



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

"PROPIEDADES DE FLUJO ESTACIONARIO Y NO ESTACIONARIO DE SOLUCIONES DE GELANA A DIFERENTES CONCENTRACIONES: EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA PRESENCIA DE SECUESTRANTES"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA EN ALIMENTOS
P R E S E N T A :
GABRIELA MORAMAY AGUILAR LOPEZ

ASESOR: DR. ALBERTO TECANTE CORONEL.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO.

1998.

264506



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES



ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el trabajo Propiedades de flujo estacionario y no estacionario de soluciones de gelatina a diferentes concentraciones: efecto de la temperatura y la presencia de secuestrantes.

que presenta la pasante: Gabriela Moramay Aguilar López con número de cuenta: 8707140-7 para obtener el TITULO de: Ingeniera en Alimentos.

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 28 de abril de 1998

PRESIDENTE	<u>I.B.O. Norma B. Casas Alencaster</u>	
VOCAL	<u>Dr. Alberto Tecante Coronel</u>	
SECRETARIO	<u>Dra. L. Patricia Martínez Padilla</u>	
1er. SUPLENTE	<u>I.A. Laura M. Cortazar Figueroa</u>	
2do. SUPLENTE	<u>I.A. Francisco López Martínez</u>	

Este trabajo lo dedico a mi abuelita Mónica, a mis padres Ma. Eugenia y Salvador, a mi tía Rosa María y a mi hermano Salvador: Gracias por su amor incondicional y apoyo.

Agradecimientos

A Dios por el inmenso amor y fortaleza que me ha dado, porque su amor es eterno y su misericordia se renueva cada día.

Al Dr. Alberto Tecante Coronel por la oportunidad de desarrollar este trabajo bajo su acertada dirección, por su paciencia y apoyo para concluir.

A Bety, Estela, Gis, Mima y Yesenia por todos los momentos compartidos.

A Noemi y Sonia por tan sólida amistad.

A Carolina y Jorge por su amistad y valiosa ayuda.

Al Dr. Rafael Fernández, al I.Q. Gilberto Amaya a Mario, Saúl, Alejandro, Claudia, Martín, Bety y Rodrigo por las tardes de física, ingeniería, cine y libros.

A Gina y Nacho por la confianza, el aprendizaje y la oportunidad de aplicar lo aprendido

A Edgar por su cariño y aliento

A todos mis amigos porque siempre han estado junto a mí : Irma, Paty ,Rafael, Alfredo, Adolfo, Toño, Macario, Isaac,¡ GRACIAS !

A mis sinodales por su tiempo y comentarios

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la libertad de aprender, pensar y sentir

RESUMEN

El empleo de polisacáridos en alimentos, se ha incrementado durante las últimas décadas, debido a que sus propiedades funcionales han permitido la manufactura de una amplia gama de productos.

La aplicación de éstos no debe llevarse a cabo de forma indistinta, la selección debe efectuarse a través del conocimiento de las propiedades reológicas, así como de la influencia del medio acuoso en éstas.

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades reológicas de la gelana, un agente gelificante multifuncional de origen microbiano.

Se evaluaron soluciones a diferentes concentraciones del polisacárido, empleando citrato de sodio y EDTA como secuestrantes, los cuales permitieron la hidratación de la gelana a temperatura ambiente.

Se calculó la viscosidad de cizalla rotacional simple, de acuerdo a las curvas de flujo en todos los casos el comportamiento es de un flujo pseudoplástico. Mediante una ecuación tipo Arrhenius se determinó la influencia de la temperatura en el índice de consistencia k .

Mediante pruebas oscilatorias (S.A.O.S.) se determinaron la viscosidad compleja así como los módulos de almacenamiento y pérdida en la zona de viscoelasticidad lineal. De acuerdo al espectro mecánico las soluciones estudiadas se clasifican como soluciones diluidas, concentradas o geles débiles.

La viscosidad de cizalla rotacional simple y la viscosidad compleja se compararon mediante la regla de Cox-Merz.

CONTENIDO

Resumen	I
Contenido	II
Lista de Figuras	IV
Lista de Tablas	VI
Nomenclatura	VII
Letras Griegas	VII
INTRODUCCION	1
OBJETIVOS	6
CAPITULO 1. Generalidades	
1.1 Gelana	
1.1.1 Origen y producción de la goma gelana	7
1.1.2 Estructura molecular	10
1.1.3 Hidratación y gelificación	12
1.1.4 Aplicaciones en alimentos	16
1.2 Reología	
1.2.1 Conceptos fundamentales de reología	18
1.2.2 Determinación de la viscosidad de cizalla	22
1.2.3 Variables que afectan la viscosidad de cizalla	22
1.2.4 Viscoelasticidad	23
1.2.5 Determinación de las propiedades viscoelásticas	25
1.2.6 Regla de Cox-Merz	30
1.2.7 Estudios reológicos previos	31
CAPITULO 2. Métodos y materiales	
Cuadro metodológico	35
2.1 Actividad 1 Preparación de soluciones acuosas de gelana a temperatura ambiente a diferentes concentraciones, empleando dos distintos secuestrantes.	36
2.2 Actividad 2 Determinación de la viscosidad de cizalla rotacional de las soluciones de gelana, a diferentes temperaturas.	38
2.3 Actividad 3 Determinación de la zona de viscoelasticidad lineal a diferentes temperaturas a cada una de las soluciones de gelana.	40
2.4 Actividad 4 Determinación de la viscosidad compleja, módulos de pérdida y almacenamiento de las soluciones de gelana, a diferentes temperaturas.	42
CAPITULO 3. Análisis y Discusión de Resultados	
3.1 Soluciones de gelana obtenidas	44

3.2 Pruebas rotacionales	
3.2.1 Comportamiento al flujo	44
3.2.2 Dependencia de n y k con respecto a la temperatura	47
3.2.3 Dependencia de η con respecto a la temperatura	48
3.2.4 Dependencia de η con respecto a la concentración del polisacárido	56
3.2.5 Efecto del secuestrante	59
3.3 Pruebas dinámicas	
3.3.1 Zona de viscoelasticidad lineal	62
3.3.2 Dependencia de η^* con respecto a la frecuencia, temperatura y concentración del polisacárido	66
3.3.3 Efecto del secuestrante en η^*	69
3.3.4 Dependencia de G' y G'' con respecto a la frecuencia, temperatura y concentración de gelatina	74
3.4 Regla de Cox-Merz	84
3.5 Conclusiones y recomendaciones	92
Bibliografía	94
Anexo 1 Descripción del equipo en el cual se efectuaron las pruebas dinámicas y rotacionales	98
Anexo 2 Gráficas de regresión lineal de datos experimentales y teóricos de k	100

LISTA DE FIGURAS

No.	Figura	Pág.
1.1	Obtención de la goma gelana	9
1.2	Estructura primaria de la goma gelana	11
1.3	Modelo de sólido ideal	19
1.4	Modelo de sustancia viscosa ideal	20
1.5	Gráficas de flujo	21
1.6	Modelos esquemáticos de comportamientos extremos viscoelásticos	24
1.7	Equipo con geometría de cono y placa para pruebas oscilatorias	27
1.8	Modelo de un material elástico ideal bajo condiciones oscilatorias	27
1.9	Modelo de un líquido ideal bajo condiciones oscilatorias	29
3.1	$\dot{\gamma}$ vs η Gelana 0.5% con citrato de sodio	50
3.2	$\dot{\gamma}$ vs η Gelana 1.0% con citrato de sodio	51
3.3	$\dot{\gamma}$ vs η Gelana 1.3% con citrato de sodio	52
3.4	$\dot{\gamma}$ vs η Gelana 2.0% con citrato de sodio	53
3.5	$\dot{\gamma}$ vs η Gelana 0.5% con EDTA	54
3.6	$\dot{\gamma}$ vs η Gelana 1.3% con EDTA	55
3.7	$\dot{\gamma}$ vs η Gelana con citrato de sodio a 20°C	57
3.8	$\dot{\gamma}$ vs η Gelana con citrato de sodio a 30°C	58
3.9	$\dot{\gamma}$ vs η Gelana 0.5% con citrato de sodio y EDTA	60
3.10	Estructura molecular del citrato de sodio y EDTA	61
3.11	ω vs η^* Gelana 0.5% con citrato de sodio	67
3.12	ω vs η^* Gelana 1.3% con citrato de sodio	68
3.13	ω vs η^* Gelana 0.5% con EDTA	70
3.14	ω vs η^* Gelana 1.3% con EDTA	71
3.15	ω vs η^* Gelana 0.5% con citrato de sodio y EDTA	72
3.16	ω vs η^* Gelana 1.3% con citrato de sodio y EDTA	73
3.17	ω vs $G' G''$ Gelana 0.5% con citrato de sodio	75
3.18	ω vs $G' G''$ Gelana 1.0% con citrato de sodio	76
3.19	ω vs $G' G''$ Gelana 1.3% con citrato de sodio	77
3.20	ω vs $G' G''$ Gelana 1.5% con citrato de sodio	79
3.21	ω vs $G' G''$ Gelana 2.0% con citrato de sodio	80

No.	Figura	Pág.
3.22	ω vs G' G* Gelana 0.5% con EDTA	82
3.23	ω vs G' G* Gelana 1.3% con EDTA	83
3.24	$\gamma \omega$ vs $\eta \eta^*$ Gelana 0.5% con citrato de sodio	86
3.25	$\gamma \omega$ vs $\eta \eta^*$ Gelana 0.5% con citrato de sodio	87
3.26	$\gamma \omega$ vs $\eta \eta^*$ Gelana 1.0% con citrato de sodio	88
3.27	$\gamma \omega$ vs $\eta \eta^*$ Gelana 1.3% con citrato de sodio	89
3.28	$\gamma \omega$ vs $\eta \eta^*$ Gelana 0.5% con EDTA	90
3.29	$\gamma \omega$ vs $\eta \eta^*$ Gelana 1.3% con EDTA	91
3.30	Gelana 0.5% con citrato de sodio	100
3.31	Gelana 1.3% con citrato de sodio	101
3.32	Gelana 0.5% con EDTA	102

LISTA DE TABLAS

Tabla	Tema	Pág
1	Influencia de la concentración de iones sodio y calcio en la temperatura de hidratación de la goma gelana	13
2	Hidratación de la goma gelana en presencia y ausencia de citrato	14
3	Efecto del pH en la eficiencia del secuestrante	15
4	Características de la goma gelana	16
5	Aplicaciones comunes de la goma gelana	17
6	Resultados experimentales de n y k	46
7	Resultados experimentales de E_a y K_T	48
8	Porcentaje de diferencia del índice de consistencia entre distintos intervalos de temperatura	49
9	Zona de viscoelasticidad lineal en las diferentes soluciones de gelana	63

NOMENCLATURA

A	factor proporcionado por Haake, empleado en el cálculo de τ
% D	porcentaje de deformación del Rotovisco
f	frecuencia [rad]
G'	módulo de almacenamiento, [Pa]
G''	módulo de pérdida, [Pa]
G*	módulo complejo [Pa]
k	índice de consistencia, [Pa s ⁿ]
M	factor proporcionado por Haake, empleado en el cálculo de γ .
n	índice de comportamiento al flujo
% τ	porcentaje de torsión del Rotovisco

LETRAS GRIEGAS

φ	amplitud de deformación [grados]
δ	ángulo de fase
tan δ	tangente de pérdida
η	viscosidad de cizalla simple, [Pa s]
η'	viscosidad dinámica [Pa s]
η^*	viscosidad compleja, [Pa s]
ω	frecuencia de oscilación, [rad/s]
$\dot{\gamma}$	velocidad de deformación, [s ⁻¹]
γ	deformación relativa [rad]
τ	esfuerzo de deformación, [Pa]

INTRODUCCION

Las propiedades funcionales de los ingredientes alimenticios han sido definidas como cualquier propiedad fisicoquímica que afecta el comportamiento y las características de un alimento y que contribuyen a la calidad final del producto.

Polímeros como las proteínas y los polisacáridos poseen estas propiedades, las cuales dependen en gran parte de las interacciones de los polímeros con los otros constituyentes de los alimentos, como lípidos, agua y sales. Además, influyen en ellas también el pH, la temperatura, la fuerza iónica, la constante dieléctrica del medio en que se encuentren, la concentración así como el tipo de proteína y polisacárido. Entre las principales propiedades funcionales de polisacáridos y proteínas se encuentran: la capacidad emulsificante, estabilizante, espesante, texturizante, gelificante y espumante, entre otras. Como resultado de su funcionalidad, los polisacáridos son ingredientes comunes de muchos alimentos procesados, permitiendo su uso la manufactura de una amplia variedad de productos, los cuales no son solamente estables al transporte y almacenamiento bajo muy diferentes condiciones, sino que también poseen las características deseadas por el consumidor.

En forma simple su uso puede clasificarse como agentes espesantes o gelificantes. Aunque el catálogo de polisacáridos espesantes disponibles comercialmente puede ser extenso, la selección del más adecuado para una aplicación en particular es relativamente fácil ya que sólo se requiere conocer sus propiedades reológicas en solución. En muchos casos esa información ya se encuentra disponible en la literatura científica o en reportes técnicos proporcionados por el propio fabricante.

La situación es diferente en el caso de polisacáridos que forman geles. Entre los más importantes están el agar, la pectina, el alginato, la carragenina, el almidón y mezclas de algarrobo con xantana y kappa-carragenina. Los formadores de geles, al igual que los polisacáridos espesantes, no pueden usarse indistintamente porque cada uno produce geles con propiedades mecánicas particulares.

La selección del agente gelificante requiere un conocimiento más especializado no solamente de sus propiedades reológicas, sino del efecto que sobre ellas tienen las condiciones del medio acuoso.

Anteriormente, esta selección dependía casi exclusivamente de la habilidad y experiencia del tecnólogo en alimentos, ahora como resultado de una mejor comprensión de los polisacáridos a nivel molecular es posible predecir el comportamiento de éstos en determinados sistemas y desarrollar aplicaciones con un mejor soporte técnico.

Otro aspecto importante es su disponibilidad en el mercado, el almidón, la celulosa y sus respectivos derivados, son sin duda los de mayor importancia comercial, aunque ésta última se deba en gran parte más al carácter histórico de su uso en alimentos que a su versatilidad como espesantes o gelificantes. Debido a la abundancia del almidón, el suministro no es un problema, desafortunadamente no sucede lo mismo con otros polisacáridos cuya fuente de obtención es menos abundante. El suministro de aquellos provenientes del mar como el agar, el alginato, la carragenina y la fulcerana, esta sujeto a factores ecológicos y no siempre hay cantidades suficientes para satisfacer la demanda del mercado.

Los polisacáridos microbianos son alternativas económicas sobre los obtenidos de otras fuentes, debido a que su disponibilidad no esta sujeta a factores ecológicos ni de temporada. Además pueden producirse bajo condiciones más controladas usando microorganismos seleccionados y sustratos simples. Ello asegura la estabilidad de su producción y precio, además de tener un mejor control sobre su calidad, pureza y propiedades.

Durante los últimos 20 años, las bacterias han ganado importancia como fuente de obtención de polisacáridos. En alimentos la xantana es sin duda, el más importante y más estudiado. De los polisacáridos microbianos comercializados, es actualmente el único que tiene un desarrollo mercantil que le permite competir en el mercado con los polisacáridos de origen vegetal y marino. Aunque se han aislado más de 900 especies bacterianas productoras de polisacáridos, no todos tienen importancia comercial.

Para tenerla no solamente debe ser factible producirlo a gran escala, sino que sus propiedades funcionales deben ser diferentes a aquéllas que ofrecen los ya disponibles en el mercado.

Sin embargo, hay algunos casos excepcionales como: la ramsana cuyas propiedades como agente estabilizador de suspensiones son superiores a la xantana, la welana, un espesante cuya estabilidad térmica es superior a la de la xantana y la gelana un notable formador de geles. “

La goma gelana es un agente gelificante multifuncional, puede producir geles con un amplio espectro de texturas, es formador de películas y agente estabilizante de suspensiones, tales propiedades ofrecen numerosas ventajas en la producción comercial de alimentos y otros productos. Siendo un agente gelificante, es importante conocer la influencia que tienen sobre ella las condiciones del medio acuoso. Muy poco se sabe sobre las propiedades reológicas en solución de la gelana en medio acuoso. Una parte de los trabajos de investigación se ha concentrado en la determinación de las condiciones de producción por fermentación sumergida y en la evaluación de su uso en tipos específicos de alimentos. Dichos trabajos han dado lugar a numerosas patentes. En la literatura abierta la mayor parte de los trabajos se han concentrado en la determinación de su estructura primaria, en el estudio del mecanismo de gelificación y en el análisis del perfil de textura de los geles.

La presente tesis forma parte de un proyecto cuyo objetivo general es estudiar las propiedades reológicas del polisacárido gelana en medios acuosos en tres diferentes sistemas: soluciones semidiluidas, soluciones concentradas y geles, lo cual permitirá a corto plazo conocer las condiciones que permitan elaborar geles según necesidades específicas de un alimento en particular y a largo plazo utilizar esta información para iniciar el estudio reológico y de miscibilidad de mezclas gelana-polisacárido y gelana-proteína.

La goma gelana generalmente se encuentra en forma de sal mixta, por lo que su dispersión e hidratación se lleva a cabo a altas temperaturas (90°C). No es práctico en todos los sistemas incrementar la

temperatura para lograr la hidratación del polisacárido, sin embargo este problema es posible resolverlo con el uso de secuestrantes [Sanderson, 1989]. En trabajos de investigación realizados en soluciones de gelana, la hidratación de ésta se reporta a temperaturas superiores a 70°C. Esta temperatura de hidratación depende del contenido de sales, principalmente de calcio y magnesio, presentes en la preparación comercial usada.

La presencia de estas sales dificulta la solubilización de la goma. Una forma de resolver este problema es someter la goma a un proceso de purificación que incluye la remoción de sales por diálisis y la obtención de la gelana en forma de sal de sodio, que es más soluble, como resultado del intercambio iónico. Este proceso puede ser largo y consumidor de recursos. Una alternativa es el uso de agentes quelantes, como el citrato de sodio y el EDTA, que permiten abatir la temperatura de hidratación. Dependiendo de su concentración y de la concentración de las sales de Ca^{+2} y Mg^{+2} es posible incluso hidratar a temperatura ambiente. Esto abre posibilidades interesantes de preparación de soluciones móviles aún a concentraciones de gelana superiores a 0.5%.

En el presente trabajo se usaron citrato de sodio y la sal disódica de etilendiamintetracetato (EDTA) como agentes secuestrantes y se llevaron a cabo pruebas rotacionales y dinámicas, determinándose en las primeras la viscosidad de cizalla simple (η) y en las segundas la viscosidad compleja (η^*), el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G''), a diferentes temperaturas y concentraciones de gelana.

Lo anterior obedece al hecho de que se desea conocer no sólo el efecto del secuestrante, sino también de la concentración de gelana y la temperatura sobre las propiedades de flujo y el comportamiento viscoelástico de las soluciones obtenidas.

Dado que la gelana muestra una transición sol-gel muy pronunciada y dependiente de la temperatura, se consideró importante conocer cómo cambian las propiedades y el comportamiento señalados en el párrafo anterior al modificar la temperatura.

Por otra parte mediante la regla empírica de Cox-Merz se compara la viscosidad rotacional simple y la viscosidad dinámica, con el objetivo de determinar si los sistemas estudiados se comportan como soluciones macromoleculares semidiluidas o como sistemas más estructurados sin necesariamente llegar a la formación de un gel.

OBJETIVOS

Como se mencionó anteriormente, la presente tesis forma parte de un proyecto cuyo objetivo general es: Estudiar las propiedades reológicas del polisacárido gelana en medios acuosos en tres diferentes sistemas: soluciones semidiluidas, soluciones concentradas y geles.

Objetivo General.

Determinar el comportamiento de flujo estacionario y no estacionario de soluciones de gelana hidratadas a temperatura ambiente.

Objetivos Particulares.

- Objetivo Particular 1.

Determinar el efecto de la temperatura, la concentración de gelana y el tipo de secuestrante en la viscosidad de cizalla rotacional simple en soluciones de gelana.

- Objetivo Particular 2.

Determinar el efecto de la temperatura, la concentración de gelana y el tipo de secuestrante en las propiedades dinámicas de soluciones de gelana.

CAPITULO 1

GENERALIDADES.

1.1. *Gelana*

1.1.1 Origen y producción de la goma gelana.

La gelana es un heteropolisacárido extracelular aniónico obtenido por fermentación microbiana, descubierto en 1978, la bacteria productora de la goma gelana fué obtenida de un tejido de la planta acuática *Elodea*, en el estado de Pennsylvania (E.U.A.). Estudios taxonómicos de dicha bacteria, revelaron que el organismo no correspondía a ninguna de las publicadas en la literatura, por lo que inicialmente se le asignó el nombre de *Pseudomonas elodea* ATCC 31461 [Kang *et al*, 1982; O'Neill *et al*, 1983], sin embargo, posteriormente el nombre otorgado a dicha bacteria es *Sphingomonas paucimobilis* [Sutherland, 1994].

Comercialmente, la goma es producida por la inoculación en un medio de fermentación, cuidadosamente formulado, de este organismo. El medio contiene una fuente de carbono como la glucosa, fosfato, fuentes de nitrógeno orgánico e inorgánico y trazas de algunos elementos. La fermentación se lleva a cabo bajo condiciones estériles con un estricto control del flujo de aire, agitación, temperatura y pH [Kang *et al*, 1982]. Una vez que la fermentación ha concluido, antes de recuperar la goma, el caldo viscoso es pasteurizado para eliminar a todas las células viables.

Como se muestra en la Fig. 1.1, existen varias alternativas para la separación de la goma. La recuperación directa del caldo, en la cual la goma es precipitada directamente con isopropanol al 99%, produce la goma en forma altamente acilada o nativa, la cual forma geles termoreversibles, suaves y cohesivos. Si la recuperación se lleva a cabo después de un tratamiento alcalino, que consiste de un calentamiento del caldo a 90-95 °C seguido de un enfriamiento a 80°C, llevando el pH a 10 con NaOH ó KOH y mantenido en estas condiciones por 10-15 minutos, realizando después la neutralización con H₂SO₄ y precipitando el producto con isopropanol, se obtiene la goma en forma desacilada (low acyl), ésta forma geles termoreversibles, pero duros y rígidos, de lo anterior se infiere la influencia profunda que tienen los grupos O-acilo en las características del gel, lo cual se debe a que la desacilación cambia la conformación que adopta la molécula en solución favoreciendo la interacción con los cationes [Sutherland, 1994]. La tercera forma constituye la goma gelana desacilada y clarificada, el proceso de clarificación se realiza filtrando en caliente la solución alcalina tratada por el método anterior, seguida de la precipitación del polímero en el filtrado [Kang *et al*, 1982; Kang *et al*, 1983; Sanderson *et al*, 1984].

Los tipos de goma gelana comúnmente disponibles son K9A50, la cual es la forma no clarificada para uso industrial, la goma Kelcogel^{MR} para productos alimenticios e industriales y la goma Gelrite^{MR} para medios microbiológicos, cultivo de tejidos de plantas y aplicaciones farmacéuticas. Actualmente otras formas están siendo desarrolladas.

