

# **INFLUENCIA DE LAS DISTINTAS PARTES DE LA SEMILLA DE GARROFÍN SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LA GOMA (LGB).**

Paz Palanca Sanjuán

Empresa ADIN, Universidad Politécnica de Valencia

## **RESUMEN:**

El objetivo de este trabajo fue analizar las propiedades espesantes y gelificantes de la goma de garrofín (*Locus Bean Gum*: LBG) de distintos orígenes, obtenida en la empresa ADIN, con un nuevo método de extracción en frío. Se analizó la influencia de las diferentes partes de la semilla sobre las propiedades de la goma. Se estudió el poder sinérgico de la goma en la formación de geles LBG:  $\kappa$ -carragenato y LBG:goma de xantana, así como la influencia de sacarosa a distintas concentraciones en la fuerza de geles de  $\kappa$ -Carragenato/LBG (50:50). La LBG obtenida por el nuevo proceso presenta propiedades espesantes mejores que las recogidas en las fichas técnicas de otros proveedores y un poder sinérgico en la formación de los geles con el  $\kappa$ -Carragenato y la goma de xantana. La sustitución de goma por cutícula o germen en el polvo espesante implicó una reducción progresiva de la viscosidad, pero hasta un 5 % de sustitución el efecto sobre la viscosidad no fue significativo. La fuerza de los geles obtenidos con sacarosa disminuyó con la concentración del azúcar debido a la reducción del poder solvente de la fase acuosa por los solutos polares de bajo peso molecular.

**PALABRAS CLAVE:** LBG, viscosidad, gelificación,  $\kappa$ -Carragenato, goma xantana

L'objectiu d'aquest treball va ser analitzar les propietats espessidors i gelificants de la goma de garrofi (Locus Bean Gum: LBG) de diferents orígens, obtinguda en l'empresa ADIN, amb un nou mètode d'extracció en fred. Es va analitzar la influència de les diferents parts de la llavor sobre les propietats de la goma. Es va estudiar el poder sinèrgic de la goma en la formació de gels LBG:  $\kappa$ -carragenat i LBG: goma de xantana, així com la influència de sacarosa a diferents concentracions en la força de gels de  $\kappa$ -Carragenato/LBG (50:50). La LBG obtinguda pel nou procés presenta propietats espessants millors que les recollides en les fitxes tècniques d'altres proveïdors i un poder sinèrgic en la formació dels gels amb el  $\kappa$ -carragenat i la goma de xantana. La substitució de goma per cutícula o germen en la pols espessidor va implicar una reducció progressiva de la viscositat, però fins a un 5% de substitució l'efecte sobre la viscositat no va ser significatiu. La força dels gels obtinguts amb sacarosa va disminuir amb

la concentració del sucre causa de la reducció del poder solvent de la fase aquosa pels soluts polars de baix pes molecular.

**PARAULES CLAU:** LBG, viscosidad, gelificación,  $\kappa$  -Carragenato, goma xantana.

The objective of this study was to analyze the thickeners and gelling properties of locust bean gum (Locus Bean Gum: LBG) from different sources, the company obtained in ADIN, with a new cold extraction method. The influence of the different parts of the seed of the properties of the rubber was analyzed. At different concentrations on the strength of gels  $\kappa$  - Carragenato/LBG xanthan gum, and the influence of sucrose (50:50): the synergistic power of rubber was studied in gel formation LBG:  $\kappa$ -carrageenan and LBG . The LBG obtained by the new process provides better than those in the technical specifications of other suppliers synergistic power in the formation of gels with the  $\kappa$ -carrageenan and xanthan gum thickening properties. Rubber by replacing the seed cuticle or powder thickener involved a gradual reduction in viscosity, but up to 5% of replacing the effect on viscosity was not significant. The strength of the gels obtained with decreased sucrose sugar concentration due to reduction of the solvent power of the aqueous phase, polar low molecular weight solutes

**KEYWORDS:** LBG, viscosidad, gelificación,  $\kappa$  -Carragenato, goma xantana.

## INTRODUCCIÓN:

Cada vez son más las industrias alimentarias que hacen uso de mezclas de biopolímeros para adecuar las propiedades reológicas de los sistemas alimentarios. Estos biopolímeros son en general, polisacáridos de muy diversos orígenes, con una gran variedad de composiciones, estructuras de distinto peso molecular, solubilidad y en consecuencia con una distinta funcionalidad (BeMiller,1988). La amplia gama de funciones es lo que les hace tan útiles en sus aplicaciones en alimentos: capacidad de espesar, mantener partículas en suspensión y/o retener moléculas de agua (Glicksman,1982a).

Algunos hidrocoloides están formados por unidades de un solo monosacárido como por ejemplo la celulosa, cuya estructura se basa en unidades de D-glucosa. Otros están formados por dos tipos de monosacáridos como es el caso de las galactomananas, formados por galactosa y manosa; de aquí su nombre. En otros pueden aparecer componentes varios como el ácido pirúvico (goma de xantana), ácidos gularónico y manurónico (alginato), etc.

