



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

**REOLOGIA Y TEXTURA DE MATERIALES BIOLÓGICOS:  
"PROPIEDADES DE FLUJO Y VISCOELÁSTICAS DE UN  
GEL FLUIDO (XANTANA-GELANA). EFECTO DE LA  
CONCENTRACION DE COMPONENTES"**

**TRABAJO DE SEMINARIO  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA EN ALIMENTOS  
PRESENTA:**

**FANNY LOPEZ ARAIZA**

**ASESORA: DRA. LAURA PATRICIA MARTINEZ PADILLA**

**CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.**

**2002**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



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.

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



U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de  
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
PRESENTE

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 51 del Reglamento de Exámenes Profesionales de la FES-Cuautitlán, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el Trabajo de Seminario:

Reología y Textura de Materiales Biológicos: "Propiedades de Flujo y Viscoelásticas de un Gel Fluido (Xantana-Gelana). Efecto de la Concentración de Componentes".

que presenta la pasante: Fanny López Araiza

con número de cuenta: 9690652-4 para obtener el título de:

Ingeniera en Alimentos

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXÁMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VISTO BUENO.

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 15 de Febrero de 2002

MODULO

PROFESOR

FIRMA

II Dra. Laura Patricia Martínez Padilla

II M. en C. Virginia Delgado Reyes

III Dr. Alberto Tecante Coronel

*[Signature]*  
Virginia Delgado Reyes  
*[Signature]*

## AGRADECIMIENTOS

A Dios por ser mi acompañante espiritual en mis momentos de soledad y confidente de fe y esperanza. Gracias Dios por mi existencia y por permitirme cumplir uno de mis grandes objetivos.

A mis Padres:

Con admiración, respeto, gratitud y gran amor por otorgarme la vida y por los tantos desvelos para guiar mis pasos hacia la felicidad haciendo de mí una profesionista.

A mis abuelos:

José Carmen, María y Rosa a quienes les debo parte de mi formación, por su amor, confianza, apoyo y estímulo que siempre me han brindado.

A mis hermanos:

Marcos Manuel y Jair, por estar a mi lado a lo largo de todo el camino recorrido hasta el momento, por compartir mis éxitos y aguantarme en mis malos momentos.

A mis tíos y primos:

Por su comprensión y apoyo incondicional durante todos estos años y la sonrisa que me ofrecen cuando más lo necesito.

**A tí Jorge:**

Por la felicidad que trae a mí el permitirme contar con alguien como tú. Por los bellos momentos a tu lado y ser un dulce aliciente para esforzarme por mis sueños.

**A mí asesora:**

Dra. Laura Patricia por brindarme su amistad, ayuda, consejos y paciencia para la realización del presente trabajo, que con sus conocimientos ha logrado que me supere no solamente como profesionista sino como ser humano.

**A mis Profesores:**

Por contribuir en mí formación sembrando el conocimiento y entusiasmo, que me hizo seguir adelante.

**A la UNAM:**

Por abrimme sus puertas y darme la oportunidad de terminar una profesión, reforzando mi educación y desarrollo profesional y por hacer uso de sus instalaciones y servicios.

A Ing. Adriana Fernández, Marisol Castillo, Marina Aguilar y Norma Vázquez, que directa o indirectamente influyeron en mí, para la realización de mis anhelos y contribuyeron de una forma u otra en mí vida personal, profesional y laboral.

## RESUMEN

En el presente estudio se analizaron las propiedades de flujo en cizalla estacionaria de mezclas de hidrocoloides, xantana y gelana a bajas concentraciones, sin y con adición de cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ) y cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ), así como su comportamiento viscoelástico a través de sus espectros mecánicos en régimen de cizalla oscilatoria. Se prepararon mezclas al 0.1 % masa de xantana-gelana en tres diferentes proporciones obteniéndose muestras de apariencia fluida, que se compararon con los hidrocoloides por separado, xantana sin y con adición de  $\text{NaCl}$ , y gelana sin y con adición de  $\text{CaCl}_2$ . Se analizaron las correspondientes curvas de flujo y mediante las pruebas oscilatorias se determinaron los módulos de almacenamiento y pérdida. Los resultados muestran compatibilidad entre los dos hidrocoloides estudiados. Las mezclas de xantana con gelana sin adición de iones, se comportaron similarmente a la xantana sola o con adición de iones, éstas presentan fluidificación a la cizalla y una viscosidad constante a bajas velocidades de cizalla. Mientras que las muestras que contienen la sal divalente se comportaron más próximas a la gelana con adición de  $\text{CaCl}_2$ , es decir, se obtuvo un gel fluido, que en condiciones de flujo estacionario presentó un esfuerzo de fluencia y una fuerte dependencia de la velocidad de cizalla después de que éste fue sobrepasado, las curvas de ascenso-descenso no coinciden (fenómeno de histéresis). En las pruebas de cizalla oscilatoria, las mezclas con  $\text{CaCl}_2$  presentaron un espectro mecánico característico de un gel, mientras que las muestras sin calcio, presentan uno característico de un fluido.

## I. INTRODUCCIÓN

Los hidrocoloides se caracterizan por ser sustancias de gran masa molar y solubles en agua, además poseen propiedades coloidales como el movimiento Browniano y la dispersión de la luz (Whistler, 1993; Whitney, 1977). Las propiedades funcionales desarrolladas por los hidrocoloides son proporcionadas por las interacciones que establecen con su entorno, el cual puede estar constituido por moléculas de agua, iones u otras macromoléculas. Estas interacciones se generan mediante puentes de hidrógeno, enlaces iónicos o fuerzas de Van der Waals, predominando en la mayoría de los casos los puentes hidrógeno (Dea, 1993).

La utilidad e importancia de los hidrocoloides se basan en sus propiedades funcionales. Actúan como coloides hidrófilos espesando, suspendiendo, y estabilizando emulsiones y otros sistemas acuosos (Sanderson, 1990). A pesar de que todos los hidrocoloides tienen la propiedad de impartir viscosidad o espesar soluciones acuosas, sólo unos pocos son capaces de formar geles. Los hidrocoloides generalmente tienen un comportamiento no-newtoniano fluidificado por cizalla, el cual es causado por diversos factores, principalmente la naturaleza química y demás propiedades de los ingredientes empleados en su preparación (Fennema, 1982).

### 1.1 Características de la xantana

Durante los últimos años las bacterias han ganado importancia como fuente de obtención de polisacáridos. En la industria de alimentos la xantana es sin duda, la más importante y la más estudiada. De los polisacáridos microbianos comerciales, es actualmente el único que tiene un desarrollo mercantil que le permite competir en el mercado con los polisacáridos de origen vegetal y marino (Kelco, 1990). La xantana

es un heteropolisacárido ramificado sintetizado por diferentes especies de bacterias del género *Xanthomonas*, principalmente *Xanthomonas campestris*. La cadena principal de la xantana está compuesta de residuos de D-glucosa unidos en  $\beta$ -1,4- en el cual hay una rama trisacárida que contiene una unidad de ácido glucurónico entre dos unidades de manosa y que está unida a cada una de las otras unidades de glucosa en la posición número 3. Contiene aproximadamente 4.7 % de grupos acetilo y 3.5 % de ácido pirúvico (Badui, 1990). Las propiedades peculiares de la xantana han sido relacionadas con la conformación helicoidal rígida que adopta el polisacárido (Doublier, 1994). La xantana proporciona soluciones visiblemente transparentes, incluso a altas concentraciones, es soluble en agua tanto en caliente como en frío, imparte alta viscosidad en solución a concentraciones bajas de polisacárido debido a su alta masa molar, es estable en soluciones ácidas como alcalinas, es estable con agentes reductores, es compatible y estable con soluciones que contienen concentraciones elevadas de diversas sales monovalentes y divalentes, (sodio, potasio, magnesio, calcio). Es también altamente resistente a la degradación enzimática. Las dispersiones de xantana no se ven afectadas por el pH en un intervalo de 1.5 a 13 (Blanshard, 1982; Igoe, 1988). La xantana es compatible con casi todas las sales empleadas en los productos alimenticios. Se utiliza frecuentemente en jugos y bebidas, alimentos dietéticos, emulsiones saborizantes para pastelería, aderezos, productos lácteos, jarabes, salsas, alimentos enlatados y congelados (Kelco, 1990). Además tiene aplicación en productos farmacéuticos y cosméticos.



