

00566 2



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

FLUJO ESTACIONARIO Y VISCOELASTICIDAD DE SISTEMAS
FORMADOS POR ALMIDÓN DE MAÍZ CEROSO MODIFICADO
QUÍMICAMENTE Y GELANA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA DE ALIMENTOS
(INGENIERÍA DE ALIMENTOS)
P R E S E N T A :
I.A. MARIA GUADALUPE SOSA HERRERA

DIRECTOR DE TESIS: DR. ALBERTO TECANTE CORONEL

MEXICO, D.F.

NOVIEMBRE 2002

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

A mi hijo
Por el tiempo y los momentos que me comparto con él.

A mis padres Gladys y Antonio
Por su apoyo incondicional

A mi esposa
Por su ayuda y comprensión

A mis hermanas
Por estar siempre unidas

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Ma. Guadalupe

Sosa Herrera

FECHA: 6/ Noviembre/ 2002

FIRMA: [Firma]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de este trabajo mediante el proyecto IN112399 "Reología y estructura de geles y pastas de almidón en presencia de polisacáridos gelificantes"

Agradezco a la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) por su apoyo financiero para el periodo comprendido del mes de septiembre de 1998 al mes de agosto de 1999, sin el cual hubiera sido difícil concluir mis estudios.

Agradezco a la Q.M. Cecilia González Ibarra de la sección de Química Analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por su apoyo en la determinación del contenido de iones calcio.

Agradezco de manera especial al Dr. Alberto Tecante Coronel por la dirección de este trabajo

Finalmente agradezco a los miembros del jurado por sus acertadas observaciones que contribuyeron a mejorar este trabajo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONTENIDO

Índice de cuadros y figuras	ii
Nomenclatura	iv
Resumen	1
Introducción	2
Capítulo 1. Generalidades	
1.1 Almidón	3
1.2 Gelana	10
1.3 Reología	13
Capítulo 2. Interacciones almidón - hidrocoloide	20
Capítulo 3 Desarrollo experimental	
3.1 Materiales	26
3.2 Métodos	26
Capítulo 4. Resultados y discusión	
4.1 Solubilidad e hinchamiento	30
4.2 Pruebas de flujo a 60 °C	33
4.3 Pruebas oscilatorias a 60 °C	49
4.4 Pruebas oscilatorias a 25 °C	62
Conclusiones	69
Bibliografía	71
Anexos	77

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ÍNDICE DE CUADROS Y FIGURAS

CUADRO

1.1 Características generales de algunos gránulos de almidón	5
1.2 Métodos empleados en la modificación de almidones	9
4.1 Solubilidad e hinchamiento de los gránulos de almidón	30
4.2 Parámetros de la ley de la potencia para las pastas de almidón a 60°C	41
4.3 Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley	44
4.4 Estimación de la concentración de gelana para las mezclas de almidón-gelana	67

FIGURA

1.1 Estructura helicoidal de la amilosa	3
1.2 Estructura de la amilopectina	4
1.3 Organización de las moléculas de almidón dentro del gránulo	5
1.4 Hinchamiento y retrogradación del almidón	7
1.5 Estructura de la unidad repetitiva de gelana de bajo acilo	10
1.6 Modelo para la gelificación de goma gelana	12
1.7 Posibles tipos de enlaces intermoleculares entre gelana e iones Ca^{2+}	12
1.8 Flujo entre placas paralelas	13
1.9 Respuesta del esfuerzo para un material viscoelástico bajo deformación oscilatoria	16
1.10 Respuesta del esfuerzo de un sólido elástico y un líquido viscoso	18
4.1 Fracción volumen de los gránulos hinchados	32
4.2 Curvas de flujo de pastas de almidón a 2%, 60 °C	34
4.3 Curvas de flujo de pastas de almidón 3% a 60 °C	35
4.4 Curvas de flujo de pastas de almidón 4% a 60 °C	36
4.5 Curvas de flujo (descenso logarítmico) de almidón 2%	38
4.6 Curvas de flujo (descenso logarítmico) de almidón 3%	39
4.7 Curvas de flujo (descenso logarítmico) de almidón 4%	40
4.8 Curvas de flujo en coordenadas logarítmicas	43
4.9 Viscosidad de las pastas a 60 °C	45
4.10 Viscosidad relativa en función de la fracción volumen	46

4.11 Curvas de flujo de almidón a 3% con gelana y diferentes concentraciones de iones	48
4.12 Espectro mecánico de pastas de almidón a 60 °C	50
4.13 Tangente delta de pastas de almidón a 60 °C	51
4.14 Espectro mecánico de pastas con 2% de almidón a 60 °C	52
4.15 Tangente de delta de pastas con 2% de almidón, 60 °C	54
4.16 Espectro mecánico de pastas con 3% de almidón a 60 °C	55
4.17 Tangente de delta de pastas con 3% de almidón, 60 °C	56
4.18 Espectro mecánico de pastas con 4% de almidón a 60 °C	57
4.19 Tangente de delta de pastas con 4% de almidón, 60 °C	58
4.20 Espectro mecánico de almidón 3% con gelana y diferentes concentraciones de iones	60
4.21 Tangente de delta de almidón 3% con gelana y diferentes concentraciones de iones	61
4.22 Envejecimiento de geles	63
4.23 Geles de gelana con diferentes concentraciones de almidón	64
4.24 Módulo de almacenamiento de mezclas de almidón-gelana con iones	65
4.25 Módulo de almacenamiento de geles de almidón-gelana	68

NOMENCLATURA

Ci	concentración inicial de almidón
G'	módulo de almacenamiento, Pa.
G''	módulo de pérdida, Pa.
G*	módulo complejo, Pa.
H	hinchamiento
k	índice de consistencia, Pa.s ⁿ
n	índice de comportamiento al flujo, adimensional
r ²	coeficiente de correlación, adimensional
S	índice de solubilidad
t	tiempo, s.

LETRAS GRIEGAS

γ	deformación
γ_0	amplitud de la deformación
$\dot{\gamma}$	velocidad de cizalla, s ⁻¹ .
δ	ángulo de desplazamiento o de fase, rad.
η	viscosidad, Pa.s.
η'	viscosidad dinámica, Pa.s.
η''	componente de la viscosidad compleja fuera de fase, Pa.s.
η^*	viscosidad compleja, Pa.s.
σ	esfuerzo de cizalla, Pa.
σ_0	amplitud de la función del esfuerzo
ϕ	fracción volumen
ω	velocidad angular, rad/s.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el comportamiento al flujo y las funciones materiales G' y G'' en un régimen de cizalla oscilatoria de pastas de almidón de maíz ceroso modificado, solo y en mezcla con gelana a 25 y 60 °C.

Las concentraciones de almidón empleadas fueron 2, 3 y 4% (p/p), base seca; mientras que la concentración de gelana permaneció siempre constante e igual a 0.25% (p/p), base seca. Se prepararon también mezclas de almidón – gelana con una concentración 10 mM de CaCl_2 en la mezcla.

La presencia de gelana en los sistemas promovió un incremento en los valores de viscosidad aparente de las mezclas en solución (60 °C), en comparación con los valores de viscosidad aparente de las pastas de almidón solo, predominando en todos los casos las propiedades de flujo del almidón sobre las de gelana, siendo mayor su predominio conforme aumentó la concentración.

Con la presencia de iones calcio en las mezclas a 60 °C, se observó una disminución de la viscosidad aparente de las mismas, lo cual se atribuyó a un cambio en la conformación de la gelana inducido por dichos iones.

Cuando la fase continua de las mezclas es un gel (25 °C en presencia de iones), predomina el comportamiento viscoelástico de la gelana sobre las pastas de almidón obteniéndose además una disminución de los módulos conforme se incrementa la concentración de almidón en el sistema, lo cual permite suponer que los gránulos hinchados interfieren en la formación del gel.

INTRODUCCIÓN

Debido a que los almidones, junto con algún otro tipo de polisacárido, son en gran medida responsables de la textura y la consistencia básica de una gran variedad de alimentos gelificados y no gelificados, y dado que las interacciones almidón-hidrocoloide ocupan un lugar importante en el desarrollo de productos en virtud de las ventajas que ofrecen en la modificación de la textura y la reología de los alimentos, es de suma importancia conocer adecuadamente las propiedades reológicas de mezclas de almidón-hidrocoloide.

Dentro de los hidrocoloides con los que se ha empleado el almidón se encuentran las galactomananas, la gelatina, las carrageninas, la xantana, entre otros, los cuales tienen una gran aplicación en la industria de alimentos. Se ha establecido que comparativamente bajas concentraciones de estos polisacáridos pueden causar un importante incremento en la viscosidad del almidón durante el proceso de gelatinización y sobre un subsecuente enfriamiento.

Recientemente se han introducido nuevos hidrocoloides para su empleo en alimentos, como es el caso de la goma gelana. Este polisacárido tiene aplicación en una amplia variedad de productos alimenticios como agente gelificante, texturizante y estabilizante, en concentraciones considerablemente más bajas, con respecto a las concentraciones empleadas con otro tipo de polisacáridos (Sanderson, 1990).

Con base en estas observaciones, el objetivo del presente trabajo fue determinar la contribución de almidón de maíz ceroso modificado y de la gelana sobre las propiedades de flujo y el comportamiento dinámico de los sistemas formados por mezclas de ambos cuando la fase continua es una solución y cuando la fase continua es un gel.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

1.1 ALMIDÓN

El almidón es un polisacárido funcional que se encuentra en plantas verdes donde se acumula en forma de gránulos que varían de 0.5 a 175 μm de diámetro y pueden estar localizados en la semilla (granos de cereal), en la raíz y tubérculo (tapioca y papa), en el tallo (sago), y en la fruta (plátano), ya sea en forma de esferas, elipsoides, polígonos, plaquetas o tubos irregulares. Como tal, el almidón es un alimento de reserva que sostiene el crecimiento inicial de la planta.

El almidón se compone de dos tipos de moléculas de polisacárido, una lineal (amilosa), y otra ramificada (amilopectina). La amilosa es el producto de la condensación de D-glucopiranosas por medio de los enlaces glucosídicos α -(1,4), que establecen largas cadenas lineales con 200 a 2500 unidades y pesos moleculares hasta de un millón de Daltons¹. Tiene la facilidad de adquirir una conformación tridimensional helicoidal, en la que cada vuelta de la hélice consta de seis moléculas de glucosa (Figura 1.1).

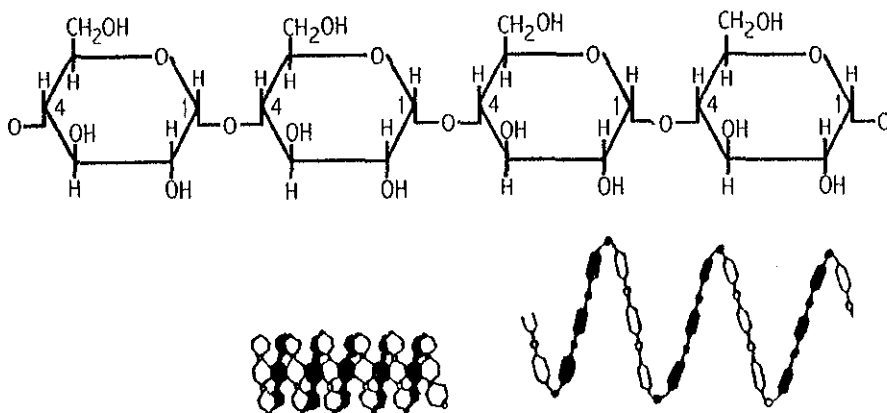


Figura 1.1 Estructura helicoidal de la amilosa (Heckman, 1977)

¹ Unidad de masa muy próxima a la de un átomo de hidrógeno = 1.68×10^{-24} g (Lehninger, 1995).

La amilopectina se diferencia de la amilosa porque contiene ramificaciones que le dan una forma molecular similar a la de un árbol, las ramas están unidas al tronco central (semejante a la amilosa) por enlaces α -(1,6), localizados cada 15 a 25 unidades lineales de glucosa con uniones α (1,4).

Su peso molecular es muy alto ya que algunas fracciones llegan a alcanzar hasta 200 millones de Daltons (Figura 1.2).

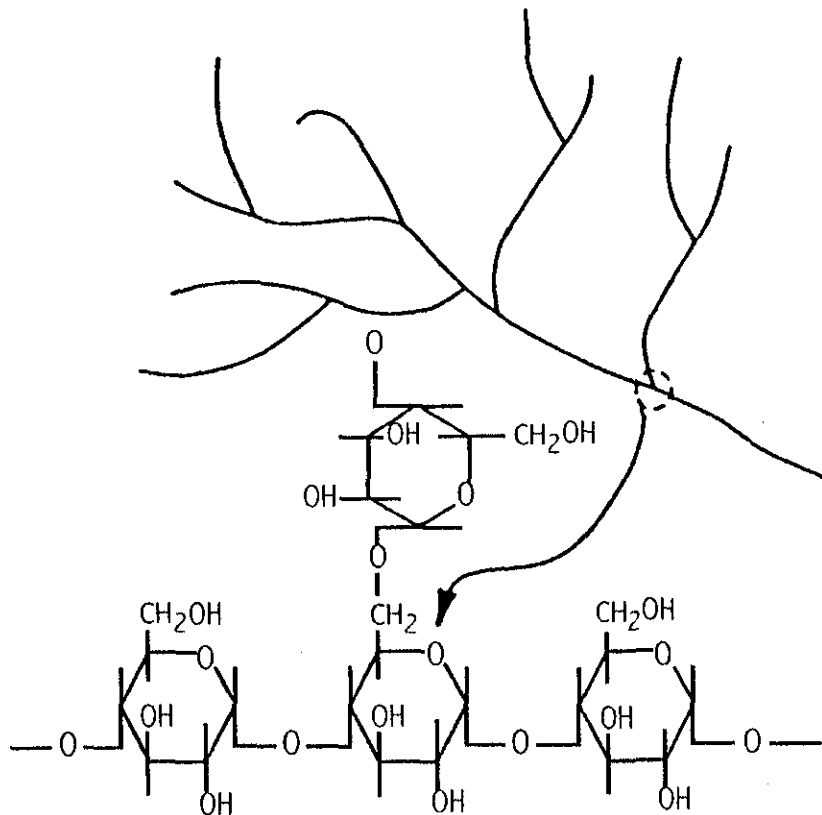


Figura 1.2 Estructura de la amilopectina (Smith, 1982)

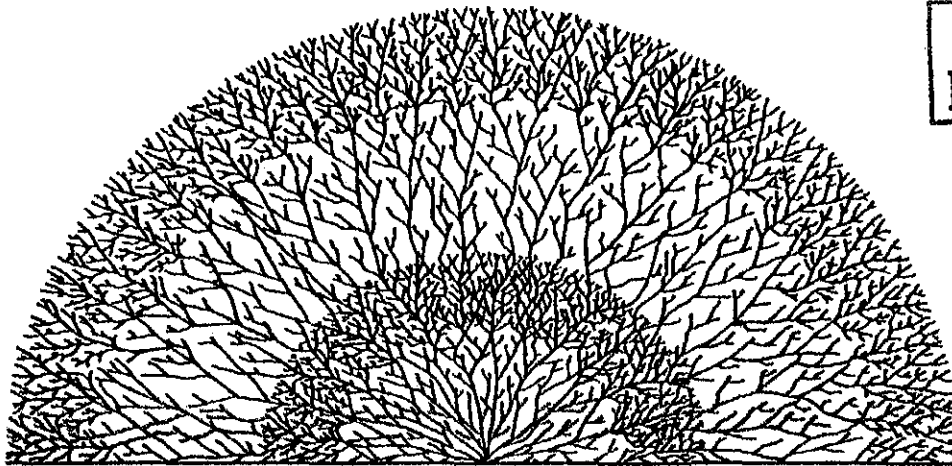
En términos generales los almidones contienen aproximadamente 17 a 27% de amilosa y el resto de amilopectina. Algunos cereales como el maíz, el sorgo y el arroz tienen variedades llamadas “céreas” que están constituidas casi únicamente por amilopectina, hay otras que tienen hasta 90% de amilosa (Cuadro 1.1). La concentración relativa de estos dos polímeros está regida por factores genéticos típicos de cada cereal.

Cuadro 1.1 Características generales de algunos gránulos de almidón.

Almidón	Fuente	Tamaño gránulo (μm)	Forma gránulo	% Amilosa	Temperatura gelatinización ($^{\circ}\text{C}$)
Maíz	Cereal	2-30	Redondo, poligonal	28	62-80
Maíz céreo	Cereal	2-30	Redondo, oval	< 2	63-72
Maíz de alta amilosa	Cereal	2-24	Redondo	50-70	66-70
Papa	Tubérculo	5-100	Oval	21	58-65
Tapioca	Raíz	4-35	Redondo, oval, truncado sobre un lado	17	52-65
Trigo	Cereal	2-55	Redondo elíptico	28	52-85

(BeMiller, 1993; Pomeranz, 1985)

Dentro de los gránulos, la amilosa y la amilopectina se disponen radialmente en capas concéntricas (Figura 1.3). Cuando hay asociaciones paralelas entre las moléculas lineales adyacentes o entre las ramas más externas de las moléculas ramificadas, éstas se mantienen juntas por puentes de hidrógeno, de lo que resultan regiones cristalinas o micelas, lo cual causa que el gránulo sea birrefringente². En cada capa concéntrica de las micelas y entre las capas concéntricas, existen regiones amorfas reunidas de manera más laxa y fácilmente accesibles al agua. Cuando se rompen los gránulos, las fracturas ocurren a lo largo de estas líneas radiales.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 1.3 Organización de las moléculas de almidón dentro del gránulo (Charley, 1982).

² Característica que tienen los gránulos de almidón para rotar el plano de luz polarizada.

Gelatinización

Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría, pero pueden absorber agua reversiblemente e hincharse ligeramente, sufriendo un incremento en el diámetro del gránulo que puede ser de 9.1% para un almidón de maíz normal y 22.7% para maíz ceroso (Whistler y Daniel, 1990). Sin embargo, conforme la temperatura aumenta, las moléculas de almidón vibran más vigorosamente, rompiendo los enlaces intermoleculares y permitiendo la formación de una mayor cantidad de puentes de hidrógeno. De esta manera las moléculas de agua pueden penetrar el gránulo de almidón, primero en las áreas menos densas y, conforme la temperatura aumenta, en las áreas cristalinas. La penetración de agua en los gránulos de almidón inicia a una temperatura que varía con la fuente del almidón (Cuadro 1.1). Conforme esto ocurre, la suspensión lechosa se hace menos opaca y más translúcida, mientras los gránulos hinchados pierden birrefringencia e inicia el espesamiento del líquido. El incremento de translucidez se debe a que el índice de refracción de los gránulos hinchados es cada vez más cercano al del agua. Dado el gran número de grupos hidroxilo en las moléculas de almidón, los granos pueden absorber grandes cantidades de agua.

Al llegar a una cierta temperatura, conocida como temperatura de gelatinización, el gránulo alcanza su volumen máximo y pierde tanto su patrón de difracción de rayos X como la propiedad de birrefringencia; si se administra más calor, el gránulo hinchado, incapacitado para retener el líquido, se rompe parcialmente y la amilosa y la amilopectina, fuertemente hidratadas, se dispersan en el seno de la fase continua formando una dispersión. A todo este proceso se le llama gelatinización y es una transición del estado ordenado a otro desordenado en el que se absorbe calor.

Retrogradación

Al final del fenómeno de gelatinización se genera una pasta en la que existen cadenas de amilosa de bajo peso molecular altamente hidratadas que rodean a los agregados, también hidratados, de los restos de los gránulos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Con el hinchamiento de la amilosa contenida en los gránulos, tales como el de maíz, algunas de las moléculas más pequeñas de amilosa se disuelven y son conducidas fuera del gránulo para reasociarse y precipitar si la concentración de almidón es baja, o pueden formar un gel si la concentración es alta (Fig. 1.4). Este proceso es referido como retrogradación o “set-back”.

Las pastas de maíz ceroso, constituido básicamente por moléculas de amilopectina, pueden permanecer fluidas y claras sin llegar a formar gel debido a que la asociación de las moléculas de amilopectina disueltas es fuertemente inhibida por su estructura altamente ramificada. De esta forma, la amilopectina tiende a ser soluble, formando disoluciones que *no gelifican bajo condiciones normales*.

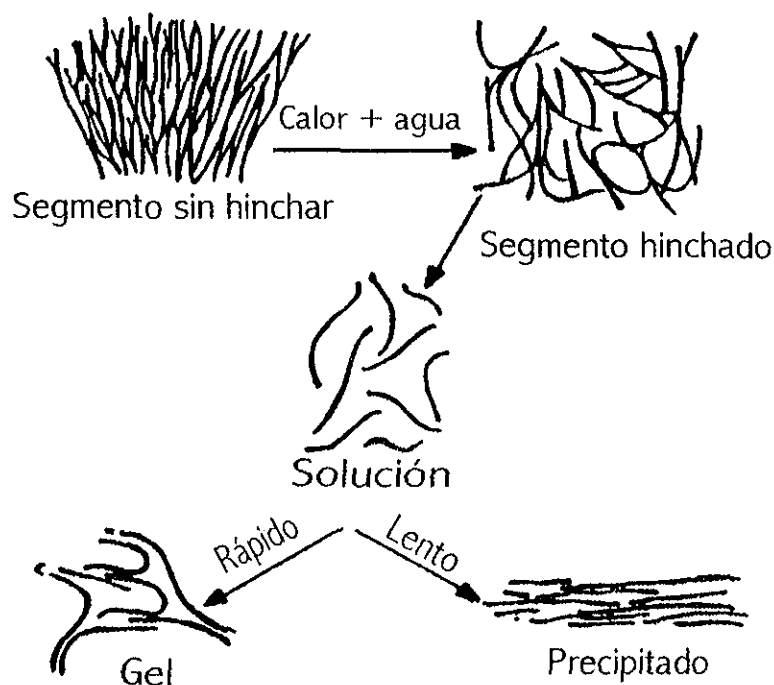


Figura 1.4 Hinchamiento y retrogradación del almidón (Heckman, 1977).

El término retrogradación como se aplica al almidón, significa el regreso del estado solvatado, disperso, amorfo a una condición insoluble, agregada o cristalina, y puede tener los siguientes efectos en las pastas o dispersiones de almidón (Swinkels, 1985):

- Incremento en viscosidad.
- Desarrollo de opacidad y turbidez.
- Formación de capa insoluble sobre la superficie de pastas calientes.
- Precipitación de partículas de almidón insoluble.
- Formación de geles.
- Sinéresis de la pasta.

Modificación de almidones

El objetivo de la modificación de almidones es alterar sus características físicas y químicas para proveerlo de propiedades funcionales. Estas modificaciones incluyen cambios en algunas unidades D-glucopiranosas de las moléculas, e involucran oxidación, esterificación, eterificación, hidrólisis y dextrinización (Orthoefer, 1984). Los métodos generales para modificación son: modificación ácida, blanqueo u oxidación, entrecruzamiento o inhibición, sustitución o derivación e instantaneización, los cuales se resumen en el Cuadro 1.2.

Clearam[®] CH-10

Clearam[®] CH-10 es un almidón de maíz modificado, entrecruzado (adipato) y estabilizado (acetato), de tipo céreo, es decir, posee un alto contenido de amilopectina (aproximadamente 99%) y un bajo, casi nulo, contenido de amilosa, la fracción soluble.

Generalmente, los almidones cerosos modificados no forman geles, y para desarrollar una red tridimensional característica de un gel, se agrega algún polisacárido gelificante a los almidones cerosos que fueron modificados. Esto produce un sistema en el que el gel acuoso forma la fase continua mientras que los gránulos de almidón modificado y parcialmente hinchados constituyen la fase dispersa.

Cuadro 1.2 Métodos empleados en la modificación de almidones

<i>Método</i>	<i>Funcionalidad</i>	<i>Características del proceso</i>
Modificación ácida	Reduce la viscosidad de las pastas calientes. Los geles son más fuertes y más claros, pues existe mayor cantidad de moléculas lineales	Hidrólisis ácida en suspensión acuosa a temperaturas inferiores a la de gelatinización. La despolimerización ácida se presenta principalmente en las regiones amorfas del gránulo, con un aparente incremento en la linealidad de las moléculas del almidón.
Blanqueo u oxidación	Blanqueo Reduce la viscosidad de las pastas. Disminuye la tendencia a retrogradar, ya que los grupos hidroxilo interfieren en la reasociación de las moléculas.	El blanqueo se realiza en suspensiones acuosas, empleando bajas concentraciones de oxidantes tales como peróxido de hidrógeno, ácido paracético, entre otros. En la oxidación de almidones, mediante la cual algunos grupos hidroxilo son oxidados a grupos carboxilo y/o carbonilo se emplea hipoclorito de sodio.
Entrecruzamiento	Limita la capacidad de retención de agua del gránulo. Proporciona gran resistencia al corte termomecánico debido a que la red molecular es reforzada. Se puede determinar el nivel deseado de viscosidad. Proporciona estabilidad en medio ácido.	El entrecruzamiento se lleva a cabo tratando el almidón en su forma granular en presencia de agentes difuncionales que pueden reaccionar con los grupos hidroxilo de las dos diferentes moléculas presentes en el gránulo. Se emplean, principalmente, ácido adipico, trimetafosfato de sodio y, oxiclورو de fósforo.
Derivación o sustitución	Retarda o inhibe la asociación de las cadenas de amilosa gelatinizadas. Proporciona claridad. Reduce la gelificación. Aumenta la capacidad de retención de agua.	Se refiere a la introducción de grupos sustituyentes en el almidón, por reacción de algunos de los hidroxilos con agentes monofuncionales, tales como acetato, succinato, fosfato, entre otros, en el caso de alimentos.
Instantaneización	El almidón adquiere la capacidad de hincharse en agua fría y permitir el espesamiento y la gelatinización.	Se obtiene mediante una precocción del almidón en agua, seguida de un secado de la pasta en secador por aspersión o en tambor.

(BeMiller, 1993; Fleche, 1985; Heckman, 1977; Orthofer, 1984)

1.2 GELANA

La gelana es un polisacárido aniónico de origen microbiano, producido por la bacteria *Sphingomonas paucimobilis*, con un peso molecular de alrededor de 0.5×10^6 Da (Gibson y Sanderson, 1997). Su forma nativa, gelana de alto acilo, se obtiene directamente del caldo de fermentación, mientras que la otra forma comercialmente disponible, gelana de bajo acilo, es obtenida por desacilación con tratamiento alcalino.

Su estructura química, establecida por Jansson y col., 1983 (Figura 1.5), está compuesta por un tetrasacárido que constituye la unidad repetitiva que forma la estructura primaria. La unidad comprende 1,3- β -D-glucosa, 1,4- β -D-ácido glucurónico, 1,4- β -D-glucosa y 1,4- α -L-ramnosa. Estudios de difracción de rayos X de la gelana desacilada muestran que en el estado sólido el polisacárido tiene un arreglo que involucra dos hélices izquierdas de tres espirales organizadas de manera paralela con doble entrelazamiento (Attwool y col, 1986; Chandrasekaran y Radha, 1995).

Los iones divalentes tienen un efecto inhibitorio sobre su hidratación, por lo que es sólo parcialmente soluble en agua desionizada fría (25 °C), incrementando su solubilidad conforme se reduce el contenido iónico del agua. Se hidrata por calentamiento de la dispersión acuosa a una temperatura mínima de 70 °C, requiriendo progresivamente mayores temperaturas conforme la fuerza iónica de la fase acuosa se incrementa (Sanderson, 1990).