Dentro de los hidrocoloides heteropolisacáridicos, las galactomananas, están formadas por una cadena principal lineal de D-manosas, unidas entre ellas por enlaces del tipo  $\beta$ -1,4; de esta cadena principal salen ramificaciones de unidades de D-galactosa, unidas a ellas a través de enlaces  $\alpha$ -1,6 (Figura 1). Algunos estudios han confirmado que las cadenas laterales de galactosa no son regulares, es decir no existen bloques de sustitución cada ciertas unidades de manosa (McCleary et al. 1985). Los tres tipos principales de gomas que pertenecen al grupo de los galactomananos se diferencian en la relación manosa:galactosa, tal como puede observarse en la **TABLA I**.

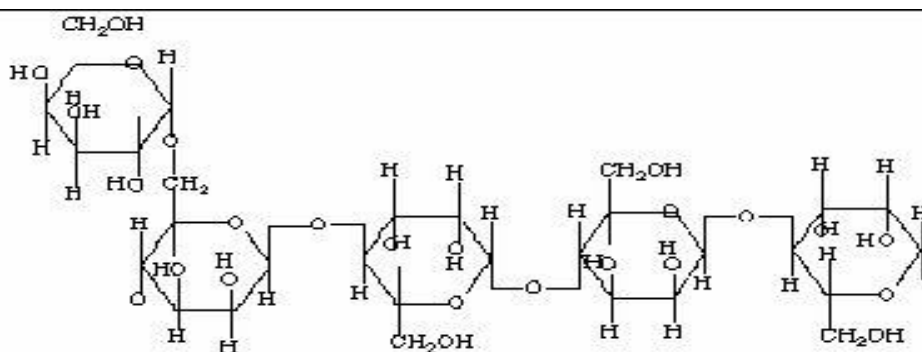
**TABLA I.**Tipos de galactomananas, su proporción manosa:galactosa y pesomolecular.

Tipo de Goma	Manosa:Galactosa	Peso molecular
Garrofín	4:1	300.000-600.000D
Guar	2:1	≈ 220000 D
Tara	3:1	500.000-800.000D

Según el número de cadenas lateras con respecto a la cadena principal serán más o menos solubles en agua, en frío y/o caliente. A medida que aumentan las cadenas lateras serán más solubles en frío, pues el empaquetamiento con otras moléculas ocurre en menor extensión por los

impedimentos estéricos asociados a las ramificaciones de galactosa. Con el descenso de ramificaciones se potencia el empaquetamiento entre cadenas y esto hace que se necesite un mayor aporte de energía para separarlas y llevar a cabo su hidratación. Las zonas lineales de la cadena permiten también que las galactomananas presenten sinergias en la gelificación con otros hidrocoloides al interaccionar con estos a través de las zonas lineales (S.E.Gaisford, S.E.Harding, J.R.Mitchell and T.D.Bradley, 1986). Entre las galactomananas que se encuentran actualmente en el comercio la que contiene un menor contenido en galactosa es la LBG, con aproximadamente un 20% (Richardsdon, Willmer & Foster, 1998).

La LBG, conocida entre los aditivos como E410, es un polvo de color blanco amarillento, que se obtiene de la trituración del endospermo procedente de las semillas de la *Ceretonia Siliqua*, o árbol del algarrobo, cultivado en la zona del Mediterráneo. La estructura de la semilla presenta una zona central ocupada por el germen (23-25%) rodeada por dos endospermos (42-46%) y cubierta por una cutícula (30-33%) (Neukom, 1988). Para la fabricación del aditivo es necesario el desgerminado y pelado. Dependiendo de la eficacia de estos procesos previos se obtiene un grado de pureza determinado y, consecuentemente, unas características de la goma obtenida.



**FIGURA I. Estructura molecular de Locust Bean Gum.**

Diferentes estudios han demostrado el efecto sinérgico de la LBG en la formación de geles de carragenato (Damasio, *et al.*, 1990). El carragenato se encuentra en el material intercelular de las algas rojas (clase Rodofíceas), responsable de la flexibilidad que presentan las algas en su medio ambiente. Son extractos purificados de dichas algas y es utilizado como aditivo E-407 en la industria alimentaria, como espesante, gelificante, estabilizante y emulsionante, con un peso molecular que puede variar entre 500.000 y 1.000.000. Son polisacáridos de cadena lineal con elevado peso molecular. Su estructura está constituida por unidades de D-Galactosa y de 3,6-anhído-D-Galactosa (unidad conocida como carrabiosa), estas se encuentran unidas por enlaces glucosídicos alternados del tipo  $\alpha$ -1,3 (unión

entre residuos D-Galactosa) y  $\beta$ -1,4(unión entre residuos 3,6-AG). Son moléculas altamente sulfatadas y pueden darse diferentes variaciones en su estructura básica, que dan lugar a los distintos tipos de carragenatos que se conocen (**TABLA II**).