CALDO DE FERMENTACION

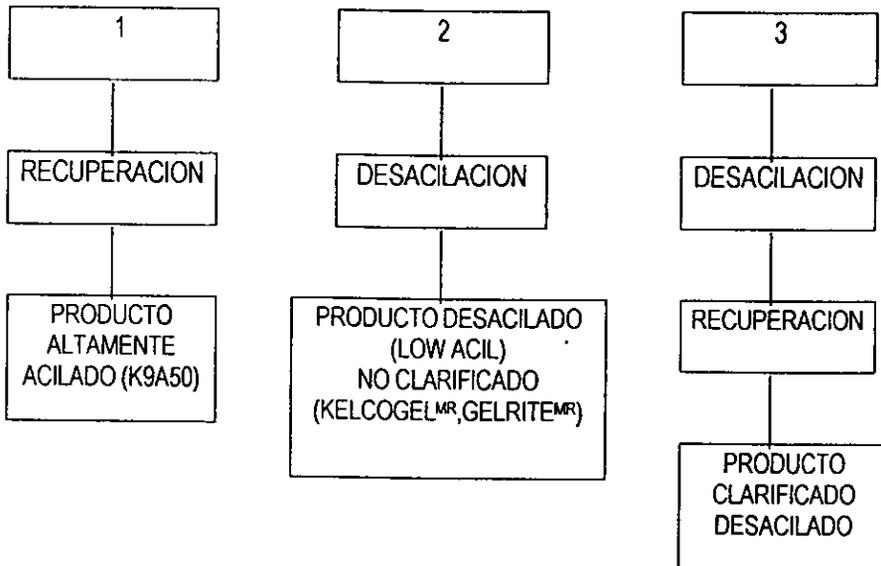


Fig 1.1 Obtención de la goma gelana.
[S/A , 1994]

1.1.2 Estructura molecular.

La estructura primaria de la gelana está formada por una unidad repetitiva del tetrasacárido α -1,3-D-glucosa-1,4 β -D-ácido glucurónico-1,4 β -D-glucosa-1,4 α -L-ramnosa- que forma una secuencia lineal. Fig 1.2 [O'Neill *et al*,1983]. La forma altamente acilada o nativa tiene dos grupos O-acilo. Fig 1.2 a.

Estudios sugieren [Kuo *et al*, 1986] que la gelana contiene sustituyentes O-acetilo y O-L-glicerilo en la unidad α -1,3-D-glucosa- de la cadena lineal, el primero en la posición 6 y el segundo en la posición 2. En promedio hay un grupo glicerilo por cada unidad repetitiva y un acetilo por cada dos unidades repetitivas.

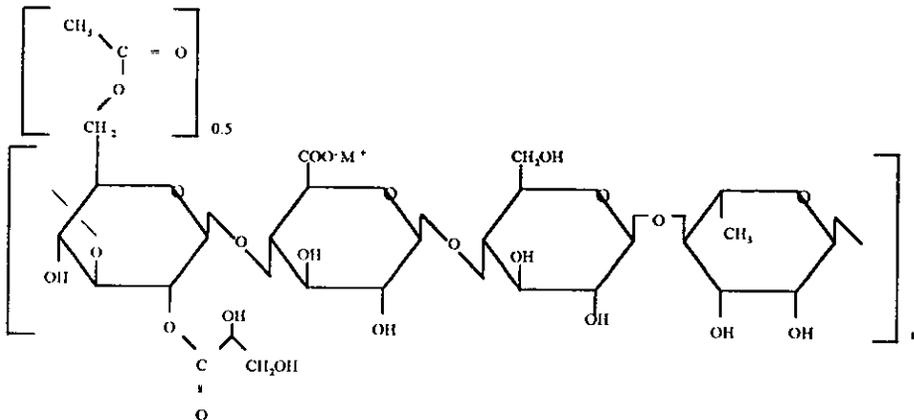
En el polisacárido en forma desacilada (Kelcoge^{MR} y Gelrite^{MR}) los grupos O-acilo han sido removidos completamente, resultando la estructura primaria que se muestra en la Fig. 1.2 b.

Mediciones de viscosidad intrínseca y difracción de luz dan una masa molecular aproximada de 5×10^5 daltons para la goma desacilada [Grasdalen *et al*, 1987]. Análisis de difracción de rayos X de fibras orientadas muestran que la goma gelana existe en forma de una doble hélice paralela entrelazada "a izquierdas" [Upstill *et al*, 1986; Chandrasekaran *et al*, 1988 (a) ; Chandrasekaran *et al*, 1988 (b); Chandrasekaran *et al*, 1992].

El par de moléculas que constituyen la hélice es estabilizada por puentes de hidrógeno en cada grupo carboxilo. Los grupos acetilo inhiben la ordenación de las hélices, lo cual explica los profundos cambios en las propiedades físicas de la goma gelana acilada y de la desacilada.

En la forma desacetilada, las uniones de las hélices se llevan a cabo por medio de alineaciones paralelas "lado a lado", realizándose solamente en determinadas zonas (zonas de unión), dentro de dichas zonas están involucrados tanto los grupos urónicos como algunos cationes [Carroll *et al*, 1983].

(a) Goma gelana nativa o altamente acilada.



(b) Goma gelana desacilada (Kelcogel, Gelrite)

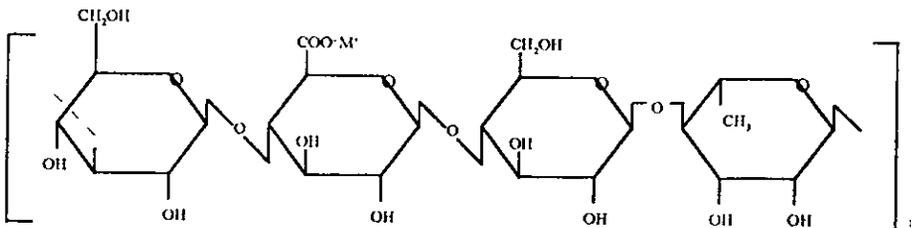


Fig.1.2 Estructura primaria de la goma gelana. [Glicksman, 1982]

1.1.3 Hidratación y gelificación.

El mecanismo exacto de gelificación de la gelatina aún no se conoce. No obstante, en el estado sólido la molécula existe en forma de una doble hélice paralela y extendida [Crescenzi *et al*, 1987] y se ha sugerido que la formación del gel ocurre por una asociación inducida por un ión, de éstas hélices [Rinaudo *et al*, 1989]. El carácter cooperativo de esta organización conformacional sugiere una similitud inmediata con las carrageninas y el agar.

Específicamente, los geles de la goma gelatina deacilada son texturalmente similares a los geles de carragenina, requiriendo también para su gelificación cationes monovalentes o divalentes, como los geles de agar exhiben una marcada histéresis fusión / formación del gel, en otras palabras, la temperatura inicial de formación es mucho menor que la temperatura a la cual los geles funden [Sanderson *et al*, 1983 b].

A diferencia de algunos polisacáridos que muestran afinidad por sólo algunos iones, la goma gelatina forma geles con casi todos los iones, incluyendo iones hidrógeno. Sin embargo, su afinidad por cada ión es diferente. La afinidad por los iones divalentes es mucho mayor que la de los iones monovalentes, los iones divalentes, tales como el calcio y el magnesio, producen geles fuertes con un 25 % del nivel requerido de iones sodio y potasio [Sanderson *et al*, 1983 a]. En ausencia de iones la goma gelatina no forma geles.

Ya que los iones inducen la asociación de hélices en la goma gelatina, la hidratación de ésta no es posible a cierta concentración iónica. Debido a la mayor afinidad de la goma por los iones divalentes éstos inhiben la hidratación más fuertemente que los monovalentes.

La goma gelatina es soluble en agua fría solamente cuando el nivel de iones sodio presente es bajo y la goma se encuentra en forma de sal monovalente pura [Sanderson *et al*, 1989].

El producto comercialmente disponible es como una sal mixta, en la que se encuentra principalmente iones potasio, pero también contiene otros iones tales como: sodio, calcio y magnesio. Esta forma no es soluble en agua fría, ya que el nivel de iones divalentes presente es suficiente para rodear la molécula e inhibir la hidratación, la goma es por lo tanto, hidratada por calentamiento. Sin embargo, así como se incrementa la concentración iónica en el agua, la temperatura de hidratación también se incrementa. En agua dura de alrededor de 180 ppm de CaCO_3 , la goma gelana no se hidrata hasta alcanzar la temperatura de ebullición. El efecto de la concentración del Ca^{2+} y Na^+ en la temperatura de hidratación de la goma gelana se muestra en la Tabla 1. En varios sistemas, no es práctico la hidratación de la goma gelana por dispersión en agua y un calentamiento posterior, ya sea por la degradación o pérdida de ciertos compuestos por efecto del calentamiento, características no deseables o un mayor requerimiento de equipos y servicios.

Tabla 1 Influencia de la concentración de iones sodio y calcio en la temperatura de hidratación de la goma gelana (0.25%). [Sanderson *et al*, 1989]

Concentración Ca^{2+} (%)	Concentración Na^+ (%)	Temperatura de hidratación (°C)	Temperatura final (°C)	Fuerza del gel (N/m^2)	Observaciones
0.004*	-	88	100	0.72	soluble
0.008	-	>100	100	gel muy débil	soluble no completamente
0.012	-	>100	100	gel muy débil	ligeramente soluble
0.016	-	>100	100	no se forma gel	insoluble
-	0.092	52	57	0.32	soluble
-	0.276	70	77	1.36	soluble
-	0.460	89	96	1.90	soluble

* 0.004 % Ca^{2+} equivale a 100 ppm dureza como CaCO_3 , 0.008 % a 200 ppm, etc.

En estos casos, la hidratación puede lograrse con el uso de secuestrantes, tales como el citrato de sodio, hexametáfosfato de sodio y otros fosfatos de sodio, los cuales remueven iones calcio y otros iones multivalentes del sistema, sin introducir otros a éste, son utilizados a bajas concentraciones, por lo tanto la cantidad de iones Na^+ no interfiere con la hidratación.

Dependiendo de los iones presentes inicialmente y su concentración, la goma gelana puede ser hidratada a temperatura ambiente con el uso de secuestrantes.

La influencia del citrato de sodio en la temperatura de hidratación se muestra en la tabla siguiente:

Tabla 2 Hidratación de la goma gelana (0.25%) en presencia y ausencia de Citrato de sodio.

[Sanderson *et al*, 1989]

Dureza como ppm de CaCO_3 (disolviendo Ca^{2+})	Citrato de sodio %	Temperatura de hidratación ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura final ($^{\circ}\text{C}$)	Observaciones
200	-	> 100	100	gel muy débil
200	0.3	24	80	no se forma gel
400	-	> 100	100	no se forma gel
400	0.3	35	80	no se forma gel
1000	0.3	78	100	gel débil

El uso de secuestrantes permite hidratar la goma gelana aún en agua con extremos niveles de dureza.

La Tabla 2 muestra que al adicionar el secuestrante, éste remueve los iones divalentes requeridos para la asociación de las hélices del polisacárido, por lo tanto, evita la gelificación [Tecante *et al*, 1994]. La eficiencia del secuestrante se ve afectada por el pH de la solución, ya que en un medio ácido en el que se encuentran iones hidrógeno estos pueden disociar el complejo formado entre el secuestrante y los cationes, produciendo iones libres. [S/A, 1994].

La siguiente tabla lista algunos de los secuestrantes más comunes y el efecto que el pH tiene sobre su eficiencia.

Tabla 3 [S/A, 1994].

Secuestrante	Concentración	Eficiencia del secuestrante*	
		pH= 3.5	pH=6.0
Citrato de sodio	0.2 %	20	110
Fosfato de trisodio	0.3%	10	40:
Pirofosfato de tetrasodio	0.15 %	50	115
Hexametáfosfato de sodio	0.05%	120	120

* Peso del calcio asociado (mg) por 1 g de secuestrante.

Una vez alcanzada la hidratación de la goma, el siguiente paso es inducir la formación del gel, para lo cual se requiere la adición de iones a la solución de gelana caliente, la cual es posteriormente enfriada para formar el gel [Sanderson *et al*, 1989; S/A, 1994]. En este estudio no se realizó así. La goma gelana altamente acilada forma geles suaves, no quebradizos, cohesivos, similares a aquellos obtenidos con goma xantana/goma algarrobo, mientras tanto los geles de goma gelana desacilada, con o sin clarificación, tienen propiedades similares a los obtenidos de la carragenina o el agar: muy firmes y quebradizos [Sanderson *et al*, 1983]. Los geles de la goma gelana son estables a altas temperaturas, como resultado del uso de iones, como el calcio, un estudio mostró que al incrementarse la concentración de éstos las temperaturas de fusión y formación también aumentan, por lo que dependiendo del nivel de iones empleados es posible hacer geles estables a procesos térmicos, como en autoclaves [Sanderson *et al*, 1989].

1.1.4 Aplicaciones en alimentos.

La goma gelana, puede ser considerada como "agente gelificante universal", debido a que no sólo puede sustituir a la carragenina sino también a los alginatos, agar, pectina, gelatina, almidón y más aún mezclas sinérgicas de ellas mismas y de otras gomas. Quizás, de gran importancia es que en muchos casos, la goma gelana puede ser usada a niveles sustancialmente menores a aquellos requeridos con los hidrocoloides comúnmente empleados.

A continuación se presenta una tabla con las características más importantes de la goma gelana.

Tabla 4. Características de la goma gelana. [S/A, 1994]

	CARACTERISTICA	BENEFICIO
Geles	Es posible obtener geles con bajas concentraciones de gelana, éstas comúnmente son 0.05-0.4%. Dada la concentración, la fuerza del gel puede manipularse con los niveles de iones utilizado.	Ahorro económico potencial.
Estabilidad	La gelana presenta estabilidad tanto en polvo como en el producto gelificado	No presenta problemas de vida de anaquel, especialmente en condiciones ácidas.
Facilidad de uso	Una dispersión libre de conglomerados de goma se obtiene en sistemas fríos y la hidratación cuando éstos se calientan. La hidratación y la formación del gel, es posible controlarlos con el uso de secuestrantes.	No se requiere de equipo de mezclador especial. Es fácil incorporar su uso en los procesos comunes de elaboración de alimentos.
No confiere sabor.	La baja concentración utilizada combinada con sus características da como resultado un producto libre de sabor.	No se requiere el uso de enmascarantes de sabor.
Claridad	Es posible con la gelana obtener geles tan claros como el agua. El azúcar contribuye a la claridad del producto.	Geles claros son considerados de alta calidad.
Diferentes temperaturas de formación y fusión	Es posible controlar las temperaturas de formación y fusión del gel, mediante la variación de la concentración y tipo de iones.	Es posible utilizar el polisacárido en diversos procesos con temperaturas de formación/fusión diferentes.
Uso en combinación con otros polisacáridos.	Entre los beneficios más comunes de la combinación de la gelana con otros agentes gelificantes como la carragenina y los alginatos, encontramos: estabilidad al calor y en condiciones ácidas, texturas diferentes, etc.	Nuevas y novedosas aplicaciones. Se mejora la textura y estabilidad al calor.
Suministro seguro	Su obtención es por medio de fermentación, por lo cual su suministro es seguro y la calidad del producto constante.	Su disponibilidad no es afectada por condiciones climatológicas o políticas adversas.

Tabla 5. Aplicaciones comunes de la goma gelana. [S/A, 1994]

AREA	PRODUCTOS COMUNES	AGENTES UTILIZADOS
Confitería	Almidón gelificado, malvaviscos rellenos, pectinas gelificadas.	Pectina, almidón, agar, gelatina, xantana/algarrobo.
Mermeladas y Jaleas	Mermelada baja en calorías, jaleas de imitación, rellenos para panadería, jaleas.	Pectina, alginatos, carragenina.
Alimentos procesados	Pays con fruta, vegetales y carne.	Alginatos, carragenina/algarrobo.
Geles en agua	Gelatinas y aspics.	Gelatina, alginatos, carragenina.
Rellenos para pays y puddings	Postres instantáneos, pudines precocidos, relleno para pays.	Almidón, carragenina, alginatos
Comida para animales	Trozos de carne enlatada y comida gelificada en lata.	Alginatos, carragenina/algarrobo
Tapas y cubiertas	Cubiertas para panadería y tapas precocidas.	Agar, almidón, pectina, xantana/guar.
Productos lácteos	Helados, malteadas, yogurth, lácteos gelificados.	Carragenina, gelatina, alginatos, guar, algarrobo.

La tabla anterior, muestra las áreas en las cuales comúnmente se emplean agentes gelificantes, así como los más frecuentemente utilizados. Evaluaciones preliminares indican que la goma gelana no solamente se encuentra disponible para alimentos en los cuales se requiere estructuras altamente gelificadas, sino también para sistemas en los cuales más que gelificación se requiere "cuerpo" y textura.

1.2 Reología

La reología, es la ciencia que se encarga del estudio del flujo y la deformación de la materia.

Existen cuatro razones fundamentales para justificar el estudio del comportamiento reológico de los cuerpos.

- a) Contribuye al conocimiento de su estructura; v. gr, existe cierta relación entre el tamaño y forma molecular de las sustancias en disolución y su viscosidad, así como entre el grado de entrecruzamiento de los polímeros y su elasticidad.
- b) En la industria se efectúan con frecuencia medidas reológicas sobre las materias primas y los productos en línea, que son de gran utilidad para el control de los procesos.
- c) La reología presta una valiosa ayuda al diseño de las máquinas; es preciso que tolvas, tuberías y bombas se adecuen a las características de los productos con los que van a ser utilizadas.
- d) Finalmente, las características reológicas de un producto influyen de un modo considerable, en la aceptación del mismo [Muller, 1973].

1.2.1 Conceptos fundamentales de reología.

Esfuerzo.

La fuerza es una magnitud física cuya acción provoca un cambio en el movimiento de un cuerpo o un cambio en su forma o dimensiones. Si al aplicar una fuerza sobre un cuerpo alteramos su estado de movimiento o de reposo habremos provocado un desplazamiento, es decir, habremos movido el cuerpo entre dos puntos dados en el espacio.

Por otro lado, si al aplicar la fuerza cambiamos el tamaño (y por lo tanto, el volumen) o la forma del cuerpo, entonces habremos provocado una deformación.

Cualitativamente el esfuerzo puede definirse como la respuesta o reacción interna de un material ante la aplicación de una o varias fuerzas la intensidad de la reacción depende del área sobre la cual actúa la fuerza y se expresa como fuerza por unidad de área. Por ello en reología se acostumbra trabajar con el esfuerzo más que con las fuerzas que se aplican sobre el material. Si la fuerza se aplica perpendicularmente al área el esfuerzo resultante es llamado esfuerzo normal, si la fuerza se aplica paralela o tangencialmente al área el esfuerzo se denomina esfuerzo tangencial o de cizalla.

Deformación relativa.

La deformación es el cambio de forma o de tamaño de un material. La deformación relativa es el cambio relativo de dimensión o forma de un cuerpo sometido a un esfuerzo. La deformación relativa es por lo tanto, una reacción inducida por el esfuerzo y por lo tanto hay diferentes tipos de deformación relativa que corresponden a diferentes tipos de esfuerzos [Tecante, 1994].

Modelos Mecánicos y Curvas de Flujo

Se han clasificado los materiales con base en la respuesta de éstos al ser sometidos a un esfuerzo o deformación, para esto los reólogos han tomado como puntos de referencia sustancias ideales.

a) El sólido ideal por definición, carece de características propias de líquidos. El modelo que ha sido asignado para una sustancia elástica ideal es un resorte (Fig. 1.3), al estirar el extremo de éste del punto "a" al punto "b" una cierta fuerza es requerida. La fuerza es directamente proporcional a la deformación del resorte. Esta deformación es llamada deformación relativa y es denotada como γ .

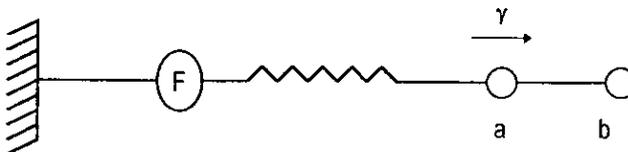


Fig. 1.3 Modelo de sólido ideal.

El resorte cuando es deformado al punto "b", puede regresar inmediatamente a su posición original "a" cuando es retirada la fuerza, lo anterior es debido a que toda la energía aplicada es almacenada.

La ecuación constitutiva para este modelo es: $\tau = G\gamma$, donde τ es el esfuerzo de cizalla, γ la deformación relativa y G es el módulo de rigidez.

b) El líquido ideal por definición, carece de las propiedades típicas de los sólidos y cuyo modelo es un amortiguador (fig. 1.4), para estirar el amortiguador del punto "a" al punto "b" se requiere aplicar una fuerza. Esta fuerza es independiente de la deformación pero proporcional a la velocidad de deformación, si se retira la fuerza del amortiguador, éste no volverá a su posición original "b", ya que la energía aplicada se liberó.

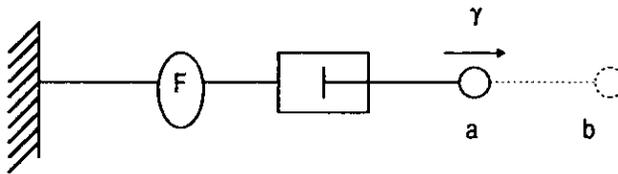


Fig. 1.4 Modelo de sustancia viscosa ideal.

El líquido ideal, es llamado comúnmente Newtoniano ya que obedece la siguiente ley de Newton: "La resistencia ocasionada por la "no fluidez" de un líquido es proporcional, siempre que los demás factores se mantengan constantes, a la velocidad a que se separan las distintas partes del fluido".

La ecuación constitutiva para este modelo es:

$$\tau = \mu \dot{\gamma}$$

donde τ es el esfuerzo de cizalla, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de deformación relativa de cizalla y μ es la constante de proporcionalidad, llamada el coeficiente de viscosidad o viscosidad de cizalla, ésta es sinónimo de la fricción interna y es una medida de la resistencia al flujo [Haag; 1988; Muller, 1973].

Aquellos líquidos cuyo comportamiento no sea descrito, por medio de la ecuación constitutiva anterior son llamados líquidos no-newtonianos, en estos no existe una relación proporcional entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de deformación relativa. Entre los líquidos no newtonianos, se encuentra los fluidos pseudoplásticos y los dilatantes, en el caso de los primeros la viscosidad de cizalla disminuye al incrementarse la velocidad de deformación relativa, mientras que en los fluidos dilatantes al aumentar la velocidad de deformación relativa de cizalla se incrementa la viscosidad (fig 1.5).

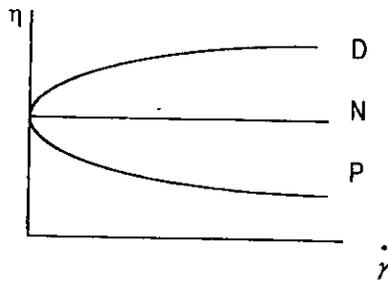


Fig. 1.5 Gráficas de flujo (D) fluido dilatante, (N) fluido newtoniano y (P) fluido pseudoplástico. Efecto de $\dot{\gamma}$ en η [Muller, 1973].

Ecuaciones constitutivas

$$\text{Fluido pseudoplástico } \tau = k \dot{\gamma}^n \quad n < 1$$

$$\text{Fluido dilatante } \tau = k \dot{\gamma}^n \quad n > 1$$

Donde τ es el esfuerzo de cizalla, k el índice de consistencia, $\dot{\gamma}$ la vel. de deformación relativa de cizalla y n el índice de comportamiento al flujo.

El índice de comportamiento para fluidos newtonianos es igual a 1, para fluidos pseudoplásticos menor a 1 y para dilatantes mayor a 1.

De las ecuaciones anteriores se han derivado otros modelos de comportamiento para fluidos, sin embargo éstos no se discutirán en el presente trabajo.

1.2.2. Determinación de la viscosidad de cizalla.

Los métodos para medir las propiedades de flujo de alimentos se pueden dividir en tres grupos:

1) fundamentales, 2) empíricos, 3) imitativos. Los fundamentales miden propiedades físicas definidas e independientes del instrumento. Los métodos empíricos miden parámetros menos definidos físicamente, pero que son útiles pues se correlacionan con parámetros prácticos de calidad. Por otra parte, exhiben facilidad de operación y los equipos no son comparativamente caros. Los métodos imitativos, en casos especiales, miden propiedades reológicas bajo condiciones geométricas similares a las que se dan en la práctica.

Para medir la viscosidad de cizalla rotacional simple se utilizan los viscosímetros rotacionales, los cuales forman parte de los métodos fundamentales. Existen diferentes sistemas para realizar las mediciones en estos viscosímetros: cilindros coaxiales, cono y placa o placas paralelas.

1.2.3 Variables que afectan la viscosidad de cizalla.

a) Variación con velocidad de deformación relativa.

