de agua libre en el sistema, lo cual se observa por Cryo-SEM a nivel microestructural. El uso de  $\iota$ ,  $\lambda$  y  $\kappa$ -carragenatos no afecta significativamente ( $p < 0.05$ ) al factor de pérdidas por lo que podrían usarse como espesantes en sustitución parcial de los almidones. Por otro lado, la sal es un factor significativamente positivo ( $p < 0.05$ ) para el factor de pérdidas y negativo para la profundidad de penetración, lo que hace necesario su uso en una cantidad adecuada para optimizar el calentamiento según el tipo de producto que se desee elaborar. La relación entre las propiedades reológicas y las propiedades dieléctricas depende del tipo de sistema. En los sistemas con almidón el aumento en la consistencia se relaciona con la disminución del agua libre y por tanto con la disminución en el factor de pérdidas. Por su parte, la influencia del carragenato y de la sal no se relaciona con las propiedades de flujo.

**PALABRAS CLAVE:** polisacáridos, almidón, carragenato, salsas, microondas, reología, microestructura, propiedades dieléctricas.

## RESUM

En el present estudi es caracteritza la influència de distints polisacàrids (midó natiu i modificat i  $\iota$ ,  $\lambda$  i  $\kappa$  carraguenina) i de la sal sobre les propietats dielèctriques, la reologia i la microestructura en sistemes model. L'objectiu és conèixer la conveniència de l'ús d'estos ingredients per a la futura formulació de salses amb propietats òptimes per al seu calfament en forn microones.

---

<sup>1</sup> Departamento de Tecnología de Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia. Camino de Vera s/n 46022, Valencia (Spain).

Els resultats obtinguts mostren que els midons de dacsca (natiu i modificat) subministren una viscositat adequada a les salses, encara que provoquen una disminució significativa ( $p < 0.05$ ) en el factor de pèrdues el que afecta negativament l'eficàcia del calfament; no obstant, no afecten significativament ( $p < 0.05$ ) a la profunditat de penetració. La disminució del factor de pèrdues es relaciona amb una disminució d'aigua lliure en el sistema, la qual cosa s'observa per Cryo-SEM a nivell microestructural. L'ús de  $\iota$ ,  $\lambda$  i  $\kappa$ -carraguenines no afecta significativament ( $p < 0.05$ ) al factor de pèrdues pel que podrien usar-se com espesseïdors en substitució parcial dels midons. D'altra banda, la sal és un factor significativament positiu ( $p < 0.05$ ) per al factor de pèrdues i negatiu per a la profunditat de penetració, la qual cosa fa necessari l'ús d'una quantitat adequada per a optimitzar el calfament segons el tipus de producte que es desitja elaborar. La relació entre les propietats reològiques i les propietats dielèctriques depèn del tipus de sistema. En els sistemes amb midó l'augment en la consistència es relaciona amb la disminució de l'aigua lliure i per tant amb la disminució en el factor de pèrdues. Per la seua banda, la influència de la carraguenina i de la sal no es relaciona amb les propietats de flux.

**PARAULES CLAU:** polisacàrids, midó, carraguenina, salses, microones, reologia, microestructura, propietats dielèctriques.

## **ABSTRACT**

The influence of different polysaccharides (native and modified starch and  $\iota$ ,  $\lambda$  and  $\kappa$  carrageenan) and salt on dielectric properties, rheology, and microstructure of model systems is studied in the present work. The aim is to know the convenience of using such ingredients in the future formulation of sauces with optimal properties for microwave heating. The results show that corn starches (both native and modified) give proper viscosity to sauces, although they cause a significant decrease ( $p < 0.05$ ) on loss factor, which affects negatively heating efficiency; however, they do not significantly affect penetration depth. The decrease in the loss factor is related to a decrease in the free water content in the system, which is observed by Cryo-SEM at a microstructural level. The use of  $\iota$ ,  $\lambda$  and  $\kappa$  carrageenan do not significantly ( $p < 0.05$ ) affect loss factor, so they could be used as thickeners, substituting partially the use of starches. On the other hand, salt is a significant positive factor ( $p < 0.05$ ) for loss factor and negative for penetration depth, which makes necessary its use in an appropriate amount to optimize heating depending on the kind of product to be elaborated. The relationship between rheologic and dielectric properties depends on the type of system. In systems with starches the rise in consistency is related to a decrease in the free water content and so with the decrease in the loss factor. On the other hand, the influence of carrageenan and salt is not related to flow properties.

**KEYWORDS:** polysaccharides, starch, carrageenan, sauces, microwaves, rheology, microstructure, dielectric properties.

## INTRODUCCIÓN

El sector de los platos preparados es un mercado relativamente nuevo en continua expansión. Esto se debe fundamentalmente al ritmo de vida actual, al aumento del poder adquisitivo y a la disminución del tamaño de la unidad familiar entre otros, que han propiciado el avance de los nuevos hábitos de consumo marcados por el incremento de la demanda de productos envasados, de fácil preparación y listos para el consumo, sin renunciar por ello a la calidad organoléptica de los mismos.

En este contexto, calentar alimentos en hornos de microondas (MO) se ha convertido en una práctica consolidada en la mayoría de hogares debido a la rapidez, facilidad de manejo y ahorro de energía que conlleva su uso.

El calentamiento se produce porque la frecuencia de las MO es cercana a la frecuencia de resonancia natural de las moléculas de agua, por lo tanto, su energía es fácilmente absorbida por las moléculas de agua que hay en los alimentos. El movimiento oscilatorio de moléculas resulta retardado, produciendo fricción mecánica con el medio que se disipa en forma de calor (Decareau, 1985). La radiación electromagnética de longitud de onda de las MO produce corrientes eléctricas y como consecuencia se generan choques y fricción molecular que aumentan la energía cinética y por lo tanto, la temperatura. Sin embargo, intentar predecir el comportamiento de un alimento en el horno de MO a partir de su composición es una tarea difícil (Sun et al., 1995; Callay et al., 1995). Se debe tener en cuenta que cada alimento tiene un patrón de calentamiento complejo y único (Hegenbert, 1992), por lo que la tendencia actual ya no es adaptar las formulaciones existentes sino diseñar alimentos específicamente aptos para MO (Meda et al., 2005).

El comportamiento de los alimentos frente a las MO depende de forma primaria de sus propiedades dieléctricas (constante dieléctrica y factor de pérdidas) que determinan, de forma macroscópica, la interacción de la energía electromagnética con los materiales (Metaxas y Meredith, 1993). La constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ) cuantifica la capacidad de un material para almacenar energía y polarizarla cuando es sometido a un campo eléctrico. El factor de pérdidas ( $\epsilon''$ ) está relacionado con la cantidad de energía que se disipa en forma de calor. Mediante estas propiedades se pueden obtener otras que ayudan a caracterizar el calentamiento por MO, entre ellas se encuentra la profundidad de penetración ( $d$ ) que muestra la profundidad a la cual la energía disminuye a un 37% de su valor en la superficie del material (Datta y Anantheswaran 2001). Estas propiedades varían con diversos factores: el contenido en humedad es generalmente el predominante, pero también dependen de la temperatura, densidad, composición y estructura del alimento. Respecto a la composición química, el factor más importante es la presencia de iones móviles y de los momentos dipolares permanentes asociados al agua y otras moléculas.

