

00550

3



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**PROPIEDADES VISCOELASTICAS LINEALES EN REGIMEN DE OSCILACION ARMONICA
DE MEZCLAS DE ALMIDON DE MAIZ CEROSO RETICULADO-HIDROCOLOIDE**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

MARIA DE LA CRUZ BERNAL REYES



**Ciencias
Químicas**

TUTOR: ALBERTO TECANTE CORONEL

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AÑO: 2003

A



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.

Agradecimientos

Al laboratorio de reología L-313 del Departamento de Alimentos y Biotecnología, el cuál está a cargo del Dr. Alberto Tecante Coronel, por la facilidad de realizar este trabajo.

A la M. en C. Carmen Núñez Santiago del Departamento de Desarrollo Tecnológico del Centro de Productos Bióticos-IPN por su apoyo en las pruebas de Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) y Viscoamilografía Brabender.

A la Facultad de Química por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de mis estudios de maestría.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de este trabajo mediante el proyecto IN122399 "Reología y estructura de geles y pastas de almidón en presencia de polisacáridos gelificantes".

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la conclusión de mi tesis mediante el proyecto 36119-B "Reología y estructura de pastas y geles de almidón de maíz en presencia de polisacáridos espesantes y gelificantes".

A la Q.A. Julieta Sandoval Guillén del Departamento de Alimentos y Biotecnología por su apoyo en la prueba de azúcares totales.

Deseo dar las gracias, en especial, al Dr. Alberto Tecante Coronel por su gesto de leer meticuloso y razonablemente este escrito, que sean cuales sean sus virtudes, se deben en parte a sus comentarios críticos.

Quiero agradecer a los doctores Laura Patricia Martínez Padilla y Juan Alfredo Salazar Montoya por su minuciosa atención que le prestaron a este trabajo para su perfeccionamiento.

Asimismo, deseo dar la gracias a los miembros del jurado, los doctores Jaime Eduardo Vernon Carter, Sofía Guillermina Burillo Amezcua, Laura Patricia Martínez Padilla, Juan Alfredo Salazar Montoya y Jorge Aburto Anell por sus valiosos comentarios que permitieron mejorar este trabajo.

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

NOMBRE: LAURENTE, A. G. C.

LAURENTE, A. G. C.

FECHA: 19/05/2014 -CC 3

FIRMA: [Firma]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

B

Indice general

	Página
Indice general	I
Indice de cuadros	IV
Indice de figuras	V
Notación	VIII
Resumen	XI
Introducción	1
Capítulo 1 Aspectos generales sobre los polisacáridos utilizados en este estudio	3
1.1 Prefacio	3
1.2 Almidón	4
1.2.1 Almidón de maíz	7
1.2.1.1 Almidón ceroso modificado	8
1.3 Guar	9
1.3.1 Propiedades	11
1.4 Xantana	12
1.4.1 Propiedades	14

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 2	Viscoelasticidad lineal	16
Capítulo 3	Estudios previos sobre mezclas almidón-hidrocoloide	19
3.1	Antecedentes	19
3.2	Interacción almidón-hidrocoloide	19
3.3	Perspectivas	24
Capítulo 4	Materiales y métodos	26
4.1	Materiales	26
4.2	Preparación de las pastas	26
4.3	Perfil de consistencia de pastas de almidón	28
4.4	Calorimetría Diferencia de Barrido	28
4.5	Determinación de la solubilidad y el hinchamiento	28
4.6	Cuantificación del hidrocoloide en las mezclas	29
4.7	Mediciones reológicas	30
4.8	Determinación de la viscosidad intrínseca en los hidrocoloides guar y xantana	30
Capítulo 5	Resultados y discusión	32
5.1	Calorimetría Diferencial de Barrido	32
5.2	Perfil de consistencia de pastas de almidón	34
5.3	Solubilidad e hinchamiento	34

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

5.4	Viscosidad intrínseca y masa molecular promedio	38
5.5	Comportamiento reológico de soluciones de guar y de xantana en cizalla estacionaria	40
5.6	Comportamiento viscoelástico de los componentes individuales	43
5.7	Comportamiento viscoelástico de mezclas almidón-guar	51
5.8	Comportamiento viscoelástico de mezclas almidón-xantana	58
5.9	Comparación del comportamiento viscoelástico entre las mezclas almidón-guar y almidón-xantana	69
5.10	Cuantificación del hidrocoloide en la fase continua en las mezclas	79
Capítulo 6	Conclusiones y sugerencias	93
Referencias		95
Anexo A	Barridos de deformación	104
Anexo B	Determinación de azúcares totales por el método de fenol-sulfúrico	105
Anexo C	Ecuación general para flujo en un sistema de cilindros concéntricos	107

Indice de cuadros

Cuadro 1.1	Propiedades físicas de los polisacáridos	4
Cuadro 4.1	Identificación de las pastas de almidón	27
Cuadro 5.1	Índice de solubilidad (S), índice de hinchamiento (H) y fracción volumen (ϕ) del almidón de maíz ceroso reticulado (AMCR) a diferentes concentraciones	36
Cuadro 5.2	Viscosidades intrínsecas y pesos moleculares de los hidrocoloides guar y xantana (en NaCl 0.1M)	39
Cuadro 5.3	Dependencia de los módulos dinámicos, G' y G'' , con la frecuencia en sistemas almidón-guar	58
Cuadro 5.4	Dependencia de los módulos dinámicos, G' y G'' , con la frecuencia en sistemas almidón-xantana	66
Cuadro 5.5	Concentración del almidón soluble presente en la fase continua por el método enzimático	80
Cuadro 5.6	Concentración del hidrocoloide presente en la fase continua de sistemas almidón-guar	81
Cuadro 5.7	Concentración del hidrocoloide presente en la fase continua de sistemas almidón-xantana	82
Cuadro 5.8	Concentración del hidrocoloide presente en la fase continua de sistemas almidón-guar, aplicando esquema (5.3)	87
Cuadro 5.9	Concentración del hidrocoloide presente en la fase continua de sistemas almidón-xantana, aplicando esquema (5.3)	88

Indice de figuras

Figura 1.1	Estructuras de las entidades moleculares del almidón	5
Figura 1.2	Estructura del hidrocoloide guar	9
Figura 1.3	Propuesta de la estructura del hidrocoloide guar en solución	11
Figura 1.4	Estructura del hidrocoloide xantana	13
Figura 2.1	Representación gráfica del principio de aplicación de una oscilación armónica	19
Figura 5.1	Barrido de calentamiento DSC para Clearam® CH10	33
Figura 5.2	Viscograma Brabender de pastas de almidón	35
Figura 5.3	Curva de concentración de almidón vs. fracción volumen	37
Figura 5.4	Viscosidad no Newtoniana vs. velocidad de deformación de cizalla de soluciones de hidrocoloide xantana	41
Figura 5.5	Viscosidad no Newtoniana vs. velocidad de deformación de cizalla de soluciones de hidrocoloide guar	42
Figura 5.6	Módulos dinámicos de pastas de almidón	44
Figura 5.7	Módulos dinámicos de soluciones de hidrocoloide guar	47
Figura 5.8	Módulos dinámicos de soluciones de hidrocoloide xantana	48
Figura 5.9	Tangente de delta de los componentes individuales	50
Figura 5.10	Módulos dinámicos de las mezclas almidón-guar (1/0.5, 1/0.75 y 1/1)	52
Figura 5.11	Tangentes de delta del hidrocoloide guar y de mezclas almidón-guar (1/0.5, 1/0.75 y 1/1)	54
Figura 5.12	Módulos dinámicos de las mezclas almidón-guar	

	(3/0.25, 3/0.5, 3/0.75 y 3/1)	55
Figura 5.13	Tangentes de delta del hidrocoloide guar y de mezclas almidón-guar (3/0.25, 3/0.5, 3/0.75 y 3/1)	57
Figura 5.14	Módulos de almacenamiento de mezclas almidón-xantana (1/0.25, 1/0.5, 1/0.75 y 1/1)	60
Figura 5.15	Módulos de pérdida de mezclas almidón-xantana (1/0.25, 1/0.5, 1/0.75 y 1/1)	61
Figura 5.16	Tangentes de delta de mezclas almidón-xantana (1/0.25, 1/0.5, 1/0.75 y 1/1)	63
Figura 5.17	Módulos de almacenamiento de mezclas almidón-xantana (3/0.25, 3/0.5, 3/0.75 y 3/1)	64
Figura 5.18	Módulos de pérdida de mezclas almidón-xantana (3/0.25, 3/0.5, 3/0.75 y 3/1)	65
Figura 5.19	Tangentes de delta de mezclas almidón-xantana (3/0.25, 3/0.5, 3/0.75 y 3/1)	68
Figura 5.20	Módulos de almacenamiento de mezclas almidón-guar (2/0.25, 3/0.25 y 4/0.25)	70
Figura 5.21	Módulos de pérdida de mezclas almidón-guar (2/0.25, 3/0.25 y 4/0.25)	72
Figura 5.22	Módulos de almacenamiento de mezclas almidón-guar (1/0.75, 2/0.75, 3/0.75 y 4/0.75)	73
Figura 5.23	Módulos de almacenamiento de mezclas almidón-xantana (1/0.25, 2/0.25, 3/0.25 y 4/0.25)	75
Figura 5.24	Módulos de pérdida de mezclas almidón-xantana	

	(1/0.25, 2/0.25, 3/0.25 y 4/0.25)	76
Figura 5.25	Módulos de almacenamiento de mezclas almidón-xantana (1/0.75, 2/0.75, 3/0.75 y 4/0.75)	78
Figura 5.26	Relación entre las concentraciones experimental y estimada para mezclas con el hidrocoloide guar	83
Figura 5.27	Relación entre las concentraciones experimental y estimada para mezclas con el hidrocoloide xantana	85
Figura 5.28	Relación entre las concentraciones experimental y estimada (5.1) para mezclas con el hidrocoloide guar	89
Figura 5.29	Relación entre las concentraciones experimental y estimada (5.1) Para mezclas con el hidrocoloide xantana	90
Figura 5.30	Gráfica C_f / C_i vs. ϕ	92
Figura C-1	Sistema de cilindros concéntricos	108

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Notación

a	constante de la relación de Mark-Houwink	
C	concentración de polisacárido	g/mL
C _A	concentración del almidón soluble	%
C*	concentración crítica específica	g/mL
C**	segunda concentración crítica	g/mL
C _{est}	concentración estimada	%
C _{exp}	concentración experimental de hidrocoloide	%
C _f	concentración final de hidrocoloide	%
C _i	concentración inicial de hidrocoloide	%
AMCR	almidón de maíz ceroso reticulado	
CDB	calorimetría diferencial de barrido	
G	módulo de rigidez	Pa
G''	módulo de pérdida	Pa
G'	módulo de almacenamiento	Pa
G*	módulo complejo	Pa
H	hinchamiento	g/g
IBC	siglas del método <i>capacidad de enlazar yodo</i>	
K	constante de la relación de Mark-Houwink	
m _s	masa seca	g
m _R	masa del residuo de centrifugación	g

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

m_{RH}	masa del almidón seco	g
m_{AS}	masa del almidón soluble en el volumen total del sobrenadante	g
m_{TASA}	masa total del almidón seco en la muestra diluida	g
M	molaridad	mol/L
M_w	masa molecular promedio	g/mol
r	radio	mm
Rb	radio externo	mm
Rc	radio interno	mm
S	solubilidad	%
t	tiempo actual	s
T	torque	J
V_0	velocidad angular	rad/s

Letras griegas

δ	ángulo de desfase	°
γ_0	amplitud de deformación	s^{-1}
$\dot{\gamma}$	velocidad de deformación de cizalla	s^{-1}
ϕ	fracción volumen	
η	viscosidad no Newtoniana	Pa.s
$[\eta]$	viscosidad intrínseca	g/dL

η_{sp}	viscosidad específica	g/dL
σ	esfuerzo de cizalla	Pa
σ_0	amplitud del esfuerzo	Pa
ω	frecuencia	rad/s

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Resumen

El objetivo del presente trabajo fue estudiar el comportamiento reológico en régimen de oscilación armónica de pequeña amplitud de mezclas de 1 a 4 % de almidón de maíz ceroso reticulado con 0.25 a 1 % de xantana ó 0.25 a 1 % de guar; las cuales forman un sistema de dos fases libre de amilosa que permite obtener un mejor entendimiento de las interacciones entre sus componentes. El comportamiento reológico se interpretó considerando las funciones materiales G' , G'' y $\tan \delta$ a 25° C.

Las determinaciones oscilatorias de mezclas almidón-guar a 25°C mostraron un entrecruzamiento entre los valores de G' y G'' , cuyo carácter transitorio fue desapareciendo con el aumento de la concentración de almidón, predominando el comportamiento elástico. Las mezclas almidón-xantana a 25° C mostraron un comportamiento predominantemente elástico, el cual se fue acentuando con el aumento de la concentración de xantana.

El hinchamiento de los gránulos de almidón en las mezclas, se tradujo en un incremento en la concentración del hidrocoloide presente en la fase continua, estuvo en función de la fracción volumen de los gránulos hinchados de almidón, y en las pruebas oscilatorias mostró un incremento en los valores de los módulos dinámicos G' y G'' y un decremento en los valores de $\tan \delta$. Estas respuestas reológicas se interpretaron como entrecruzamientos entre las cadenas poliméricas del hidrocoloide en la fase continua.

Introducción

Actualmente el uso de mezclas de almidón-hidrocoloide, en la industria de alimentos, se ha incrementado porque presentan una variedad de comportamientos reológicos y de textura, generando nuevas opciones de uso en productos alimenticios. El origen de la gran variedad de comportamientos reológicos, se le atribuye al efecto físico particular del hidrocoloide añadido sobre los gránulos de almidón hinchados (Appelqvist y Debet, 1997). Guar, algarrobo, carboximetilcelulosa, xantana y carragenina son algunos de los hidrocoloides que incrementan la viscosidad del almidón de maíz, durante la gelatinización como en el posterior enfriamiento (Christianson et al., 1981; Sajjan y Rao, 1987; Alloncle et al., 1989; Abdulmola et al., 1996; Conde-Petit et al., 1997; Tecante y Doublier, 1999). Al incremento de viscosidad de dispersiones de almidón en presencia de un hidrocoloide, con respecto a la viscosidad de los componentes solos, se le denomina frecuentemente sinergismo (Alloncle et al., 1989).

Sin embargo, el estudio del sinergismo con almidones de maíz que contienen 25% de amilosa, conocidos como almidones de maíz normales, es difícil, porque sus dispersiones, definidas como sistemas de partículas de almidón dispersas dentro de una fase continua compuesta principalmente por amilosa (Doublier, 1987), en presencia de un hidrocoloide forman sistemas de dos componentes, amilosa más el hidrocoloide añadido, en la fase continua, lo cual, complica la interpretación de los resultados reológicos. Es por lo anterior que la utilización de almidones modificados libres de amilosa, ha permitido conocer mejor el sinergismo en este tipo de mezclas, porque se puede considerar que las

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PAGINACIÓN DISCONTINUA

partículas hinchadas de almidón se encuentran dispersas en una fase continua constituida, únicamente, por el hidrocoloide hidratado añadido (Tecante y Doublier, 1999).

Con estas condiciones es posible considerar que el incremento de viscosidad en sistemas almidón-hidrocoloide con respecto a las dispersiones de almidón, se debe a que el hinchamiento de las partículas de almidón provoca un incremento en la concentración del hidrocoloide añadido en la fase continua, y la presencia de diferentes hidrocoloides conducirá a diferentes estados de interacción.

Actualmente, se continúan debatiendo las causas que originan los incrementos de viscosidad en sistemas como almidón-guar, almidón-xantana y almidón-gelana (Alloncle et al., 1989; Rodríguez-Hernández et al., 2000; Mandala et al., 2002). Por lo anterior y debido a la importancia tecnológica que tienen los almidones modificados, así como, los hidrocoloides guar y xantana en aplicaciones industriales; el objetivo del presente trabajo es estudiar y explicar el comportamiento reológico de mezclas almidón-guar y almidón-xantana, las cuales forman sistemas de dos fases libres de amilosa, con base en una relación matemática, que involucra el incremento de la concentración del hidrocoloide añadido debido al hinchamiento de las partículas del almidón, que se postula para el almidón de maíz normal; para determinar posibles interacciones entre los componentes en las mezclas bajo condiciones iónicas y neutras.

Para tales propuestas, se realizaron determinaciones reológicas, las cuales se interpretaron considerando la solubilidad e hinchamiento, la concentración del hidrocoloide presente en la fase continua después del proceso de gelatinización y las interacciones intermoleculares entre los componentes de las mezclas.

CAPITULO 1

Aspectos generales sobre los polisacáridos usados en este estudio

1.1. Introducción

Actualmente, el término hidrocoloide está generalizado ya que para algunos autores, la designación abarca todos los polisacáridos como por ejemplo, gomas, almidones, de semillas, mucílagos y aquellos de origen microbiano, (Dickinson, 2003; Marcotte et al., 2001). Sin embargo, los hidrocoloides son polisacáridos de alta masa molecular (lineales o ramificados), los cuales tienen la capacidad de hidratarse rápidamente en frío o en caliente formando soluciones coloidales. El término goma, también se usa indistintamente porque las gomas son exudados de plantas como por ejemplo las gomas arábica, tragacanto y karaya (Glicksman, 1982). Por otro lado, los almidones, los cuales se extraen de diferentes granos de cereales, no son solubles en agua fría, pero cuando se calientan suspensiones de almidón, la estructura granular se rompe y las moléculas del almidón, se hinchan y se hidratan y algunas se solubilizan (Appelqvist y Debet, 1997).

La importancia del uso de los hidrocoloides y de los almidones, se debe a los efectos físicos por su interacción con el agua y como consecuencia por la interacción de sus moléculas con otras del medio ambiente en el que se encuentran. Las interacciones y la estructura que adoptan en el medio continuo, son pues, la razón de que ciertos hidrocoloides cuando se dispersan en agua, producen un efecto espesante o gelificante (Glicksman, 1982). La Cuadro 1.1 muestra las propiedades físicas, más importantes, de algunos polisacáridos de importancia tecnológica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cuadro 1.1. Propiedades físicas de los polisacáridos

Polisacárido	Solubilidad	Afectado por electrolitos	Función	Aplicaciones
κ -Carragenina	En caliente	Sí	Gelificante y estabilizante	Postres, carnes, flanes, pudines.
Xantana	En frío y en caliente	Sí	Espesante y estabilizante	Postres congelados, salsas, embutidos, bebidas, cremas.
Guar	En frío y en caliente	No	Espesante	Productos lácteos, postres congelados, aderezos, condimentos, bebidas.
Algarrobo	En frío y en caliente	No	Espesante	Postres congelados, productos lácteos.
Almidones	En caliente	No	Espesante, gelificante y estabilizante	Carnes, sopas, salsas, postres, embutidos.

Glicksman, 1982; Blanshard et al., 1979

1.2 Almidón

Los almidones son los polisacáridos más baratos y se usan en una gran variedad de productos alimenticios y de aplicaciones industriales (Glicksman, 1982). Existen numerosos almidones cuya diferencia se basa en su origen y modo de preparación. Específicamente, difieren en su morfología granular, masa molecular, grado de

ramificación de las macromoléculas del polisacárido, y propiedades fisicoquímicas (Alistair, 1995; Blanshard et al., 1979; Fennema, 1993). El almidón, como se muestra en la Figura 1.1, consiste de unidades de α -D-glucosil, enlazadas en las posiciones (1-4) o (1-6) según el caso, amilosa (fracción lineal) o amilopectina (fracción ramificada).

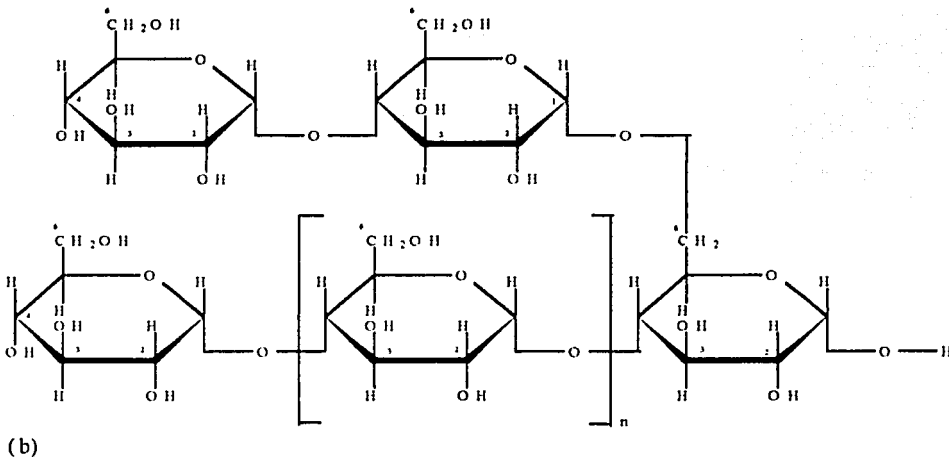
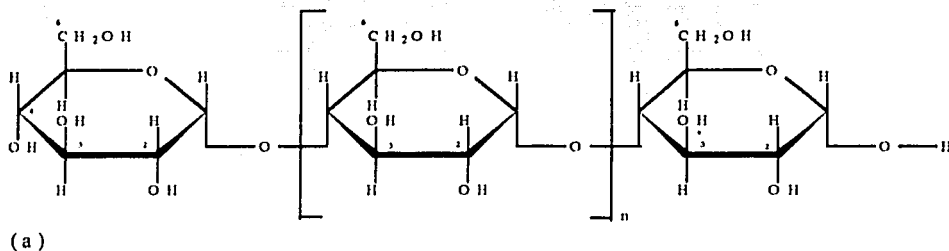


Figura 1.1 Estructuras de las entidades moleculares del almidón (a) amilosa y (b) amilopectina (Severian, 1998).

Se ha especulado mucho referente a la naturaleza de la arquitectura molecular dentro del gránulo de almidón. Meyer (1942) formuló, como explican Leach et al. (1959), el concepto de estructura del gránulo, que ofrece una organización de anillos concéntricos entre los componentes del polisacárido, lo que ocasiona el hinchamiento del gránulo cuando se hidrata.

Actualmente se acepta que los componentes del almidón están arreglados de una manera radial dentro del gránulo. Las cadenas lineales y ramificadas están asociadas por enlaces hidrógeno dentro de micelas o grupos, las cuales mantienen unido el gránulo, pero existen diferencias de organización entre almidones de diferente origen (Appelqvist y Debet, 1997).

Las propiedades del almidón que son importantes durante su procesado y cocción son la temperatura de gelatinización, la velocidad de espesamiento, el tiempo y la temperatura de la máxima viscosidad y propiedades de flujo. Después del procesado, otras propiedades de importancia son la claridad, las características de la pasta y del gel, la textura y el sabor, la retención de agua y la estabilidad en el almacenamiento (Glicksman, 1969).

La gelatinización sucede cuando una suspensión acuosa de almidón se calienta hasta una temperatura en la cual, las fuerzas de los enlaces hidrógeno se debilitan lo suficientemente de las zonas más accesibles y amorfas para que los gránulos sean capaces de absorber agua. A esta temperatura inicial de gelatinización algunos gránulos se hinchan tangencialmente y al mismo tiempo pierden sus características de polarización cruzada o birrefringencia. Este fenómeno se origina en el centro botánico hilum del gránulo y se extiende rápidamente a la periferia (Glicksman, 1969). Cuando la temperatura de la suspensión acuosa supera el intervalo de temperatura de gelatinización, los enlaces de

hidrógeno se continúan rompiendo, las moléculas de agua hidratan libremente los grupos hidroxilo y los gránulos continúan hinchándose (Glicksman, 1969).

El grado de asociación dado por la fuerza de los enlaces de hidrógeno, en las regiones amorfas en las cuales se inicia la absorción de agua, difiere de la especie de almidón y por consecuencia los intervalos de gelatinización varían. Con el hinchamiento irreversible de los gránulos, las moléculas de almidón que están completamente hidratadas, principalmente amilosa, se separan de la red micelar y se difunden dentro del medio circundante (Appelqvist y Debet, 1997).

Durante el enfriamiento de las pastas de almidón, este tiende a extenderse o retrogradarse generando un gran incremento en viscosidad (Yoshimura et al., 1997). Esta retrogradación o "set-back" es influenciada por la concentración de amilosa, la longitud de las cadenas de amilosa y el estado de dispersión de las cadenas de amilosa. El incremento de viscosidad es una medida de la retrogradación (Blanshard et al., 1979).

Otro efecto de la gelatinización en los almidones es la cristalización del polímero binario que se origina después del enfriamiento, que puede resultar en diferentes morfologías como, lamelas, fibrillas, esferas o axiales, de las cuales una u otra predomina bajo cualquier grupo de condiciones termodinámicas y cinéticas (Nordmark y Ziegler, 2002).

1.2.1 Almidón de maíz

Los almidones no modificados de maíz contienen alrededor de 25% de amilosa y 75% de amilopectina. Variedades seleccionadas de maíz, ricas en amilosa, llegan a contener hasta 85%. Estos almidones son difíciles de gelatinizar y algunos requieren

temperaturas superiores a 100 °C. Por otra parte, almidones, como el maíz ceroso, están constituidos exclusivamente de amilopectina, 99% (Fennema, 1993).

1.2.1.1 Almidón ceroso modificado

El almidón ceroso, es un almidón producido por el cruzamiento de una planta única de maíz conocido como maíz ceroso. En solución da lugar a pastas claras y estables debido a que no existe peligro de retrogradación, fenómeno que se le atribuye a la amilosa y en consecuencia no forma geles (Fennema, 1993).

La capacidad del almidón ceroso de dispersarse y formar soluciones espesantes puede modificarse por tratamientos químicos. Reforzando los enlaces que mantienen unido al gránulo, se presentan cambios importantes en su hinchamiento como por ejemplo en la temperatura de gelatinización (Reddy y Seib, 2000).

El entrecruzamiento es uno de los tratamientos químicos usado para modificar almidones. La técnica consiste en la generación de reacciones cruzadas usando reactivos bifuncionales tales como epícloridrina, diácidos lineales, anhídridos di-carboxílicos, di-aldehídos orgánicos, di-vinilsulfonas, oxícloruros de fósforo y metafosfatos solubles, los cuales forman ligaduras reforzadas entre las moléculas en el gránulo. Estas reacciones cruzadas de los enlaces, aparentemente toman lugar en la superficie de los gránulos, además el grado de entrecruzamiento es bajo en los almidones comerciales, aproximadamente 1 enlace entrecruzado por 200 a 1000 unidades de glucosa, pero ocasiona un efecto muy marcado en las características de la dispersión, disminuye el poder de hinchamiento y aumenta la viscosidad de la pasta debido al gran número de gránulos intactos (Glicksman, 1969; Alistair, 1995; Reddy y Seib, 2000; Tattiyakul y Rao, 2000).

Cuando una solución acuosa de almidón ceroso entrecruzado se calienta, los gránulos muy hinchados son más resistentes a la fragmentación. El entrecruzamiento, también incrementa la resistencia del efecto espesante de las pastas de almidón cuando se someten a una agitación prolongada, calentamiento o tratamiento con ácidos o álcalis (Reddy, 2000; Tattiyakul y Rao, 2000).

1.3 Guar

El hidrocoloide guar, es una galactomanano extraído de semillas de la planta leguminosa *Cyamopsis tetragonoloba* (L.). Estructuralmente está compuesta de un esqueleto lineal de β -(1-4)-D-manopiranosas con ramificaciones en promedio, cada 2 residuos de α -(1-6)-D-galactopiranosas, ver Figura 1.2. La cantidad de ramificaciones en la guar, se cree, es la responsable de su capacidad de hidratación, así como de su actividad de puentes de hidrógeno (Glicksman, 1969). Su peso molecular promedio se encuentra dentro del intervalo de 268,000-850,000 g/mol (Doublrier y Launay, 1977).