La molécula de  $\kappa$ -carragenato estaría formada aproximadamente por un 34% de 3,6-AG y un 25% de éster sulfato. El hecho de tener un mayor porcentaje de 3,6-AG en su estructura hace que sea menos soluble en agua que el iota carragenato, pues el grupo 3,6-AG es menos hidrofílico que el grupo sulfato. Las formas comerciales, suelen ser mezclas de los tres tipos, donde uno de ellos predomina definiendo las propiedades finales de textura y consistencia.

**TABLA II.** Tipos y composición de los carragenatos.

<b>Kappa</b>	D-Galactosa-4-sulfato 3,6-anhidro-D-Galactosa (3,6-AG)
<b>Iota</b>	D-Galactosa-4-sulfato 3,6-anhidrogalactosa-2-sulfato
<b>Lambda</b>	D-Galactosa-2,6-disulfato D-Galactosa-2-sulfato      o      D-Galactosa

También se han demostrado efectos sinérgicos de la LBG en la gelificación de la goma de xantana, esta interacción entre ambos hidrocoloides fue señalada por primera vez por Rocks(1971), quien demostró la formación de geles termorreversibles, y confirmada posteriormente por Morris, Rees, Robinson y Young (1980). La goma de Xantana es un heteropolisacárido que se obtiene a partir de la fermentación de la bacteria *Xanthomonas Campestris*. Desde el punto de vista químico, la cadena principal está formada por unidades de glucosa unidas por enlaces  $\beta$ -1,4. Por cada dos unidades de glucosa hay una cadena lateral de un trisacárido, como puede ser una unidad de ácido glucurónico, una unidad de manosa y otra manosa con un radical de ácido pirúvico (Nussinovitch, 1997). La conformación helicoidal con cinco pliegues hace que la molécula adquiera una estructura tridimensional, que puede interaccionar con otros polímeros formando redes complejas. Ello explica sus dos características principales, la estabilidad frente a condiciones adversas (ácidos, temperaturas elevadas, álcalis...) y su pseudoplasticidad por la formación de redes, a través de la unión débil de sus extremos a otros polímeros, sensibles a la agitación (Whistler&BeMiller, 1997).

El objetivo del presente trabajo es la caracterización de la influencia de las diferentes partes de la semilla en las propiedades funcionales de la goma

de garrofín obtenida por un nuevo método de extracción (método de extracción en frío) así como su poder sinérgico en la formación de geles de carragenato y goma de xantana.

## **MATERIALES Y MÉTODOS:**

### **1. Materiales:**

Las dos muestras de LBG obtenidas en fábrica tenían distinto origen, procedentes de Ibiza (lote 06/11/12) y Marruecos (lote 03/10/12), respectivamente. Las distintas partes de la semilla de garrofín, así como la LBG de estudio fueron obtenidas en la empresa ADIN, donde se ha realizado el presente estudio. El Kappa-Carragenato (semirrefinado) fue suministrado por la empresa Euroduna Technologies GmbH, Barmstedt. La goma de Xantana fue suministrada por Vedeqsa, grupo Lamirsa, Terrassa, con número de lote 201110B-GO4.

Para el estudio llevado a cabo sobre la influencia del edulcorante en la fuerza de gel, se hizo uso de sacarosa (azúcar comercial) .

### **2. Caracterización físico-química.**

Se caracterizó la viscosidad (en cP) por el método Viscosity of CBG (LBG)(INEC-TC, 1994 Carob Manual), con un viscosímetro BrookField modelo RVDVIPLUS+, nº de serie: DE28231, usillo nº3, a 20rpm y 21°C. Para ello 4 g de LBG se disolvieron en 400g de agua destilada a temperatura ambiente, junto a 4g de alcohol isopropílico y se mantuvo en agitación en un baño de agua a 86°C durante 10 minutos. Transcurrido el tiempo se llevó a un baño de hielo hasta alcanzar 25°C, tras alcanzar los 25°C se compensa el agua evaporada y se lleva a un baño de agua cuya temperatura se encuentra a 25°C, durante 30 minutos sin agitación. Transcurrido dicho tiempo, se procede a su medición.

Para llevar a cabo la determinación de proteínas de las muestras utilizó el método Kjeldhal (Crude Protein-Kjeldhal method, boric acid modification. American Association of Cereal Chemists-AACC-Method 46-12, 1986.). Los resultados se expresaron como porcentaje de proteína, (factor de conversión 6,25)

Las medidas de humedad de cada una de las muestras se realizaron con el desecador halógeno METLER, modelo HB43, siguiendo las instrucciones de manejo de dicho equipo.

La caracterización del residuo insoluble en ácidos (AIR) se realizó por el método oficial (Compendium of food additives specifications, Addendum 1, FAO Food and Nutrition Paper 52, 1992). Se mezclaron 2g de muestra con 150 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,4N. La mezcla se mantuvo en agitación durante 6 h en una placa (Selecta modelo Alimetic-N), reemplazando el líquido evaporado con agua destilada caliente. Pasadas las 6h se adicionó 0,5 g de Celita y se filtró a vacío. La muestra filtrada se llevó a una estufa de desecación (Secta modelo 2000210) a 105°C durante 2h, y después al desecador, hasta peso

constante. Los resultados se expresaron en porcentaje respecto al peso de muestra inicial.