En muchos alimentos se emplean salsas o sistemas líquidos que recubren, o en los que están inmersos, trozos de alimentos sólidos (carne, lasaña, etc.). La fase continua actúa como medio de transmisión de calor por

conducción a la fase sólida, evitando también su deshidratación. Los polisacáridos son ingredientes de amplia utilización en este tipo de productos líquidos o semilíquidos. Se caracterizan por su capacidad para fijar moléculas de agua y actúan como espesantes pudiendo afectar a las propiedades dieléctricas de un alimento al ser capaces de cambiar sus propiedades de hidratación y viscosidad (Miller et al., 1991). Aunque existen estudios acerca de las propiedades dieléctricas de diversos sistemas alimentarios (Bengtsson et al., 1963; Bengtsson y Risman, 1971; Jain y Voss, 1987; Mudgett et al., 1979; Nelson, 1978), la información sobre sistemas con hidrocoloides es escasa; sólo Nelson et al (1991) estudiaron las propiedades dieléctricas en algunos hidrocoloides en polvo pero no en disolución.

El objetivo de este estudio es analizar el comportamiento de diferentes polisacáridos en sistemas modelo para optimizar la formulación de salsas aptas para calentamiento en microondas. Para ello, se analizan las propiedades dieléctricas, la reología y la microestructura de los diferentes sistemas.

## **MATERIAL Y MÉTODOS**

### **Materiales**

Almidón nativo de maíz (C Gel 03401, Cargill, Inc., Minneapolis, MN USA), almidón de maíz waxy modificado (fosfato de dialmidón hidroxipropilado, C Polar Tex 06748, Cargill, Inc., Minneapolis, USA),  $\iota$ -carragenato (Secovis IS, Hispanagar, Burgos, España),  $\lambda$ -carragenato (Secolacta BR, Hispanagar, Burgos, España),  $\kappa$ -carragenato (Satiagel RPI 740, Degussa, Essen, Alemania) y cloruro sódico (Panreac Química SAU, Barcelona, España).

### **Diseño experimental y preparación de muestras**

Se prepararon cinco sistemas modelo compuestos por sal y cada uno de los distintos polisacáridos utilizados: almidón nativo (SAN), almidón modificado (SAM),  $\iota$ -carragenato ( $S_{\iota}C$ ),  $\lambda$ -carragenato ( $S_{\lambda}C$ ) y  $\kappa$ -carragenato ( $S_{\kappa}C$ ). La cantidad de sal y de polisacárido en cada sistema modelo se fijó según un modelo estadístico de superficie de respuesta. Se empleó un diseño de experimentos central compuesto, rotatable y ortogonal con dos factores (cantidad de sal y cantidad de polisacárido) para analizar su efecto combinado sobre los parámetros analizados. Los niveles de los factores para cada sistema se recogen en la tabla 1. El punto central de cada sistema (muestra 1-8) fue establecido según pruebas previas en el laboratorio.

Para la preparación de cada muestra, se pesó la cantidad necesaria de sal y de polisacárido (tabla 1) y se dispersó en 100 g de agua. La mezcla se vertió en un robot de cocina (Thermomix TM 31, Vorwerk, Wuppertal, Alemania) y se agitó a 2000 rpm durante 5 minutos y medio hasta llegar a 90°C. La mezcla se mantuvo durante 6 min a la misma velocidad y

temperatura. Las muestras obtenidas se almacenaron en frascos de plástico en refrigeración durante 24 horas hasta su análisis.

**TABLA 1.** Composición de los sistemas modelo empleados. P: polisacárido; SAN: sistema con almidón nativo; SAM: sistema con almidón modificado; S $\iota$ C sistema con  $\iota$ -carragenato; S $\lambda$ C sistema con  $\lambda$ -carragenato; S $\kappa$ C: sistema con  $\kappa$ -carragenato. Los valores representan los gramos de polisacárido y sal.

Muestra	Sistema modelo									
	SAN		SAM		S $\iota$ C		S $\lambda$ C		S $\kappa$ C	
	Sal	P	Sal	P	Sal	P	Sal	P	Sal	P
1	4	3.5	4	3.5	4	0.55	4	1.2	4	0.55
2	4	3.5	4	3.5	4	0.55	4	1.2	4	0.55
3	4	3.5	4	3.5	4	0.55	4	1.2	4	0.55
4	4	3.5	4	3.5	4	0.55	4	1.2	4	0.55
5	4	3.5	4	3.5	4	0.55	4	1.2	4	0.55
6	4	3.5	4	3.5	4	0.55	4	1.2	4	0.55
7	4	3.5	4	3.5	4	0.55	4	1.2	4	0.55
8	4	3.5	4	3.5	4	0.55	4	1.2	4	0.55
9	7	3.5	7	3.5	7	0.55	7	1.2	7	0.55
10	1	3.5	1	3.5	1	0.55	1	1.2	1	0.55
11	1.9	1.7	1.9	1.7	1.9	0.4	1.9	0.9	1.9	0.4
12	6.1	1.7	6.1	1.7	6.1	0.4	6.1	0.9	6.1	0.4
13	4	6	4	6	4	0.8	4	1.6	4	0.8
14	6.1	5.3	6.1	5.3	6.1	0.7	6.1	1.5	6.1	0.7
15	4	1	4	1	4	0.3	4	0.8	4	0.3
16	1.9	5.3	1.9	5.3	1.9	0.7	1.9	1.5	1.9	0.7

### Propiedades de flujo

Se realizaron ensayos de flujo viscoso con un reómetro de esfuerzo controlado (RheoStress 1, Thermo Haake, Karlsruhe, Alemania) equipado con un baño termostático (Phoenix, Thermo Haake, Karlsruhe, Alemania) para el control de la temperatura. Se utilizaron dos sensores con geometría plato-plato serrado de diámetros 35 mm (para muestras más viscosas) y 60 mm (para muestras más líquidas). La distancia entre platos se fijó en 1 mm. Se realizaron curvas de flujo a velocidades de cizalla comprendidas entre 0.01 y 100 s<sup>-1</sup> en un tiempo total de 600 s a 20 °C. Se realizaron tres repeticiones por cada muestra estudiada. Los datos experimentales se ajustaron al modelo de Ostwald-de Waele usando el programa Rheowin 3 Data Manager (Thermo Haake, Karlsruhe, Alemania).