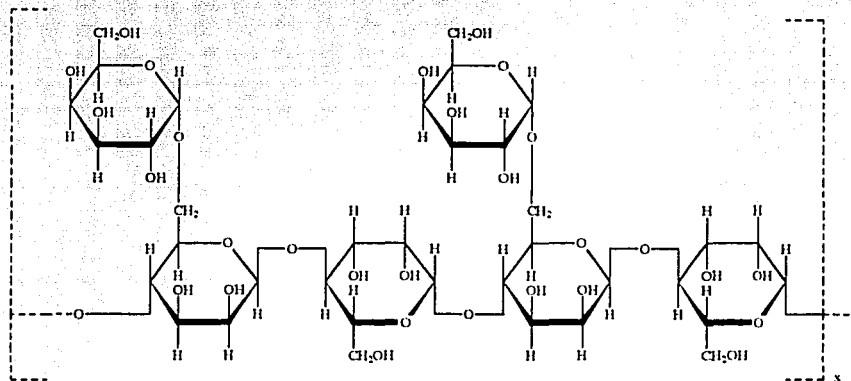


Figura 1.2 Estructura del hidrocoloide guar (Glicksman, 1969).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.3.1 Propiedades

El hidrocoloide guar es un polisacárido neutro que presenta una solubilidad relativamente baja debido a la existencia de un gran número de puentes de hidrógeno los cuales estabilizan las interacciones intramoleculares e intermoleculares. Su relación manosa/galactosa cuyo valor se encuentra dentro del intervalo 0.6-0.66 y la proporción de galactosa soluble y residuos de manosa, con valores entre 91.5-95% (Robinson et al., 1982; Rayment et al., 2000), tienen un papel importante en la evolución de su solubilidad en agua y formar diferentes estructuras químicas, y en la dependencia de la viscosidad de la solución con la concentración del polímero (Rayment et al., 2000; Rinaudo, 2001).

El hidrocoloide tiene capacidad para hidratarse en sistemas con agua fría y dar soluciones con alta viscosidad. Las propiedades de velocidad de hidratación y de las ligaduras con agua no necesariamente dependen de la pureza, pero sí de las técnicas del proceso y de la condición final del material. La guar forma dispersiones coloidales cuando está completamente hidratada (Glicksman, 1969).

En regímenes diluidos y semi-diluidos de acuerdo con la concentración de traslape en la cual sucede una transición de la región diluida a la región concentrada ($C^* = 0.55$, según la aproximación $C^* \approx 4/[\eta]$ de Robinson et al., 1982), la característica más importante para su aplicación es el carácter espesante de sus soluciones, las cuales dependen de la viscosidad intrínseca, de la masa molecular y de la concentración del polisacárido. La viscosidad depende del tiempo, temperatura, concentración, pH y tipo de agitación. Sin embargo, cuando la concentración se incrementa, también las interacciones partícula-partícula se incrementan, provocando mayores viscosidades (Rayment et al., 2000).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En solución, la asociación entre sus cadenas es mediante una agregación de regiones de manosa no sustituidas en una conformación regular tipo listón, con regiones sustituidas con galactosa que sirven para que la red se disuelva. La Figura 1.3 muestra la posible agregación de las moléculas de guar (Blanshard et al., 1979; Rayment et al., 2000; Rinaudo, 2001).

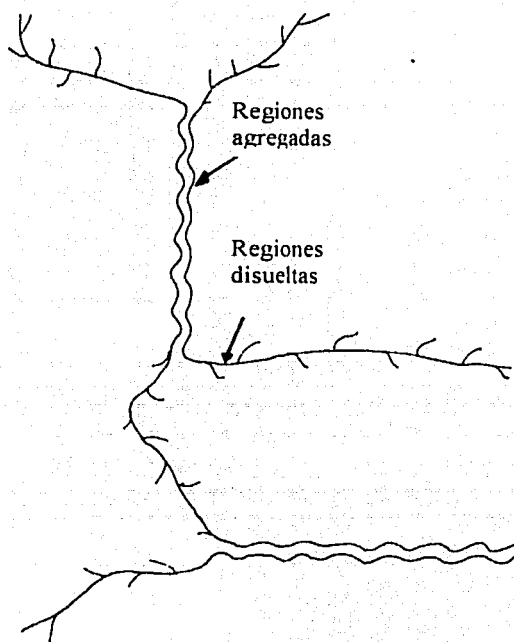


Figura 1.3 Propuesta de la estructura del hidocoloide de guar en solución. Las unidades de manosa no sustituidas se asocian, mientras que las regiones sustituidas son altamente hidratadas (Blanshard et al., 1979)

El hidrocoloide guar presenta sinergismo con almidones y proteínas solubles en agua. También con xantana, goma arábica, agar, alginatos, carrageninas, karaya, algarrobo, pectina, metilcelulosa y carboximetilcelulosa. Este sinergismo puede ser a través de puentes de hidrógeno y a la estructura de las moléculas involucradas, es decir, guar-xantana, guar-almidón, etc. (Glicksman, 1982).

1.4 Xantana

El hidrocoloide xantana es producido por la bacteria *Xanthomonas campestris* en un medio de fermentación que contiene glucosa. Los estudios de xantana muestran que el hidrocoloide contiene D-glucosa, D-manosa y ácido D-galacturónico. También contiene cerca de 4.7 % de grupos acetil, localizados en la posición 6 de la manosa interna y 3.0-3.5% de ácido pirúvico, presente como grupos diacetal, localizados en las posiciones 4,6 sobre la manosa terminal (García-Ochoa et al., 2000). La Figura 1.4 muestra su estructura.

La masa molecular de la xantana varía considerablemente debido a las diferencias entre las muestras y los métodos para determinarla. Investigaciones al respecto (Tinland y Rinaudo, 1989) reportaron una distribución de masas moleculares que varía en un intervalo de 0.26×10^6 a 24×10^6 g/mol.

Referente a la flexibilidad de la cadena polimérica, se ha sugerido, que sufre transiciones que van desde una cadena tipo varilla rígida “rodlike” a semiflexible y eventualmente a un comportamiento de espiral aleatorio “random-coil-like”. Tales transiciones dependen de la fuerza iónica por el carácter de polielectrolito de la xantana (Severian 1998).

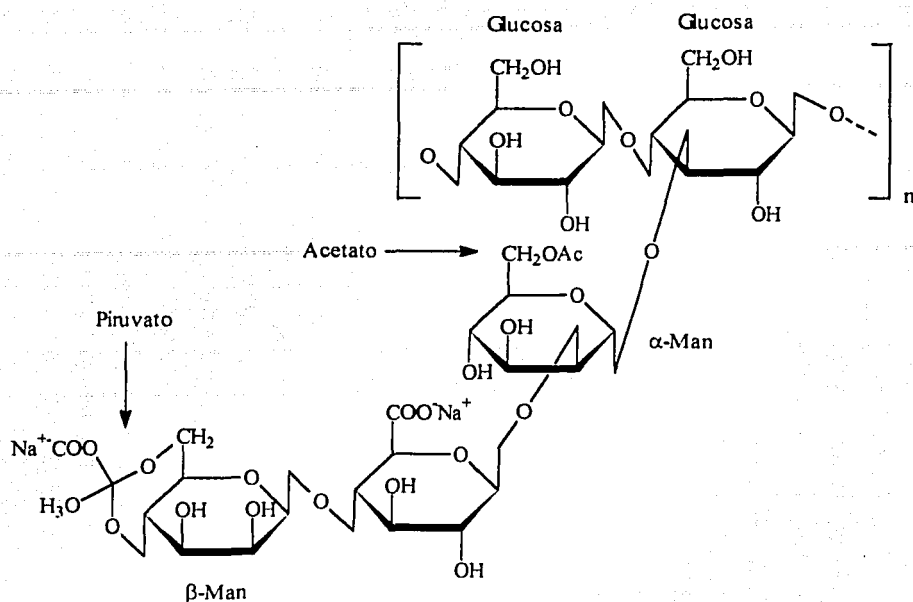


Figura 1.4 Unidad repetitiva del hidrocoloide xantana (Severian 1998).

Información concerniente a la polémica cuestión de su estado de doble o simple hélice, en su conformación ordenada, ha sido extraída de varios métodos: difracción de rayos x, estudios de sus propiedades físicas en solución acuosa y estudios en microscopio electrónico, en muestras con una masa molecular conocida (Launay et al., 1984; Lundin y Hermansson, 1994; Tiland y Rinaudo, 1989; Tattiyakul y Rao, 2000). Los resultados, que aún se continúan debatiendo (Morris et al., 2000), sugieren que la formación de la doble hélice depende del grado de polimerización, el cual, además afecta la temperatura de hidratación.

Por otro lado, la conformación ordenada de la xantana no se ve afectada manteniendo la fuerza iónica constante, pero sí la viscosidad intrínseca, la cual disminuye si además se incrementa la temperatura (Beer et al., 1998; Severian, 1998); así también, disminuye con la presencia de sales o fuerza iónica por su carácter de polielectrolito (Launay et al., 1984).

1.4.1 Propiedades

La capacidad del hidrocoloide xantana para producir un incremento en la viscosidad de sistemas acuosos a concentraciones relativamente bajas, sobre un gran intervalo de fuerza iónica, pH y temperaturas, es la razón de su versatilidad en diferentes aplicaciones.

Launay et al. (1997) demostraron la existencia de dos concentraciones críticas, C^* ($=1.4/[\eta]$) y C^{**} ($=5.5/[\eta]$), las cuales están relacionadas con el inicio y terminación, respectivamente, de un fenómeno progresivo de la pérdida de su forma de serpiente "coil" reflejado en el aumento del espacio ocupado. En otro de sus estudios (Launay et al., 1984) reportaron que las macromoléculas de xantana en solución, están en mayor o menor grado de agregación, dependiendo de la composición del disolvente. Concentraciones de 0.25 % presentan, a temperatura ambiente, débiles interacciones entre fragmentos ordenados de cadenas de la xantana, los cuales en frío son reversibles, especialmente en presencia de una sal o alcohol.

El comportamiento reológico de soluciones de xantana, puede explicar sus interacciones. Las curvas de flujo típicas para xantana, velocidad de cizalla-viscosidad, muestran un comportamiento adelgazante con la cizalla ($n < 1$) y las mediciones de velocidad de deformación de cizalla-esfuerzo de cizalla muestran la presencia de grandes

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

valores de esfuerzo de cedencia "yield stress" a temperaturas de 20, 40, 60 y 80 °C; lo que significa que las disoluciones tienen la capacidad de retener su red y su viscosidad a altas temperaturas (Marcotte et al., 2001; Marcotte et al., 2001). Tanto el efecto de la concentración y la velocidad de deformación de cizalla sobre la viscosidad aparente de disoluciones de xantana, no muestran un cambio importante con el aumento de la concentración, pero sí con el incremento de la velocidad de deformación de cizalla (Launay et al., 1984; Marcotte et al., 2001).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Viscoelasticidad lineal

Los materiales viscoelásticos son aquellos que poseen tanto propiedades viscosas como elásticas en diferente grado. Para estos materiales, los esfuerzos internos son una función tanto de la deformación instantánea (deformación, velocidad de deformación, entre otros) como de su historia total de deformación (Gaynor et al., 1998). Por esta razón a estos materiales, en ocasiones, se les ha llamado fluidos con memoria porque la deformación previa ejerce una influencia en el estado presente del esfuerzo. Para materiales reales, la historia cercana es más importante que la historia distante. Esta influencia de tiempo sobre la relación entre el esfuerzo y la deformación puede describirse por: a) una ecuación diferencial que involucre derivadas de esfuerzo o deformación con respecto al tiempo, o b) una ecuación integral con el tiempo como variable (Darby, 1976).

Una prueba directa de respuesta para materiales viscoelásticos lineales es la respuesta oscilatoria simple bajo varias magnitudes de esfuerzo o deformación. Esta involucra la aplicación de una deformación relativa de cizalla sinusoidal al material, la cual puede representarse por una función seno o una función coseno (Ferry, 1980).

Deformación relativa de cizalla

$$\dot{\gamma} = \gamma(\omega) = \gamma_0 \cos \omega t \quad (2.1)$$

Esfuerzo de cizalla

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \quad (2.2)$$

desarrollando el coseno en (2. 2) por relaciones trigonométricas

$$\sigma = \sigma_0(\cos \delta \cos \omega t - \text{sen} \delta \text{sen} \omega t) \quad (2.3)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cos \delta \cos \omega t - \sigma_0 \text{sen} \delta \text{sen} \omega t \quad (2.4)$$

Dividiendo (3.4) entre la amplitud de la onda de deformación relativa, γ_0

$$\frac{\sigma}{\gamma_0} = \left[\frac{\sigma_0 \cos \delta}{\gamma_0} \right] \cos \omega t - \left[\frac{\sigma_0 \text{sen} \delta}{\gamma_0} \right] \text{sen} \omega t \quad (2.5)$$

de donde

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (2.6)$$

representa el cociente de la amplitud del esfuerzo en fase con la deformación relativa y la amplitud de la deformación relativa, llamado módulo de almacenamiento, y

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (2.7)$$

representa el cociente de la amplitud del esfuerzo fuera de fase con la deformación relativa y la amplitud de la deformación relativa, llamado módulo de pérdida.

La tangente del ángulo δ es llamada "tangente de pérdida" debido a que representa el cociente de la energía almacenada y la disipada en cada ciclo de deformación.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.8)$$

La representación esquemática de un comportamiento viscoelástico lineal, en donde la deformación alterna sinusoidalmente, con desfaseamiento con el esfuerzo, se muestra en la Figura 2.1.

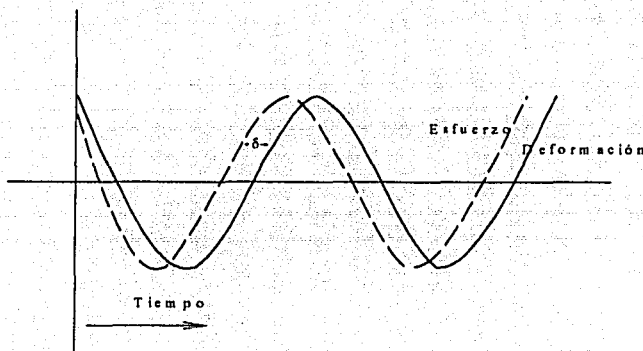


Figura 2.1 Representación gráfica del principio de aplicación de una oscilación sinusoidal (Ferry, 1980).

Estudios previos sobre mezclas almidón-hidrocoloide

3.1 Antecedentes

En la industria de alimentos la demanda de mezclas de almidón con algún hidrocoloide es alta ya que tienen la habilidad de modificar y mantener la textura, promover la retención de humedad, además de incrementar la calidad de palatabilidad. Cambios en la estructura del almidón, como hidratación, gelatinización, retrogradación y fragmentación, pueden verse afectados por la presencia de algún hidrocoloide (Appelqvist y Debet, 1997; Yoshimura et al., 1997; Shi y BeMiller, 2001; Dickinson, 2003; Freitas et al., 2003).

Desde un punto de vista reológico, se sabe que las dispersiones de almidón en presencia de un hidrocoloide (e.g., guar, algarrobo, xantana, carrageninas, carboximetilcelulosa) incrementan su viscosidad. Tal efecto se conoce como sinergismo y ha sido explicado en términos de: la formación de complejos entre las moléculas del almidón y las del hidrocoloide; separación de fases; interacciones; incremento de la concentración del hidrocoloide en la fase continua (Christianson et al., 1981; Sajan y Rao, 1987; Alloncle et al., 1989; Alloncle y Doublier, 1991; Abdulmola et al., 1996).

3.2 Interacción almidón-hidrocoloide

Los almidones de maíz se comportan de diferente manera en presencia de los hidrocoloides; es por ello que estudios particulares sobre estas mezclas se han incrementado. Algunos estudios publicados han considerado apropiado describir las

propiedades del almidón que se ven afectadas por la presencia de un hidrocoloide, tales como, la organización molecular, el proceso de gelatinización y de retrogradación.

Se sabe que durante la gelatinización, la estructura del gránulo de almidón se modifica en presencia de xantana, guar y celulosa (Christianson et al, 1981), provocando aumentos en la viscosidad de los sistemas mezclados, los cuales dependen de las características propias del hidrocoloide añadido; es decir, cada hidrocoloide interactúa diferente con el almidón. Sin embargo, el proceso de gelatinización depende del tipo de almidón y en mezclas almidón-hidrocoloide, también, por la presencia del hidrocoloide.

Los cambios de viscosidad en mezclas con almidón de maíz normal (25% amilosa) en presencia de guar y algarrobo, mejor conocido como sinergismo, fueron estudiados por Alloncle et al., (1989) sobre bases reológicas e interpretados sobre bases de solubilidad-hinchamiento. Las mediciones de viscosidad (a 70 °C) de sistemas almidón (4%)-guar (0.35%) y almidón (4%)-algarrobo (0.35%) mostraron un comportamiento semejante al de las pastas de almidón (4%), adelgazante por cizalla y presencia de tixotropía, la cual se conoce como los cambios de un estado de microestructura a otro que se recuperan a tiempos finitos ya sea por un estado de flujo hacia el reposo o viceversa (Barnes, 1997), pero la viscosidad de los sistemas mezclados fue aproximadamente tres veces la viscosidad de las pastas de almidón.

La diferencia de viscosidad entre las pastas de almidón y los sistemas mezclados la explicaron Alloncle et al., (1989) a partir de un modelo simple basado en la definición de pastas de cereal (Doublier, 1987), que los describe como sistemas bifásicos, una fase dispersa compuesta de partículas hinchadas, principalmente amilopectina, descrita por su fracción volumen (ϕ), cuyo valor depende del tamaño, forma y deformabilidad de las

partículas; la otra, fase continua, que contiene las macromoléculas solubles del sistema, mayoritariamente amilosa y en ocasiones pequeñas cantidades de amilopectina. A partir de este modelo $C_1 = (1 - \phi) C_h$, donde C_1 es la concentración inicial del hidrocoloide, ϕ es la fracción volumen de las partículas hinchadas y C_h es la concentración final del hidrocoloide, considera que en las mezclas, las moléculas del hidrocoloide permanecen en la fase continua y permite estimar el aumento de la concentración de hidrocoloide en función de la fracción volumen de partículas hinchadas.

El modelo descrito anteriormente considera que la aportación de la amilosa a la viscosidad de la fase continua es despreciable. Sin embargo, la aportación importante que se generó de este estudio fue que los incrementos de viscosidad responden a un posible incremento de la concentración de hidrocoloide añadido por efecto del proceso de gelatinización.

El sinergismo fue explicado en términos de incompatibilidad termodinámica por Alloncle y Doublier (1991), en mezclas almidón (4%)-guar (0.1%) y almidón (4%)-guar (0.5%), con bases reológicas. La evidencia para ellos se reveló como un entrecruzamiento de los módulos de almacenamiento G' y de pérdida G'' a 60 °C, sin embargo no aportan una explicación detallada de los cambios observados en sus resultados reológicos. Por otro lado, determinaciones reológicas hechas para sistemas almidón de maíz ceroso reticulado (1% a 5%) con xantana (0.25% a 0.5%), no mostraron, para G' y G'' , un entrecruzamiento (Abdulmola et al., 1996), pero sí incrementos en sus módulos dinámicos, los cuales definieron como sinergismo. Lo anterior puede ser la respuesta específica que cada hidrocoloide tiene en la mezcla.

No obstante, desde otro punto de vista (Bahnassey y Breene 1994), el incremento de viscosidad, en sistemas de almidón de trigo, maíz ceroso, papa y amaranto en presencia de harina de konjac, gelana, guar, xantana y algarrobo, por presencia del hidrocoloide se debe a la formación de complejos entre las moléculas del almidón y las moléculas del hidrocoloide.

Con el objeto de ampliar la explicación y entender las interacciones entre sistemas almidón-hidrocoloide sobre bases reológicas, Tecante y Doublier (1999) consideran para su estudio, sistemas de almidón de maíz ceroso reticulado con κ -Carragenina. Explican que el uso de un almidón libre de amilosa, en mezclas de este tipo, asegura que los gránulos hinchados estén dispersos en una fase constituida, únicamente, por una solución acuosa del hidrocoloide añadido. Los resultados reológicos mostraron cambios notables en la viscosidad de las dispersiones de almidón, así como en su comportamiento de flujo, el cual se debió a la adición de carragenina y KCl.

La explicación desde el punto de vista de pruebas de solubilidad e hinchamiento (2, 3 y 4 % de almidón) y de tamaño y distribución de las partículas de almidón gelatinizado (4%), sugiere que dispersiones de almidón (4%) con κ -Carragenina y κ -Carragenina más KCl se comportan como sistemas concentrados con gránulos hinchados dispersos en una solución macromolecular. En efecto, dispersiones de almidón al 4% ($\phi = 1$) se comportan como sistemas espesos de partículas hinchadas suspendidas en un pequeño volumen de fase continua. De sus estudios concluyen que la difusión de agua de la fase continua hacia el interior de las partículas de almidón incrementa la concentración del hidrocoloide. Por lo tanto, el incremento de la viscosidad se debe a la competencia de agua mas que a cualquier interacción entre el almidón y el hidrocoloide.

Yoshimura et al., (1997) particularmente estudiaron las propiedades reológicas de almidón de maíz con Konjac-glucomanano (KC) como una función del tiempo y de la relación de concentración. Determinaron la viscoelasticidad dinámica y las curvas de esfuerzo-deformación, así como el efecto de KC sobre la retrogradación del almidón.

De las pruebas dinámicas, G' como una función de la frecuencia, concluyen que en sistemas almidón de maíz-KC se llevan a cabo, a un mismo tiempo, dos reacciones con diferentes constantes de velocidad, las cuales no define. La explicación que dan al respecto es que la retrogradación de almidón se ve afectada por la presencia de KC, G' almidón $<$ G' mezcla, debido a que la concentración efectiva de almidón se incrementa por la inmovilización de agua ocasionada por la presencia de KC. Y sugieren que como la KC disminuye la velocidad de retrogradación durante largos periodos de almacenamiento porque la sinéresis del almidón se previene con KC, esta no interactúa sinérgicamente con el almidón de maíz.

Con el objetivo de explicar las interacciones entre almidón de maíz normal, incluso de almidón de maíz ceroso, almidón de arroz ceroso, tapioca, almidón de arroz regular, papa y almidón de trigo, en presencia de carboximetilcelulosa, gelana, xantana, guar y alginato de sodio, Shi y BeMiller (2001) realizaron curvas de producción de pastas a bajas concentraciones almidón 3.6%-hidrocoloide 0.4%, utilizando en un viscosímetro Brookfield. Se encontró que los cambios en forma y tamaño de los gránulos no afectan el incremento de viscosidad de las mezclas; sin embargo, sugieren que las interacciones entre los gránulos de almidón y/o las moléculas de amilosa con el hidrocoloide sí lo afectan. Referente a las interacciones explican que una asociación entre las moléculas de amilosa y CMC incrementan el tamaño molecular aparente y la viscosidad y por lo tanto previene la retrogradación.

3.3 Perspectivas

De acuerdo a las diversas opiniones que existen con respecto al sinergismo en sistemas almidón-hidrocoloide, los estudios generados sobre el tema concuerdan de acuerdo en que los cambios de viscosidad, durante el proceso de gelatinización, se deben a la presencia del hidrocoloide en la fase continua. Sin embargo, los desacuerdos existen en torno al hidrocoloide, específicamente a los cambios estructurales dentro del ambiente en el que se encuentra (Alloncle et al., 1989).

Los estudios que han basado su investigación en sistemas de este tipo, han considerado diseños experimentales enfocados a la reología. Esta herramienta ha permitido caracterizar a los sistemas mezclados; no obstante, ubicarlos dentro de los tipos de comportamiento no esclarece el mecanismo asociado con el sinergismo.

Las técnicas de solubilidad-hinchamiento, viscometría, observación al microscopio, calorimetría y difracción láser, son algunas de las usadas en estudios con interés en el sinergismo (Christianson et al., 1981; Lundin y Hermansson, 1994; Tecante y Doublier, 1999; Yu y Christie, 2000; Wang et al., 2001); sin embargo, ningún sistema mezclado con características particulares ha sido estudiado considerando todas estas herramientas, es decir, todos los sistemas propuestos para estudio tienen características diferentes, lo que ocasiona una limitante en el estudio del sinergismo.

Algunos autores que estudian mezclas de almidón de maíz normal con guar y xantana (Alloncle et al., 1989; Abdulmola et al., 1996; Shi y BeMiller, 2001) no lograron esclarecer el mecanismo asociado con el sinergismo porque consideran desde una incompatibilidad termodinámica hasta la floculación de los gránulos hinchados por efecto del hidrocoloide. No obstante que el diseño de sus experimentos lleve la misma dirección

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

con respecto a la importancia que tienen las interacciones moleculares entre los componentes de la mezcla, sus resultados se enfocan a una característica particular del sistema dejando de lado otras. Por lo anterior es necesario que un mismo sistema esté involucrado en el estudio del sinergismo, para que desde el punto de vista del tamaño y distribución de las partículas de almidón hinchadas, cambios estructurales, reología, microscopía, calorimetría, entre otros, se pueda generar una explicación detallada del sinergismo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Materiales y métodos

4.1 Materiales

Los polisacáridos utilizados para la elaboración de mezclas fueron almidón de maíz ceroso reticulado, AMCR (CLEARAM[®] CH10 de Roquette Frères, Francia) el cual es un almidón entrecruzado con grupos adipato y estabilizado mediante funciones acetilo, contiene menos de 1% de amilosa, y es resistente a tratamientos térmicos y mecánicos bajo las condiciones usadas en este trabajo; guar, G (Gomas Naturales, México); xantana, X, (Keltrol T de Kelco- Nutrasweet; San Diego, EUA) y NaCl grado reactivo (Merck). Se usó agua desionizada durante toda la experimentación.

4.2 Preparación de las pastas

Se dispersó el almidón en agua desionizada a temperatura ambiente (23-25 °C) con agitación magnética por 1 minuto, inmediatamente se vació en un tanque enchaquetado con tapadera conectado a un agitador mecánico y a un baño programado; primero un calentamiento gradual (1.5 °C/min) hasta 92 °C, después manteniendo esta temperatura por 10 minutos y posteriormente un enfriamiento (1.5 °C/min) hasta 25 °C. Las pruebas de caracterización para el almidón CWCS fueron: perfil de cocción Brabender[®] y calorimetría diferencial de barrido (CDB).

En el caso de las mezclas se siguieron dos procedimientos: (1) la guar se dispersó en agua desionizada a temperatura ambiente (25 °C) con agitación magnética. Al completar la dispersión, la agitación se mantuvo durante 1 h, inmediatamente se vació en el tanque enchaquetado conectado al agitador mecánico y al baño programado con calentamiento hasta 80 °C por 30 minutos y enfriamiento hasta 25 °C. Después el almidón se mezcló con el hidrocoloide hidratado y se llevó a cabo el mismo procedimiento que para la preparación de las pastas de almidón; (2) la xantana se dispersó inicialmente en agua desionizada con NaCl (0.1 M) y con NaN₃ (100 ppm) a temperatura ambiente, después se siguió el mismo protocolo que para la preparación de guar. En ambos casos la dispersión del hidrocoloide se llevó a cabo lentamente para evitar la formación de grumos. Las pastas se identificaron como se indica en el Cuadro 4.1.

Cuadro 4.1 Identificación de las pastas de almidón.

Preparación	1 %	2 %	3 %	4 %
AMCR	1	2	3	4
AMCR + X (0.25%)	1A	2A	3A	4A
AMCR + X (0.5%)	1B	2B	3B	4B
AMCR + X (0.75%)	1C	2C	3C	4C
AMCR + X (1.0%)	1D	2D	3D	4D
AMCR + G (0.25%)	1E	2E	3E	4E
AMCR + G (0.5%)	1F	2F	3F	4F
AMCR + G (0.75%)	1H	2H	3H	4H
AMCR + G (1.0%)	1I	2I	3I	4I

AMCR = almidón de maíz ceroso reticulado, X= xantana, G=guar.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.3 Perfil de consistencia

Las dispersiones de almidón (3% y 4%) se colocaron dentro del recipiente del Brabender micro viscoamylograph (Brabender® OHG, Duisburg), se calentaron hasta una temperatura de 94 °C (1.5°C/min), la cual se mantuvo por 10 minutos, y se enfriaron hasta 25 °C (1.5 °C/min). En el presente trabajo, los viscogramas se usaron para visualizar las modificaciones del perfil de consistencia de las dispersiones de AMCR.