En las industrias es posible encontrar un amplio rango de velocidades de deformación relativa y en algunas de estas industrias es importante la determinación de la viscosidad. La velocidad de deformación involucrada en cualquier proceso, puede ser estimada dividiendo la velocidad promedio del líquido fluyendo entre una dimensión característica de la geometría en la que está fluyendo; v. gr. el diámetro de la tubería.

Actualmente se dispone de viscosímetros que cuentan con diferentes rangos de velocidades de deformación

b) Variación con la temperatura.

El rango de temperaturas que se manejan en las diferentes industrias son muy amplios, sin embargo, una gran parte de viscosímetros de laboratorio cuentan con controladores de temperatura externos o baños de inmersión que permiten mantener temperaturas entre $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La dependencia de la viscosidad con respecto a la temperatura, es muy importante, por lo que para tener resultados exactos se requiere tener un control adecuado de la temperatura.

Es importante hacer notar, que en reometría no es suficiente para mantener constante la temperatura un termostato, ya que la cizalla de la muestra genera calor dentro de la muestra cambiando la temperatura.

c) Variación con la presión.

Para presiones que difieren de la presión atmosférica hasta de 1 bar los cambios son muy pequeños, por lo que son despreciables [Barnes, 1989].

También el tiempo al que es sometido a un esfuerzo o deformación el material, el manejo e historia del mismo así como la concentración y composición son variables que influyen.

1.2.4 Viscoelasticidad.

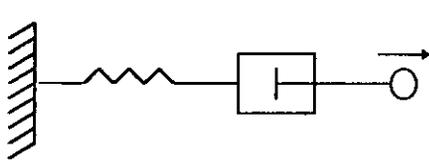
Cuando miramos a nuestro alrededor comúnmente diferenciamos un material sólido de un líquido por su respuesta a bajos esfuerzos, determinados usualmente por fuerzas gravitacionales, sin embargo, la escala de tiempo de observación es muy pequeña, generalmente no mayor a unos cuantos minutos o segundos. Si aplicáramos un rango amplio de esfuerzos en un espectro amplio de tiempo, o frecuencia, usando un aparato reológico, observaríamos propiedades líquidas en sólidos y propiedades de sólidos en líquidos. Así un material determinado puede tener un comportamiento "como sólido" o "como líquido" dependiendo de la escala de tiempo del proceso de deformación.

Es posible definir un sólido como un material que puede no cambiar continuamente su geometría cuando es sometido a un esfuerzo y un líquido como un material que puede cambiar continuamente su forma, v. gr. fluir, cuando es sometido a un esfuerzo, independientemente de que tan pequeño sea éste.

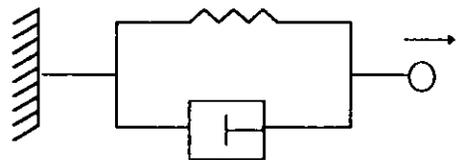
Aquellos materiales cuyo comportamiento se encuentre entre el sólido de Hooke y el líquido Newtoniano serán viscoelásticos, ya que presentan propiedades viscosas y elásticas. [Barnes, 1989]

Para caracterizar el comportamiento de sustancias viscoelásticas se tienen dos modelos extremos:

El modelo de Maxwell y el modelo de Kelvin/Voigt.



Modelo de Maxwell



Modelo Kelvin/Voigt

Fig. 1.6 Modelos esquemáticos de comportamientos extremos de sustancias viscoelásticas.

El modelo de Maxwell es un resorte, es decir el elemento sólido ideal que obedece la ley de Hooke, conectado en serie con un amortiguador, el cual simboliza el elemento fluido ideal que obedece la ley de Newton, este modelo corresponde a los líquidos viscosos con propiedades elásticas. El modelo de Kelvin/Voigt resulta de una combinación en paralelo de un resorte y un amortiguador y corresponde a materiales sólidos con propiedades viscosas. La diferencia entre el modelo de Hooke y éste, es que mientras el modelo de Hooke alcanza su valor de deformación final "instantáneamente", en el modelo de Kelvin la deformación es retardada. De los modelos anteriores es posible derivar algunos otros más complejos, como el de Jeffreys [Barnes, *et al* 1989].

1.2.5. Determinación de las propiedades viscoelásticas.

La determinación de la viscosidad de cizalla, es un método común con el cual se caracteriza el comportamiento reológico de un material que fluye. La curva de flujo τ vs $\dot{\gamma}$, proporciona información como: comportamiento de flujo, viscosidad de cizalla rotacional simple y dependencia del tiempo.

Sin embargo, en el caso de los materiales que exhiben un comportamiento viscoelástico, la determinación de la viscosidad de cizalla no es suficiente para caracterizar su comportamiento reológico.

Experimentalmente, las propiedades reológicas viscoelásticas son determinadas mediante cualquiera de las dos formas siguientes: aplicando una deformación o esfuerzo y midiendo el esfuerzo o la deformación del material, respectivamente.

Es posible diferenciar dos métodos distintos disponibles para determinar el comportamiento en la zona de viscoelasticidad lineal:

- a) Métodos estáticos.
- b) Métodos dinámicos.

Sin embargo, antes de continuar con una explicación general de cada uno de ellos, es importante recalcar la conveniencia de llevar a cabo la determinación de las propiedades viscoelásticas, en la llamada zona de viscoelasticidad lineal, ésta es definida generalmente como el rango en el cual propiedades del material como módulo de rigidez y la viscosidad dinámica no cambian con el esfuerzo o deformación aplicado.

El límite superior de la zona de viscoelasticidad lineal es característico de cada material.

Los datos obtenidos en la zona de viscoelasticidad lineal son tratados con la teoría matemática de viscoelasticidad lineal la cual está basada en el "principio de superposición". Esto implica que la respuesta (v.gr. la deformación relativa) en cualquier tiempo es directamente proporcional a el valor de la señal inicial (v. gr. el esfuerzo) [Barnes, 1989].

El estudio de la viscoelasticidad lineal permite posteriormente llevar a cabo estudios en la zona de viscoelasticidad no lineal.

Los métodos estáticos son realizados bajo condiciones de deformación relativa de cizalla o una aplicación repentina de un esfuerzo o deformación.

Los métodos dinámicos son mediciones que involucran la aplicación de variaciones armónicas de esfuerzos o deformaciones, cuyos valores generalmente son pequeños para asegurar estar en la zona de viscoelasticidad lineal. Las geometrías comúnmente empleadas son: cono y placa, placas paralelas y cilindros concéntricos.

1) Métodos estáticos.

Entre los métodos anteriores se encuentran la prueba de Creep en la cual un esfuerzo constante es aplicado y la prueba de Relajación en la cual se somete el material a una deformación constante.

2) Métodos dinámicos.

Deformación relativa oscilatoria.

El estudio de la respuesta de los materiales viscoelásticos al ser sometidos a pruebas S.A.O.S. (small-amplitude oscillatory shear) es un método común para investigar el comportamiento viscoelástico lineal.

Los métodos oscilatorios convencionales involucran la aplicación de una deformación relativa libre o forzada en geometrías de cizalla o tensión.

La fig. 1.7 muestra el ejemplo más común de experimentos con oscilación forzada, sin embargo, la geometría puede ser de placas paralelas o cilindros concéntricos.

El material de prueba se encuentra contenido entre el cono y la placa, el ángulo entre éstos es pequeño ($<3^\circ$). El miembro inferior (placa) es sometido a oscilaciones sinusoidales en dirección axial, siendo transmitido este movimiento al miembro superior (cono) a través del material, el movimiento en el cono es

restringido por una barra de torsión, el mecanismo también puede ser inverso, es decir que sea el cono sometido a oscilaciones y el movimiento se transmita a la placa.

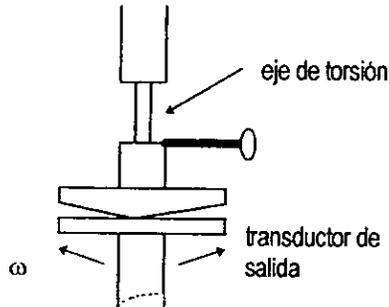


Fig. 1.7 Equipo con geometría de cono y placa para pruebas oscilatorias [Barnes, 1989].

La diferencia de fase entre el esfuerzo oscilatorio y la deformación relativa, así como la amplitud son medidas y permite clasificar a los materiales de la siguiente forma:

En el caso de un material elástico ideal el esfuerzo depende del grado de deformación, por lo que observamos que el esfuerzo y la deformación relativa se encuentran en fase ($\delta=0$).

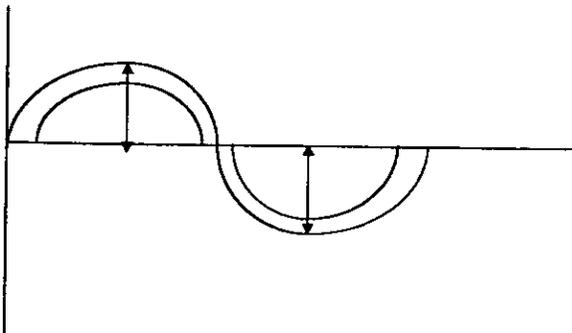


Fig. 1.8 Modelo de un material elástico ideal bajo condiciones oscilatorias.

En materiales puramente viscosos el esfuerzo dependerá de la velocidad de deformación relativa. En los dos valores máximos de deformación, la vel. de deformación es cero, por los cambios de dirección del sistema, por lo que el esfuerzo y la deformación se encuentran 90° fuera de fase ($\delta=90$).

Todas las substancias viscoelásticas tienen su componente elástico y viscoso, mostrando un ángulo de fase entre 0° y 90° . El ángulo de fase δ es una medida de la viscoelasticidad de la sustancia. En el caso de un ángulo de fase cercano a 0° , el material es más elástico [Haag 1988].

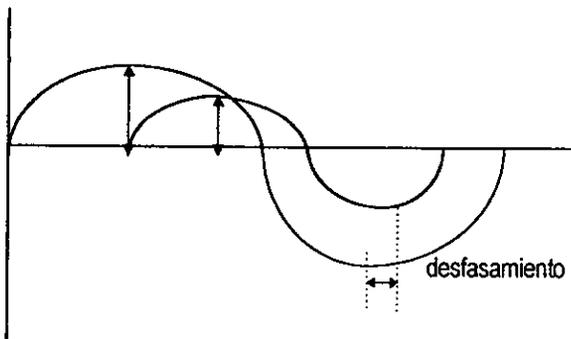


Fig. 1.9 Modelo de un líquido ideal bajo condiciones oscilatorias.

Con los equipos que actualmente se han desarrollado, es posible aplicar una deformación definida y medir el esfuerzo. Estas dos señales pueden estar en fase o fuera de fase dependiendo del comportamiento viscoelástico del material que se está evaluando.

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad \gamma_0 = \text{máx. amplitud de deformación}$$

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \tau_0 = \text{máx. amplitud de esfuerzo}$$

ω es la frecuencia y δ es el ángulo de desfase entre el esfuerzo y la deformación.

La relación entre el esfuerzo y la deformación relativa es definida como:

$$\tau = G^* \gamma$$

donde G^* es el módulo complejo.

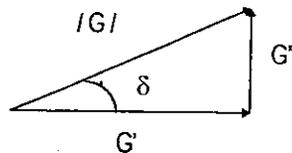
El módulo complejo G^* incluye la información completa de las propiedades viscoelásticas; el componente elástico, el componente viscoso así como el ángulo de fase entre el esfuerzo y la deformación.

$$G^* = G' + iG''$$

donde G' es el módulo de almacenamiento y G'' es el módulo de pérdida.

El módulo de almacenamiento es una medida de la energía almacenada y recuperada por el material, mientras que el módulo de pérdida es la medida de la energía perdida como calor en el material.

La relación puede ser visualizada en la siguiente figura:



El valor absoluto del módulo complejo G^* puede ser calculado como la máxima amplitud del esfuerzo dividido por la máxima amplitud de la deformación:

$$|G^*| = \tau_0 / \gamma_0$$

Los módulos de almacenamiento y pérdida pueden ser calculados usando las identidades trigonométricas:

$$G' = |G^*| \cos \delta$$

$$G'' = |G^*| \sin \delta$$

La tangente del ángulo de desfase es una medida de la energía perdida entre la energía almacenada.

$$\tan \delta = G'' / G'$$

Como alternativa a G^* , la relación de fases del esfuerzo oscilatorio y la deformación relativa puede ser descrita con la viscosidad compleja:

$$\eta^* = \eta' - i\eta''$$

donde $\eta' = G'' / \omega$ y $\eta'' = G' / \omega$.

1.2.6 Regla de Cox-Merz

La viscosidad de cizalla rotacional simple y la viscosidad compleja (determinada en la zona de viscoelasticidad lineal) es posible relacionarlas a través de la regla empírica de Cox - Merz, la cual predice que la magnitud de la viscosidad dinámica puede ser comparada con la viscosidad de cizalla a valores iguales de frecuencia y velocidad de deformación:

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma}) ; \dot{\gamma} = \omega$$

por lo que es posible obtener la viscosidad de cizalla simple aunque sólo se cuente con datos de viscoelasticidad lineal o viceversa [Kulicke, 1980].

En los trabajos de investigación reportados, hasta ahora, se sugiere que cuando en una solución la regla de Cox-Merz no se obedece, es porque existen enlaces intra e intermoleculares, como puentes de hidrógeno, los cuales son destruidos en la cizalla rotacional simple, no siendo así en la cizalla oscilatoria.

Por lo que $|\eta^*| > \eta$ [Kulicke, 1980].

1.2.7 Estudios reológicos previos.

Como se mencionó anteriormente no existen estudios detallados y sistemáticos de las propiedades reológicas de soluciones de gelana en medio acuoso. La mayor parte de los trabajos se han concentrado en el análisis de los geles, en la comprensión del mecanismo de gelificación, la influencia de la concentración del polisacárido y sales en la fuerza de los geles obtenidos. Al parecer uno de los motivos principales por los cuales no se han llevado a cabo estos estudios es la baja solubilidad del polisacárido a temperatura ambiente. La mayoría de los trabajos con soluciones se han llevado a cabo con el objetivo de determinar la temperatura de transición sol-gel y gel-sol [Moritaka, 1991; Quinn, 1993; Miyoshi, 1994], definiendo ésta en base a las propiedades reológicas como el módulo elástico evaluándolo en reómetros o determinando las propiedades viscoelásticas del fluido a través del registro del movimiento de una esfera de metal colocada en una muestra del fluido [Shimazaki, 1993]. La temperatura de formación del gel, también es reportada en función de los cambios en la velocidad de propagación de onda ultrasónica de soluciones acuosas [Tanaka, 1993] ya que ésta disminuye con la gelificación. Reportándose temperaturas de transición sol-gel entre 30-40°C y de gel-sol se encontraron temperaturas que en algunos casos eran superiores a 100°C. Las temperaturas de transición dependen de factores como: concentración del polisacárido y sales, uso de secuestrantes, tiempo y temperatura de mezclado, valencia y tipo de catión.

El estudio de las propiedades reológicas en soluciones de gelana desacilada se ha llevado a cabo en el polisacárido en su forma de sal de potasio o de sodio para aumentar la solubilidad, dispersando en agua desionizada a temperatura ambiente o en algunos casos "precalentada" a 40-45 °C, mezclando e hidratando a 90°C, para posteriormente medir los parámetros reológicos, o bien en el caso de estudiar el efecto de las sales adicionar éstas en la solución caliente. El uso de secuestrantes sólo se reporta con el objetivo de evaluar el efecto de éste en las temperaturas de formación y fusión del gel, así como en las propiedades reológicas del mismo [Camelin, 1993].

Se han realizado determinaciones con pruebas rotacionales a soluciones de gelana con geometría de cilindros concéntricos [Tako, 1989; Vendrusculo, 1994], en concentraciones de 0.2 a 1.0 % no realizándose en porcentajes mayores debido a la formación de geles.

Las curvas de flujo a 25°C de gelana a concentraciones menores a 0.9% se aproximan a un comportamiento Newtoniano y a 1.0% a pseudoplástico, sin embargo a esta concentración a 65°C el flujo es Newtoniano, lo anterior se sugiere se debe a que las moléculas a altas temperaturas adoptan conformación de hebras aleatorias (random-coil), mientras que a bajas temperaturas la conformación es de varillas rígidas (rigid-rod) generando esto un aumento de viscosidad [Tako, 1989].

Al adicionar sales de KCl, NaCl y MgCl₂ a las soluciones se observan cambios en las curvas de flujo, dependiendo de la concentración de sales reportándose comportamiento Newtoniano a concentraciones menores a 13.5 mM, comportamiento pseudoplástico a 30 mM y comportamiento plástico a > 40.5 mM [Tako, 1989].

El mecanismo de gelificación de la gelana involucra cationes los cuales se encargan de disminuir la repulsión existente en los grupos carboxilo para permitir la asociación de dobles hélices, sin embargo a altas concentraciones del polisacárido existen entrecruzamientos entre las moléculas que dan origen a la formación de geles débiles [Miyoshi , 1994].

En soluciones de gelana a concentraciones menores a 0.8% se observó la disminución del módulo elástico dinámico al incrementar la temperatura, la viscosidad dinámica se mantuvo constante a temperaturas entre 15-20°C decreciendo significativamente al aumentar la temperatura, indicando que las asociaciones intermoleculares de las moléculas de gelana no son tan fuertes como las moléculas de ι-carragenina o el agar y se rompen al aumentar la temperatura arriba de 25-30°C [Tako, 1989].

La determinación de las propiedades dinámicas en soluciones de gelana en forma de sal mixta a 1.0, 2.0 y 3.0% , calentadas a 90°C y mantenidas a 70°C, antes de efectuar las mediciones para evitar la gelificación, muestran la dependencia de G' y G'' (módulo de almacenamiento y pérdida) con respecto a la frecuencia, las pruebas se llevaron a cabo bajo en la zona de viscoelasticidad lineal. En el caso de la solución al 1.0% el comportamiento viscoelástico es típico de una solución de polímero diluida, en cualquier temperatura de 0°- 30°C, ya que a través de todo el intervalo de frecuencia accesible (10^{-1} - 1.0 rad/s) $G' < G''$ y ambas fueron fuertemente dependientes de la frecuencia. Para la solución al 2.0 % de gelana el comportamiento a 30°C es de una solución diluida, sin embargo a temperaturas inferiores (25-15°C) es típico de una solución concentrada ya que $G'' > G'$, incrementándose ambos módulos a bajas frecuencias. A altas frecuencias $G' > G''$ y la dependencia con respecto a la frecuencia fue menor.

A 3.0% la solución a 30°C se comportó como una solución concentrada, a temperaturas menores a 25°C G' fue mayor que G'' a través de todo el intervalo de frecuencia y ambos módulos fueron ligeramente dependientes de la frecuencia, como es de esperarse en un gel débil o en una solución macromolecular de moléculas rígidas [Miyoshi , 1994].

Al analizar la influencia de la adición de NaCl en los valores de G' y G'' en una solución de gelana al 1.0% se observa que a una concentración de la sal de 5 mmol/dm³ el comportamiento viscoelástico permanece como el de una solución diluida en el intervalo de temperatura de 0-30°C, siendo G' ligeramente más pequeña que en la solución al 1.0 % sin NaCl. Al adicionar de 10 a 20 mmol/dm³ G' es mayor que en la solución al 1.0 % sin sal a cualquier temperatura 0-30°C. El comportamiento a 20 mmol/dm³ a 0°C tiende al de una solución concentrada, aproximándose G' a G'' a bajas frecuencias y "cruzándose" a 6.03×10^{-3} rad/s, al adicionar 75 mmol/dm³ NaCl G' es mayor que G'' en todo el intervalo experimental de frecuencia y ambos módulos son esencialmente independientes de la frecuencia, comportamiento que es de esperarse en un gel elástico. Siendo además los valores de G' y G'' superiores a los de las soluciones al 2.0 y 3.0% de gelana sin sal [Miyoshi , 1994].

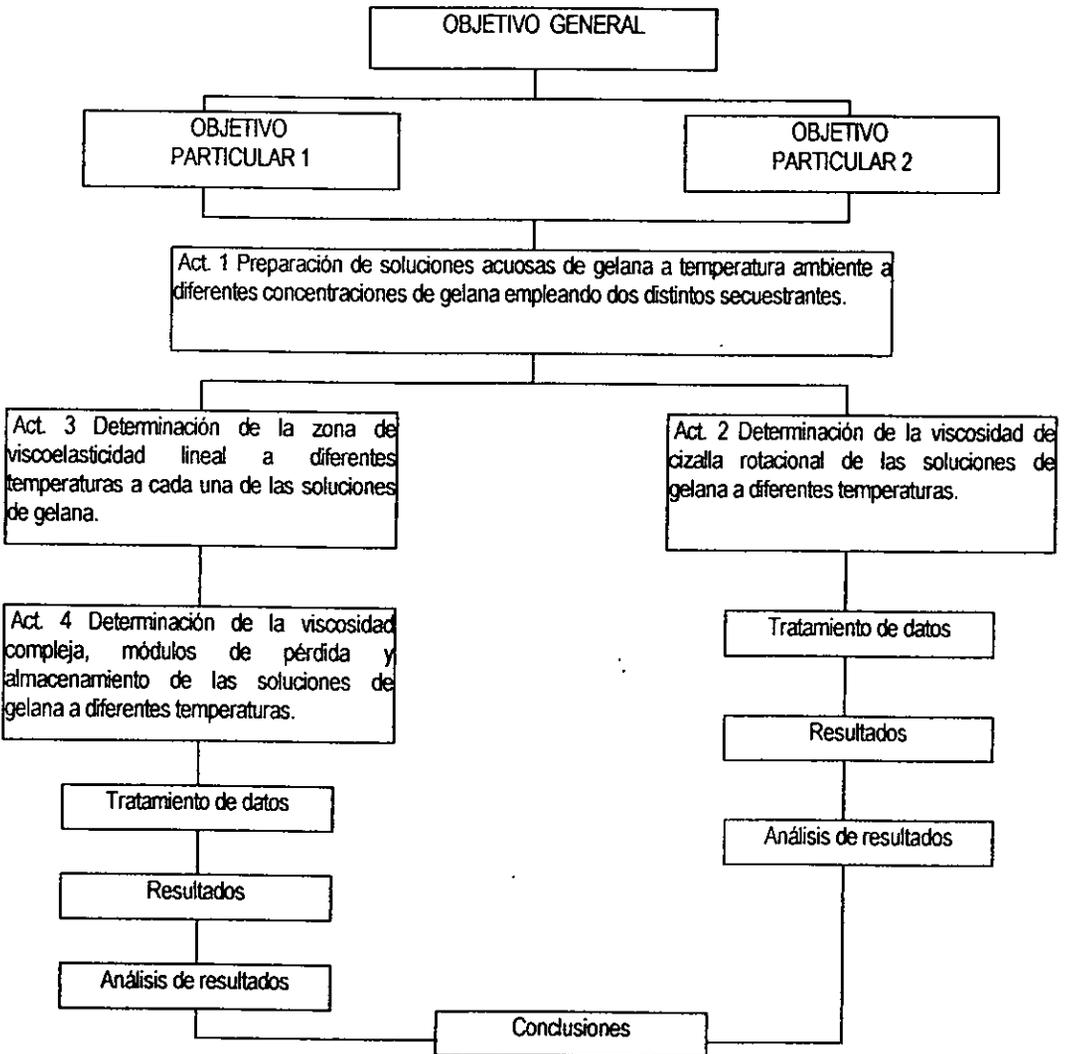
Lo anterior confirma que las propiedades reológicas de las soluciones de gelana son fuertemente influenciadas por la presencia de sales, siendo este efecto mayor en el caso de cationes divalentes. Al analizar G' a temperatura y frecuencia constante variando la concentración de la sal, se observa que G' aumenta al incrementarse la concentración hasta un punto en el cual al aumentar la concentración de sal G' comienza a disminuir. El incremento de G' se atribuye a que los cationes de la sal disminuyen la repulsión entre los grupos carboxilo de las moléculas de gelana favoreciendo la formación y agregación de las hélices, el motivo por el cual a cierta concentración de cationes G' disminuye aún no se ha explicado.