### Propiedades dieléctricas

La determinación de la constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ) y el factor de pérdidas ( $\epsilon''$ ) se llevó a cabo a 2.45 GHz mediante una sonda conectada a un analizador vectorial de redes (Hewlett-Packard 85070M, Hewlett Packard

Company, Palo Alto, CA, Estados Unidos). Cada medida se realizó por triplicado. La profundidad de penetración ( $d$ ) se determinó mediante la ecuación 1 (Datta y Anantheswaran 2001):

$$d = \frac{\lambda_0}{2 \cdot \pi \cdot \sqrt{2 \cdot \epsilon'}} \cdot \left[ \sqrt{1 + \left( \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right)^2} - 1 \right]^{-1/2} \quad (1)$$

donde:  $\lambda_0$  = longitud de onda en el vacío (0.12237 m a una frecuencia de 2.45 GHz);  $\epsilon'$  = constante dieléctrica;  $\epsilon''$  = factor de pérdidas

## **Cryo-SEM**

La caracterización de la microestructura se llevó a cabo con la técnica de microscopía electrónica de barrido a bajas temperaturas (Cryo-SEM). Para ello, las muestras se sumergieron en N<sub>2</sub> nieve a  $T \leq -210$  °C y se transfirieron a un Cryo-Trans (CT1x500C, Oxford Instruments Ltd., Oxford, Reino Unido) acoplado a un microscopio electrónico de barrido (Jeol JSM 5410, Tokio, Japón) que trabaja en condiciones de congelación ( $T < -130$  °C). Las muestras se sublimaron a -90 °C, se recubrieron con Au (0.2 kPa, 40 mA) y se observaron en el microscopio a 15 kV y a una distancia de trabajo de 15 mm.

## **Análisis de imagen**

Las imágenes obtenidas por Cryo-SEM se analizaron mediante el software Analisis AUTO (Soft Imaging Systems GMBH, Müsnter, Germany) para determinar el tamaño de las celdas creadas tras la sublimación de las muestras.

## **Análisis estadístico**

El análisis estadístico de los resultados obtenidos se realizó mediante el análisis de la varianza (ANOVA) y las diferencias mínimas significativas (LSD) se calcularon a un nivel de significación  $p \leq 0.05$ . Para ello se empleó el programa estadístico Statgraphics Plus versión 5.1 (Manugistics, Inc., Rockville, MA, Estados Unidos).

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## **Propiedades de flujo**

El índice de flujo ( $n$ ) obtenido mediante el ajuste al modelo de Ostwald-de Waele para todas las muestras fue siempre menor a 1, lo que confirma que las muestras estudiadas se comportaron como fluidos pseudoplásticos, en los que la viscosidad disminuye conforme aumenta la velocidad de cizalla (tabla 2).

**TABLA 2.** Índice de flujo ( $n$ ) e índice de consistencia ( $k$ ) de los diferentes sistemas. SAN: sistema con almidón nativo; SAM: sistema con almidón modificado; S $\iota$ C sistema con  $\iota$ -carragenato; S $\lambda$ C sistema con  $\lambda$ -carragenato; S $\kappa$ C: sistema con  $\kappa$ -carragenato; nd: datos no disponibles.

Muestra	Sistema modelo									
	SAN		SAM		S $\iota$ C		S $\lambda$ C		S $\kappa$ C	
	n	k (Pa·s <sup>n</sup> )	n	k (Pa·s <sup>n</sup> )	n	k (Pa·s <sup>n</sup> )	n	k (Pa·s <sup>n</sup> )	n	k (Pa·s <sup>n</sup> )
1	0.29 (0.03)	26.18 (0.97)	0.35 (0.01)	3.95 (0.21)	0.14 (0.02)	10.82 (2.46)	0.19 (0.05)	20.42 (1.76)	0.03 (0.00)	10.83 (1.31)
2	0.24 (0.01)	26.07 (0.84)	0.38 (0.02)	2.97 (0.35)	0.12 (0.01)	16.15 (0.86)	0.21 (0.00)	15.77 (0.76)	0.02 (0.01)	10.05 (0.59)
3	0.29 (0.03)	27.08 (0.42)	0.24 (0.01)	2.08 (0.17)	0.08 (0.05)	11.82 (1.05)	0.19 (0.05)	19.69 (1.04)	0.02 (0.00)	10.10 (0.44)
4	0.23 (0.05)	28.27 (0.53)	0.35 (0.01)	3.97 (0.14)	0.11 (0.04)	15.93 (0.97)	0.19 (0.01)	16.74 (1.17)	0.04 (0.02)	10.88 (0.72)
5	0.19 (0.00)	22.98 (3.08)	0.35 (0.01)	3.71 (0.15)	0.10 (0.02)	15.53 (0.81)	0.15 (0.00)	19.07 (0.01)	0.04 (0.01)	11.43 (1.44)
6	0.21 (0.02)	25.85 (2.96)	0.37 (0.01)	3.76 (0.14)	0.06 (0.01)	14.33 (0.01)	0.19 (0.00)	17.85 (0.33)	0.01 (0.00)	9.45 (1.19)
7	0.19 (0.01)	21.51 (1.27)	0.35 (0.00)	3.60 (0.15)	0.11 (0.01)	17.19 (1.32)	0.16 (0.02)	18.85 (0.04)	0.06 (0.01)	12.85 (0.29)
8	0.19 (0.04)	23.85 (0.82)	0.22 (0.00)	2.45 (0.18)	0.08 (0.03)	12.96 (1.10)	0.22 (0.01)	16.61 (0.04)	0.02 (0.00)	11.13 (1.85)
9	0.20 (0.01)	26.11 (0.22)	0.35 (0.01)	4.46 (0.02)	0.12 (0.05)	18.67 (0.57)	0.11 (0.07)	17.90 (0.64)	0.06 (0.01)	4.30 (0.60)
10	0.32 (0.02)	28.64 (0.26)	0.35 (0.01)	3.81 (0.01)	0.11 (0.02)	15.96 (0.08)	0.17 (0.02)	36.57 (3.59)	nd	nd
11	0.44 (0.22)	0.10 (0.06)	0.43 (0.08)	0.08 (0.01)	0.13 (0.02)	8.52 (1.70)	0.19 (0.00)	17.67 (1.27)	nd	nd
12	0.65 (0.09)	0.09 (0.01)	0.15 (0.10)	0.05 (0.01)	0.21 (0.02)	12.43 (1.21)	0.32 (0.04)	12.74 (0.26)	0.11 (0.03)	0.61 (0.09)
13	0.09 (0.03)	125.10 (9.05)	0.24 (0.01)	49.90 (1.28)	0.10 (0.00)	31.58 (0.32)	0.14 (0.02)	39.56 (2.50)	nd	nd
14	0.11 (0.07)	84.84 (1.72)	0.24 (0.00)	35.75 (1.79)	0.17 (0.02)	31.33 (3.43)	0.31 (0.00)	43.25 (4.32)	0.01 (0.00)	12.55 (0.69)
15	0.43 (0.23)	0.05 (0.01)	0.18 (0.01)	0.05 (0.01)	0.20 (0.01)	4.20 (0.47)	0.23 (0.07)	9.13 (1.99)	0.10 (0.03)	0.50 (0.08)
16	0.28 (0.05)	115.45 (3.32)	0.24 (0.00)	35.53 (3.13)	0.01 (0.00)	18.87 (0.72)	0.28 (0.01)	89.99 (4.65)	nd	nd

Los datos representan la media de tres repeticiones. Entre paréntesis se muestra la desviación estándar.