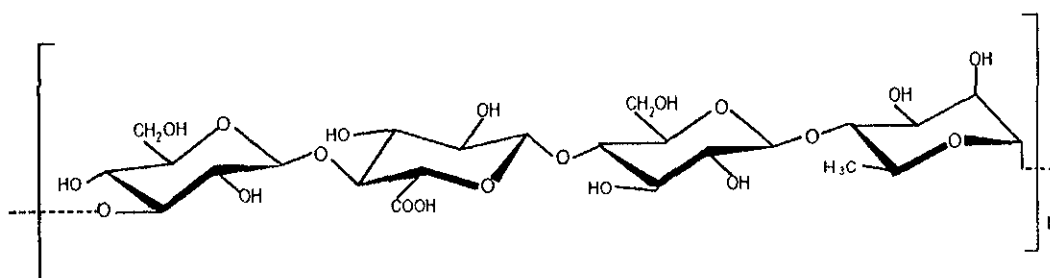


Figura 1.5 Estructura de la unidad repetitiva de gelana de bajo acilo (Milas y col., 1990)

Propiedades

En soluciones diluidas (0.01 a 0.50 % p/p) la gelana existe como madejas aleatorias (“random coils”) (Milas y col., 1990) (Figura 1.6), que se contraen y se hacen más “flexibles” con el incremento de la concentración de cationes monovalentes, es decir que puede cambiar su conformación fácilmente como resultado de efectos electrostáticos. Se comporta como un polímero cargado, cuya viscosidad intrínseca varía de manera inversamente proporcional con la raíz cuadrada de la concentración iónica (Jampen y col., 2000), lo que se atribuye a cambios conformacionales dentro del polímero que dan como resultado una molécula más compacta debido a la reconfiguración de las cadenas del polímero. Esto significa que la carga iónica del sistema puede inducir a la gelana hacia una conformación específica.

Disoluciones de gelana en concentraciones entre 0.5 y 1.5 % a 45°C muestran comportamiento al flujo de tipo newtoniano del cual se alejan progresivamente conforme la temperatura disminuye. Presentan fluidificación por cizalla que se acentúa a temperaturas cercanas a las de transición (entre 30 y 50 °C, en función de la concentración) (Giavasis y col., 2000) entre un estado desordenado de madejas aleatorias a otro ordenado formado por dobles hélices. A mayores concentraciones (≥ 2.0 %), inclusive a altas temperaturas (45 °C), se aprecia evidencia de comportamiento fluidificante (Jampen y col., 2000).

El gel de gelana desacidada se obtiene generalmente por enfriamiento de la disolución caliente acompañado por la transición de un estado desordenado a uno ordenado en presencia de ciertos cationes, los cuales afectan las propiedades fisicoquímicas del gel en función del tipo y la concentración. El mecanismo de gelificación aún no está bien definido, sin embargo, se ha sugerido que la gelificación inicia con la formación de dobles hélices seguida de una asociación de las mismas inducida por iones. Un modelo propuesto por Gunning y Morris (1990) (citado en Gibson y Sanderson, 1997) sugiere que, bajo calentamiento y enfriamiento en ausencia de cationes que promuevan la formación del gel, se favorece la formación de fibrillas debido a la constitución de dobles hélices (Figura 1.6), mientras que, en presencia de cationes, estas fibrillas se asocian dando origen a la formación del gel.

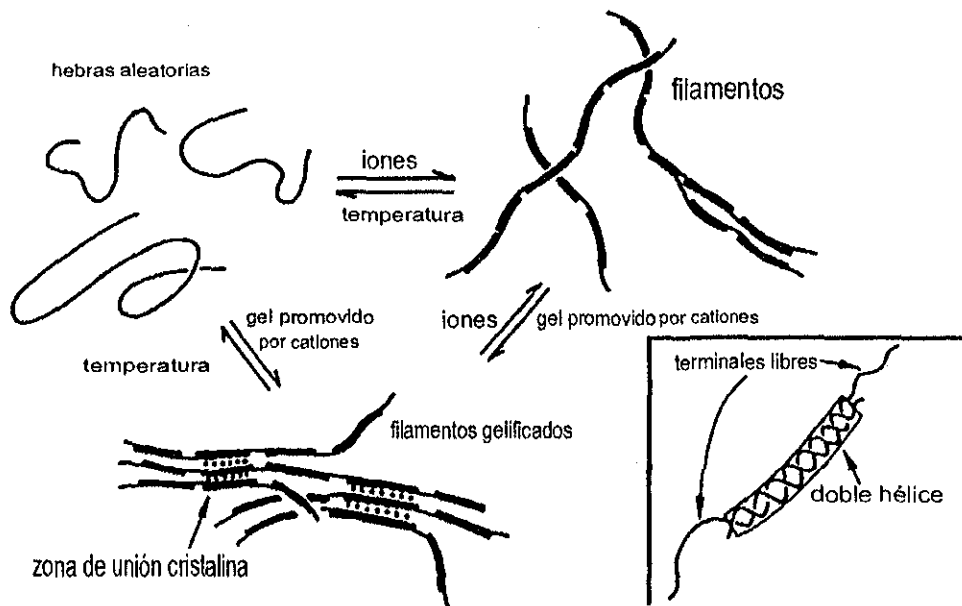


Figura 1.6 Modelo para la gelificación de goma gelana (Gibson y Sanderson, 1997)

La gelificación depende de la fuerza iónica y del tipo de catión. En presencia de cationes divalentes, tales como Ca^{2+} , pares de dobles hélices de gelana se alinean en una forma antiparalela y se conectan por fuertes interacciones Carboxilo--- Ca^{2+} ---Carboxilo (Chandrasekaran y Radha, 1995; Milas y col., 1990), en donde se establece un enlace intermolecular entre el ión Ca^{2+} y los átomos de oxígeno del grupo carboxilo (Figura 1.7). Los enlaces intermoleculares de los iones Ca^{2+} , así como los puentes de hidrógeno intra e intermoleculares y las fuerzas de van der Waals, propician la gelificación de las disoluciones de gelana.

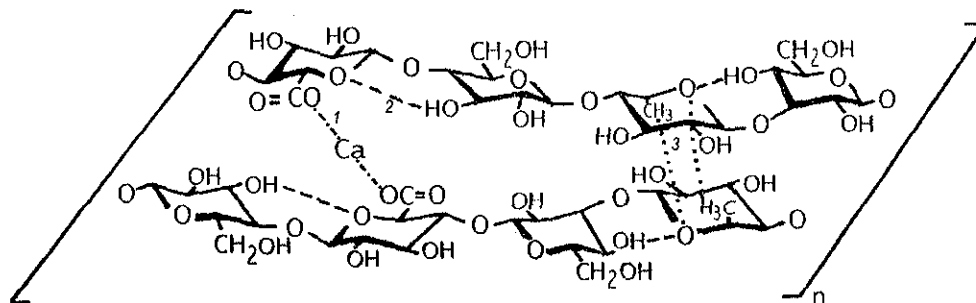


Figura 1.7. Posibles tipos de enlaces intermoleculares entre gelana e iones Ca^{2+} , en medio acuoso (Tako y col., 1989).

-----1----- Fuerza iónica ---2--- Puente de hidrógeno 3..... van der Waals

1.3 REOLOGÍA

Comportamiento en flujo estacionario

Los materiales alimenticios exhiben una gran variedad de comportamientos reológicos, partiendo desde newtonianos a dependientes e independientes del tiempo y viscoelásticos. Los fluidos alimenticios que contienen relativamente pequeñas cantidades de compuestos de bajo peso molecular disueltos, sin materia suspendida, se puede esperar que presenten comportamiento newtoniano. En contraste, fluidos que contienen grandes cantidades de compuestos de alto peso molecular disueltos y/o sólidos suspendidos exhiben comportamiento no newtoniano. En general, muchos materiales no newtonianos muestran propiedades elásticas y viscosas, es decir presentan comportamiento viscoelástico.

Los fluidos pueden ser estudiados sometidos a cizallamiento continuo, tal como el flujo entre dos placas paralelas, en donde el fluido ocupa el espacio entre las placas (Figura 1.8). La placa inferior está fija y la placa superior se mueve a una velocidad constante, u , la cual se puede considerar como un cambio en la posición dividida por un pequeño periodo de tiempo, $\delta L/\delta t$. Una fuerza por unidad de área actúa sobre la placa para mantenerla en movimiento, resultando un esfuerzo de cizalla, σ_{21} , sobre la placa superior, donde el primer subíndice del esfuerzo se refiere a la orientación de la cara sobre la cual actúa la fuerza y el segundo subíndice se refiere a la dirección de la fuerza.

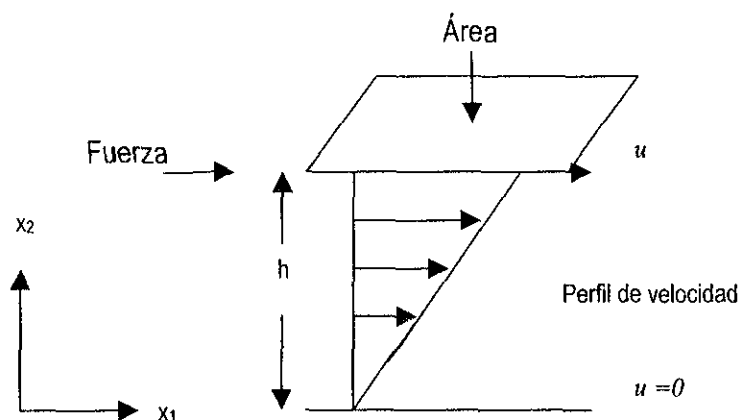


Figura 1.8 Flujo entre placas paralelas

El flujo descrito es cizalla simple estacionaria para el que la velocidad de cizalla queda definida como la velocidad de cambio de la deformación. Esta definición sólo aplica a flujo laminar entre placas paralelas.

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\delta L}{h} \right) = \frac{u}{h} \quad (1.1)$$

El flujo de un material se debe considerar en tres dimensiones para describir completamente el estado del esfuerzo o la deformación. En el sistema de flujo presentado en la Figura 1.8 el tensor de esfuerzos queda expresado como:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (1.2)$$

En flujo viscométrico³, que incluye el flujo rotacional entre cilindros concéntricos y cono y placa, entre otros, el estado de esfuerzos queda determinado por tres funciones materiales:

la función de viscosidad, $\eta(\dot{\gamma})$, y el primer y segundo coeficientes de esfuerzos normales, $\Psi_1(\dot{\gamma})$ y $\Psi_2(\dot{\gamma})$, definidos como:

$$\eta = f_1(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_{21}}{\dot{\gamma}} \quad (1.3)$$

$$\Psi_1 = f_2(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{(\dot{\gamma})^2} = \frac{N_1}{(\dot{\gamma})^2} \quad (1.4)$$

$$\Psi_2 = f_3(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{(\dot{\gamma})^2} = \frac{N_2}{(\dot{\gamma})^2} \quad (1.5)$$

³ Flujo en el cual la velocidad de cizalla no depende del tiempo.

Desde el punto de vista industrial la función de viscosidad es más importante, convirtiéndose así en la de principal interés. Esta función involucra el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla, cuya relación se establece a partir de datos experimentales. El comportamiento del material se visualiza al graficar el esfuerzo de cizalla contra la velocidad de cizalla; la curva resultante se modela matemáticamente. El modelo más simple es el newtoniano donde el esfuerzo de cizalla es directamente proporcional a la velocidad de cizalla, siendo $\eta \neq \eta(\dot{\gamma})$ y representa la constante de proporcionalidad.

Viscoelasticidad

En los productos viscoelásticos los componentes elástico y viscoso se manifiestan simultáneamente bajo las condiciones operacionales, y sus características varían desde líquidos viscosos con propiedades elásticas hasta las de los sólidos elásticos con propiedades viscosas.

La viscoelasticidad lineal se observa cuando la deformación que sufren los materiales es suficientemente pequeña para que éstos no modifiquen significativamente su estructura. Una característica del comportamiento lineal es que las propiedades reológicas evaluadas son independientes de la magnitud de la deformación o el esfuerzo aplicado y las relaciones entre el esfuerzo, la deformación y su dependencia con el tiempo son descritas generalmente por ecuaciones lineales (Anexo 1). Estas constantes representan funciones materiales propias de cada sustancia tal como la viscosidad y el módulo elástico y no se modifican cuando cambian variables como la deformación o la velocidad de cizalla (Barnes y col., 1989).

Pruebas de cizalla oscilatoria

Existen varios tipos de pruebas a las que se puede someter un alimento para evaluar sus propiedades viscoelásticas, éstas se dividen en dos grandes categorías: métodos estáticos y dinámicos. Los primeros involucran las pruebas de capacitancia de fluencia y las de relajación de esfuerzos, mientras que los segundos involucran la aplicación de un esfuerzo o una deformación oscilatoria.

En una prueba dinámica la muestra se somete a un movimiento oscilatorio sinusoidal causando algunos niveles de esfuerzos que son transmitidos a través del material. Estas son llamadas pruebas oscilatorias de pequeña amplitud, debido a que se emplean pequeñas deformaciones con el fin de mantener un comportamiento viscoelástico lineal.

Las dos variables que se controlan en este tipo de mediciones son la frecuencia, ω , y la máxima amplitud de deformación, γ_0 . Las respuestas que se miden son la amplitud máxima del esfuerzo, σ_0 , y la diferencia de fase entre la deformación aplicada y el esfuerzo, δ (Fig. 1.9). Este experimento también se puede realizar de manera inversa, donde se aplica un esfuerzo sinusoidal y se mide la deformación. En cada caso, las funciones materiales medidas son las mismas.

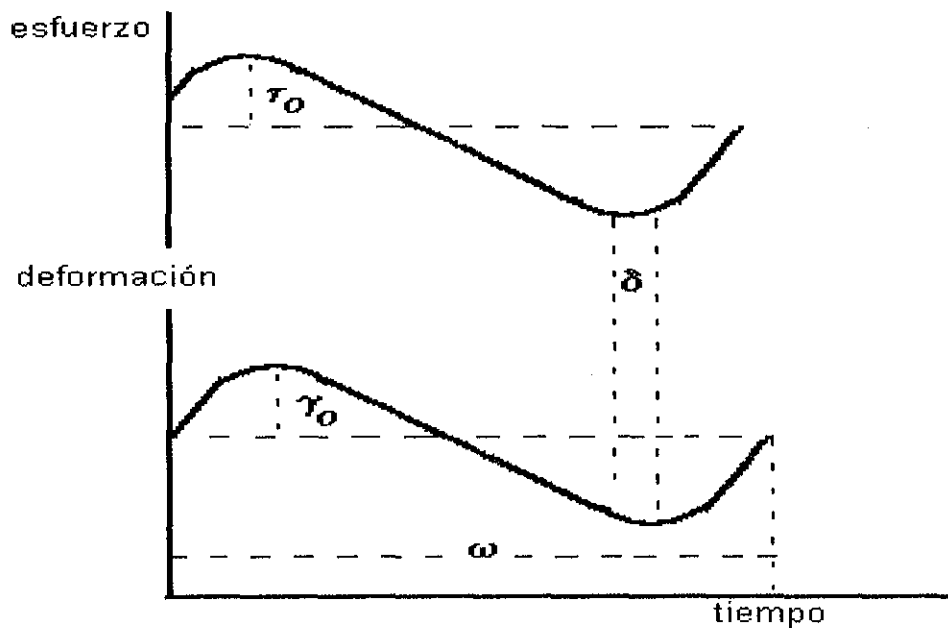


Figura 1.9 Respuesta de la deformación para un material viscoelástico bajo esfuerzo oscilatorio (Shoemaker y col., 1992).

En un material sólido elástico, el esfuerzo se encuentra en fase con la deformación aplicada ($\delta = 0$), y la relación entre ambos, a la máxima amplitud es:

$$\sigma_0 = G'(\omega) \gamma_0 \quad (1.6)$$

donde G' representa el módulo elástico dinámico, llamado módulo de almacenamiento y depende de la frecuencia de la deformación aplicada.

Para un líquido viscoso, el esfuerzo se encuentra 90° fuera de fase con respecto a la deformación aplicada y la relación entre ambos a la máxima amplitud es:

$$\sigma_0 = G''(\omega) \gamma_0 \quad (1.7)$$

donde G'' representa el módulo dinámico de pérdida, el cual también depende de la frecuencia de la deformación aplicada.

Los materiales viscoelásticos, que presentan características de sólidos (elásticas) y de líquidos (viscosas), muestran valores de desplazamiento de fase entre 0 y 90°. Cuando la deformación γ , varía con el tiempo de acuerdo con la relación:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen } \omega t \quad (1.8)$$

el esfuerzo correspondiente, σ , puede ser representado como la suma de los componentes elástico y viscoso que son: en fase con la deformación y 90° fuera de fase con la deformación, obteniendo la relación general:

$$\sigma = \gamma_0 (G'(\omega) \text{sen } \omega t + G''(\omega) \text{cos } \omega t) \quad (1.9)$$

cuyo equivalente en términos de la rapidez de deformación es:

$$\sigma = \dot{\gamma}_0 (\eta'(\omega) \text{cos } \omega t + \eta''(\omega) \text{sen } \omega t) \quad (1.10)$$

De esta forma se definen los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') para un material viscoelástico:

$$G'(\omega) = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \text{cos } \omega t \quad (1.11)$$

$$G''(\omega) = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \text{sen } \omega t \quad (1.12)$$

el primero es una medida de la energía almacenada por ciclo y el segundo es una medida de la energía disipada como calor (Ferry, 1980). Por lo tanto, para un sólido perfectamente elástico, toda la energía es almacenada, G'' es cero y el esfuerzo y la deformación están en fase. En contraste, para un líquido con propiedades no elásticas toda la energía es disipada como calor, G' vale cero y el esfuerzo y la deformación se encuentran fuera de fase por 90°, Figura 1.10.

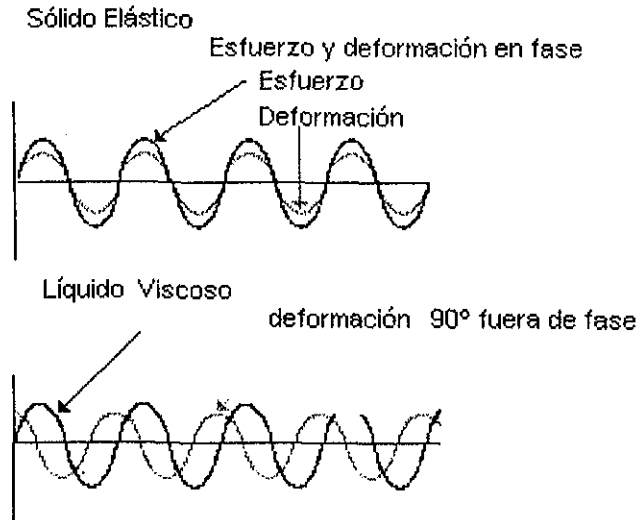


Figura 1.10 Respuesta del esfuerzo de un sólido elástico y un líquido viscoso (Rao y Steffe, 1992).

Generalmente, la variación sinusoidal de la deformación se expresa como una cantidad compleja, por lo tanto, el módulo también es complejo y la relación entre el esfuerzo y la deformación queda definida como:

$$\sigma_0^* = G^*(\omega)\gamma_0^* \quad (1.13)$$

donde G^* es el módulo complejo, el cual incluye la información completa de las propiedades viscoelásticas del material bajo una deformación controlada. Este módulo es representado como:

$$G^* = G' + iG'' \quad (1.14)$$

El valor absoluto de G^* está dado como:

$$|G^*| = \sigma_0/\gamma_0 = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (1.15)$$

esto corresponde a una resolución vectorial de los componentes en el plano complejo.

Una alternativa a los módulos complejos es la viscosidad compleja $\eta^*(\omega)$ la cual es definida como:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (1.16)$$

con

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (1.17)$$

y

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (1.18)$$

Otra función importante empleada para describir el comportamiento viscoelástico es la tangente de la fase de desplazamiento (llamada tangente de delta), la cual es también una función de la frecuencia:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} = \frac{\eta'}{\eta''} \quad (1.19)$$

Esta propiedad adimensional es una medida de la relación de la energía perdida y la energía almacenada en un ciclo de deformación. Con base en observaciones sobre diferentes sistemas poliméricos, se ha establecido un intervalo numérico para la $\tan \delta$: para soluciones diluidas se reportan valores muy altos; para polímeros amorfos, con o sin enlaces cruzados los valores están entre 0.2 y 3, los polímeros vítreos y cristalinos presentan valores de $\tan \delta$ cercanos a 0.1, mientras que los polímeros con pocos enlaces cruzados muestran valores del orden de 0.01, a bajas frecuencias (Ferry, 1980).

CAPÍTULO 2

INTERACCIONES ALMIDÓN – HIDROCOLOIDE

Es bien sabido que la combinación de almidón con hidrocoloides incrementa la viscosidad del almidón e influye sobre su gelatinización y retrogradación (Appelqvist y Debet, 1997), lo que ha promovido el estudio de las propiedades reológicas de dichos sistemas.

Alloncle y col.(1989), estudiaron el comportamiento al flujo de mezclas de almidón de maíz y trigo con galactomananas (goma guar y algarrobo) a 70°C, empleando cilindros concéntricos. Las muestras fueron sometidas a cizallamiento bajo dos ciclos de ascenso-descenso en un intervalo de velocidades de 0-660 s⁻¹. Las curvas de flujo de las mezclas fueron comparadas con las curvas correspondientes de almidón y galactomanana solos, observando un drástico incremento de la viscosidad de las mezclas, además de tixotropía menos pronunciada en comparación con la que presenta la pasta de almidón solo. Los autores indican que los incrementos de viscosidad observados pueden ser atribuidos al incremento en la concentración de galactomananas producido por el hinchamiento de los gránulos de almidón durante la gelatinización. El almidón y el polisacárido que compiten por el agua determinan las propiedades estructurales del sistema mixto almidón/polisacárido, donde el agua ocupa el espacio interior del gránulo de almidón hinchado y el espacio entre gránulos. Sin embargo, sólo el agua ubicada entre los gránulos es la que se encuentra disponible para otros polisacáridos. De esta manera, la concentración de polisacárido en el agua disponible es más grande que la concentración basada en el contenido total de agua. La manifestación de este fenómeno depende del grado de hinchamiento del gránulo de almidón, el cual a su vez depende de las condiciones de cocción.

Sin embargo, al observar diferencias en el comportamiento reológico entre las mezclas de almidón-goma guar y almidón-algarrobo, plantearon que el efecto sinergista está influido también por la estructura química de la galactomanana. Es decir, que intervienen tanto la

presencia de amilosa y galactomanana en la misma fase, como las posibles interacciones entre estos dos componentes.

Al estudiar el comportamiento viscoelástico de mezclas de almidón de maíz con galactomananas y goma xantana a 60 y 25°C, Alloncle y Doublier (1991), observaron que, a pesar de que la viscosidad de las pastas de almidón en presencia de algún hidrocoloide incrementa dramáticamente, sus propiedades viscoelásticas se ven menos afectadas. Para el caso de las pastas a 60 °C, las cuales son descritas como una suspensión de gránulos gelatinizados hinchados dispersos en un medio macromolecular, sus propiedades viscoelásticas son gobernadas por las características de la fase dispersa debido a la alta fracción volumen de partículas hinchadas (0.68) y a la baja concentración de almidón presente en la fase continua (2.7%). La adición de goma xantana a la pasta caliente se ve reflejada en un simple aumento de los módulos G' y G'' , al compararlos con el espectro mecánico de almidón de maíz solo, el cual es característico de un gel débil. Esto lo atribuyeron a una modificación de la fase continua cuando sus propiedades viscoelásticas se modifican por la presencia del hidrocoloide, el cual también exhibe un comportamiento característico al de un gel débil. En presencia de goma guar y algarrobo los cambios en los módulos son menores, observando una tenue disminución del carácter elástico del sistema que atribuyeron a las galactomananas cuyo carácter elástico es menos marcado que el de xantana. Al comparar las cinéticas de gelificación (G' en función del tiempo) de mezclas de almidón-hidrocoloide con la de almidón solo, deducen que la adición de hidrocoloide afecta la gelificación de la amilosa, acelerando su gelificación, pero disminuyendo las propiedades elásticas del gel. Estos efectos fueron explicados como un fenómeno de incompatibilidad, aunque sin observar separación de fases, lo cual justificaron debido a la alta viscosidad del medio acentuada por la gelificación de amilosa. Los geles de mezclas de almidón – hidrocoloide y almidón solo a 25 °C, que son sistemas descritos como gránulos hinchados embebidos en la matriz del gel formado por amilosa, presentaron espectros mecánicos similares a los de las pastas a 60°C, esto refleja que existe una estructura similar en los dos sistemas, aunque los valores de los módulos a 25 °C son mayores. La similitud entre ambos comportamientos indicó que los gránulos hinchados son los que tienen una mayor contribución sobre el comportamiento viscoelástico de las pastas en caliente y del

gel, sin llegar a considerar que la influencia de la amilosa sobre las propiedades del gel es despreciable.

Eidam y Kulicke (1995) estudiaron las propiedades viscoelásticas de almidón de maíz en mezcla con goma guar, algarrobo, xantana, iota y kappa carragenina, reemplazando el 5% y 10% de una concentración de almidón de 7% por hidrocoloide; obtuvieron, al igual que Alloncle y Doublier (1991) que, a excepción de iota carragenina, la presencia de hidrocoloide en la mezcla da como resultado un significativo incremento en la velocidad de formación del gel, pero sin observar gran diferencia en la firmeza de los geles finales, inclusive sin alcanzar los valores de G' del gel de almidón solo al final del proceso de gelificación. Los autores atribuyeron el efecto de aceleración de la gelificación al carácter espesante del hidrocoloide, el cual promueve un incremento en la viscosidad, en comparación con las pastas de almidón solo, restringiendo la movilidad de las moléculas de amilosa, dando como resultado una fácil asociación entre moléculas de amilosa locales. El hecho de que los geles finales obtenidos presentaron inclusive menores valores del módulo elástico G' , fue atribuido a un efecto de exclusión que da como resultado pequeños agregados de moléculas de hidrocoloide que impiden la interacción entre las moléculas de amilosa, modificando así la firmeza del gel.

Un efecto similar fue observado también por Yoshimura y col. (1998), quienes estudiaron mezclas de almidón de maíz y konjac-glucomanana, mediante la evaluación de los módulos de almacenamiento, G' , y de pérdida, G'' . Al observar el comportamiento de G' con respecto al tiempo, a 5°C, sugirieron que el hidrocoloide promueve la retrogradación de almidón en su inicio, debido a que la concentración efectiva de almidón se incrementa por la inmovilización de agua por la konjac-glucomanana, retardando posteriormente dicha retrogradación bajo almacenamiento. Comparando el espectro mecánico de las mezclas con los espectros de los componentes individuales encontraron que el comportamiento viscoelástico característico de almidón de maíz, correspondiente a un gel débil, desaparece al encontrarse en mezcla con el hidrocoloide, dando lugar a un comportamiento similar al de konjac-glucomanana, correspondiente al de un polímero concentrado, aunque con valores de los módulos superiores a los de los componentes individuales. Con base en estos

resultados, los autores concluyen que la konjac-glucomanana inhibe la formación de la red tridimensional y que su contribución en las propiedades viscoelásticas de la mezcla es sobre el componente viscoso. El incremento de los valores de G' y G'' en la mezcla fue atribuido a que el hidrocoloide posee un peso molecular elevado, sugiriendo que no existe efecto sinergista entre el hidrocoloide y el almidón para promover una estructura ordenada.