De los trabajos anteriores se observa la influencia de las asociaciones intra e inter-moleculares en las propiedades reológicas dinámicas, así como de otros parámetros como: concentración del polisacárido, sales y temperatura.

CAPITULO 2

MÉTODOS Y MATERIALES

Cuadro metodológico



En el cuadro metodológico anterior se presentan de forma muy general las actividades llevadas a cabo para alcanzar los objetivos planteados al inicio del presente trabajo. A continuación se describen más a detalle cada una de estas actividades.

2.1 Actividad 1. Preparación de soluciones acuosas de gelana a temperatura ambiente a diferentes concentraciones de gelana empleando dos distintos secuestrantes.

Justificación.

Se prepararon las soluciones de gelana en las cuales se deseaba evaluar el comportamiento reológico y la influencia del medio acuoso en éste. Debido a que comercialmente la gelana se encuentra en forma de sal mixta la hidratación de ésta se reporta a temperaturas superiores a 70°C, sin embargo, no en todos los sistemas es práctico el calentamiento, el uso de secuestrantes, como se mencionó anteriormente permite la hidratación del polisacárido a temperatura ambiente [Tecante *et al*, 1994; Camelin *et al*, 1993], además al no favorecer la asociación de hélices, permite obtener sistemas móviles aún a concentraciones superiores a 1.0%.

Material y Equipo

Vasos de precipitados.

Agitador helicoidal.

Potenciómetro.

Reactivos

Polisacárido empleado.

Goma gelana desacidada Gelrite^{MR} (Kelco Division of Merck and Co., Inc., San Diego, California).

Secuestrantes utilizados.

Citrato de sodio (Baker, S.A. de C.V.).

Sal disódica de etilendiaminatetracetato EDTA (Baker S.A. de C.V.).

Bactericida

Azida de sodio.

Cloruro de sodio, para favorecer la forma de sal de sodio en la gelana, la cual es más soluble.

Hidróxido de sodio 0.5N.

Agua desionizada.

Niveles de variación

Gelana con citrato de sodio

Concentraciones de gelana: 0.5, 1.0, 1.3, 1.5 y 2.0%

Gelana con EDTA

Concentraciones de gelana de 0.5 y 1.3 %

Las concentraciones se manejaron peso/peso

Parámetros constantes

Temperatura de dispersión e hidratación 20-22°C.

Citrato de sodio y EDTA

Concentración 5 g/l

Citrato de sodio 0.0170 mol/l

EDTA 0.0134 mol/l

Cloruro de sodio

Concentración 0.1 g/l

Azida de sodio

Concentración 0.1 g/l

Preparación de soluciones

En la preparación de las soluciones se utilizó agua destilada y desionizada, esto con el objetivo de introducir la menor cantidad de iones al sistema, ya que interfieren en la hidratación del polisacárido [Moritaka *et al.*, 1991] y de captar únicamente los iones presentes en la preparación comercial.

En un vaso de precipitados se adicionó la cantidad de agua desionizada necesaria a 20-22°C, enseguida el secuestrante EDTA-Na o Citrato de sodio, se mezcló con un agitador helicoidal hasta su solubilización, posteriormente se agregó el Cloruro de sodio y la Azida de sodio.

El pH se ajustó a 8.6 con una solución de Hidróxido de sodio 0.5 N, esto sólo fue necesario en el caso de las soluciones que tenían como secuestrante citrato de sodio, ya que las que contenían EDTA-Na, tenían un pH= 8.6, la medición del pH se llevó a cabo en un potenciómetro. El pH del sistema influye en la eficiencia del agente quelante, por lo anterior el valor que se consideró más adecuado fue 8.6 [Camelin *et al.*, 1993]. En un pH ácido, el secuestrante puede asociarse con los iones hidrógeno, dando como resultado un decremento en la asociación con el resto de los cationes que nos interesa atrapar del sistema.

Una vez disueltos todos los reactivos, se agregó la goma gelana, para la dispersión se utilizó un agitador helicoidal.

La goma se adicionó poco a poco para evitar la formación de conglomerados.

2.2 Actividad 2 Determinación de la viscosidad de cizalla rotacional simple de las soluciones de gelana, a diferentes temperaturas.

La determinación de la viscosidad de cizalla rotacional simple se llevó a cabo mediante pruebas rotacionales.

Material y Equipo

Reómetro Haake con geometrías de cono y placa (ángulo cono 6.98×10^{-2} rad, diámetro de la placa 20 mm) y cilindros concéntricos (cilindro interno diámetro 13.91 mm , longitud 32.3 mm espacio entre ambos cilindros 0.545 mm)

Controlador de Temperatura del reómetro

Termómetro

Vasos de precipitado

Variables

Variable independiente: velocidad de deformación

Variable dependiente: esfuerzo

Variables de respuesta: viscosidad de cizalla rotacional simple

Niveles de variación

Velocidad de deformación: 0.1, 0.5, 0.8, 1.0, 5.0, 10.0, 30.0, 50.0, 80.0, 100.0 s^{-1}

Gelana con citrato de sodio

Concentraciones de gelana: 0.5, 1.0, 1.3, 1.5 y 2.0%

Gelana con EDTA

Concentraciones de gelana de 0.5 y 1.3 %

Temperatura de medición 15-50°C, en intervalos de 5°C

Procedimiento:

1. Se colocó el vaso que contenía la solución de gelana en el baño de inmersión del reómetro hasta alcanzar la temperatura de prueba previamente fijada. En todas las determinaciones cada muestra de gelana se extrajo de una misma solución.

2. Se verificó con un termómetro de mercurio que la temperatura de la muestra era la requerida para la prueba.
3. Se colocó la muestra en el sensor, para evitar la evaporación del solvente de la muestra se utilizó aceite de silicón, el cual no es miscible en agua.
La placa del sensor esta soportada sobre un controlador de temperatura el cual, junto con el baño de inmersión regula la temperatura de la placa, asegurando que ésta tenga la misma temperatura de la muestra , además el cono o cilindro cuenta con un dispositivo que le permite evaluar la temperatura de la misma.
4. Se estableció la velocidad de deformación así como los tiempos de medición.
5. Obtención de los gráficos de la viscosidad de cizalla rotacional simple en función de la velocidad de deformación.

2.3 Actividad 3. Determinación de la zona de viscoelasticidad lineal a diferentes temperaturas a cada una de las soluciones de gelana.

Justificación

La zona de viscoelasticidad lineal es definida como el intervalo de deformación o esfuerzo en el cual las propiedades del material como módulo de rigidez y la viscosidad dinámica no cambian con el esfuerzo o deformación aplicado. El límite superior de la zona de viscoelasticidad lineal es característico de cada material.

Los datos obtenidos en esta zona son tratados con la teoría matemática de viscoelasticidad lineal , esto implica que la respuesta (v.gr. la deformación relativa) en cualquier tiempo es directamente proporcional al valor de la señal inicial (v.gr. el esfuerzo).

Material y Equipo

Reómetro Haake con geometrías de cono y placa (ángulo cono 6.98×10^{-2} rad, diámetro de la placa 20 mm) y cilindros concéntricos (cilindro interno diámetro 13.91 mm , longitud 32.3 mm espacio entre ambos cilindros 0.545 mm)

Controlador de Temperatura del reómetro

Termómetro

Vasos de precipitado

Variables

Variable independiente: deformación

Variable dependiente: esfuerzo

Variables de respuesta: módulos de almacenamiento y de pérdida

Niveles de variación

Porcentaje de deformación 0.3-100 %

Gelana con citrato de sodio

Concentraciones de gelana: 0.5, 1.0, 1.3, 1.5 y 2.0%

Gelana con EDTA

Concentraciones de gelana de 0.5 y 1.3 %

Temperatura de medición 15-50°C, en intervalos de 5°C

Procedimiento:

1. Se colocó el vaso que contenía la solución de gelana en el baño de inmersión del reómetro hasta alcanzar la temperatura de prueba previamente fijada. En todas las determinaciones cada muestra de gelana se extrajo de una misma solución.
2. Se verificó con un termómetro de mercurio que la temperatura de la muestra era la requerida para la prueba.

3. Se colocó la muestra en el sensor, para evitar la evaporación del solvente de la muestra se utilizó aceite de silicón, el cual no es miscible en agua.
La placa del sensor esta soportada sobre un controlador de temperatura el cual, junto con el baño de inmersión regula la temperatura de la placa, asegurando que ésta tenga la misma temperatura de la muestra, además el cono cuenta con un dispositivo que le permite evaluar la temperatura de la misma.
4. Se estableció los rangos de deformación así como la frecuencia.
5. Obtención de los gráficos de los módulos de almacenamiento y pérdida en función de la deformación.
6. Determinación de la zona de viscoelasticidad.

2.4 Actividad 4 Determinación de la viscosidad compleja, módulos de pérdida y almacenamiento de las soluciones de gelana, a diferentes temperaturas.

Una vez obtenido el intervalo de viscoelasticidad lineal en cada una de las soluciones de gelana, se efectuaron las pruebas dinámicas, para la determinación de la viscosidad dinámica compleja, el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida.

Material y Equipo

Reómetro Haake con geometrías de cono y placa (ángulo cono 6.98×10^{-2} rad, diámetro de la placa 20 mm) y cilindros concéntricos (cilindro interno diámetro 13.91 mm, longitud 32.3 mm espacio entre ambos cilindros 0.545 mm)

Controlador de Temperatura del reómetro

Termómetro

Vasos de precipitado

Variables

Variable independiente: frecuencia

Variable dependiente: esfuerzo

Variabes de respuesta: módulo de almacenamiento, módulo de pérdida y viscosidad compleja.

Constante: porcentaje de deformación de acuerdo a la zona de viscoelasticidad lineal de cada solución.

Niveles de variación

Frecuencia 0.3-30 rad

Gelana con citrato de sodio

Concentraciones de gelana: 0.5, 1.0, 1.3, 1.5 y 2.0%

Gelana con EDTA

Concentraciones de gelana de 0.5 y 1.3 %

Temperatura de medición 15-50°C, en intervalos de 5°C

Procedimiento:

1. Se colocó el vaso que contenía la solución de gelana en el baño de inmersión del reómetro hasta alcanzar la temperatura de prueba previamente fijada. En todas las determinaciones cada muestra de gelana se extrajo de una misma solución.
2. Se verificó con un termómetro de mercurio que la temperatura de la muestra era la requerida para la prueba.
3. Se colocó la muestra en el sensor, para evitar la evaporación del solvente de la muestra se utilizó aceite de silicón, el cual no es miscible en agua.
4. Se estableció los rangos de frecuencia así como la deformación.
5. Obtención de los gráficos de los módulo de almacenamiento, módulo de pérdida, y viscosidad compleja en función de la frecuencia a diferentes temperaturas.

Cabe mencionar que cada una de las determinaciones anteriores se realizaron por triplicado, en la presentación de los resultados aparecen las barras de error entre dos o tres repeticiones, se eliminaron los resultados en los cuales no había repetibilidad entre las tres corridas.

CAPITULO 3

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

3.1 Soluciones de gelana obtenidas.

En las soluciones preparadas tanto con citrato de sodio como con EDTA se requirieron de 4-6 h para la adición total del polisacárido. El tiempo de agitación continua fue de 8 h, en este tiempo aún se veía la presencia de grumos pequeños en la dispersión, por lo que se dejó la muestra a temperatura ambiente (25°C) durante 16 h sin agitación, lográndose la desaparición total de conglomerados. Durante el periodo de experimentación las soluciones se mantuvieron refrigeradas (7-10°) para su conservación.

Las soluciones de gelana, en las cuales se utilizó Citrato de sodio como secuestrante fueron muy translúcidas aún en concentraciones superiores a 1.0%, en el caso de las soluciones a 0.5% y 1.3% de gelana, utilizando EDTA como quelante ambas presentaron turbidez.

3.2 PRUEBAS ROTACIONALES

3.2.1. Comportamiento al flujo

Debido a la sensibilidad del equipo no fue posible obtener resultados confiables ya que a temperaturas superiores a 40°C, los valores de viscosidad fueron muy bajos.

- Soluciones con citrato de sodio

Las soluciones de gelana a 0.5, 1.0, 1.3, 1.5 y 2.0 % de acuerdo a los resultados obtenidos de η vs $\dot{\gamma}$ (Figs. 3.1 a 3.4, no se muestra gráfica a 1.5%) presentan el comportamiento de un fluido pseudoplástico en todo el intervalo de temperatura evaluado. Los valores del índice de comportamiento al flujo n y el índice de consistencia k , se obtuvieron de la regresión lineal de la gráfica $\log \eta$ vs $\log \dot{\gamma}$, en la zona de pseudoplasticidad (Figs. 3. 1- 3.4), utilizando la siguiente ecuación:

$$\eta = k \dot{\gamma}^{n-1}$$

- Soluciones con EDTA

Al igual que las soluciones con citrato de sodio, las soluciones preparadas a 0.5 y 1.3% de gelana presentan un comportamiento pseudoplástico (Figs. 3.5 y 3.6). A temperatura de 30 y 35°C, el comportamiento no es muy claro, ya que solamente se obtuvieron cuatro valores de η en el intervalo de 0.1-1 s⁻¹.

En la Tabla 6 se presentan los resultados obtenidos, tanto con citrato de sodio como con EDTA.

Tabla 6 Resultados experimentales de n y k .

Solución Temperatura (°C)	n	k (Pa·s ⁿ)	Intervalo de $\dot{\gamma}$ (s ⁻¹) considerado en la regresión	Coefficiente de regresión r ²
Gelana 0.5% citrato de sodio				
15	0.267	3.76	0.5-80	.9987
20	0.318	2.64	10-80	.9960
30	0.398	1.14	5-80	.9968
35	0.564	0.41	5-80	.9910
Gelana 1.0% citrato de sodio				
15	0.142	26.98	5-80	.9980
20	0.162	23.82	5-80	.9970
30	0.186	18.28	5-80	.9950
40	0.397	3.66	10-80	.9920
Gelana 1.3% citrato de sodio				
15	0.125	49.43	0.5-80	.999
20	0.136	46.88	0.5-80	.999
30	0.162	25.06	0.8-80	.999
35	0.228	13.74	0.8-80	.998
Gelana 1.5% citrato de sodio				
15	0.133	60.39	0.8-80	.999
25	0.110	60.11	0.8-80	.999
30	0.114	50.58	0.8-80	.999
35	0.144	27.54	0.8-80	.999
40	0.241	10.71	5-80	.994
Gelana 2.0% citrato de sodio				
15	0.146	104.23	5-80	.999
20	0.119	102.09	5-80	.993
35	0.087	58.08	0.8-80	.998
Gelana 0.5% EDTA				
15	0.347	2.19	5-80	.9934
20	0.393	2.11	5-80	.9810
30	0.546	0.87	5-80	.9940
35	0.584	0.42	5-80	.9910
Gelana 1.3% EDTA				
15	0.53	17.41	1-10	.996
20	0.38	13.80	1-10	.995

3.2.2. Dependencia de n y k con respecto a la temperatura.

En el caso de los fluidos pseudoplásticos el valor de n es menor a 1, al observar la tabla 6 se aprecia que n aumenta al incrementarse la temperatura.

El índice de comportamiento es un dato que nos permite conocer que tan aproximado es el comportamiento del fluido en estudio al comportamiento Newtoniano, es decir, cuando $n=1$, cuando se incrementa la temperatura n aumenta, siendo así menos pseudoplástico el fluido.

En la solución con 2.0% de gelana y citrato de sodio n disminuye al aumentar la temperatura, en el caso de los geles el valor de n es igual a 0 ó tiene valores negativos, de acuerdo a los resultados que se presentaran más adelante de G' y G'' vs ω , a ésta concentración de gelana ya es posible hablar de un gel débil.

En cuanto a los valores del índice de consistencia k , disminuyen al aumentar la temperatura y se incrementan al aumentar la concentración del polisacárido, esto se explicará más adelante.

La influencia de la temperatura en el índice de consistencia k , puede ser expresada en términos de una ecuación tipo Arrhenius, la cual involucra la temperatura absoluta (T), la constante universal de los gases R y la energía de activación (E_a):

$$k = k_T \exp (E_a/RT)$$

k_T es determinada a partir de los datos experimentales.

Mediante la ecuación anterior y a partir de los datos experimentales se calculó k_T y E_a , para cada solución estudiada, excepto la solución de gelana a 1.3% con EDTA, ya que solamente se disponía de dos datos, los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 7 Resultados experimentales de E_a y K_T .

Solución	E_a (cal/g mole)	k_T	r^2	Temperaturas evaluadas (°C)
Gelana 0.5% Citrato de sodio	18534.02	3.73 E-14	0.9455	15, 20, 30 y 35.
Gelana 1.0% Citrato de sodio	13554.42	1.90 E-09	0.8161	15, 20, 30 y 40
Gelana 1.3% Citrato de sodio	11192.21	1.80 E-07	0.9230	15, 20, 30 y 35.
Gelana 1.5% Citrato de sodio	10985.33	4.00 E-07	0.6964	15, 25, 30, 35 y 40
Gelana 2.0% Citrato de sodio	5458.8	.00796	0.9498	15, 20 y 35
Gelana 0.5% EDTA	14711.49	1.70 E-11	0.9277	15, 20, 30 y 35.

Con intervalos de confianza se comprobó la confiabilidad de los resultados obtenidos, comparando los datos experimentales y teóricos de k (anexo 2).

Un valor alto de E_a significa una mayor sensibilidad de k con respecto a la temperatura, de acuerdo a los resultados al aumentar la concentración de gelana disminuye la sensibilidad de k respecto a la temperatura, esto se discutirá más adelante.

3.2.3 Dependencia de η con respecto a la temperatura

De acuerdo con la literatura las moléculas de gelana sufren una transición conformacional por incremento de la temperatura como resultado del aumento en la energía cinética y el movimiento Browniano. Este cambio conformacional se da de varillas rígidas a hebras aleatorias y se reporta aproximadamente a 30°C [Miyoshi, E. et al 1994], la temperatura de cambio conformacional dependerá de la concentración del polisacárido, la presencia de cationes en la gelana, así como de la valencia y tipo de éstos.

Las hebras aleatorias tienen como característica su flexibilidad, la cual no presentan las varillas, esta flexibilidad tiene como consecuencia una menor resistencia al flujo, al aumentar la temperatura la conformación de las moléculas tiende hacia las hebras aleatorias. Como resultado de lo anterior, y de

acuerdo a los datos obtenidos al aumentar la temperatura, a igual concentración de polisacárido, la viscosidad de cizalla disminuye, tanto en las soluciones con citrato de sodio como con EDTA. (Figs. 3.1 a 3.6)

Esta sensibilidad a la temperatura tanto de la viscosidad de cizalla, como del índice de consistencia, k, es menor en el intervalo de 15-25°C, con el objetivo de corroborar cuantitativamente esta afirmación se presenta a continuación una tabla con los porcentajes de diferencia de k en este intervalo de temperatura a las diferentes concentraciones estudiadas.

Tabla 8 Porcentaje de diferencia del índice de consistencia entre distintos intervalos de temperatura

Concentración	Intervalo de temperatura				
	Porcentaje de diferencia de k				
	15-20°C	15-25°C	20-30°C	25-30°C	30-35°C
Gelana 0.5% citrato de sodio	29.78		56.82		64.03
Gelana 0.5% EDTA	3.65		58.76		51.72
Gelana 1.0% citrato de sodio	11.71		23.25		
Gelana 1.3% citrato de sodio	5.15				45.17
Gelana 1.3% EDTA	20.73				
Gelana 1.5% citrato de sodio		0.46		15.85	45.55
Gelana 2.0% citrato de sodio	2.05			43.11*	

* Rango 20-35°C

En la tabla anterior se observa que entre 20 y 30°C el porcentaje de diferencia es muy grande al comparar con el obtenido entre 15 y 20°C.