## 1.2 Características de la gelana

Al igual que la xantana, la gelana proviene de una fermentación bacteriana. La gelana es un heteropolisacárido extracelular aniónico obtenido por la fermentación microbiana de la bacteria *Sphingomonas elodea* (Sanderson, 1990). La estructura primaria de la gelana desacilada está formada por una unidad repetitiva de tetrasacárido -1,3  $\beta$ -D-glucosa- ac. glucurónico -1,4 $\beta$ -D-glucosa- 1,4 $\alpha$ -L-ramnosa- que forma una secuencia lineal. A diferencia de algunos polisacáridos que muestran afinidad por sólo algunos iones, la gelana forma geles con casi todos los iones, incluyendo iones de hidrógeno. Sin embargo, su afinidad por cada ion es diferente (Sanderson y Clark, 1983). En ausencia de iones la gelana no forma geles. El proceso de gelificación de la gelana consiste de una asociación molecular que da lugar a una red tridimensional propiciada por la adición de sales. Los iones divalentes son requeridos para la asociación en forma de hélices; la gelana en presencia de  $\text{CaCl}_2$  establece un enlace intermolecular entre el ion  $\text{Ca}^{2+}$  y los átomos de oxígeno del grupo carboxilo de los residuos de ácido glucurónico de la molécula de la gelana. Los enlaces intermoleculares de los iones  $\text{Ca}^{2+}$ , así como los puentes de hidrógeno intra e intermoleculares y las fuerzas de Van der Waals, proporcionan la gelificación de las dispersiones (Tako *et al.*, 1989). La gelana es estable tanto en polvo como en el producto gelificado y además es posible obtener geles con bajas concentraciones de gelana, que comúnmente varían entre 0.05 y 0.4 %. Es posible manipular tanto la hidratación y las características físicas del gel con la concentración de gelana y la fuerza iónica. También forma geles transparentes. Al calentar las dispersiones de gelana se obtienen soluciones libres de conglomerados. Debido a su alta eficiencia, versátil textura y compatibilidad con otros ingredientes, la gelana puede ser usada en una gran variedad de productos alimenticios, además de tener aplicaciones a nivel

industrial y como medio de inoculación para el desarrollo de células microbianas (Sanderson, 1990). Las aplicaciones comunes en la goma gelana son en confitería, mermeladas y jaleas, alimentos procesados, geles acuosos, rellenos para pays y pudines, productos lácteos y alimento para mascotas.

### *1.3 Propiedades reológicas de la xantana*

Las soluciones acuosas de xantana son extremadamente fluidificantes, es decir su viscosidad disminuye fuertemente al aumentar la velocidad de cizalla y se recupera casi instantáneamente cuando cesa el cizallamiento. La temperatura tiene poco efecto sobre la viscosidad, las soluciones pueden ser mantenidas a elevadas temperaturas con poca reducción de la misma, propiedad que distingue a la xantana de la mayoría de los otros hidrocoloides. Asimismo, su viscosidad es prácticamente independiente del pH y de la presencia de sales. Por debajo de 0.15 % masa de xantana, la presencia de sales monovalentes causa una ligera pérdida de viscosidad, por el contrario cuando se tienen altas concentraciones de polisacárido, se produce un aumento de la misma. A concentraciones de sal cerca del 0.08 % masa se obtienen los máximos valores de viscosidad (Blanshard, 1982; Igoe, 1988).

En cuanto a las propiedades elásticas de xantana a 0.5 %, se ha observado un comportamiento característico de un gel débil, debido a las asociaciones ordenadas de segmentos que producen una red tridimensional frágil (Doublier, 1994). En estudios de xantana al 0.125 % masa en una solución salina al 6 %, presenta un espectro mecánico en donde  $G''$  predomina sobre  $G'$  y el punto de cruce es cercano a los 0.5 Hz (Sworm *et al.*, 1995).

#### 1.4 Propiedades reológicas de la gelana

En estudios realizados en soluciones de gelana diluida y concentrada sin adición de iones se observa un comportamiento de tipo newtoniano hasta concentraciones del 1.5 % masa a temperatura de 45 °C y un comportamiento que sigue la ley de la potencia en concentraciones superiores al 2 %, al igual que en temperaturas menores (5-20 °C) en soluciones de 0.5 % masa (Jampen *et al.*, 2000).

Sworm *et al.*, (1995) reportan un comportamiento de gel fluido al adicionar NaCl a una concentración baja de gelana. El gel fluido en condiciones de cizalla estacionaria, presenta un esfuerzo de fluencia a una concentración de gelana al 0.125 % masa en una solución salina del 6 %. El espectro mecánico de esa misma muestra corresponde al típico de un gel.

Existen pocos estudios referentes a mezclas de xantana con gelana, Rodríguez-Hernández y Tecante (1999) reportan los resultados de geles al 0.5 % masa con 0.01 mol/kg  $\text{CaCl}_2$ , en donde se observa una disminución de los módulos de almacenamiento y de pérdida por la presencia de xantana, cuando se comparan a la gelana sola al 0.5 %.

Considerando que existen pocos estudios sobre mezclas de xantana-gelana a baja concentración y el interés de obtener fluidos con capacidad de suspender partículas milimétricas, el objetivo de esta investigación es estudiar el efecto de la concentración de los componentes en las propiedades reológicas en cizalla estacionaria de mezclas de gelana y xantana al 0.1 % masa sin y con la adición de sales (NaCl y  $\text{CaCl}_2$ ). Asimismo analizar el comportamiento viscoelástico de las

mismas mezclas bajo condiciones en las cuales se observa flujo. Las propiedades reológicas se comparan con las propiedades de flujo y viscoelásticas de los polisacáridos individualmente. Se propone el estudio en presencia de una sal monovalente (NaCl) y una sal divalente ( $\text{CaCl}_2$ ) ya que la gelana requiere de cationes para la formación de su estructura tridimensional.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 *Materiales*

Se prepararon tres mezclas de xantana (Rhodigel, Makimat S. A. de C.V.) y gelana (Kelcogel, Kelco), 0.03 % masa -0.07 % masa, 0.05 % masa -0.05 % masa y 0.07 % masa -0.03 % masa sin y con adición de NaCl (reactivo, Productos Químicos Monterrey, Monterrey, Nuevo León, México) y  $\text{CaCl}_2$  (reactivo, J. T. Baker S. A de C. V., Xalostoc Edo. de México) al 5 mM, y por separado xantana 0.1 % masa sin y con sal (5 mM NaCl) y gelana 0.1 % masa sin y con sal (5 mM y 10 mM  $\text{CaCl}_2$ ). Los polisacáridos se hidrataron en agua desionizada adicionándose poco a poco en un homogenizador (L4R, Silverson). Para evitar la formación de conglomerados, se agregaron primero los polvos de mezclas, previamente incorporados hasta obtener un polvo de color uniforme; posteriormente el  $\text{CaCl}_2$  y finalmente el NaCl a una velocidad relativa de 3 (2000 rpm). La xantana se preparó a 40 °C, la gelana a 80 °C y las mezclas a 80 °C. Las muestras se dejaron en reposo a temperatura ambiente durante 24 horas. Cuando se formaron geles de apariencia sólida, la muestra se cizalló en el homogenizador (L4R, Silverson) a velocidad relativa media de 5 (4000 rpm) hasta obtener un gel fluido. Estas muestras no recuperaron su estructura original.