Los estudios realizados con almidón de maíz normal sugieren que la presencia del hidrocoloide en las pastas de almidón a 60 °C tiene un efecto sinergista, sin embargo, predomina el comportamiento de las pastas de gránulos de almidón sobre el comportamiento de las mezclas, el cual también se ve influido por el efecto de la presencia de amilosa e hidrocoloide en la fase continua y sus posibles interacciones. A 25 °C, los sistemas están dominados por las características de la fase continua y las propiedades viscoelásticas de los geles obtenidos se ven disminuidas por la presencia del hidrocoloide, atribuyéndose dicho efecto a una incompatibilidad entre los componentes de la fase continua, sin poder establecer el papel que juega la fase dispersa. Con la finalidad de simplificar el sistema se han realizado estudios con almidón de maíz ceroso modificado (Abdulmola y col., 1996a, 1996b; Tecante y Doublier, 1999) y sin modificar (Abdulmola y col., 1996a, 1996b; Mohammed y col., 1998), en mezcla con diferentes hidrocoloides, bajo la consideración de que este tipo de almidón carece de amilosa. Esta particularidad permite obtener dispersiones de almidón integradas por dos fases bien definidas, en las cuales los gránulos de almidón hinchados compuestos de amilopectina se encuentran dispersos en una matriz continua formada por el hidrocoloide.

Abdulmola y col. (1996b), al estudiar mezclas de almidón de maíz ceroso con xantana observaron un incremento en los valores del módulo de almacenamiento, G' , sin embargo, este aumento es cada vez menos pronunciado conforme aumenta la concentración de almidón. La conclusión de los autores es que en las mezclas xantana-almidón el comportamiento viscoelástico está dominado por el almidón y aunque ocurre un aumento de concentración de xantana en la fase continua como resultado del hinchamiento del almidón, dicho aumento en lugar de resultar en un dominio del comportamiento viscoelástico por parte de la xantana resulta en una asociación de los gránulos de almidón y

por lo tanto eso explica el dominio del componente almidón sobre el comportamiento viscoelástico de las mezclas. Los autores especulan sobre si ocurre el fenómeno de depleción-floculación, es decir que el volumen de hidrocoloide entre gránulos disminuye (depleción) y eso provoca que los gránulos se asocien por “adhesión” (floculación).

Tecante y Doublier (1999), estudiaron el comportamiento al flujo y el comportamiento viscoelástico de pastas de almidón a diferentes concentraciones, a 60 °C y 25 °C, en mezcla con 0.5 % de kappa-carragenina y en algunos casos con adición de 20 mM de KCl a la mezcla. Ellos observaron que la adición de kappa-carragenina aumenta notablemente la viscosidad de las pastas y modifica su comportamiento al flujo, sugiriendo la presencia de un efecto sinergista, cuya intensidad aumenta conforme incrementa la concentración de almidón. La adición de KCl promovió una disminución de la viscosidad de las mezclas, los autores atribuyeron esto a que posiblemente en ausencia de sales, las cadenas de carragenina se encuentran más expandidas y ocupan un volumen hidrodinámico mayor que en presencia de ellas. Al analizar el comportamiento viscoelástico de los sistemas notaron que la adición de Kappa-carragenina con o sin KCl no promueve ningún aumento sobre las propiedades viscoelásticas de las dispersiones a 60 °C y 25 °C, excepto bajo condiciones de gelificación. En presencia de KCl y a baja temperatura (25 °C) las pastas gelificaron, siendo el proceso de gelificación más rápido a mayores concentraciones de almidón. Este fenómeno lo atribuyeron a un posible aumento en la concentración de carragenina presente en la fase continua, de acuerdo al esquema propuesto por Alloncle y col. (1989), sin embargo concluyen, con base en los resultados experimentales, que no existe un aumento de concentración tal como lo predice dicho esquema, quedando aún sin resolver dicha cuestión.

Al evitar la presencia de amilosa en la fase continua de los sistemas almidón-hidrocoloide, empleando almidones cerosos, ha sido posible analizar el efecto de la fase dispersa sobre las propiedades reológicas de las mezclas, a partir de lo cual se ha observado que la fracción volumen que ocupan los gránulos hinchados juega un papel importante sobre las propiedades reológicas de los sistemas, de tal forma que entre mayor es la fracción volumen que ocupan los gránulos hinchados, las propiedades de los sistemas son

dominadas por el almidón. Sin embargo, no ha sido posible confirmar el aumento en la concentración del hidrocoloide presente en la fase continua dado por la captación de agua de los gránulos al hincharse, por lo que se requiere de mayor evidencia experimental. Los pocos estudios realizados con mezclas de almidón-hidrocoloide, considerando la gran variedad de almidones existentes, y las propuestas encontradas, todas con posibilidad de ser ciertas, pero sin haber sido demostradas en su totalidad, abren un gran campo de estudio sobre las características reológicas de dichas mezclas.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES

El almidón usado para preparar las mezclas fue almidón de maíz ceroso entrecruzado (adipato) y estabilizado (acetato) (Clearam[®] CH 10, lote E1422; Roquette Frères, Lestrem, France), con humedad de $12.5 \pm 0.03\%$. El hidrocoloide gelificante empleado fue gelana (Kelcogel[®], lote 07254A; Kelco, San Diego, USA), con $10.7 \pm 0.07\%$ de humedad y contenido de cationes en ppm, determinado por absorción atómica, de Na^+ : 5156, K^+ : 3108, Ca^{++} : 233 y Mg^{++} : 248. Se emplearon, además, CaCl_2 grado analítico (Merck) y agua desionizada.

3.2 METODOS

Preparación de pastas y geles

La cocción de las pastas de almidón (0.35 L) se realizó en un recipiente metálico con agitación constante de 70 rpm, empleando un agitador en forma de hélice, y calentamiento gradual de $1.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, partiendo de temperatura ambiente ($20\text{ }^\circ\text{C}$) hasta $92\text{ }^\circ\text{C}$. Se mantuvo esta temperatura durante 10 min para posteriormente enfriar a $80\text{ }^\circ\text{C}$ ó $25\text{ }^\circ\text{C}$, dependiendo de la prueba reológica.

Las mezclas se prepararon dispersando por separado la gelana en una porción (0.15 L) del volumen total de agua, empleando agitación magnética, a $20\text{ }^\circ\text{C}$. La dispersión se calentó a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvo durante 30 min, después se enfrió hasta temperatura ambiente. El almidón se suspendió en la porción restante de agua y se adicionó a la disolución de gelana. La mezcla se sometió a cocción bajo las mismas condiciones que las pastas de almidón solo, antes descritas. La concentración de gelana fue de 0.25% en todos los sistemas, a excepción de los casos en que se especifica la concentración empleada.

La adición de CaCl_2 se realizó después de la cocción y antes del enfriamiento, éste se agregó previamente disuelto en una masa de agua establecida para compensar las pérdidas por evaporación.

Las pastas se caracterizaron inmediatamente después del enfriamiento. Para el caso de los geles, la pasta caliente se vació en moldes cilíndricos de 19.8 mm de diámetro, los cuales se enfriaron a 25 °C. Los geles resultantes fueron almacenados a 5 °C durante 48 horas, previo a las pruebas reológicas. Para realizar el corte de los geles se empleó el dispositivo presentado en el Anexo 2.

Solubilidad e hinchamiento

El hinchamiento final y la solubilidad de las pastas se determinaron de acuerdo con lo descrito en la literatura (Tecante y Doublier, 1999), realizando las pruebas por triplicado. Alícuotas de 5 mL de muestra se diluyeron en caliente (~60°C) a una concentración de 0.5%. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se centrifugó una porción (8 mL) de la muestra diluida a 2200 rpm durante 10 min. Una vez centrifugado se separó el sobrenadante al cual se le determinó la concentración de almidón soluble por el método de fenol – sulfúrico (Anexo 3). Dado que el método determina azúcares totales, la concentración se corrigió con un blanco de gelana, en los casos que así requirieron. Con el resto de la muestra diluida se determinó la cantidad de sólidos secos calentando en estufa a 100 °C durante 12 h.

La solubilidad, S, se determinó a partir de la relación de la masa de almidón soluble en el volumen total de sobrenadante con respecto a la masa total de almidón seco en la muestra diluida. El hinchamiento, H, se calculó a partir de la relación de la masa del residuo centrifugado y la masa de almidón seco, corregido por la solubilidad para proporcionar una medida del hinchamiento de la porción insoluble del almidón. La fracción volumen, ϕ , de los gránulos hinchados se estimó con la ecuación (Doublier, 1987): $\phi = (1 - S/100)CH$,

donde C = concentración inicial de almidón, S = índice de solubilidad (%), y H = hinchamiento.

Pruebas reológicas

Pastas

Se realizaron pruebas de tipo rotacional a 60 °C en un reómetro Haake modelo RT20, de esfuerzo controlado, empleando geometría de cilindros concéntricos (diámetros: sensor = 40 mm, copa = 43.4 mm, altura: 60 mm). Se realizaron dos ciclos de ascenso–descenso consecutivos, en un intervalo de velocidades de cizalla de 0.13 a 660 s⁻¹, seguidos de un descenso final con una distribución logarítmica de velocidades de cizalla. Cada uno con un tiempo de 4 minutos.

Pruebas oscilatorias de baja amplitud a 60 °C se realizaron en el mismo equipo (Haake RT20). Previo al barrido de frecuencia se realizó un barrido de esfuerzo a 1Hz, con la finalidad de identificar la zona de viscoelasticidad lineal. Para las pastas de almidón a 4%, la zona se encontró entre 2 y 4 Pa, mientras que para las pastas de almidón con 2 y 3%, la zona se localizó entre 6 y 10 Pa.

Geles

En geles se realizaron pruebas de cizalla oscilatoria de baja amplitud a 25 °C en un Reómetro Haake (rotovisco RV 20 CV 20N) empleando la geometría de placas paralelas con diámetro de 19.25 mm y espacio entre las placas de 3 mm. Las placas se cubrieron con arena fina (tamizada en malla 100), aplicando una capa de barniz y rociando sobre ésta la arena cuyo exceso se retiró después de haber secado el barniz. Esto se realizó con la finalidad de evitar el deslizamiento de la muestra entre las placas. Previo a la obtención de los espectros dinámicos se realizaron los barridos de deformación correspondientes para identificar la zona de viscoelasticidad lineal. La deformación seleccionada fue de 2%. En el Anexo 4 se presenta el comportamiento de la deformación en un barrido de frecuencias.

Para observar el efecto del envejecimiento de los geles sobre los módulos dinámicos se caracterizaron un gel de gelana 0.25% con 10 mM de CaCl_2 y un gel de gelana 0.25% con 3% de almidón y 10 mM de CaCl_2 a diferentes tiempos, después de su formación: 1, 24, 48 y 160 h.

Todas las pruebas se realizaron por triplicado y los datos se condensaron a través de la media, la desviación estándar y el coeficiente de variación.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 SOLUBILIDAD E HINCHAMIENTO

En el Cuadro 4.1 se presentan los resultados de solubilidad e hinchamiento de los gránulos de almidón de maíz ceroso modificado, para las pastas de almidón solo y pastas de almidón con 0.25% de gelana. Los primeros tuvieron una solubilidad promedio de $2.4 \pm 0.21\%$, la cual está muy cercana a la reportada en la literatura (Abdulmola y col., 1996a) para almidón de maíz ceroso modificado, que es de aproximadamente 2.7%. El coeficiente de variación entre los valores de solubilidad a diferentes concentraciones de almidón fue de 8.8%. En presencia de gelana el porcentaje de solubilidad disminuyó, sin embargo, esta disminución no fue la misma en todos los casos, observándose diferencias con respecto al almidón solo desde 1.5% hasta 50%. Estas diferencias y las variaciones se atribuyen a la imprecisión del método para determinar la solubilidad del almidón en las pastas con gelana, ya que se cuantifica la solubilidad de la gelana por separado y la solubilidad del almidón en la mezcla se obtiene por diferencia.

Cuadro 4.1 Solubilidad e hinchamiento de los gránulos de almidón

Conc. Almidón (%)	<i>Solubilidad</i>		<i>Hinchamiento</i>	
	Almidón solo	Almidón-gelana	Almidón solo (%)	Almidón -gelana (%)
1	2.42	1.71	27.25	31.11
2	2.26	1.25	27.15	30.00
2.5	2.68	1.27	28.08	29.50
3	2.44	2.41	27.66	30.74
3.5	2.05	1.49	28.15	30.02

El hinchamiento promedio del gránulo de almidón en las pastas de almidón solo fue de 27.6 ± 0.41 g/g, con un coeficiente de variación entre los valores de hinchamiento de las diferentes concentraciones de almidón empleadas de 1.89%, lo que significa que el hinchamiento del gránulo es independiente de la concentración de almidón, para el intervalo de concentraciones empleado. La presencia de gelana en el sistema promovió un

incremento en el hinchamiento del gránulo de almidón, sin embargo, este incremento fue constante entre las diferentes concentraciones de almidón y menor de 10 %. El hinchamiento promedio de los sistemas formados con mezclas de almidón-gelana fue de 30.2 ± 0.57 , con un coeficiente de variación de 1.49 %.

A partir de los valores de solubilidad e hinchamiento se calculó la fracción volumen efectiva, ϕ , para cada concentración de almidón, que representa el volumen de los gránulos hinchados en relación con el volumen total del sistema. En la Figura 4.1 es posible apreciar que existe una relación lineal ($r^2 = 0.998$) entre la fracción volumen y la concentración de almidón.

A una concentración de almidón a 2% la pasta de almidón corresponde a un sistema diluido ($\phi < 0.6$) (Steeneken, 1989), donde no existe un arreglo compacto de los gránulos hinchados debido a la presencia de un exceso de agua entre los mismos. En este caso la viscosidad de las pastas está determinada únicamente por la fracción volumen de la partícula.

La pasta de almidón a 3%, tuvo una fracción volumen de 0.81 que corresponde a un sistema concentrado en el cual se presenta el fenómeno de empacamiento (“close packing”), donde los gránulos hinchados ocupan todo el espacio disponible. Para partículas rígidas, se ha predicho que la condición de máximo empacamiento está dada para una fracción volumen de 0.74; sin embargo, se ha observado que con partículas suficientemente deformables, el valor de la fracción volumen puede ser mayor ($\phi \approx 1$ en ausencia de material soluble) (Doublier, 1987). Bajo estas condiciones la viscosidad está determinada tanto por la fracción volumen como por la rigidez de la partícula.

De la extrapolación de la gráfica en la Figura 4.1, se calculó un valor de fracción volumen de 1.06 para la pasta de almidón a 4%. Algunos autores (Bagley y Christianson, 1982; Steeneken, 1989) consideran que valores de ϕ mayores que la unidad carecen de significado, debido a que conforme aumenta la concentración de almidón, la cantidad de agua se convierte en el factor limitante, impidiendo el completo hinchamiento del gránulo.

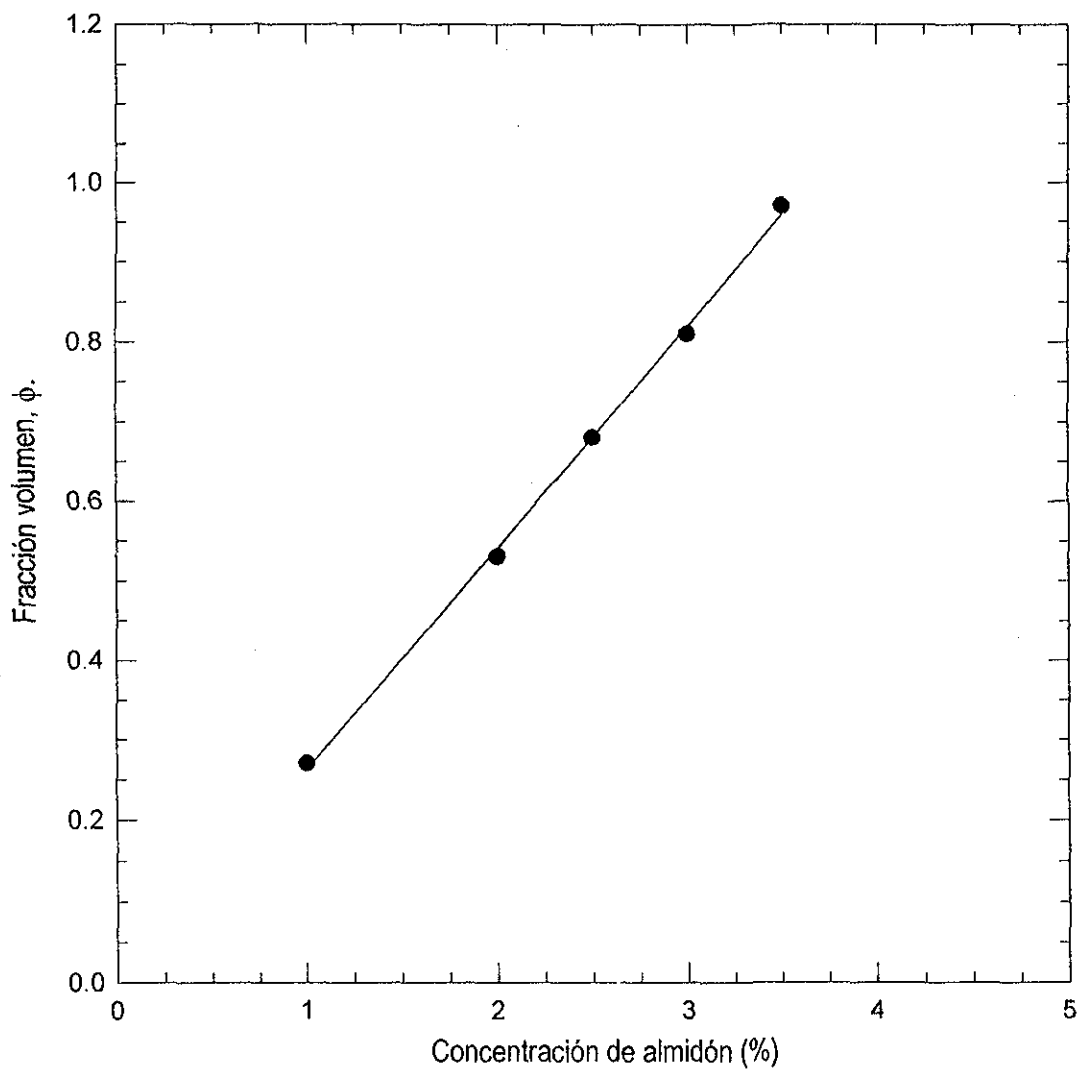


Figura 4.1 Fracción volumen de los gránulos hinchados.

4.2 PRUEBAS DE FLUJO A 60 °C

Las Figuras 4.2, 4.3 y 4.4 presentan los dos ciclos de ascenso–descenso de las mezclas almidón-gelana, almidón-gelana-iones y almidón solo para las concentraciones de almidón 2, 3 y 4%, respectivamente. En la Figura 4.2 las curvas de almidón solo (2A) y almidón con gelana e iones (2C), a altas velocidades de cizalla ($>300 \text{ s}^{-1}$ para 2A y $>550 \text{ s}^{-1}$ para 2C), muestran un cambio drástico en la pendiente de las curvas. Este cambio se puede atribuir a la presencia de flujos secundarios tales como los vórtices de Taylor, que se generan a altas velocidades de cizalla (Anexo 4). Para el caso específico de almidón solo (2A), los valores de esfuerzo y viscosidad registrados a velocidades de cizalla menores de 300 s^{-1} quedan fuera de los límites del sensor, por lo que este sistema no se tomó en cuenta para el análisis posterior de las curvas de flujo.

Las pastas con 2% de almidón y gelana (2B), y con gelana y iones (2C) presentaron disminución de la viscosidad con respecto al tiempo de cizalla, por lo que la curva de descenso quedó por debajo de la curva de ascenso, este fenómeno se conoce como tixotropía (Rao, 1999, Schramm, 1994, Windhab, 1995) y se considera como una manifestación de los cambios estructurales que ocasiona el cizallamiento en sistemas multifásicos. Ésta dependencia con el tiempo generalmente la muestran sistemas en los cuales la fase dispersa está constituida por agregados de partículas deformables, que bajo condiciones de cizalla sufren una disminución gradual en sus dimensiones, y en consecuencia, una reducción progresiva de la viscosidad (Lapasin y Pricl, 1995).

Las pastas con 3 y 4% de almidón (Figuras 4.3 y 4.4, respectivamente) presentaron el fenómeno inverso, en donde las curvas de descenso quedaron por encima de las curvas de ascenso. Este fenómeno ha sido observado también por otros autores en almidón de maíz ceroso entrecruzado (Da Silva y col., 1997 y Tecante y Doublier, 1999) y se ha nombrado como antitixotropía.

La pasta de almidón solo a 3% no muestra dependencia con el tiempo, ésta sólo aparece en las mezclas con gelana, por lo que dependencia con el tiempo observada se atribuye tanto al aumento de viscosidad de la fase continua así como a la influencia que ejerce el carácter viscoelástico de la gelana.

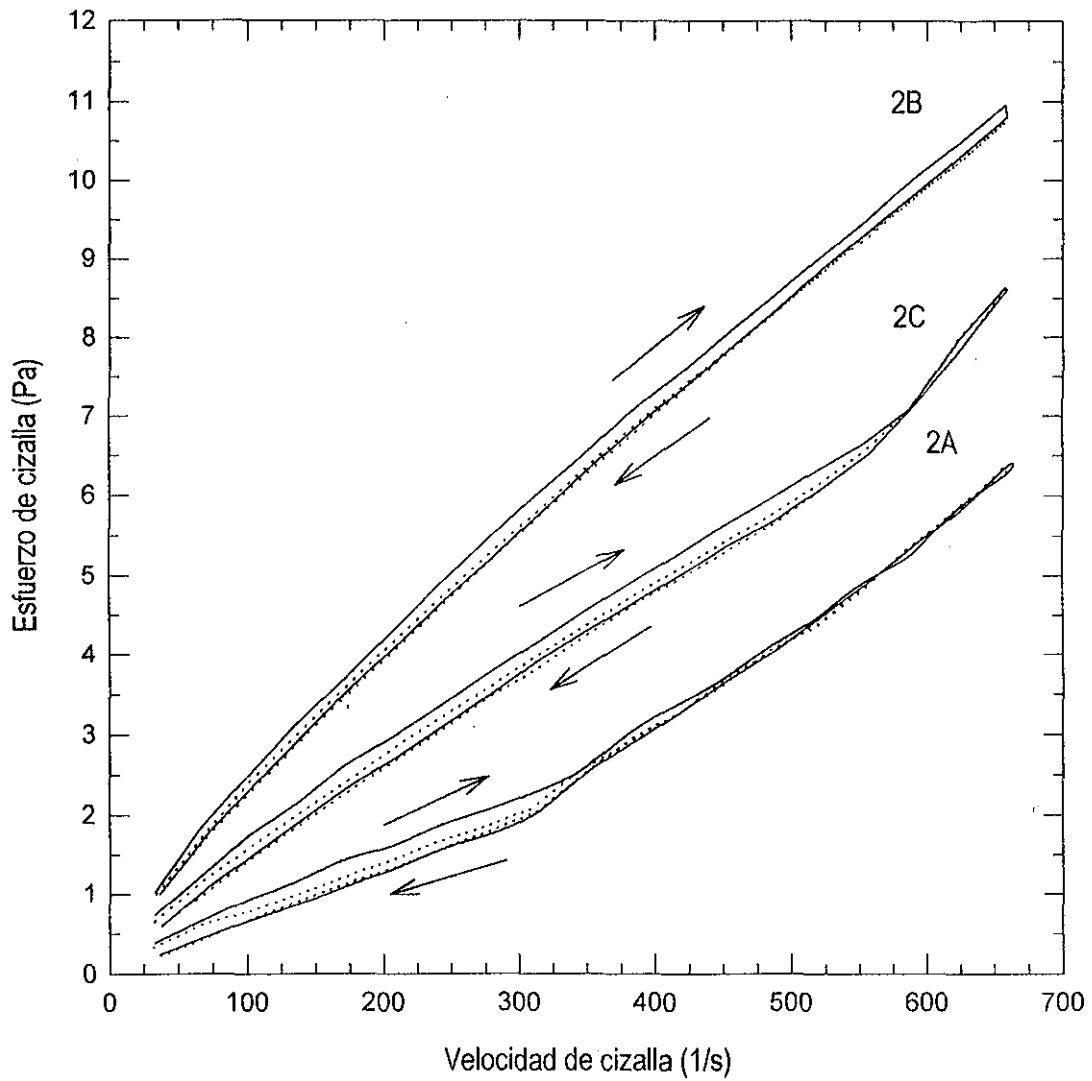


Figura 4.2 Pastas de almidón 2% a 60 °C. Primer ascenso-descenso (línea continua) Segundo ascenso-descenso (línea punteada). Almidón sólo (A), Almidón+gelana (B), Almidón +gelana+iones (C)

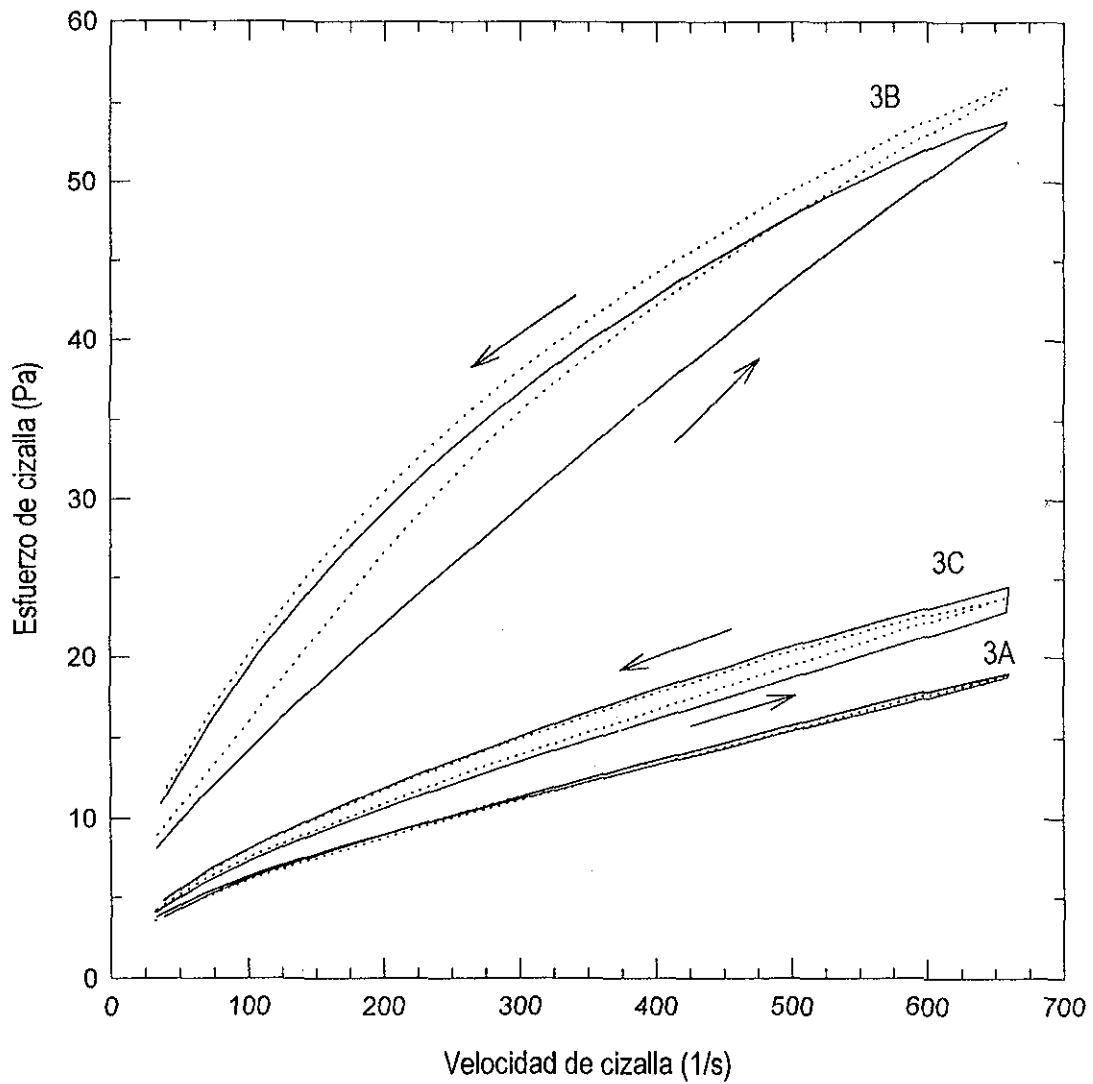


Figura 4.3 Curvas de flujo de almidón 3% a 60 °C. Primer ascenso-descenso (línea continua). Segundo ascenso-descenso (línea punteada). Almidón solo (A), almidón+gelatina (B), almidón +gelatina+iones (C).