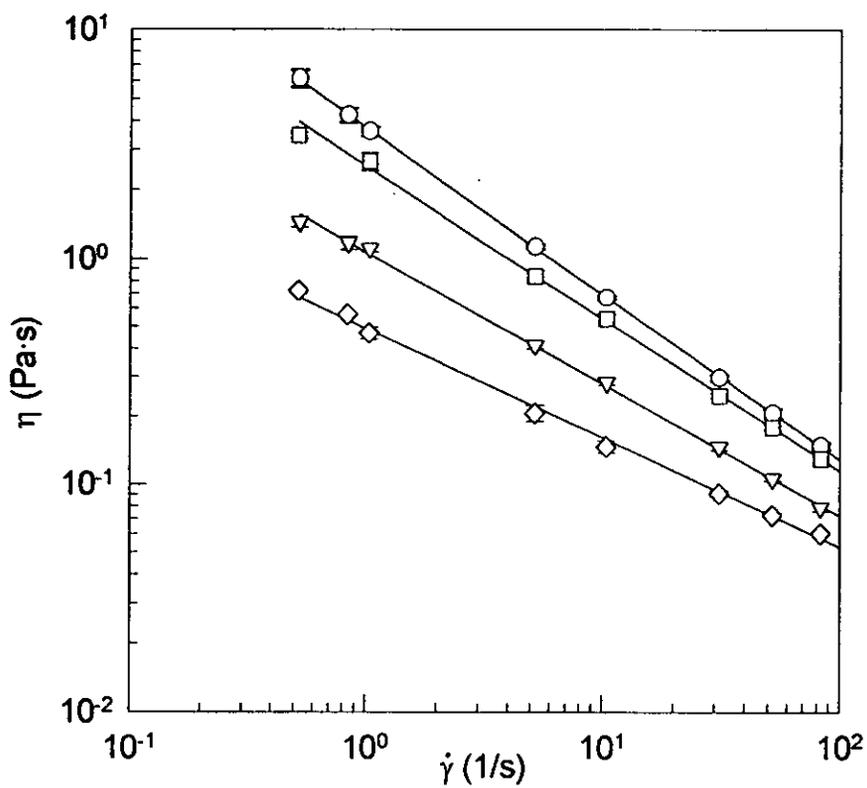


Fig. 3.1 Gelana 0.5% (p/p) con citrato de sodio

○ 15°C □ 20°C ▽ 30°C ◇ 35°C

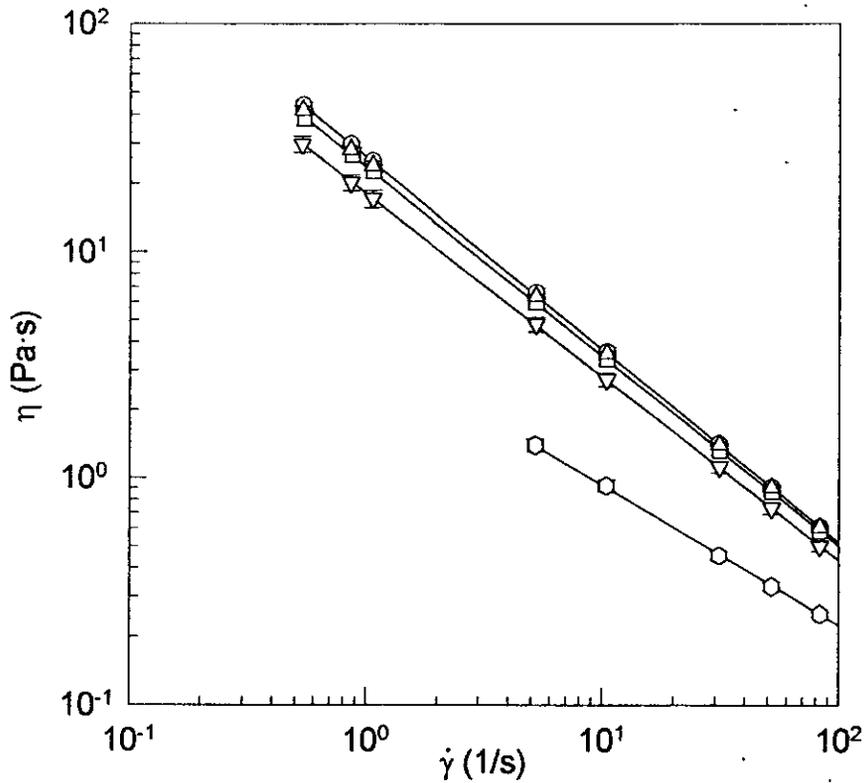


Fig. 3.2 Gelatina 1.0% (p/p) con citrato de sodio

○ 15°C □ 20°C △ 25°C ▽ 30°C ◊ 40°C

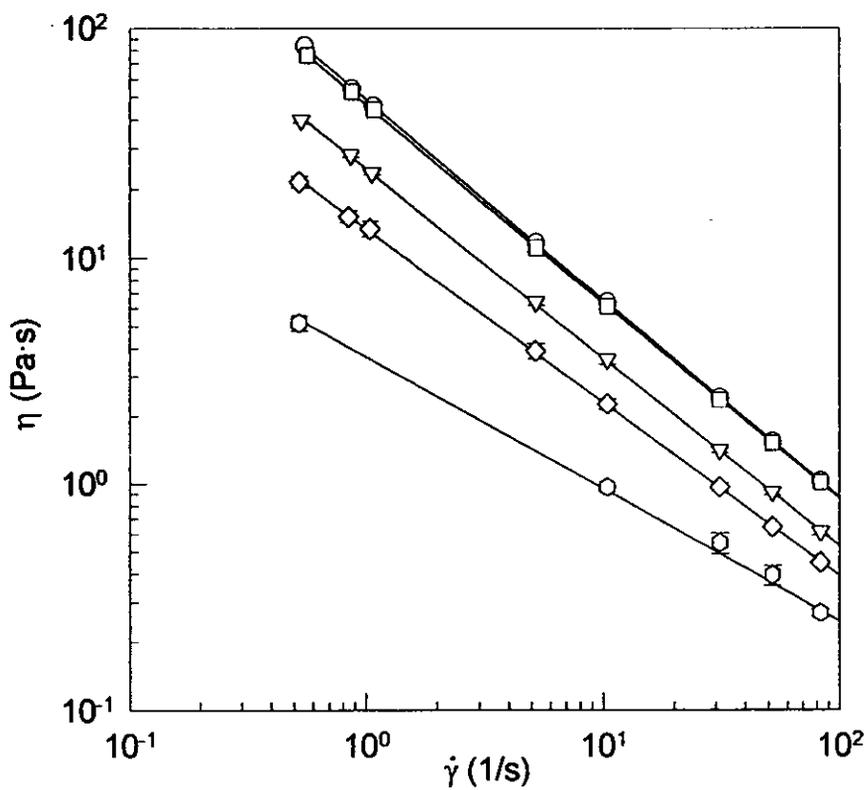


Fig. 3.3 Gelana 1.3% con citrato de sodio

○ 15°C □ 20°C ▽ 30°C ◇ 35°C ○ 40°C

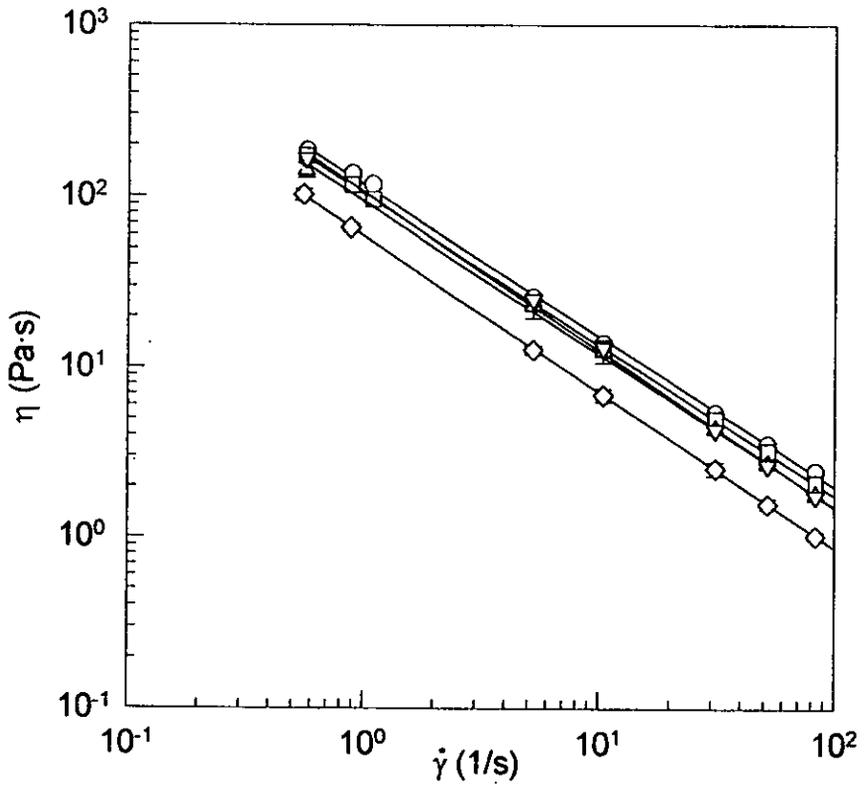


Fig. 3.4 Gelatina 2.0% (p/p) con citrato de sodio

○ 15°C □ 20°C △ 25°C ▽ 30°C ◇ 35°C

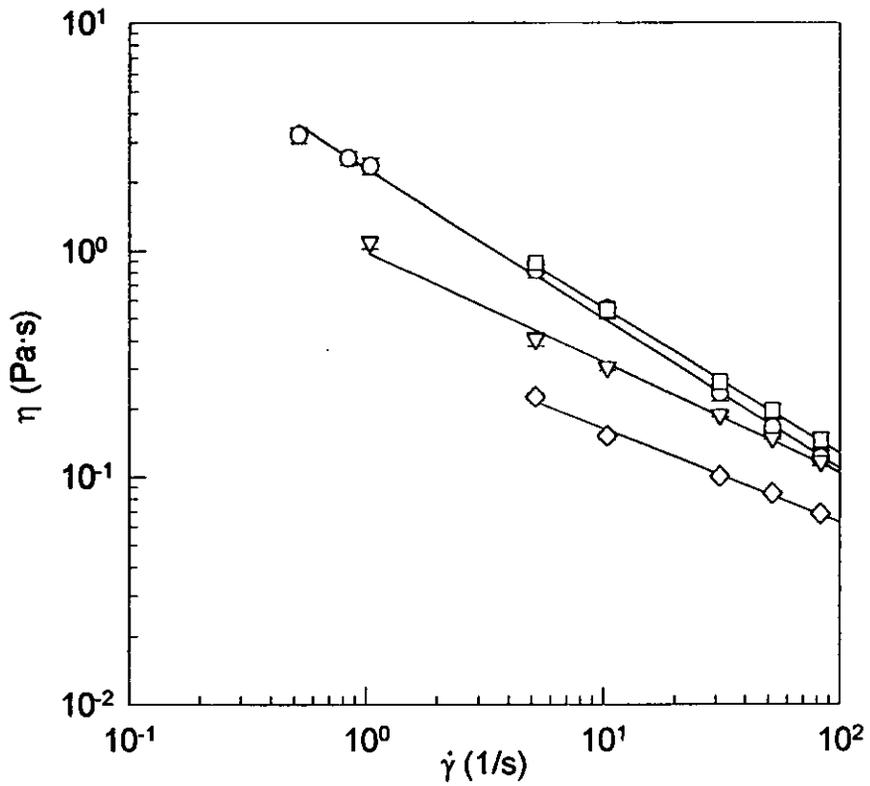


Fig. 3.5 Gelana 0.5% (p/p) con EDTA

○ 15°C □ 20°C ▽ 30°C ◇ 35°C

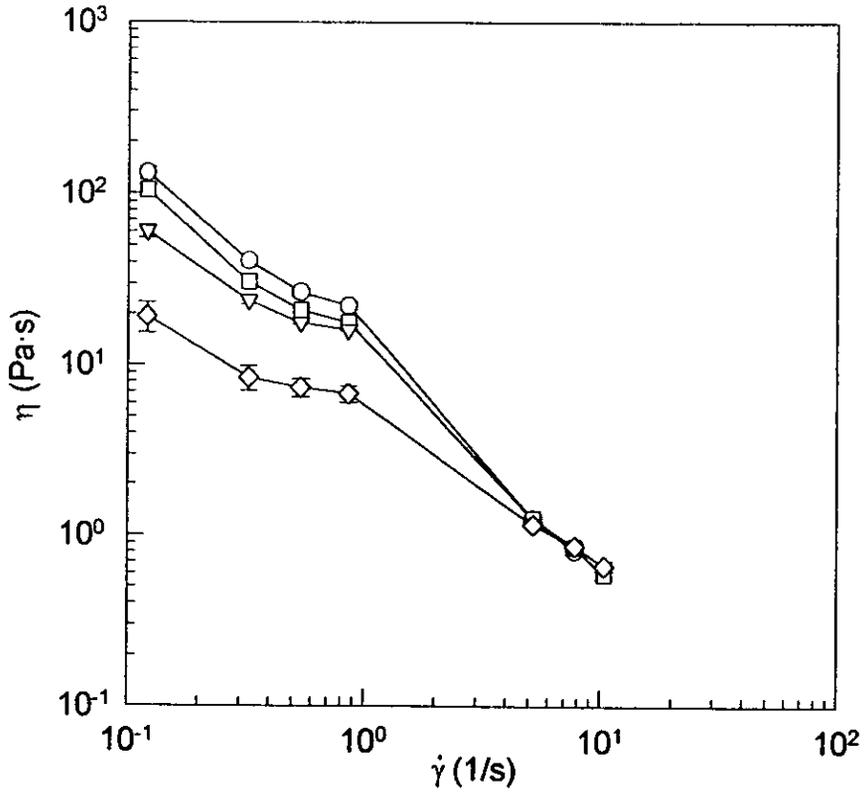


Fig. 3.6 Gelana 1.3% (p/p) con EDTA

—○— 15°C —□— 20°C —▽— 30°C —◇— 35°C

La viscosidad de cizalla simple depende tanto de la temperatura como del cambio conformacional. No es posible en el presente trabajo, separar el efecto de ambas variables, sin embargo si es posible atribuir una mayor contribución del cambio conformacional que de la temperatura en la disminución de η y k , ya que entre 15-25°C la viscosidad no cambia significativamente. (Figs. 3.1-3.6)

El cambio de conformación, así como la flexibilidad y movilidad de las moléculas de gelana se ve afectado por un incremento en la concentración de éstas, al reducirse el espacio disponible, por lo que la sensibilidad de η y k con respecto a la temperatura disminuye al aumentar la concentración de gelana (Tabla 6 y Figs. 3.1-3.6), esta afirmación se corrobora con el aumento de la energía de activación al incrementarse la concentración de gelana (Tabla 7).

3.2.4 Dependencia de η con respecto a la concentración del polisacárido.

Al aumentar la concentración de gelana, η se incrementa, a temperatura constante, tanto en las soluciones preparadas con citrato de sodio como con EDTA (Figs. 3.7 y 3.8), debido al mayor número de moléculas en el solvente que se resisten a fluir, ya sea por la falta de rigidez característica de la conformación adoptada, o bien, por la presencia de entrecruzamientos físicos o enlaces débiles, que se ven favorecidos.

Por otra parte, un aumento de concentración de gelana también "desplaza" la temperatura donde la disminución de la viscosidad de cizalla rotacional simple y el índice de consistencia es más apreciable, esto se observa particularmente en las soluciones a 1.5% y 2.0%, donde el mayor porcentaje de diferencia de k no se presenta entre 25-30°C, sino entre 30 y 35°C (Tabla 8 y Fig. 3.4).

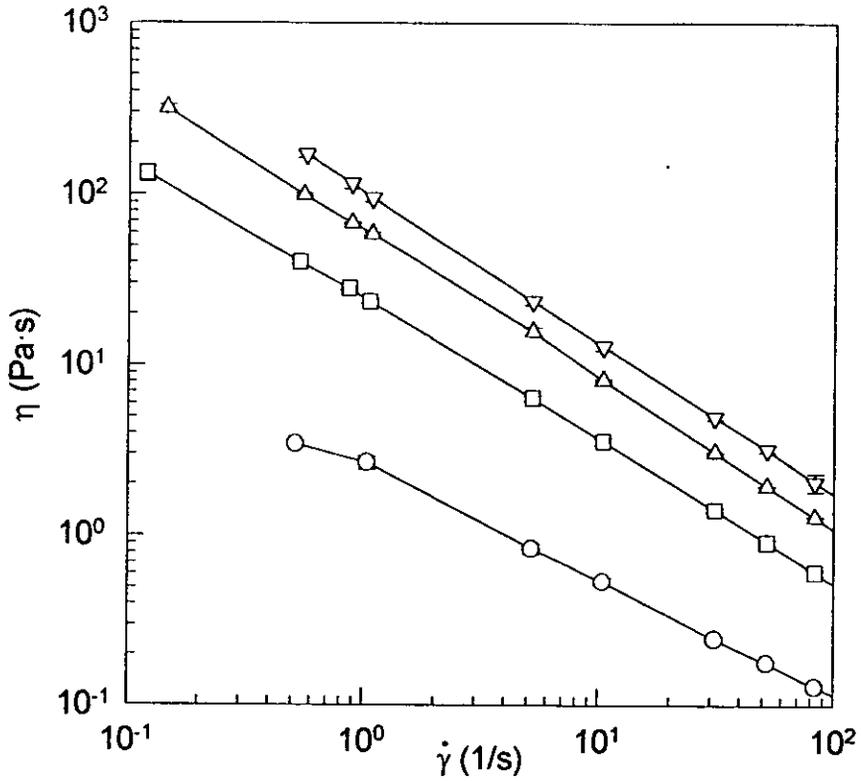


Fig 3.7 Soluciones de gelatina con citrato de sodio a 20°C.

—○— 0.5% —□— 1.3% —△— 1.5% —▽— 2.0%

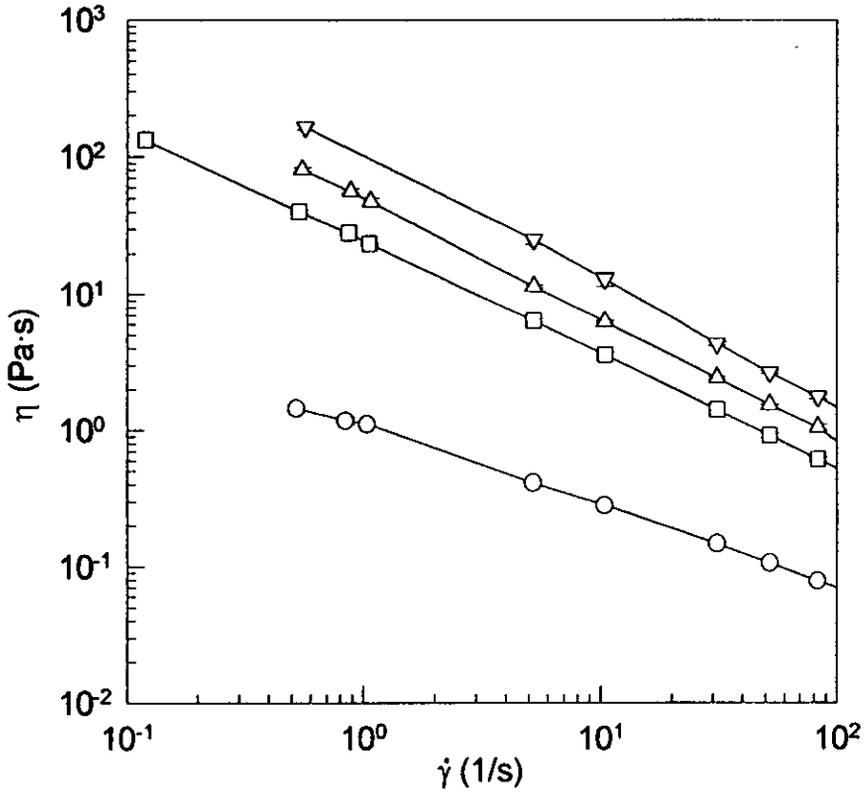


Fig. 3.8 Soluciones de gelatina con citrato de sodio a 30°C.
—○— 0.5% —□— 1.3% —△— 1.5% —▽— 2.0%

3.2.5. Efecto del secuestrante.

La solución de gelana a 0.5% que contiene EDTA como secuestrante, presenta a 15°C una menor viscosidad de cizalla, al ser comparada con aquella preparada con Citrato de Sodio. A temperaturas de 30 y 35°C, los valores de η de la solución con EDTA a altas vel. de deformación es ligeramente mayor, (Fig. 3.9), sin embargo si se comparan los valores de k son mayores éstos en las soluciones con citrato de sodio que con EDTA, v.gr a 35°C se diferencian 2.4% (Tabla 6).

De acuerdo a la estructura molecular de ambos secuestrantes, (Fig. 3.10) el número de iones con los que tienen capacidad de asociarse una molécula de EDTA y una molécula de citrato de sodio es el mismo, sin embargo la concentración molar del citrato de sodio (0.0170 mol/l) es mayor que la concentración de EDTA (0.0134 mol/l) por lo que la cantidad de iones disponibles en el sistema es mayor en las soluciones que contienen EDTA como secuestrante

Como se mencionó anteriormente, la presencia de iones en el medio, no favorece la hidratación del polisacárido a temperatura ambiente, de tal manera que se logró una mejor dispersión de la gelana en las soluciones con citrato de sodio, por lo que la viscosidad en éstas fue mayor.

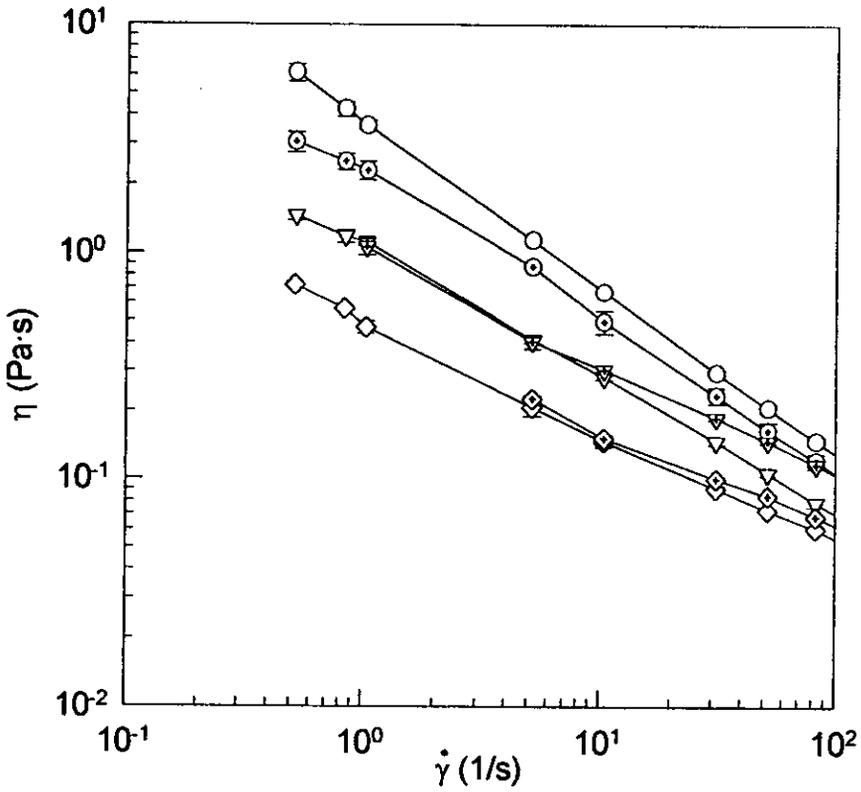
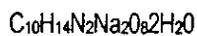
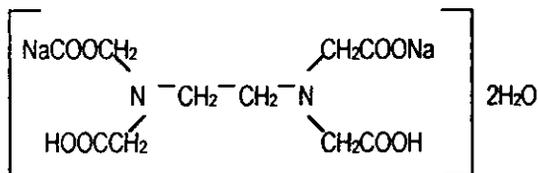


Fig. 3.9 Gelana 0.5% T=15°C—○— citrato —⊙— EDTA
T= 30°C—▽— citrato —▽— EDTA T= 35°C—◇— citrato —◇— EDTA

3.10 (a) Etilendiaminotetracetato



3.10 (b) Citrato de Sodio

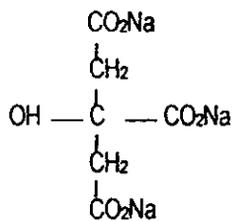


Fig. 3.10 Estructura molecular de EDTA y citrato de sodio.

3.3 PRUEBAS DINÁMICAS.

3.3.1. Zona de viscoelasticidad lineal.

La determinación de la zona de viscoelasticidad lineal se llevó a cabo en el reómetro HAAKE, la geometría manejada fue cono y placa (ángulo cono 6.98×10^{-2} rad, diámetro de la placa 20 mm), excepto en las soluciones al 0.5% de gelatina, tanto con citrato de sodio como de EDTA-Na, a 30°C y 35°C, ya que las viscosidades registradas eran muy bajas, saliendo del intervalo de medición en cono y placa, por lo que se tuvo que cambiar a geometría de cilindros concéntricos (cilindro interno diámetro 13.91 mm , longitud 32.3 mm espacio entre ambos cilindros 0.545 mm).

El intervalo de temperaturas propuesto inicialmente fue de 15°C a 50°C con incrementos de 5°C, sin embargo, en ninguna de las muestras fue posible realizar las mediciones a temperaturas superiores a los 40°C, ya que los esfuerzos eran muy bajos y no eran registrados por el equipo.

Al graficar η^* o G^* vs γ , se consideró la zona de viscoelasticidad lineal como el intervalo en el cual éstos parámetros no se veían afectados por la variación de la deformación.

En la tabla siguiente se presentan los resultados.

Tabla 9. Zona de viscoelasticidad lineal para las diferentes soluciones de gelana.

Solución	Temperatura (°C)	Zona lineal (% γ)	Frecuencia (rad/s)
Gelana 0.5% Citrato de Sodio			
	15	7-20	6.94
	20	7-15	6.94
	25	10-30	1.45
	30	15-30	9.11
	35	10-40	1.45
Gelana 1.0% Citrato de sodio			
	15	10-20	4.26
	20	10-30	4.26
	25	10-30	4.26
	30	10-30	6.28
	35	10-30	4.26
Gelana 1.3% Citrato de sodio			
	10	10-25	4.26
	20	10-30	4.26
	25	10-30	4.26
	30	10-40	6.28
	35	10-40	4.26

Tabla 9. Continuación

Solución	Temperatura (°C)	Zona lineal (% γ)	Frecuencia (rad/s)
Gelana 1.5% Citrato de sodio			
	15	10-25	4026
	20	10-30	6.28
	25	10-25	0.628
	30	10-30	4.26
	35	10-30	4.26
Gelana 2.0% Citrato de sodio			
	15	10-25	4.26
	20	10-18	4.26
	25	11-20	4.26
	30	10-25	4.26
	35	10-30	4.26
Gelana 0.5% EDTA			
	15	7-10	1.45
	20	7-10	1.45
	25	8-10	0.147
	30	7-10	1.45
	35	5-20	1.45

Tabla 9. Continuación

Solución	Temperatura (°C)	Zona lineal (% γ)	Frecuencia (rad/s)
Gelana 1.3% EDTA			
	15	8-15	4.26
	20	10-25	4.26
	25	10-20	4.26
	30	10-25	4.26
	35	10-28	4.26

De acuerdo a los datos de la tabla anterior, la zona de viscoelasticidad lineal no se ve afectada significativamente por las variaciones en la concentración del polisacárido y la temperatura, sin embargo si se aprecian diferencias a igual concentración y temperatura pero distinto secuestrante, siendo menor el intervalo de deformación en las soluciones que contienen EDTA, por lo que la zona de viscoelasticidad lineal se ve modificada por el grado de hidratación del polisacárido.

3.3.2. Dependencia de η^* con respecto a la frecuencia, temperatura y concentración del polisacárido.

- Soluciones con citrato de sodio

En todas las soluciones de gelana, a los diferentes porcentajes estudiados de ésta, al igual que la viscosidad de cizalla rotacional la viscosidad oscilatoria, es inversamente proporcional a la frecuencia y a la temperatura a igual concentración del polisacárido. Se observa en la solución a 0.5% de gelana a 40 °C (Figs. 3.11) que η^* , a diferencia de η , con respecto a la frecuencia varía ligeramente, como un fluido Newtoniano, resultado de la baja concentración y relativamente alta temperatura.