4.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)

El estudio de la gelatinización del almidón se realizó en un Calorímetro Diferencial de Barrido (TA-Instruments, EUA, modelo 2010), en el cual la muestra de almidón con agua se calentó a una velocidad de 10 °C/min, a una temperatura inicial de 25 °C y hasta 115 °C. El uso de esta técnica se debió al interés por determinar los cambios térmicos del almidón que tienen lugar durante y hasta el término del proceso de gelatinización.

4.5 Determinación de la solubilidad y el hinchamiento

La solubilidad y el hinchamiento en las dispersiones de almidón se determinaron por triplicado. Se tomó una masa conocida de la dispersión de almidón gelatinizado y se diluyó en agua desionizada (≈60 °C) hasta una concentración final de 0.5%. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se tomaron 8 mL de la dilución y se centrifugaron a 2200 rpm (700g) por 10 minutos. Posteriormente se separó el residuo del sobrenadante. La masa seca (ms) se determinó con el residuo, la cual se colocó en la estufa (a 100 °C) durante toda la noche. Con el sobrenadante se determinó la concentración del almidón soluble como azúcares totales (CA) por el método fenol-sulfúrico (Anexo B).

El hinchamiento del gránulo, H, se calculó a partir de la relación de la masa del residuo de centrifugación (m_R) con respecto a la masa de almidón seco (m_{RH}). La solubilidad (S) se determinó a partir de la relación de la masa de almidón soluble en el volumen total del sobrenadante (m_{AS}) con respecto a la masa total de almidón seco en la muestra diluida (m_{TASA}).

Solubilidad,

$$S(\%) = \frac{m_{AS}}{m_{TASA}} \times 100 \quad (4.1)$$

Hinchamiento,

$$H\left(\frac{g}{g}\right) = \frac{m_R}{m_{RH}} \times 1000 \quad (4.2)$$

Fracción volumen,

$$\phi = \frac{1-S}{100} \times H \times C \quad (4.3)$$

4.6 Cuantificación del hidrocoloide en las mezclas

El método fenol-sulfúrico, también se utilizó para la cuantificación de azúcares totales expresados como xantana o guar en todas las preparaciones. Se siguió el mismo procedimiento de dilución de masas de las dispersiones de almidón. El almidón soluble presente en la fracción acuosa de las mezclas, se cuantificó mediante un método enzimático (Starch Assay, Kit SA-20, SIGMA). Por diferencia entre azúcares totales y almidón soluble, se obtuvo la concentración real del hidrocoloide presente en la mezcla.

4.7 Mediciones reológicas

Se llevaron a cabo pruebas de cizalla estacionaria a 25 °C en un reómetro de deformación controlada (Haake Rotovisco RV20, CV20N) con una geometría de cilindros concéntricos (cilindro interno: diámetro = 13.91 mm; longitud = 32.3 mm; cilindro externo: diámetro = 15.0 mm) en todas las preparaciones.

Las muestras fueron sometidas, previamente, a un barrido de deformación para determinar la zona de viscoelasticidad lineal. Se consideró la geometría de cilindros concéntricos debido a las características físicas de las muestras. La secuencia seguida en cada muestra fue la siguiente:

- (1) Barrido de deformación a 1 Hz de frecuencia.
- (2) Obtención de funciones materiales, G' , G'' y $\tan \delta$, a 25 °C, por triplicado.

4.8 Determinación de la viscosidad intrínseca en los hidrocoloides guar y xantana

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ es una función característica de una sola molécula en solución y depende de la masa molecular, de la estructura y la conformación de las moléculas poliméricas, del “poder” disolvente, de la temperatura y con frecuencia de la velocidad de deformación de cizalla o de la frecuencia. Las dimensiones de $[\eta]$ son volumen por unidad de masa.

La viscosidad Newtoniana de cada solución se determinó usando un viscosímetro capilar Cannon-Fenske No. 50. En el instrumento se midieron tiempos de flujo a 25 °C de soluciones diluidas (62.5, 125, 250, 500, y 1000 ppm) de guar y de xantana; el hidrocoloide xantana se disolvió en una disolución 0.1 M de NaCl para estabilizar su conformación. Los

datos se graficaron según lo indica la ecuación (4.4). La viscosidad específica dividida por la concentración y extrapolada a concentración nula es la viscosidad intrínseca.

Viscosidad intrínseca (ecuación de Huggins)

$$\frac{\eta_{sp}}{C}[\eta] + K'[\eta]^2 C \quad (4.4)$$

Donde η_{sp} es la viscosidad específica y C es la concentración del polisacárido.

La masa molecular de los hidrocoloideos guar y xantana se estimó a partir de la relación de Mark – Houwink (Tecante, 2000):

$$[\eta] = KM_w^a \quad (4.5)$$

Para el hidrocoloide guar (Robinson et al., 1982)

$$[\eta] = 3.8 \times 10^{-4} M_w^{0.723} \quad (4.6)$$

Para el hidrocoloide xantana (Tinland y Rinaudo, 1989)

$$[\eta] = 1.72 \times 10^{-4} M_w^{1.14} \quad (4.7)$$

Donde K y a son constantes cuyos valores son específicos para el par guar-disolvente y para el par xantana-disolvente. La masa molecular de los hidrocoloideos se determina a partir de la relación correspondiente, en la cual se sustituye el valor de viscosidad intrínseca requerido (Tecante, 2001).

Resultados y discusión

5.1 Calorimetría Diferencial de Barrido

En la Figura 5.1 se muestra la curva de calentamiento CDB para una dispersión de almidón al 4%. La gelatinización del almidón de maíz ceroso reticulado se inició a ≈ 66.27 °C con una entalpía de gelatinización (ΔH) de 12.97 J/g. La temperatura de pico (T_p) fue ≈ 71.66 °C. El término de las transiciones térmicas se alcanza a ≈ 83 °C, es decir, a esta temperatura las partículas completan su gelatinización; sin embargo, para la preparación de las pastas de almidón se consideró una temperatura mayor (92 °C) con la finalidad de asegurar que el proceso de gelatinización se concluyera.

En otros almidones cerosos modificados y reticulados (C* Cream 06716 de Cerestar) los cambios térmicos se completan a 80 °C (Abdulmola et al., 1999). Jeng-Yune y An-I (2000) reportaron para un almidón de maíz ceroso una T_p en el intervalo de 73.6 ± 0.3 , la cual no está muy alejada del valor se obtuvo para el almidón de maíz ceroso reticulado de este estudio. Las variaciones, en la resistencia térmica, pueden deberse al tratamiento previo que sufrió el almidón de maíz.

5.2 Perfil de consistencia de las pastas de almidón

El perfil Brabender no es una representación rigurosa de la viscosidad, pero es útil para obtener una información cualitativa sobre el comportamiento de las dispersiones de almidón durante el calentamiento (Takaya et al., 2000).

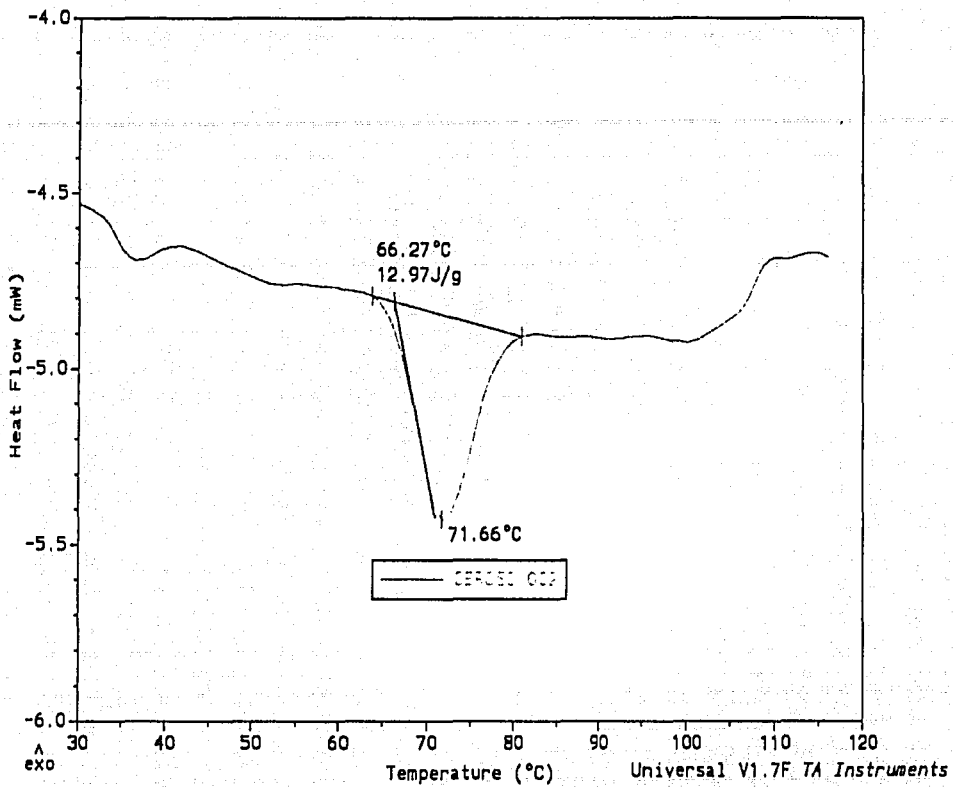


Figura 5.1 Barrido de calentamiento DSC para almidón Clearam® CH10 4 %.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El viscograma que se muestra en la Figura 5.2 ilustra la modificación del perfil de consistencia de dispersiones de almidón al 3% y 4 %. Los cambios se observan en función de la temperatura y el tiempo. La pasta al 4 % tiene mayor consistencia que la pasta al 3 %. La temperatura de hinchamiento, considerada aquella en la cual la consistencia empieza a incrementarse, fue ligeramente menor en 4%, 65 °C, que en 3%, 62 °C. Sin embargo, la resistencia a los cambios térmicos y a los cambios mecánicos se mantiene en ambas dispersiones, las cuales muestran un estado sin cambios, que dura aproximadamente 20 minutos, a partir de terminado el proceso de gelatinización, 80 °C.

En un almidón de maíz normal al 4% (Alloncle et al., 1989) la temperatura de hinchamiento es de 87 °C y la de gelatinización de 96 °C. Lo anterior muestra que la reticulación en un almidón se manifiesta como una reducción de la temperatura de hinchamiento.

5.3 Solubilidad e hinchamiento

El Cuadro 5.1 muestra los valores de solubilidad, hinchamiento y fracción volumen para los sistemas 1, 2, 3 y 4. El valor de la concentración de almidón soluble obtenido, prácticamente libre de amilosa (0.0131%), no afectó el hinchamiento de los gránulos del almidón porque se sabe que la amilosa gelifica a 1.2 % (Doublier y Choplin, 1989).

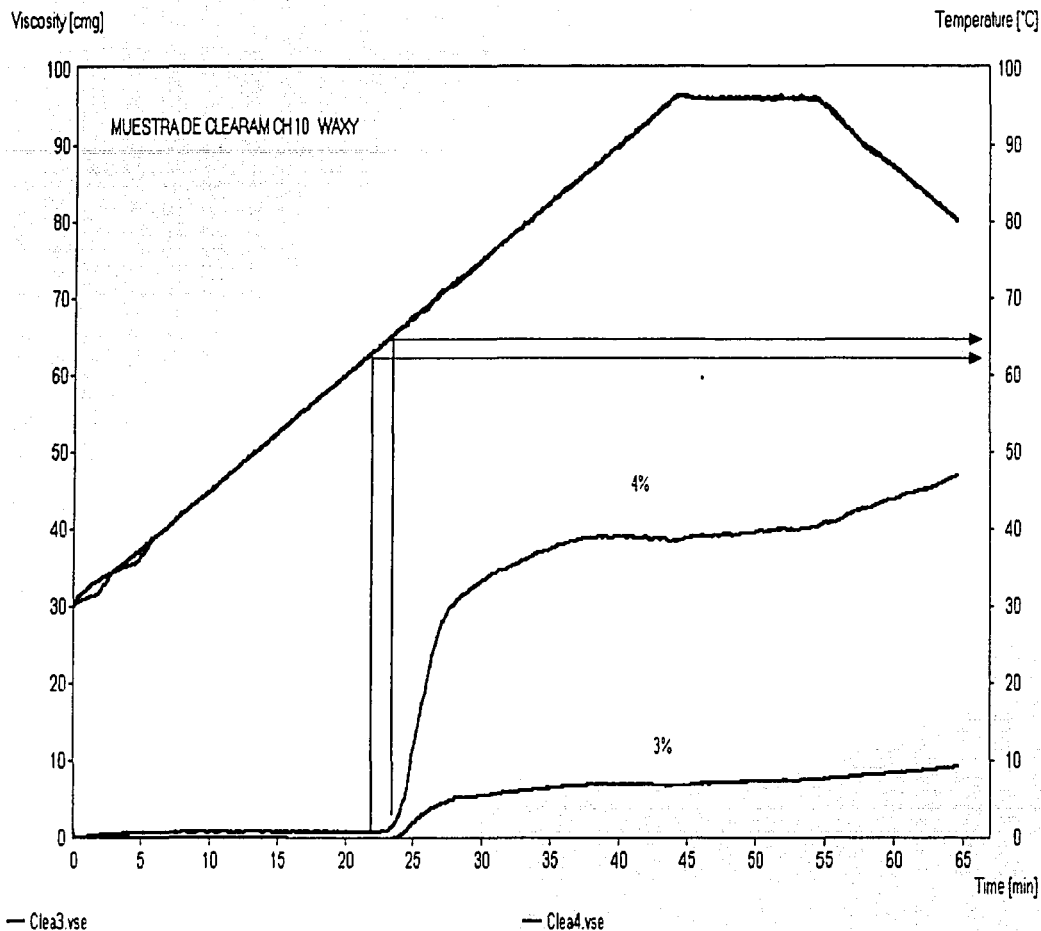


Figura 5.2 Viscograma de pastas de almidón al 4% y 3%. La línea superior muestra la historia térmica de la cocción de las dispersiones de almidón.

Cuadro 5.1 Índices de solubilidad (S) e hinchamiento (H) y fracción volumen (ϕ) de AMCR a diferentes concentraciones.

Almidón de maíz Concentración en peso (%)	Índice de Solubilidad (%)	Índice de Hinchamiento (g/g)	Fracción volumen (ϕ)
1	2.46	25.58	0.25
2	2.22	25.17	0.50
3	2.73	27.10	0.79
4	2.45	26.77	1.05
Media	2.5	26.2	—
Dsv.est.	0.2	0.95	—
C.V.	8 %	3.6 %	—

La concentración de almidón no tuvo prácticamente efecto sobre la solubilidad y el hinchamiento. Los valores promedio de la solubilidad cayeron dentro del intervalo (2.5 ± 0.2)% y los valores promedio del hinchamiento dentro de 26.2 ± 0.95 ; sin embargo, como se observa en la Figura 5.3, los valores de la fracción volumen sí presentaron diferencias que dependieron de la concentración del almidón ($r = 0.999$), los cuales resultaron ser, para las dispersiones de almidón de 1%, 2%, 3% y 4%, de 0.25%, 0.5%, 0.79% y 1.05%,

respectivamente. Lo anterior muestra que dispersiones mayores de 4% no alcanzarían valores de hinchamiento mayores a 26.2 ± 0.95 porque posiblemente el volumen total de fase continua no sea suficiente.

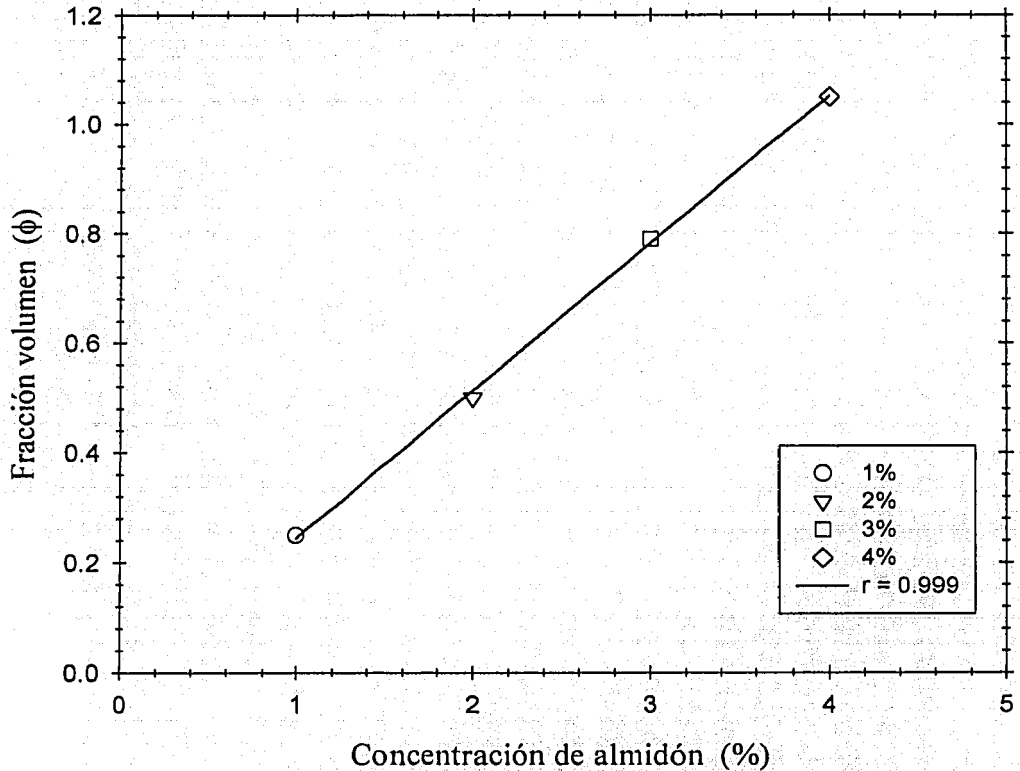


Figura 5.3 Fracción volumen de las partículas hinchadas como una función de la concentración de almidón. La línea continua representa la regresión lineal ($r = 0.999$) de los datos experimentales.

Los resultados de solubilidad e hinchamiento reportados por Sosa-Herrera et al., (2001) estuvieron de acuerdo con los de este estudio. Para el almidón de maíz comercial Clearam® CH10, reportaron valores de solubilidad de $(2.4 \pm 0.21)\%$ e hinchamiento de 25.9 ± 0.82 . Sin embargo, Takaya et al., (2000) reportaron valores de solubilidad de 1.69 ± 0.04 y de hinchamiento de 22.92 ± 0.06 para el almidón de maíz comercial Clearam®CH20. Las diferencias se pueden explicar debido a que el almidón de maíz Clearam®CH20 es más reticulado, su índice de acetilación es de 1.82 contra 1.90 del Clearam® CH10 (Roquette, 1996).

5.4 Viscosidad intrínseca y masa molecular promedio

Debido a que las macromoléculas guar y xantana presentan diferentes niveles de asociación intramolecular, $[\eta]$ varió de acuerdo con sus características intrínsecas (masa molecular, extensión molecular o dimensión de la cadena y rigidez del polímero solvatado).

Como se muestra en el Cuadro 5.2, el hidrocoloide xantana tuvo una mayor viscosidad intrínseca, 18.35 dL/g, y una mayor masa molecular, 1.46×10^6 g/mol. Como se mencionó anteriormente las dos macromoléculas son ramificadas. Según la aplicación de teorías moleculares (Robinson et al., 1982) el hidrocoloide neutro guar, se comporta como hebras aleatorias, es decir, es una cadena flexible lo que provoca una menor interacción con el disolvente o formación de puentes de hidrógeno. Por eso el volumen ocupado por una sola molécula de este hidrocoloide en solución está lejos del que ocupa el hidrocoloide xantana, el cual se comporta como un polielectrolito y su extensión y rigidez dependen de la fuerza iónica. Recordemos que el disolvente que se utilizó para xantana fue NaCl 0.1

mol/dm³ y con estas condiciones la molécula se estabiliza y se extiende logrando así un mayor contacto con el disolvente.

Cuadro 5.2 Viscosidades intrínsecas y masas moleculares de los hidrocoloides guar y xantana.

Hidrocoloide	Disolvente	[η] (dL/g)	Mw (g/mol)
Guar	Agua desionizada	7.31	843,066
Xantana	0.1 M NaCl	18.35	1,460,277

Los valores de viscosidad intrínseca para los hidrocoloides guar y xantana no corresponden a los valores reportados en la literatura porque no es posible obtener valores de viscosidades intrínsecas idénticas entre dos muestras de diferente distribuidor, inclusive entre dos muestras de un mismo distribuidor y de diferente lote porque las condiciones para obtener guar o xantana cambian y cualquier alteración en el proceso se puede reflejar en el grado de polimerización o en otras características más específicas, como el grado de sustitución de galactosa en la guar (Kök et al., 1999).

Alloncle et al., (1989) obtuvieron valores de [η] para la guar de 10 dL/g, Meyhall-Chemical y 12 dL/g, Mero-Rousselot, mayores a las obtenidas para guar de Gomas Naturales. Por otro lado Launay et al., (1983 y 1997) reportaron valores de [η] para xantana, Rhone Poulenc, de 86 dL/g y 78.4 dL/g (0.032 mol/dm³ NaCl).

5.5 Comportamiento de disoluciones de los hidrocoloides guar y xantana en cizalla estacionaria

La Figura 5.4 muestra las curvas de flujo de soluciones del hidrocoloide xantana, 0.25%, 0.5%, 0.75% y 1%. La dependencia de la viscosidad aparente con respecto a la velocidad de deformación, en escalas logarítmicas, exhibe una disminución de la viscosidad con la velocidad de deformación de cizalla. Es decir, las soluciones de xantana se fluidifican por cizalla. La viscosidad aparente exhibe, también, una disminución con la concentración de xantana, $1\% > 0.75\% > 0.5\% > 0.25\%$. Este mismo comportamiento lo han reportado varios autores (Cuvelier y Launay, 1984 y 1986; García-Ochoa et al., 2000), los cuales, además, reportaron que la viscosidad, incluso, aumenta si la fuerza iónica disminuye.

Por otro lado, las curvas de flujo para soluciones del hidrocoloide guar, 0.25%, 0.5%, 0.75% y 1%, que se muestran en la Figura 5.5, exhiben el mismo comportamiento que las soluciones del hidrocoloide xantana, fluidificadas por cizalla, a excepción de que éstas no dependen de la fuerza iónica, pues el hidrocoloide guar es neutro (Rayment et al., 1999). Esta excepción es una de las diferencias entre los hidrocoloides guar y xantana en solución, así como, el comportamiento de la viscosidad en estado estacionario de sus soluciones, el cual está influenciado por la masa molecular y por su conformación molecular. El hidrocoloide guar se comporta como hebras aleatorias, las cuales cuando están expuestas a campos de fuerza se trasladan y se deforman (Robinson et al., 1982) y el hidrocoloide xantana se comporta como moléculas semi-rígidas, las cuales, sólo tienen movimiento de traslación (Severian, 1998).

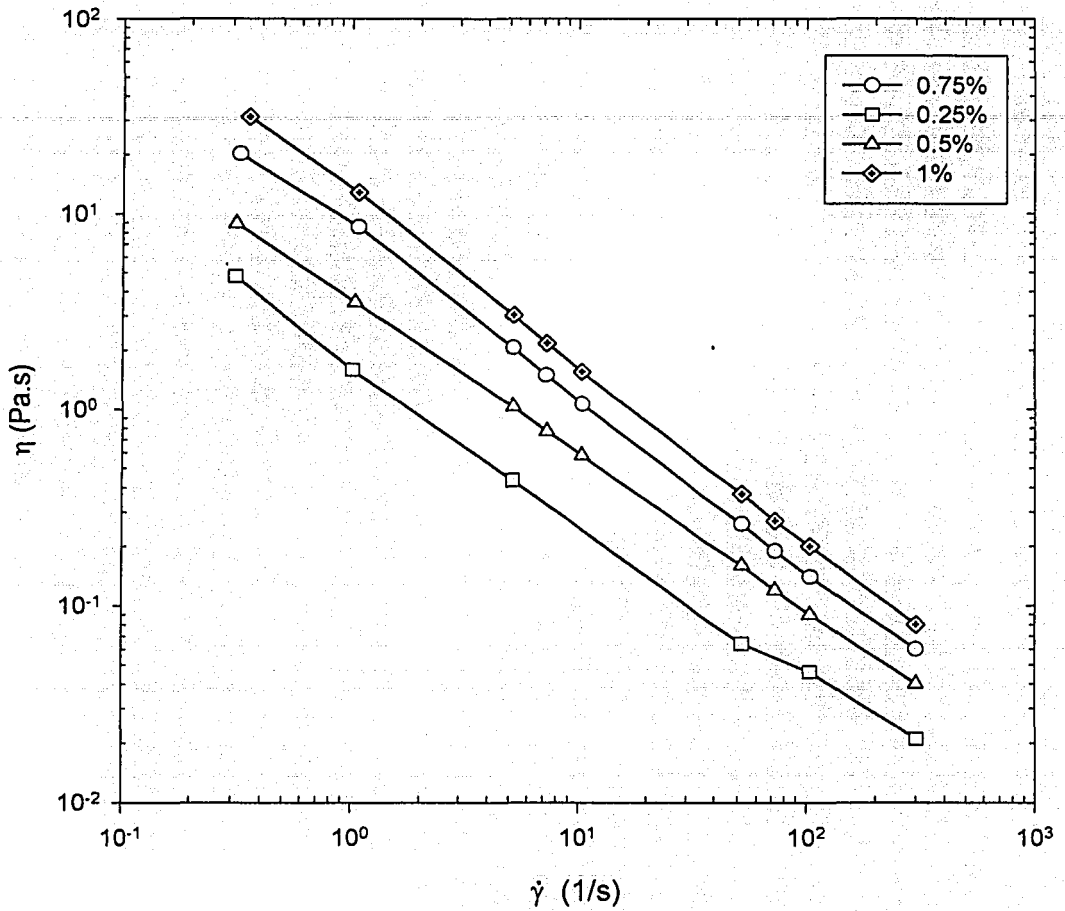


Figura 5.4 Viscosidad no Newtoniana vs velocidad de deformación de cizalla de las disoluciones de hidrocoloide xantana a diferentes concentracones, 0.25%, 0.5%, 0.75% y 1% masa.

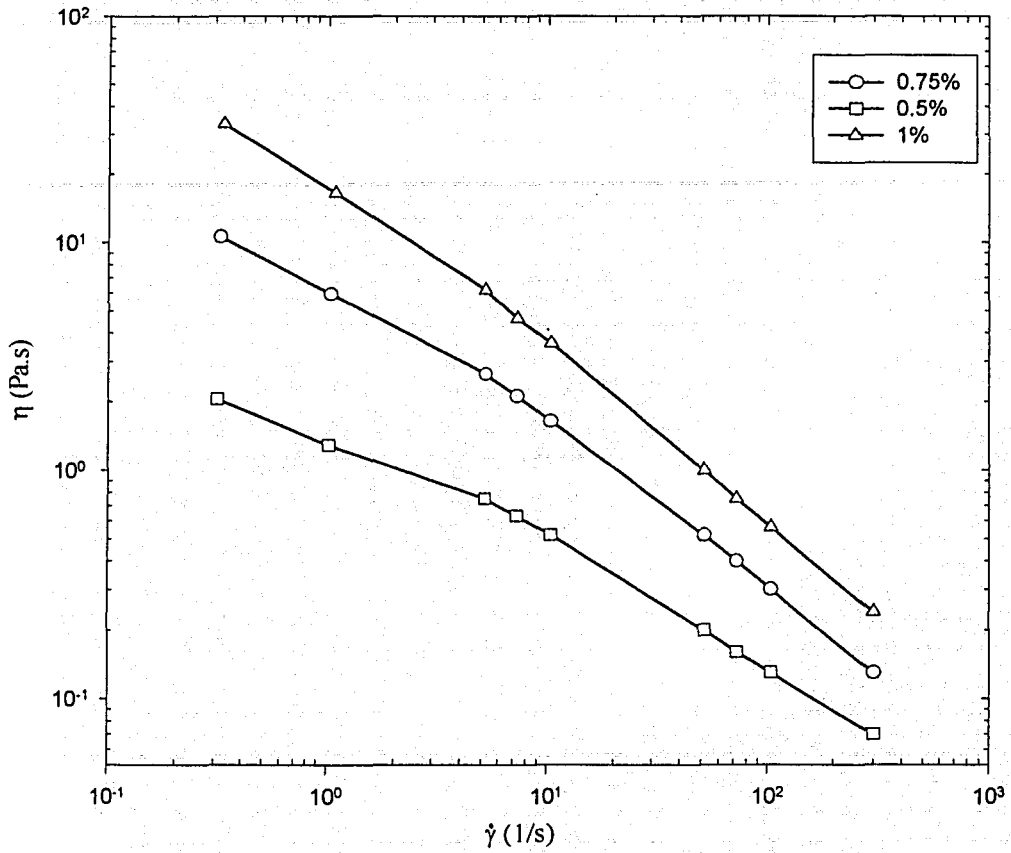


Figura 5.5 Viscosidad no Newtoniana vs velocidad de deformación de cizalla de las soluciones de hidrocoloide guar a diferentes concentraciones, 0.5%, 0.75% y 1% masa.