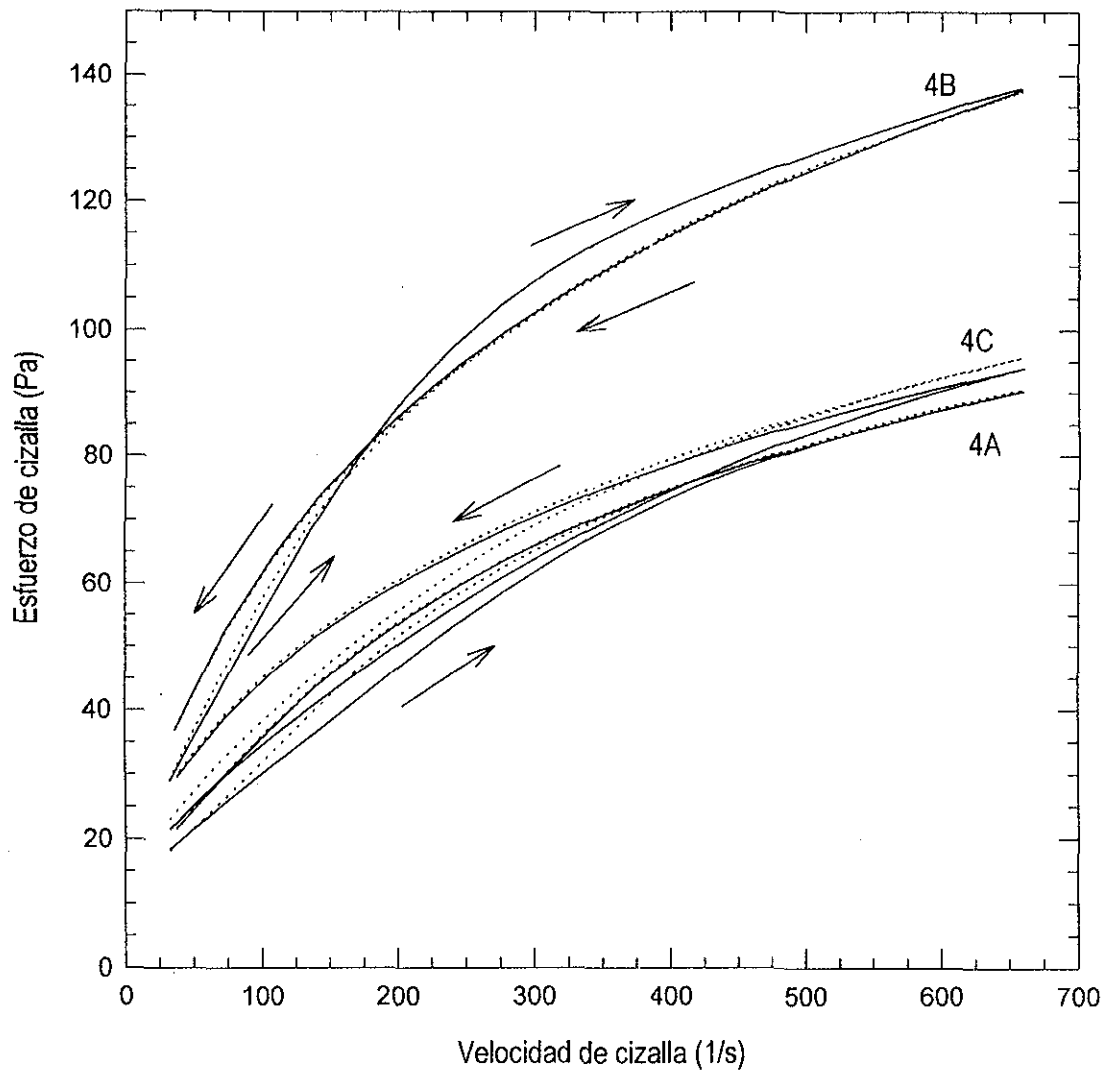


Figura 4.4 Curvas de flujo almidón 4% a 60 °C. Primer ascenso-descenso (línea continua). Segundo ascenso-descenso (línea punteada). Almidón solo (A), almidón+gelatina (B), almidón +gelatina+iones (C).

Todas las pastas con 4% de almidón presentaron dependencia con el tiempo, inclusive la pasta de almidón solo. La mezcla de almidón 4% con gelana presentó dos bucles de histéresis: a velocidades de cizalla mayores que 200 s^{-1} la curva de descenso queda por debajo de la de ascenso, mientras que a menores velocidades las curvas se invierten.

Rao (1999), sugiere que el fenómeno antitixotrópico se puede atribuir a la formación de agregados en forma de racimos entre los gránulos de almidón, debido a que éstos presentan grietas en su superficie que pueden servir como sitios de enlace que favorecen la adhesión o acoplamiento entre ellos. Desde otro punto de vista, Rao (1999) explica que la antitixotropía mostrada por las pastas de almidón se puede atribuir simplemente al cambio en la morfología del gránulo hinchado debida al cizallamiento. Cualquiera de estos dos fenómenos o inclusive una combinación de ambos pueden explicar la dependencia con el tiempo, sin embargo, debido a que es el cizallamiento el que promueve dicha adhesión, es lógico esperar que las pastas también presentaran el característico fenómeno de espesamiento por cizalla (“shear thickening”) que suele acompañar a la antitixotropía (Lapasin y Pricl, 1995), lo cual no sucede. Por lo que debe tomarse en cuenta el efecto que tiene la fase continua sobre la aparición de dicho fenómeno.

La histéresis que presentaron las curvas en el primer ciclo de ascenso–descenso sufre una importante reducción bajo un segundo ciclo de cizallamiento, e inclusive, en algunos casos tiende a desaparecer, por lo que se consideró que la curva en descenso logarítmico obtenida después de dos ciclos de ascenso–descenso corresponde a una descripción de las pastas de almidón una vez que han alcanzado una condición de mayor estabilidad estructural. La Figuras 4.5, 4.6 y 4.7 muestran las curvas de flujo correspondientes al descenso logarítmico de velocidades de cizalla realizado después de dos ciclos de ascenso-descenso.

En general, todas las pastas exhibieron comportamiento fluidificante característico de pastas de almidón de maíz (Doublier, 1987; Alloncle, y col, 1989; Giboreau, y col., 1994; da Silva, y col, 1997; Tecante y Doublier, 1999). Sin embargo, en las curvas de flujo de las pastas de almidón a 2%, éste comportamiento es menos pronunciado (Figura 4.5), es decir, se alejan más del comportamiento fluidificante.

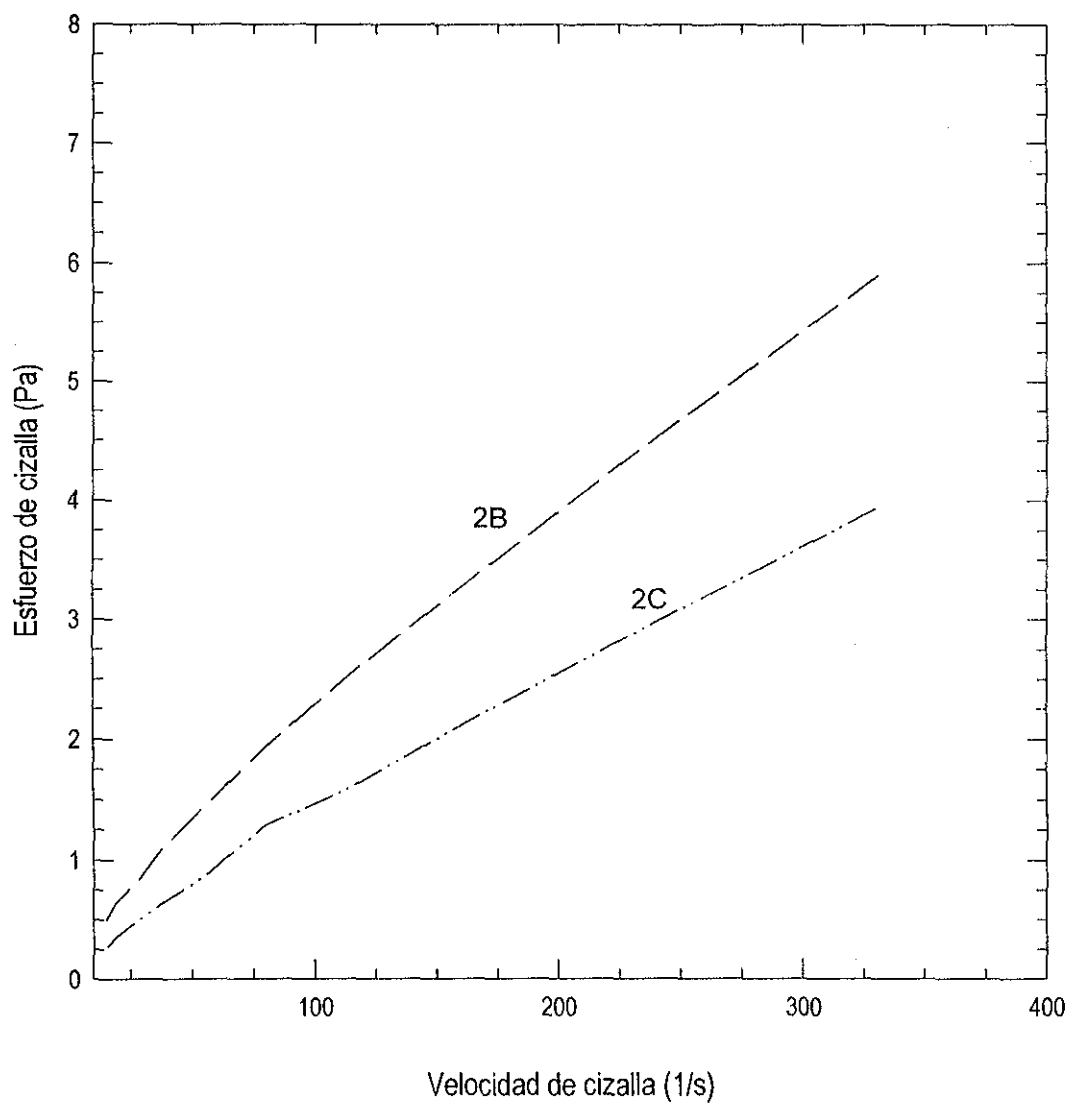


Figura 4.5 Curvas de flujo del descenso logarítmico. Almidón 2% +gelana (2B), almidón+gelana+iones (2C).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

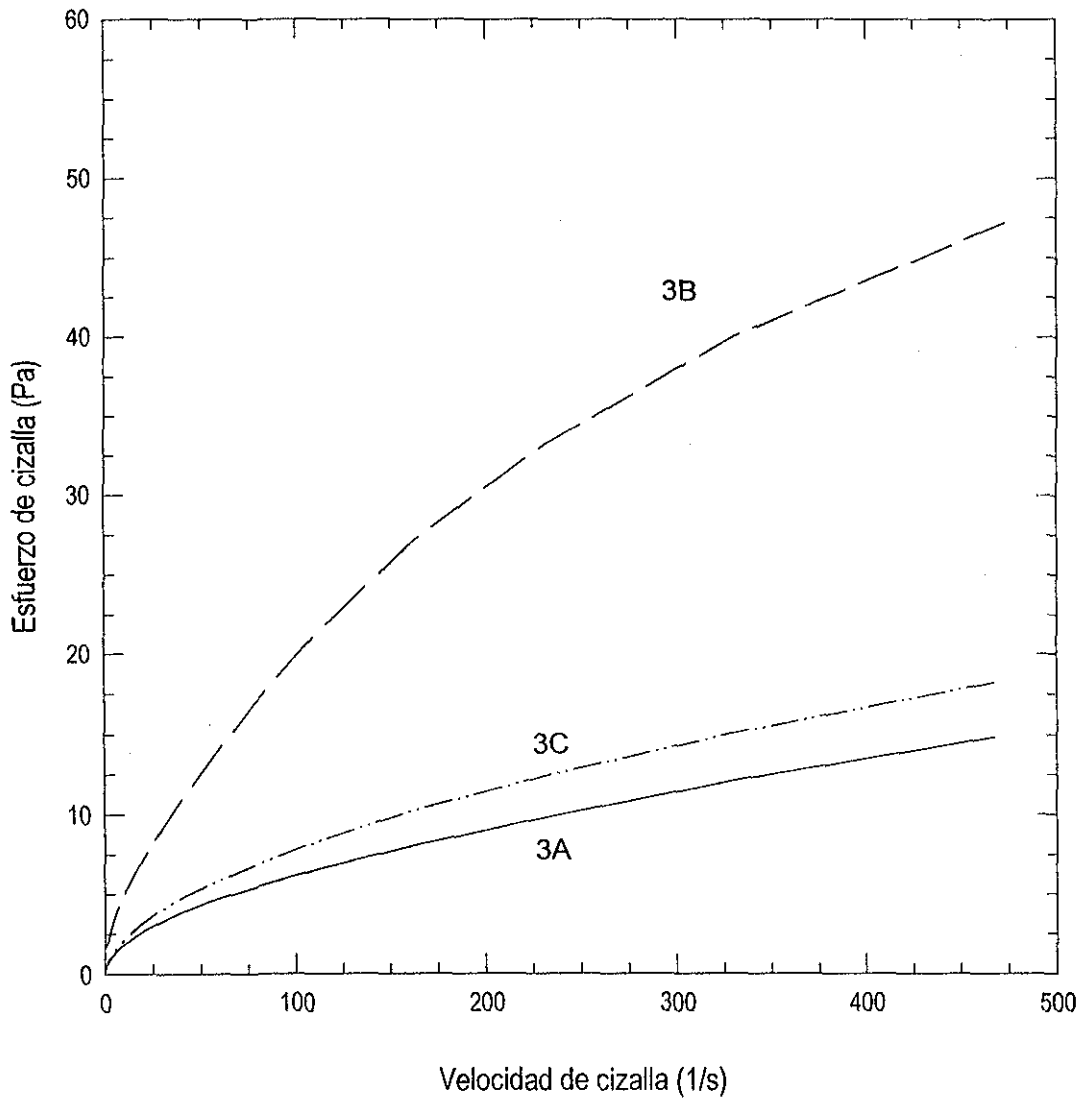


Figura 4.6 Curvas de flujo del descenso logarítmico, 60 °C. Almidón 3% solo (3A), almidón+gelana (3B), almidón+gelana+iones (3C).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

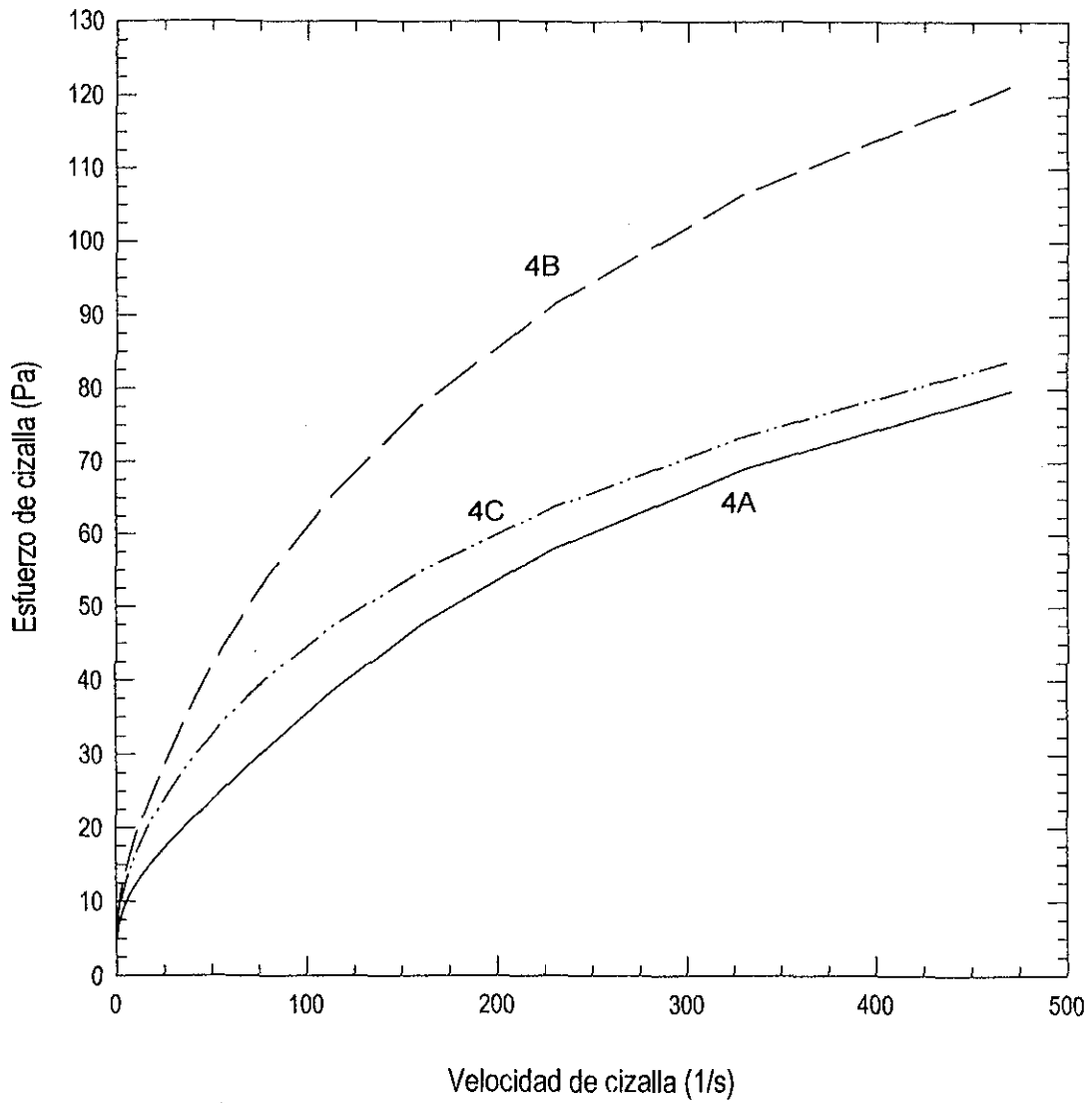


Figura 4.7 Curvas de flujo del descenso logarítmico, 60 °C. Almidón 4% solo (4A), almidón+gelana (4B), almidón+gelana+iones (4C)

En las Figuras 4.6 y 4.7 correspondientes a las concentraciones de almidón de 3 y 4%, respectivamente, se puede apreciar que al aumentar la concentración de almidón, y más aún con la adición de gelana, las curvas de flujo se alejan cada vez más del comportamiento newtoniano, volviéndose más fluidificantes bajo la aplicación de cizalla.

Para tratar de correlacionar el comportamiento de flujo se usó el modelo de la ley de la potencia:

$$\sigma = k \dot{\gamma}^n, \tag{4.1}$$

El modelo se aplicó en el intervalo de velocidades de cizalla de $10 \leq \dot{\gamma} \leq 500 \text{ s}^{-1}$, el cual corresponde a la zona central de velocidades de cizalla donde el comportamiento reológico de pastas de almidón, por lo general, puede ser descrito por la ecuación de la ley de la potencia (Lapasin y Prici, 1995). Los parámetros se reportan en el Cuadro 4.2.

Cuadro 4.2. Parámetros de la ley de la Potencia para las pastas de almidón a 60 °C correspondientes a la curva de descenso logarítmico, después de dos ciclos de ascenso-descenso, $10 \leq \dot{\gamma} \leq 500 \text{ s}^{-1}$.

Sistema	Descripción	k (Pa.s ⁿ)	n	r ²
2B	Almidón 2% + gelana	0.06	0.79	0.999
2C	Almidón 2% + gelana + iones	0.03	0.86	0.997
3A	Almidón 3% solo	0.54	0.54	0.999
3B	Almidón 3% + gelana	1.20	0.60	0.999
3C	Almidón 3% + gelana + iones	0.63	0.55	0.999
4A	Almidón 4% solo	3.22	0.52	0.996
4B	Almidón 4% + gelana	5.75	0.51	0.997
4C	Almidón 4% + gelana + iones	5.97	0.43	0.999

Las pastas de almidón a 2% presentaron valores de índice de comportamiento cercanos a la unidad, es decir, presentaron menor fluidificación por cizalla, debido a la baja concentración de partículas en la fase dispersa.

Al comparar las pastas de almidón solo a 3 y 4%, se observa un importante aumento en el valor del índice de consistencia, k , más no así en el índice de comportamiento al flujo, n . Con la adición de gelana a las pasta, se observa el mismo efecto sobre los parámetros n y k , es decir, presentan un aumento en el índice de consistencia, mientras que su comportamiento al flujo casi no se modifica, por lo que es posible atribuir el carácter fluidificante de las mezclas al almidón. Comparando con las pastas a 2% de almidón es posible apreciar que en las mezclas donde la fracción volumen corresponde a sistemas concentrados el índice de comportamiento tiende a ser constante, mientras que en un sistema más diluido, éste aumenta de manera importante, alejándose del comportamiento fluidificante.

En la Figura 4.8 se presentan los datos del descenso logarítmico para las pastas de almidón solo y de las mezclas, en coordenadas logarítmicas. Esta figura muestra que las curvas de flujo, particularmente la pasta de almidón a 3% con gelana (3B) y las que contienen 4% de almidón, no pueden ser descritas completamente por la ley de la potencia, debido a la curvatura presentada a bajas velocidades de cizalla. Esta tendencia se atribuyó a la presencia de un esfuerzo de fluencia, cuya posible existencia se puede asumir si la relación entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla ($\sigma/\dot{\gamma}$) tiende a un valor infinito a una baja velocidad de cizalla (Giboreau, 1994), y si la fracción volumen de las partículas dispersas corresponden a un sistema concentrado, como en el caso de las pastas de almidón a 3 y 4%, debido a que en sistemas donde la concentración de la fase dispersa es alta, su fuerza de interacción genera un valor de fluencia el cual representa una fuerza crítica que debe ser aplicada antes de que el movimiento inicie (Windhab, 1995). Dicho esfuerzo es característico en almidones de maíz ceroso entrecruzado (Giboreau y col, 1994; Da Silva y col., 1997). El modelo que describe satisfactoriamente estas pastas es el de Herschel-Bulkley:

$$\sigma = k \dot{\gamma}^n + \sigma_0 \quad (4.2)$$

Este modelo introduce un esfuerzo de fluencia, σ_0 , cuyo valor se puede deducir de la extrapolación a la velocidad de cizalla cero (Rao y Steffe, 1997). Los valores de los

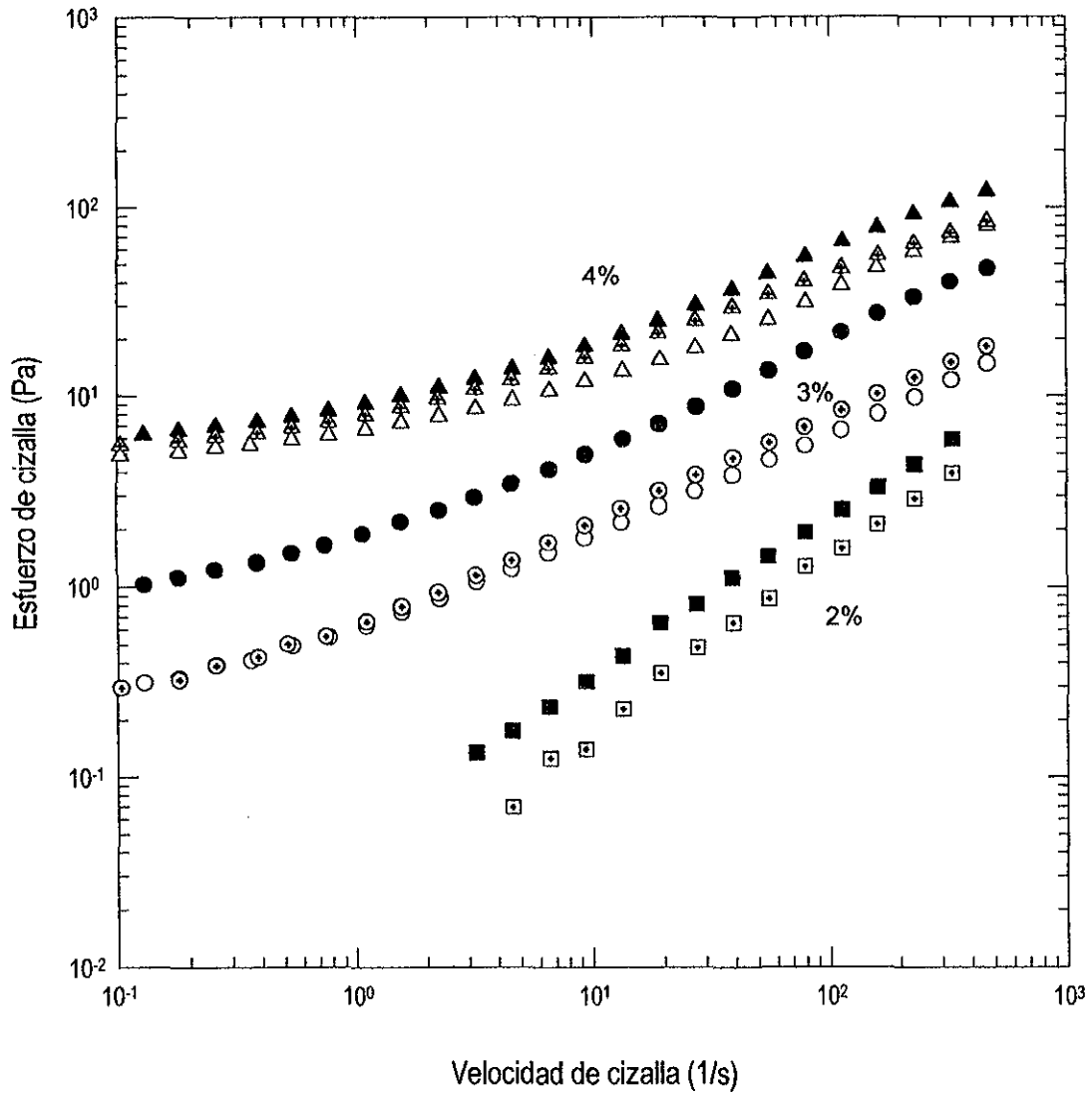


Figura 4.8 Curvas de flujo en coordenadas logarítmicas. Almidón solo (símbolos vacíos), almidón+gelatina (símbolos oscuros), almidón+gelatina+iones (símbolos punteados)

parámetros del modelo Herschel-Bulkley para las pastas 3B, 4A, 4B y 4C en el intervalo de velocidad de cizalla de 0.3 a 600 s⁻¹ se presentan en el Cuadro 4.3.