La determinación de Cenizas se lleva a cabo a través del Método oficial de la Asociación Internacional de química Cerealista (ICC) junto con el Carob Manual. ChemicalMethods (INEC, 1994). Se utilizó una mufla marca Hobersel, modelo HD-230. El resultado se expresó en porcentaje respecto al peso de muestra inicial.

### **3. Estudio de la influencia de las distintas partes de la semilla de garrofín sobre las propiedades de la goma (LBG).**

#### **3.1. INFLUENCIA EN LA VISCOSIDAD DE LAS DISOLUCIONES.**

La medida de la viscosidad en estas muestras se llevó a cabo por el método oficial Viscosity of CBG (LBG)(INEC-TC), incluido por la asociación de productores (INEC-TC) en su manual, como método de referencia, y utilizado de forma generalizada por los productores de LBG. Las medidas se toman con el viscosímetro BrookField modelo RVDVIPLUS+, nº de serie: DE28231, usillo nº3, a 20 rpm y a 21°C.

Para estos ensayos se utilizó también la goma LBG de origen Ibiza y número de lote 06/11/12.

#### **3.2 INFLUENCIA EN LAS PROPIEDADES DE LOS GELES MIXTOS LBG:K-CARRAGENATO.**

Se llevó a cabo el ensayo de fuerza de gel en muestras de geles mixtos LBG:K-Carragenato, en una proporción 1:1 de ambos hidrocoloides. En diferentes muestras se sustituyó una parte de la LBG por distintos porcentajes de cutícula: 0, 5, 15, 25 y 35%, respecto al peso de goma. En otra serie, se sustituyó parte de la LBG con distintos porcentajes de germen: 0, 5, 15, 25 y 35%. Para su preparación, 3g de la mezcla de sólidos se disolvieron a 80 °C en la disolución previamente preparada de 1000 g de agua bidestilada con 10 g de KCl. Los sólidos se adicionan poco a poco para evitar la formación de grumos, manteniendo la agitación constante durante un tiempo de 25 minutos. Posteriormente, la muestra se dosificó en cinco cubos de metacrilato (6,5x5,5x5,5 cm), que se taparon y se dejaron reposar 24 h a temperatura ambiente sobre una base plana para el análisis de la fuerza de gel.

Las medidas de fuerza de gel se realizaron a 25°C, con el texturómetro TA-XT2( TextureAnalyser), con una sonda TA5 de 1,3 cm de diámetro de fondo plano, con distancia de penetración de 10 mm y una velocidad de deformación de 0,5 mm/seg. El método empleado es el Método de análisis de MarsEuropeanPetcare nºEM03, complementado con el manual de operación del FiraJellyTester. La goma LBG utilizada fue la de origen Ibiza.

#### **4. Caracterización de geles mixtos LBG y K-carragenato/Goma de Xantana.**

Para la obtención de los geles LBG- $\kappa$ -Carragenatos y LBG-goma de Xantana se utilizaron las proporciones LBG-gelificante 20:80, 40:60, 50:50, 60:40 y 80:20. Para su preparación 3g de la mezcla de hidrocoloides se disolvieron a 80 °C en la disolución previamente preparada de 1000 g de agua bidestilada con 10 g de KCl. Una vez disuelta la mezcla se mantuvo en agitación constante a 80°C durante 25 minutos. Transcurrido ese tiempo se llenaron los 5 cubos y se dejaron a temperatura ambiente durante 24h, sobre una superficie plana. Las medidas de la fuerza de gel se llevaron cabo tal como se describe en el punto 3.2.

#### **5. Estudio de la influencia de la incorporación de sacarosa en la fuerza de geles mixtos.**

Se analizó la influencia de la incorporación de sacarosa en diferentes proporciones en la fuerza de los geles mixtos LBG:  $\kappa$ -Carragenato. Para la elaboración de los geles mixtos con LBG:  $\kappa$ -Carragenato, se utilizó una relación [1:1] de ambos polímeros y se prepararon disoluciones acuosas con 0,3, 0,75 y 1,2%, respectivamente. Para ello, se procedió tal como se ha descrito en el punto 4. La incorporación de la sacarosa a la disolución acuosa se realizó al mismo tiempo que se adicionó la muestra de hidrocoloides, previamente mezclados en polvo. Los porcentajes de sacarosa adicionados a la solución acuosa para la formación de los geles, fueron: 0, 5, 10, 15 y 20 %. La proporción 1:1 de hidrocoloides se utilizó en base a la mayor fuerza de gel obtenida para esta proporción, en comparación con el resto.