Otra particularidad del hidrocoloide xantana en solución, es que las interacciones entre sus moléculas son estables y en el hidrocoloide guar no, razón por la cual el efecto de la concentración sobre la viscosidad en las soluciones de hidrocoloide guar difiere con respecto a las disoluciones de hidrocoloide xantana a la concentración de 0.5%. El hidrocoloide guar exhibe viscosidades de 0.06 Pa.s a 2 Pa.s y el hidrocoloide xantana de 0.03 Pa.s a 10 Pa.s, dentro del mismo intervalo de velocidad de deformación. Marcotte et al., (2000 y 2001) observaron un comportamiento parecido entre carragenina CL10 y xantana, en este caso el efecto de la concentración sobre las viscosidades de la carragenina fue más importante que para la xantana.

5.6 Comportamiento viscoelástico de los componentes individuales

En la Figura 5.6, se muestran los módulos de almacenamiento y de pérdida dependientes de la frecuencia. En ambos sistemas, 3 y 4, predomina el comportamiento viscoso con $G'' > G'$. Se esperaba que el sistema 4 mostrara valores de G' con mayor magnitud que los de G'' , sin embargo, sus valores son muy cercanos, G' varían entre 1 Pa y 3 Pa y G'' de 2 Pa a 5 Pa. Otros autores (Tecante y Doublier, 1999; Sosa-Herrera et al., 2001) reportaron para un sistema de almidón de maíz ceroso reticulado, un comportamiento aparentemente sólido con $G' > G''$ y el módulo G'' independiente de la frecuencia a 25 °C y 4 % de deformación. Las diferencias se deben a la deformación impuesta ya que para el sistema 4 se impuso una deformación de 70%, la cual está, en el barrido de deformación, dentro de la zona de viscoelasticidad lineal.

De acuerdo a la solubilidad e hinchamiento, el comportamiento total de los sistemas 3 ($\phi = 0.79$) y 4 ($\phi = 1.05$) fue determinado por las partículas hinchadas, es decir, las

fuerzas de fricción fueron causadas por las interacciones entre partícula-partícula más que por las interacciones partícula-disolvente, debido a que a 3% y 4%, las partículas se encuentran dentro de un volumen de fase continua muy reducido.

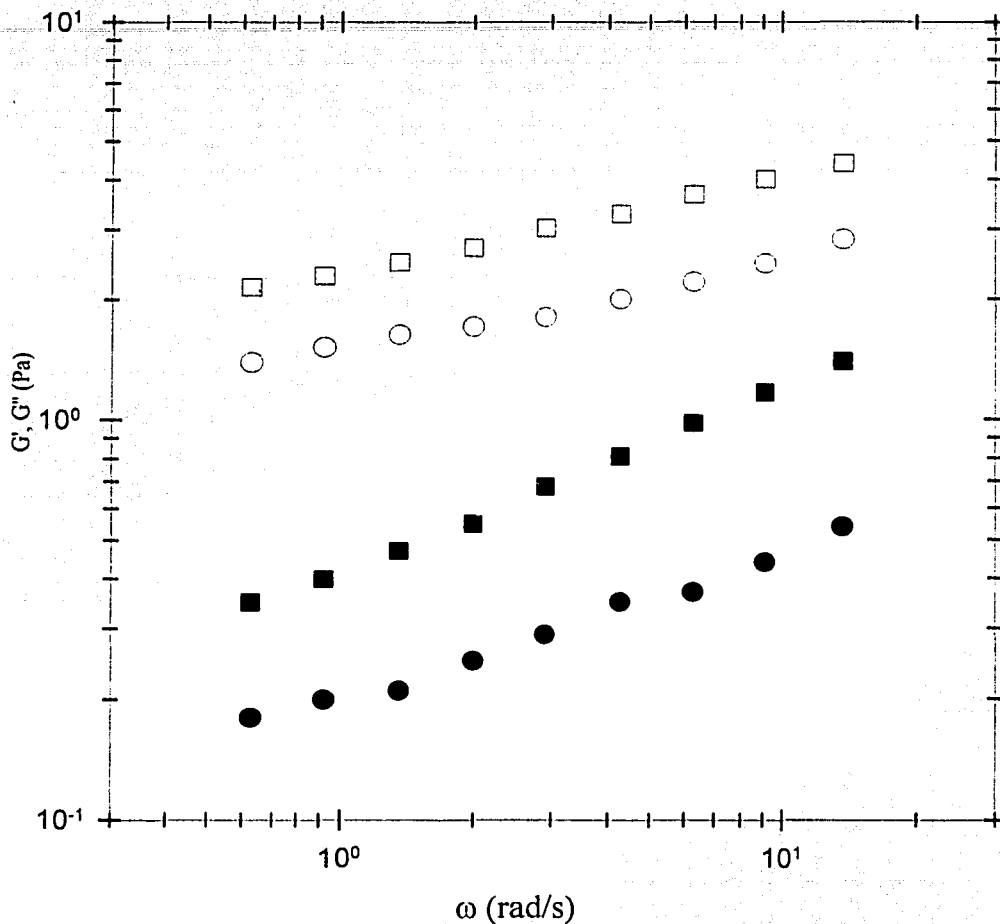


Figura 5.6 Módulos de pérdida, G' (cuadros) y almacenamiento, G'' (círculos) de pastas de almidón a 25 °C. Llenos 3% (90% γ) y vacíos 4% (70% γ).

La Figura 5.7 muestra la variación de los módulos de pérdida, G'' , y de almacenamiento, G' , con la frecuencia, ω , para las disoluciones de hidrocoloide guar, 0.5%, 0.75% y 1%. Donde se observa la dependencia de los módulos dinámicos con la concentración. Esta dependencia muestra incrementos en G' y G'' que se aprecian de la concentración menor (0.5%) a la mayor (1%). Sin embargo, cada disolución presenta un comportamiento reológico característico de una solución diluida, semi-diluida o concentrada.

El caso a (0.5%) de la Figura 5.7 presenta una zona terminal, en la cual los valores de G'' superan a los de G' ; una zona de cruce "cross-over", en donde $G'' = G'$ y los inicios de una región "plateau", cuyo rasgo característico es que los valores de G' son mayores que los de G'' (Ferry, 1993). De acuerdo con la relación ($C^* = 4/[\eta]$) dada por Robinson et al., (1982) esta disolución se comporta como diluida, ya que los valores de G'' dependen del disolvente y de las macromoléculas, mientras que los de G' dependen, sólo de las macromoléculas. En estas disoluciones, las fuerzas de fricción son consecuencia de la fricción entre segmentos de moléculas aisladas (Ferry, 1980).

El caso b (0.75%) de la Figura 5.7, presenta similares zonas que el caso a, pero se diferencian en que el tiempo de relajación de la zona de cruce (0.1 s) aumenta, es decir, al incrementar la concentración de hidrocoloide guar, la zona terminal del módulo de almacenamiento se desplaza hacia menores frecuencias. Similares características se presentan en el caso c de la misma figura, el tiempo de relajación en la zona de cruce disminuye (1 s) comparado con las otras concentraciones. Pero a cualquier concentración, G' y G'' , en la zona de cruce, producen un valor de $\tan \delta = 1$. Por otro lado, en las

disoluciones de hidrocoloide guar 0.75% y 1%, las cuales se comportan como soluciones concentradas ($C^* = 0.55$, para $[\eta] = 7.31 \text{ dL/g}$), las fuerzas de fricción son consecuencia tanto de las interacciones intermoleculares como del acoplamiento de cadenas entrecruzadas (Ferry, 1993; Gaynor et al., 1998).

En la Figura 5.8 se observa, para disoluciones de xantana, 0.25%, 0.5%, 0.75% y 1%, la variación de los módulos dinámicos, G' y G'' , con la frecuencia. El hidrocoloide xantana, a diferencia con el hidrocoloide guar, exhibe a la concentración más baja, 0.25%, una zona de cruce muy extensa, en orden de frecuencias de 0.5 rad/s a 40 rad/s; no obstante los valores de G'' dependen del solvente, pero mayoritariamente de las interacciones polímero-polímero, debido a que a esta concentración el hidrocoloide xantana se comporta como una disolución semi-diluida ($C^{**} = 0.3$, para una $[\eta] = 18.35 \text{ dL/g}$) y forma redes (Cuvelier y Launay, 1986), mientras que para el hidrocoloide guar a la misma concentración es una disolución diluida.

El hidrocoloide xantana al 0.5% es una disolución en la región concentrada, la cual presenta módulos dinámicos mayores a la solución 0.25% de aproximadamente medio ciclo logarítmico. La zona de cruce entre los módulos disminuyó su intervalo de 0.5 rad/s a 2 rad/s y la zona "plateau" se extendió, mostrando un comportamiento más elástico que viscoso ($G' > G''$), este efecto fue el resultado de la formación de entrecruzamientos de vida muy corta (Rodríguez-Hernández, 1997). Las soluciones de xantana 0.75% y 1% mostraron un comportamiento, en términos moleculares, más estructurado y prácticamente sin variación entre sus valores de G' y G'' ; exhibiendo sus características reológicas en la zona que posiblemente sea posterior a la de cruce.

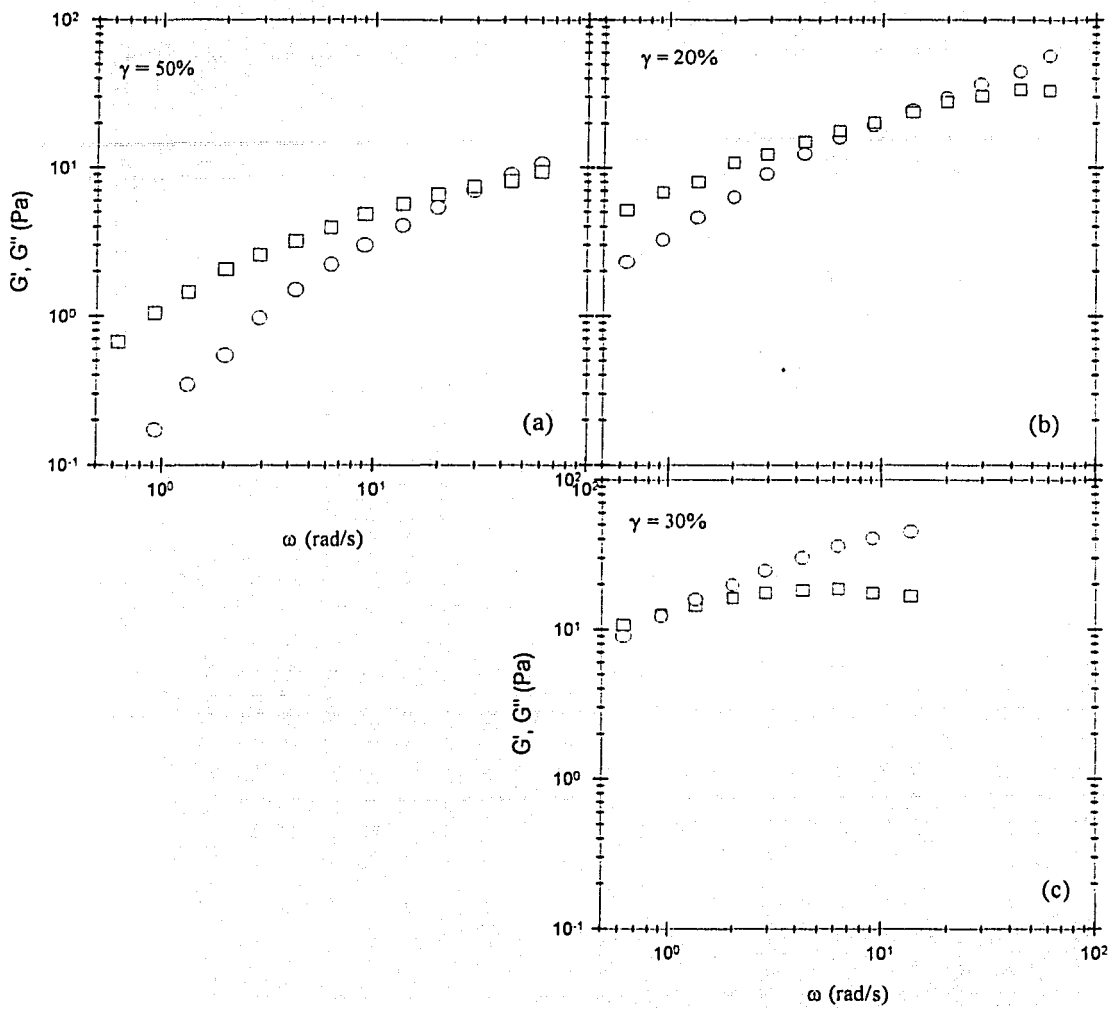


Figura 5.7 Módulos de almacenamiento, G' , y pérdida, G'' , para disoluciones de hidrocoloide guar. 0.5% (a), 0.75% (b) y 1% (c), a 25 °C.

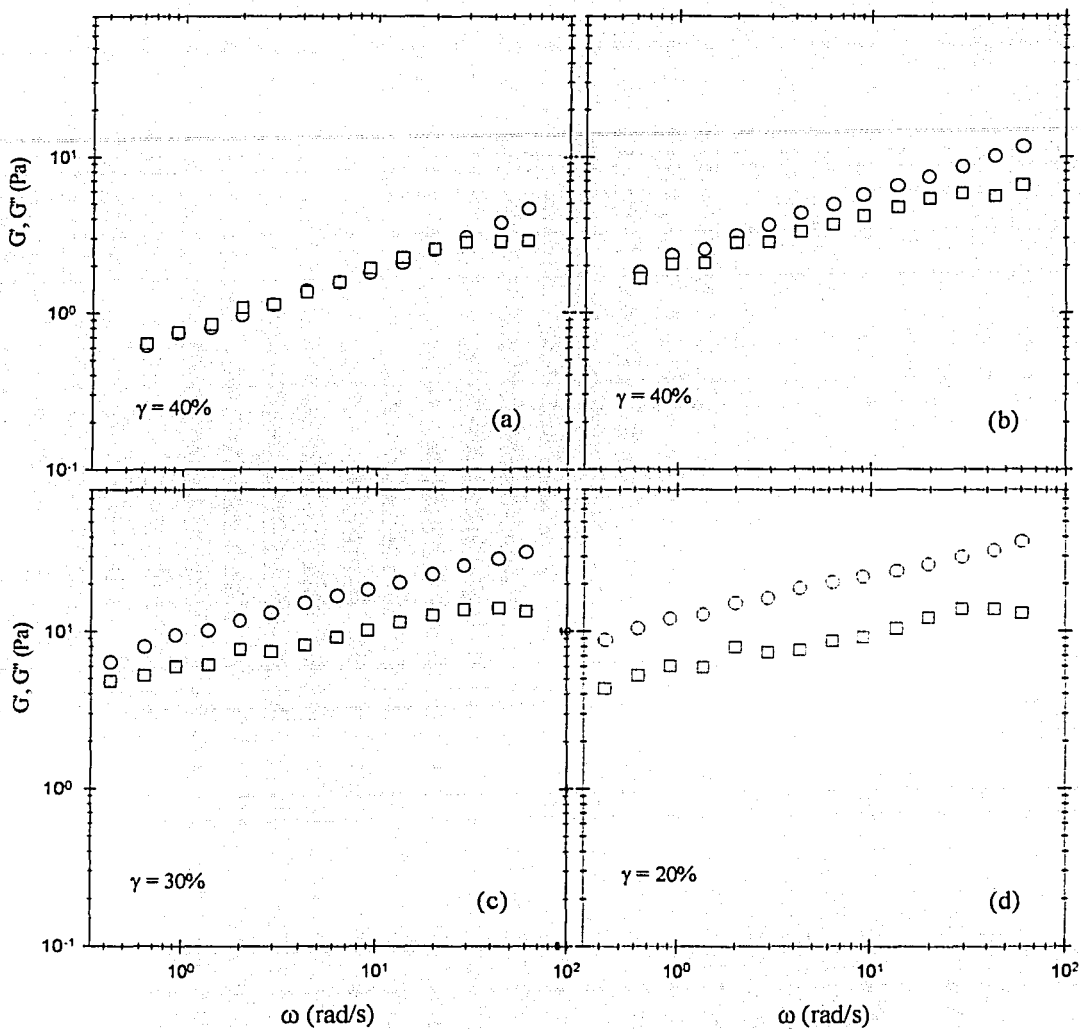


Figura 5.8 Módulos de almacenamiento, \circ , y pérdida, \square , para disoluciones de xantana. 0.25% (a), 0.5% (b), 0.75% (c) y 1% (d), a 25 °C.

Las diferencias entre los hidrocoloides guar y xantana, se muestran en la Figura 5.9. En la figura se observa que los valores de $\tan \delta$ de la guar a 0.5% son mayores que los del hidrocoloide xantana a la misma concentración. Sin embargo, los valores de $\tan \delta$ para el hidrocoloide xantana casi no dependen de la frecuencia, sus valores fluctúan entre 0.9 y 0.7, es decir, los valores de δ variaron de 42° hasta 35° lo cual significa que a mayores frecuencias el sistema se vuelve ligeramente más elástico; este comportamiento exhibido por el hidrocoloide xantana muestra su carácter estable. Los valores de $\tan \delta$ del hidrocoloide guar por el contrario, disminuyen conforme aumenta la frecuencia, sus ángulos de desfase de 81° hasta 45° muestran que su carácter elástico se va haciendo más importante; no obstante sus ángulos son el doble de la magnitud de los correspondientes a la xantana.

En general se puede decir que las diferencias entre los valores de G' y G'' exhibidos por los tres polisacáridos, se explican por sus diferencias estructurales; la capacidad de formar interacciones entre sus moléculas, su carácter neutro o iónico y su conformación en disolución. Comparando sus valores de G' , el hidrocoloide xantana superó los de almidón 4% por aproximadamente medio ciclo logarítmico, mientras que el hidrocoloide guar los superó a partir de la frecuencia de 10 rad/s, por medio ciclo logarítmico, antes sus valores estuvieron hasta por debajo de los de almidón, dentro del orden de magnitud de 10^1 .

La Figura 5.9 muestra que las dispersiones de almidón y de hidrocoloide xantana son más estables con la frecuencia, porque sus valores de $\tan \delta$ no mostraron mucha variación, se ubicaron muy cerca de 1, mientras que los del hidrocoloide guar dependieron completamente de la frecuencia; sin embargo, sus ángulos de desfasamiento indicaron que el hidrocoloide xantana con valores de δ de 40° es más elástico que el hidrocoloide guar

(81° a 41°) y que el almidón (41° a 63°), pero el hidrocoloide guar más elástico que el almidón.

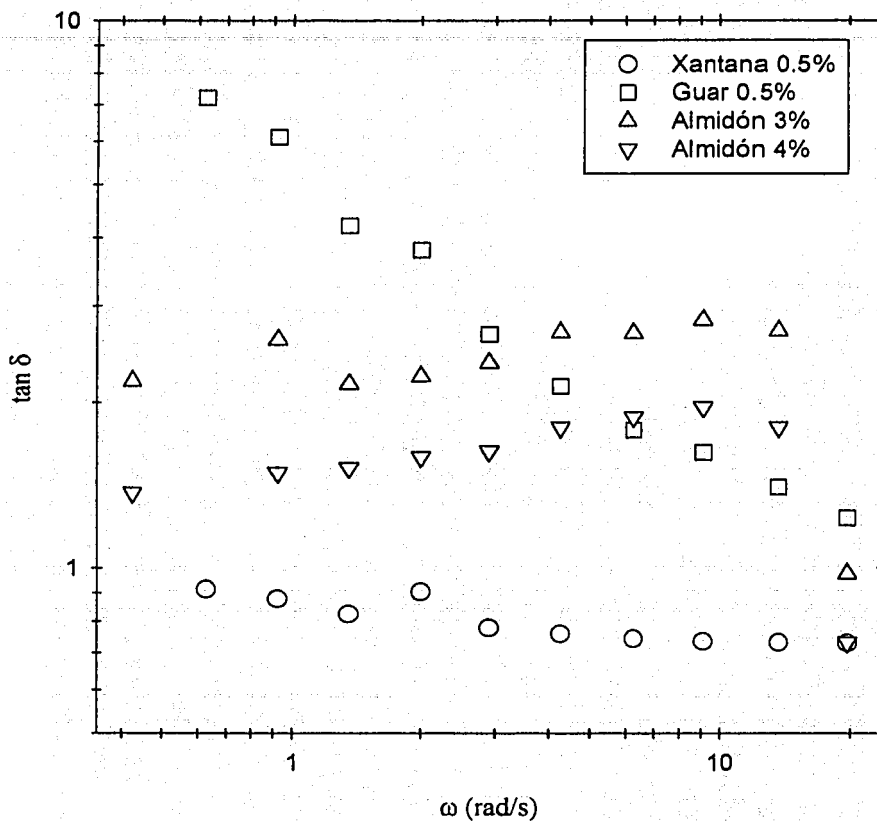


Figura 5.9 Tangente de delta de disoluciones de hidrocoloide guar e hidrocoloide xantana, así como de pastas de almidón a 25 °C.

5.7 Comportamiento viscoelástico de las mezclas almidón-guar

Con el propósito de verificar el efecto que causa el hidrocoloide guar en las pastas de almidón, se presentan y analizan los resultados de diferentes mezclas con concentración inicial de almidón de 1%, 2%, 3% y 4% y con 0.25%, 0.5%, 0.75% y 1% de hidrocoloide guar. En la Figura 5.10 se muestran los diagramas de los módulos dinámicos de los sistemas 1F, 1H y 1I que corresponden a las mezclas que contienen 1% de almidón con 0.5%, 0.75% y 1% de hidrocoloide guar.

El comportamiento de 1F, 1H y 1I, fue típico de sistemas monocomponentes, cuyas moléculas se entrecruzan para formar sistemas con propiedades más elásticas cuando se incrementa la frecuencia. Los entrecruzamientos, también se incrementan con la concentración, lo cual provoca que el tiempo de relajación en la zona de cruce entre G' y G'' se “recorra” hacia menores frecuencias. Los tiempos de relajación, sin embargo, no variaron con respecto a las disoluciones de hidrocoloide guar a las mismas concentraciones, siendo para 1F (0.03 s), 1H (0.14 s) y 1I (0.1 s). Lo cual significa que el hidrocoloide guar dominó la respuesta reológica del sistema total en los tres casos expuestos.

No fue posible la comparación de las mezclas anteriores con la pasta de almidón al 1% porque no se tienen resultados experimentales debido a la sensibilidad del reómetro utilizado. Sin embargo, G' y G'' para la pasta de almidón al 4% muestra valores menores a los de la mezcla 1F (1% almidón/0.5% guar), los cuales son aproximadamente 4 veces los de la pasta. Es de esperar, entonces, que los valores de G' y G'' para la pasta a 1% sean considerablemente menores. No obstante, la fracción volumen de las partículas hinchadas (0.25) presente en los sistemas anteriores, prácticamente no modificó la respuesta reológica con respecto al hidrocoloide guar.

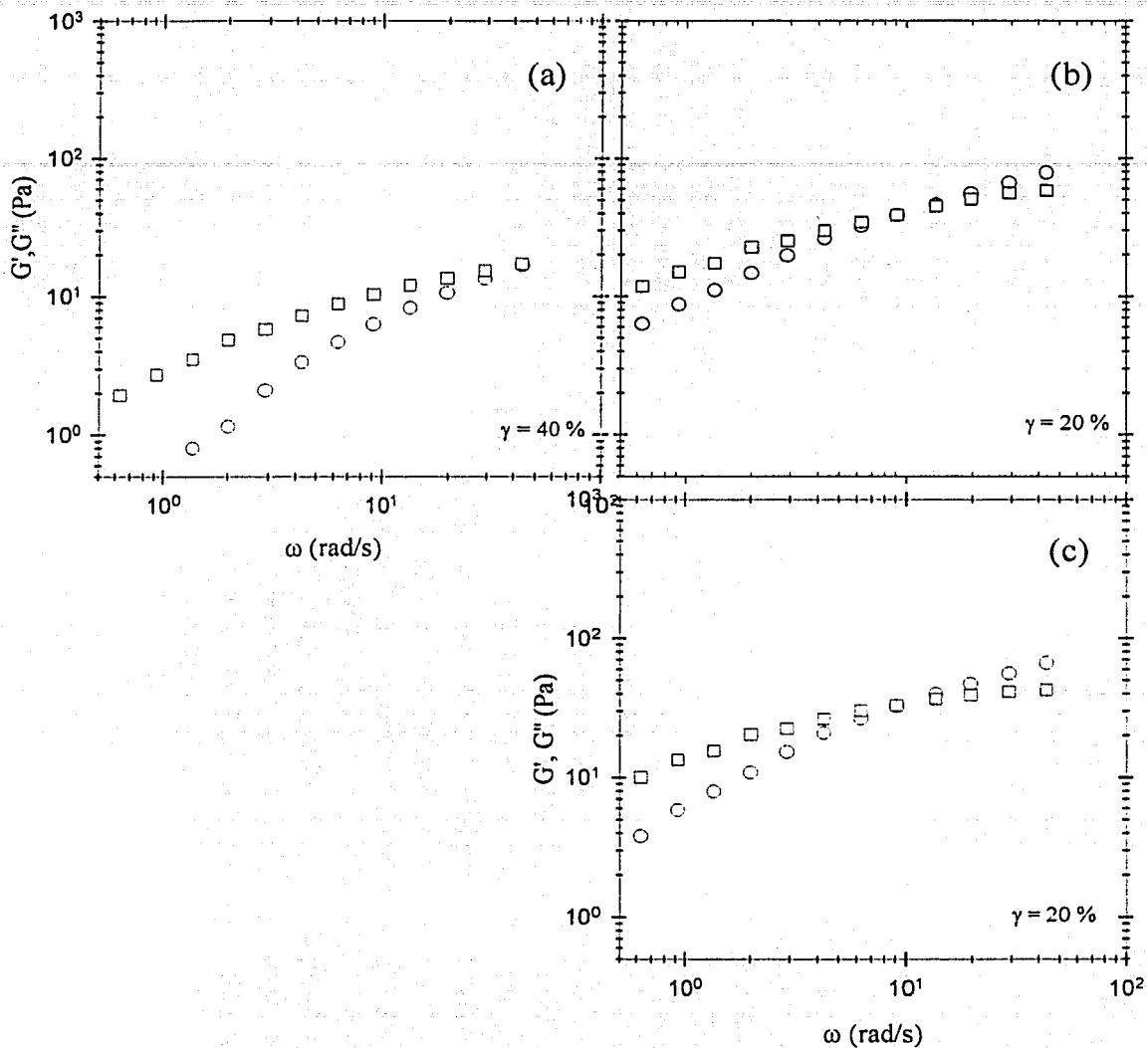


Figura 5.10 Módulos de almacenamiento, G' (\square), y pérdida, G'' (\circ), de mezclas almidón/guar a 25 °C. a) 1F (1/0.5), b) 1H (1/0.75) y c) 1I (1/1).