Cuadro 4.3 Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley

Sistema	k (Pa.s ⁿ)	n	σ_0 (Pa)*	r ²
3A	1.39	0.56	0.5	0.995
4A	2.58	0.54	4.0	0.997
4B	3.89	0.56	5.0	0.999
4C	3.33	0.53	4.5	0.999

*determinado por extrapolación

La presencia de gelana en los sistemas dió como resultado un incremento en los valores de viscosidad de las mezclas en comparación con los valores de viscosidad de las pastas de almidón solo (Figura 4.9), lo que hace pensar en un efecto sinergista. De acuerdo con Alloncle y col. (1989), este efecto sinergista se puede atribuir a un aumento de la concentración de gelana que junto con el agua constituye la fase continua, debido a la captación del agua por los gránulos de almidón durante el hinchamiento, los cuales constituyen la fase dispersa. Con base en esto se esperaría que el efecto sinergista fuera de la misma magnitud o mayor en todos los casos, ya que a mayor concentración de almidón, existe mayor captación de agua y, en consecuencia mayor concentración de gelana. Sin embargo, la Figura 4.9 muestra que ésta no es la explicación más satisfactoria de dicho fenómeno, ya que el efecto sinergista es menos pronunciado conforme aumenta la concentración de almidón, el cual se convierte paulatinamente en el principal responsable del comportamiento de las mezclas. Por lo tanto, el incremento en la viscosidad se puede atribuir ciertamente a un aumento en la viscosidad de la fase continua, pero debido simplemente a la presencia del hidrocólido, lo cual impide el libre movimiento de los gránulos de almidón hinchados, y cuyo efecto disminuye al aumentar la fracción volumen que ocupan los gránulos hinchados, hasta volverse prácticamente despreciable. En la Figura 4.10 esto se distingue claramente, al graficar la relación de la viscosidad de las mezclas almidón-gelana, η_M con respecto a la viscosidad de las pastas de almidón solo, η_A , en

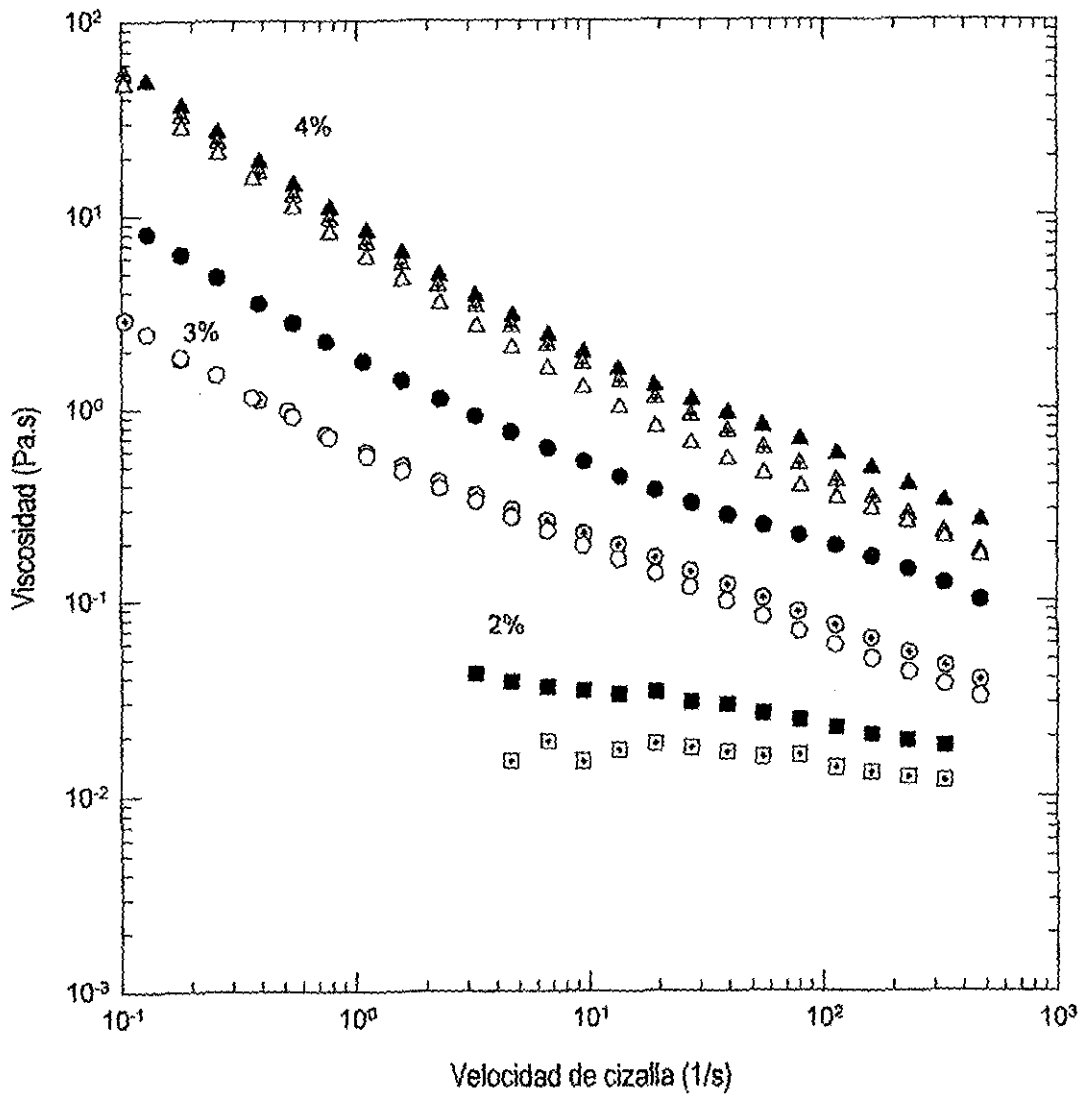


Figura 4.9 Viscosidad de las pastas a 60°C. Almidón solo (símbolos vacíos), almidón+gelatina(símbolos oscuros), almidón+gelatina+iones(símbolos punteados).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

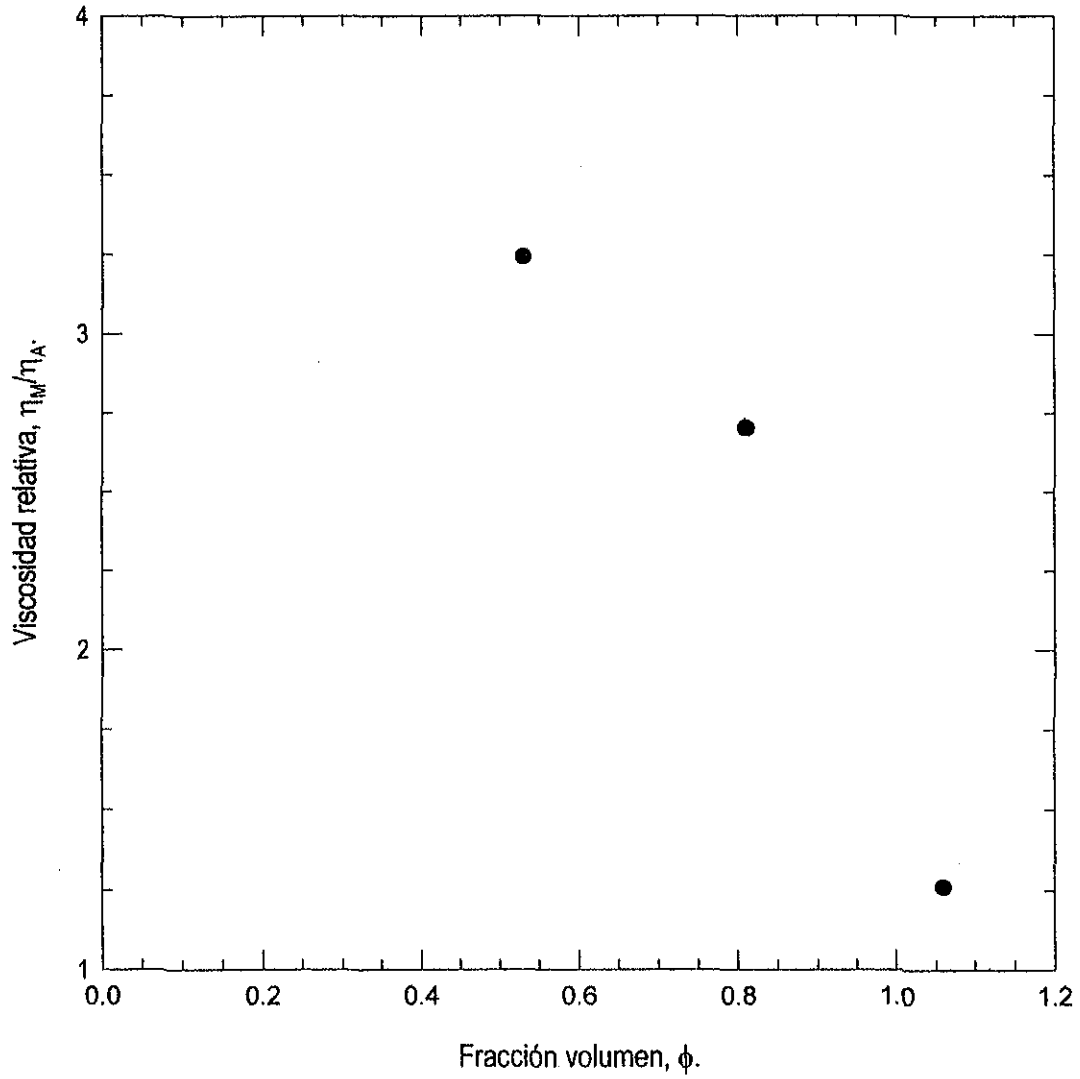


Figura 4.10 Viscosidad relativa, η_M/η_A , en función de la fracción volumen.
Velocidad de cizalla = 100s^{-1} .

función de la fracción volumen, donde se observa que dicha relación tiende a uno conforme la fracción volumen está próxima a la unidad.

La presencia de iones calcio en las mezclas de almidón-gelana modificó la viscosidad de las mismas (Figura 4.9), lo cual no es raro dada la sensibilidad de la gelana a la presencia de iones. Sin embargo, al contrario de lo que se pudiera esperar, la adición de iones promovió una disminución en la viscosidad aparente de las pastas. El mismo fenómeno fue observado por Tecante y Doublier (1999), para los sistemas de almidón de maíz ceroso modificado-k-carragenina en presencia de iones potasio.

En soluciones diluidas las cadenas del polímero están separadas y su viscosidad intrínseca, $[\eta]$ depende sólo de las dimensiones de la cadena del polímero, e indica el volumen hidrodinámico ocupado por la molécula polimérica. De acuerdo con Jampen y col. (2000), la gelana en soluciones diluidas, es decir, concentraciones menores a 0.5%, se comporta como un polímero cargado, para el cual la viscosidad intrínseca disminuye como una función del incremento en la fuerza iónica, atribuyéndose a cambios conformacionales dentro del polímero, lo cual puede dar como resultado una conformación más compacta, ocupando un volumen hidrodinámico menor.

Con base en lo anterior, al preparar pastas de almidón-gelana con concentraciones de iones menores que 10 mM de CaCl_2 , las curvas de flujo y la viscosidad de estos nuevos sistemas se esperaba que estuvieran arriba de los valores presentados por las pastas de almidón-gelana con 10 mM de CaCl_2 y abajo de los valores que mostró la mezcla de almidón-gelana sin iones. En la Figura 4.11 se muestran las curvas de flujo de mezclas de almidón-gelana con diferentes concentraciones de iones, en las cuales se aprecia que al disminuir la concentración de iones, las curvas de flujo quedan por encima de las curvas de flujo de la mezcla almidón-gelana sin iones. Este nos lleva a retomar el planteamiento de Alloncle y col. (1989), es decir, que existe una concentración de los componentes que están en la fase continua del sistema (gelana e iones), debido a una disminución del volumen de agua disponible en esa fase, obteniendo así un aumento en la concentración de iones en función

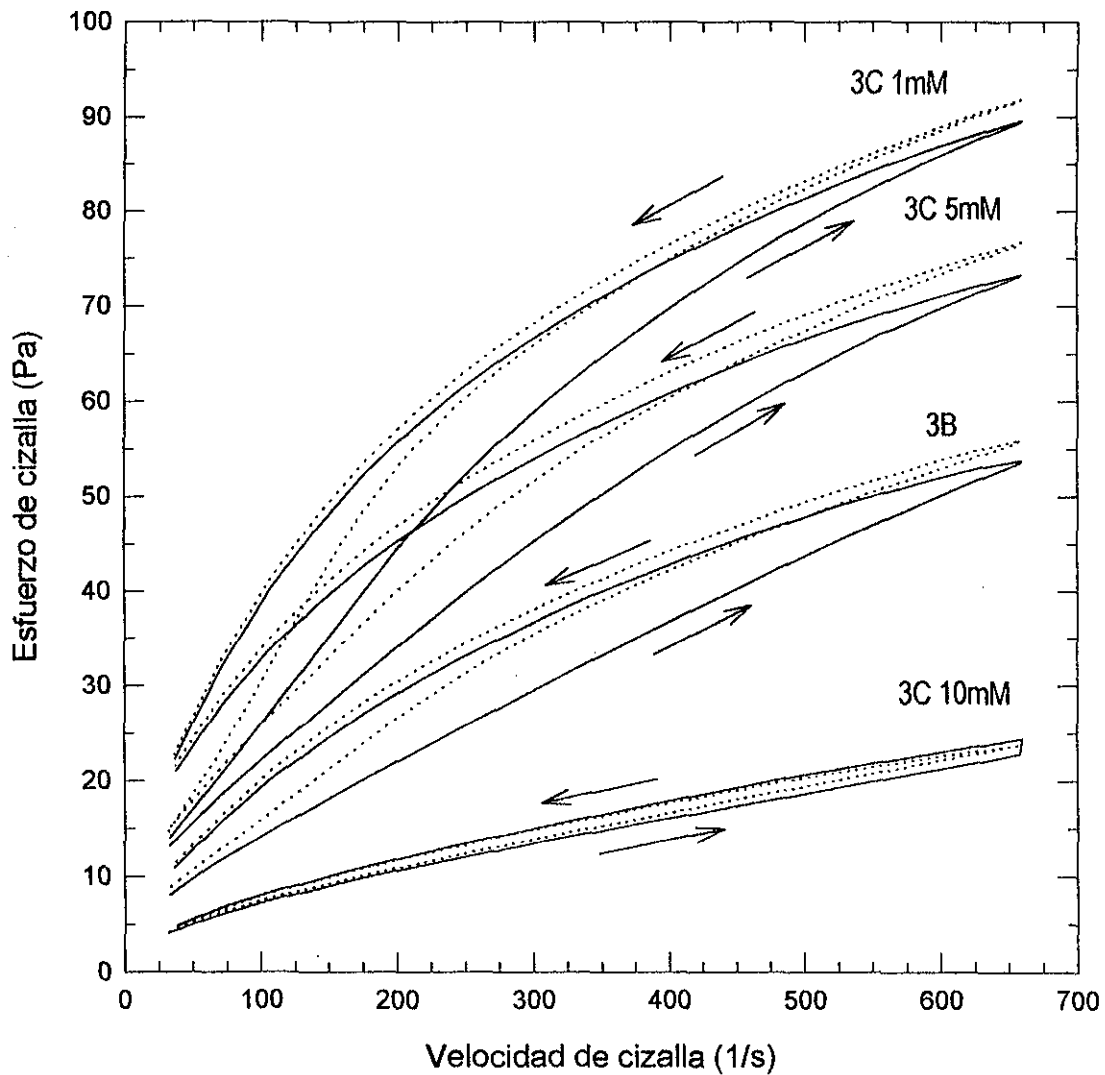


Figura 4.11 Curvas de flujo de almidón 3% en presencia de gelana + CaCl_2 a 60°C . Primer ascenso-descenso (línea continua). Segundo ascenso-descenso (línea punteada), $\phi = 0.81$.

de la fracción volumen que ocupa el gránulo hinchado, dando como resultado un exceso de CaCl_2 cuando se adiciona una concentración 10 mM .

Con la finalidad de corroborar esta hipótesis, se determinó la concentración final de iones en la fase continua de las pastas, por absorción atómica, a partir de la curva patrón (Anexo 5). La concentración obtenida fue de 67 ppm de Ca^{++} , lo que equivale a 9.85 mM de CaCl_2 . Con esto se comprueba que no existe un aumento en la concentración de iones calcio.

A reserva de tener mayor evidencia experimental, el efecto de los iones sobre las pastas de almidón a 60 °C se puede explicar de la siguiente manera: La adición de iones a baja concentración (1mM) promueve la asociación de cadenas dando origen a la formación de dobles hélices (Figura 1.6), cuya formación se ve interferida con el aumento de iones, hasta el punto en el cual el exceso de iones calcio (10 mM) impide la formación de éstas hélices, al interaccionar con las cadenas aleatorias compactándolas y reduciendo su volumen hidrodinámico.

En estas gráficas las curvas de descenso también quedan por encima de las de ascenso, con una alta histéresis que disminuyó bajo cizallamiento continuo, pero sin llegar a desaparecer después de dos ciclos de ascenso–descenso. Es importante notar que en presencia de 10 mM de CaCl_2 el bucle de histéresis disminuye considerablemente, esto coincide con el hecho de que al compactar las moléculas de gelatina, éstas no desarrollan por completo sus propiedades, por lo que su efecto fue menor.

4.3 PRUEBAS OSCILATORIAS A 60 °C

La Figura 4.12 muestra las propiedades dinámicas, módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G'') en función de la frecuencia de las pastas de almidón solo a 2, 3 y 4% de concentración. El espectro mecánico de la pasta de almidón al 2% muestra que tanto el módulo de pérdida, G'' , como el módulo de almacenamiento, G' , son dependientes de la frecuencia. Dicha dependencia se ve reflejada en un aumento continuo de los valores de los módulos, de tal manera que el módulo de almacenamiento aumenta más rápido que el módulo de pérdida, de acuerdo con las siguientes relaciones de proporcionalidad: $G' \propto \omega^{1.92}$ y $G'' \propto \omega^{1.18}$. Los módulos G' y G'' tienden a cruzarse aproximadamente, a 13 rad/s, a

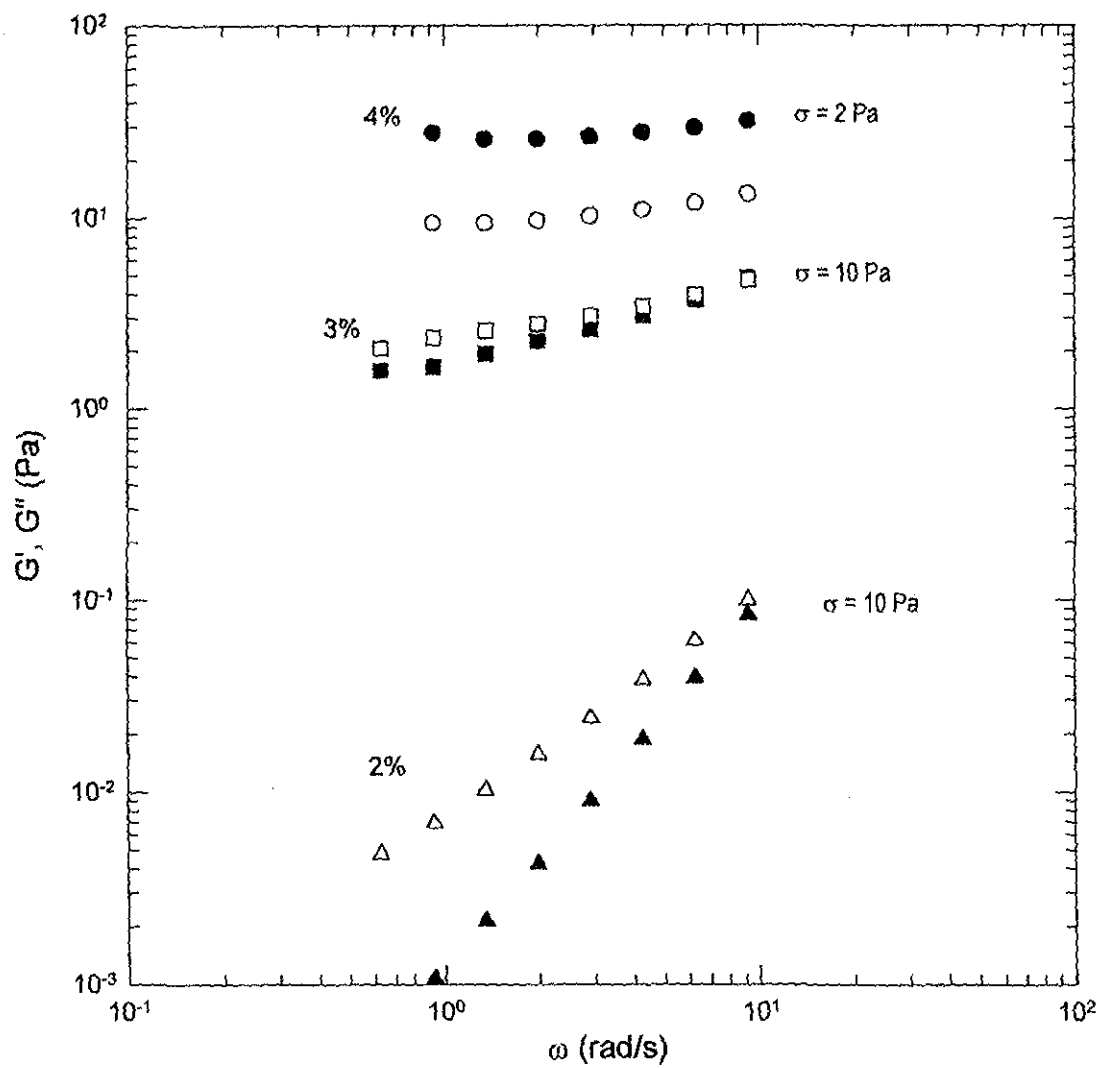


Figura 4.12 Espectro mecánico de pastas de almidón solo a 60 °C.
 G' (símbolos llenos), G'' (símbolos vacíos).

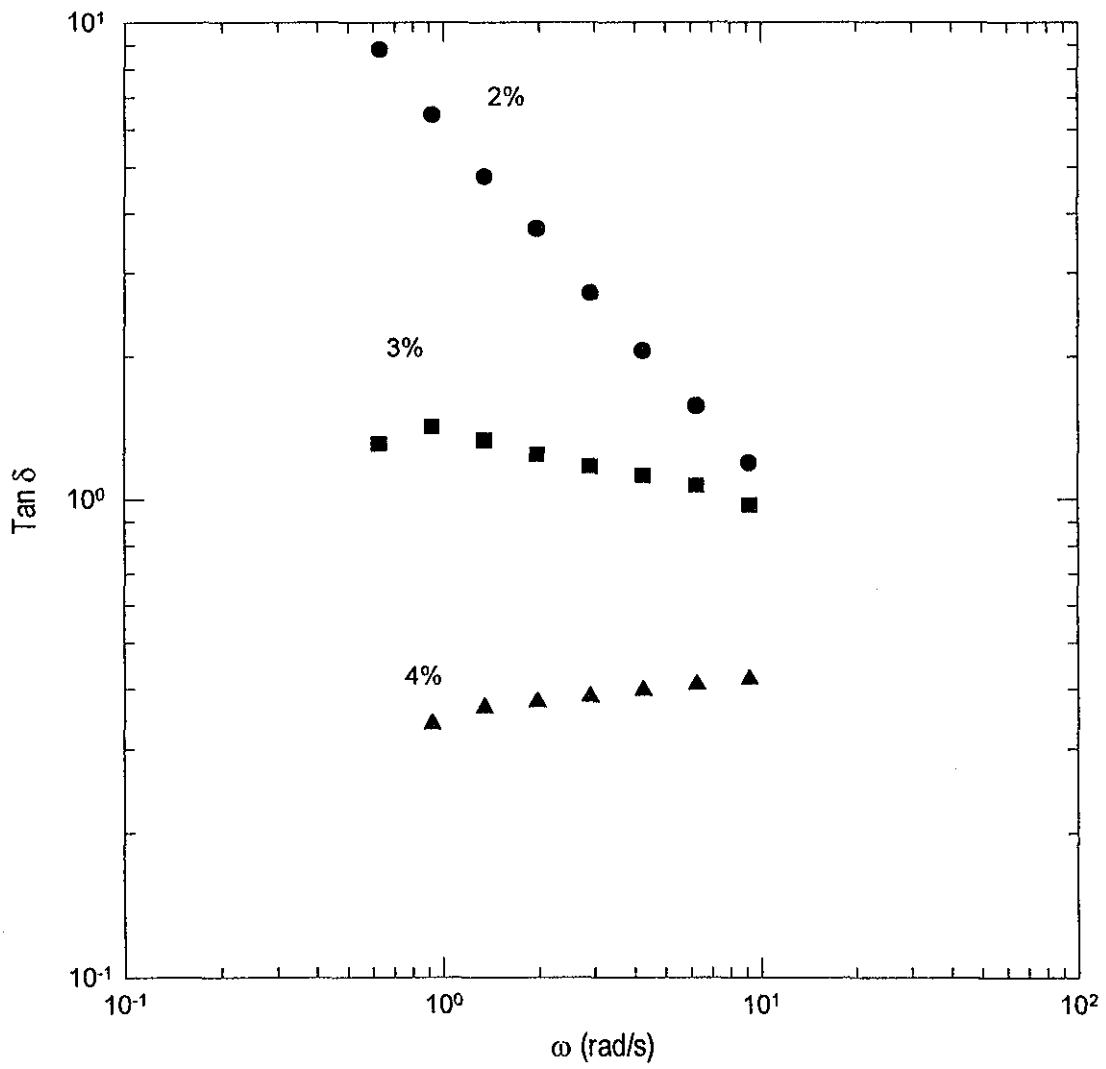


Figura 4.13 Tangente delta de pastas de almidón solo a 60°C.

partir de lo cual se esperaría la “meseta” (plateau) elástica con menor dependencia de la frecuencia para G' . Este comportamiento corresponde con la descripción de una dispersión diluida (Ferry, 1980) en la cual existe la transición de un régimen de frecuencia media a otro en donde la frecuencia es alta. En el primero las partículas tienen tiempo de rotar o cambiar su posición relativa dentro de un periodo de oscilación, por lo que G' , cuyos valores dependen únicamente de las partículas dispersas, es pequeña. A mayores frecuencias no hay tiempo para la rotación interna de las partículas, por lo que G' tiende a ser mayor que G'' y menos dependiente de la frecuencia.

El espectro de almidón a 3% es típico de una dispersión más concentrada, teniendo una marcada diferencia con el espectro de almidón a 2%, ambos módulos, G' y G'' tienen una menor dependencia con la frecuencia. El almidón a 4% mostró un espectro característico de dispersiones concentradas de partículas deformables y elásticas descrito por Evans y Lips, 1992, para el cual ambos módulos presentan poca dependencia con la frecuencia, siendo $G' > G''$ para el intervalo de frecuencias empleado. Estos resultados coinciden con los reportados por Tecante y Doublier (1999) para una almidón de maíz ceroso entrecruzado.

En la Figura 4.13 se muestran los valores de la tangente de δ obtenidos para las pastas de almidón solo. La pasta a 2% presentó altos valores de tangente de δ , la cual es inversamente proporcional con la frecuencia, esto se atribuye a la baja concentración de las partículas dispersas, ya que solamente éstas contribuyen al valor de G' , mientras que tanto la fase continua así como las partículas dispersas contribuyen al valor de G'' . Al aumentar la concentración de la fase dispersa, existe una mayor contribución sobre el módulo G' por lo que la tangente de δ disminuye así como su dependencia con la frecuencia, tal como se observa en las pastas a 3 y 4.

Las mezclas con gelana y 2% de almidón con y sin iones presentaron comportamiento viscoelástico similar al de la pasta de almidón solo (Fig. 4.14), con un ligero aumento en los valores de G'' , por lo que los valores de la tangente del ángulo δ son mayores con la presencia de gelana (Figura 4.15).