## 2.2 Métodos

### *Pruebas reológicas*

Se utilizó un reómetro con control de esfuerzo de cizalla (Low stress LS100, Paar Physica) con la geometría de cilindros concéntricos de doble espacio anular (DG10) cuyos diámetros son 48 mm de diámetro interno, 50 mm de diámetro externo, longitud del cilindro 25 mm y una relación de radios ( $r_4/r_3=r_2/r_1$ ) de 1.0417.

### *Cizalla estacionaria*

Para la determinación de las curvas de flujo se colocó en la geometría 8 mL de muestra. Se realizaron tres repeticiones para cada muestra y una prueba con un estándar 55 mPa.s (Brookfield) a una temperatura de 25 °C para verificar la calibración del instrumento. Se aplicó un programa de ascenso-descenso del esfuerzo de cizalla diferente para cada muestra y se obtuvo la velocidad de cizalla correspondiente, estableciendo como máximo 1000 1/s. Los datos experimentales fueron analizados y ajustados con el programa de análisis del reómetro.

### *Cizalla oscilatoria*

Para la determinación de los espectros mecánicos se colocó en la geometría una muestra nueva y se realizaron también tres repeticiones.

Con la finalidad de encontrar la zona de viscoelasticidad lineal, se aplicó un programa de ascenso de esfuerzo de cizalla manteniendo la frecuencia constante de 1 Hz (6.23 rad/s) ó 0.5 Hz (3.1 rad/s) en las mezclas muy fluidas (baja viscosidad). Una vez obtenida la zona lineal, se fijó un esfuerzo que quedará comprendido en esa zona y se realizó un barrido de frecuencia de 0.1 a 5 Hz (0.623-31.15 rad/s).

### *Tratamiento estadístico.*

Se determinó el promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación (%) a la variable de respuesta de cada una de las tres replicas. En las Figuras se presentan las curvas más representativas (más cercana a la curva promedio) y en los cuadros de resultados el coeficiente de regresión y el coeficiente de variación.

## **III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **3.1 Cizalla estacionaria**

En el fluido estándar, se confirmó una viscosidad constante en función del esfuerzo de cizalla, típico comportamiento de un fluido newtoniano. Con esta determinación se corrobora el buen funcionamiento del instrumento y su calibración, calculando un 3.6 % de error al comparar el valor promedio experimental (57 mPa.s) con el valor del estándar. En esta investigación se representa la viscosidad en función del esfuerzo de cizalla debido a que se observaron tendencias más claras de las mezclas estudiadas.

En la Figura 1 se representa la viscosidad obtenida en los hidrocoloideos por separado sin y con adición de sales en función del esfuerzo de cizalla.

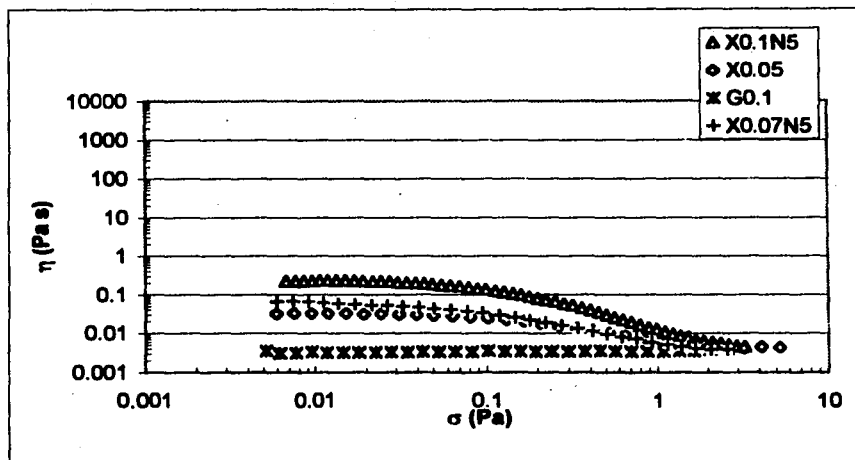


Figura 1. Viscosidad de cizalla simple en función del esfuerzo de cizalla aplicado de geles analizados individualmente de xantana y gelatina sin y con adición de sal a una temperatura de 25 °C. La X representa la xantana, G la gelatina, N el cloruro de sodio. La concentración se especifica a la derecha de la sigla en % en masa para el polisacárido y mili molar para la sal.

La xantana presenta una curva característica de un fluido estructurado, a bajos esfuerzos (0.006 Pa) se observa una viscosidad constante ( $\eta_0$ ) y después de un esfuerzo crítico (0.2Pa) se obtiene una fluidificación a la cizalla. Las curvas ascenso-descenso coinciden. En general, el aumento de la concentración y/o la adición de cloruro de sodio en xantana, aumenta la viscosidad aparente y la viscosidad constante ( $\eta_0$ ), conservando la misma tendencia de la curva, esta tendencia se ajusta al modelo de Carreau modificado que considera nula la viscosidad a altas velocidades de cizallamiento ( $\eta_\infty = 0$ ).

La gelana al 0.1 % masa sin la adición de sal presenta un comportamiento newtoniano de baja viscosidad (3 mPa.s), por debajo de la xantana sola (Figura 1). Al adicionarse la sal, conforme aumenta la concentración de ésta, se observa un aumento importante de la viscosidad y aparece un comportamiento no-newtoniano, presentando un esfuerzo de fluencia ( $\sigma_e$ ) y en esfuerzos intermedios (0.6 Pa) se observa fluidificación a la cizalla (Figura 2).

En la gelana con sales la curva de descenso no coincide con la curva de ascenso en los bajos esfuerzos (fenómeno de histéresis) (Figura 2), probablemente debido al rompimiento de una parte de la red tridimensional con el cizallamiento aplicado. Ambas curvas se ajustan al modelo de Herschel-Bulkley.

Se puede constatar, tanto en las curvas de flujo como en los parámetros reológicos, que la adición de sal modifica de manera más importante las propiedades reológicas en la gelana ( $\text{CaCl}_2$ ) que en la xantana ( $\text{NaCl}$ ), a la misma concentración de polisacárido.

En la Figura 2 por ejemplo, al adicionar 5 mM de cloruro de calcio a una solución diluida de gelana (0.03 %), que sin iones es un fluido newtoniano de baja viscosidad, se observa un gran aumento de la viscosidad aparente y un comportamiento no-newtoniano ligeramente tixotrópico, presentando la curva de descenso un comportamiento similar a la xantana de 0.05 %.



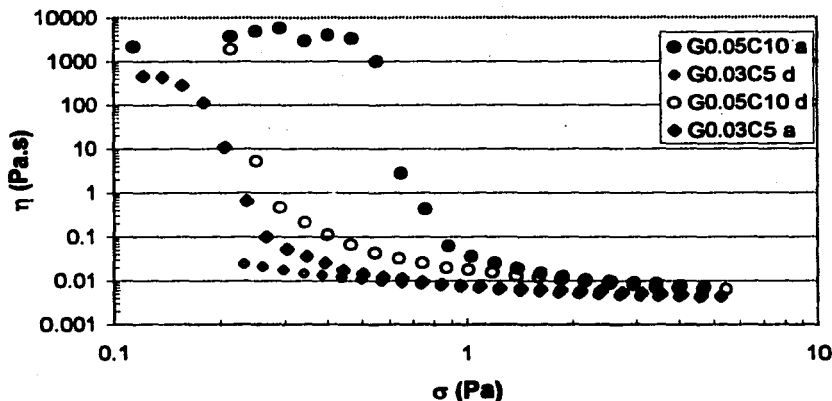


Figura 2. Viscosidad de cizalla simple en función del esfuerzo de cizalla aplicado de gelatina analizada individualmente con adición de sal a una temperatura de 25 °C. En donde (a) significa ascenso y (d) el descenso. La G representa la gelatina y C el cloruro de calcio. La concentración se especifica a la derecha de la sigla en % en masa para el polisacárido y mili molar para la sal.