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN:**

#### **1. Características físico-químicas de la LBG de distintos orígenes.**

La tabla III presenta los parámetros fisicoquímicos determinados en las muestras de LBG, incluyendo su viscosidad. Las dos muestras presentaron valores similares de humedad, residuo insoluble en ácidos y contenido en proteínas. Las viscosidades fueron también similares y del orden de los especificados para la LBG en la ficha técnica de la goma obtenida por diferentes empresas (CAROB,S.A se da un valor de 2.400cP, idéntico al suministrado por la empresa DANISCO, ambas obtenidas con el procedimiento de tratamiento con ácido sulfúrico), aunque la LBG obtenida con el nuevo procedimiento de ADIN presentó valores ligeramente superiores. Esto podría deberse a que el método con ácido sulfúrico puede provocar la hidrólisis parcial de algunas cadenas del polímero, reduciendo su peso molecular y por tanto su poder espesante.



El contenido en proteína está relacionado con la cantidad de germen incorporado a la goma durante el proceso de obtención. Para la mayoría de productos comerciales, el contenido máximo es del 7% (Reglamento UE nº 231/2012). En las muestras analizadas, tanto en la de origen en Marruecos como Ibiza, los porcentajes obtenidos son ligeramente superiores al 6%, por lo que se encuentran por debajo del límite fijado en el Reglamento nº 231/2012 de la UE, reflejando la eficacia del proceso de separación.

La humedad de las muestras se encuentra dentro del límite fijado en la normativa (máximo 12%), en ambos casos, sin diferencias significativas entre las dos muestras. Los valores obtenidos para el contenido en cenizas superan el límite establecido del 1,2% (el Reglamento nº 231/2012) en la muestra procedente de Marruecos.

**TABLA III.** Parámetros composicionales (expresados en porcentaje en peso respecto de la muestra) y viscosidad (cP) de las gomas LBG de distinto origen.

Propiedades	LBG (IBIZA)	LBG (MARRUECOS)
<b>Humedad</b>	11,7±0,4 <sup>a</sup>	12,1±0,6 <sup>a</sup>
<b>AIR</b>	2,663±0,09 <sup>a</sup>	2,45±0,09 <sup>b</sup>
<b>Proteínas</b>	6,12±0,09 <sup>a</sup>	6,1±0,4 <sup>a</sup>
<b>Cenizas</b>	1,28±0,16 <sup>a</sup>	1,55±0,16 <sup>b</sup>
<b>Viscosidad(cP)</b>	2580±160 <sup>a</sup>	3500±300 <sup>b</sup>

<sup>ab</sup>...Misma letra en el supra-índice indica grupos homogéneos en la fila (p<0.05)

El método de extracción utilizado por la empresa ADIN permite la obtención de LBG con un mayor poder espesante que las disponibles en el mercado, además de no utilizar ácido sulfúrico con la reducción correspondiente del impacto ambiental del proceso. No obstante, el proceso incorpora una pequeña proporción de cutícula que modifica el color de la muestra y podría suponer cambios en el poder espesante. En el siguiente punto se analiza el efecto de la incorporación de cutícula o germen (que pueden potencialmente estar presentes en la goma) en la viscosidad final de la LBG.

## 2. Influencia de la incorporación de distintas partes de la semilla de garrofín en las propiedades funcionales de la goma (LBG).

### 2.1. INFLUENCIA EN LA VISCOSIDAD DE LAS DISOLUCIONES DE LBG.

En la tabla IV se dan los valores del porcentaje de proteínas de las mezclas LBG-cutícula y LBG-germen analizadas, así como los valores de la viscosidad de las disoluciones acuosas. El contenido en proteína de la goma es del orden del 6 % mientras que en la cutícula es 4 % (según análisis realizados en la empresa). La sustitución de goma por cutícula hasta el 35 % no supone cambios significativos en el contenido global de proteína. No obstante, implica una reducción progresiva de la viscosidad debido a la disminución efectiva de moléculas con poder espesante en el polvo. Con un 5 % de cutícula en la mezcla el efecto sobre la viscosidad no es significativo.

**TABLA IV.** Viscosidades (valores medios y desviación estándar) de LBG con distintos porcentajes de cutícula o germen a 25°C±1°C. Se incluye el porcentaje de proteínas determinado en los sólidos.

<b>%Cutícula o Germen</b>	<b>% Proteínas (con cutícula)</b>	<b>Viscosidad (cP) (con cutícula)</b>	<b>%Proteínas (con germen)</b>	<b>Viscosidad (cP) (con germen)</b>
<b>0</b>	5,51±0,03	2580±160 <sup>a</sup>	5,51±0,03	2580±160 <sup>a</sup>
<b>5</b>	5,6±0,06	2630±40 <sup>a</sup>	6,93±0,09	2500±60 <sup>a</sup>
<b>15</b>	5,63±0,02	1670±40 <sup>b</sup>	9,21±0,24	1820±20 <sup>b</sup>
<b>25</b>	5,76±0,06	1210±80 <sup>c</sup>	12,03±0,02	1100±13 <sup>c</sup>
<b>35</b>	6,10±0,09	521±4 <sup>d</sup>	13,91±0,17	531±3 <sup>d</sup>

<sup>ab</sup>...Misma letra en el supra-índice indica grupos homogéneos en la columna ( $p < 0.05$ )

La sustitución de goma por germen, con 31 % de proteína, supone un incremento efectivo del contenido en proteína del polvo hasta un 14 % en la muestra con 35 % de germen. A pesar del carácter polimérico de la proteína,

esta tiene un poder espesante muy inferior a la goma, con lo que la viscosidad de las mezclas es progresivamente menor a medida que aumenta el porcentaje de germen en el polvo. No obstante, la incorporación de 5 % de germen tampoco supone un cambio significativo en la viscosidad.