Las pastas de almidón 3% con gelana y con gelana e iones (Figura 4.16) tuvieron módulos de almacenamiento menores cuya dependencia con la frecuencia es más pronunciada. Es decir, se acercan más al comportamiento de una dispersión polimérica diluida. Esto se

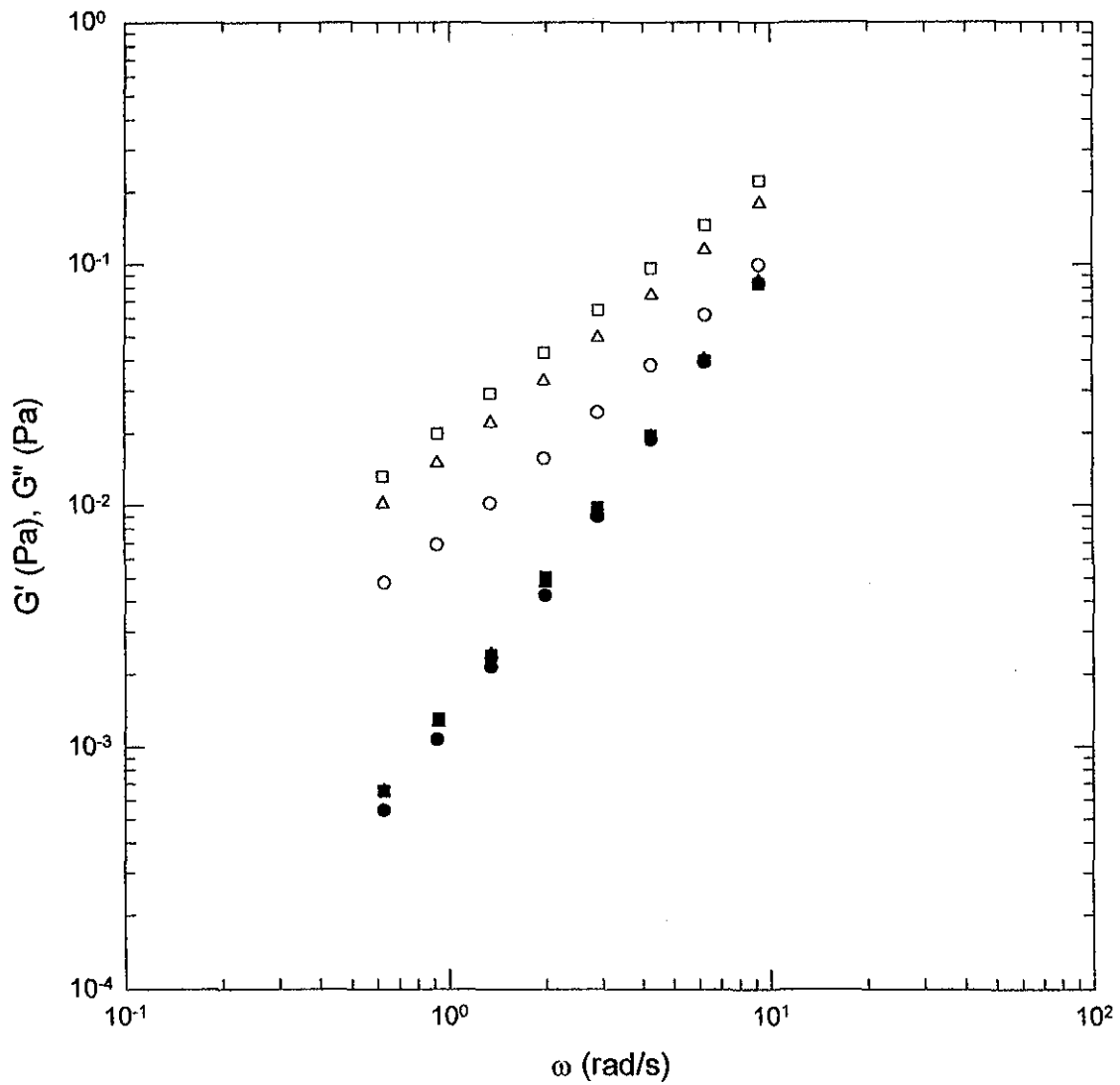


Figura 4.14 Almidón 2% solo (círculos), con 0.25% gelana (cuadros) y con gelana 0.25%, 10mM CaCl₂ (triángulos), a 60°C. G' Símbolos oscuros, G'' símbolos vacíos. $\sigma = 10$ Pa.

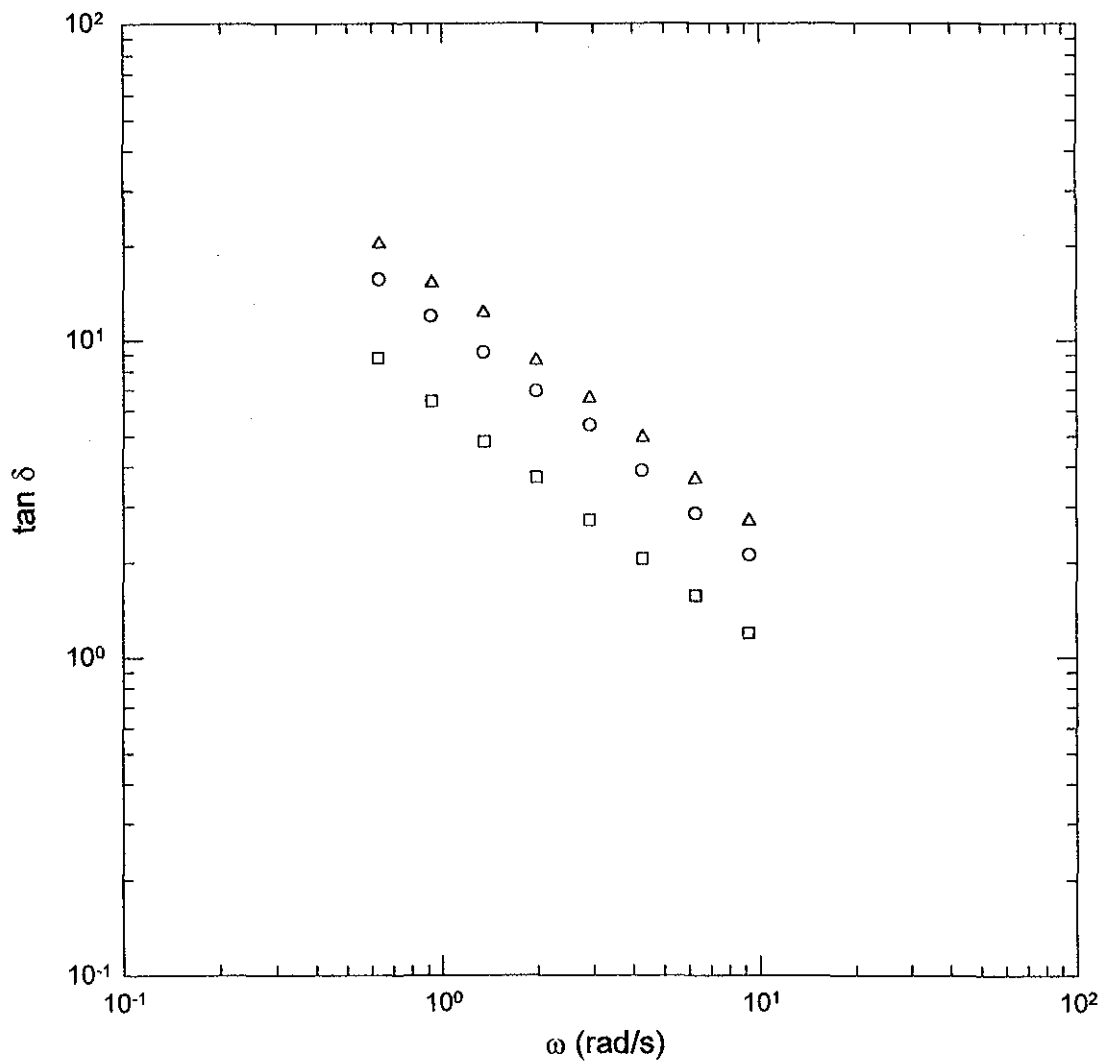


Figura 4.15 Almidón 2% solo (cuadros), con 0.25% gelatina (triángulos) y con gelatina 0.25%, 10mM CaCl_2 (círculos), a 60°C.

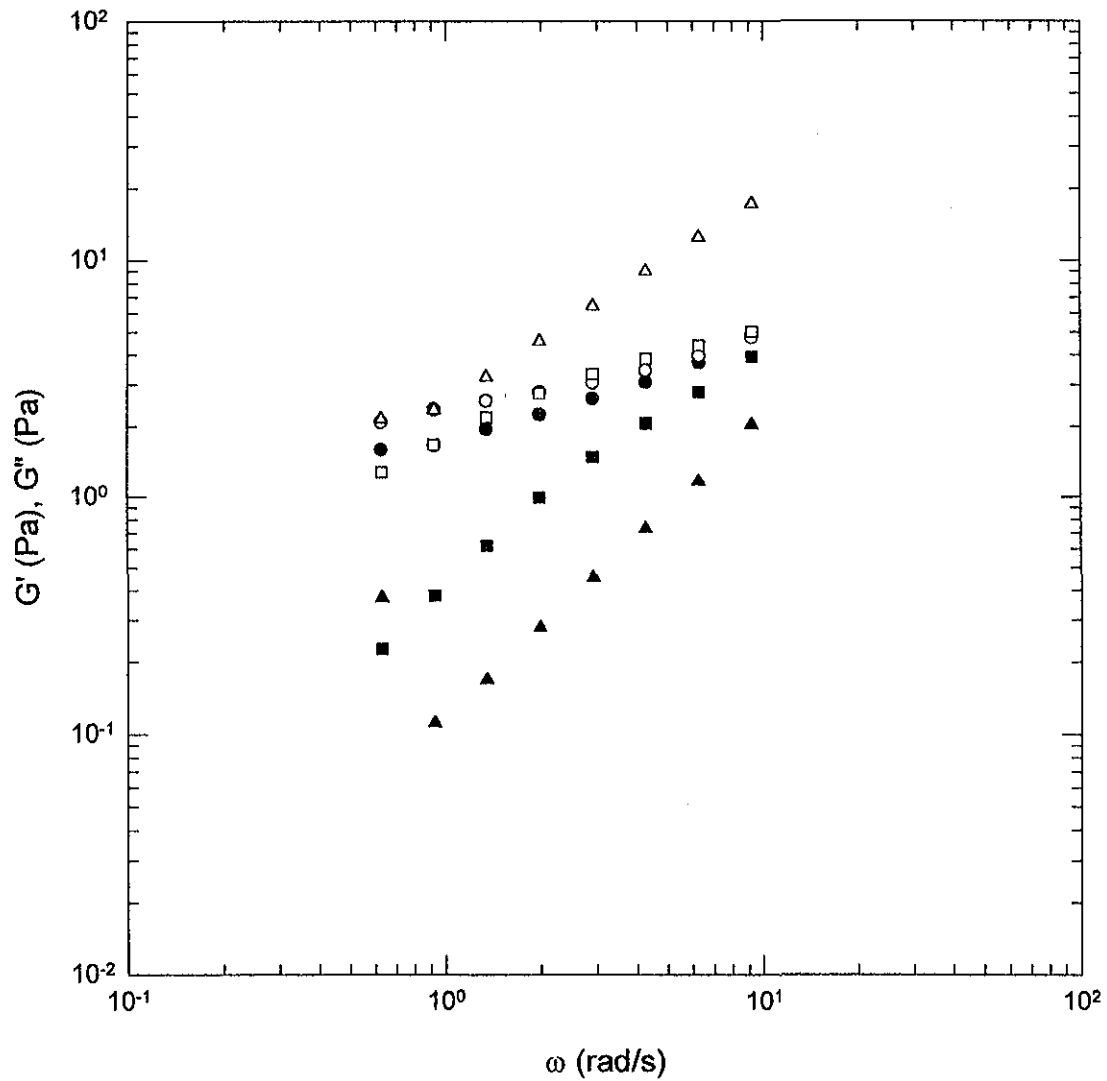


Figura 4.16 Almidón 3% solo (círculos), con 0.25% gelatina (cuadros) y con gelatina+iones (triángulos), 60 °C. G' Símbolos oscuros, G'' símbolos vacíos. $\sigma = 10$ Pa.

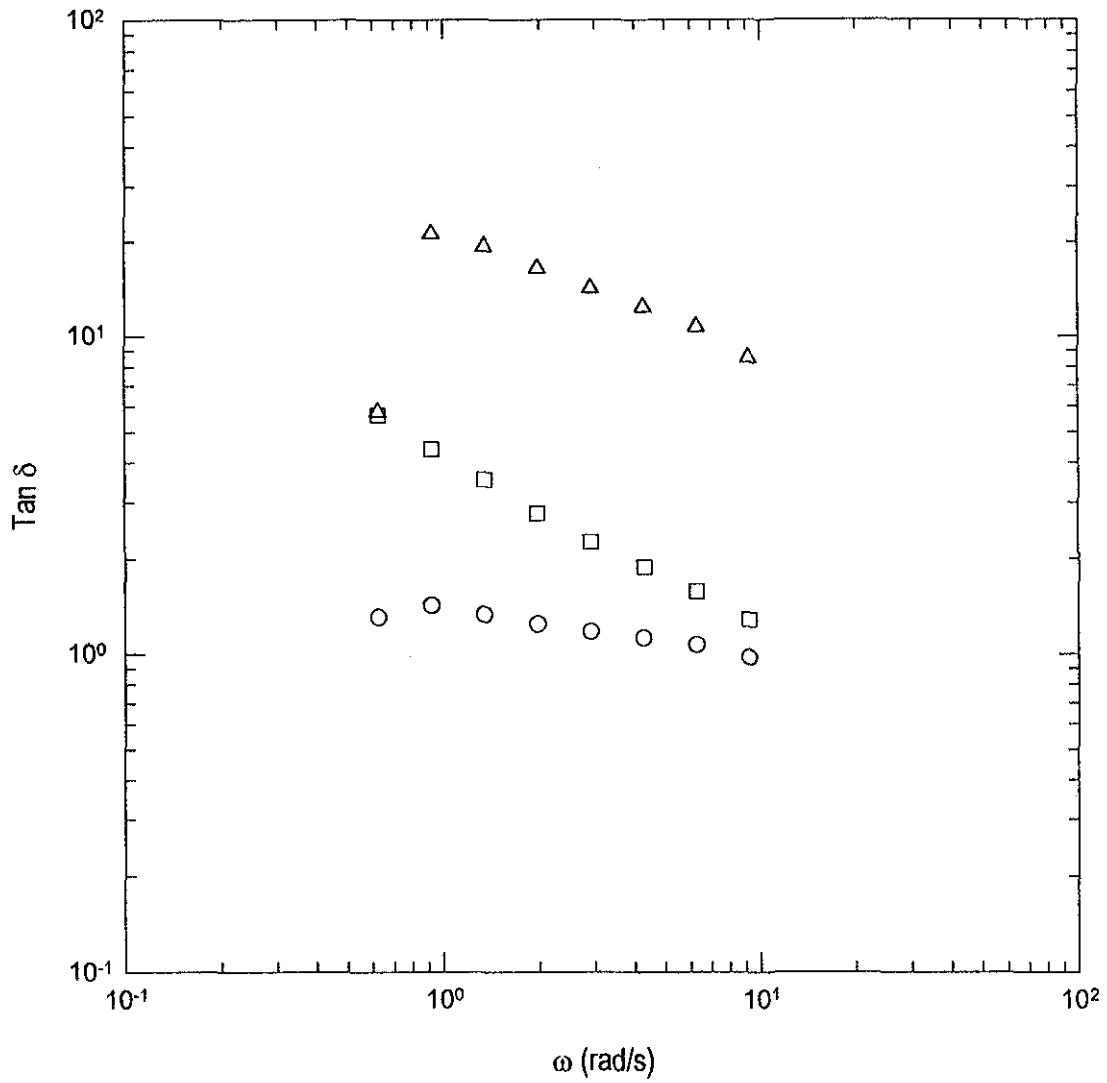


Figura 4.17 Almidón 3% solo (círculos), con 0.25% gelatina (cuadros), con gelatina 0.25% y 10 mM CaCl_2 (triángulos), 60 °C.

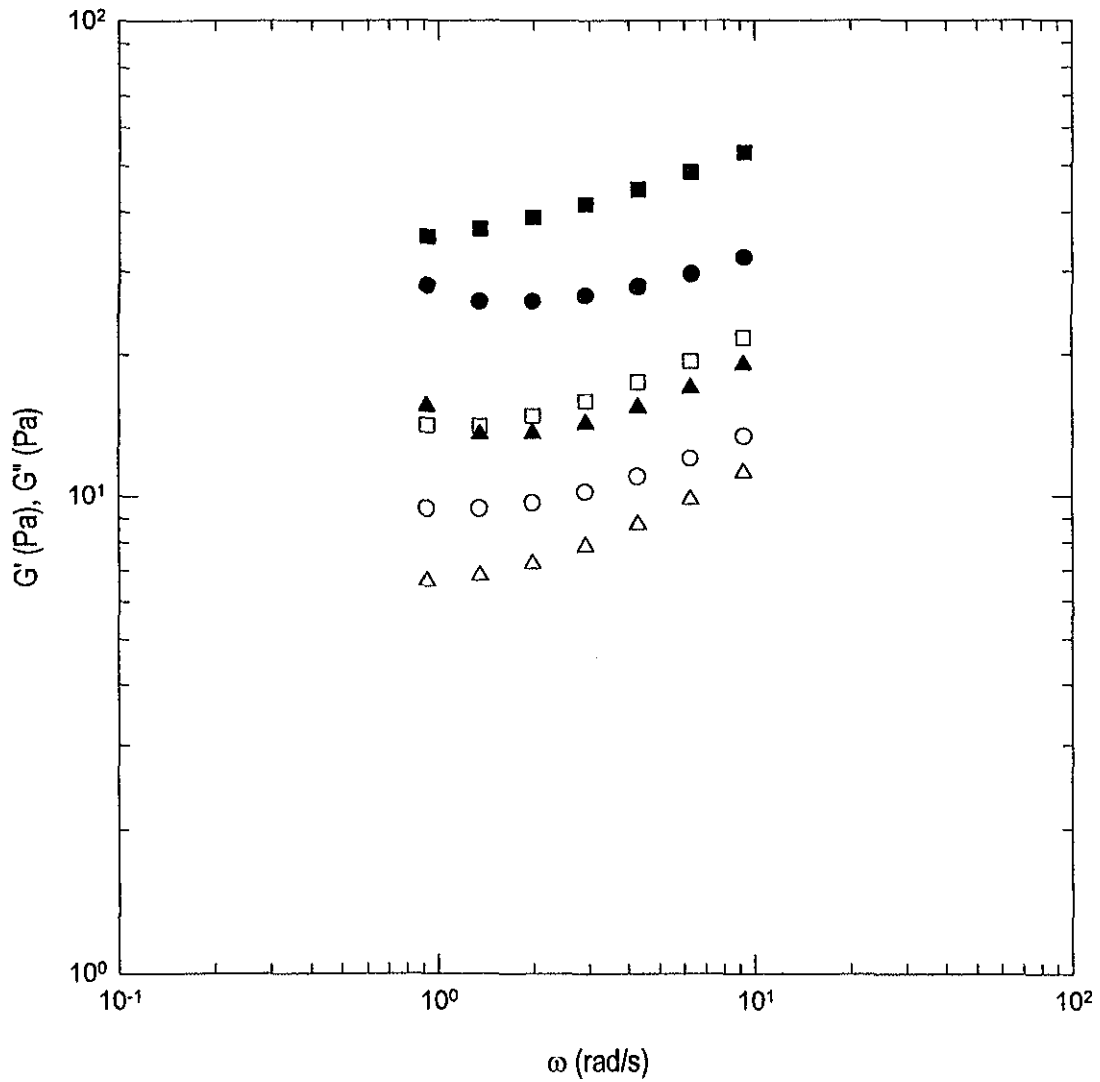


Figura 4.18 Almidón 4% solo (círculos), con gelatina 0.25% (cuadros) y con gelatina 0.25, 10 mM CaCl_2 (triángulos), a 60°C. Símbolos oscuros G' , símbolos vacíos G'' . $\sigma = 2$ Pa.

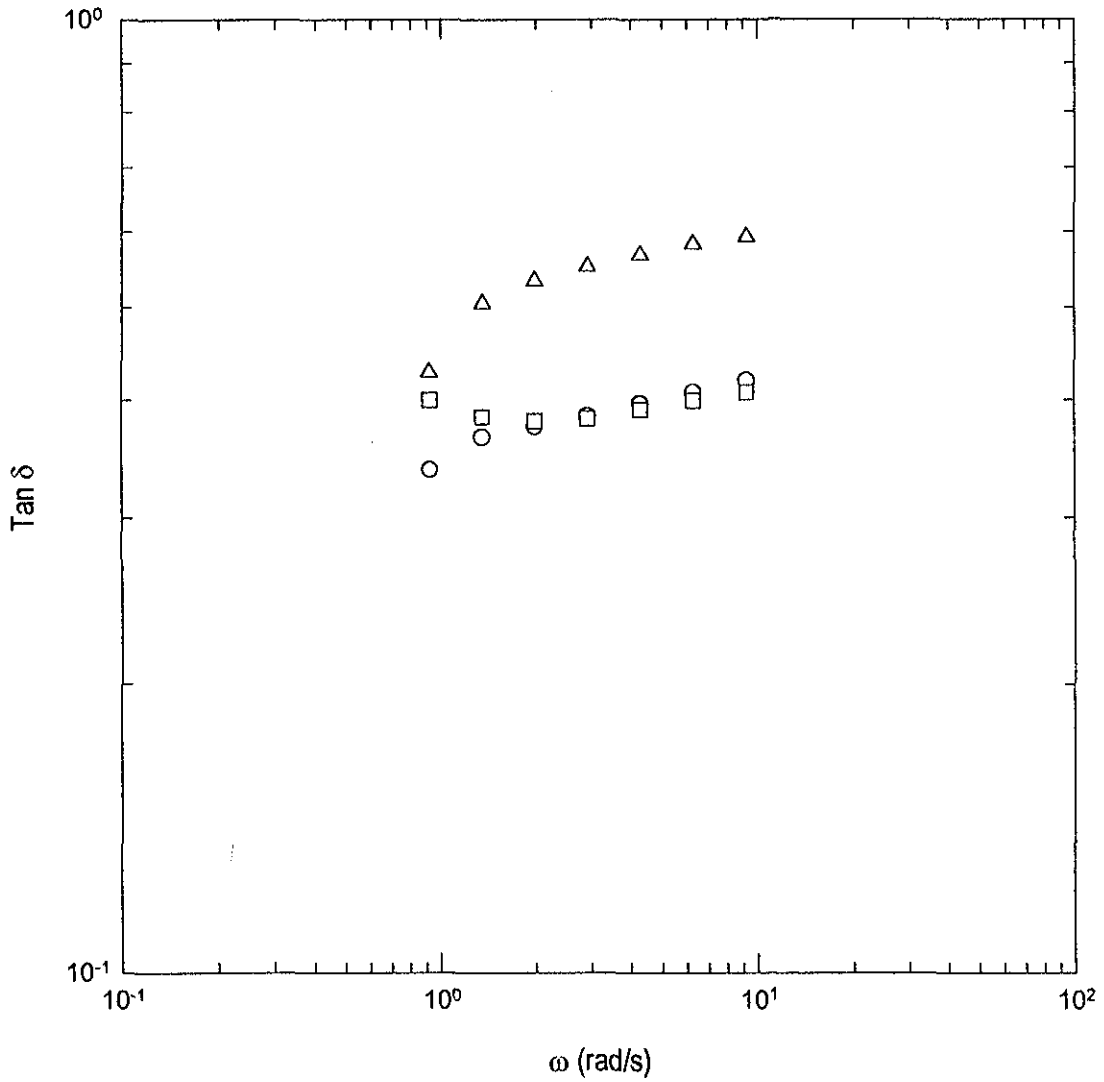


Figura 4.19 Almidón 4% solo (círculos), con gelatina (cuadros), con gelatina +iones (triángulos), 60 °C.

aprecia más claramente en la Figura 4.17 donde se observa cómo la tangente del ángulo δ aumenta y se vuelve más dependiente de la frecuencia, predominando el comportamiento viscoso. Esto se atribuyó a la contribución de la gelana, que en solución, a bajas concentraciones se comporta como una dispersión polimérica diluida.

En la Figura 4.18 se presentan los espectros mecánicos de almidón a 4% con gelana y con gelana e iones. Con la presencia de gelana se observó un ligero aumento en los módulos dinámicos, sin embargo predominaron las características viscoelásticas de la pasta de almidón solo, como se puede apreciar en la Figura 4.19. La adición de iones al sistema resultó en un aumento de los valores de la tangente del ángulo δ , lo que implica una disminución en el carácter elástico del sistema, es decir se aleja del comportamiento sólido.

Al igual que en las pruebas rotacionales, los módulos dinámicos de la mezcla con iones, quedan por arriba del espectro del almidón solo y por debajo del espectro de la mezcla almidón gelana, por lo que para corroborar su efecto se realizaron pruebas oscilatorias en mezclas de almidón a 3% con gelana y diferentes concentraciones de iones. Los resultados se presentan en la Figura 4.20. En esta Figura se observa cómo la adición de 1 mM y 5 mM de CaCl_2 promovió una disminución gradual de los módulos dinámicos, conforme aumentó la concentración de iones. Sin embargo, con 10 mM de CaCl_2 los módulos presentaron un incremento drástico. Con base en estos resultados se descarta la hipótesis planteada a partir de las pruebas rotacionales, en la que se considera que bajas concentraciones de iones inducen a la formación de dobles hélices, y que el aumento de iones interfiere en la formación de éstas hélices, por lo que disminuía la viscosidad de las pastas. Siendo así, la formación de dobles hélices se debe reflejar en un aumento de las propiedades elásticas del sistema, es decir, en un aumento del módulo de almacenamiento, G' , lo cual no se observa en los resultados experimentales (Figura 4.21). En estos, la tangente del ángulo delta aumentó conforme aumentó la concentración de iones, predominando cada vez más el comportamiento viscoso, sin embargo, a la concentración de 10 mM de CaCl_2 los valores de tangente delta disminuyen, resultando ser esta una concentración de iones crítica para la concentración de gelana presente en los sistemas (0.25%).