En la misma Figura 2 se muestra una solución de gelatina de mayor concentración (0.05 %) con una mayor cantidad de sal (10 mM). Se registraron valores nulos en los esfuerzos inferiores a 0.1 Pa. En este caso, después de haber sobrepasado el umbral de fluencia ( $\sigma_c$ ), se observó un mayor aumento en la viscosidad aparente además de mayor histéresis (mayor diferencia entre las curvas de ascenso-descenso a bajos esfuerzos). Finalmente, en los esfuerzos mayores a 1 Pa, se observa una superposición de las curvas ascenso-descenso en todas las muestras. Los modelos están definidos por las siguientes expresiones matemáticas (Cuadro 1).

Cuadro1. Modelos reológicos

Modelo	Ecuación Reológica	Parámetros Reológicos
Newton	$\sigma = \eta\dot{\gamma}$	$\eta$ , viscosidad, (Pa.s)
Ley de potencia	$\sigma = K\dot{\gamma}^n$	$n$ , índice de comportamiento, (adim.) $K$ , índice de consistencia, (Pa.s <sup>n</sup> )
Herschel-Bulkley	$\sigma = \sigma_0 + K\dot{\gamma}^n$	$\sigma_0$ , esfuerzo de fluencia, (Pa) $n$ , índice de comportamiento, (adim.) $K$ , índice de consistencia, (Pa.s <sup>n</sup> )
Carreau	$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{(1 + (k\dot{\gamma})^2)^{(1-n)/2}}$	$\eta_0$ , viscosidad a bajas velocidades de cizalla, (Pa.s) $k$ , constante, (s) $n$ , índice de comportamiento, (adim.)

En los Cuadros 2 y 3 se resumen los modelos reológicos representativos de todas las soluciones estudiadas. En las muestras que presentan histéresis se indican los ajustes de las curvas de ascenso y descenso. Se puede observar que las muestras que contienen xantana, por lo general se representan por el modelo de Carreau. La xantana al 0.1 % masa con adición de sal presenta la máxima viscosidad constante ( $\eta_0$ ).

La gelana al 0.1 % masa sin adición de sales es un fluido newtoniano que presenta la menor viscosidad. Al comparar los parámetros del modelo de Herschel-Bulkley en las muestras que contienen gelana y iones, de las curvas ascenso-descenso respectivamente; se observa una disminución de un esfuerzo de fluencia ( $\sigma_0$ ) y el índice de consistencia ( $K$ ), y un aumento en el índice de comportamiento ( $n$ ), como consecuencia de la histéresis mostrada en los bajos esfuerzos. En este caso, la comparación de parámetros entre las diferentes composiciones no es recomendable puesto que los intervalos de velocidad de cizalla obtenidos no son los mismos para todas las muestras.

Cuadro 2. Modelos reológicos representativos de xantana, gelana y el estándar.

MUESTRA	MODELO	PARÁMETROS	r	CV (%)
ESTANDAR	NEWTONIANO	$\eta = 0.057 \text{ Pa}\cdot\text{s}$	0.999	3.28
X0.05	CARREAU	$\eta_0 = 0.033 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $k = 0.58 \text{ s}$ $n = 0.66$	0.999	7.50
X0.07N5	CARREAU	$\eta_0 = 0.063 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $k = 1.93 \text{ s}$ $n = 0.6$	0.994	7.56
X0.1N0.5	CARREAU	$\eta_0 = 0.13 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $k = 1.08 \text{ s}$ $n = 0.54$	0.999	8.81
G0.05C10 (ascenso)	HERSCHEL- BULKLEY	$\sigma_0 = 0.515 \text{ Pa}$ $K = 0.059 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ $n = 0.64$	0.999	2.35
G0.05C10 (descenso)	HERSCHEL- BULKLEY	$\sigma_0 = 0.238 \text{ Pa}$ $K = 0.074 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ $n = 0.62$	0.998	8.89
G0.03C5 (ascenso)	HERSCHEL- BULKLEY	$\sigma_0 = 0.153 \text{ Pa}$ $K = 0.032 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ $n = 0.71$	0.993	0.79
G0.03C5 (descenso)	HERSCHEL- BULKLEY	$\sigma_0 = 0.141 \text{ Pa}$ $K = 0.018 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ $n = 0.78$	0.996	3.75
G0.1	NEWTONIANO	$\eta = 0.003 \text{ Pa}\cdot\text{s}$	0.999	5.67

T 25 °C. X representa xantana, G gelana, N el cloruro de sodio y C el cloruro de calcio. La concentración se especifica a la derecha de la sigla en % en masa para el polisacárido y mili molar para la sal. CV es el coeficiente de variación y r el coeficiente de regresión.

**Cuadro 3. Modelos reológicos representativos de mezclas de xantana y gelatina**

MUESTRA	MODELO	PARAMETROS	r	CV (%)
X0.03G0.07	CARREAU	$\eta_{10} = 0.013 \text{ Pa.s}$ $k = 0.33 \text{ s}$ $n = 0.78$	0.995	3.81
X0.05G0.05	CARREAU	$\eta_{10} = 0.031 \text{ Pa.s}$ $k = 0.63 \text{ s}$ $n = 0.68$	0.998	3.27
X0.07G0.03	POTENCIA	$K = 0.01 \text{ Pa.s}^n$ $n = 0.35$	0.999	10.9
X0.03G0.07C5 (ascenso)	HERSCHEL-BULKLEY	$\sigma_0 = 0.620 \text{ Pa}$ $K = 0.91 \text{ Pa.s}^n$ $n = 0.65$	0.999	2.11
X0.03G0.07C5 (descenso)	HERSCHEL-BULKLEY	$\sigma_0 = 0.324 \text{ Pa}$ $K = 0.131 \text{ Pa.s}^n$ $n = 0.59$	0.999	2.84
X0.03G0.07CN5 (ascenso)	HERSCHEL-BULKLEY	$\sigma_0 = 0.352 \text{ Pa}$ $K = 0.338 \text{ Pa.s}^n$ $n = 0.44$	0.992	1.33
X0.03G0.07CN5 (descenso)	HERSCHEL-BULKLEY	$\sigma_0 = 0.181 \text{ Pa}$ $K = 0.285 \text{ Pa.s}^n$ $n = 0.45$	0.998	1.64
X0.05G0.05C5 (ascenso)	HERSCHEL-BULKLEY	$\sigma_0 = 0.411 \text{ Pa}$ $K = 0.1 \text{ Pa.s}^n$ $n = 0.60$	0.999	0.39
X0.05G0.05C5 (descenso)	HERSCHEL-BULKLEY	$\sigma_0 = 0.211 \text{ Pa}$ $K = 0.113 \text{ Pa.s}^n$ $n = 0.58$	0.999	0.85
X0.05G0.05CN5 (ascenso)	HERSCHEL-BULKLEY	$\sigma_0 = 0.398 \text{ Pa}$ $K = 0.113 \text{ Pa.s}^n$ $n = 0.59$	0.999	3.58
X0.05G0.05CN5 (descenso)	HERSCHEL-BULKLEY	$\sigma_0 = 0.224 \text{ Pa}$ $K = 0.004 \text{ Pa.s}^n$ $n = 0.56$	0.999	4.00
X0.07G0.03C5 (ascenso)	HERSCHEL-BULKLEY	$\sigma_0 = 0.188 \text{ Pa}$ $K = 0.174 \text{ Pa.s}^n$ $n = 0.50$	0.999	1.93
X0.07G0.03C5 (descenso)	HERSCHEL-BULKLEY	$\sigma_0 = 0.095 \text{ Pa}$ $K = 0.121 \text{ Pa.s}^n$ $n = 0.54$	0.999	2.84
X0.07G0.03CN5 (ascenso)	HERSCHEL-BULKLEY	$\sigma_0 = 0.171 \text{ Pa}$ $K = 0.188 \text{ Pa.s}^n$ $n = 0.49$	0.999	3.00
X0.07G0.03CN5 (descenso)	HERSCHEL-BULKLEY	$\sigma_0 = 0.092 \text{ Pa}$ $K = 0.125 \text{ Pa.s}^n$ $n = 0.53$	0.994	3.85

T 25 °C. X representa xantana, G gelatina, N el cloruro de sodio y C el cloruro de calcio. La concentración se especifica a la derecha de la sigla en % en masa para el polisacárido y mili molar para la sal. CV es el coeficiente de variación y r el coeficiente de regresión.