Los sistemas con carragenato presentaron, un comportamiento pseudoplástico más acusado ( $n$  más próximo a 0) que los sistemas con almidón lo que indica su mayor complejidad estructural. Por su parte, la comparación entre ambos almidones muestra que el SAN presentó, en general, una mayor pseudoplasticidad que el SAM. Ésta diferencia entre almidones nos indica una diferencia estructural entre ambos. En el caso del SAM es de esperar que la estructura se corresponda con un sistema particular formado por los gránulos de almidón gelatinizados que han resistido el calentamiento sin romperse gracias a su modificación por entrecruzamiento y sustitución. Por su parte en el SAN, los gránulos de almidón gelatinizados no habrán resistido el calentamiento y se habrán roto, produciéndose la solubilización de la amilosa y la amilopectina contenidas en su interior. Respecto a la comparación de los distintos sistemas con carragenato, el  $S_{\kappa}C$  mostró el comportamiento pseudoplástico más acusado, seguido del  $S_{\iota}C$  y del  $S_{\lambda}C$ .

El sistema SAM presentó, en general, los valores más elevados del índice de flujo mientras que el sistema  $S_{\kappa}C$  mostró los valores más bajos, por lo que se puede afirmar que el sistema modelo con mayor comportamiento pseudoplástico es el que contiene  $\kappa$ -carragenato.

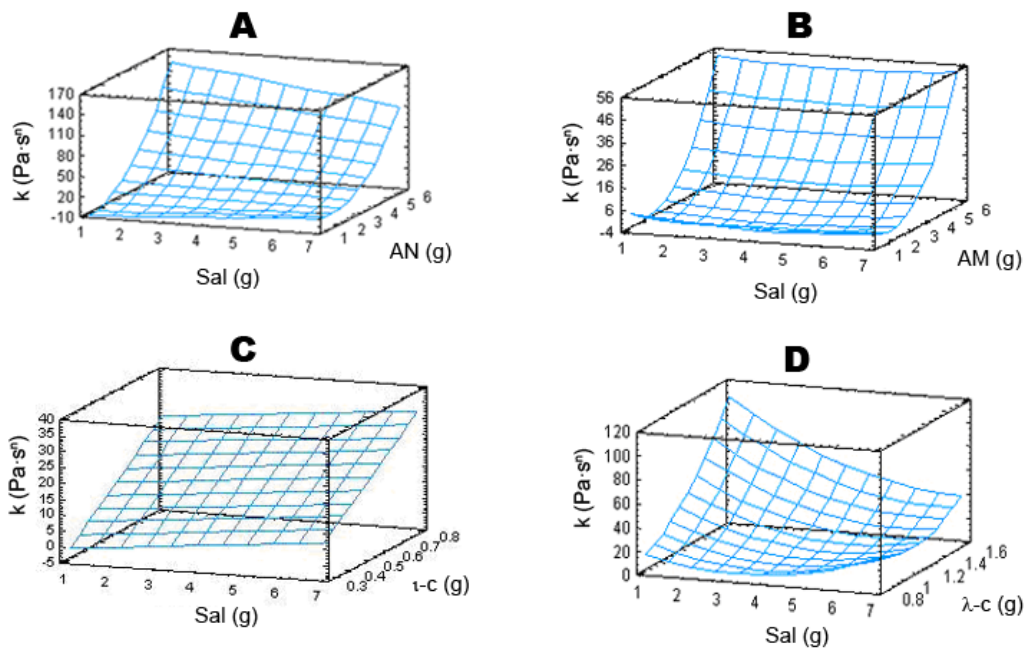
Cuando la cantidad de sal en la muestra es pequeña un aumento en la cantidad de espesante provocó una disminución del índice de flujo para todos los sistemas, excepto para  $S_{\lambda}C$ . A niveles intermedios de sal, al aumentar la cantidad de polisacárido también disminuyó el índice de flujo salvo para el sistema SAM donde aumentó. Finalmente, si el contenido en sal es elevado, al aumentar el nivel de polisacárido disminuyó el índice de flujo en los sistemas SAN y  $S_{\kappa}C$ , mientras que aumentó su valor en el sistema SAM y no se apreció una tendencia definida en los sistemas  $S_{\iota}C$  y  $S_{\lambda}C$ . En resumen, el efecto de la sal sobre el índice de flujo no es predecible ni generalizable para los distintos sistemas modelo estudiados.

Respecto al índice de consistencia ( $k$ ), parámetro del modelo de Ostwald de Waele representativo de la resistencia al flujo, en la figura 1 se muestran los correspondientes gráficos de superficie de respuesta en los diferentes sistemas modelo. Todos los ingredientes polisacáridos afectaron de forma significativa y positiva a la variable  $k$ , es decir el aumento en su concentración aumentó la consistencia del sistema, lo que confirma su utilización como agentes espesantes en la industria alimentaria. El almidón nativo originó valores más elevados de  $k$  que el almidón modificado. El sistema  $S_{\kappa}C$  a elevadas concentraciones produjo la formación de geles fuertes y rígidos, por lo que en estas muestras no se pudieron determinar las propiedades de flujo.

La sal afectó de forma significativa y negativa al índice de consistencia en los sistemas modelo SAN y  $S_{\lambda}C$ ; sin embargo, al existir interacciones significativas entre la sal y el espesante se observó como a niveles altos de sal y bajos de espesante se produjo un aumento en el índice de consistencia. El almidón, a diferencia de los carragenatos, no contiene grupos ionizables, por lo que en principio no debería ser sensible a las sales. Sin embargo, en sistemas modelo se ha visto que sí se ve afectado cuando iones como fosfatos, acetatos, cloruros, citratos, sulfatos y tartratos y



cationes como sodio y calcio, se encuentran en concentraciones muy altas (Badui, 2006). El efecto de la sal sobre el SAN se podría explicar debido a la competencia que existe entre la sal y el almidón por el agua, que limitaría el hinchamiento de los gránulos de almidón nativo y por tanto disminuiría la consistencia que imparten al sistema. A diferencia del SAN, en el sistema SAM la sal no fue un factor significativo.



**FIGURA 1.** Gráficos de superficie de respuesta de la variable índice de consistencia ( $k$ ) en relación con la cantidad de sal y polisacárido. A: sistema modelo SAN; (B) sistema modelo SAM; (C) sistema modelo S<sub>1</sub>C; (D) sistema modelo S<sub>λ</sub>C; AN: almidón nativo; AM: almidón modificado; 1-c: 1-carragenato; λ-c: λ-carragenato.

Con respecto al sistema S<sub>1</sub>C, se observó que la sal ejerció un efecto significativo y positivo. Michel et al. (1997) demostraron que el módulo de elasticidad (el cual indica la rigidez de un material) dependía de la concentración y naturaleza del catión en contacto con el 1-carragenato. Dado que las moléculas de carragenato contienen grupos sulfato cuya repulsión evita la agregación de cadenas, no es sorprendente que las propiedades reológicas estén influenciadas por la adición de cationes que protegen de la repulsión electrostática a los grupos sulfato. Es por ello que la adición de cationes puede ampliar la región cristalina de la red de 1-carragenato y así, aumentar el módulo de elasticidad (Michel et al., 1997). Este hecho explicaría el efecto positivo de la sal en la variable respuesta índice de consistencia. El λ-carragenato no gelifica, al tener más cargas negativas en su estructura química; esto limitaría la ampliación de las zonas cristalinas de la red, por lo que no se produce el aumento de su consistencia.