El comportamiento de las tangentes de delta en las mezclas 1F y 1H que se muestra en la Figura 5.11 revela que no hay variación en el carácter elástico con respecto a las disoluciones de hidrocoloide guar 0.5% y 0.75%, lo cual implica que la pequeña fracción de partículas en las mezclas no contribuye al comportamiento global; sin embargo, en el sistema 1I no sucede lo mismo, éste aparentemente sí se ve ligeramente afectado por la presencia de partículas hinchadas porque sus valores de $\tan \delta$ duplican el valor de los del hidrocoloide guar al 1%. Lo anterior demuestra que la disolución del hidrocoloide es menos fluida con respecto a la mezcla, lo cual hace pensar en la posibilidad de un error experimental porque seguramente el disolvente se volverá un factor limitante con el incremento de la concentración del almidón y del hidrocoloide.

En la Figura 5.12 se muestra la variación de G' y G'' para los sistemas 3E, 3F, 3H y 3I, en los cuales la concentración de almidón es de 3%. Los valores de G' y G'' en el sistema 3F se encuentran, prácticamente, dentro de la zona donde $G' > G''$; sin embargo, es posible observar en 3H y 3I, a bajas frecuencias del intervalo de trabajo (≈ 0.6 rad/s), el cruce de G' y G'' . El hecho de que el cruce de G' y G'' se haya "recorrido" a mayores frecuencias, el cual puede ser observado en 3H y 3I, pero no en 3F, se le atribuye al reómetro más que a cualquier factor físico entre los componentes del sistema porque durante la medición no es posible controlar factores que dependen de la sensibilidad del equipo.

Por otro lado, el incremento de la fracción volumen de partículas hinchadas en los sistemas anteriores, tiene consecuencias porque se reduce de la fracción volumen en la fase acuosa y el número de los puentes de hidrógeno entre las moléculas del hidrocoloide guar, lo cual a su vez, provoca el incremento de entrecruzamientos en las moléculas del

hidrocoloide guar cuya manifestación se presenta como un incremento en las características elásticas (Glicksman, 1982).

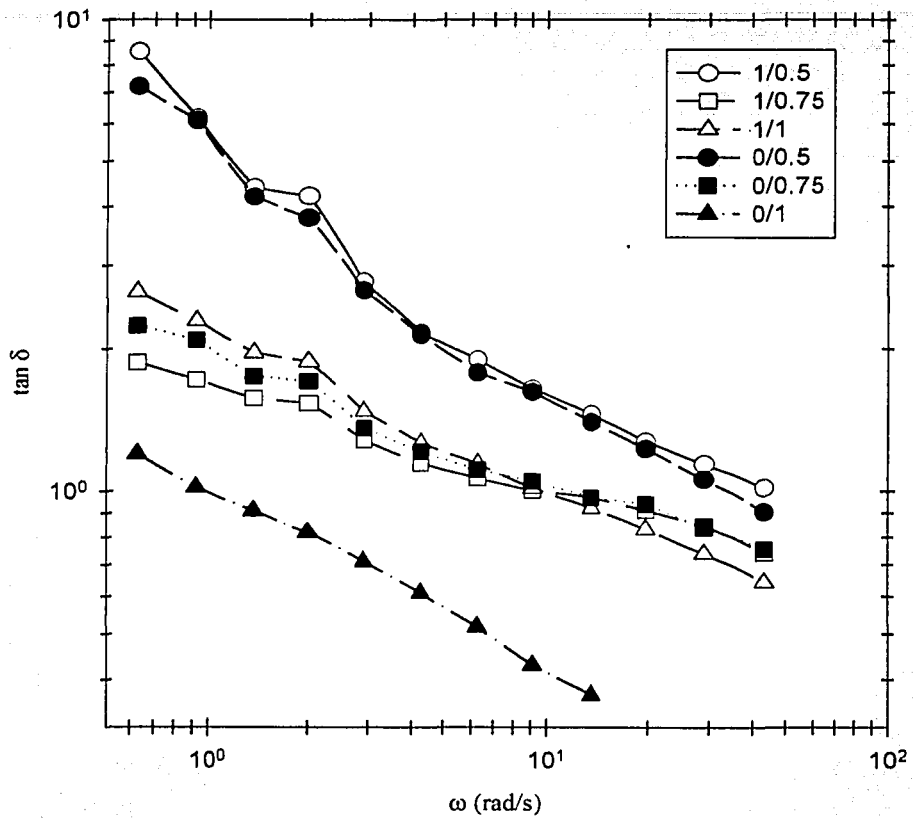


Figura 5.11 Tangentes de delta en función de la frecuencia, del hidrocoloide guar, 0.5, 0.75 y 1% y de mezclas almidón/guar, 1F(1/0.5), 1H (1/0.75) y 1I (1/1) a 25 °C.

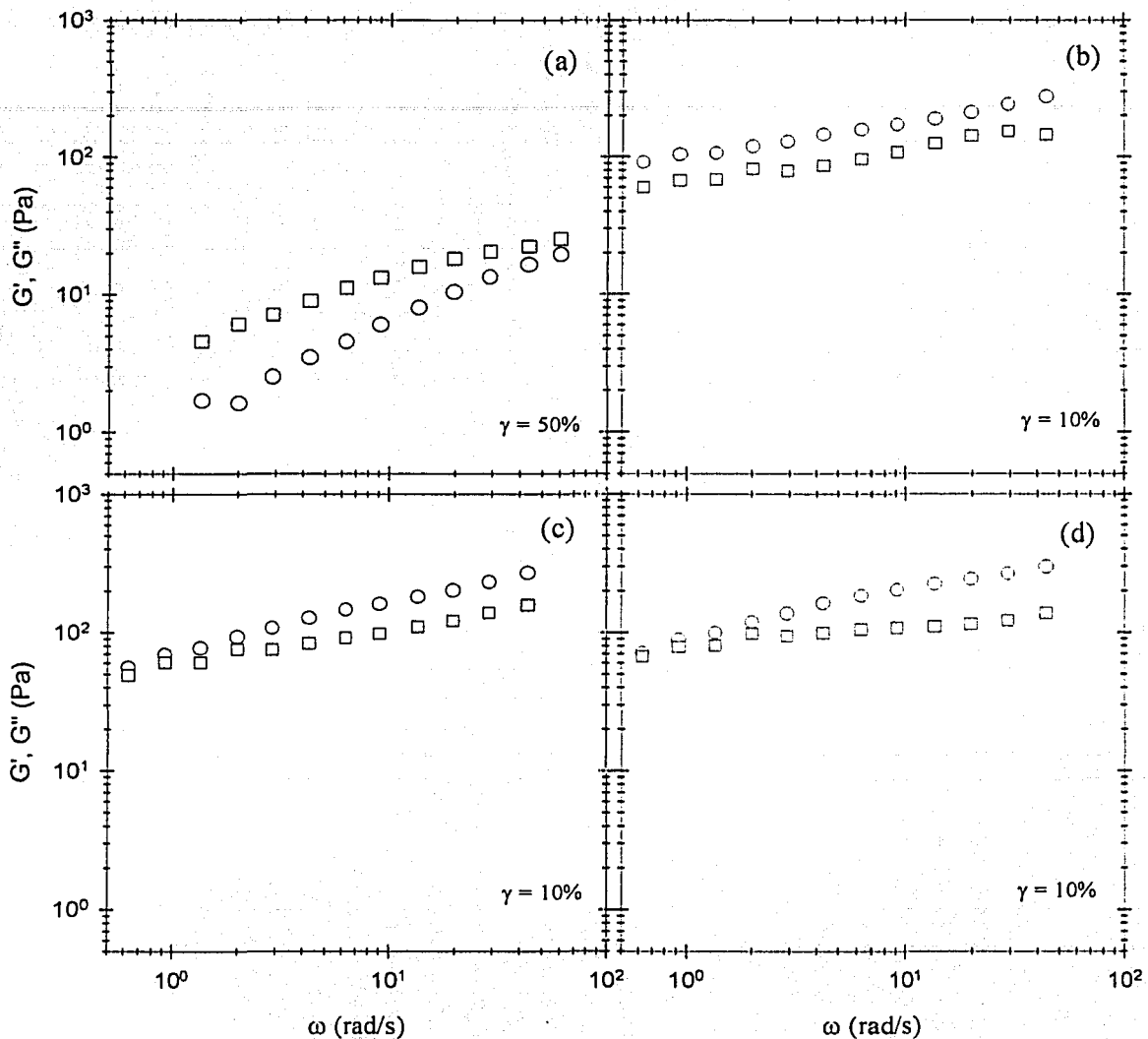


Figura 5.12 Módulos de almacenamiento, G' (○) y de pérdida, G'' (□) de mezclas almidón/guar. a) 3E (3/0.25), b) 3F (3/0.5), c) 3H (3/0.75) y d) 3I (3/1).

Lo anterior se puede apreciar mejor en la Cuadro 5.3, donde se muestra la dependencia de los módulos dinámicos con la frecuencia, $G' \propto \omega^m$ o $G'' \propto \omega^m$, siendo m el exponente de la función con valores de $\log G'$ o $\log G''$, según el caso. En el cuadro se observa que el exponente decrece con la concentración de almidón, por ejemplo el exponente de 3F (0.22) es menor a la de 1F (0.82) y la de 3H (0.35) menor que la de 1H (0.59). No obstante, la diferencia entre la magnitud de los exponentes se va reduciendo con el incremento de la concentración de hidrocoloide guar; por otro lado, los exponentes de las mezclas a concentración de almidón constante, tienden a un valor promedio. Este efecto sugiere que la concentración del hidrocoloide pierde importancia a partir de la concentración de 0.75%.

El comportamiento de las tangentes de delta en las mezclas con hidrocoloide guar y con 1% y 3% de almidón (Figura 5.13) exhibe para 1F, 1H y 1I un incremento del carácter elástico con la frecuencia, pero menos que para 3F, 3H y 3I, en cuyos sistemas se muestra una tendencia hacia valores constantes de $\tan \delta$, es decir sus valores se acercan a 1. Lo anterior confirma lo expuesto en el análisis de los módulos dinámicos sobre la muy factible posibilidad de que la fase acuosa sea un factor limitante, del cual dependen las diferentes manifestaciones del hidrocoloide guar, porque en realidad físicamente las partículas tienen muy poca participación en la respuesta reológica global. Más claramente, el hidrocoloide guar con una concentración inicial de 0.5% se encuentra en régimen concentrado ($C^* = 0.55\%$) debido al hinchamiento de las partículas de almidón, y como la respuesta reológica de sistemas concentrados depende del acoplamiento de largo alcance de cadenas entrecruzadas hidratadas, las partículas de almidón, las cuales son de forma irregular y

flexibles, se encuentran dispersas entre una molécula y otra de hidrocoloide (Robinson et al., 1982; Tecante, 2001).

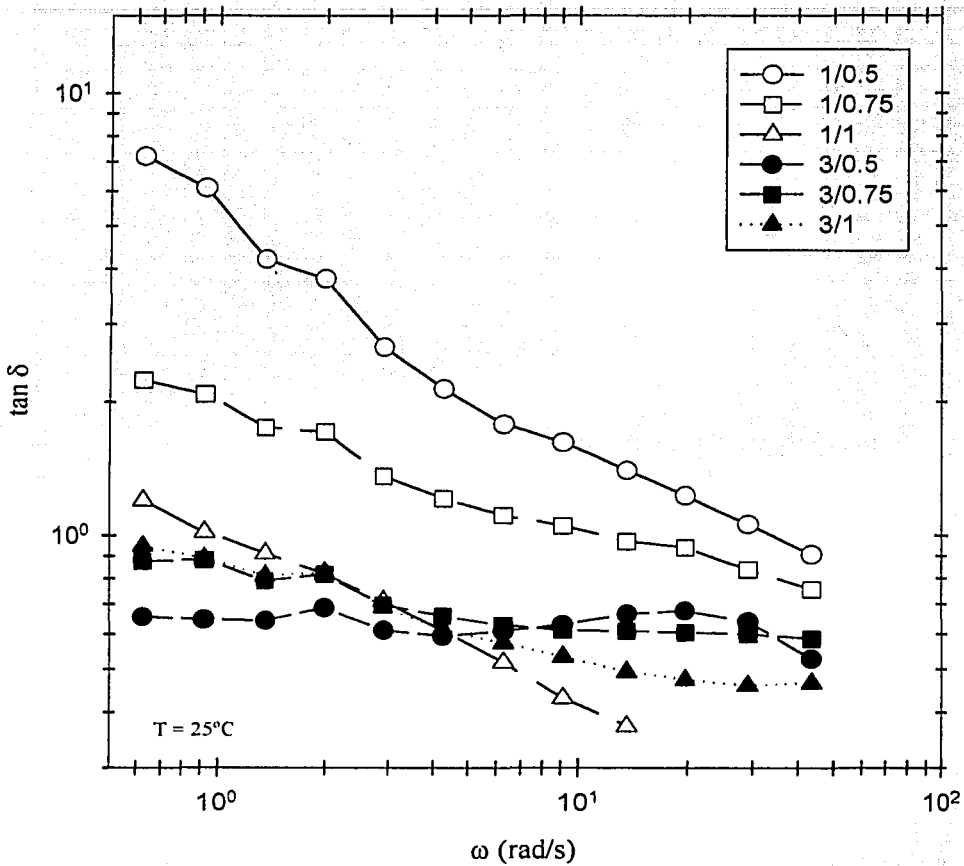


Figura 5.13 Tangentes de delta de guar y de mezclas almidón/guar, 1F (1/0.5), 1H (1/0.75), 1I (1/1), 3F (3/0.5), 3H (3/0.75) y 3I (3/1).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cuadro 5.3 Dependencia de los módulos dinámicos, G' y G'' , con la frecuencia en sistemas almidón-guar.

Mezcla	$G' \propto \omega^m$	$G'' \propto \omega^m$	Intervalo ω (rad/s)
1F	0.82	0.42	0.628-43.6
1H	0.59	0.38	0.628-43.6
1I	0.53	0.38	0.628-43.6
3E	0.44	0.69	1.36-60.4
3F	0.22	0.27	0.628-43.6
3H	0.35	0.25	0.628-43.6
3I	0.3	0.03	0.628-43.6

5.8 Comportamiento viscoelástico de mezclas almidón-xantana

El comportamiento de mezclas de almidón con xantana genera “ambientes”, en los cuales se forman acoplamientos de cadenas entrecruzadas fuertes y duraderos porque la presencia de grupos iónicos en la cadena potencia los enlaces de hidrógeno (Glicksman, 1982), y favorece la formación de redes. Las figuras 5.14 y 5.15 presentan los diagramas de los módulos dinámicos de mezclas de almidón, 1%, con xantana, 0.25%, 0.5%, 0.75% y 1%.

En la Figura 5.14 se observa que el módulo de almacenamiento muestra una tendencia creciente con la concentración de xantana. La dependencia con la frecuencia es

constante en cualquier punto de los sistemas 1A, 1B y 1C, lo que significa que las características elásticas se vuelven importantes; no sucede lo mismo en el caso 1D, en el cual, a partir de 6 rad/s de frecuencia, se observa un cambio de pendiente con valores de G' dentro del intervalo de 30 Pa a 50 Pa; a pesar de ello, estos resultados son congruentes porque a la mayor concentración de xantana, se espera un comportamiento con tendencia a un gel débil, los cuales se caracterizan por no sufrir fracturas cuando se someten a grandes deformaciones (Rodríguez-Hernández, 1997) y cuyos módulos, G' y G'' , tienden a un valor constante. Es por lo anterior que en 1C, G' tienda hacia una constante a partir de 6 rad/s. No se le atribuye importancia a las partículas de almidón sobre la respuesta reológica por su geometría y dimensiones.

Con respecto al módulo de pérdida, se observa en la Figura 5.15 que los módulos incrementaron con la concentración de xantana; sin embargo, los valores de G'' para el sistema 1D incrementaron con la frecuencia y a partir de 3 rad/s, sus valores tendieron hacia una constante. Se esperaba ese resultado en el caso de 1D e incluso en 1C porque a pesar de que el volumen de los gránulos hinchados es pequeño (0.25) el hidrocóide xantana muy probablemente se encuentra en régimen concentrado ($C^{**} = 0.29\%$) lo que significa que los enlaces de hidrógeno se forman y rompen casi al mismo tiempo, razón por la cual la red que se forma es estable. Lo anterior no significa que a la concentración de 0.5% ó 0.25% de hidrocóide xantana, la red es menos estable, sino que el número de moléculas es un factor importante porque a mayor concentración mayor fricción y ésta como respuesta entre segmentos acoplados entrecruzados se manifiesta en G' y no en G'' (Ferry, 1980), por esa razón los valores de G'' tienden al valor promedio.

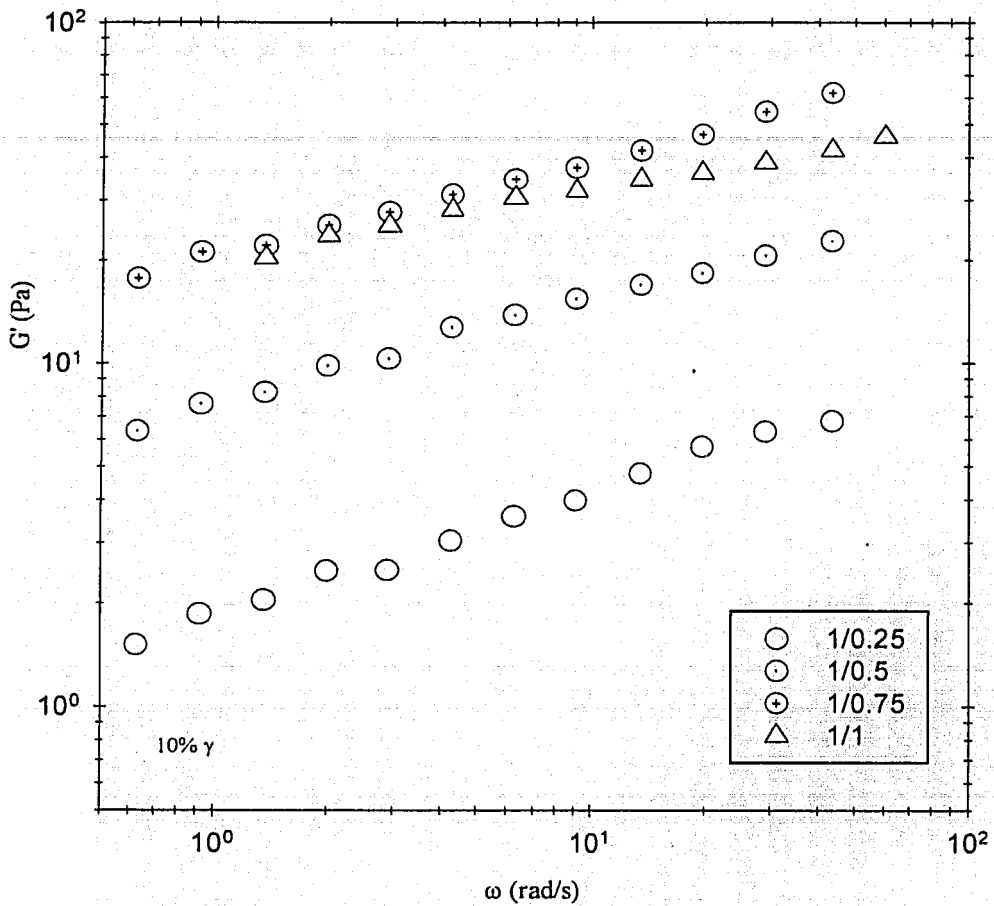


Figura 5.14 Módulo de almacenamiento G' de las mezclas almidón/xantana a 25 °C. 1A (1/0.25), 1B (1/0.5), 3C (1/0.75) y 3D (1/1).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

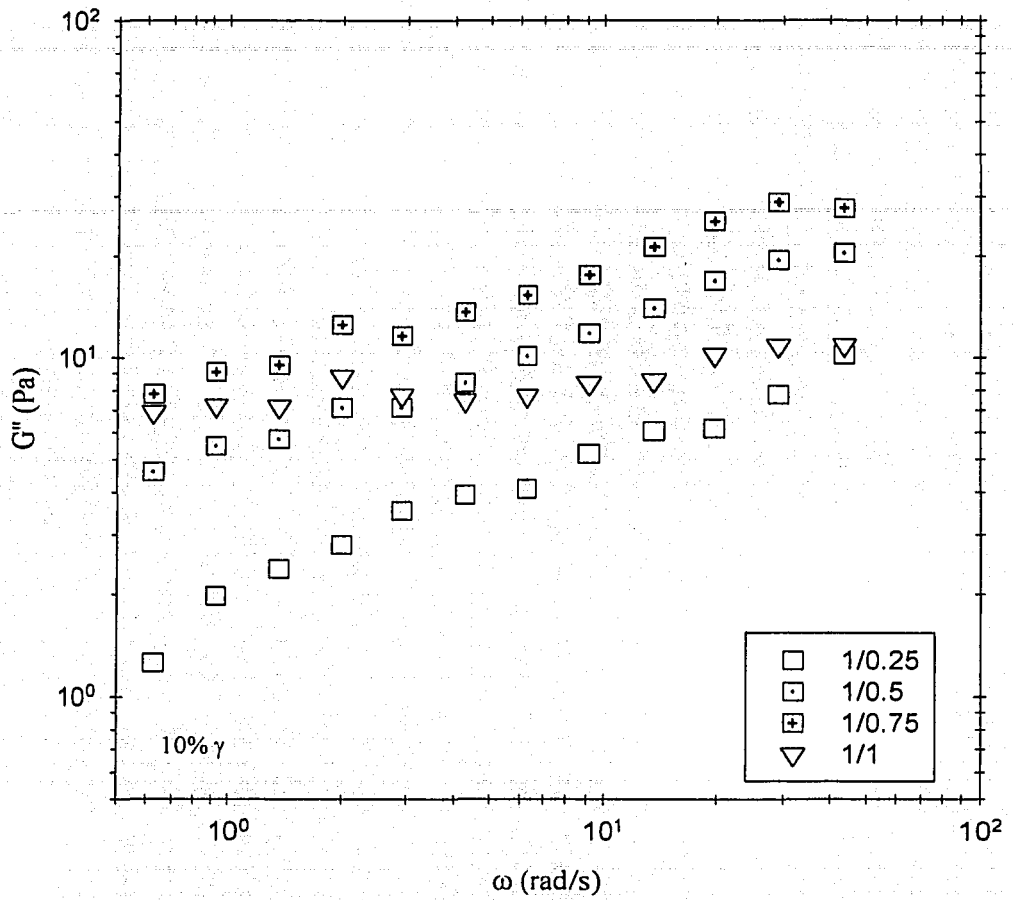


Figura 5.15 Módulo de pérdida G'' de las mezclas almidón/xantana a 25 °C. 1A (1/0.25), 1B (1/0.5), 3C (1/0.75) y 3D (1/1).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La variación de las $\tan \delta$ se muestra en forma comparativa entre los sistemas mezclados y los sistemas monocomponentes de xantana en la Figura 5.16 con la finalidad de alcanzar una respuesta referente a la participación que cada uno de los componentes de la mezcla, es decir, almidón ó xantana, tiene sobre las características reológicas globales. Los sistemas 1A, 1B y 1C, presentan un comportamiento muy similar a su correspondiente de xantana individual, 0.25%, 0.5% y 0.75%, respectivamente. En todos sus valores se mantienen casi constantes y al llegar a 2 rad/s, disminuyen para posteriormente mantenerse dentro de un valor promedio durante y hasta que termina el ciclo logarítmico del orden de 10^0 rad/s. Después sus valores vuelven a descender.

Sin embargo, la magnitud de sus valores sí presenta un ligera diferencia de una o dos unidades del orden de 10^{-1} rad/s. Lo anterior hace suponer que en realidad la participación del almidón (1%), no es mayoritariamente importante en estos sistemas. Es por esto que a pesar de que en el caso 1D sus valores de $\tan \delta$ son menores que los de su contraparte, xantana (1%), lo cual le confiere un carácter más elástico, la contribución del hidrocoloide en la mezcla sigue siendo más importante.

Por otro lado, el caso de los sistemas con 3% de almidón se observa diferente, debido a que los sistemas 3A, 3B, 3C y 3D que se presentan en las figuras. 5.17 y 5.18, todos muestran un comportamiento con tendencia hacia un gel débil, esto significa que tanto G' como G'' tienden a perder su dependencia con la frecuencia; pero sus valores incrementan y al mismo tiempo pierden dependencia con la frecuencia cuando incrementa la concentración de xantana. En otras palabras, a mayor concentración de xantana, menor dependencia con la frecuencia. Los valores de G' entre 20 Pa y 200 Pa y los de G'' fluctúan entre 10 Pa y 100 Pa.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

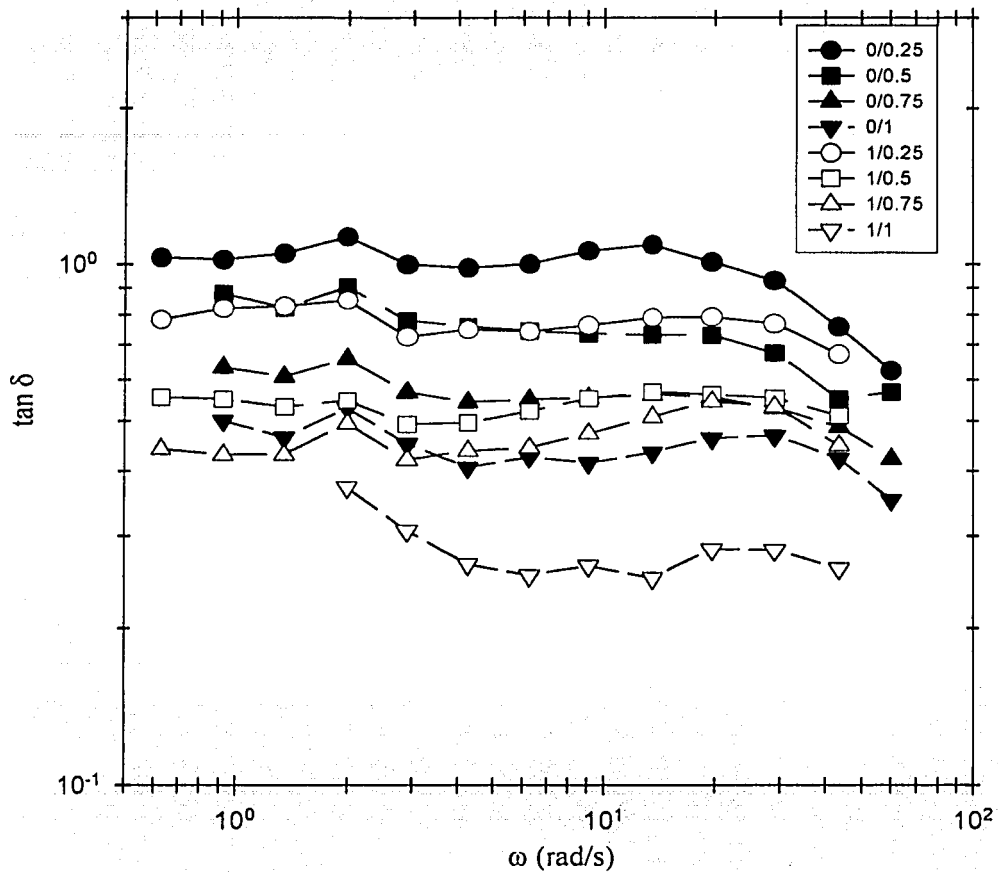


Figura 5.16 Tangentes de delta del hidrocoloide xantana a diferentes concentraciones identificados como 0/0.25, 0/0.5, 0/0.75 y 0/1 y de mezclas almidón/xantana, 1A (1/0.25), 1B (1/0.5), 1C (1/0.75) y 1D (1/1) a 25 °C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

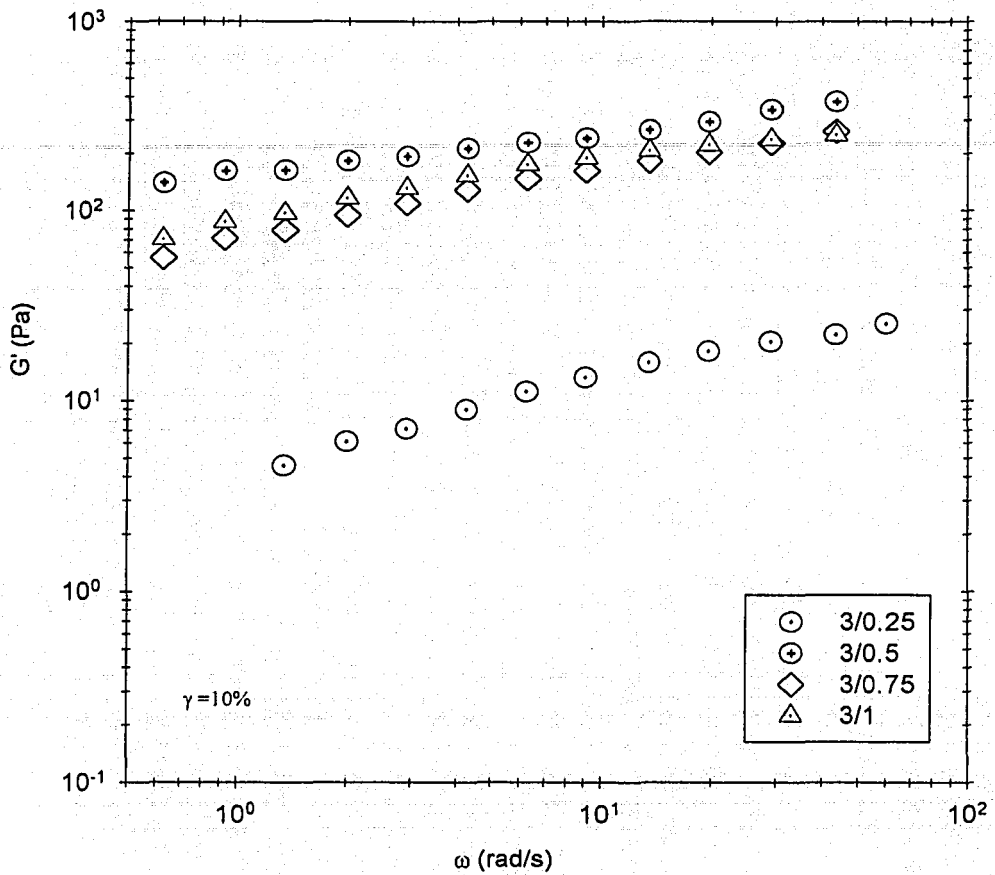


Figura 5.17. Módulo de almacenamiento G' de las mezclas almidón/xantana, 3A (3/0.25), 3B (3/0.5), 3C (3/0.75) y 3D (3/1), a 25 °C.