## 2.2. INFLUENCIA EN LA FUERZA DE LOS GELES MIXTOS LBG: $\kappa$ -CARRAGENATO

El efecto de la incorporación de cutícula y germen puede afectar también al efecto sinérgico de la LBG en los geles de carragenato. En la tabla V se dan los valores de la fuerza de gel de las mezclas LBG:  $\kappa$ -Carragenato para las diferentes muestras con cutícula y con germen. La incorporación de ambos hasta un 5 % en la mezcla no supone cambios significativos en la fuerza del gel. No obstante, para porcentajes mayores se obtiene una reducción progresiva de la fuerza del gel debido a medida que aumenta el porcentaje de sustitución de LBG por otros compuestos sin efecto sinérgico en los geles de carragenato. El germen provoca una mayor reducción que la cutícula, probablemente debido a la mayor incorporación de iones (cenizas) en este caso, con la consiguiente reducción de la disponibilidad (actividad) de moléculas de agua libres en la estructura del gel; efecto asimilable a una mayor concentración de agente gelificante. De estos resultados se deduce también que la proteína del germen no contribuye a la estructura o fuerza del gel, ya que su incorporación provoca un mayor descenso de su cohesión.

**TABLA V.** Fuerza de Gel (valores medios y desviación estándar) para muestras con distintos porcentajes de cutícula y germen. Las mismas letras indican grupos homogéneos según un ANOVA para un determinado tipo de muestras.

% Cutícula o Germen	Fuerza de Gel (N) (con germen)	Fuerza de Gel(N) (con cutícula)
0	4,09±0,04 <sup>a</sup>	4,09±0,04 <sup>a</sup>
5	4,04±0,03 <sup>a</sup>	4,05±0,04 <sup>a</sup>
15	3,24±0,04 <sup>b</sup>	3,93±0,05 <sup>b</sup>
25	3,28±0,02 <sup>b</sup>	3,62±0,05 <sup>c</sup>
35	3,03±0,02 <sup>c</sup>	3,12±0,01 <sup>d</sup>

<sup>ab</sup>...Misma letra en el supra-índice indica grupos homogéneos en la columna ( $p < 0.05$ )

### 3. Caracterización de geles mixtos LBG y $\kappa$ -carragenato/Goma de Xantana.

Otra aspecto interesante de la LBG es su capacidad para crear sinergias en la formación de geles con carragenato y goma de xantana (con menor concentración de gelificante se obtienen geles más fuertes cuando se mezcla con LBG). En este sentido se ha estudiado el efecto de la goma obtenida en la empresa sobre las propiedades gelificantes del carragenato, utilizando diferentes proporciones de ambos polímeros. A la concentración total de polímeros en el gel (0,3 %) la goma de xantana no gelificó por lo que no pudo medirse la fuerza. En la tabla VIII, se muestran las fuerzas de gel de los geles formados con LBG:  $\kappa$ -Carragenato y LBG: goma xantana a distintas proporciones de hidrocoloides. Puede observarse que la mayor fuerza de gel se obtuvo para una proporción 5:50 LBG:  $\kappa$ -Carragenato y para la proporción 20:80 en los geles de LBG: goma xantana. Es destacable el poder sinérgico de la LBG en la gelificación de la goma de xantana que al 0,3 % no forma geles, pero si proporciona geles medibles cuando se sustituye parcialmente por LBG. A medida que aumenta la proporción de LBG por encima del 20%, los geles se debilitan, pero siguen formándose. No se han encontrado valores de la fuerza de gel para mezclas de goma de xantana-LBG. No obstante, Higiro et al. (2005), a partir de análisis de la viscosidad intrínseca y del comportamiento viscoelástico de mezclas diluidas de ambos polímeros, encontraron evidencias de formación de complejos entre ambos polímeros a partir de una proporción de ambos de 60:40 (xantana:LBG) con fuerte atracción entre las cadenas. Esto puede explicar la sinergia encontrada en el proceso de gelificación.

La fuerza de los geles de  $\kappa$ -carragenato también aumenta por la sustitución parcial con LBG, alcanzando un máximo de fuerza para un 50 % de sustitución. Damasio et al. (1990) observan también una evolución similar en la firmeza de los geles de  $\kappa$ -carragenato con sustitución de LBG. Dunstan et al. (2001) observaron también pauta de evolución de la tensión de fractura de geles de  $\kappa$ -carragenato y LBG con un máximo alrededor del 50% de ambos polímeros.