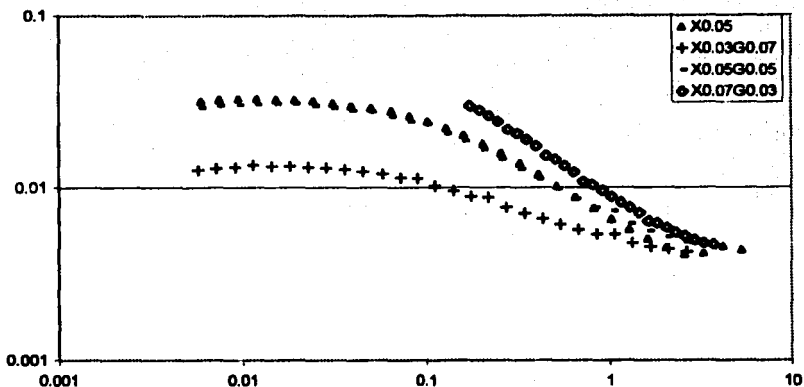


Figura 3. Viscosidad de cizalla simple en función del esfuerzo de cizalla aplicado de mezclas de geles analizados (xantana-gelana) a una temperatura de 25 °C. La X representa la xantana, G la gelana. La concentración se especifica a la derecha de la sigla en % en masa para el polisacárido.

En la Figura 3 se reúnen las mezclas sin adición de sales. Se observa que predomina el comportamiento de la xantana, a mayor concentración de ésta, mayor viscosidad aparente. Se comparan las mezclas con la xantana al 0.05 % en masa y se cuantifica una superposición de ambas, confirmando la mínima influencia de la gelana en ausencia de iones. Comparando los parámetros reológicos, se observa que la viscosidad constante ( $\eta_0$ ) disminuye al aumentar la proporción de gelana, cuando se compara con la xantana sola. En la muestra xantana 0.07 % masa y gelana 0.03 % masa no se programaron bajos esfuerzos como en las otras muestras, por lo que no se pudo acceder a la zona de viscosidad constante ( $\eta_0$ ) y sólo se evaluaron los parámetros en la zona de la potencia.

En las Figuras 4 y 5 se agrupan las mezclas de xantana y gelana con la adición de sales. En las muestras en donde existe una mayor concentración de xantana con adición de sales, se presenta una menor viscosidad aparente y una menor dependencia de la viscosidad con el esfuerzo de cizalla; además, la curva de descenso es muy semejante a las mezclas con concentraciones iguales con dos sales. Sin embargo, esta mezcla sin el cloruro de calcio se encuentra por debajo de todas las mezclas con sales. Lo contrario sucede con la mezcla de mayor proporción de gelana (xantana 0.03 %-gelana 0.07 %) con el cloruro de calcio, ésta presenta las mayores viscosidades aparentes y se encuentra por arriba de todas las combinaciones de las mezclas. En concentraciones iguales de 0.05 %, con una sal ( $\text{CaCl}_2$ ) y con dos sales ( $\text{CaCl}_2$  y  $\text{NaCl}$ ) al 5 mM, las curvas globalmente presentan un comportamiento similar ubicándose en una zona intermedia de las distintas concentraciones.

Es importante remarcar, que la muestra más consistente fue la de xantana 0.03 % masa y gelana 0.07 % masa con  $\text{CaCl}_2$  5 mM. Sin embargo, al adicionar  $\text{NaCl}$  a esta mezcla, se obtuvo una muestra más fluida, se observa una disminución del índice de consistencia, del esfuerzo de fluencia ( $\sigma_e$ ), y el índice de comportamiento, probablemente debido a la sustitución de iones calcio por iones sodio en la conformación que adopta la gelana.

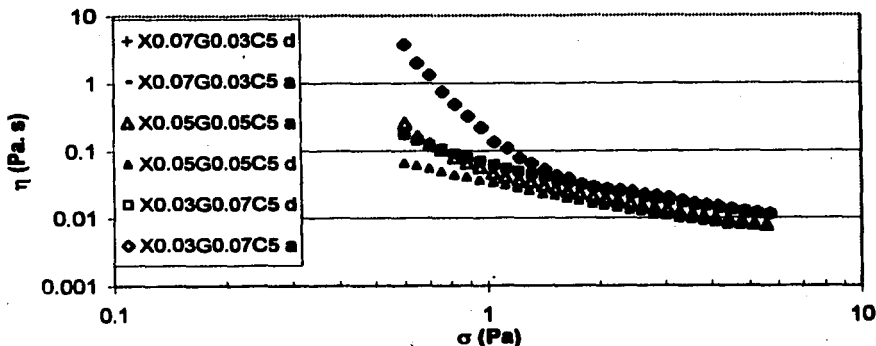


Figura 4. Viscosidad de cizalla simple en función del esfuerzo de cizalla aplicado de mezclas de geles analizados (xantana-gelana) con adición de sal a una temperatura de 25 °C. La X representa la xantana, G la gelana y C el cloruro de calcio. La concentración se especifica a la derecha de la sigla en % en masa para el polisacárido y mili molar para la sal. En donde (a) significa ascenso y (d) el descenso

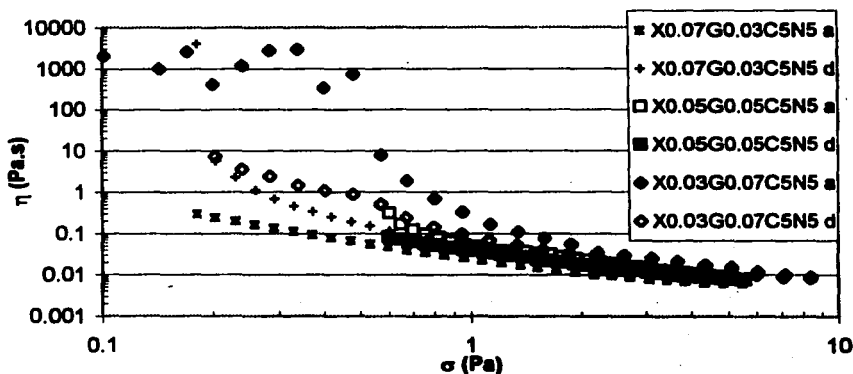


Figura 5. Viscosidad de cizalla simple en función del esfuerzo de cizalla aplicado de mezclas de geles analizados (xantana-gelana) con adición de sales a una temperatura de 25 °C. La X representa la xantana, G la gelana, N el cloruro de sodio y C el cloruro de calcio. La concentración se especifica a la derecha de la sigla en % en masa para el polisacárido y mili molar para la sal. En donde (a) significa ascenso y (d) el descenso

### 3.2 Cizalla Oscilatoria

En las Figuras 6 y 7 se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de cizalla oscilatoria realizadas al estándar de 55 mPa.s. En la Figura 6 se delimita la zona de viscoelasticidad lineal y en la Figura 7 se muestra el espectro mecánico que refleja el comportamiento de un fluido; el módulo de pérdida ( $G''$ ) predomina sobre el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), en frecuencias inferiores a 10 rad/s, además de observarse una fuerte dependencia de la frecuencia para ambos módulos. En el Cuadro 4 se resumen todos los exponentes de las muestras estudiadas de la dependencia tipo función potencia de  $G'$  y  $G''$  con la frecuencia.