En el caso de la temperatura a concentraciones de 0.5% y 1.0% de gelana, los valores de η^* a 15, 20 y 25°C son muy similares, una disminución drástica se presenta a 30°C, Fig. 3.11.

Lo anterior, por el cambio conformacional ya que como se mencionó anteriormente las hebras aleatorias, conformación adoptada aproximadamente a 30°C, tienen mayor flexibilidad que las varillas rígidas. En las soluciones a 1.3, 1.5 y 2.0% el decremento drástico de η^* se observa a 35°C, Fig 3.12. Por los resultados obtenidos con η y η^* , un aumento de concentración de gelana "desplaza" la temperatura donde ambas funciones disminuyen apreciablemente. En η la temperatura de decremento 30°C se observó en las soluciones a 0.5, 1.0 y 1.3%, Fig. 3.1-3.3, aumentando a 35°C en las soluciones a 1.5 y 2.0%, Fig 3.4. En η^* el aumento de la temperatura a 35°C es a 1.3% de gelana, Fig. 3.12, lo que hace suponer que η^* es más sensible a la temperatura que η .

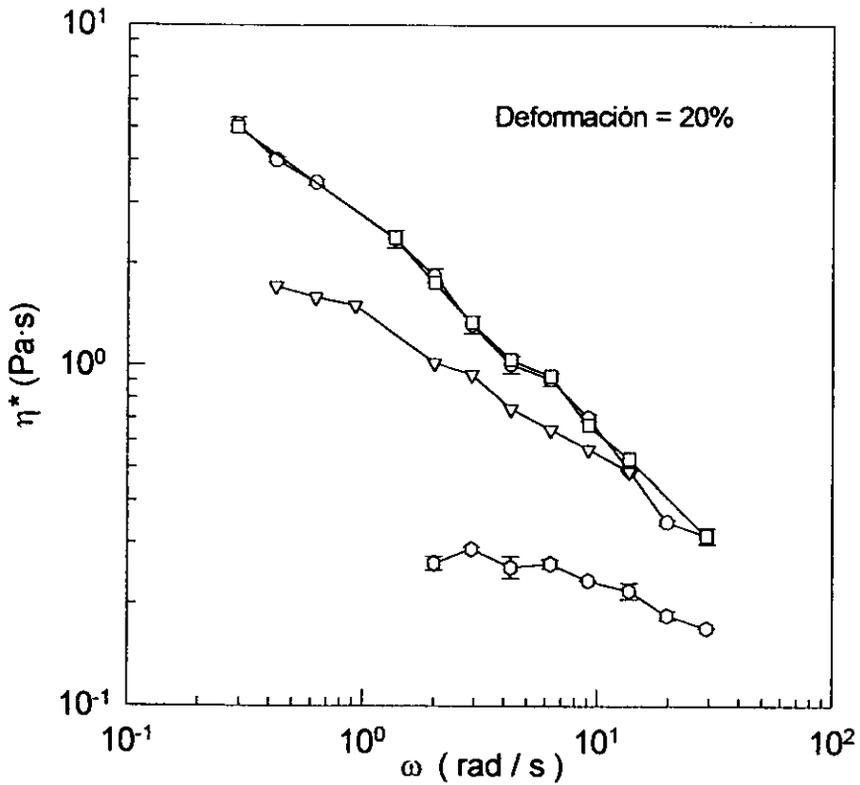


Fig. 3.11 Gelana 0.5% con Citrato de sodio

—○— 15°C —□— 20°C —▽— 30°C —○— 40°C

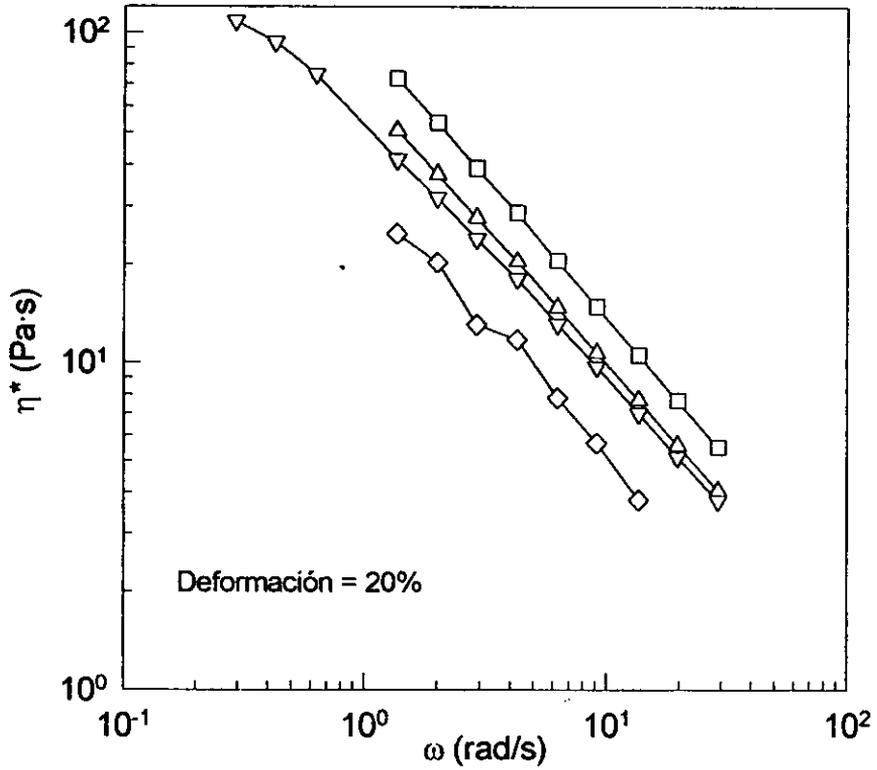


Fig. 3.12 Gelatina 1.3% con Citrato de sodio

—□— 20°C —△— 25°C —▽— 30°C —◇— 35°C

η^* con respecto a la concentración del polisacárido es directamente proporcional. Al aumentar el número de moléculas en el solvente que se resisten a fluir, bien por la falta de rigidez característica de la conformación adoptada, o por la presencia de entrecruzamientos físicos o enlaces débiles que se ven favorecidos, la viscosidad de cizalla oscilatoria se incrementa.

- Soluciones con EDTA

Al igual que en las soluciones preparadas con citrato de sodio como secuestrante, η^* es inversamente proporcional a la frecuencia y temperatura, a concentración de gelana de 0.5% la temperatura de disminución drástica es 30°C, en tanto que a 1.3% es 35°C, Fig. 3.14.

En cuanto a la concentración del polisacárido η^* es directamente proporcional.

3.3.3. Efecto del secuestrante en η^* .

En este caso, sólo es posible comparar los datos de la solución a 0.5% a 20°C y de 1.3% a 20 y 35°C, por los datos que se disponen. (Figs. 3.15 y 3.16)

η^* es mayor en ambas concentraciones y temperaturas en las soluciones que contienen citrato de sodio.

Como se explicó anteriormente, esto se debe a la mayor cantidad de moléculas de citrato de sodio que de EDTA, por lo que en las soluciones que contienen citrato se logró una mejor dispersión del polisacárido, obteniéndose así soluciones más viscosas.

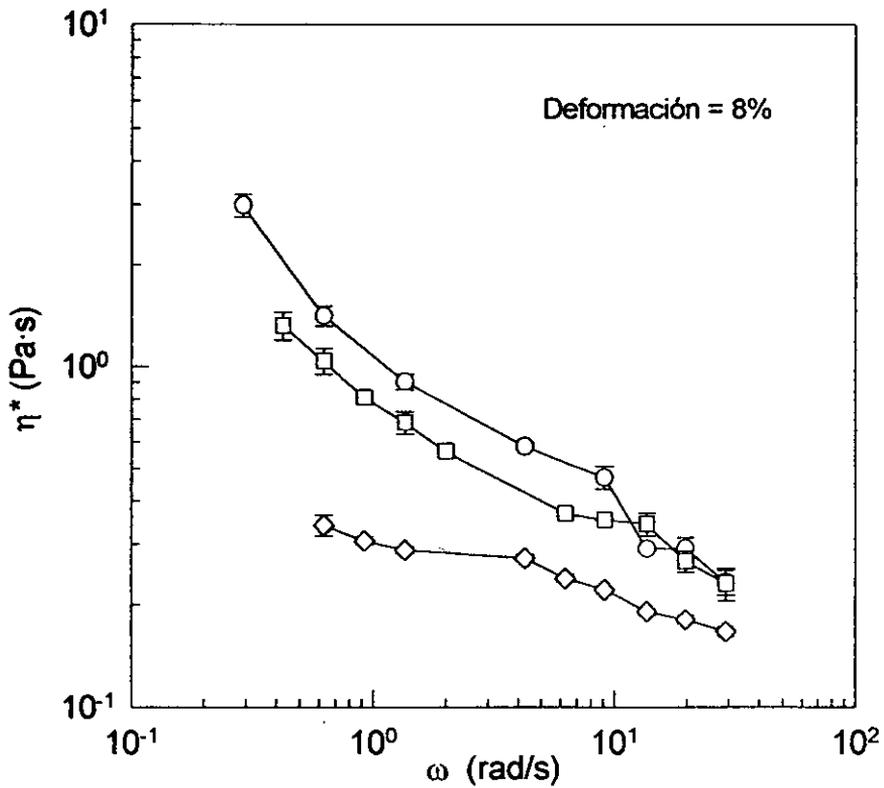


Fig. 3.13 Gelana 0.5 con EDTA

—○— 15°C —□— 20°C —◇— 35°C

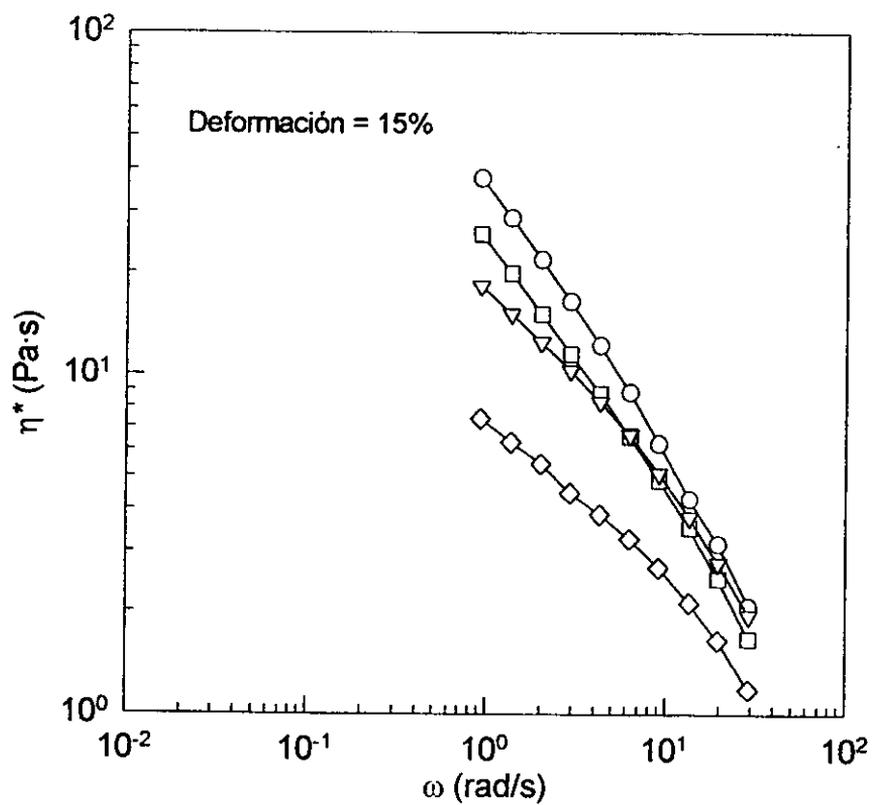


Fig. 3.14 Gelatina 1.3% con EDTA

—○— 15°C —□— 20°C —▽— 30°C —◇— 35°C

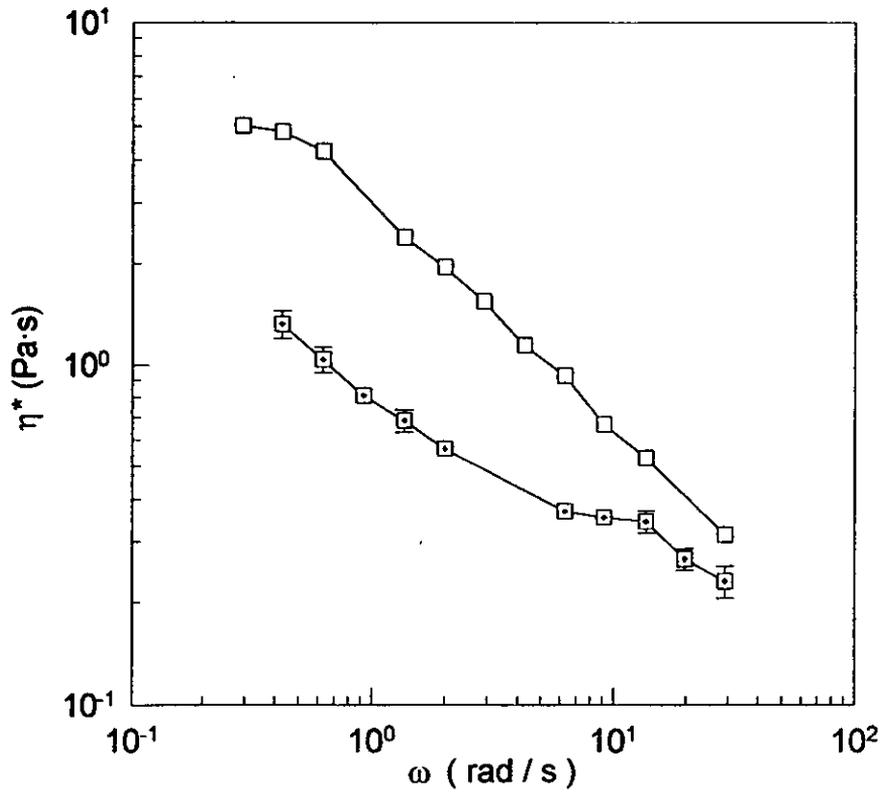


Fig. 3.15 Gelana 0.5% a 20°C

—□— citrato —□— EDTA

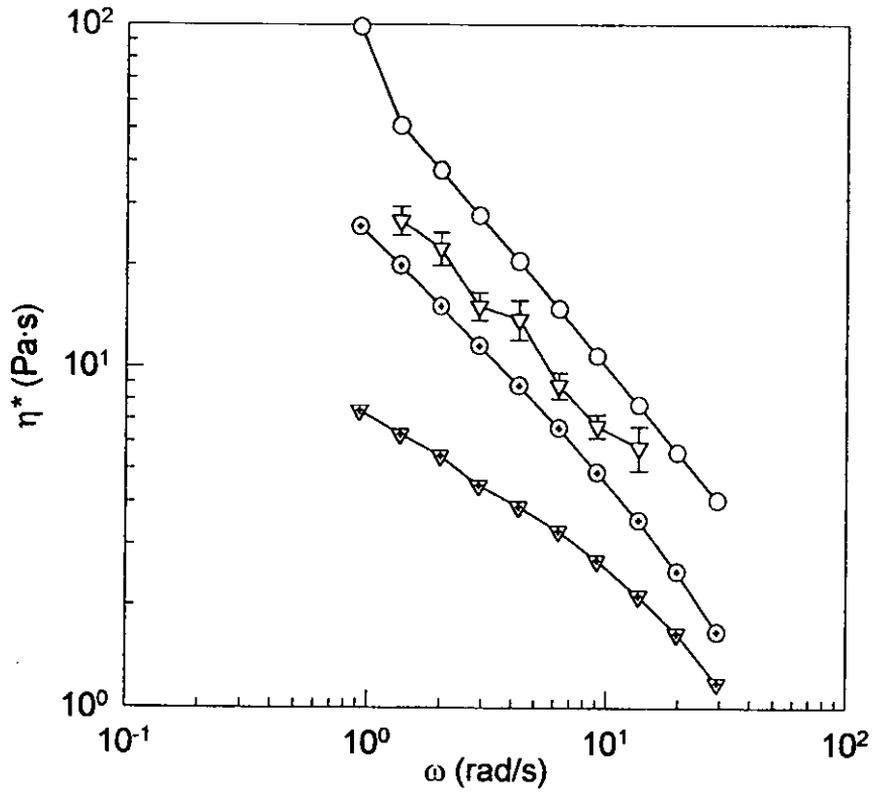


Fig. 3.16 Gelana 1.3%

T= 20°C —○— citrato —○— EDTA T= 35°C —▽— citrato —▽— EDTA

3.3.4. Dependencia de G' y G'' con respecto a la frecuencia, temperatura y concentración de gelana.

Se discuten a continuación los resultados obtenidos de todas las soluciones estudiadas, sin embargo, no se presentan todas las gráficas, sólo se escogieron las más representativas de cada comportamiento, así mismo las líneas que se incluyen en las gráficas son para visualizar mejor la tendencia de las mismas, no son ajustes a comportamiento alguno.

- Soluciones con citrato de sodio.

En la solución de gelana al 0.5 % a 25°C, Fig. 3.17., a bajas frecuencias $G'' > G'$, mientras que a altas frecuencias, 20 rad/s, $G' > G''$, este comportamiento es característico de soluciones poliméricas concentradas. Las cadenas moleculares pueden "desenredarse" y "reacomodarse" durante largos periodos de oscilación, es decir, bajas frecuencias, entonces G'' predomina sobre G' , mientras que a altas frecuencias este "desenredo" no puede ocurrir en cortos periodos de oscilación, es decir, altas frecuencias, siendo $G' > G''$, debido a que los "entrecruzamientos" de las moléculas existen como zonas de unión temporales.

En las soluciones al 1.0 y 1.3 % de gelana, en todo el intervalo de temperatura evaluado (15, 20, 25 y 30°C) $G' > G''$, en todo el intervalo de frecuencia accesible, mostrando además, una ligera dependencia con respecto a la frecuencia. Este comportamiento puede ser clasificado reológicamente como gel débil, el cual puede ser de dos tipos: (a) geles verdaderos en los cuales existen uniones intermoleculares de alta energía y (b) soluciones concentradas donde existen entrecruzamientos físicos y enlaces de baja energía, como puentes de hidrógeno.

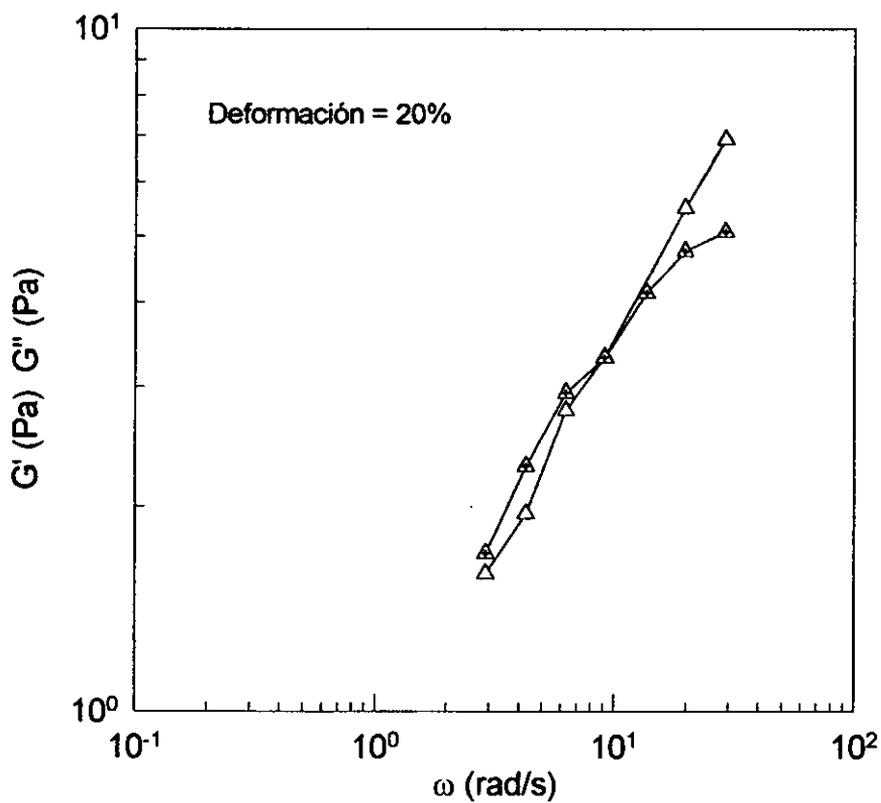


Fig. 3.17 Gelana 0.5% con Citrato de sodio

T= 25°C —△— G' —▲— G''

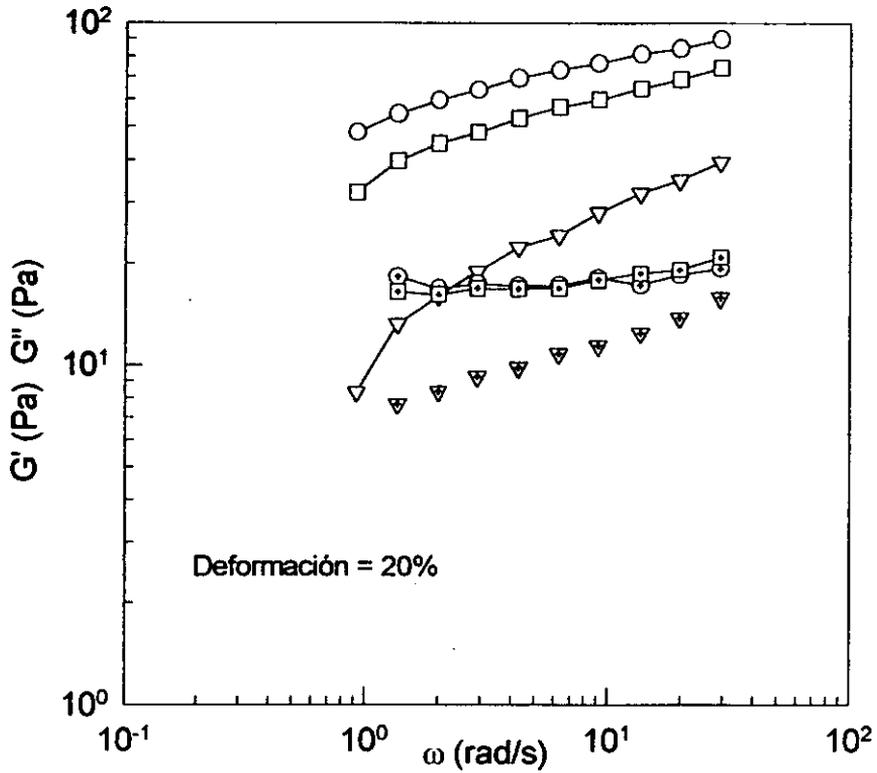


Fig. 3.18 Gelatina 1.0% con Citrato de sodio

T=15°C —○— G' —○— G'' T=20°C —□— G' —□— G''
 T=30°C —▽— G' —▽— G''

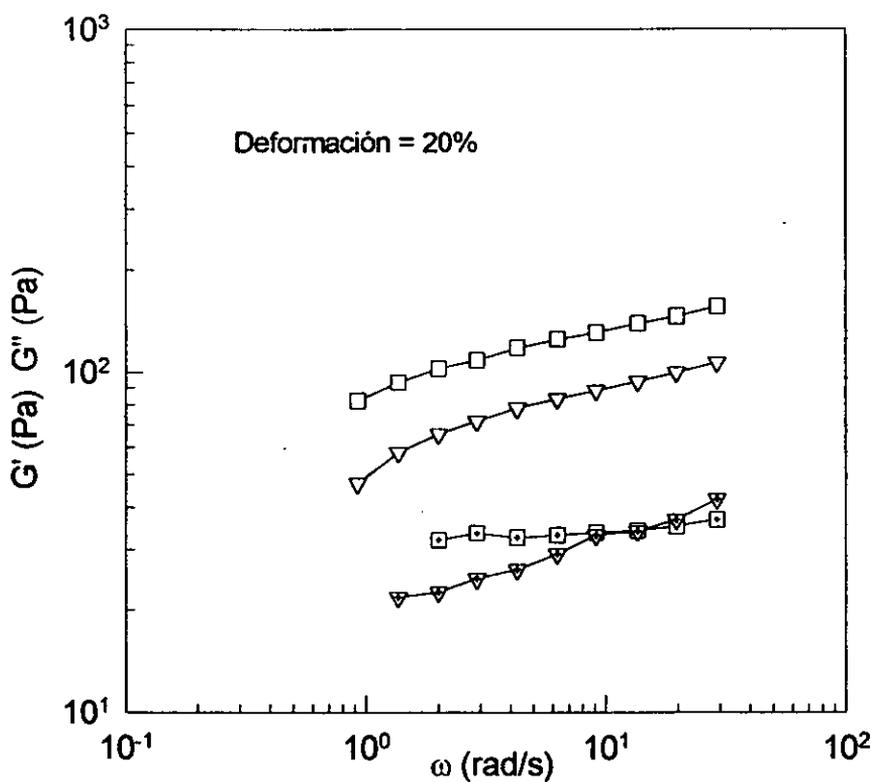


Fig. 3.19 Gelatina 1.3% con Citrato de sodio

$T=20^\circ\text{C}$ —□— G' —□— G'' $T=30^\circ\text{C}$ —▽— G' —▽— G''

En las soluciones a 1.5 % (25, 30, 35 y 40°C) y 2.0 % (15, 20, 25, 30 y 40°C), Figs. 3.20 y 3.21, el comportamiento es de un gel débil ya que G' tiene valores muy superiores a G'' , en todo el rango de frecuencia, mostrando una ligera dependencia con respecto a ésta. Al comparar los resultados obtenidos a diferentes concentraciones de gelatina, se observa que la dependencia de G' y G'' con respecto a la frecuencia es menor al incrementarse la concentración del polisacárido.(Figs 3.17-3.21)

En el caso de las soluciones a 1.5 y 2.0%, el valor de G'' es muy bajo, dando como resultado señales erráticas en el equipo.