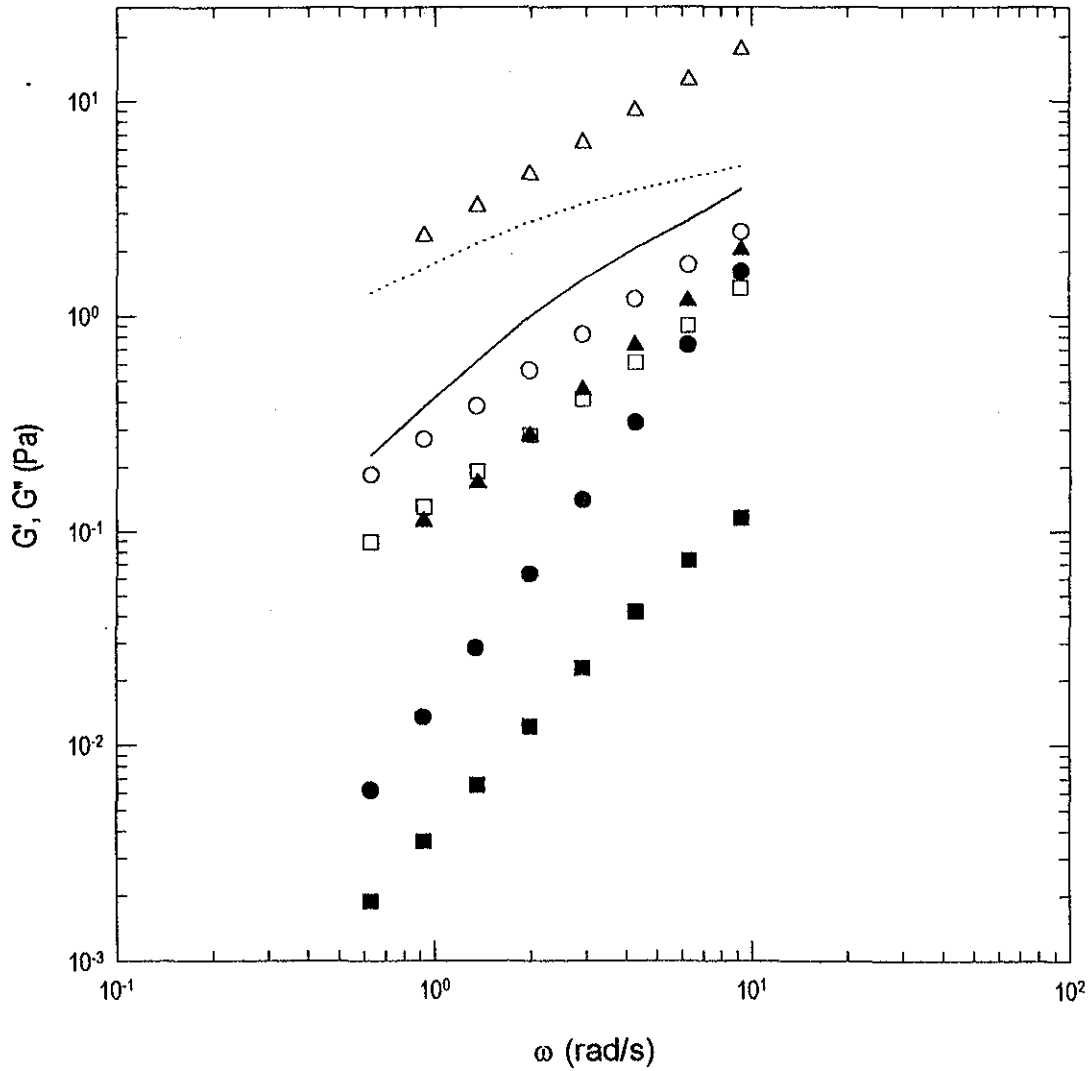


Figura 4.20 Pastas almidón 3% con gelana y diferentes concentraciones de iones CaCl_2 (1 mM CaCl_2 (círculos), 5 mM CaCl_2 (cuadros) 10 mM CaCl_2 (triángulos). Símbolos oscuros G'' , símbolos vacíos G' . G' 0 mM CaCl_2 (línea continua), G'' 0 mM CaCl_2 (línea punteada).

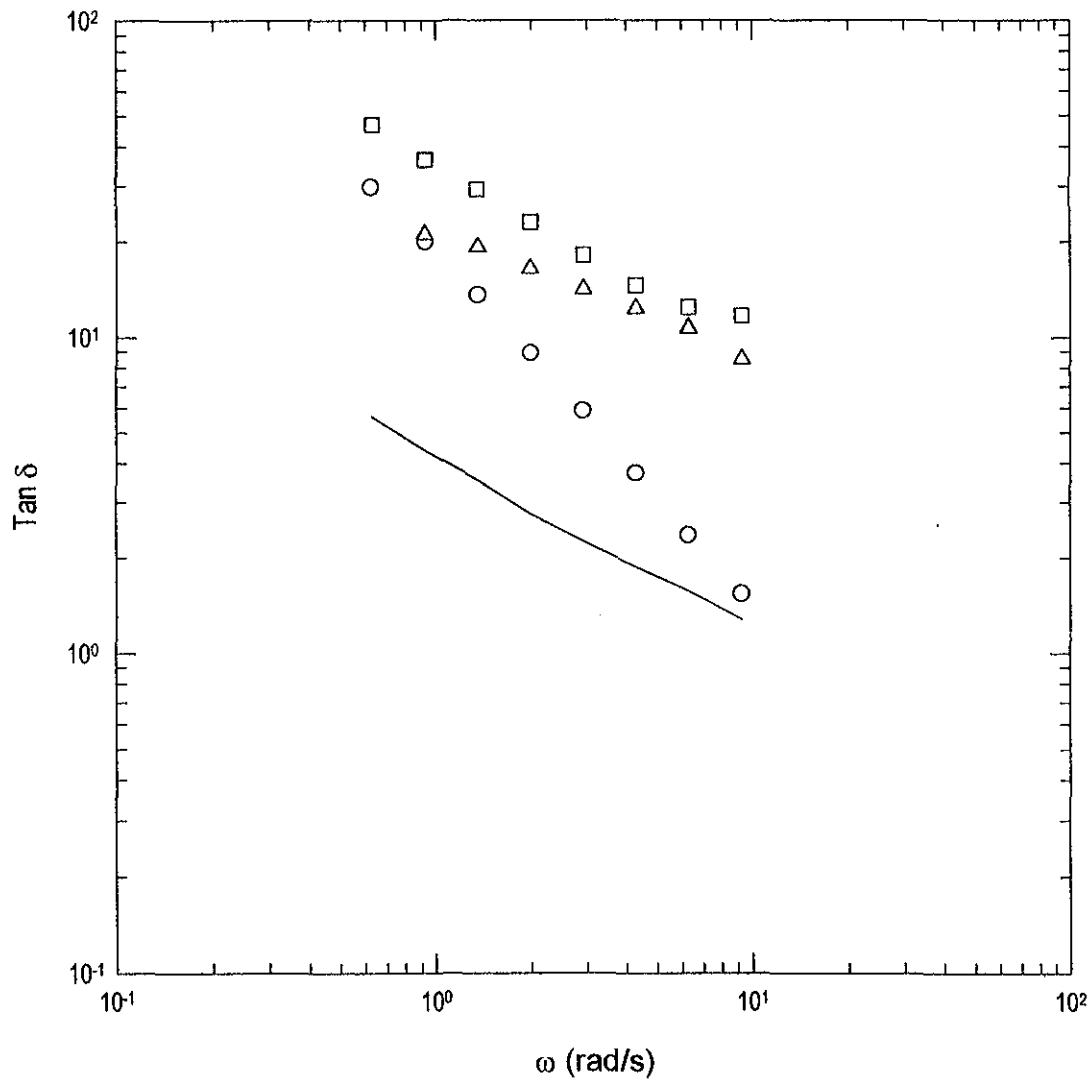


Figura 4.21 Tangente delta de pastas de almidón 3% con gelana y diferentes concentraciones de iones. 1 mM CaCl_2 (círculos), 5 mM CaCl_2 (cuadros), 10 mM CaCl_2 (triángulos), 0 mM CaCl_2 (línea).

4.4 PRUEBAS OSCILATORIAS A 25°C

Envejecimiento de los geles

Para observar el efecto del envejecimiento de los geles sobre los módulos dinámicos se caracterizaron un gel de gelana a 0.25% con 10 mM de CaCl_2 y un gel de gelana 0.25% con 3% de almidón y 10 mM de CaCl_2 a diferentes tiempos, después de su formación. Los resultados se presentan en la Figura 4.22. El módulo de almacenamiento del gel de gelana aumentó progresivamente con el tiempo, aunque muy lentamente, de tal forma que después de 160 h el aumento del módulo G' con respecto al módulo de G' correspondiente al tiempo de 1 h fue de aproximadamente 9%, por lo que los geles se consideran estables al menos durante las primeras 48 horas. Para el caso del gel con 3% de almidón no se observaron cambios en el módulo de almacenamiento, y las diferencias entre los valores de los módulos no son significativas, ya que presentaron un coeficiente de variación de 1.6%. Todos los geles se caracterizaron después de 48 h en refrigeración.

La Figura 4.23 muestra los valores del espectro de G' de los geles formados por mezclas de gelana con diferentes concentraciones de almidón modificado de maíz ceroso. En todos los casos la concentración inicial de gelana fue de 0.25% y se adicionaron iones de calcio en una concentración de 10 mM.

En general, para todos los geles, el espectro de G' correspondió al de un “gel fuerte” o verdadero (Doublier y col., 1987; Ross-Murphy, 1995b), con débil dependencia con la frecuencia.

De acuerdo con los resultados, el incremento de la concentración de almidón provoca una disminución del valor del módulo G' . Esto se observa más claramente en la Figura 4.24, en donde se presentan los valores de G' , de cada una de las mezclas, correspondientes a la frecuencia de 1 Hz. Aquí es posible observar que conforme se incrementa la concentración de almidón en el sistema el valor del módulo disminuye, siendo más drástico el descenso de G' del gel conteniendo 3.5% de almidón, cuya fracción volumen es muy cercana a la unidad. Le sigue el sistema conteniendo 2.5% de almidón cuyo espectro de G' se encuentra inclusive por debajo del espectro correspondiente al gel conteniendo 3% de gelana.

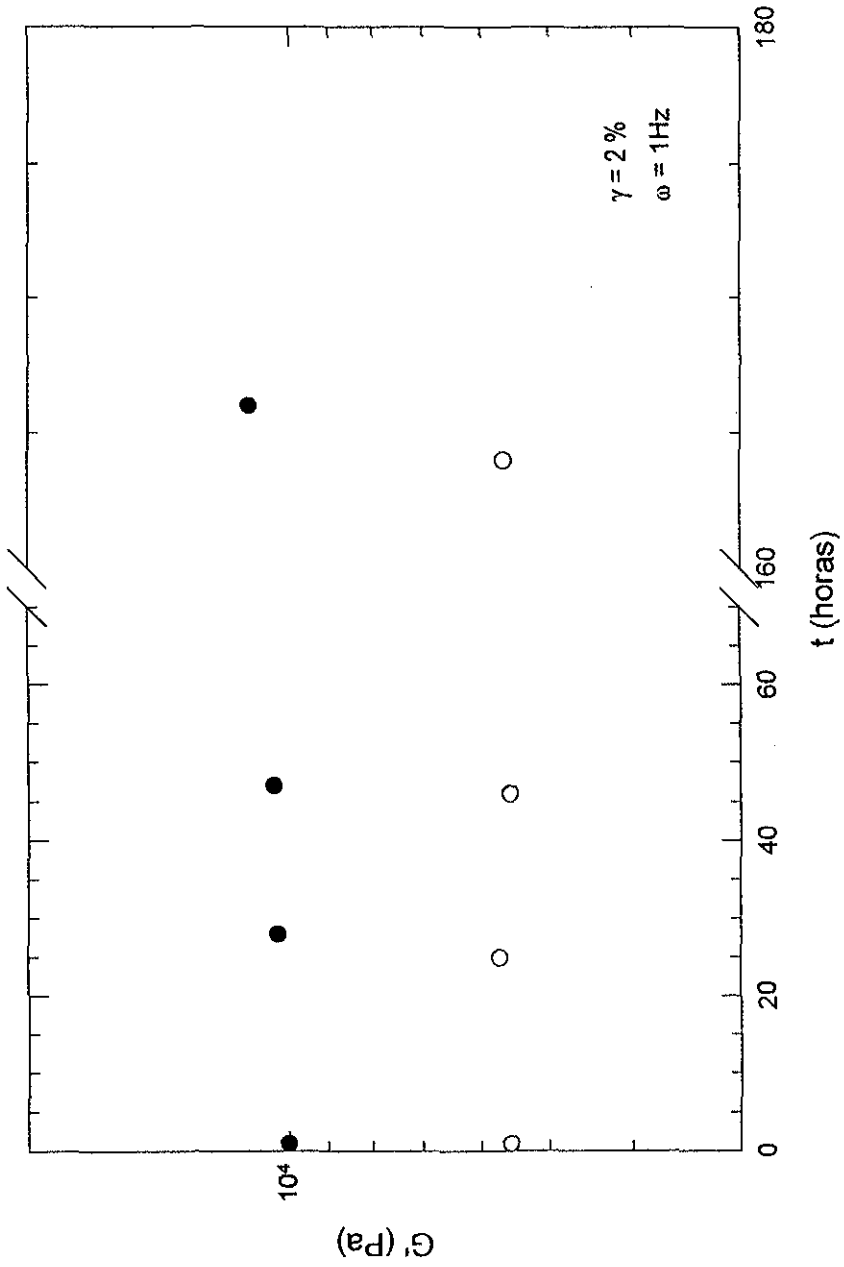


Figura 4.22 Envejecimiento de los gels de gelatina 0.25% con 10mM CaCl₂ (símbolos oscuros) y almidón 3%, gelatina 0.25% y 10 mM CaCl₂ (símbolos vacíos).

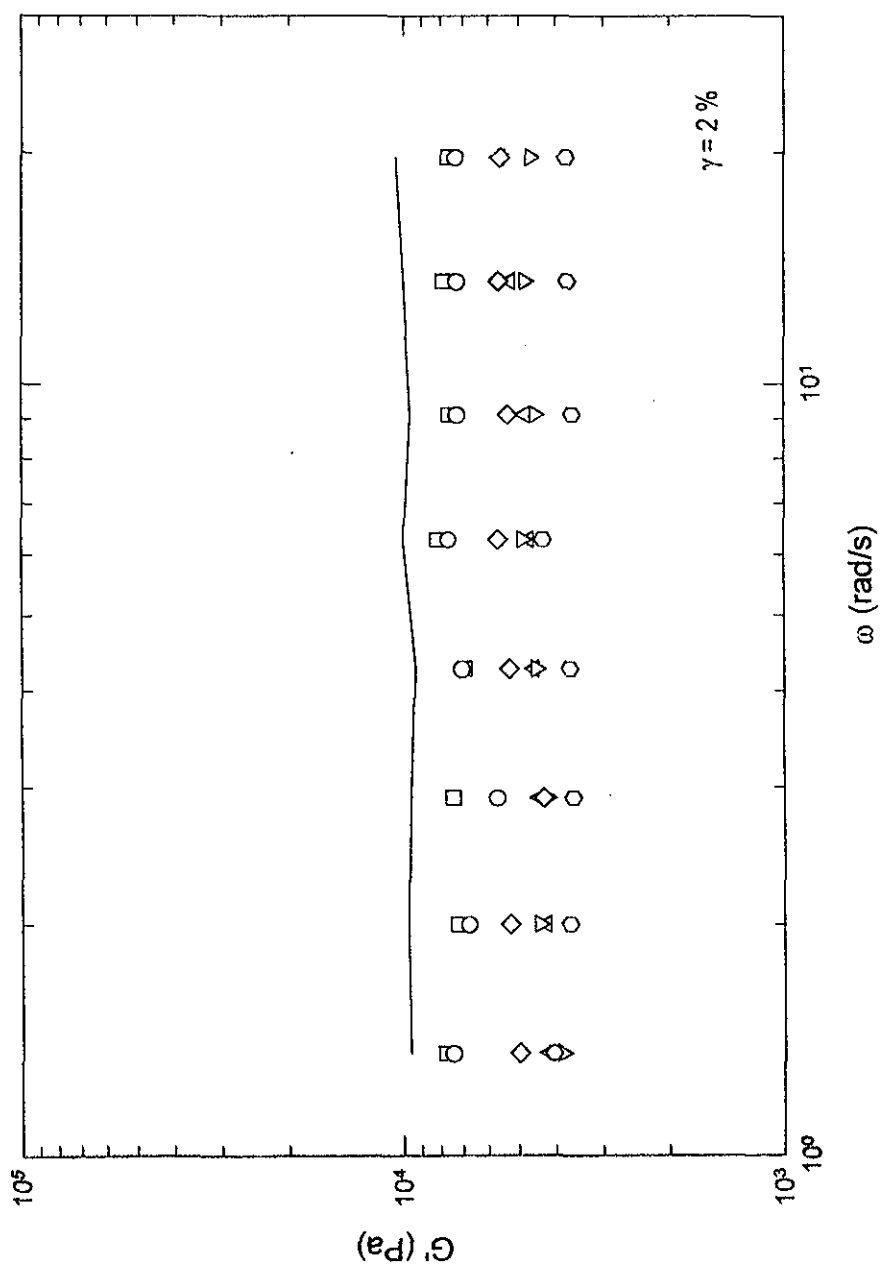


Figura 4.23 Geles de gelatina 0.25 % con 10 mM CaCl_2 y diferentes concentraciones de almidón: 1% (círculos), 1.5% (cuadros), 2% (triángulos), 2.5% (triángulos invertidos), 3% (rombos), 3.5% (hexágonos). Gelatina sola (línea continua).

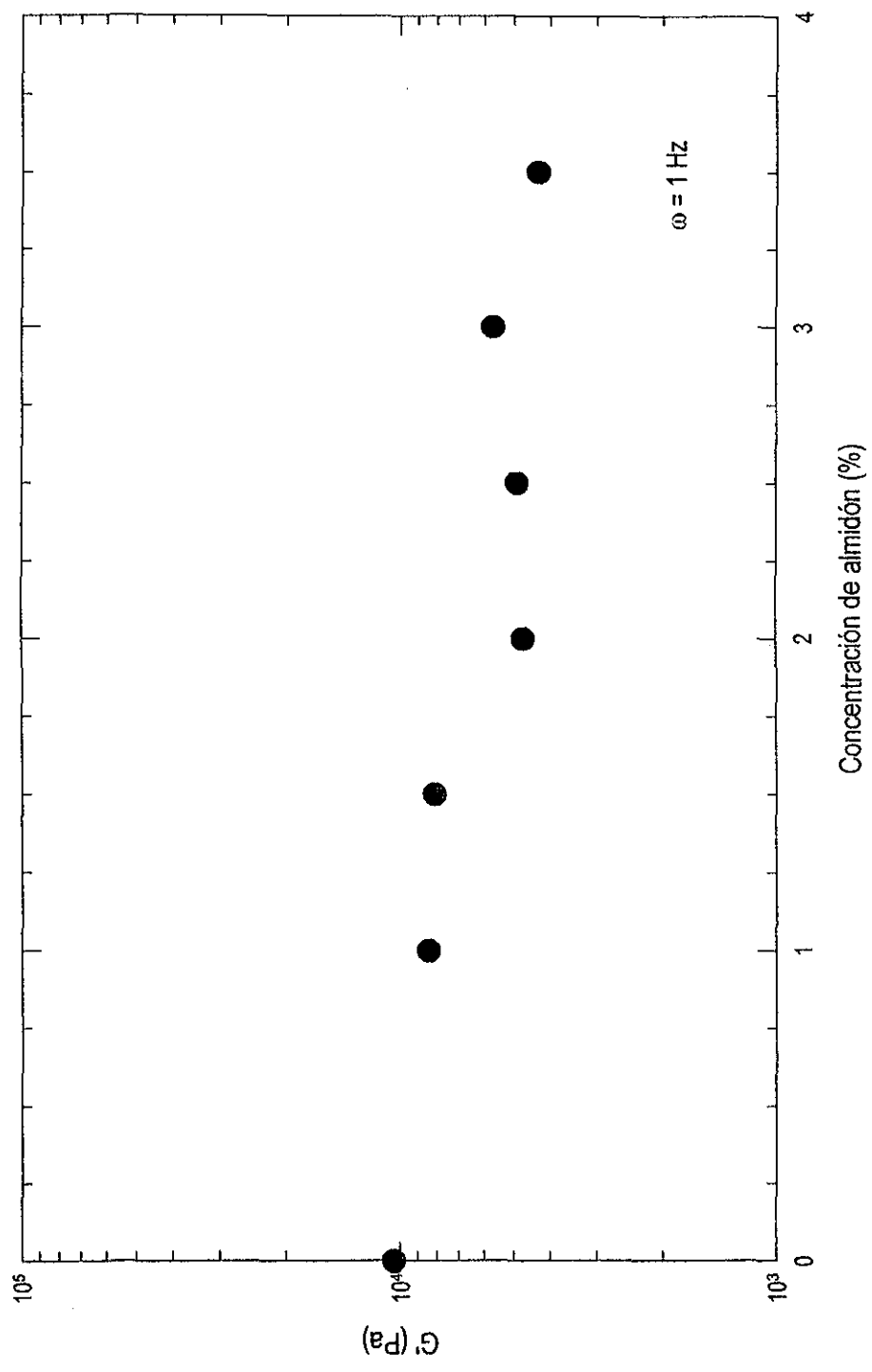


Figura 4.24 Valores de G' de mezclas de almidón-gelana 0.25% con 10 mM de CaCl_2 , en función de la concentración de almidón.

Cabe hacer notar que la diferencia entre los valores de G' para los geles con 2% y 3% de almidón, es pequeña (aproximadamente 10%), a pesar de la importante diferencia que presentan entre los valores de la fracción volumen correspondiente, de aproximadamente 35%.

El valor del módulo de almacenamiento, G' , disminuye desde un valor de aproximadamente 10,000 Pa para el gel de gelana sola hasta un valor aproximado de 4000 Pa para el gel con 3.5% de almidón presente en la fase dispersa, representando una disminución del 60%. A pesar de la disminución de la elasticidad de los geles, debida a la presencia de almidón, la gelana presenta un carácter dominante, previamente observado en mezclas con iota-carragenina y xantana (Rodríguez y Tecante, 1999).

Contrario a lo que se esperaba, es decir, un aumento en el módulo elástico del gel debido al incremento en la concentración del hidocoloide presente en la fase continua, el cual está en función del hinchamiento del gránulo (Alloncle y Doublier, 1991), la disminución observada permite suponer que los gránulos hinchados interfieren en la formación de la red tridimensional característica de los geles de gelana. Sin embargo, existe la posibilidad de que la presencia de CaCl_2 juegue un papel importante, dada la sensibilidad de la gelana a la presencia de iones.

Con la finalidad de verificar las observaciones de Alloncle y Doublier (1991), se retomó la hipótesis de que las moléculas de gelana, en el sistema almidón-gelana, permanecen en la fase continua (Doublier, 1987; Alloncle y col., 1989), de tal forma que conforme los gránulos de almidón se hinchan, el volumen de agua disponible en la fase continua para las moléculas de gelana disminuye, provocando que su concentración se incremente. Con base en esto, se calculó la concentración inicial de gelana, C_i , en función de la fracción volumen, necesaria para obtener una concentración final, C_h , constante e igual a 0.5 % en la fase continua. Estos valores se presentan en el Cuadro 4.4.

Cuadro 4.4. Estimación de la concentración de gelana para las mezclas de almidón-gelana. $C_i = (1-\phi)C_h$ (Doublier, 1987).

Conc. Almidón (%)	ϕ	Conc. Inicial de Gelana (%)
1	0.266	0.367
1.5	0.399	0.301
2	0.531	0.235
2.5	0.683	0.159
3	0.810	0.095
3.5	0.965	0.018

Los valores de los módulos de almacenamiento de estos sistemas se muestran en la Figura 4.25, observando en todos los casos el comportamiento característico de un gel, reflejando nuevamente el carácter dominante de la gelana, inclusive a concentraciones bajas (0.02%).

G' , al igual que en los sistemas anteriores, disminuye conforme se incrementa la concentración de almidón en el sistema, por lo que el descenso de G' parece obedecer simplemente a la disminución de la concentración de gelana en el sistema.

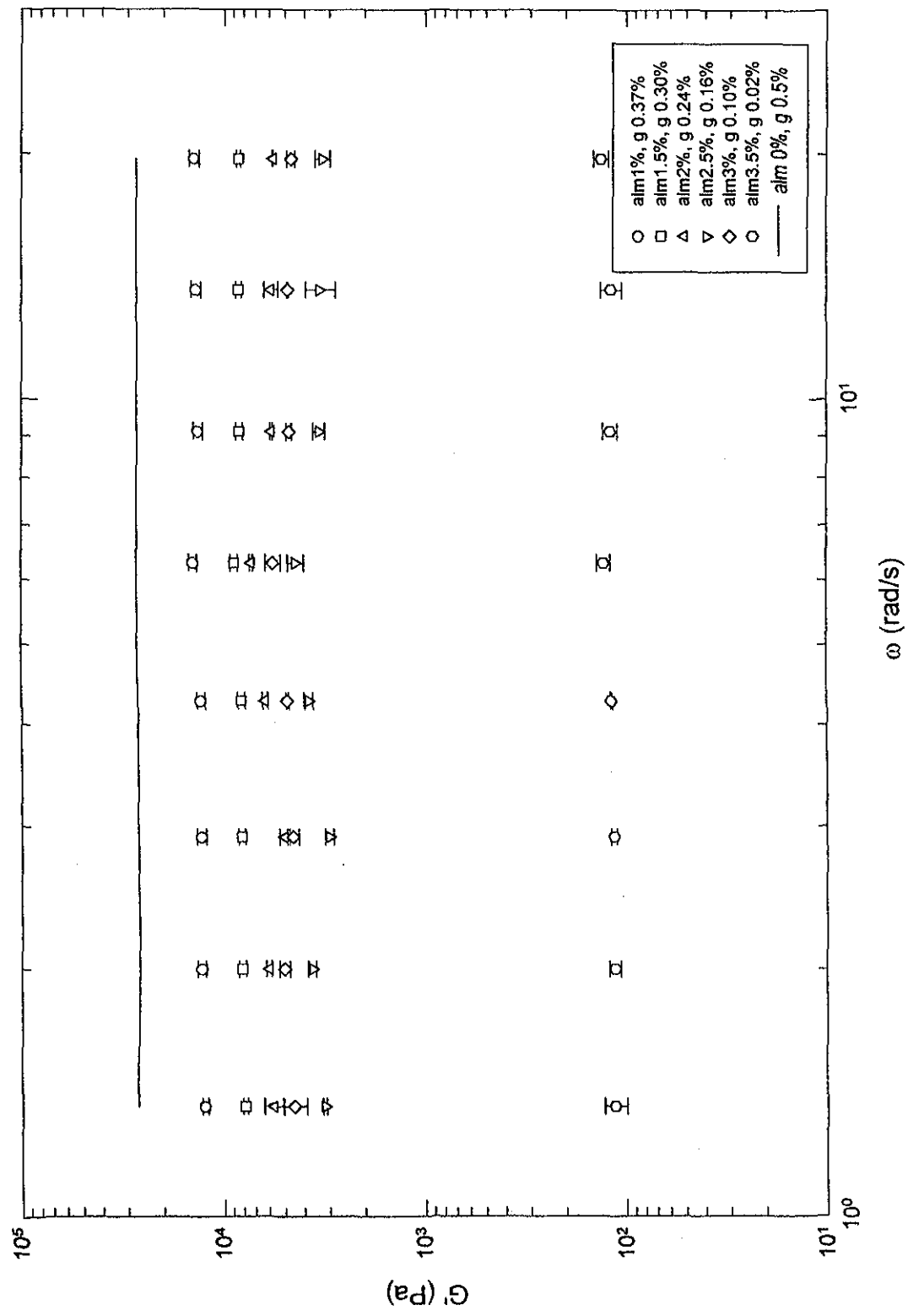


Figura 4.25 Módulo de almacenamiento de geles de almidón - gelatina en presencia de 10 mM de CaCl₂, $\gamma = 2\%$.

CONCLUSIONES

Los sistemas formados por mezclas de almidón de maíz ceroso modificado-gelana presentan efecto sinergista en solución, con predominio del comportamiento reológico del almidón sobre el de la gelana, el cual se acentuó conforme la concentración de almidón aumenta.

La presencia de gelana en la fase continua juega un papel importante debido a que al aumentar la viscosidad de dicha fase promueve la dependencia con el tiempo de las pastas a concentraciones de almidón menores en comparación con las concentraciones a las cuales se presenta la dependencia con el tiempo en el caso de pastas de almidón solo.

A concentraciones altas de almidón, donde la fracción volumen corresponde a la condición de máximo empacamiento, como en el caso de las pastas con 3 y 4%, el modelo de la ley de la potencia describe los sistemas sólo en un intervalo limitado de velocidades de cizalla, ya que se observa la presencia de un esfuerzo de fluencia, por lo que el modelo que mejor las describe es el de Herschel-Bulcley. En el intervalo de velocidades de cizalla donde el modelo de la potencia ajusta satisfactoriamente se puede observar que el aumento en la concentración de almidón trae como consecuencia un incremento en los valores de viscosidad de las pastas, sin alterar de manera significativa su comportamiento al flujo.