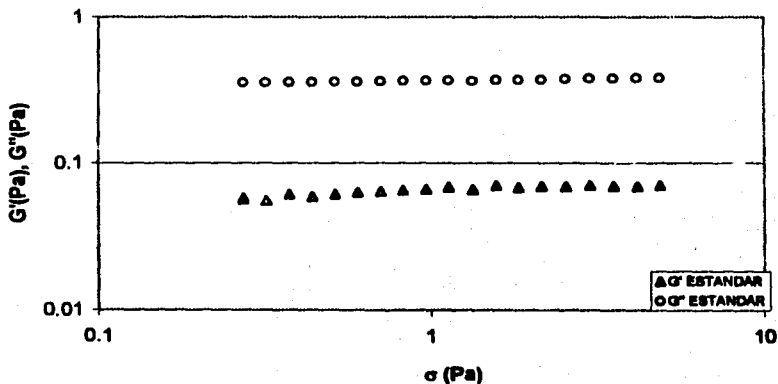


Figura 6. Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y Módulo de pérdida ( $G''$ ) en función del esfuerzo de cizalla a frecuencia constante de 1 Hz (6.23 rad/s) del fluido estándar de 55 mPa.s a una temperatura de 25 °C.



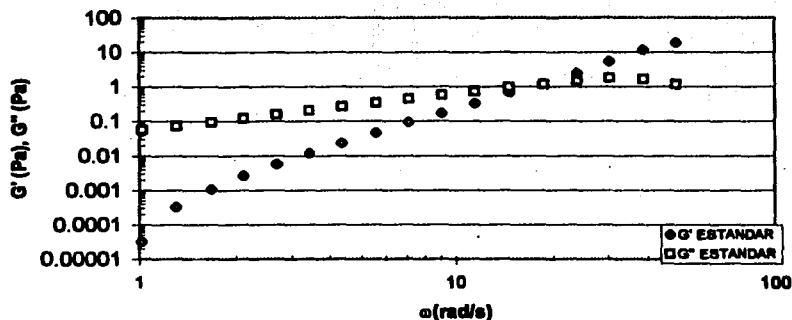


Figura 7. Espectro mecánico del fluido estándar de 55 mPa.s ( $G'$ ). Módulo de almacenamiento y ( $G''$ ) Módulo de pérdida a una temperatura de 25 °C.

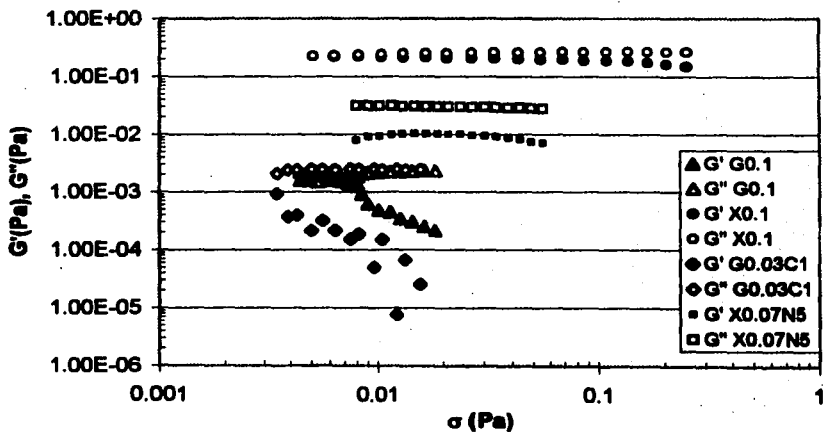


Figura 8. Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y Módulo de pérdida ( $G''$ ) en función del esfuerzo de cizalla a una temperatura de 25 °C. X representa xantana, G gelatina, N el cloruro de sodio y C el cloruro de calcio.

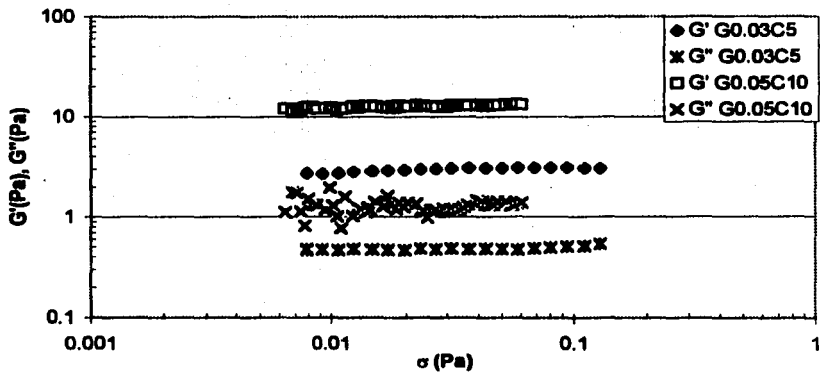


Figura 9. Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y Módulo de pérdida ( $G''$ ) en función del esfuerzo de cizalla a una temperatura de 25 °C. G representa gelana y C el cloruro de calcio.

En las Figuras 8 y 9 se muestra el barrido de esfuerzo que permite delimitar la zona de viscoelasticidad lineal. En las muestras de gelana predomina el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) sobre el módulo de pérdida ( $G''$ ), que se refuerza con una mayor concentración de sal, como es el caso de gelana 0.05 % masa con 10 mM de cloruro de calcio. En la gelana sin el cloruro de calcio fue más difícil establecer la zona de viscoelasticidad lineal, obteniéndose los módulos más pequeños. Se observó un comportamiento correspondiente al de un fluido ( $G'' > G'$ ). Se decidió realizar el espectro mecánico con el esfuerzo mínimo permitido con la geometría de doble espacio entre cilindros.

En las Figuras 10, 11 y 12 se muestran los espectros mecánicos de las muestras de gelana y xantana sin y con iones.

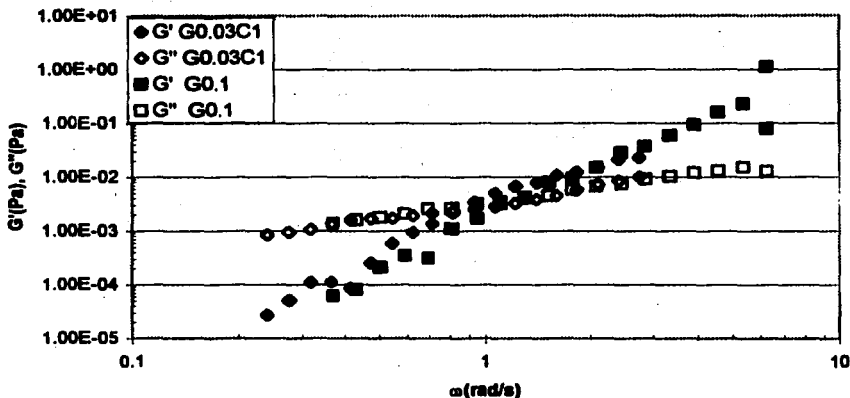


Figura 10. Espectros mecánicos de gelatina analizada individualmente sin y con la adición de sal a una temperatura de 25 °C. (G') Módulo de almacenamiento y (G'') Módulo de pérdida. G representa gelatina y C el cloruro de calcio.

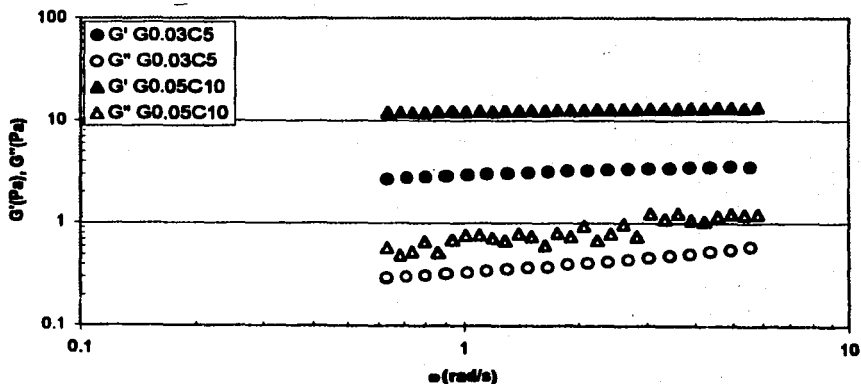


Figura 11. Espectros mecánicos de gelatina analizada individualmente con la adición de sal a una temperatura de 25 °C. (G') Módulo de almacenamiento y (G'') Módulo de pérdida. G representa gelatina y C el cloruro de calcio.