En todas las concentraciones anteriormente evaluadas, los módulos de almacenamiento y pérdida son directamente proporcionales a la concentración e inversamente proporcionales a la temperatura.

El comportamiento característico de una solución diluida, concentrada, gel débil o gel verdadero, es definido por las interacciones intra e intermoleculares que se presentan las cuales son favorecidas por incrementos en la concentración del polisacárido y la disminución de temperatura.

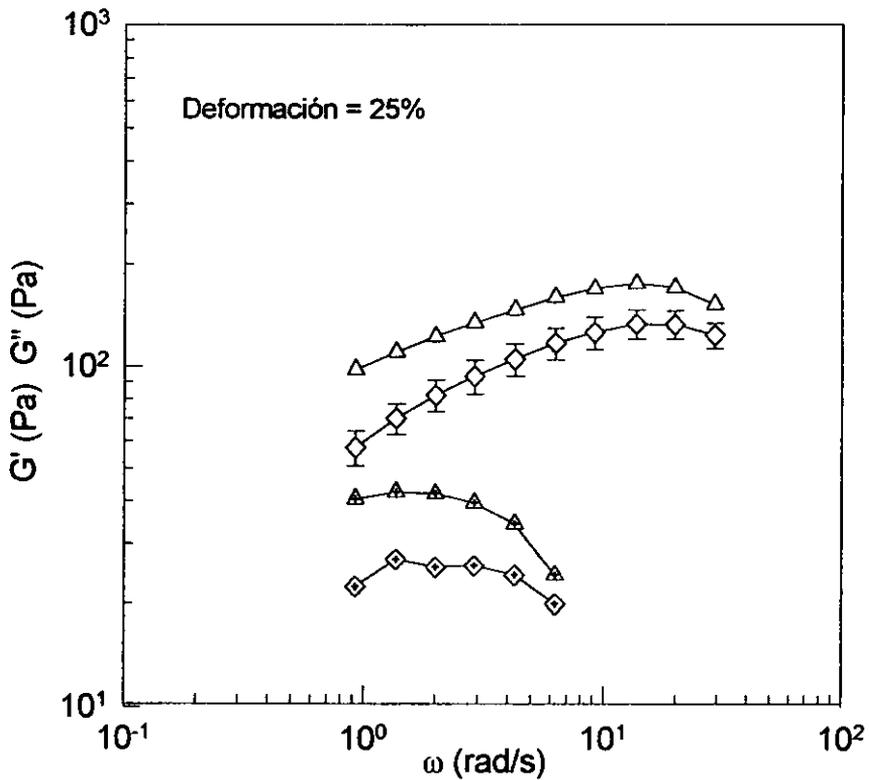


Fig. 3.20 Gelatina 1.5% con Citrato de sodio
T=25°C—△— G'—△— G'' T=35°C —◇— G' —◇— G''

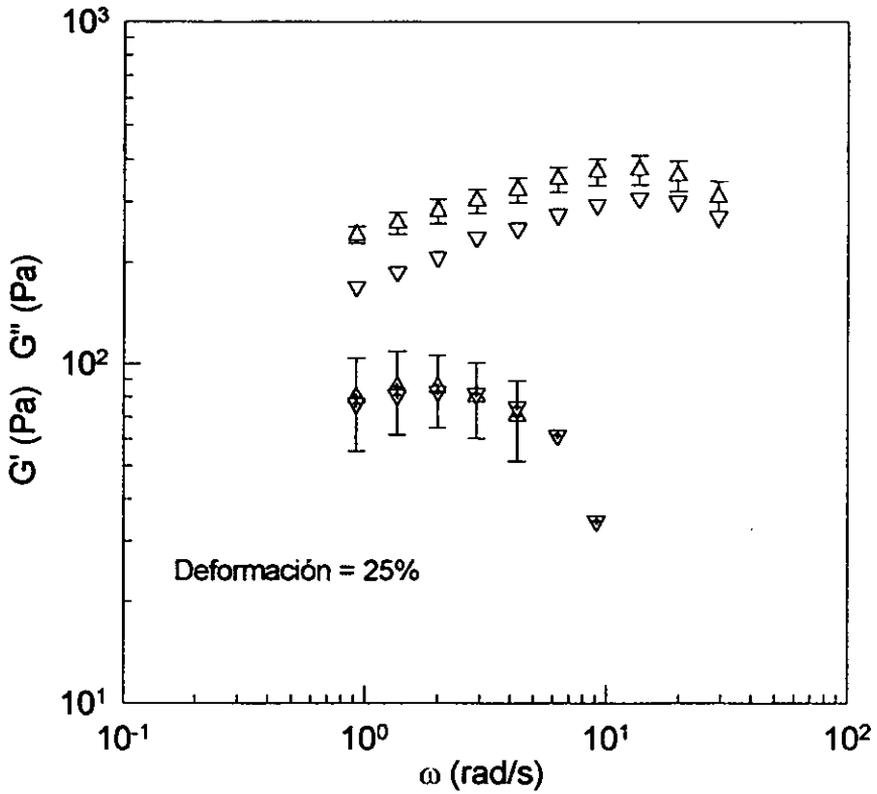


Fig. 3.21 Gelana 2.0% con Citrato de sodio
 $T=25^\circ\text{C}$ \triangle G' \blacktriangle G'' $T=30^\circ\text{C}$ ∇ G' \blacktriangledown G''

- Soluciones con EDTA

En la solución a 0.5% de gelana con EDTA, sólo fue posible determinar los módulos a 15 y 20°C, ya que el equipo no tiene la sensibilidad necesaria, para registrar con exactitud esfuerzos tan pequeños a mayores temperaturas.

En ambas temperaturas $G'' > G'$, (Fig. 3.22), en todo el intervalo de frecuencia, lo anterior es el comportamiento típico de una solución polimérica diluida. G' y G'' muestran una fuerte dependencia con respecto a la frecuencia.

La solución a 1.3% de gelana, muestra un comportamiento de gel débil a 15 y 20°C, $G' > G''$ en todo el rango de frecuencia, la dependencia con respecto a ésta es ligera, Fig. 3.23.

A 35°C, a bajas frecuencias G'' se encuentra ligeramente por arriba de G' , pero al aumentar la frecuencia hay una zona de traslape, después de la cual $G' > G''$ y son menos dependientes de la frecuencia, comportamiento de una solución concentrada, Fig. 3.23.

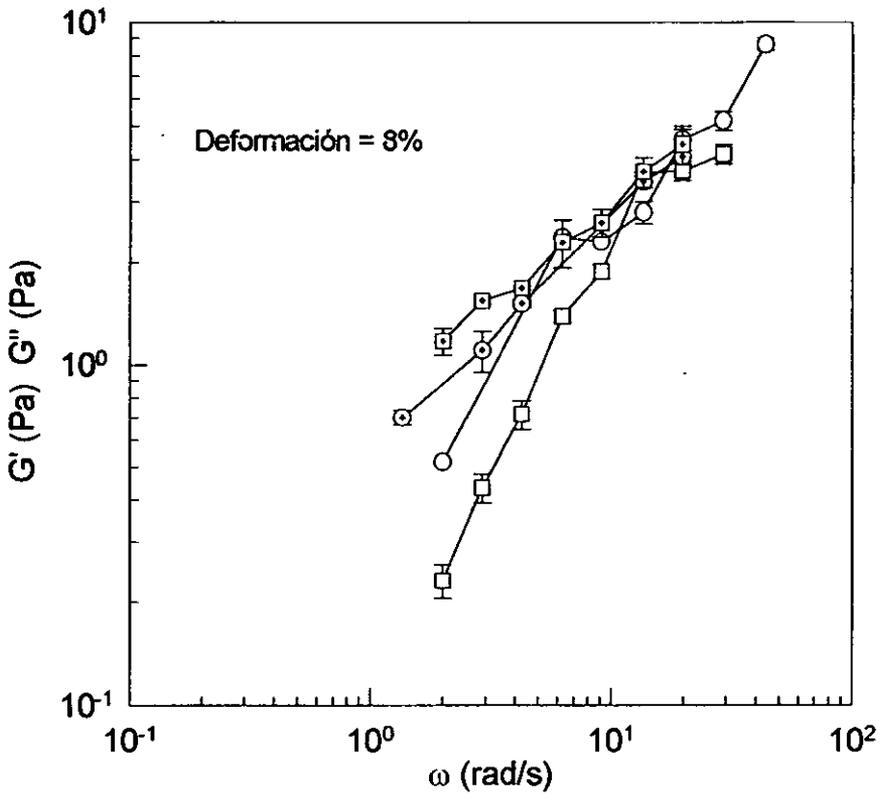


Fig. 3.22 Gelana 0.5% con EDTA

T= 15°C —○— G' —○— G'' T= 20°C —□— G' —□— G''

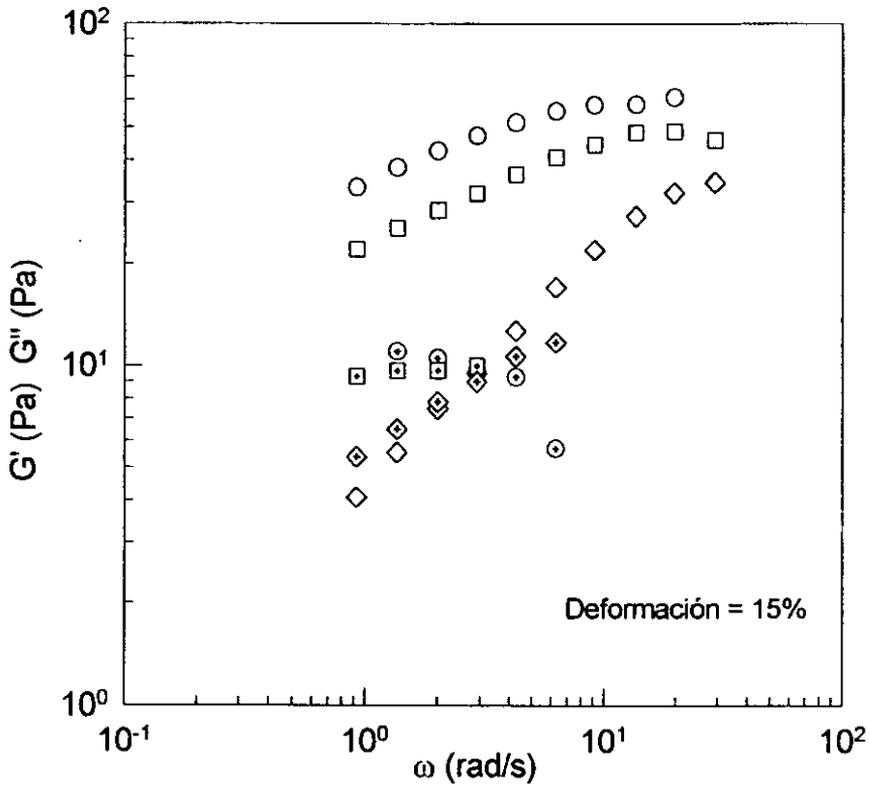


Fig. 3.23 Gelana 1.3% con EDTA $T=15^{\circ}\text{C}$ ○ G' ⊙ G''
 $T=20^{\circ}\text{C}$ □ G' ⊠ G'' $T=35^{\circ}\text{C}$ ◇ G' ⊡ G''

3.4 Relación entre propiedades de cizalla estacionaria y cizalla no estacionaria: regla de Cox-Merz.

Tanto en las soluciones con citrato de sodio como con EDTA, mediante una regresión lineal sobre η o η^* e intervalos de confianza se determinó si estadísticamente éstas eran o no iguales.

- Soluciones con citrato de sodio

De las gráficas obtenidas para cada concentración de gelana y temperatura es posible concluir que sólo las soluciones de gelana al 0.5% a 15 °C ($\dot{\gamma} = 30-100 \text{ s}^{-1}$ y $\omega = 30-100 \text{ rad/s}$) y con gelana al 1.0% a 30°C ($\dot{\gamma} = 0.8-50 \text{ s}^{-1}$ y $\omega = 0.8-50 \text{ rad/s}$) obedecen la regla de Cox - Merz.

En el resto de concentraciones y temperaturas en todo el intervalo accesible de velocidades y frecuencias $\eta^* > \eta$. (Figs. 3.24-3.27)

- Soluciones con EDTA

En el caso de la solución a 0.5%, sólo fue posible obtener datos confiables a 15 y 30°C; a 15°C ($\dot{\gamma} = 10-30 \text{ s}^{-1}$ y $\omega = 10-30 \text{ rad/s}$) se obedece la regla de Cox - Merz.

A 1.3% se dispone de los datos a 15 y 20°C, en estos datos $\eta^* > \eta$. (Figs. 3.28-3.29)

La regla de Cox-Merz no se cumple en el caso de fluidos poliméricos que exhiban interacciones energéticas relativamente fuertes, como enlaces de hidrógeno o agrupamiento de iones

[Kulicke, M.W. *et al*, 1980].

Como se mencionó anteriormente, entre las moléculas de gelana se dan entrecruzamientos físicos, pero también se presenta la formación de zonas de unión, éstas zonas de unión se encuentran ligadas por puentes de hidrógeno soluto-soluto, siendo mayor este número de zonas de unión al incrementarse la concentración del polisacárido.

La diferencia entre η^* y η se debe a que durante la cizalla simple los enlaces de hidrógeno son destruidos disminuyendo la viscosidad, como resultado de la reducción de las zonas de unión.

En el caso de las pruebas dinámicas se mide principalmente la flexibilidad de la cadena entre las zonas de unión, no distinguiendo si esta unión se da a través de enlaces de hidrógeno o entrecruzamientos físicos. Durante las mediciones dinámicas no se destruyen los enlaces de hidrógeno [Kulicke, M.W. *et al.*, 1980] .

Por lo que de acuerdo a los resultados anteriores es posible concluir que bajo ciertas condiciones de temperatura y concentración del polisacárido, en las soluciones de gelana se presenta la formación de enlaces débiles o entrecruzamientos mecánicos, los experimentos realizados no permiten definir con exactitud de que tipo se trata, los cuales son responsables de la respuesta de solución concentrada, diluida o gel débil.