En cuanto al sistema SkC, las muestras en las que se utilizó menos sal, no se pudieron analizar por la formación de un gel rígido; es decir, a niveles bajos de sal se consigue la mayor consistencia posible en el gel. Es sabido que la adición de sales tales como NaCl, KCl y CaCl<sub>2</sub> en una concentración adecuada hace aumentar la fuerza de los geles de κ- carragenato debido al aumento en la ordenación de la conformación y su posterior agregación (Lai et al., 2000).

## **Propiedades dieléctricas**

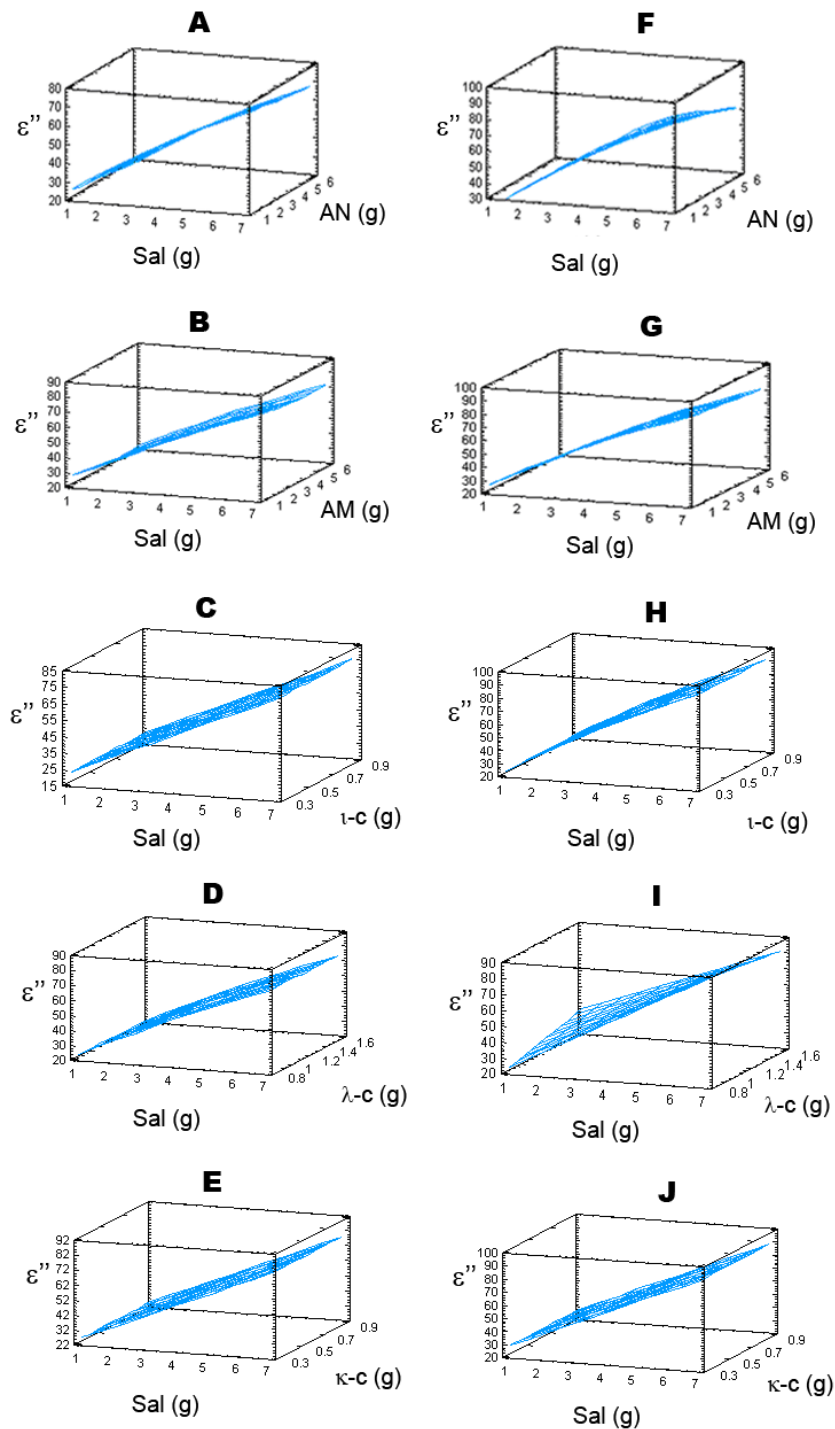
### **FACTOR DE PÉRDIDAS**

La figura 2 muestra los gráficos de las superficies de respuesta del factor de pérdidas ( $\epsilon''$ ) a 20 y 40 °C para los distintos sistemas. El factor de pérdidas se vió significativa y positivamente influenciado por la cantidad de sal en todos los sistemas modelo analizados.

Se sabe que la adición de sal a sistemas alimenticios con un elevado contenido en agua provoca un incremento en  $\epsilon''$ . Bircan et al. (1998) observaron que la adición de sal al agua provocaba un aumento del factor de pérdidas por encima del correspondiente al agua pura. Piyasena et al. (2003) observaron un aumento significativo del factor de pérdidas cuando se aumentaba la concentración de sal en disoluciones de almidón de maíz, a distintas frecuencias y temperaturas y atribuyeron este hecho a la elevada conductividad asociada conforme la concentración de sal aumenta. Sakai et al. (2005) también observaron un aumento en el factor de pérdidas al aumentar la concentración de sal en agua y en geles de agar al 1 %.

Con respecto a la influencia de la temperatura los valores de  $\epsilon''$  a 40 °C son significativamente superiores con respecto a 20 °C para todos los sistemas modelo. Umbach et al. (1992) observaron para diferentes disoluciones de almidón que el calentamiento causaba un aumento en el factor de pérdidas. Similares resultados fueron obtenidos por Piyasena et al. (2003) para disoluciones de almidón de maíz cuando la temperatura aumentaba de 20 a 80 °C a una frecuencia de 10 MHz. No obstante, en disoluciones de almidón de patata, trigo, maíz y maíz waxy a 2.75 Hz (Ryynänen et al., 1996) y de almidón de trigo, tapioca, arroz, maíz, maíz waxy y almidón alto en amilosa a 2.45 Hz (Ndife et al. 1998) se observó que el factor de pérdidas decrecía al aumentar la temperatura.

El efecto del nivel de polisacárido empleado difiere según el sistema modelo. Así, para los sistemas SAN y SAM el aumento en la cantidad de almidón utilizada es un factor significativamente negativo para  $\epsilon''$ . Este hecho ya ha sido observado por Ryynänen et al. (1996) y Ndife et al. (1998) para las disoluciones de almidón mencionadas anteriormente. Motwani et al. (2007) atribuyen este hecho a que al incrementar la cantidad de almidón en el sistema, se produce una mayor retención de agua en las cadenas moleculares de los polímeros de almidón lo que modifica el agua libre que a su vez afecta a las propiedades dieléctricas del sistema. Para los sistemas S<sub>1</sub>C, S<sub>2</sub>C y S<sub>3</sub>C el efecto del espesante no es significativo.