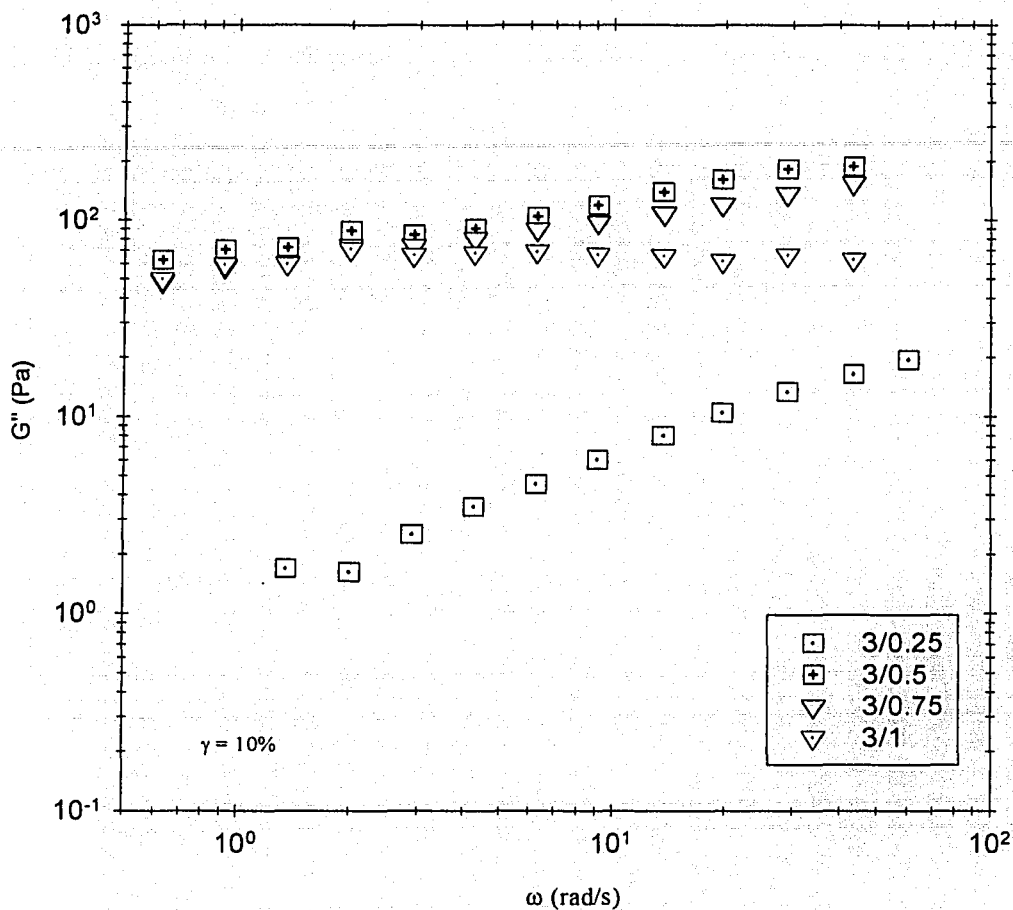


Figura 5.18 Módulo de pérdida G'' de las mezclas almidón/xantana, 3A (3/0.25), 3B (3/0.5), 3C (3/0.75) y 3D (3/1), a 25 °C.

Lo anterior se aprecia mejor en el Cuadro 5.4, en donde se reportan los valores de los exponentes de la función potencia de los módulos dinámicos, los cuales se obtuvieron por regresión. Claramente se observa que el exponente del módulo de almacenamiento disminuye con la concentración de xantana y con la concentración de almidón. También el módulo de pérdida se comporta similar, pero se observa que la pendiente tiende a un valor promedio de 0.15, en los sistemas 3B, 3C y 3D, lo cual puede ser una consecuencia del proceso de gelatinización.

Cuadro 5.4 Dependencia de los módulos dinámicos, G' y G'' , con la frecuencia en sistemas almidón-xantana.

Mezcla	$G' \propto \omega^m$	$G'' \propto \omega^m$	Intervalo ω (rad/s)
1A	0.36	0.39	1.36-60.4
1B	0.30	0.23	0.628-43.6
1C	0.28	0.32	0.628-43.6
1D	0.20	0.13	0.628-43.6
3A	0.30	0.35	0.628-43.6
3B	0.17	0.17	0.628-43.6
3C	0.15	0.13	0.628-43.6
3D	0.28	0.15	1.36-60.4

La relación entre los módulos dinámicos, como $\tan \delta$, se observa en la Figura 5.19 para los sistemas 3A, 3B, 3C y 3D. En todos los casos $G' > G''$ lo que significa que las mezclas, dentro de la escala de frecuencia impuesta (0.6 a 40) rad/s, se manifiestan en la zona inmediata al cruce de G' y G'' . En esta zona suelen suceder los diferentes movimientos moleculares, de los que se tiene poco conocimiento para este tipo de sistemas; sin embargo, tales movimientos se manifestaron en las tangentes de delta, las cuales exhiben un comportamiento ligeramente fluctuante.

En el caso 3A de la Figura 5.19, sus valores se mantienen cerca de 0.7 (35°); los casos 3B, 3C y 3D se mantienen por debajo, dentro del intervalo de 0.2 a 0.4, lo que significa que sus ángulos de desfase se sitúan dentro de 11° a 22° , es decir presentan un carácter más elástico; no obstante, comparativamente hablando, el sistema 1D con 1% de almidón, se mantuvo dentro de ese intervalo, mientras que los valores de los sistemas 1A, 1B y 1C variaron dentro de 0.5 a 0.9 (26° a 41°), es decir se situaron en el intervalo correspondiente al sistema 3A. Esto indica que las mezclas con 1% y 3% de almidón, sufren un ligero incremento de concentración del hidrocóide en la fase continua debido al hinchamiento de las partículas, pero físicamente los gránulos no tienen un impacto que se refleje en la respuesta total del sistema, lo que significa que la respuesta reológica depende mayoritariamente de la concentración de xantana.

Por otro lado, la respuesta reológica de las partículas hinchadas no es posible observarla debido a que para que se manifiesten es necesario que entre las partículas y la fase acuosa exista fricción y puesto que esta última se encuentra hidratando al hidrocóide presente, no está disponible.

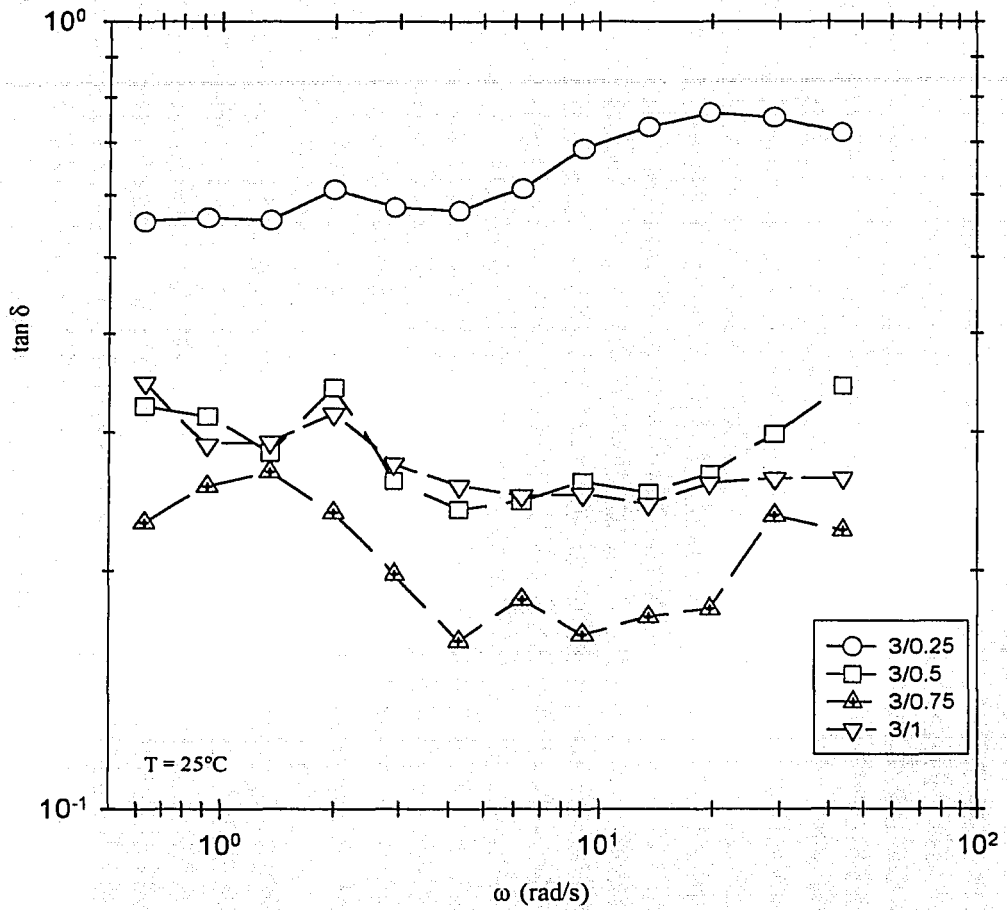


Figura 5.19 Tangentes de delta de mezclas almidón/xantana. 3A (3/0.25), 3B (3/0.5), 3C (3/0.75) y 3C (3/1).

5.9 Comparación del comportamiento viscoelástico entre las mezclas almidón-guar y almidón-xantana

El objetivo de esta sección es explicar las diferencias encontradas entre el comportamiento reológico que manifestaron las mezclas con xantana y las mezclas con guar; así como, establecer el efecto de los hidrocoloídes guar y xantana sobre las pastas de almidón y su contribución en la reología de las mezclas. Se pudo constatar que las diferencias se debieron principalmente a la naturaleza de cada hidrocoloíde; el hidrocoloíde xantana con carácter iónico en la mezcla, exhibió un comportamiento con tendencia al de un gel débil, el cual dependió de la concentración de hidrocoloíde y de almidón; por su parte, el hidrocoloíde guar con carácter neutro en la mezcla, mostró la misma dependencia, pero a diferencia del hidrocoloíde xantana, sus mezclas mostraron un carácter menos elástico, debido precisamente a su peso molecular promedio y a su incapacidad de formar redes bien estructuradas; las moléculas de guar únicamente interaccionan para formar entrecruzamientos cuando se encuentran en régimen concentrado (Petkowicz et al., 1999; Robinson et al., 1982).

La Figura 5.20 muestra la variación del módulo de almacenamiento con la concentración de almidón, para 2E, 3E y 4E. La diferencia de G' entre un sistema y otro es aproximadamente un ciclo logarítmico, 2E (0.3 Pa a 8 Pa), 3E (6 Pa a 30 Pa) y 4E (80 Pa a 200 Pa). Es posible que la diferencia se explique por el cambio en la fracción volumen de la fase continua por concentración de almidón, es decir, que la diferencia de G' entre un sistema y otro, fuera igual con respecto a los ciclos logarítmicos. Una consecuencia fue que, con el incremento de concentración de almidón, la dirección de la respuesta reológica fue hacia un comportamiento más elástico, lo que se puede explicar como el incremento en

el número de acoplamientos entre las moléculas de hidrocólido guar por reducción en la fracción volumen de la fase acuosa.

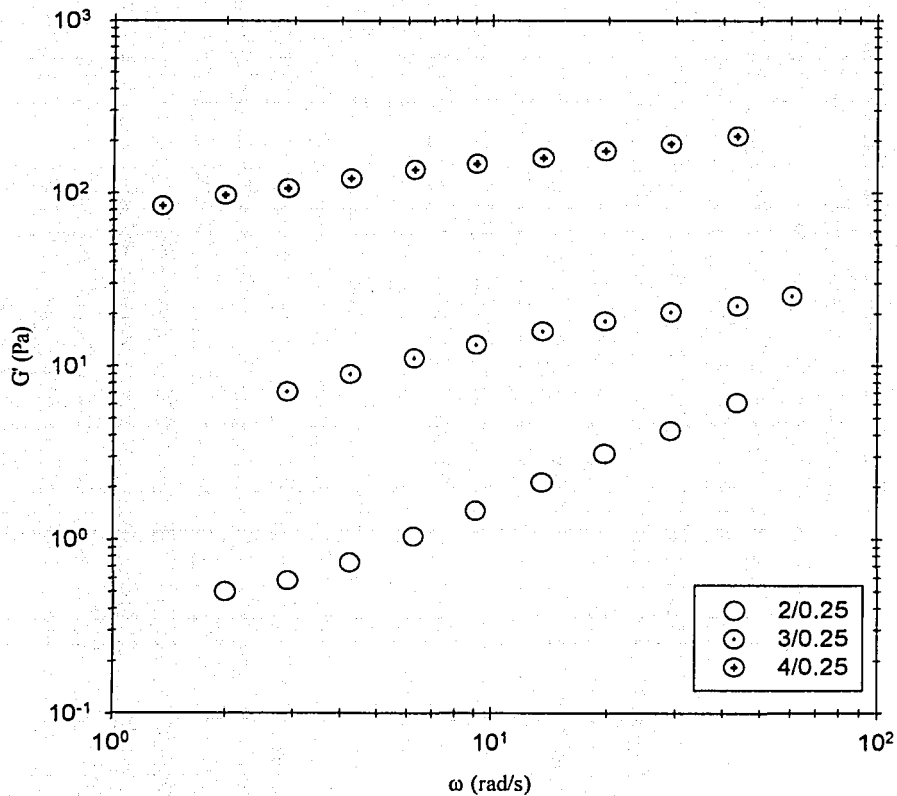


Figura 5.20 Módulo de almacenamiento en mezclas almidón/guar. 2E (2/0.25), 3E (3/0.25) y 4E (4/0.25) a 25 °C.

En la Figura 5.21 se observa la variación del módulo de pérdida en mezclas con hidrocoloide guar (0.25%), 2E, 3E y 4E; es evidente el incremento de la fracción volumen de los gránulos hinchados manifestándose en este módulo, pues la variación de sus valores depende de la concentración, exhibiendo a 4% de almidón una menor dependencia con la frecuencia (40 Pa a 100 Pa) que a 2 y 3% de almidón (1 Pa a 20 Pa), es decir, medio ciclo logarítmico contra un ciclo. Esto significa que a concentraciones más bajas, las partículas de almidón y las moléculas de hidrocoloide guar presentan movimientos de traslación y de rotación, mientras que a 4% de almidón las partículas hinchadas posiblemente se agregan y las moléculas de hidrocoloide interactúan unas con otras (Tecante, 2001).

Los resultados experimentales de otros investigadores han demostrado la existencia del sinergismo, a cuyo fenómeno le han dado diversas explicaciones como es la formación de asociaciones entre el hidrocoloide y la amilosa (Christianson et al., 1981; Freitas et al., 2003), la mayoritaria participación del almidón en el comportamiento reológico (Abdulmola et al., 1996) y la explicación que apoya los resultados experimentales de este trabajo, la cual sugiere que la concentración del hidrocoloide se “incrementa” como resultado, a su vez, del incremento de la fracción volumen de los gránulos durante el calentamiento (Alloncle et al., 1989; Tecante y Doublier, 1999; Wang et al., 2001).

Algunas otras explicaciones que se apoyan en resultados de observaciones al microscopio (Morris et al., 2000) le han conferido importancia al reconocimiento de los diferentes componentes que participan en sistemas de este tipo, lo cual ayuda a delimitar el sinergismo si su dirección es hacia la interacción de las moléculas que integran el sistema.

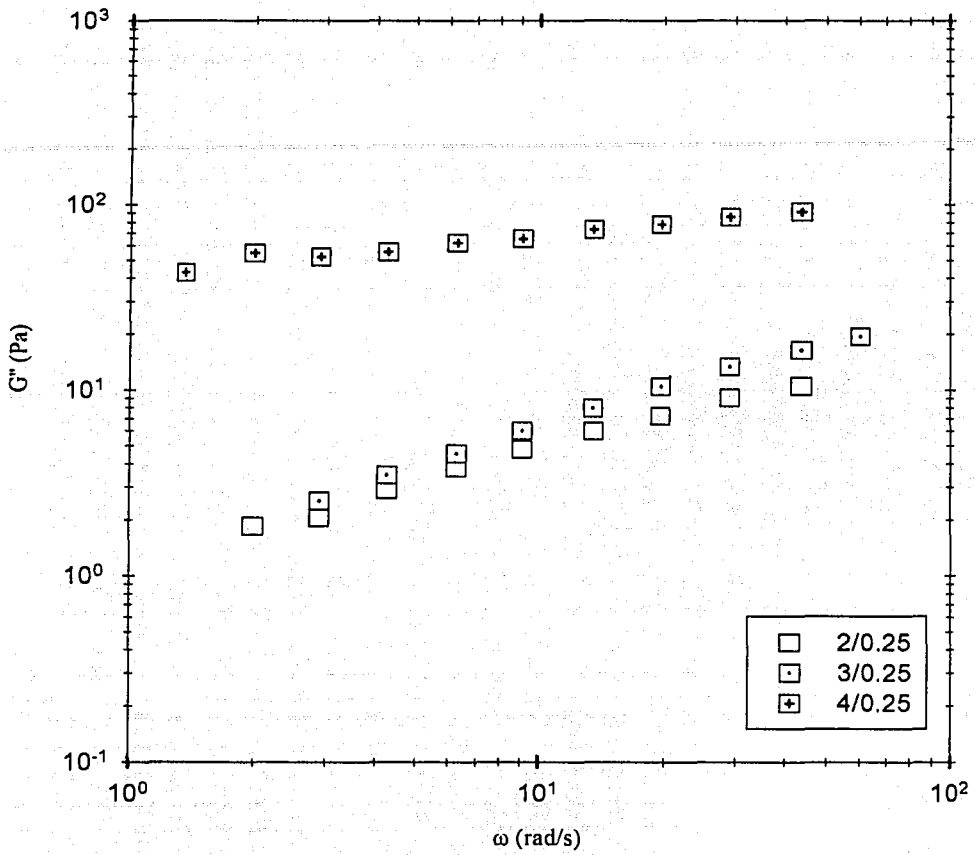


Figura 5.21 Módulo de pérdida en mezclas almidón/guar. 2E (2/0.25), 3E (3/0.25) y 4E (4/0.25) a 25 °C.

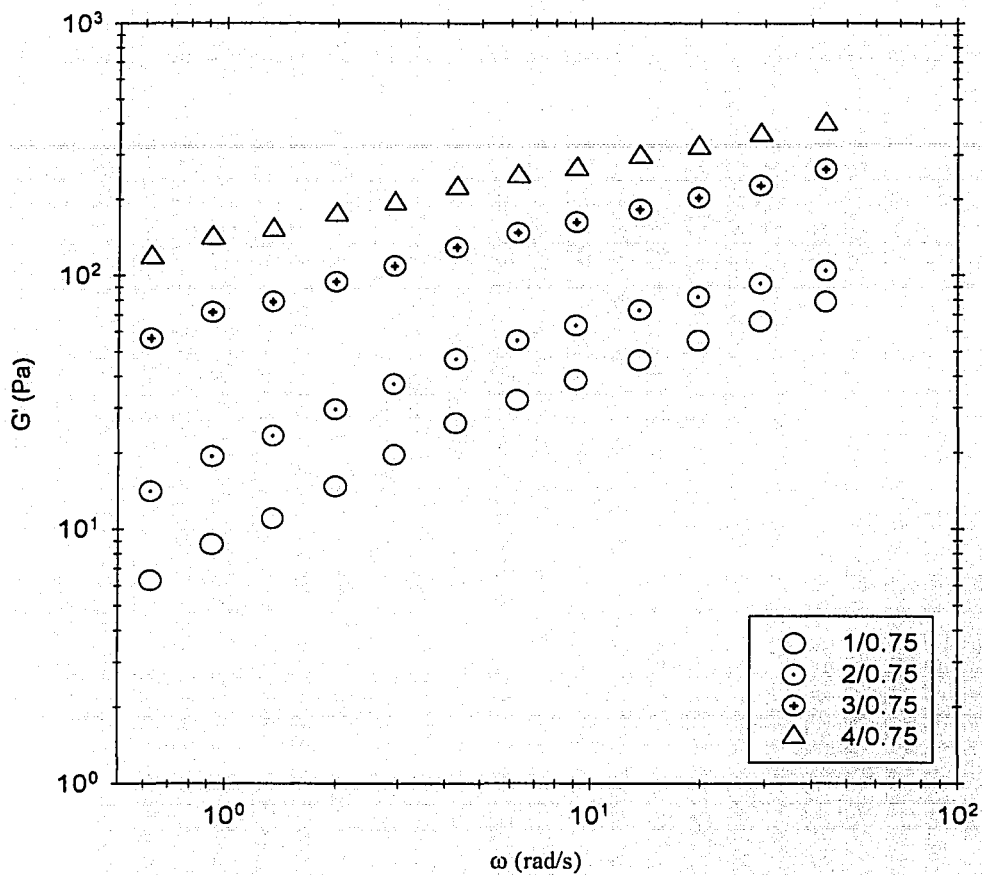


Figura 5.22 Módulo de almacenamiento de las mezclas almidón/guar. 1H (1/0.75), 2H (2/0.75), 3H (3/0.75) y 4H (4/0.75) a 25 °C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El efecto del hidrocoloide xantana en las mezclas resultó diferente al del hidrocoloide guar porque la xantana interactúa de otra manera. La Figura 5.24 presenta la variación de G' con la concentración de almidón en sistemas 1A, 2A, 3A y 4A, los cuales están constituidos por 0.25% de hidrocoloide xantana. G' , se comporta prácticamente igual con respecto a los sistemas con hidrocoloide guar. El sistema 4E es ligeramente más dependiente con la frecuencia ($G' \propto \omega^{0.27}$) que su correspondiente con xantana ($G' \propto \omega^{0.25}$), y sus valores están dentro del mismo intervalo (80 Pa a 200 Pa), razón por la cual, no es posible diferenciar los sistemas cuando la concentración de almidón es menor (2% y 3%); sin embargo, el hidrocoloide guar presenta más movimiento de sus moléculas individuales que el hidrocoloide xantana a la misma concentración, a consecuencia de que el primero está en régimen diluido ($C < C^*$) y el segundo en régimen concentrado ($C > C^*$) y esta respuesta se manifiesta en G'' . Pero esta cuestión introduce la posibilidad de que el hidrocoloide guar alcance el régimen concentrado en 4A o incluso antes.

En la Figura 5.24 se observa la variación de G'' en 1A, 2A, 3A y 4A. La diferencia de G'' en magnitud entre uno y otro sistema se reduce cuando el hidrocoloide es xantana; a una misma frecuencia, por ejemplo 1 rad/s, el sistema 1A tiene un valor de G'' de 2 Pa, 2A de 6 Pa, 3A de 15 Pa y 4A de 30 Pa; este margen de diferencia se mantiene durante todo el intervalo de frecuencias impuesto.

Por otro lado, la variación del módulo de almacenamiento, G' , con la concentración de almidón en sistemas con hidrocoloide xantana, los cuales se han identificado como 1C, 2C, 3C y 4C, mostraron dependencia con la frecuencia, pero a diferencia de los sistemas en los cuales la concentración de hidrocoloide xantana es 0.25%; G' en sistemas con 0.75% de hidrocoloide xantana se manifiesta en el ciclo logarítmico del orden de 10^1 .

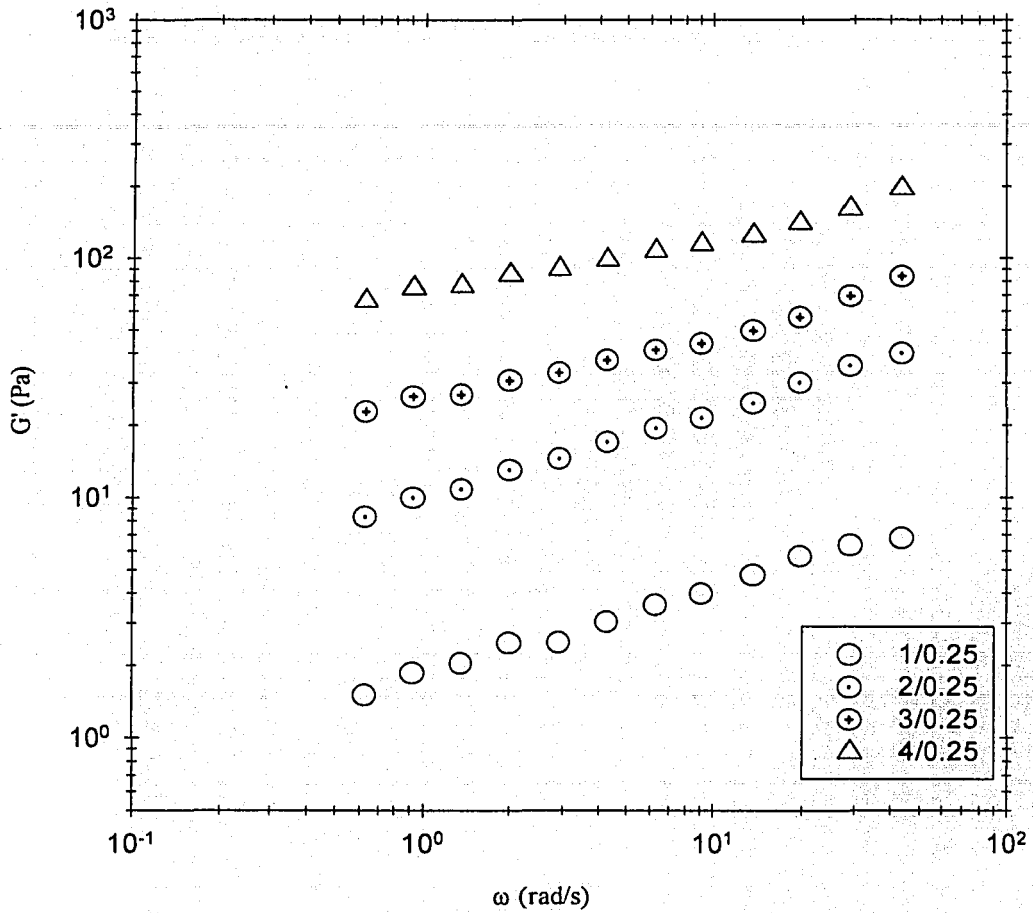


Figura 5.23 Módulo de almacenamiento, G' , de las mezclas almidón/xantana, 1A (1/0.25), 2A (1/0.25), 3A (3/0.25) y 4A (4/0.25) a 25 °C.