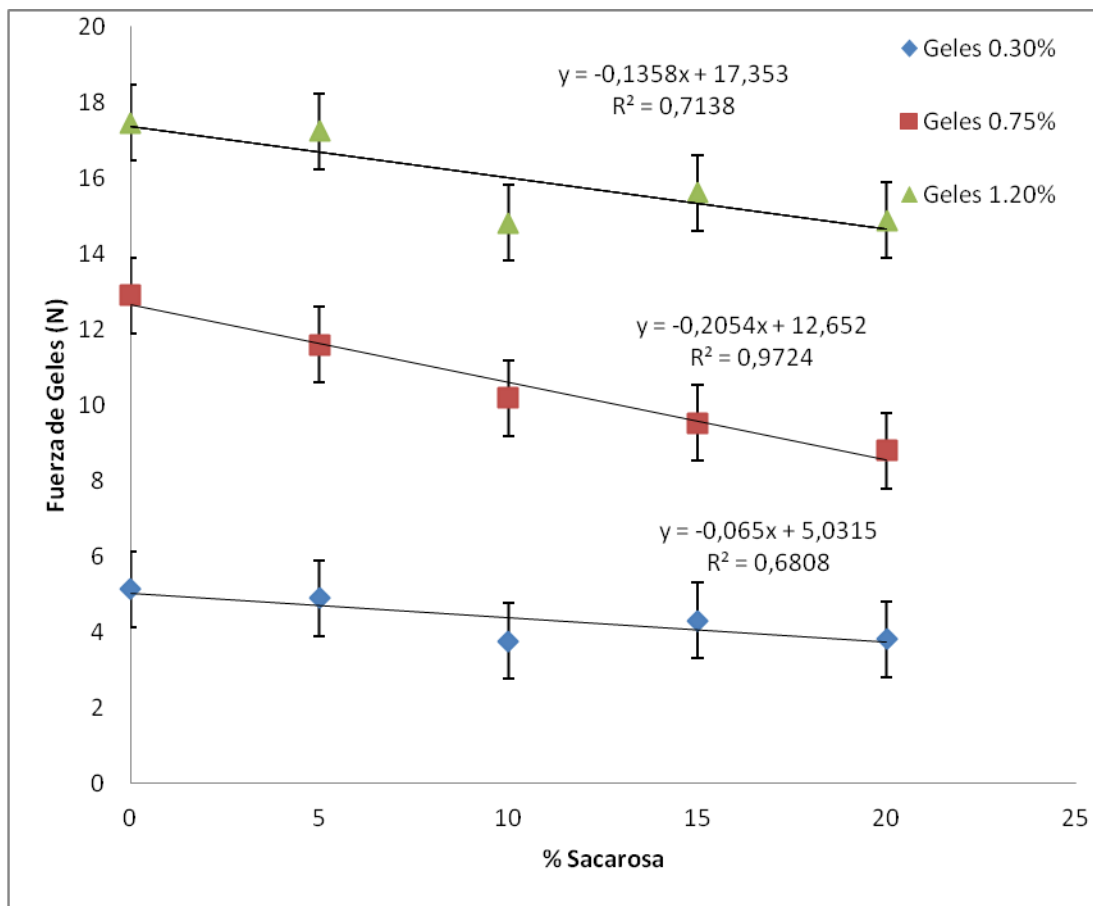
**TABLA VI.** Fuerzas (N) de gel (valores medios y desviación estándar) para distintas proporciones de LBG:Gelificante.

LBG:Gelificante	0:100	20:80	40:60	50:50	60:40	80:20
LBG: κ-Carragenato	0,650 ±0,06	0,632±0,004a	1,43±0,01b	4,09±0,04 <sup>a</sup> c	1,51±0,03d	0,65±0,01a
LBG:Goma Xantana	No gelifica	0,28±0,01a	0,26±0,01b	0,209±0,005c	0,16±0,02d	0,089±0,004e

<sup>ab</sup> ...Misma letra en el supra-índice indica grupos homogéneos en la fila ( $p < 0.05$ )

#### 4. Influencia de la incorporación de sacarosa en la fuerza de geles mixtos.

La figura 1 muestra los valores de la fuerza de gel para las distintas concentraciones de la mezcla de polímeros en función del porcentaje añadido de sacarosa. Se observa el lógico incremento de la fuerza del gel cuando aumenta la proporción de la mezcla de polímeros y el efecto depresor de la misma con la incorporación de sacarosa. Este efecto es menos significativo ( $r$  menor) para un 0,3 % de polímeros y se hace más acusado a medida que aumenta la concentración de polímeros (mayor pendiente de la recta ajustada). Estos resultados se explican por la competencia de los solutos polares (sacarosa) por el solvente que afecta al poder solvente del agua con respecto a los polímeros. A mayor concentración de sacarosa el volumen hidrodinámico de las cadenas durante la fase "sol" (macromoléculas en disolución) disminuye, presentando estas una conformación menos extendida en la fase acuosa. Al disminuir la temperatura y formarse el gel, las cadenas menos extendidas tienen menos opciones de asociación intercadena en la fase "gel" y el por tanto el gel formado tiene menos cohesión con la correspondiente caída de los valores de fuerza del gel. A mayor concentración de polímeros, mayor es la fuerza del gel, coherentemente con la formación de una red polimérica más compacta con mayor número de asociaciones intercadena. No obstante, en esta situación de mayor competencia por las moléculas de agua, los efectos de los solutos polares competitivos es más acusada.