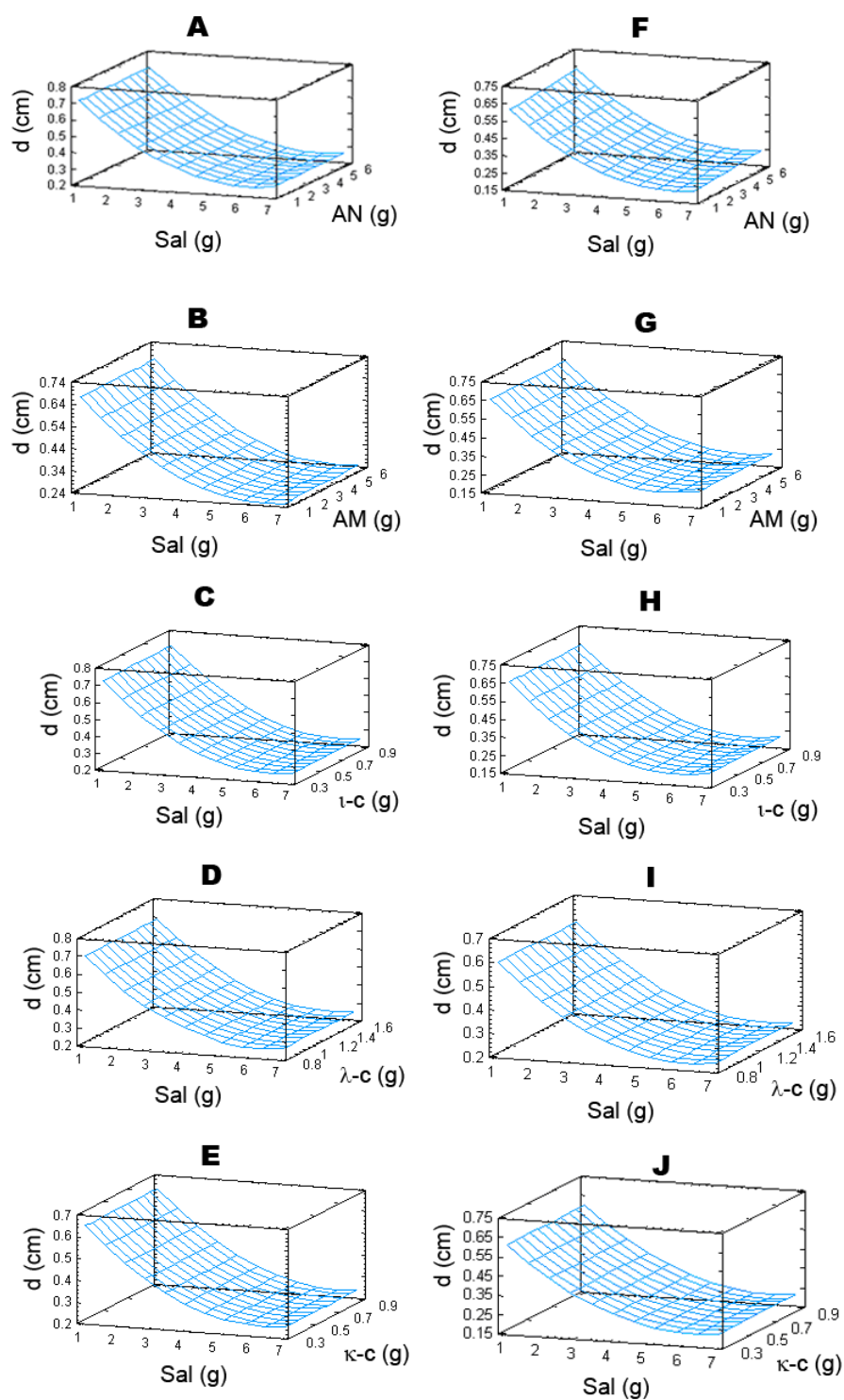
**FIGURA 2.** Gráficos de superficie de respuesta de la variable factor de pérdidas ( $\epsilon''$ ) en relación con la cantidad de sal y polisacárido. A y F: sistema modelo SAN; B y G: sistema modelo SAM; C y H: sistema modelo S $\iota$ C; D e I: sistema modelo S $\lambda$ C; E y J: sistema modelo S $\kappa$ C; AN: almidón nativo; AM: almidón modificado;  $\iota$ -c:  $\iota$ -carragenato;  $\lambda$ -c:  $\lambda$ -carragenato;  $\kappa$ -c:  $\kappa$ -carragenato. Las medidas se realizaron a 20 °C (A, B, C, D, E) y a 40 °C (F, G, H, I, J).

## PROFUNDIDAD DE PENETRACIÓN.

La profundidad de penetración ( $d$ ) se vió significativa y negativamente afectada por la cantidad de sal en el sistema. La figura 3 muestra los gráficos de superficie de respuesta de la profundidad de penetración a 20 y 40 °C para los distintos sistemas. Piyasena et al. (2003) observaron que al aumentar la concentración de sal en disoluciones de almidón de maíz se producía una reducción considerable de la profundidad de penetración. Esta observación no es sorprendente ya que la profundidad de penetración está inversamente relacionada con el factor de pérdidas y éste aumenta conforme lo hace la cantidad de sal.

En cuanto al efecto del polisacárido en la profundidad de penetración, únicamente el almidón nativo a 40°C hizo aumentar significativamente este parámetro, mientras que no hubo influencia significativa en el resto de sistemas.

Por otro lado, los valores de  $d$  fueron significativamente menores al aumentar la temperatura para todos los sistemas modelo. Este hecho también fue observado por Piyasena et al. (2003) en disoluciones de almidón de maíz.

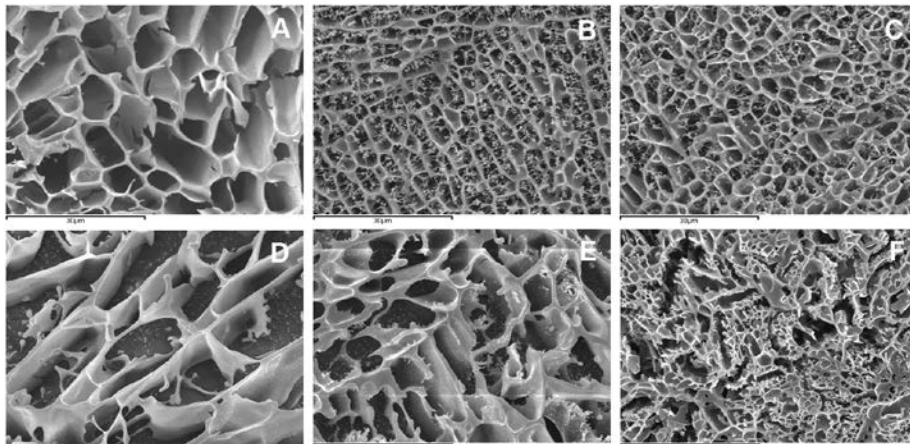


**FIGURA 3.** Gráficos de superficie de respuesta de la variable profundidad de penetración ( $d$ ) en relación con la cantidad de sal y polisacárido. A y F: sistema modelo SAN; B y G: sistema modelo SAM; C y H: sistema modelo  $S_{\iota}C$ ; D e I: sistema modelo  $S_{\lambda}C$ ; E y J: sistema modelo  $S_{\kappa}C$ ; AN: almidón nativo; AM: almidón modificado;  $\iota$ -c:  $\iota$ -carragenato;  $\lambda$ -c:  $\lambda$ -carragenato;  $\kappa$ -c:  $\kappa$ -carragenato. Las medidas se realizaron a 20 °C (A, B, C, D, E) y a 40 °C (F, G, H, I, J).