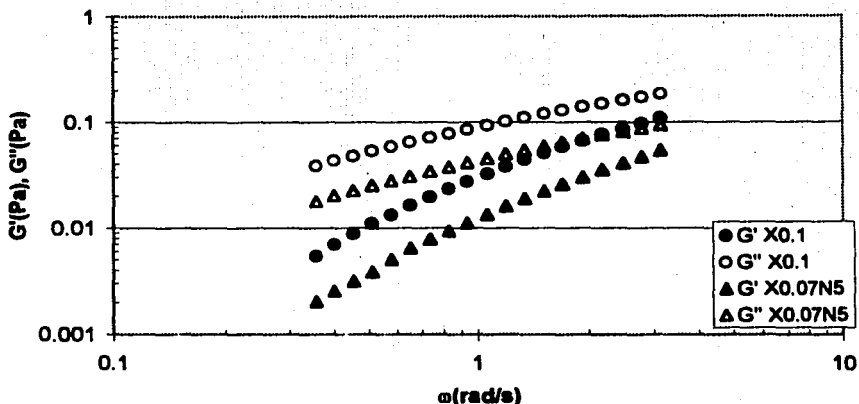


Figura 12. Espectros mecánicos de xantana analizada individualmente sin y con la adición de sal a una temperatura de 25 °C. (G') Módulo de almacenamiento y (G'') Módulo de pérdida. X representa xantana y N el cloruro de sodio.

En la Figura 11, el espectro mecánico de la gelana al 0.03 % masa con 5 mM de  $\text{CaCl}_2$  muestra el comportamiento característico de un gel,  $G'$  por arriba de  $G''$ , con una mínima dependencia de la frecuencia, en el intervalo de frecuencia estudiado. Al disminuir el cloruro de calcio a 1mM, sucede el mismo comportamiento que en el barrido de esfuerzo, la gelana se comporta como fluido, por debajo de 1 rad/s, al igual que la gelana sin la adición de sal, que presenta el espectro típico de un fluido newtoniano y la mayor dependencia de los módulos con la frecuencia (Figura 10). En caso de la xantana, el comportamiento es similar al obtenido en el barrido de esfuerzo, predomina  $G''$  sobre  $G'$  con mínima separación entre ambos módulos y una dependencia intermedia de la frecuencia. La adición de sales en xantana no es tan significativa, sin embargo, se observa una disminución de  $G'$  y  $G''$ .

En el caso de la xantana al 0.1 % (Figura 12), se observa un comportamiento característico de fluido viscoelástico,  $G''$  predomina sobre  $G'$  en el intervalo de frecuencia estudiado. Sin embargo, la disminución de xantana y la adición de la sal, disminuye ambos módulos y se observa una mayor separación de ambos.

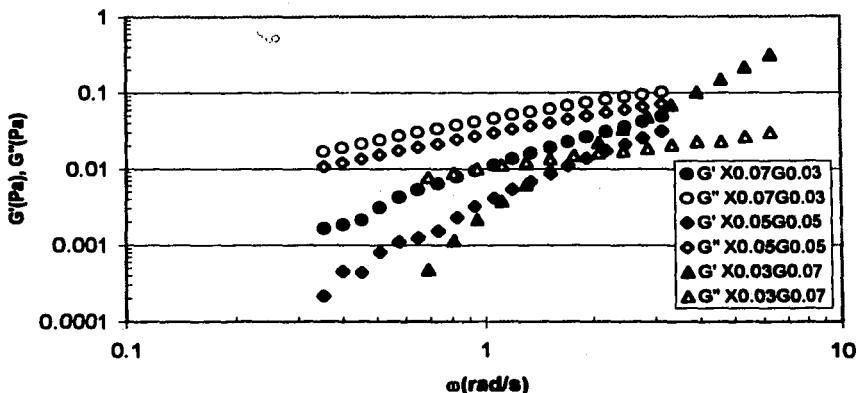


Figura 13. Espectros mecánicos de las mezclas xantana-gelana analizadas sin la adición de sales a una temperatura de 25 °C. ( $G'$ ) Módulo de almacenamiento y ( $G''$ ) Módulo de pérdida. X representa xantana y G gelana

En la Figura 13 al igual que en las pruebas de flujo, se detectan diferentes espectros en las tres mezclas preparadas sin la adición de sales, el comportamiento que predomina es el de la xantana y a mayor concentración, el espectro mecánico se acerca al de xantana sola, presentando los mayores módulos y menor dependencia de la frecuencia. En las Figuras 14 y 15 se muestran los espectros mecánicos de las mezclas estudiadas con la adición de una y dos sales. En estas mezclas se observa un comportamiento más cercano al obtenido con gelana con cloruro de calcio, similar al comportamiento de un gel.

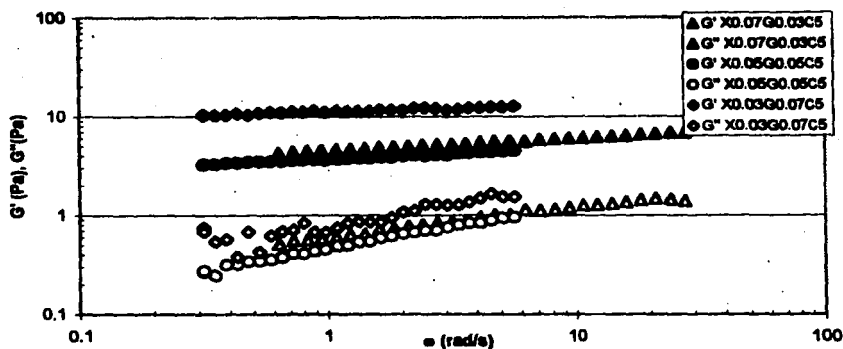


Figura 14. Espectros mecánicos de las mezclas xantana-gelana analizadas con la adición de sal a una temperatura de 25 °C. ( $G'$ ) Módulo de almacenamiento y ( $G''$ ) Módulo de pérdida. X representa xantana, G gelana, N el cloruro de sodio y C el cloruro de calcio.

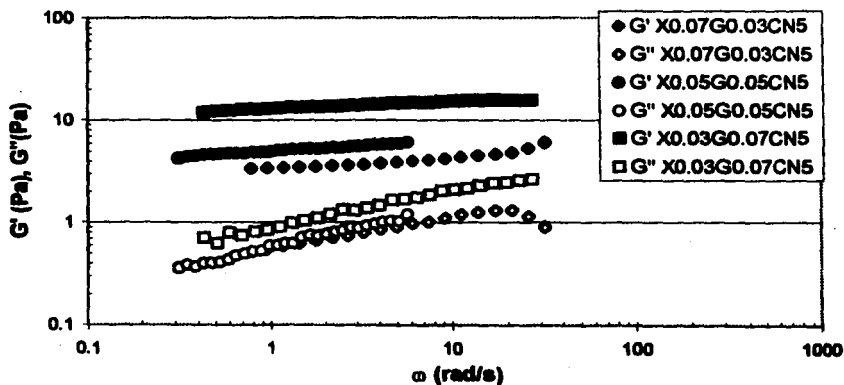


Figura 15. Espectros mecánicos de las mezclas xantana-gelana analizadas con la adición de sales a una temperatura de 25 °C. ( $G'$ ) Módulo de almacenamiento y ( $G''$ ) Módulo de pérdida. X representa xantana, G gelana, N el cloruro de sodio y C el cloruro de calcio.

La mezcla xantana 0.03 %-gelana 0.07 % masa con adición de ambas sales, es la que proporciona el módulo elástico superior y la mayor diferencia entre módulos en el intervalo de frecuencias estudiado. Esta misma concentración, con la adición únicamente de  $\text{CaCl}_2$  presenta un comportamiento muy similar. Al disminuir la concentración de gelana, los módulos del gel fluido disminuyen proporcionalmente guardando la misma separación entre módulos ( $\tan \delta = G''/G'$ ).