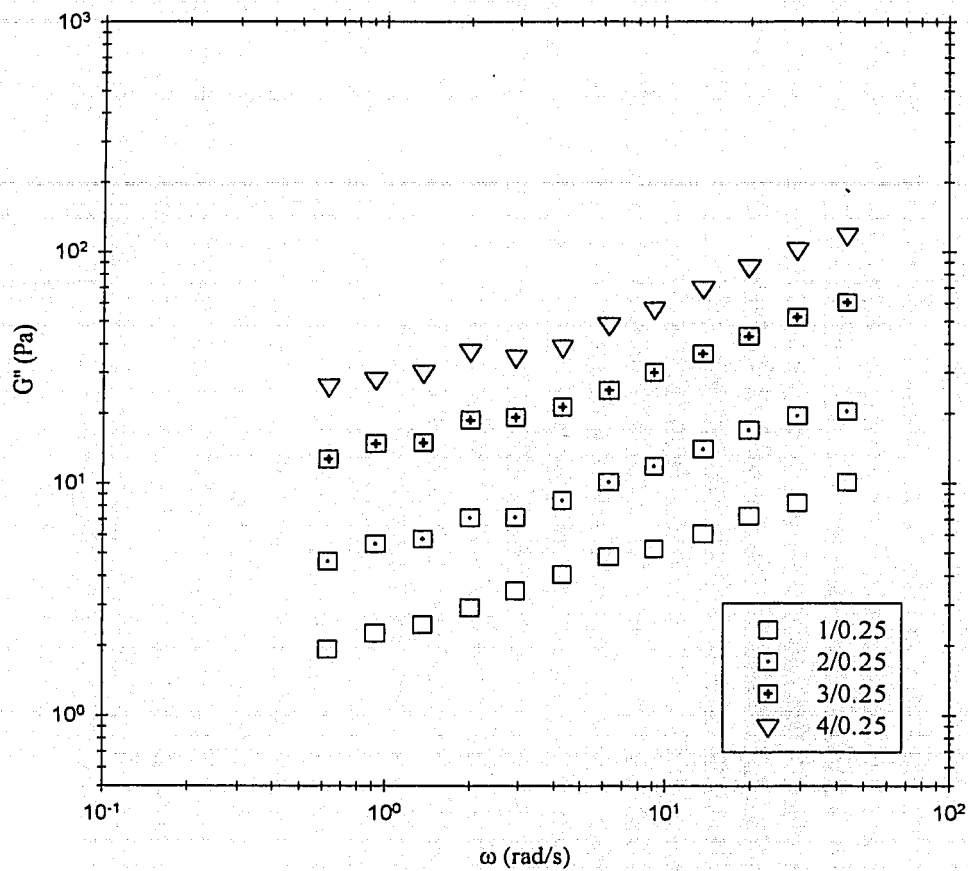


Figura 5.24 Módulo de pérdida, G'' , de las mezclas almidón/xantana, 1A (1/0.25), 2A (1/0.25), 3A (3/0.25) y 4A (4/0.25) a 25 °C.

No obstante, en la Figura 5.25 se observa que los valores de G' incrementan con la concentración de almidón, pero G' en el sistema 4C pierde dependencia con la frecuencia y sus valores, en magnitud, son similares a los del sistema 3C los cuales varían dentro del intervalo de 60 Pa a 300 Pa. Lo anterior sugiere que la estructura del hidrocoloide xantana en 4C es más estable debido al incremento de su concentración en la fase acuosa, lo cual se puede explicar porque disoluciones de hidrocoloide xantana a 0.75% no presentan este comportamiento. Por otro lado, en el sistema 1C, cuyos valores de G' variaron en un intervalo de 10 Pa a 70 Pa, posiblemente el hidrocoloide xantana sí alcanzó la concentración de 1% en la fase continua porque presenta un comportamiento de G' similar al comportamiento de la disolución de hidrocoloide xantana a 1% (10 Pa a 40 Pa).

Con lo anterior es posible establecer que la respuesta reológica de mezclas almidón-guar y almidón-xantana sí exhiben sinergismo, el cual se manifiesta cuando la fracción volumen de la fase acuosa decrece por el hinchamiento de las partículas de almidón, pero tal efecto no es cuantificable con bases reológicas porque en este tipo de respuestas se involucran reestructuraciones del hidrocoloide más que del almidón, debido a que el almidón requiere más tiempo para su cristalización, proceso que generalmente se alcanza durante el almacenamiento (Nordmark y Ziegler, 2001). Por consiguiente, fue necesario la aplicación de técnicas analíticas para cuantificar el sinergismo como "incremento" del hidrocoloide en la fase continua por la técnica de color para cuantificar azúcares totales, los resultados se muestran en la siguiente sección.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

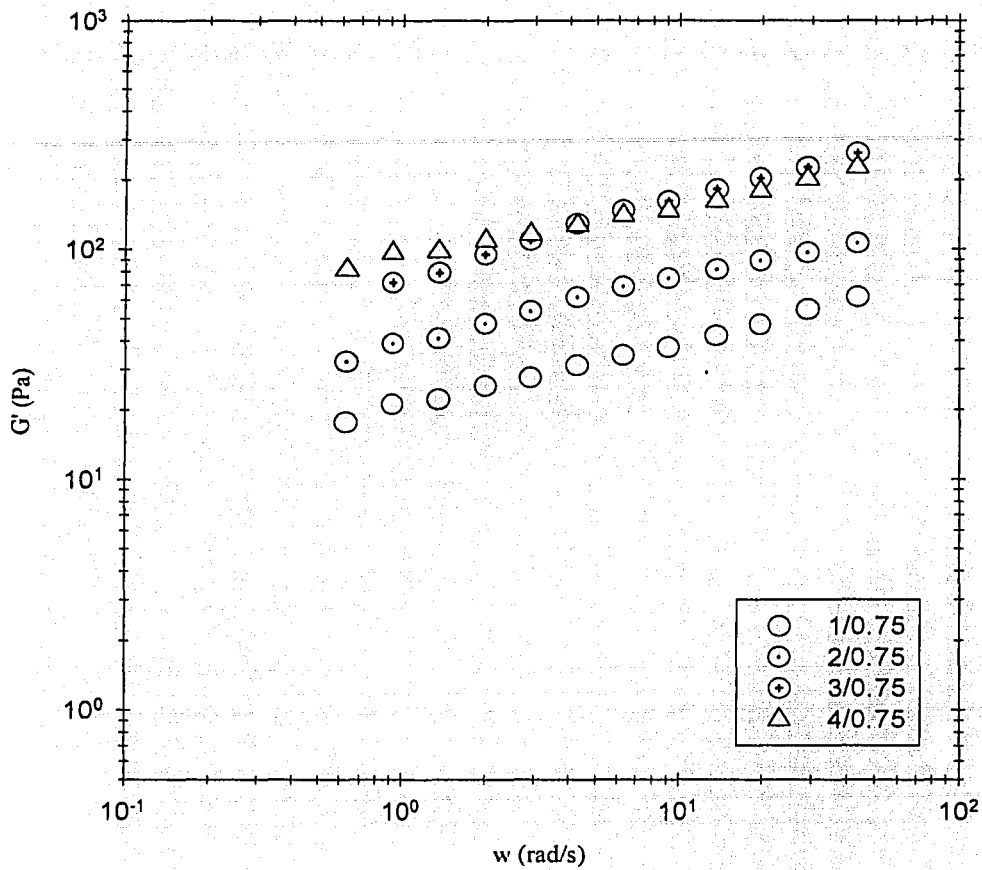


Figura 5.25 Módulo de almacenamiento, G' , en sistemas almidón/xantana, 1C (1/0.75), 2C (1/0.75), 3C (3/0.75) y 4C (4/0.75) a 25 °C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.10 Cuantificación del hidrocoloide en la fase continua de las mezclas

El objetivo de este experimento, a partir de las bases de solubilidad e hinchamiento, fue cuantificar el hidrocoloide presente en la fase continua, en mezclas, almidón-guar y almidón-xantana, de concentraciones almidón/hidrocoloide, 1/0.75, 2/0.75, 3/0.75 y 4/0.75, con la finalidad de saber si es posible explicar el incremento de la concentración del hidrocoloide presente en la fase continua como propusieron Alloncle et al., (1989) a partir de la expresión: $C_f = C_i / (1 - \phi)$.

Las variaciones de la concentración del material soluble, en las mezclas almidón-xantana, indican que la liberación de la amilosa está afectada por la presencia del hidrocoloide en la fase continua. Otros investigadores (Conde-Petit et al., 1997) que estudiaron mezclas de almidón-xantana, demostraron que se incrementa la liberación de amilosa por la presencia de hidrocoloide xantana en la fase continua. La técnica IBC, utilizada para medir la capacidad de enlazar yodo por la amilosa, aplicada a las mezclas mostró un incremento en el porcentaje IBC con respecto a las pastas de almidón.

Los resultados que se muestran en la Cuadro 5.5 muestran que el almidón soluble se mantiene constante en sistemas 1B, 1F y 3F (0.032 %). Mientras que el almidón soluble en el sistema 3B es de 0.0018%. El almidón soluble presente en pastas de almidón (1%, 2%, 3% y 4 %) presenta un promedio de concentración de 0.013 %. Sin embargo, el incremento de concentración mostrado por sistemas 1B, 1F y 3F, con respecto a las pastas de almidón, posiblemente se puede explicar por la presencia del hidrocoloide, el cual favorece la liberación de amilosa en la fase continua (Conde-Petit et al., 1997).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cuadro 5.5 Concentración de almidón soluble presente en la fase continua por el método enzimático SA-20 (Sigma, 1997).

Sistema	Almidón soluble (%)
1, 2, 3 y 4	0.013
1B	0.035
3B	0.002
1F	0.033
3F	0.030

Los resultados de la cuantificación del hidrocoloide presente en las mezclas almidón-guar y almidón-xantana que se muestran en las Cuadros 5.6 y 5.7, respectivamente, muestran que la concentración calculada experimentalmente (C_{exp}) no corresponde con la concentración estimada (C_{est}). La diferencia se va incrementando con la concentración de almidón a concentración constante de hidrocoloide. Cuando la concentración de almidón es 1% la diferencia entre uno y otro valor es menor que cuando la concentración incrementa.

Comparando los sistemas con hidrocoloides guar y xantana, estos últimos mantienen una menor diferencia. Tal efecto se le atribuye a la técnica empleada (ver Anexo B) porque prácticamente el resultado de la medición del hidrocoloide depende de la reacción que genera color, y esta respuesta depende de la conformación del hidrocoloide, es decir, de la disponibilidad de los enlaces para ser fragmentados por el ácido, lo que sugiere que los enlaces del hidrocoloide xantana están más "accesibles" que los del hidrocoloide

guar y por lo tanto es posible que el hidrocólido de guar no haya reaccionado completamente. Por otro, el monosacárido que compone a la xantana es glucosa y los monosacáridos que componen a la guar son galactosa y manosa y posiblemente su conformación es determinante para absorber la luz.

Freitas et al., (2003) reportaron el uso de la técnica fenol-sulfúrico para determinar almidón modificado como azúcares totales en mezclas almidón-galactoxiloglucano, pero sugiere ciertas modificaciones, las cuales no están indicadas; no obstante es una técnica que ha dado buenos resultados para determinar la concentración de azúcares totales.

Cuadro 5.6 Concentración del hidrocólido presente en la fase continua, de sistemas almidón-guar, después del proceso de gelatinización utilizando el método fenol-sulfúrico.

Sistema	^a C _{exp} (%)	^b C _{est} (%)	Desviación estándar
1E	0.236	0.333	0.069
2E	0.283	0.500	0.153
3E	0.321	1.190	0.614
4E	0.356
1F	0.61	0.667	0.040
2F	0.698	1.000	0.214
3F	0.626	2.381	1.241
4F	0.663
1H	0.941	1.000	0.042
2H	1.027	1.500	0.334
3H	0.95	3.571	1.853
4H	0.949
1I	1.419	1.333	0.061
2I	1.921	2.000	0.056
3I	1.533	4.762	2.283
4I	1.31

^aConcentración experimental; ^bConcentración estimada. $C_I = C_j / (1 - \phi)$

Cuadro 5.7 Concentración del hidrocoloide presente en la fase continua, de sistemas almidón-xantana, después del proceso de gelatinización utilizando el método fenol-sulfúrico.

Sistema	^a C _{exp} (%)	^b C _{est} (%)	Desviación estándar
1A	0.329	0.333	0.003
2A	0.336	0.500	0.116
3A	0.366	1.190	0.583
4A	0.396
1B	0.502	0.667	0.117
2B	0.545	1.000	0.322
3B	0.510	2.381	1.323
4B	0.660
1C	0.749	1.000	0.177
2C	0.788	1.500	0.503
3C	0.814	3.571	1.949
4C	0.834
1D	0.988	1.333	0.244
2D	1.009	2.000	0.701
3D	1.044	4.762	2.629
4D	0.834

^aConcentración experimental; ^bConcentración estimada. $C_t = C_i/(1 - \phi)$
Los tres puntos seguidos indican que no se tienen resultados.

En la Figura 5.26 se observan las diferencias entre la concentración estimada y la experimental de sistemas con hidrocoloide guar. Su relación está muy alejada de $r^2 = 1$. En algunos casos cuando la concentración de almidón es 1% o 2% sí cumple la relación esperada; sin embargo, los resultados experimentales mantienen entre si una relación que se aproxima a $r^2 = 1$, cuya extrapolación hacia la ordenada al origen, dentro de la gráfica, tiende al valor de la concentración inicial, es decir, la concentración antes del proceso de hinchamiento.

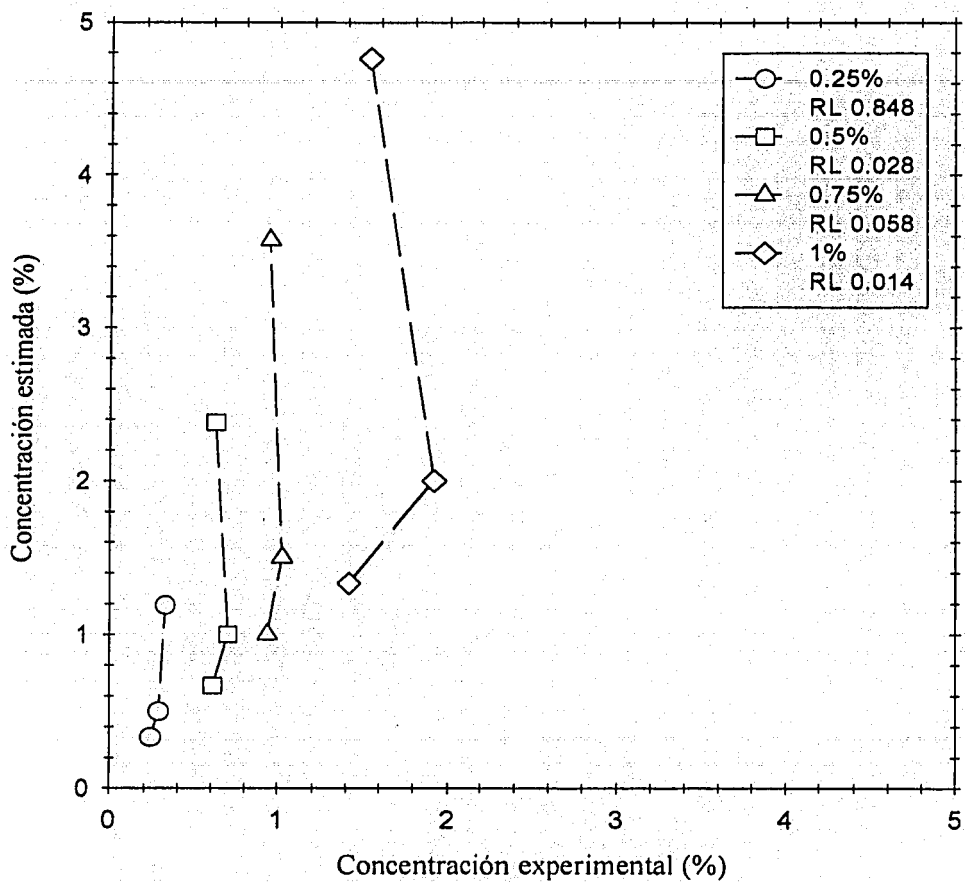


Figura 5.26 Relación entre las concentraciones experimental y estimada para mezclas con hidrocoloide guar. Donde RL es r^2 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Similar comportamiento se observa en las mezclas con hidrocoloide xantana (ver Figura 5.27), pero la diferencia entre una concentración y otra se reduce si la comparamos con los resultados para mezclas con hidrocoloide guar, lo cual se le atribuye a las características intrínsecas de cada tipo de moléculas.

Por otro lado, la expresión propuesta por Alloncle et al., (1989) no considera el efecto de la concentración del almidón soluble presente en la fase continua. Estudiaron un almidón normal ($\approx 25\%$ de amilosa) y la fase continua debe estar "ocupada" por amilosa e hidrocoloide; por consiguiente, no es posible disponer en su totalidad de la fracción volumen de la fase continua porque una fracción está dispuesta para la amilosa y otra al galactomanano. A pesar de que el modelo propuesto considera la fracción volumen de los gránulos hinchados, debido a que mantiene proporcionalidad con la concentración de almidón; los resultados estimados no mantienen esa proporcionalidad cuando la concentración de almidón es 3% o mayor.

Abdulmola et al., (1996) demostraron que la fracción volumen no varía cuando el almidón es libre de amilosa y en la fase continua se encuentra hidrocoloide xantana. Nuestros sistemas mezclados cumplen esa condición; por lo tanto, el incremento en la concentración de hidrocoloide debe estar en función de la concentración de almidón.

Para comprobar lo anterior se propuso una nueva relación, que se basa en los cambios que sufre la concentración de hidrocoloide por reducción de la fracción volumen debido al hinchamiento de las partículas de almidón, la cual sigue el patrón de comportamiento de la fracción volumen de las partículas hinchadas:

$$\phi - 1 = \phi_c \quad (5.1)$$

donde ϕ_c es la fracción volumen de la fase continua después del proceso de gelatinización.

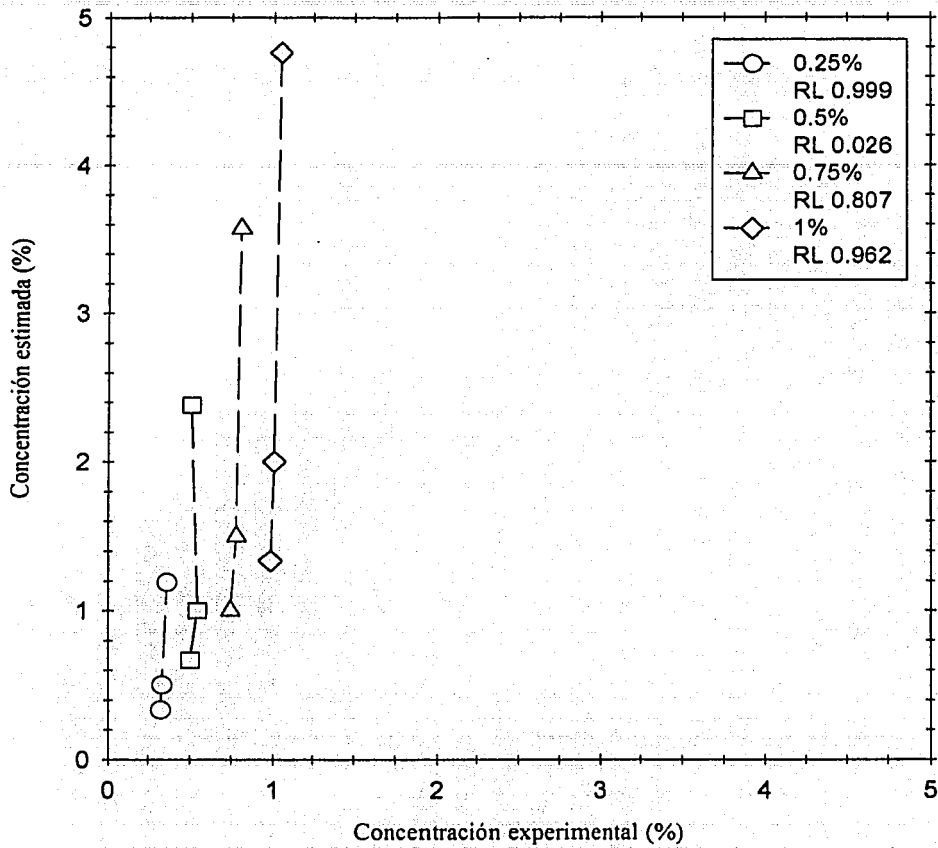


Figura 5.27 Relación entre las concentraciones experimental y estimada para mezclas con hidrocoloide xantana. Donde RL es r^2 .

La relación que se propone es la siguiente:

$$C_f = 2C_i - C_i(1 - \phi) \quad (5.2)$$

Simplificando la expresión (5.2)

$$C_f = C_i(1 + \phi) \quad (5.3)$$

De esta manera la concentración final (C_f) está en función de la fracción volumen de las partículas hinchadas. Nuestros resultados siguen esta tendencia. Los Cuadros 5.8 y 5.9 muestran los resultados obtenidos a partir de (5.3), en donde los tres puntos seguidos indican que la relación se aplica a concentraciones de almidón menores a 4%. Las gráficas de las Figuras 5.28 y 5.29 muestran las ecuaciones de tendencia de cada muestra experimental con sus contrapartes estimadas.

Podemos observar, en ambos casos, que el valor extrapolado hacia la ordenada al origen se refiere a la concentración inicial de hidrocólido. Esto señala que la relación propuesta (5.3) puede ser utilizada en sistemas con hidrocólidos guar o xantana y con almidones libres de amilosa. Cabe señalar que las diferencias que observamos entre los resultados experimentales y los estimados, sugieren que el tratamiento en la muestra, en caso experimental, debe considerar algunos cambios, como es el caso de las velocidades de centrifugación.

Por otro lado, es posible que el método fenol-sulfúrico, requiera ciertos cambios, como por ejemplo en la cantidad de ácido concentrado, tiempo antes de tomar la lectura en el espectrofotómetro e incluso un calentamiento en la muestra para ayudar a la reacción de oxidación.

Los resultados muestran que la cantidad de almidón soluble no tiene un gran impacto en los resultados experimentales, por lo que es posible que la estructura de los hidrocoloides guar o xantana influya en la determinación de su concentración como azúcares totales.

Cuadro 5.8 Concentración del hidrocoloide presente en la fase continua, de sistemas almidón-guar, después del proceso de gelatinización utilizando el método fenol-sulfúrico y relación (5.3).

Sistema	^a C _{exp} (%)	^b C _{est} (%)	Desviación estándar
1E	0.236	0.312	0.054
2E	0.283	0.375	0.065
3E	0.321	0.437	0.082
4E	0.356
1F	0.610	0.625	0.011
2F	0.698	0.750	0.037
3F	0.626	0.875	0.176
4F	0.663
1H	0.941	0.937	0.003
2H	1.027	1.125	0.069
3H	0.950	1.312	0.256
4H	0.949
1I	1.419	1.250	0.120
2I	1.921	1.500	0.298
3I	1.533	1.790	0.182
4I	1.310

^aConcentración experimental.

^bConcentración estimada. $C_r = 2C_i - C_i(1 - \phi)$

Los tres puntos seguidos indican que no se tienen resultados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cuadro 5.9 Concentración del hidrocoloide presente en la fase continua, de sistemas almidón-xantana, después del proceso de gelatinización utilizando el método fenol-sulfúrico y relación (5.3).

Sistema	^a C _{exp} (%)	^b C _{est} (%)	Desviación estándar
1A	0.329	0.312	0.012
2A	0.336	0.375	0.028
3A	0.366	0.437	0.050
4A	0.396
1B	0.502	0.625	0.087
2B	0.545	0.750	0.145
3B	0.510	0.875	0.258
4B	0.660
1C	0.749	0.937	0.133
2C	0.788	1.125	0.238
3C	0.814	1.312	0.352
4C	0.834
1D	0.988	1.250	0.185
2D	1.009	1.500	0.347
3D	1.044	1.790	0.528
4D	0.834

^aConcentración experimental.

^bConcentración estimada. $C_r = 2C_i - C_i(1 - \phi)$

Los tres puntos seguidos indican que no se tienen resultados.

Los resultados estimados con la ecuación (5.3) y los experimentales mantienen una relación que tiende a $r^2 = 1$ en el caso de sistemas con hidrocoloide xantana, pero no sucede así para los sistemas con hidrocoloide guar; las gráficas 5.28 y 5.29 muestran esta relación de concentraciones para sistemas con hidrocoloide guar y con hidrocoloide xantana.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

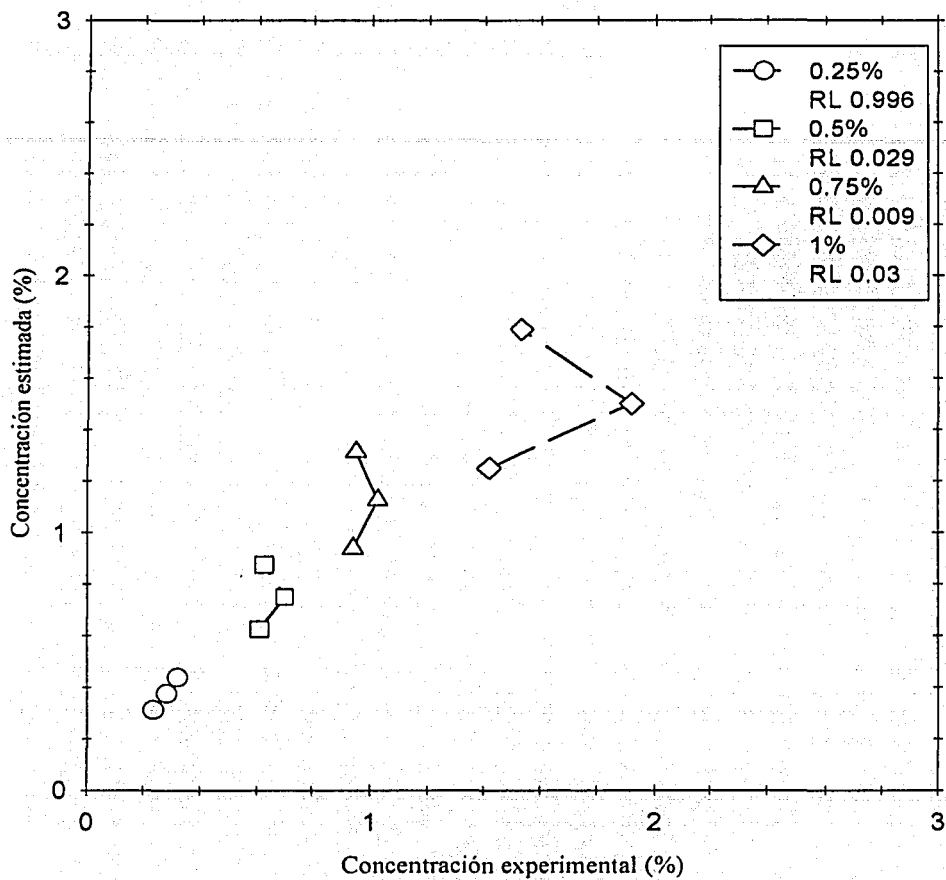


Figura 5.28 Relación entre las concentraciones experimental y estimada para mezclas con hidrocoloide guar. Donde RL es r^2 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

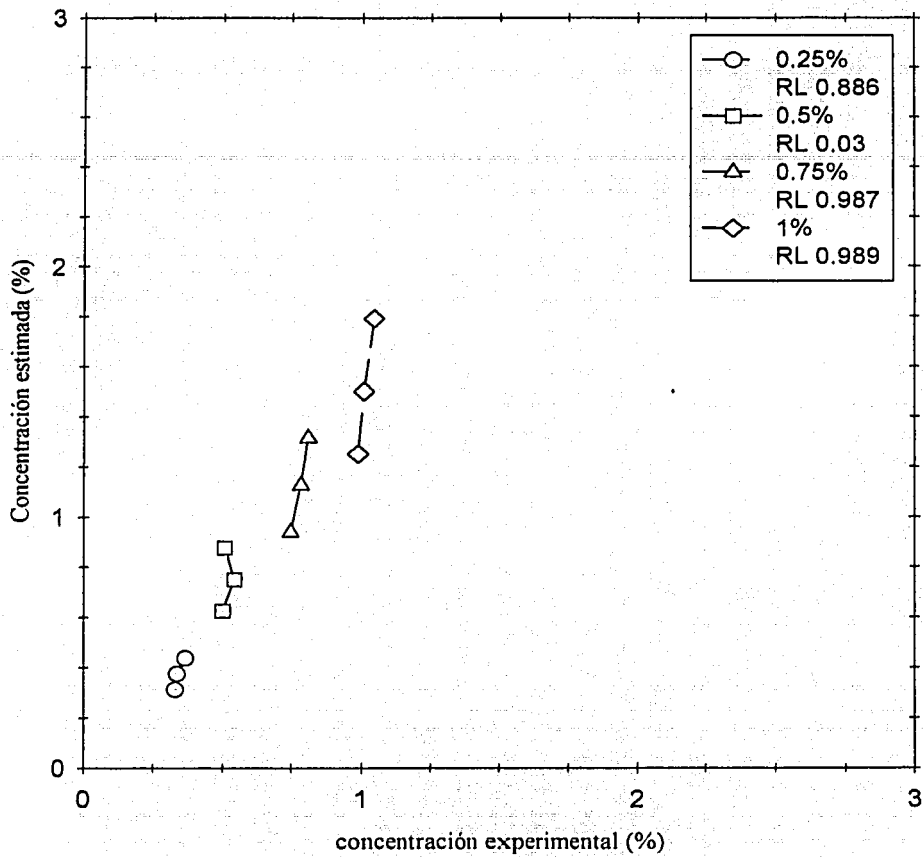


Figura 5.29 Relación entre las concentraciones experimental y estimada para mezclas con hidrocoloide xantana. Donde RL es r^2 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La diferencia entre los resultados para sistemas con hidrocoloide guar y con hidrocoloide xantana, se le confiere a la técnica aplicada para la determinación de concentración del hidrocoloide como guar o xantana. Es probable que la rigidez y la conformación (ángulos) de las moléculas de xantana facilite el acceso a los enlaces α y β que se deben romper para obtener la glucosa; el caso de la guar es diferente, porque es posible que debido a que sus moléculas son flexibles su movimiento provoque que los enlaces donde se lleva a cabo la ruptura por efecto del ácido, se encuentren inaccesibles y entonces durante la reacción muchas moléculas permanecen íntegras e incuantificables en el espectrofotómetro, aunque lo anterior requiere más tiempo de estudio.