## Microestructura

La técnica de Cryo-SEM se basa en la fijación física de los componentes estructurales de la muestra, lo que evita un paso de deshidratación en la preparación de la misma. Esto permite observar el agua de composición de la muestra y las interacciones entre el agua y los distintos componentes químicos.

La figura 4 presenta la estructura de muestras elaboradas con distintas cantidades de almidón nativo o modificado y la misma cantidad de sal (4 gramos). Se observó una matriz de celdas formada tras la sublimación de la escarcha superficial; este fenómeno es un artefacto inherente a la técnica de Cryo-SEM y se conoce como artefacto eutéctico o fenómeno de agregación de solutos (Llorca et al., 2005). El tamaño de celdas está relacionado con la interacción entre los componentes del sistema y el agua: a mayor tamaño de celda, menor interacción agua-componente y mayor cantidad de agua libre disponible en el sistema.

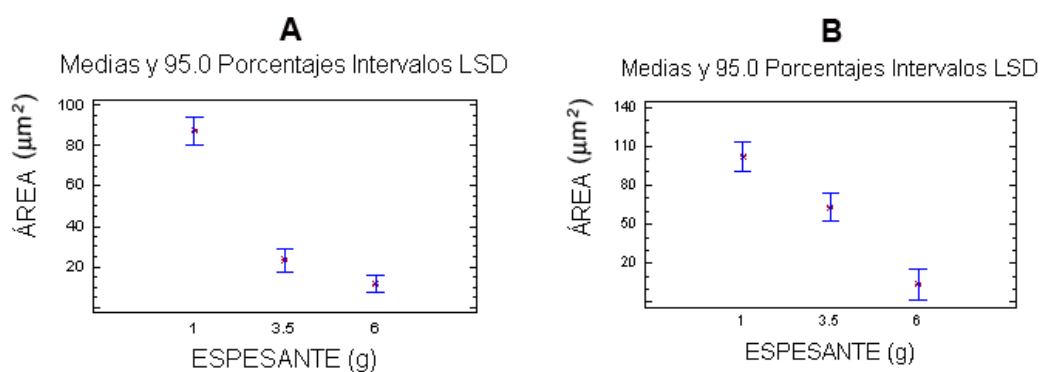


**FIGURA 4.** Cryo-SEM. A,B y C: sistema SAN elaborado con 4 g de sal y 1 (A), 3.5 (B) y 6 (C) g de almidón nativo. D,E y F: sistema SAM elaborado con 4 g de sal y 1 (D), 3.5 (E) y 6 (F) g de almidón modificado. Ampliación x 2000.

En la figura 4 se puede apreciar que al aumentar la cantidad de almidón, la matriz de celdas formada durante la sublimación de la muestra es más cerrada. El tamaño de celda de la figura 4C correspondiente a una muestra con 6 gramos de almidón es menor que el correspondiente a la figura 4B elaborada con 3.5 gramos de almidón y éste a su vez menor que el correspondiente a la figura 4A, que se corresponde a una muestra con 1 gramo de almidón. Lo mismo ocurre en las muestras elaboradas con AM (figura 4 D-F).

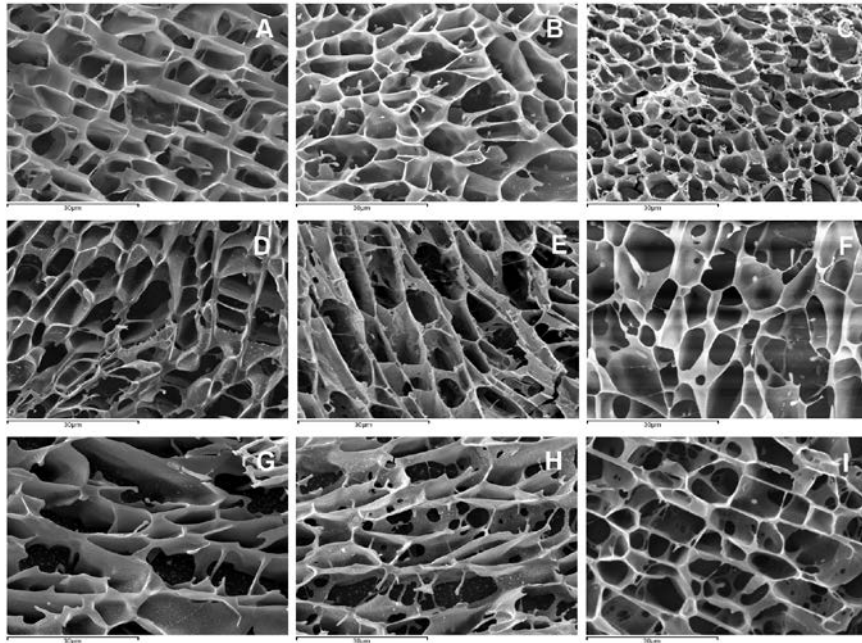
Con el objetivo de cuantificar el tamaño de celdas de las micrografías de la figura 4 se lleva a cabo un análisis de imagen en el que se miden las correspondientes áreas. La figura 5 muestra los gráficos de intervalos LSD de las muestras elaboradas con ambos almidones. Se puede comprobar (figura 5A) que al aumentar la cantidad de almidón nativo se produce una

disminución del área de celda, que resulta significativa al comparar las muestras con 1 y 3.5 gramos de espesante. En cuanto al almidón modificado (figura 5B) se puede apreciar la existencia de diferencias significativas entre las tres muestras elaboradas. Por lo tanto, en ambos casos, los sistemas elaborados con mayor cantidad de almidón presentan un tamaño de celda significativamente inferior, lo que sería indicativo de una menor presencia de agua libre en el sistema. Esta mayor retención de agua por parte de los polímeros de almidón sería la causa de la disminución significativa en el factor de pérdidas al aumentar su concentración, como se ha observado en el apartado de propiedades dieléctricas. Así mismo se relacionaría con el aumento en la consistencia.



**FIGURA 5.** Intervalos LSD para las muestras con almidón nativo (A) y almidón modificado (B).

En cuanto a los sistemas elaborados con los diferentes tipos de carragenato en los que se observó que el aumento en la cantidad de espesante no influía significativamente en el factor de pérdidas, se puede observar (figura 6) que el tamaño de celdas no varía al modificar la cantidad de espesante.