La sensibilidad de la gelana a la presencia de iones Ca^{2++} es evidente, encontrando que la concentración 10 mM de CaCl_2 representa una concentración crítica debido a los cambios bruscos que promueve sobre las tendencias observadas, sin embargo para entender estos

cambios es necesario conocer el estado conformacional de la gelana en presencia de estas sales.

Las propiedades viscoelásticas de las pastas a 60 °C están igualmente dominadas por el almidón, cuyas partículas dispersas contribuyen al valor del módulo elástico, G' , el cual predomina sobre G'' conforme la concentración de almidón se incrementa. El efecto de los iones sobre las propiedades viscoelásticas de las pastas corroboran los resultados observados en las pruebas rotacionales, ya que en ambos casos las pastas son más fluidas en presencia de 10 mM de CaCl_2 .

En los sistemas en los cuales la fase continua es un gel, el carácter predominante del almidón sobre la gelana observado en las pruebas rotacionales se invierte, correspondiendo éste a la gelana, atribuyendo dicho carácter a la formación de una estructura tridimensional formada por la asociación de las moléculas de gelana debida a la presencia de iones. En estos sistemas no se observa efecto sinergista, y la hipótesis de un incremento de la concentración de gelana presente en la fase continua, debido a la captura de agua del gránulo de almidón al hincharse queda descartado, dando lugar a la posible explicación de un fenómeno de floculación por depleción de los gránulos de almidón, que al agregarse interfieren en la formación de la red tridimensional característica de los geles de gelana.

BIBLIOGRAFÍA

Abdulmola, N.A., Hember, M.W.N., Richardson, R.K. y Morris, E.R. (1996a) Application of polymer blending laws to starch-gelatin composites. *Carbohydr. Polym.*, **31**, 53-63.

Abdulmola, N.A., Hember, M.W.N., Richardson, R.K. y Morris, E.R. (1996b) Effect of xanthan on the small-deformation rheology of crosslinked and uncrosslinked waxy maize starch. *Carbohydr. Polym.*, **31**, 65-78.

Alloncle, M., Lefebvre, J., Llamas, G. Y Doublier, J.L. (1989) A rheological characterization of cereal starch-galactomannan mixtures. *Cereal Chem.* **66** (2), 90-93.

Alloncle, M. y Doublier, J.L. (1991) Viscoelastic properties of maize starch/hydrocolloid pastes and gels. *Food Hydrocoll.*, **5**(5), 455-467.

Appelqvist, I.A.M. y Debet, R.M. (1997) Starch-biopolymer interactions- A review. *Food Rev. Int.*, **13** (2), 163-224.

Attwool, P.T., Atkins, E.D.T., Upstill, C., Miles, M.J. y Morris, V.J. (1986) Gellan gum: an x-ray diffraction study. *En Gums and stabilizers for the food industry 3*. (eds. Phillips, G.O., Wedlock, D.J. y Williams, P.) Elsevier Applied Publishers, Nueva York, 135-145.

Bagley, E.B. y Christianson, D.D. (1982) Swelling capacity of starch and its relationship to suspension viscosity-effect of cooking time, temperature and concentration. *J. Texture Stud.* **13**, 115-126.

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

BeMiller, J.N. (1993) Starch-based gums. En *Industrial Gums* (eds. Whistler, R.L. y BeMiller, J.N.) 3a. ed., Academic Press Inc. Sn. Diego, California, 579-600.

Chandrasekaran, R. y Radha, A. (1995) Molecular architectures and functional properties of gellan gum and related polysaccharides. *Trends Food Sci. Technol.* **6**, 143-148.

Charley, H. (1982) Starches and vegetable gums. En *Food science*. 2a. ed., Macmillan Publishing Company, Nueva York, 113-131.

Da Silva, P.M.S., Oliveira, J.C. y Rao. M.A. (1997) Granule size distribution and rheological behaviour of heated modified waxy and unmodified maize starch dispersions. *J. Texture Studies* **28**, 123-138.

Doublier, J.L. (1987) A rheological comparison of wheat, maize, faba bean and smooth pea starches. *Journal of Cereal Sci.*, **5**, 247-262.

Doublier, J.L., Llamas, G. Y LeMeur, M. (1987) A rheological investigation of cereal starch pastes and gels. Effect of pasting procedures. *Carbohydr. Polym.* **7**, 251-275.

Eidam, D. y Kulicke, W.-M. (1995) Formation of maize starch gels selectively regulated by the addition of hydrocolloids. *Starch*, **47**, 378-384.

Evans, I.D. y Lips, A. (1992) Viscoelasticity of gelatinized starch dispersions. *J. Texture Stud.* **23**, 69-86.

Ferry, J.D. (1980) *Viscoelastic properties of polymers* 3a. ed. John Wiley & Sons, Nueva York.

Fleche, G. (1985) Chemical modification and retrogradation of starch. En *Starch Conversion Technology* (eds. Van Beynum, G.M.A. y Ruelo, J.A.) Marcel Dekker, Inc. Nueva York, 73-99.

Giavasis, I., Harvey, L.M. y McNeil, B. (2000) Gellan gum. *Crit. Rev. Biotech.*, **20**(3), 177-211.

Giboreau, A., Couvelier, G. y Launay, B. (1994) Rheological behaviour of three biopolymer/water systems, with emphasis on yield stress and viscoelastic properties. *J. Texture Stud.* **25**, 119-137.

Gibson, W. y Sanderson, G.R. (1997) Gellan gum. En *Thickening and gelling agents for food* (Ed. Imeson, A.) 2a. ed. Blackie Academic and Professional, USA, 119-143.

Heckman, E. (1977) Starch and its modifications for the food industry. En *Food colloids* (ed. Graham, H.D.) The AVI Publishing company Inc. Westport, Connecticut, 464-499.

Jampen, S., Britt, I.J. Tung, M.A. (2000) Gellan polymer solution properties: dilute and concentrated regimes. *Food Research International*, **33**, 579-586.

Jansson, P., Lindberg, B., y Sandford, P.A. (1983) Structural studies of gellan gum, an extracellular polysaccharide elaborated by *Pseudomonas elodea*. *Carbohydr. Res.* **124**, 135-139.

Kokini, J.L. y Plutchok, G.J. (1987) Viscoelastic properties of semisolid foods and their biopolymeric components. *Food Technol.*, March.

Lapasin, R. y Prici, S. (1995) *Rheology of industrial polysaccharides: theory and applications*. Blackie Academic and Professional, Londres.

Lehninger, A.L. (1995) *Bioquímica 2a. Edición*. Ediciones Omega, Barcelona.

Milas, M., Shi, X. y Rinaudo, M. (1990) On the physicochemical properties of gellan gum. *Biopolymers*, **30**, 451-464.

Mohammed, Z.H., Hember, M.W.N., Richardson, R.K. y Morris, E.R. (1998) Co-gelation of agarosa and waxy maize starch. *Carbohydr. Polym.*, **36**, 37-48.

Multon, J.L. (1997) *Analysis of food constituents*. Wiley-VCH, Inc. USA.

Pomeranz, Y. (1985) *Functional properties of food components*. Academic Press, Inc., Nueva York.

Rao, M.A. (1992) Measurement of viscoelastic properties of fluid and semisolid foods. En *Viscoelastic properties of foods* (eds. Rao, M.A. y Steffe, J.F.). Elsevier Applied Science, England, 207-232.

Rao, M.A. (1999) *Rheology of fluid and semisolid foods. Principles and applications*. Aspen Publishers, Inc., Gaithersburg, Maryland.

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

Rao, M.A. y Steffe, J.F. (1997) Measuring yield stress of fluid foods. *Food Technol.*, **51**(2), 50-52.

Rodríguez, F. (1996) *Principles of polymer systems*. Fourth edition, Taylor and Francis. New York.

Rodríguez-Hernández, A.I., Tecante, A. (1999) Dynamic viscoelastic behavior of gellan- ι -carrageenan and gellan-xanthan gels. *Food hydrocoll.*, **13**, 59-64.

Ross-Murphy, S.B. (1995a) Structure-property relationships in food biopolymer gels and solutions. *J. Rheol.*, **39**(6), 1451-1463.

- Ross-Murphy, S.B. (1995b) Rheological characterisation of gels. *J. Texture Stud.*, **26**, 391-400
- Sanderson, G.R. (1990) Gellan. En *Food gels* (ed. Harris, P.) Elsevier Applied Food Science, Nueva York, 201-232.
- Schramm, G. (1994) A practical approach to rheology and rheometry. Gebrueder HAAKE, Alemania.
- Shoemaker, C., Nantz, J., Bonnanas, S. y Noble, A. (1992) Rheological characterization of Dairy Products. *Food Technol.* January. **46**(1) 98-104.
- Smith, P.S. (1982) Starch derivatives and their use in foods. En *Food carbohydrates* (eds. Lineback, D.R. e Inglett, G.E.) AVI Publishing Company, Westport, Connecticut, 237-269.
- Steeneken, P.A.M. (1989) Rheological properties of aqueous suspensions of swollen starch granules. *Carbohydr. Polym.*, **11**, 23-42.
- Steffe, J.F. (1996) Rheological methods in food process engineering. 2a. ed. Freeman Press, USA.
- Swinkels, J.J.M. S (1985) Sources of starch, its chemistry and physics. En *Starch conversion technology* (eds. Van Beynum, G.M.A. y Ruelo, J.A.) Marcel Dekker, Inc. Nueva York, 15-46.
- Tako, M., Sakae, A. y Nakamura, S. (1989) Rheological properties of gellan gum in aqueous media. *Agric. Biol. Chem.* **53** (3), 771-776.
- Tecante, A. y Doublier, J.L. (1999) Steady flow and viscoelastic behavior of crosslinked waxy corn starch-k-carrageenan pastes and gels. *Carbohydr. Polym.*, **40**, 221-231.

Whistler, R. y Daniel, J.R. (1990) Functions of polysaccharides in foods. En *Food additives* (eds. Branen, A.L., Davidson, P.M. y Salminen, S.) Marcel Dekker Inc. Nueva York, 395-423.

Windhab, E.J. (1995) Rheology in food processing. En *Physico-chemical aspects of food processing*. (ed. Beckett, S.T.) Blackie Academic and Professional, Cambridge, 80 - 116

Yoshimura, M., Takaya, T. Y Nishinari, K. (1998) Rheological studies on mixtures of corn starch and konjac-glucomannan. *Carbohydr. Polym.*, **35**, 71-79.

ANEXO 1

Modelo constitutivo de viscoelasticidad lineal

Un modelo constitutivo de viscoelasticidad lineal es una ecuación que describe todos los componentes del esfuerzo y la deformación en todos los tipos de comportamiento lineal. En el desarrollo de la ecuación general de viscoelasticidad lineal es empleado el principio de superposición de Boltzman, en el cual para un material viscoelástico lineal, es posible adicionar los esfuerzos resultantes de las deformaciones aplicadas, a diferentes tiempos (Kokini y Plutchok, 1987):

$$\tau(t) = \sum_{i=1}^N G(t-t_i) \dot{\gamma}(t_i) \quad (t > t_N) \quad (1)$$

donde $\dot{\gamma}(t_i)$ es la rapidez de deformación aplicada en el tiempo t_i y $G(t-t_i)$ es una función del tiempo la cual relaciona el comportamiento esfuerzo-deformación.

Haciendo uso de la forma integral de la ecuación (1), se obtiene la siguiente relación:

$$\tau(t) = \int_0^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') \quad (2)$$

Si la deformación de corte es reemplazada por el tensor de deformación y el esfuerzo de corte es reemplazado por el tensor de esfuerzo, es posible obtener la siguiente forma de la ecuación constitutiva:

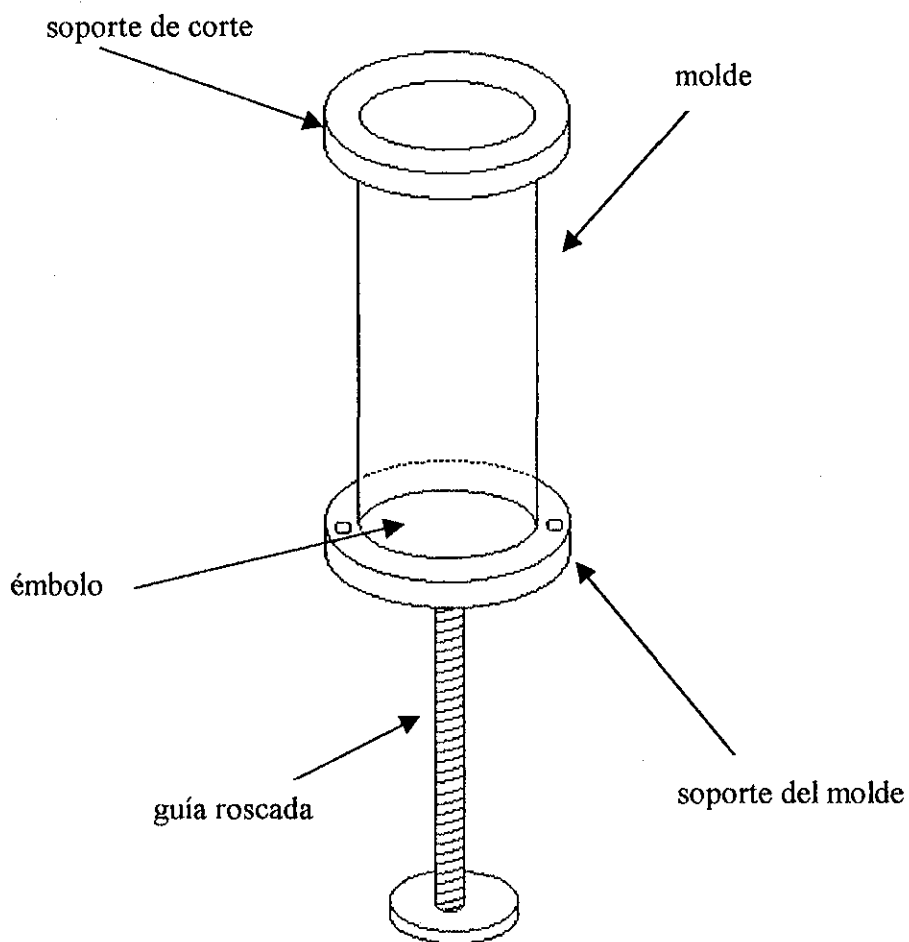
$$\tau_{ij}(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}_{ij}(t') \quad (3)$$

Esta ecuación representa la ecuación general de viscoelasticidad lineal en su forma integral.

Para relacionar cuantitativamente todos los componentes del esfuerzo con todos los componentes de la deformación y la velocidad de deformación, es necesario determinar el módulo de relajación $G(t)$ en un experimento apropiado.

ANEXO 2

Representación esquemática del adaptador⁴ empleado para el corte de los geles, el cual está constituido por las siguientes partes:



⁴ Este adaptador fue diseñado en el laboratorio I-313, conjunto "E", Facultad de Química.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANEXO 3

Determinación de carbohidratos por el método fenol-sulfúrico

El método para determinar sacáridos neutros usando como reactivos ácido sulfúrico y fenol, introducido por Dubois y col., 1965 (citado en Multon, 1997), se basa en la condensación de los productos de degradación de los sacáridos neutros por ácido sulfúrico con fenol. Es mucho más sensible que los procedimientos que emplean orcinol o antrona, sin embargo, los resultados que proporciona no son perfectamente reproducibles debido a un incremento irregular de la temperatura del medio durante la adición de ácido sulfúrico. El control de la degradación de los sacáridos se puede asegurar calentándolos durante 5 min a 100 °C.

Reactivo

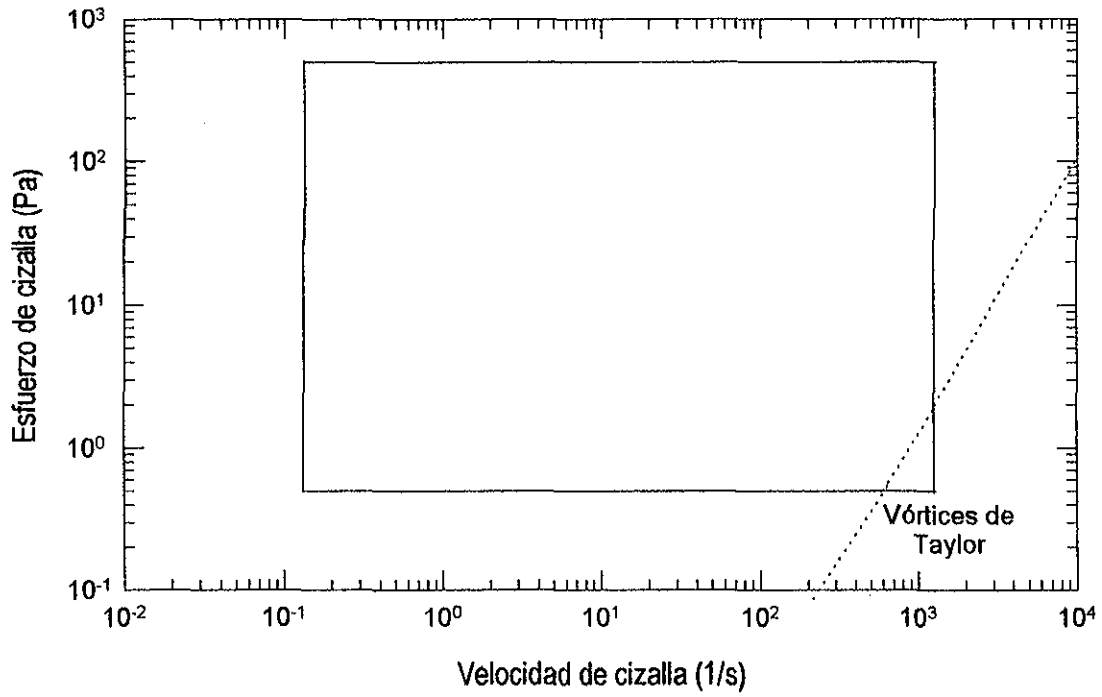
5 g de solución de fenol por 100 mL de agua doblemente destilada.

Procedimiento

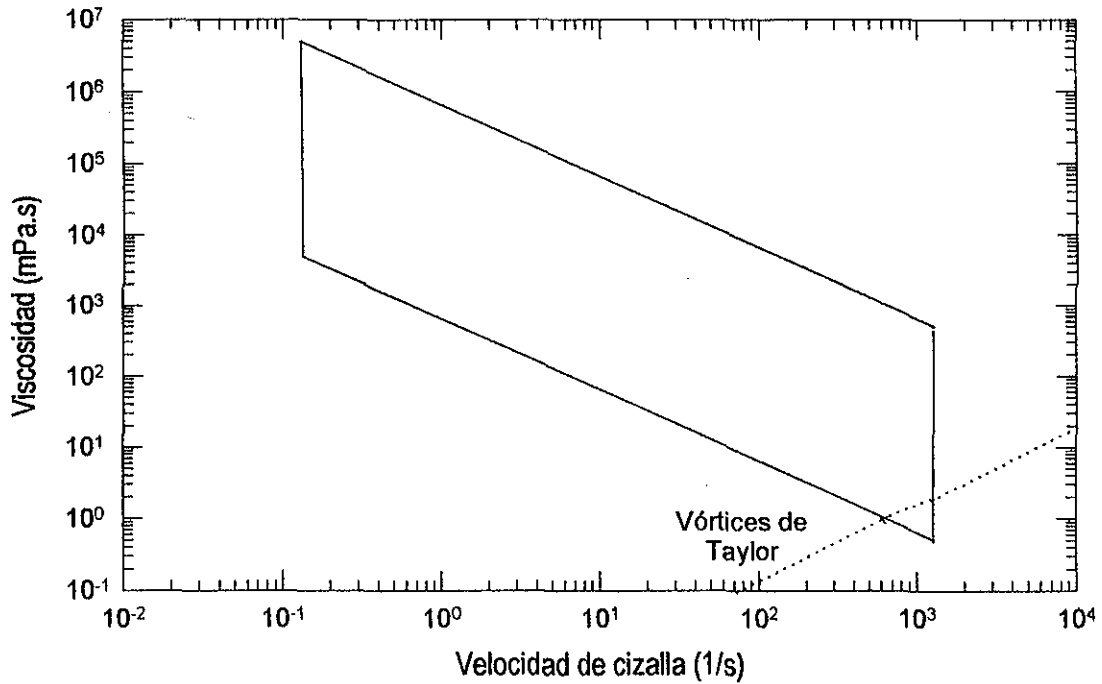
En tubos de ensayo limpios adicionar 1 mL de la muestra con 10 --70 µg en azúcares totales, adicionar después 1 mL de la solución de fenol. Agitar cuidadosamente los tubos y adicionar 5 mL de ácido sulfúrico concentrado en aproximadamente 5 segundos, en ese momento se alcanza una temperatura de alrededor de 110 °C. Después de una rápida agitación (presencia de vórtice) los tubos se mantienen a 100 °C durante 5 min. Después de un periodo de 30 min de reposo se mide la absorbancia a 492 nm para hexosas y a 480 nm para pentosas y ácidos urónicos.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Límites de esfuerzo de cizalla y viscosidad para la geometría Z40



Límites de esfuerzos de cizalla en función de la velocidad de cizalla para geometría de cilindros concéntricos, Z40.



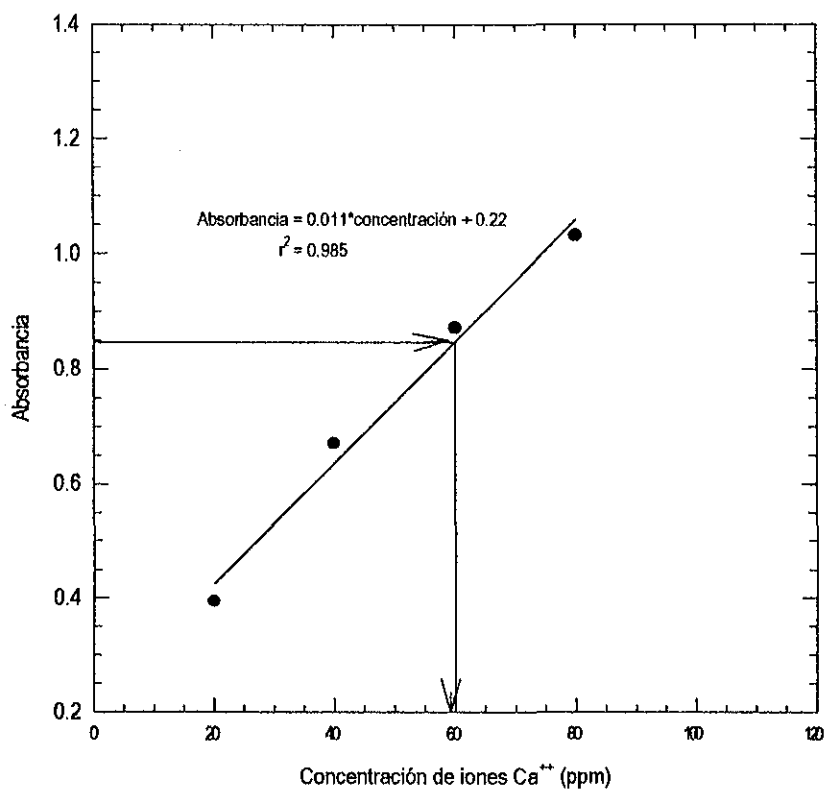
Límites de viscosidad en función de la velocidad de cizalla para geometría de cilindros concéntricos, Z40.

ANEXO 5

Determinación de la concentración de iones calcio

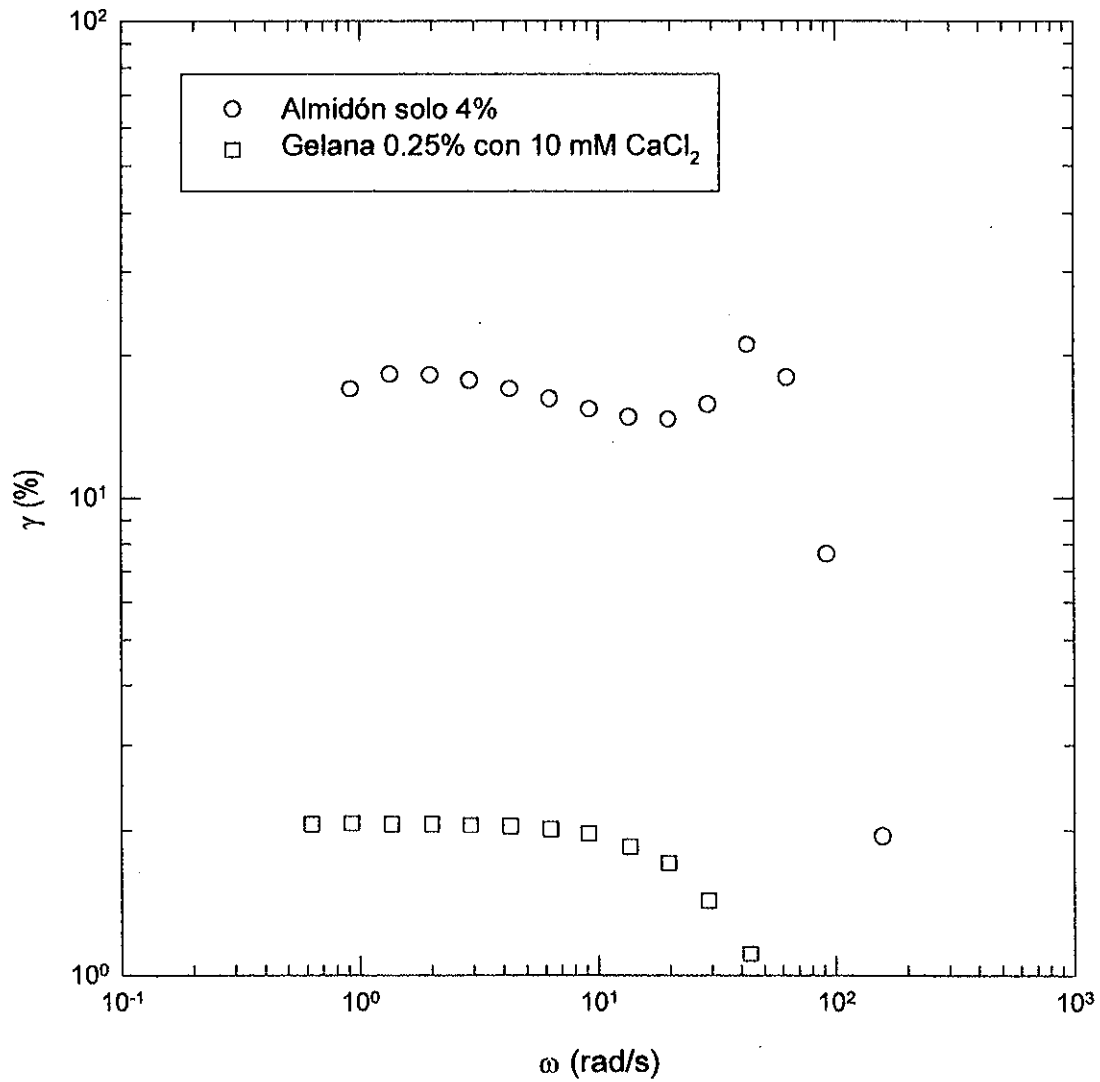
Se realizó la determinación de la concentración de iones calcio en la fase continua de la pasta de almidón solo, la cual se obtuvo mediante centrifugación de una dilución 0.5% de pasta de almidón a 3%. Ésta se estimó a partir de la curva patrón obtenida por flamometría. La absorbancia registrada y corregida para la fase continua de almidón fue de 0.8459, y la concentración correspondiente fue de 61 ppm. La cantidad adicionada fue de 68 ppm, por lo que no se observa evidencia de que exista un aumento en la concentración de iones calcio presentes en la fase continua.

Curva patrón para la determinación de iones Ca^{++} .



ANEXO 6

Comportamiento de la deformación en el barrido de frecuencias



Comportamiento de la deformación en un barrido de frecuencias