No obstante, la relación matemática propuesta en (5.1), considera las posibles variaciones que se puedan presentar durante el proceso de gelatinización o calentamiento, pues no se resuelve con valores constantes de fracción volumen de los gránulos hinchados. Sin embargo, es válida para concentraciones menores de 4% de almidón; a mayores concentraciones, otros efectos se pueden presentar, como por ejemplo la ruptura de los gránulos, los cuales no están considerados.

En la gráfica de la Figura 5.30 se muestra la diferencia entre las expresiones de Alloncle et al., (1989) y la (5.3). Finalmente, se establece que la concentración del hidrocoloide “incrementa” a consecuencia del proceso de gelatinización y que el incremento depende de la concentración de almidón.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

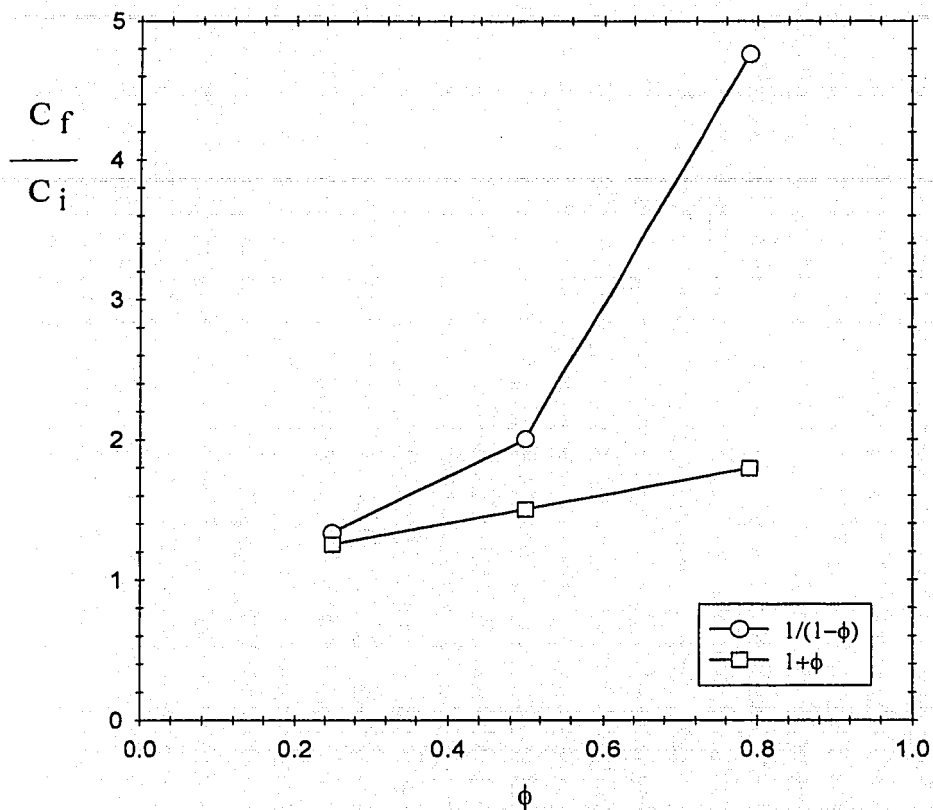


Figura 5.30 Relación C_f/C_i en función de la fracción volumen, ϕ para las expresiones $C_f = C_i/(1 - \phi)$ y $C_f = C_i(1 + \phi)$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Conclusiones y sugerencias

El fenómeno de sinergismo planteó varias propuestas de estudio en sistemas con características similares. Mezclas almidón-guar y almidón-xantana fueron sometidas a experimentos dinámicos en régimen de oscilación armónica. Los hidrocoloideos utilizados en las mezclas presentaron características individuales, las cuales se reflejaron en el comportamiento reológico de las mezclas con almidón.

La característica neutra del hidrocoloide guar en solución manifestó cambios estructurales globales que dependen de su concentración. En contraste, el hidrocoloide xantana por ser iónico se manifestó de diferente manera. Sus características reológicas dependen de su estructura semi-rígida por lo que su comportamiento tendió al de un gel débil.

En los sistemas mezclados, la contribución del hidrocoloide sobre la respuesta reológica fue superior a la de almidón; sin embargo su hinchamiento provocó un incremento en la concentración del hidrocoloide y por consecuencia una respuesta reológica diferente a la de los sistemas individuales, la cual se consideró como sinergismo porque las características elásticas se incrementaron.

En general sistemas almidón-hidrocoloide responderán, si existe sinergismo, muy parecido. A concentraciones en régimen diluido de hidrocoloide, tenderán a un comportamiento más bien viscoso; en régimen concentrado, manifestarán características

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

predominantemente elásticas; efecto que se le confiere a los cambios estructurales que sufre el hidrocoloide.

El comportamiento de sistemas almidón-guar es parecida a la de sistemas almidón-xantana, pero no alcanzan los mismos valores dinámicos aún cuando tengan la misma cantidad de masa, lo cual se le atribuye a dos factores; a la estructura que adoptan las moléculas en solución y a las características intrínsecas de cada hidrocoloide como lo es el grado de polimerización, el cual está involucrado con la longitud y el peso molecular.

La concentración final del hidrocoloide en las mezclas, se puede determinar por la expresión propuesta por Alloncle et al., (1989) cuando la concentración de almidón es menor o igual a 1% de almidón. Con la relación (5.3) se puede conocer la concentración final de hidrocoloides guar y xantana en la mezcla a concentraciones de almidón menores de 4%

Para ampliar el estudio de sistemas almidón-guar y almidón-xantana, se sugieren estudios calorimétricos para conocer los cambios estructurales que sufren los componentes individuales y mezclados; estudios ópticos con el fin de conocer la estabilidad de los sistemas mezclados y de los sistemas individuales; así también, involucrar observaciones al microscopio SEM o TEM. Lo anterior, con la finalidad de explicar a detalle la relación de las moléculas involucradas en el sistema mezclado.

Se recomienda la aplicación de las técnicas arriba escritas, en los sistemas del presente estudio, con la finalidad de obtener un mejor entendimiento y conocimiento sobre el sinergismo, sustentable por resultados experimentales congruentes.

Referencias

Abdulmola, N.A., Hember, M.W.N., Richardson, R.K. y Morris, E.R. (1996). 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**, 90-93.

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

Alistair M.S. (1995). *Food Polysaccharides and Their Applications*. Inc. EUA.

Appelqvist, M. I. y Debet, M. M. (1997). Starch-biopolymer interactions-a review. *Food Review*, **13** (2), 163-224.

Bahnassey, Y.A. y Breene, W. M. (1994). Rapid visco-analyzer (RVA) pasting profiles of wheat, corn, waxy corn, tapioca and amaranth starches (*A. hypochondriacus* and *A. cruentus*) in presence of konjac flour, gellan, guar, xanthan and locust bean gums. *Starch*, **46**, 134-141.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Beer, M. U., Wood, P. J. y Weisz, J. (1999). A simple and rapid method for evaluation of Mark-Houwink-Sakurada constants of linear random coil polysaccharides using molecular weight and intrinsic viscosity determined by high performance size exclusion chromatography: application to guar galactomannan. *Carbohydr. Polym.*, **39**, 377-380.

Blanshard, J. M. V., Fipst, M., Mitchell, J. R. y Aifst, B. P. (1979). Polysaccharides in Food. Butterworths. Gran Bretaña.

Browne, C. A. y Zerban, F. W. (1941). Sugar analysis. Third edition. John Wiley y Sons, Inc. EUA.

Conde – Petit, B., Marchiondi, C., Closs, C. y Escher, F. (1997). Interactions between Starch and Non-Starch Hydrocolloids in Aqueous Food en “Food Rheology and Structure I” Proceedings of Swiss Federal Inst. of Thechnology (ETH), Inst. of Food Science, CH-8092 Suiza. 238-242.

Cuvelier, G. y Launay, B. (1984). Rheological properties of diluted and semi-diluted xanthan gum solutions. In: Advances in Rheology Vol. 2. Fluids (Mena, B. García-Rejón, A. B. Rangel-Nafaile, C. eds.) UNAM México 247-258.

Cuvelier, G. y Launay, B. (1986). Concentration regimes in xanthan gum solutions deduced from flow and viscoelastic properties. *Carbohydr. Polym.*, **6**, 321-333.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Christianson, D. D., Hodge, J. E., Osborne, D. y Detroy, R. W. (1981). Gelatinization of wheat starch as modified by xanthan, guar gum and cellulose gum. *Cereal Chem.*, **58**, 513-517.

Darby, R. (1976). *Viscoelastic Fluids*. Marcel Dekker, Inc. EUA.

Dickinson, E. (2003). Hydrocolloids at interfaces on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocoll.*, **17**, 25-39.

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

Fennema, O. R. (1993). *Química de Alimentos*. Editorial Zaragoza. Acribia. España.

Ferry, J. D. (1980). *Viscoelastic Properties of Polymers*. 3ª Edición. John Wiley y Sons. Inc. EUA.

Freitas, R. A., Gorin, P. A. J., Neves, J. y Sierakowski, M.-R. (2003). A rheological description of mixtures of galactoxyloglucan with high amylose and waxy corn starches. *Carbohydr. Polym.*, **51**, 25-32.

García-Ochoa, F., Santos, V. E., Casas, J. A. y Gómez, E. (2000). Xanthan gum: production, recovery, and properties. *Biotechnol. Advan.*, **18**, 549-579.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Gaynor, M., Kavanagh, Ross-Murphy, S. B. (1998). Rheological characterisation of polymer gels. *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 533-562.

Glicksman, M. (1969). *Gum Technology in Food Industry*. Academic Press, Inc. EUA.

Glicksman Martin. (1982). *Food Hydrocolloids*. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.

Harry, L. H. W., McCowen, L. D. y Schoch, T. J. (1959). Structure of starch granule. *Cereal Chem.*, **36**, 534-544.

Jeng-Yune, L. y An-I, Y. (2000). Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. *J. Food Eng.*, **50**, 141-148.

Kök, M. S., Hill, S. E. y Mitchell, J. R. (1999). Viscosity of galactomannans during high temperature processing: influence of degradation and solubilization. *Food Hydrocoll.*, **13**, 535-542.

Launay, B. Cuvelier, G. y Martinez-Reyes, S. (1984). In *Gums and Stabilisers for the Food Industry-2*, eds G.O. Phillips, D. J. Wedlock y P. A. Williams, pp. 79-98. Pergamon Press, Oxford.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Launay, B., Cuvelier, G., y Martinez-Reyes, S. (1997). Viscosity of locust bean, guar and xanthan gum solutions in the Newtonian domain: a critical examination of the log $(\eta_{sp})_0 - \log C[\eta]_0$ master curves. *Carbohydr. Polym.*, **34**, 385-395.

Lundin, L. y Hermansson, A.M. (1994). Supermolecular aspects of xanthan-locust bean gum gels based on rheology and electron microscopy. *Carbohydr. Polym.*, **26**, 129-140.

Mandala, I. G., Palogou, E. D. y Kostaropoulos, A. E. (2002). Influence of preparation and storage conditions on texture of xanthan-starch mixtures. *J. Food Eng.*, **53**, 27-38.

Marcotte, M., Taherian, A. R., Trigui, M. y Ramaswamy, H. S. (2001). Evaluation of rheological properties of selected salt enriched food hydrocolloids. *J. Food Eng.*, **48**, 157-167.

Marcotte, M., Taherian, A. R., y Ramaswamy, H. S. (2001). Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. *Food Research Int.*, **34**, 695-703.

Meyer, K. H. (1942). Recent developments in starch chemistry. In *Advances in Colloids Science*, **1**, 143-182.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Morris, V., Mackie, A. R., Wilde, P. J., Kirby, A. R., Mills, E. C. y Gunning, A. P. (2000). Atomic force microscopy as a tool for interpreting the rheology of food biopolymers at the molecular level. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, **34**, 3-10.

Nordmark, T.S. y Ziegler, G. R. (2002). Spherulitic crystallization of gelatinized maize starch and its fractions. *Carbohydr. Polym.*, **49**, 439-448.

Petkowicz, C.L.O., Milas, M., Mazaue, K., Bresolin, T., Reicher, F., Ganter, J.L.M.S. y Rinaudo, M. (1999). Conformation of galactomannan: experimental and modelling approaches. *Food Hydrocoll.*, **13**, 263-266.

Rayment, P., Ross-Murphy, S. B. y Ellis, P. R. (1999). Effect of size and shape of particulate inclusions on the rheology of guar galactomannan solutions. *Carbohydr. Polym.*, **43**, 1-9.

Reddy, I. y Seib, P. A. (2000). Modified waxy wheat starch compared to modified waxy corn starch. *J. Cereal Sci.*, **31**, 25-39.

Rinaudo, M. (2001). Relation between the molecular structure of some polysaccharides and original properties in sol and gel states. *Food hydrocoll.*, **15**, 433-440.

Robinson, G., Ross-Murphy, S. B. y Morris, E. R. (1982). Viscosity-molecular weight relationships, intrinsic chain flexibility and dynamic solution properties of guar galactomannan. *Carbohydr. Research*, **107**, 17-32.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Rodd, A. A., Dunstan, D. E. y Boger, D. V. (2000). Characterisation of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology. *Carbohydr. Polym.*, **42**, 159-174.

Rodríguez-Hernández, A. I. (1997). Propiedades reológicas dinámicas de geles formados por mezclas gelana-xantana y gelana- κ -carragenina. Tesis Maestría-UNAM.

Rodríguez-Hernández, A. I., Tecante, A. y Doublier, J. L. (2000). Viscoelastic behavior of waxy maize starch-gellan blends under small amplitude oscillatory shear. Proceedings of the XIIIth International Congress on Rheology. Cambridge, Reino Unido, 4-383 – 4-385.

Sajjan, S.U. y Rao, M.R.R. (1987). Effect of hidrocolloids on the rheological properties of wheat starch. *Carbohydr. Polym.*, **7**, 395-402.

Severian, D. (1998). Polyssaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility. M. Dekker. Nueva York.

Shi, X. y BeMiller, J. N. (2001). Effects of food gums on viscosities of starch suspensions during pasting. *Carbohydr. Polym.*, **50**, 7-18.

Sigma (1997). Technical Bulletin SAP-2. Starch Assay. Kit SA-20.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Sosa-Herrera, M.G., Tecante, A. y Doublier, J. L. (2001). Steady and Small-Deformation Rheology of Crosslinked Waxy Maize Starch-Gellan Pastes and Co-Gel. Proceedings of the eighth International Congress on Engineering and Food. Vol. 1. Technomics PA, EUA, pp. 514-518.

Takaya, T., Sano, C. y Nishinari, K. (2000). Thermal studies on the gelatinisation and retrogradation of heat-moisture treated starch. *Carbohydr. Polym.*, **41**, 97-100.

Tattiyakul, J. y Rao, M. A. (2000). Rheological behavior of cross-linked waxy maize starch dispersions during and after heating. *Carbohydr. Polym.*, **43**, 215-222.

Tecante, A. y Doublier, J.L. (1999). Steady flow and viscoelastic behavior of crosslinked waxy corn starch- κ -carrageenan pastes and gels. *Carbohydr. Polym.*, **40**, 221-231.

Tecante, A. (2001). Apuntes de Reometría. UNAM.

Tinland, B. y Rinaudo, M. (1989). Dependence of the stiffness of the xanthan chain on the external salt concentration. *Macromolecules*, **22**, 1863-1865.

Tuinier, R., ten Grotenhuis, E. y de Kruif, C. G. (2000). The effect of depolymerised guar gum on the stability of skim milk. *Food Hydrocoll.*, **14**, 1-7.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Wang, F., Sun, Z. y Wang, Y.J. (2001). Study of xanthan gum/waxy corn starch interaction in solution by viscometry. *Food Hydrocoll.*, **15**, 575-581.

Yoshimura, M., Takaya, T. y Nishinari, K. (1997). Rheological studies on mixtures of corn starch and konjac-glucomannan. *Carbohydr. Polym.*, **35**, 71-79.

Yu, L. y Christie, G. (2001). Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry. *Carbohydr. Polym.*, **46**, 179-184.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Anexo A

Barridos de deformación

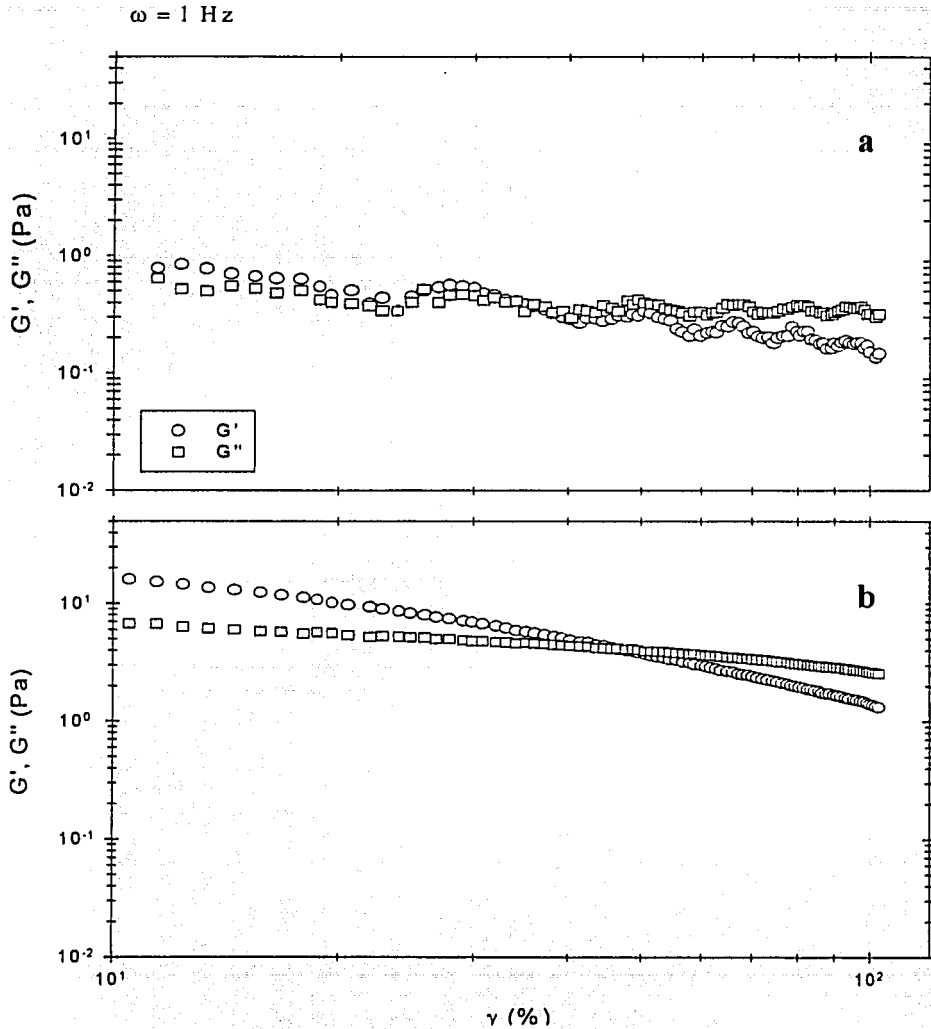


Figura A-1 Barridos de deformación realizado en almidón 3 % (a) y 4 % (b) a 25 °C.

Anexo B

Determinación de azúcares totales por el método de fenol-sulfúrico

B.1 Fundamento

Se basa en la oxidación de los azúcares. La reacción desarrolla color debido a la formación de productos de condensación entre los derivados del fenol y la descomposición de productos obtenidos del azúcar (por condiciones ácidas) particularmente furfural y sus derivados. Los productos coloridos son cuantificables en el espectrofotómetro (Browne y Zerban, 1941; Mondragón, 1989).

B.2 Metodología

1. Preparar soluciones de glucosa (en peso) de 0 a 500 mg/mL. Se preparan por separado para conocer el peso exacto de la glucosa y disminuir el error que se genera si se prepara una solución madre y se diluye.
2. Adicionar 1 mL de una solución de fenol al 5 %.
3. Adicionar 5 mL de H_2SO_4 concentrado.
4. Esperar a que la mezcla enfrie y leer en un espectro a 490 nm si se trata de hexosas metiladas y a 480 nm si se trata de pentosas, ácidos úricos y derivados metilados.
5. Realizar una gráfica de concentración de glucosa vs absorbancia, considerando:
 - a) Tomar en cuenta UNICAMENTE la región de comportamiento lineal de la curva para obtener una regresión lineal.

b) La curva se hace por triplicado.

B.3 Determinación de glucosa en las muestras

6. Incorporar 1 mL de muestra en un tubo de ensaye con tapa de 15 mL.
7. Repetir los pasos 2, 3 y 4 para leer la absorbancia de la muestra e interpolar el valor de la concentración de glucosa de acuerdo con la curva tipo.
8. En caso de obtener un valor de absorbancia fuera de la curva tipo, preparar una solución menos concentrada y repetir los pasos 2, 3 y 4.
9. En caso de cuantificar hidrocoloides guar o xantana como glucosa, es necesario preparar soluciones de estos hidrocoloides para realizar la curva tipo.
10. Para ajustar en el espectrofotómetro se prepara una muestra blanco.
1 mL de H₂O desionizada + 1 mL de fenol 5 % + 5 mL de H₂SO₄

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Anexo C

Ecuación general para flujo en un sistema de cilindros concéntricos

C.1 Consideraciones generales para el sistema mostrado en la Figura C-1.

1. Flujo laminar e hidrodinámicamente estacionario.
2. Cizalla simple.
3. Espacio anular entre los cilindros muy pequeño. ($R_c \approx R_b$).
4. Cilindro externo girando con velocidad angular ω (sistema couette).
5. Cilindro interno inmóvil.
6. Coordenadas cilíndricas.
7. Los efectos de inercia son despreciables.
8. Cilindros infinitos (efectos terminales no existen).

La ecuación de movimiento para el componente θ después de eliminar los términos que son cero:

$$0 = \frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} (r^2 \sigma_{r\theta}) \quad (\text{C.1})$$

Integrando la ecuación (C.1)

$$\sigma_{r\theta} = \frac{C_1}{r^2} \quad (\text{C.2})$$

donde C_1 es la constante de integración

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para la configuración mostrada en la Figura C-1, el torque (T) es constante debido a las condiciones de estado estacionario.

$$T = \sigma_{r\theta} \cdot 2\pi r L \cdot r \quad (C.3)$$

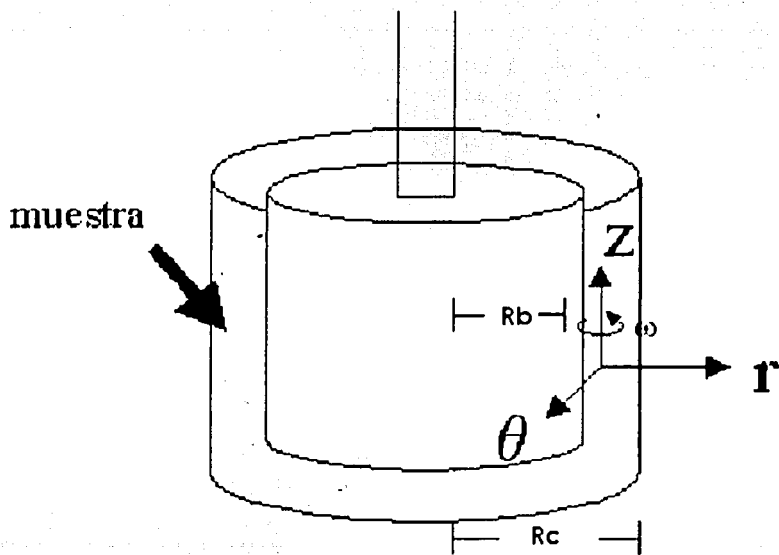


Figura C-1 Sistema de cilindros concéntricos. R_b del cilindro inmóvil, R_b del cilindro móvil y ω es la velocidad angular (Tecante, 2001).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El esfuerzo de cizalla de la ecuación (C.1) es:

$$\sigma_{r\theta} = \frac{T}{2\pi L r^2} \quad (C.4)$$

Condiciones frontera:

$$V = (V_\theta, 0, 0); V_\theta = V_\theta(r); T = \text{cte.}$$

La velocidad del fluido esta dada por:

$$V_\theta = r\omega \quad (C.5)$$

El cambio de la velocidad del fluido con la posición radial es entonces:

$$\frac{dV_\theta}{dr} = \omega + r \frac{d\omega}{dr} \quad (C.6)$$

El primer término del lado derecho (ω) representa la velocidad angular cuando no hay deformación, es decir como si un hubiera fluido, mientras que el segundo término representa el cizallamiento del fluido:

$$\dot{\gamma} = -r \frac{d\omega}{dr} \quad (C.7)$$

ecuación general para $\omega = \Omega$:

$$\Omega = -\frac{1}{2} \int_{\sigma_b}^{\sigma_a} \frac{\dot{\gamma} d\sigma}{2\sigma} \quad (C.8)$$

Como se puede observar, en la ecuación está implícita la geometría del equipo (radio interno y radio externo), la cinemática impuesta al material (amplitud de

deformación, γ , y el desplazamiento angular, ω) y la respuesta del material (torque, T)
(Tecante, 2001).