**FIGURA 6.** Cryo-SEM. A,B y C: sistema S<sub>1</sub>C elaborado con 4 g de sal y 0.3 (A), 0.55 (B) y 0.8 (C) g de  $\iota$ -carragenato; D, E y F: sistema S <sub>$\lambda$</sub> C elaborado con 4 g de sal y 0.8 (D), 1.2 (E) y 1.6 (F) de  $\lambda$ -carragenato; G, H e I: sistema S <sub>$\kappa$</sub> C elaborado con 4 g de sal y 0.3 (G), 0.55 (H) y 0.8 (I) g de  $\kappa$ -carragenato. Ampliación x 2000.

## CONCLUSIONES

El almidón de maíz (tanto nativo como modificado) provocó una disminución significativa en el factor de pérdidas, lo que afecta negativamente a la eficacia del calentamiento, mientras que no afectó significativamente a la profundidad de penetración. La disminución del factor de pérdidas se relacionó con una disminución de agua libre en el sistema, lo cual se observó por Cryo-SEM a nivel microestructural. Por su parte, el uso de carragenatos ( $\iota$ ,  $\lambda$  y  $\kappa$ -carragenato) no afectó significativamente al factor de pérdidas por lo que su uso en sustitución parcial de almidones podría resultar adecuado para minimizar el efecto negativo de éstos frente al factor de pérdidas. La sal fue un factor positivo para el factor de pérdidas y negativo para la profundidad de penetración, lo que hace necesario el uso de una cantidad adecuada de este ingrediente para optimizar el calentamiento según el tipo de producto que se desee elaborar.

La relación entre la consistencia de los sistemas y las propiedades dieléctricas fue diferente para los almidones y los carragenatos. En los sistemas con almidón, la disminución en el agua libre y el factor de pérdidas se relacionó con un aumento en la consistencia. Por su parte en los sistemas con carragenatos la consistencia no se relacionó con el agua libre del sistema y por tanto tampoco con las propiedades dieléctricas.

La influencia de la sal en las propiedades dieléctricas tampoco se explicó como consecuencia de cambios en las propiedades de flujo.



## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación por el apoyo económico (proyecto AGL2006-11653-C02) y la beca otorgada a L. M. Guardado. Al profesor J.M. Carot por su ayuda en el tratamiento estadístico de los datos.

## REFERENCIAS

- Badui, S. 2006. Química de los alimentos. Pearson Education, México.
- Bengtsson, N. E.; Melin, J.; Remi, K.; Soderling, S. 1963. Measurements of the dielectric properties of frozen and defrosted meat and fish in the frequency range 10-200 MHz. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 14:592-604.
- Bengtsson, N. E.; Risman, P.O. 1971. Dielectric properties of food at 3 GHz as determined by a cavity perturbation technique. II. Measurements on food materials. *Journal of Microwave*, 6:107-123.
- Bircan, C.; Barringer, S.A. 1998. Salt-starch interactions as evidenced by viscosity and dielectric property measurements. *Journal of Food Science*, 63 (6):983- 986.
- Callay, R.K.; Newborough, M.; Probert, D.; Callay, P. S. 1995. Predictive equations for the dielectric properties of foods. *International Journal of Food Science*, 29:699-713.
- Datta, A. K.; Anantheswaran, R. C. 2001. Handbook of microwave technology for food applications. Marcel Dekker, New York.
- Decareau R.V. 1985. Microwaves in the food processing industry. Academic Press Inc., Ltd., London.
- Hegenbert, S. 1992. Microwave quality: coming age. *Food product design*, 17:29-52.
- Jain, R.C.; Voss, W.A.G. 1987. Dielectric properties of raw and cooked chicken egg at 3 GHz, 23-140 degree C. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 22(4):221-227.
- Lai, V.M.F.; Wong, P.A.-L.; Lii, C.-Y. 2000. Effects of cation properties on sol-gel transition and gel properties of  $\kappa$ -carrageenan. *Journal of Food Science*, 65:1332-1337.
- Llorca, E.; Hernando, I.; Pérez-Munuera, I.; Quiles, A.; Larrea, V.; Fiszman, S.M.; Lluch, M.A. 2005. Microstructural study of frozen batter-coated squid rings prepared by an innovative process without a pre-frying step. *Food Hydrocolloids*, 19:297-302.
- Meda, V.; Orsat, V.; Raghavan, G.S.V. 2005. Microwave heating and dielectric properties of foods. En H. Schuder & M. Regier (eds). *The microwave Processing of Foods*. Cambridge CRC press, Woodhead Publishing, 61-75.
- Metaxas, A.C.; Meredith, R.J. 1983. *Industrial Microwave Heating*. Peter Peregrinus, Ltd., London.
- Miller, L.A.; Gordon, J.; Davis, E.A. 1991. Dielectric and thermal transition properties of chemically modified starches during heating. *Cereal Chemistry*, 68:441-448.
- Michel, A.S.; Mestdagh, M.M.; Axelos, M.A.V. 1997. Physico-chemical properties of carrageenan gels in presence of various cations. *International Journal of Biological Macromolecules*, 21:195-200.
- Motwani, T.; Seetharaman, K.; Anantheswaran, R. C. 2007. Dielectric properties of starch slurries as influenced by starch concentration and gelatinization. *Carbohydrate Polymers*, 67:73-79.
- Mudgett, R.E.; Mudgett, D.R.; Goldblith, S.A.; Wang, D.I.C.; Westphal, W.B. 1979. Dielectric properties of frozen meats. *Journal of Microwave Power*, 14:209-216.
- Ndife, M. K.; Summu, G.; Bayindirli, L. 1998. Dielectric properties of six different species of starch at 2450 MHz. *Food Research International*, 31(1):43-52.
- Nelson, S.O. 1978. Radio frequency and microwave dielectric properties of shelled corn. *Journal of Microwave Power*, 13:213-218.

Nelson, S.; Prakash, A.; Lawrence, K. 1991. Moisture and temperature dependence of the permittivities of some hydrocolloids at 2.45 GHz. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 26(3):178-185.

Piyasena, P.; Ramaswamy, H.S.; Awuah, G.B.; Defelice, C. 2003. Dielectric properties of starch solutions as influenced by temperature, concentration, frequency and salt. *Journal of Food Process Engineering*, 26:93-119.

Ryynänen, S; Risman, P. O.; Ohlsson, T. 1996. The dielectric properties of native starch solutions – A research note. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 31(1):50-53.

Sakai, N.; Mao, W.; Koshima, Y.; Watanabe, M. 2005. A method for developing model food system in microwave heating studies. *Journal of Food Engineering*, 66:525- 531.

Sun, E.; Datta, A. K.; Lobo, S. 1995. Composition-based prediction of dielectric properties of foods. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 30:205-212.

Umbach, S.L.; David, E.A.; Gordon, J.; Callaghan, P.T. 1992. Water self-diffusion coefficients and dielectric properties determined for starch-gluten-water mixtures heated by microwave and by conventional methods. *Cereal Chemistry*, 60:637-642.