En el Cuadro 4 se resumen las constantes que definen la dependencia de los módulos de almacenamiento y de pérdida con la frecuencia. Las muestras de gelana con iones o en mezclas que contienen iones, presentan un comportamiento cercano a un gel, donde  $G'$  predomina sobre  $G''$  en el intervalo de frecuencia estudiado y el exponente de  $G'$  es inferior a 0.1. En geles se ha reportado un exponente de 0.037 (Steffe, 1999). En la gelana sin iones o en baja proporción (gelana al 0.03 % masa con  $\text{CaCl}_2$  a 1mM), muestra un comportamiento clásico de un fluido, donde  $G''$  predomina sobre  $G'$  en las bajas frecuencias con una muy alta dependencia de ambos módulos con la frecuencia. Esto se puede constatar con los valores de  $b$  y  $d$  en el mismo Cuadro 4. De igual manera, las muestras que contienen xantana sola y con iones, y las mezclas de xantana sin iones, presentan un comportamiento más cercano al de un fluido, exponentes mayores a la unidad.

**Cuadro 4. Dependencia del módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G'') con la frecuencia de cada muestra estudiada.**

MUESTRA	G' = $\omega W'$				G'' = $\omega W''$			
	a	b	r	CV (%)	c	d	r	CV (%)
ESTANDAR	1.87E-04	3.09	0.982	0.9	6.41E-02	0.93	0.985	0.5
G0.1	1.80E-03	3.00	0.988	7.0	3.40E-03	1.01	0.885	4.4
G0.03C1	2.50E-03	2.87	0.965	3.2	3.20E-03	0.95	0.974	2.0
G0.03C5	2.89E+00	0.13	0.978	11.5	3.30E-01	0.31	0.993	3.6
G0.05C10	1.22E+01	0.08	0.970	4.0	6.41E-01	0.38	0.811	0.3
X0.1	2.72E-02	1.33	0.969	1.1	6.64E-02	0.71	0.995	5.0
X0.07N5	1.12E-02	1.48	0.992	0.1	4.19E-02	0.75	0.995	3.5
X0.03G0.07	2.40E-03	2.75	0.988	4.3	1.02E-02	0.56	0.993	6.6
X0.05G0.05	3.10E-03	2.18	0.989	5.4	2.77E-02	0.87	0.998	4.6
X0.07G0.03	9.20E-03	1.57	0.990	0.9	4.23E-02	0.82	0.995	0.5
X0.03G0.07CN5	1.29E+01	0.07	0.978	8.9	8.89E-01	0.35	0.990	3.1
X0.03G0.07C5	1.12E+01	0.08	0.936	0.3	7.99E-01	0.39	0.835	0.5
X0.05G0.05CN5	4.93E+00	0.11	0.990	6.2	5.86E-01	0.41	0.990	0.5
X0.05G0.05C5	3.89E+00	0.11	0.989	9.3	4.59E-01	0.45	0.992	0.5
X0.07G0.03CN5	3.22E+00	0.15	0.993	4.2	5.58E-01	0.23	0.996	1.9
X0.07G0.03C5	4.57E+00	0.12	0.996	7.9	6.10E-01	0.29	0.996	9.9

T 25 °C. La X representa la xantana, G la gelatina, N el cloruro de sodio y C el cloruro de calcio. La concentración se especifica a la derecha de la sigla en % en masa para el polisacárido y mil molar para la sal.



#### IV. CONCLUSIONES

La xantana por sus características químicas y estructurales presenta propiedades espesantes, una viscosidad constante a bajas velocidades de cizalla y fluidificante después de un esfuerzo crítico. La adición de sales modifica poco la viscosidad comparada con el efecto de la concentración, conservando la misma tendencia al flujo.

La gelana sin iones se comportó como un típico fluido newtoniano de viscosidad baja. Sin embargo, al adicionar los iones calcio, dicho hidrocólide formó una red tridimensional, inclusive a las bajas concentraciones estudiadas, que se cuantificó en condiciones de cizalla oscilatoria. En condiciones de cizalla rotacional presenta alta viscosidad y comportamiento no-newtoniano dependiente del tiempo después de sobrepasar el esfuerzo de fluencia.

En mezclas de los hidrocólidos xantana-gelana en ausencia de iones se corroboró que predomina el comportamiento reológico de la xantana, cuantificándose la viscosidad constante ( $\eta_0$ ) y fluidificación a la cizalla independiente del tiempo de cizallamiento. Cuando la gelana predomina en la mezcla que incluye sales, se observa una mayor viscosidad aparente y una mayor dependencia del esfuerzo aplicado, de manera más importante en los bajos esfuerzos. En las mezclas de gelana con la adición de iones, ésta presenta la mejor interacción macromolecular con la xantana dando lugar a geles fluido de mayor consistencia.

En la industria alimentaria estas combinaciones de hidrocoloides pueden ser útiles para la elaboración de nuevos productos o sistemas alimenticios con propiedades reológicas específicas, como aumento de la viscosidad o presencia de un esfuerzo de fluencia que evite, por ejemplo, la sedimentación de partículas y permita adquirir productos con determinadas características reológicas y texturales.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- BADUI, S. (1990) *Química de los Alimentos*. Alhambra, 2da. Edición, México, pp 648.
- BLANSHARD, J. (1982) *Polysaccharides in Food*. Butterworths, USA, pp 216-263.
- DOUBLIER, J. L. (1994) Rheological investigation of polysaccharide interactions in mixed systems. En *Gums and stabilizers for the food industry*. (G. O. Phillips, P. A. Williams, D. J. Wedlock, eds.) IRL Press Oxford. Cap. 7: 249-270.
- DEA, I. C.M. (1993) Conformational Origins of Polysaccharide Solution and Gel Properties. En *Industrial Gums*, (R.L. Whistler y J.N. BeMiller, eds.) Academic Press, Inc, 3a ed. San Diego, California pp 21-52.
- FENNEMA, O. (1982) *Introducción a la Ciencia de los Alimentos*. Reverté, Barcelona, España. pp 646-647.
- IGOE, R. (1988) La goma xantana el mejor estabilizante. *Alimentos procesados*. 7: 70-71.
- JAMPEN, S., BRITT, I.J., Y TUNG, M. A. (2000) Gellan polymer solution properties: dilute and concentrated regimes. *Food Research Int.* 33: 579-586.
- KELCO, Inc. (1990) Xanthan gum. Boletín técnico.
- RODRÍGUEZ-HERNANDEZ, A. y TECANTE, A., (1999) Dynamic viscoelastic behavior of gellan-i-carrageenan and gellan-xanthan gels. *Food Hydrocolloids*, 13: 59-63.

- SANDERSON, G. R. y CLARK, R. C. (1983) Gellan gum. *Food Technol* **37**: 63-70.
- SANDERSON, G. R. (1990) Gellan. En *Food gels*. (Harris P., ed.) Elsevier Applied Food Science New York pp 201-232.
- STEFFE, J. F. (1999) *Rheological methods in food process engineering*. Freeman Press 2a ed. pp 331.
- SWORM, G., SANDERSON, G. R. y GIBSON, W. (1995) Gellan gum fluid gels. *Food Hydrocolloids*, **9**:265-271.
- TAKO, M., SAKAE, A. y NAKAMURA, S. (1989) Rheological properties of gellan gum in aqueous media. *Agric. Biol. Chem.* **53** (3) 771-776.
- WHISTLER, R. L. (1993) Introduction to Industrial Gums. En *Industrial Gums*, (R. L. Whistler y J. N. BeMiller, eds.) Academic Press, Inc., 3a. ed. San Diego, California. pp 1-19.
- WHITNEY, R. (1977) Chemistry of Colloid Substances General Principles. *En Food colloids*, (H: D: Graham, ed.) The AVI Publishing company. Westport, Connecticut. pp 1-65.