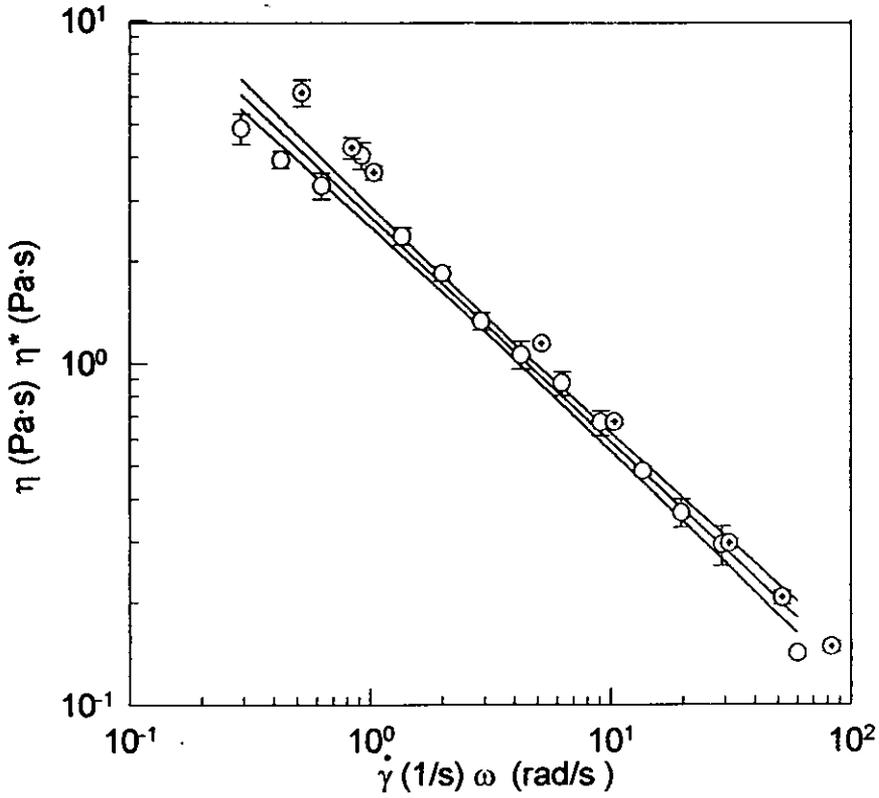


Fig. 3.24 Gelatina 0.5% con Citrato de sodio

$T = 15^\circ\text{C}$ \circ η^* \odot η

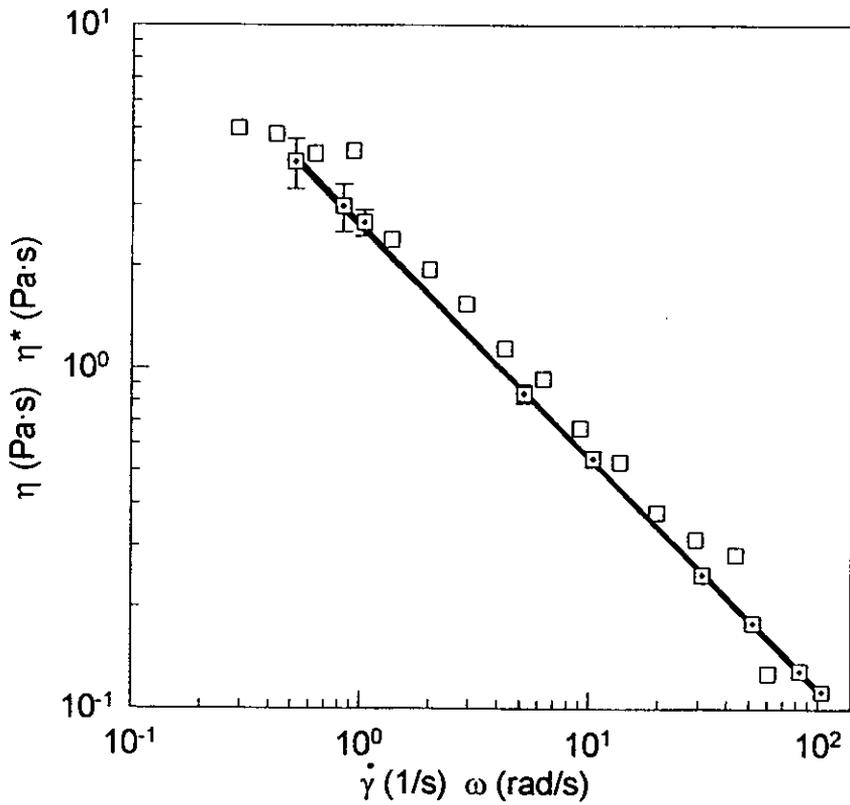


Fig. 3.25 Gelana 0.5% con Citrato de sodio

T= 20°C \square η^* \square η

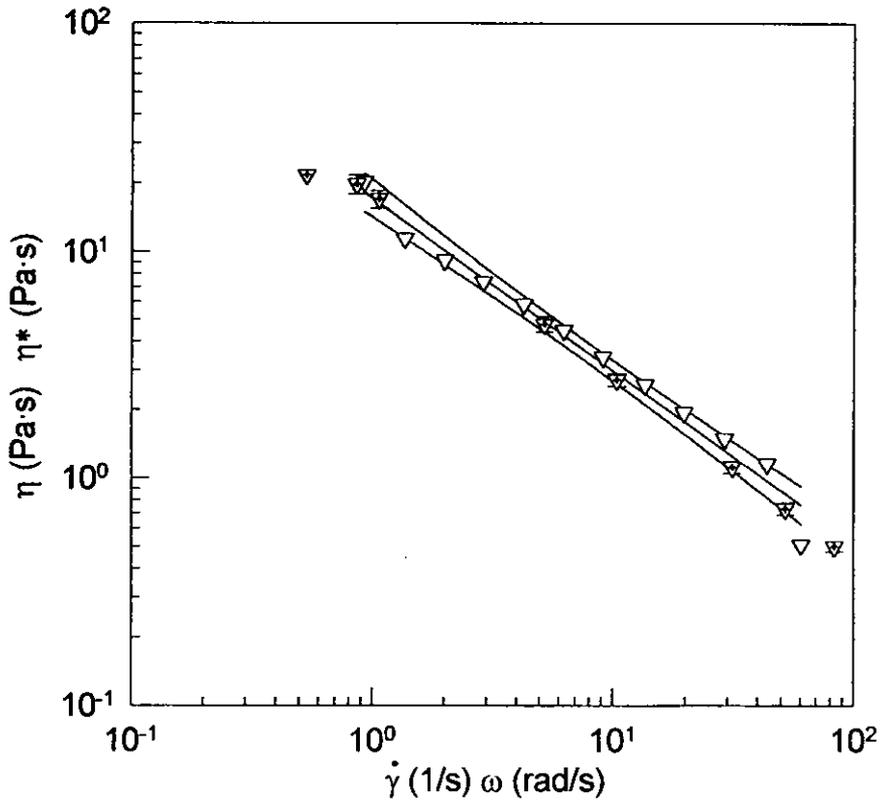


Fig. 3.26 Gelana 1.0% con Citrato de sodio
 T=30°C ∇ η^* \triangle η

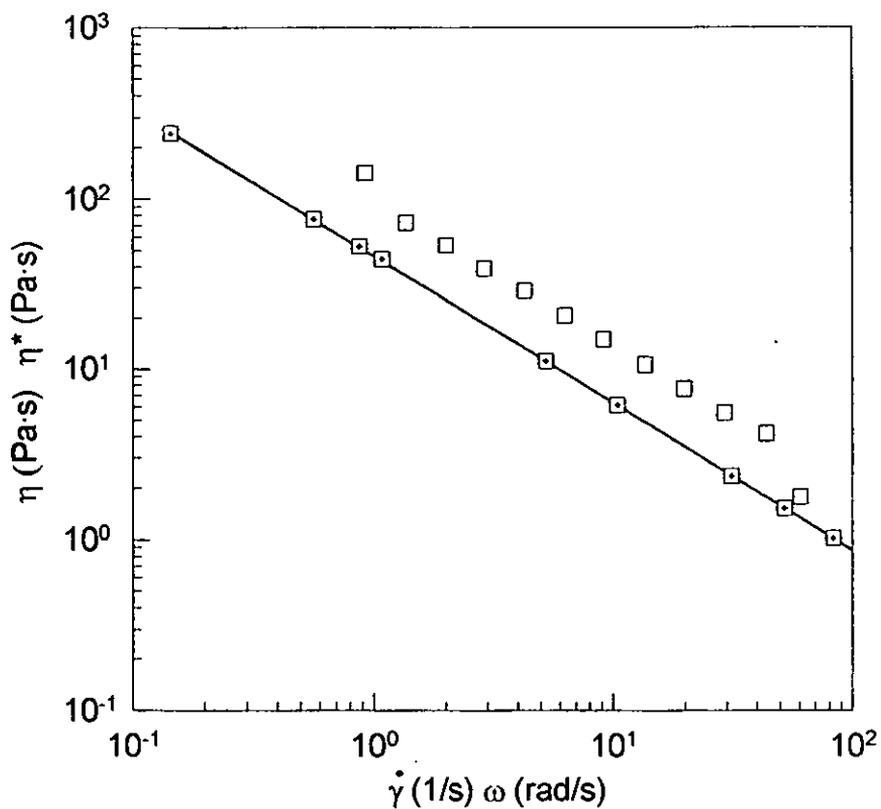


Fig. 3.27 Gelana 1.3% con Citrato de sodio

T=20°C \square η^* \square η

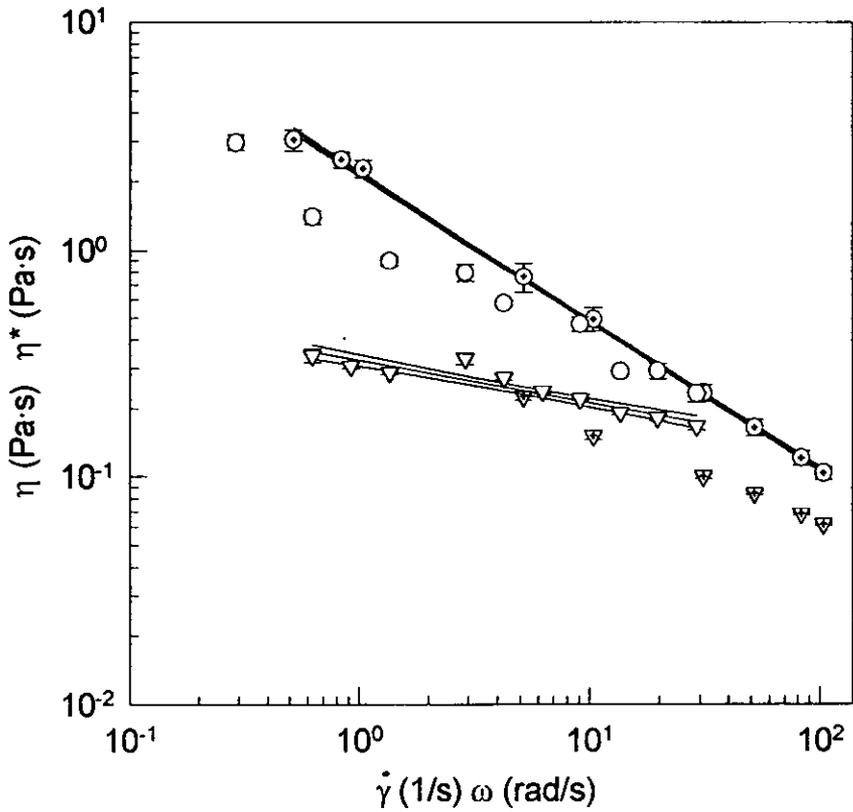


Fig. 3.28 Gelana 0.5% con EDTA
 $T = 15^\circ\text{C}$ ○ η^* ⊙ η $T = 35^\circ\text{C}$ ▽ η^* ▾ η

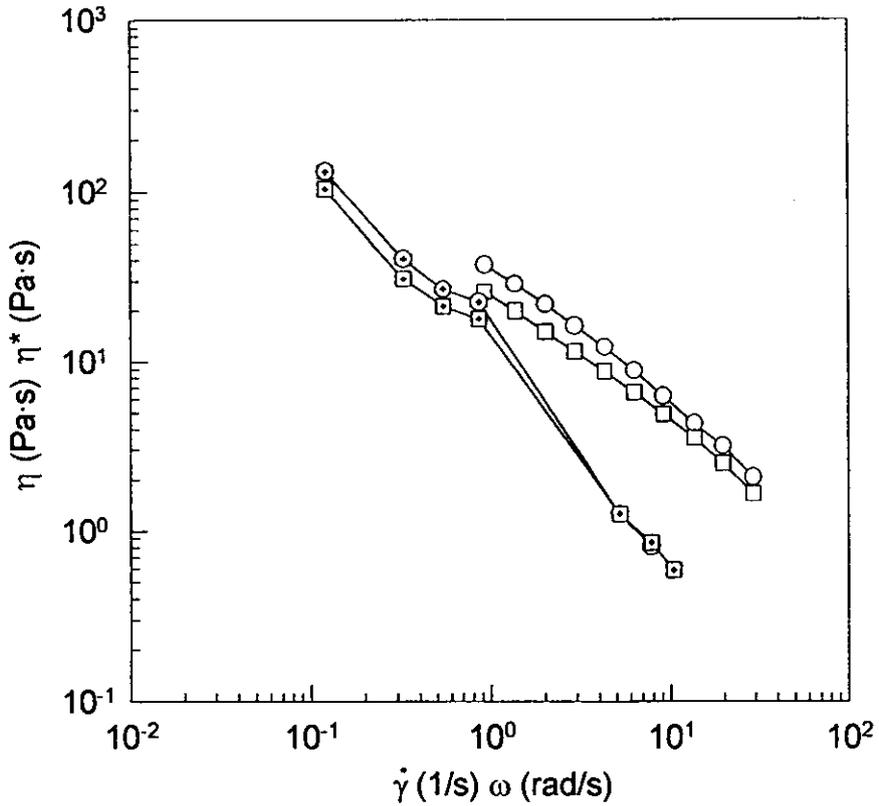


Fig. 3.29 Gelatina 1.3% con EDTA

$T = 15^\circ\text{C}$ —○— η^* —○— η $T = 20^\circ\text{C}$ —□— η^* —□— η

3.5 Conclusiones y Recomendaciones

En soluciones de gelana a igual o menor porcentaje de 1.3%, con citrato de sodio o EDTA como secuestrantes, preparadas con Gelrite^{MR}, la cual contiene, de acuerdo a la literatura, cationes provenientes de distintas sales, y en presencia de secuestrantes la temperatura de transición conformacional es aproximadamente 30°C, a 1.5 y 2.0% ésta es alrededor de 35°C, de acuerdo a los resultados obtenidos.

El uso del citrato de sodio o el EDTA como secuestrantes, no influye en la temperatura de cambio conformacional.

De acuerdo a las curvas de flujo obtenidas en todas las soluciones estudiadas el comportamiento al flujo es de un fluido pseudoplástico.

Tanto la viscosidad de cizalla rotacional como oscilatoria son sensibles a la temperatura y a la concentración del polisacárido, siendo éste efecto menor cuando la conformación molecular es de varillas rígidas y a concentraciones de gelana iguales o superiores a 1.5%.

Al aumentar la concentración del polisacárido se "desplaza" la temperatura en la cual el cambio de viscosidad de cizalla rotacional u oscilatoria es más drástico.

Por medio del espectro mecánico se observó que las soluciones obtenidas con los porcentajes de gelana estudiados se clasifican en soluciones diluidas, concentradas y geles débiles.

En las soluciones de gelana evaluadas de acuerdo al espectro dinámico obtenido y el no cumplimiento de la regla de Cox-Merz (excepto en las soluciones de gelana con citrato de sodio 0.5% a 15 °C y 1.0% a 30°C y 0.5% de gelana con EDTA a 15°C), existen enlaces intra e

intermoleculares, que bien pueden ser de baja energía como puentes de hidrógeno o entrecruzamientos físicos, en el presente trabajo no es posible identificar de que tipo se trata.

En trabajos posteriores, la identificación del tipo de enlaces, es posible a través del uso de reactivos, como la urea, que impiden la formación de puentes de hidrógeno.

La presencia de éste tipo de enlaces se ve favorecida por un incremento en la concentración del polisacárido.

El mecanismo de gelificación de la gelana, involucra la asociación de hélices por medio de cationes, el uso de secuestrantes disminuye la presencia de éstos, sin embargo, aún a concentraciones de 1.0% de gelana, hay la formación de geles débiles, los cuales se dan por entrecruzamientos físicos o puentes de hidrógeno.

En las soluciones que contenían citrato de sodio como secuestrante se obtuvieron mayores valores de η y η^* al comparar con aquellas que tenían EDTA, esto se debió a que en la preparación de soluciones se manejaron iguales concentraciones peso/volumen, pero al calcular la concentración molar esta es diferente, siendo mayor la cantidad de moléculas de Citrato que de EDTA por lo que se favoreció la hidratación en las primeras, ya que la presencia de iones en el medio, no favorece la hidratación del polisacárido a temperatura ambiente, de tal manera que se logró una mejor dispersión de la gelana en las soluciones con citrato de sodio. Para un estudio más detallado de la influencia de diferentes secuestrantes en las propiedades reológicas de las soluciones de gelana, se recomienda manejar igual concentración molar de los secuestrantes a evaluar y un mayor número de concentraciones del polisacárido.

BIBLIOGRAFIA.

Badui D. S. (1993) Química de los alimentos.
Alhambra Mexicana. México D.F.

Barbosa G.V. y Peleg M. Propiedades de flujo de alimentos líquidos y semilíquidos.
Tecnología Alimentaria. México D.F. Vol. XVII No. 2

Barnes, H.A., Hutton, J.F. y Walters, K. (1989) An Introduction to Rheology.
Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

Carroll, V., Chilvers, R.G., Franklin, D., Miles, J.M., Morris, V.J. (1983) Rheology and microstructure of solutions of the microbial polysaccharide from *Pseudomonas elodea*.
Carbohydrate Res. 114:181

Chandrasekaran, R., Millane, R.P. y Arnott, S. (1988 a) Crystal structure of gellan.
Carbohydr. Res. 175 : 1

Chandrasekaran, R., Puigjaner, L.C., Joyce, K.L. y Arnott, S. (1988b)
Cation interactions in gellan: an x-ray study of the potassium salt.
Carbohydr. Res. 181 23.

Chandrasekaran, R., Radha, A. y Thailambal, V.G. (1992) Roles of potassium ions, acetyl and L-glyceryl groups in native gellan double helix: an x-ray study.
Carbohydrate Res., 224 1.

Crescenci, V., Dentini, M. y Dea, I.C.M. (1987) The Influence of Side Chains on the Dilute solution Properties of Three Structurally Related Bacterial Anionic Polysaccharides. Carbohydr. Res., 160, 283.

Glicksman, M. (1982) Food Hydrocolloids.
Volume I. CRC. Pres, Inc. Florida.

Grasdalen, H. y Smidsrod, O. (1987) Gelation of gellan gum.
Carbohydrate Polymers 7 371

Haag J. (1988) Introduction to elasticity.
Manual de información HAAKE.

- Camelin, I., Lacroix, C., Paquin, C., Prévost H., Cachon R. y Divies, C. (1993) Effect of chelating agents on gellan gel rheological properties and setting temperature for immobilization of living *Bifidobacteria*. *Biotechnology Prog.* 9 291-297.
- Kang, K.S., Veeder, G.T. Polysaccharide S-60 bacterial and bacterial fermentation for its preparation. U.S. Patent U.S. 4, 326, 053.
- Kang, K.S., Veeder, G.T., Cotrell, I.W. (1983) Some novel bacterial polysaccharides of recent development. *Progress in Industrial Microbiology*; Vol 18; Elsevier; Netherlands; 232
- Kang, K.S., Veeder, G.T., Mirrasoul, P.J., Kaneko, T. y Cotrell, W. (1982) Agar-like polysaccharide produced by *Pseudomonas* species: production and basic properties. *Appl. Environ. Microbiol.* 43 1086
- Kulicke, M. y Porter, R. S. (1980) Relation between steady shear flow and dynamic rheology. *Rheol. Acta* 19, 601-605.
- Kuo, M.S., Dell, A. y Mort, A.J. (1986) Identification and location of L-glycerate, an unusual substituent in gellan gum. *Carbohydrate Res.* 156 173
- Miyoshi, E., Takaya, T. y Nishinari K. (1994) Gel-sol transition in gellan gum solutions. I. Rheological studies on the effects of salts. *Food Hydrocolloids* Vol.8 no.6 pp 505-527.
- Moritaka, H., Fukuba, H., Kumeno, K., Nakahama, N. y Nishinari, K. (1991) Effect of monovalent and divalent cations on the rheological properties of gellan gels. *Food Hydrocolloids* Vol 4 No. 6 pp 495-507
- Muller, H.G. (1973) Introducción a la reología de los alimentos. Acribia, Zaragoza España.
- Nakamura, K., Harada, K. y Tanaka, V. (1993) Viscoelastic properties of aqueous gellan solutions: the effects of concentration on gelation. *Food Hydrocolloids* Vol. 7 No. 5 pp 435-447
- O'Neill, M.A., Selvendran, R.R. y Morris, V.J. (1983) Structure of the acidic extracellular gelling polysaccharide produced by *Pseudomonas elodea*. *Carbohydrate Res.* pp 124 123

Quinn, X.F. y Hatakeyama, T. (1993) The conformational Properties of Gellan Gum Hydrogels. *Polymer Gels and Network* 1 93:114.

Rao, M.A. y Steffe, J. F. (1992) *Viscoelastic properties of foods*. Elsevier Applied Science, England.

Rinaudo, M., Milas, S.M., y Shi, X. (1989) On the Physicochemical Properties of the Gellan Gum. *Polym. Preprints*, 29(12), 991.

S/A Boletín (1994) Gellan gum multi-functional polysaccharide for gelling and texturizing. Kelco Division of Merck and Co., Inc., San Diego, California.

Sanderson, G.R. (1981) Polysaccharides in foods. *Food Technology*, 37 (7) 50

Sanderson, G.R., Bell, V.L. y Ortega, D. (1989) A comparison of gellan gum, agar, k-carrageenan, and algin. *Cereal Foods World*, 34 991.

Sanderson, G.R. y Clark, R.C. (1983 a) Gellan gum. *Food Technology* 37 63.

Sanderson, G.R. y Clark, R.C. (1984) Gellan gum: a new gelling polysaccharide in gums and stabilizers for the food industry. Pergamon Press; Great Britain, pp 201

Sanderson, G.R. y Clark, R.C. (1983 b) Laboratory - produced microbial polysaccharide has many potential food applications as a gelling, stabilizing and texturizing agent. *Food Technology*, April

Shimazaki, T. y Ogino, K. (1993) Viscoelastic properties of gellan gum aqueous solutions. *Food Hydrocolloids* Vol. 7 No. 5 pp 417-426.

Steffe, F.J. (1992). *Rheological Methods in Food Process Engineering*. Ed. Freeman Press.

Sutherland, W.I. (1994) Structure-function relationships in microbial exopolysaccharides. *Biotechnology Adv.* Vol 12 pp 393-448

Tako, M., Sakae A. y Nakamura S. (1989) Rheological properties of gellan gum in aqueous media. *Agric. Biol. Chemical*. Vol. 53 No. 3 pp 771-77

Tanaka, Y., Sakurai, M. y Nakamura K. (1993) Ultrasonic velocities in aqueous gellan solutions. *Food Hydrocolloids* Vol. 7 No. 5 pp 407-415.

Tecante C. A. y Choplin L. (1994) Rheology of Concentrated gellan systems. *Progress y Trends in Rheology IV*. Ed. Gallegos pp 443-445, Steinkopff Verlag, Germany.

Tecante C. A. (1994) Memorias Curso de reología y su aplicación al procesamiento de alimentos. PUAL

Upstill, C; Atkins, E.D. y Atwood, P. T. (1986) Helical conformations of gellan gum. *Int.J. Biol. Macromol.* 8 275.

Vendrusculo, T.C., Pereira, J. y Scamparini, A. (1994) Gellan Gum: Properties and Properties. *Food Hydrocolloids: Structure, Properties and Functions*. Ed. Plenum Press, New York.

ANEXO 1

Descripción del equipo para la realización de pruebas dinámicas y rotacionales.

La descripción del equipo es importante, ya que permite al experimentador familiarizarse con su uso, así como conocer la versatilidad y facilidades que le ofrece.

La determinación de las propiedades reológicas dinámicas y de la viscosidad de cizalla se llevó a cabo en un reómetro rotacional HAAKE CV-20 N, equipado con un baño de control de temperatura, interfase para el control del reómetro, así como un software que permite el control del instrumento y la evaluación de los datos. En este equipo es posible realizar pruebas rotacionales y oscilatorias.

Para las determinaciones se aplica a la muestra, en la cual se está trabajando, un valor de rapidez de deformación conocido y se mide el esfuerzo correspondiente; es un reómetro de deformación controlada. El equipo cuenta con sensores de las siguientes geometrías: cilindros concéntricos, cono y placa y placas paralelas. Cada uno de los sistemas de los sensores se encuentra diseñado para proporcionar un intervalo específico de velocidad de deformación relativa y esfuerzo de cizalla, estableciendo el intervalo de viscosidad medible para cada sensor.

En todos los casos la temperatura de la muestra y de los sensores se encuentra regulada por un controlador que se ubica como soporte para la colocación del sensor que ejerce la velocidad de deformación relativa o deformación relativa en la muestra.

El software Haake de oscilación está diseñado para calcular, entre otros, los siguientes parámetros:

- Módulo complejo G^* .
- Módulos de almacenamiento y de pérdida, G' y G'' .

- Tangente de pérdida , $\tan \delta$.
- Viscosidad dinámica y compleja , η' y η^* .

Todos los parámetros anteriores pueden ser determinados en función de:

- Deformación relativa , γ .
- frecuencia de oscilación , ω .
- Tiempo y temperatura.

Los valores que pueden controlarse en el equipo, tienen los siguientes intervalos:

Amplitud de deformación $1 < \varphi < 38 \text{ deg}$.

Deformación relativa $0.05 < \gamma < 120 \text{ rad}$.

Frecuencia $0.05 < f < 5 \text{ Hz}$ ($0.3 < f < 35 \text{ rad}$)

En el caso de la deformación relativa para pruebas rotacionales, su intervalo esta en función del sensor con el que se este trabajando.

ANEXO 2

Se presentan a continuación la regresión lineal con intervalos de confianza de los datos teóricos y experimentales del índice de consistencia k .

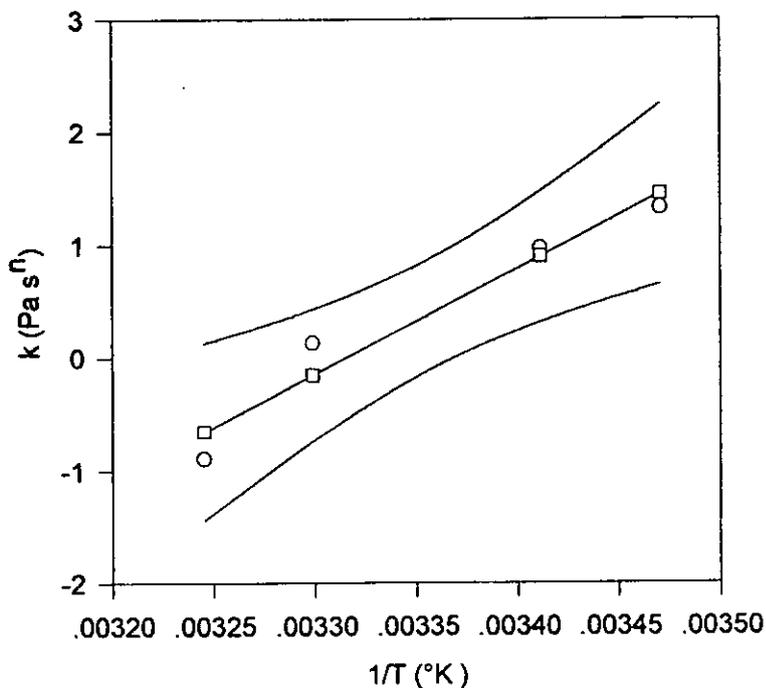


Fig. 3.30 Gelana 0.5% con citrato de sodio

□ k Teórico ○ k Experimental

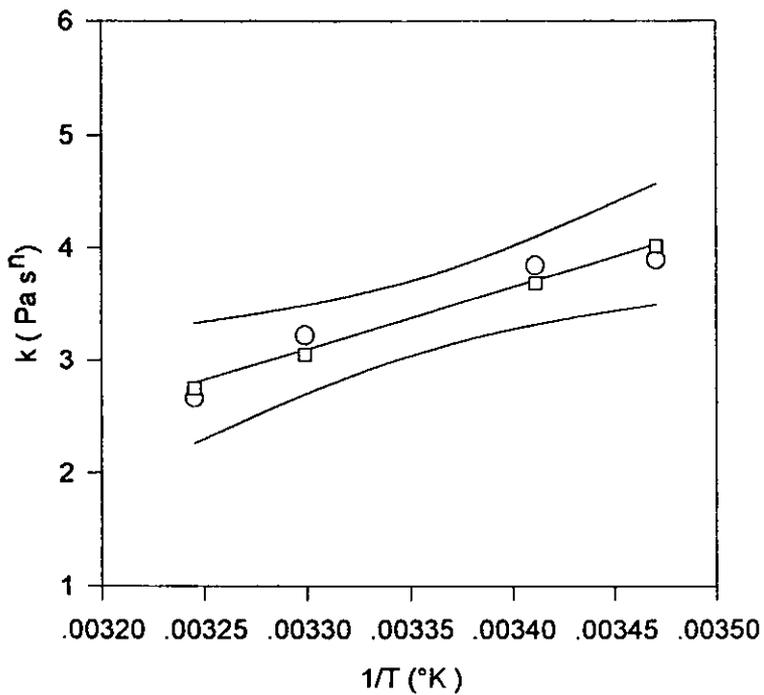


Fig. 3.31 Gelana 1.3% con citrato de sodio

□ k Teórico ○ k Experimental

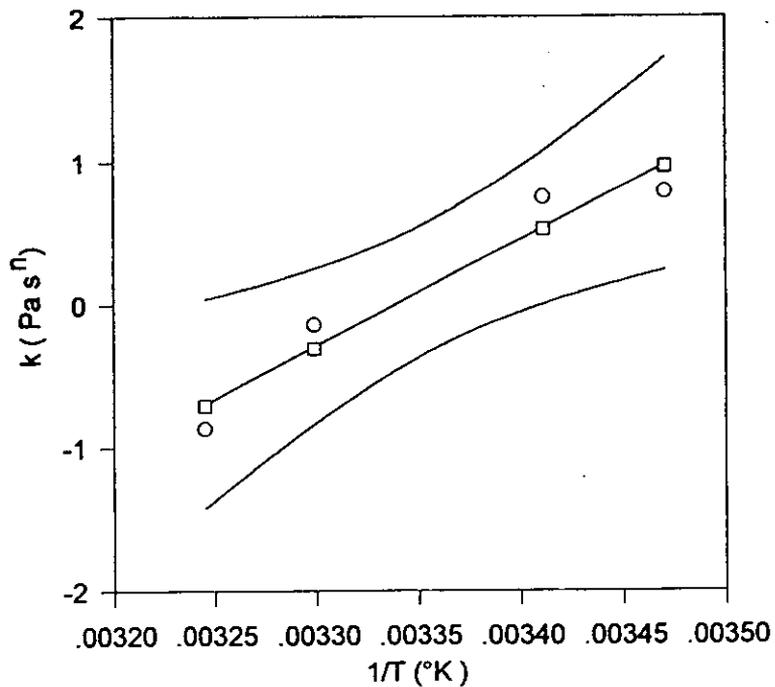


Fig. 3.32 Gelana 0.5% con EDTA

□ k Teórico ○ k Experimental