**FIGURA I.** Evolución de la fuerza de los geles mixtos LBG:  $\kappa$ -Carragenato (1:1) en función de la concentración de sacarosa, para distintas concentraciones de la mezcla de polímeros en el gel.

## CONCLUSIÓN:

La LBG obtenida por el nuevo proceso en frío desarrollado en la empresa ADIN presenta propiedades espesantes mejores que las recogidas en las fichas técnicas de otros proveedores y un alto poder sinérgico en la formación de geles de goma de xantana y  $\kappa$ -carragenato. La sustitución de goma por cutícula o germen en el polvo espesante implica una reducción progresiva de la viscosidad debido a la disminución efectiva de moléculas con poder espesante en el polvo, pero hasta un 5 % de ambos el efecto sobre la viscosidad no es significativo. La incorporación de sacarosa en los geles mixtos (50:50) de  $\kappa$ -carragenato supuso una reducción lineal de la fuerza del gel con la concentración de azúcar, más acusada cuanto mayor es la concentración de polímeros. Esto se explica por la reducción del poder solvente del agua al incorporar los solutos polares de bajo peso molecular.

Por otra parte destacar que el nuevo proceso de obtención de la goma representa un gran beneficio medioambiental frente al proceso convencional de obtención de LBG con ácido sulfúrico, pues los residuos obtenidos están totalmente libres de agentes químicos.

## REFERENCIAS:

- Damasio, M.H., Fiszman, S.M., Costell, E., Durán, L., (1990). Influence of composition on the resistance to compression of kappa carrageenan- locust bean gum- guar gum mixed gels: relationship between instrumental and sensorial measurements. *Food Hydrocolloids*. Vol.3 no.6 pp. 457-464, 1990.
- Dea, I.C.M., & Morrison, A. (1975). Chemistry and interactions of seed galactomannans. *Advanced Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 31, 241-312.
- Dunstan, D.E.; Chen, Y., Liao, M-L., Salvatore, R., Boger, D.V., Prica, M. (2001). Structure and rheology of the K-Carrageenan/locust bean gum gels. *Food Hydrocolloids* 15 (2001) 475-484.
- Fiszman, S.M., (1989). Propiedades funcionales de los hidrocoloides polisacáridicos. Mecanismos de gelificación. *Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.*, 29/4 (1989).
- Fiszman, S.M., Durán, L. Mechanical properties of Kappa carrageenan-locust bean gum mixed gels with added sucrose. *Food Hydrocolloids* Vol.3 no. 3 pp. 209-216, 1989.
- Higiro, J., Herald, T.J., Alavi, S, (2005). Rheological study of xanthan and locust vean gum interaction in dilute solution. *Food Research International* 39 (2006) 165-175.
- Higiro, J., Herald, T.J., Alavi, S., Bean, S., (2006). Rheological study of xanthan and locust bean gum interaction in dilute solution: Effect of salt. *Food Research International* 40 (2007) 435-447.
- McCleary, B.V., Clark, A.H., Dea, I.C.M. & Rees, D.A. (1985). *Carbohydr. Res.* 139, 237.
- Morris, E.R., Rees, D.A., Robinson, G., & Young, G. (1980). Competitive inhibition of interchain interactions in polysaccharide systems. *Journal of Molecular Biology*, 138, 363-374.
- Neukom, H. (1988). Carob bean gum: properties and applications. In P.Fito, & A. Mulet (Eds), *Proceedings of the II international carob symposium* (pp.551-555). Valencia, Spain.
- Nussinovitch, A. (1997). *Hydrocolloid applications: Gum technology in the food and other industries*. London: Blackie Academic & Professional, pp. 156-158.
- Patrick Aubin Dakia, Christophe Blecker, Christelle Robert, Bernard Wathelet, Michel Paquot (2007). Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from

whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment. *Food Hydrocolloids* 22 (2008) 807-818.

S.E. Gaisford, S.E.Harding, J.R.Mitchell and T.D.Bradley (1986). A Comparison Between the Hot and Cold Water Soluble Fractions of Two Locust Bean Gum Samples. *Carbohydrate Polymers* 6 (1986) 423-442.

Whistler, R.L., & BeMiller, J.N.(1997). *Carbohydrate chemistry for food scientists*. St. Paul, MN:Eagan Press.