

10524
10



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**APLICACION DE PROPIEDADES REOLOGICAS Y
FUNCIONALES DE POLISACARIDOS Y PROTEINAS EN
ALIMENTOS. "CARACTERIZACION REOLOGICA DE
GELES DE GOMA GELLAN"**

SERVICIO SOCIAL TITULACION

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA EN ALIMENTOS

P R E S E N T A :

MIRIAM EDITH FUENTES ROMERO

ASESOR: IBQ. NORMA BEATRIZ CASAS ALENCASTER



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO
MEXICO

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

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

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos:

El Servicio Social Titulación: "Aplicación de Propiedades
Reológicas y Funcionales de Polisacáridos y Proteínas en
Alimentos. Caracterización Reológica de Gels de Goma Gellan.

que presenta la pasante: Miriam Edith Fuentes Romero
con número de cuenta: 9156199-6 para obtener el título de:
Ingeniera en Alimentos

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

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 30 de Septiembre de 2002

PRESIDENTE I. B. J. Rosa M. Arriaga Orihuela

VOCAL I. B. J. Norma B. Casas Alencaster

SECRETARIO I. A. Rosalía Meléndez Pérez

PRIMER SUPLENTE I. A. Francisco J. López Martínez

SEGUNDO SUPLENTE I. A. Patricia Muñoz Aguilar

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

*Ante todo a Dios por darme la fuerza
para poder alcanzar todas mis metas.*

*A ti Mamá : Sin ti no hubiera logrado llegar
hasta donde he llegado. Gracias por tu ejemplo
de luchar por lo que uno sueña.*

*A ti Mi Amor: Gracias por estar conmigo todo
este tiempo y por ayudarme a cruzar con firmeza
el camino de la superación porque sin tu apoyo y
sin tu amor hoy no hubiera logrado uno de mis
más caros anhelos. TE AMO*

*A mis dos grandes regalos que me dio la vida:
Por soportar todos esos momentos de
ausencia pero ustedes son mi motor para
seguir adelante te.*

A ti Hermano por siempre contar contigo.

A ti Papá siempre estarás conmigo y en mi corazón.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

*A Norma Casas: Por su invaluable apoyo para la realización de este trabajo, pero principalmente por brindarme su amistad incondicional y estar conmigo en los buenos y malos momentos.
Mil Gracias*

A la familia Flores Casas: Por abrirme las puertas de su casa y permitirme compartir esos momentos y ser parte de ella.

A Julieta Montiel: Por ser mi Amiga y contar con tu amistad.

A Rosalía Meléndez: Gracias por tu apoyo

A todas aquellas personas que ya no están conmigo, pero formaron parte de mi vida para cumplir este sueño. Los extraño.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ÍNDICE

	Página
Índice de figuras	iii
Índice de graficas	iv
Índice de cuadros	v
Nomenclatura	vi
Resumen	vii
Introducción	1
ANTECEDENTES	
Capítulo 1.0 Propiedades Funcionales de la Goma Gelana	
1.1 Propiedades de gelana	6
1.2 Obtención	8
1.3 Hidratación	9
1.4 Gelificación	10
1.5 Interacción de goma gelana con otros hidrocoloides	11
1.6. Aplicación de la gelana en la industria alimentaria	13
Capítulo 2.0 Reología de Geles	
2.1 Definición y clasificación	14
2.2 Comportamiento reológico de geles	15
2.2.1 Fluido viscoso ideal	15
2.2.2 Sólido elástico puro	16
2.3 Viscoelasticidad	18
2.3.1 Viscoelástico lineal	18
2.3.2 Viscoelástico no lineal	18
2.4 Pruebas para evaluar el comportamiento reológico	
2.4.1 Pruebas empíricas	18
2.4.2 Pruebas imitativas	19
2.4.3 Pruebas fundamentales	20
2.5 Pruebas para materiales viscoelásticos	
2.5.1 Pruebas dinámicas	20
2.5.2 Pruebas estáticas	20
2.5.2.1 Prueba de creep- compliance (fluencia)	21
2.5.2.2 Prueba de relajación	22

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Capítulo 3.0 Pruebas Dinámicas (Oscilatorias)	
3.1 Evaluación del comportamiento reológico de materiales viscoelásticos	26
3.1.1 Barrido de deformación	27
3.1.2 Barrido de frecuencia	27
Capítulo 4.0 Desarrollo Experimental	
4.1 Objetivos	30
4.2 Cuadro metodológico	32
4.3 Materiales y métodos	
4.3.1 Materiales	33
4.3.2 Método de preparación de los geles	33
4.3.3 Pruebas dinámicas	34
4.4 Análisis de resultados	34
Capítulo 5.0 Resultados	35
5.1 Barrido de deformación para determinar el intervalo de viscoelasticidad lineal en geles de gelana	35
5.2 Barrido de frecuencia. Espectro Mecánico de geles de gelana	39
Conclusiones y Recomendaciones	54
Bibliografía	56

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
1.1 Estructura química de gelana en su forma nativa y desacidada	7
1.2 Procedimiento de recuperación de la goma gelana	9
1.3 Mecanismo de gelificación para la goma gelana	11
2.1 Compresión de un sólido elástico, compresión uniaxial, cizalla y de volumen	17
2.2 Experimento de "creep compliance" mostrando el comportamiento de diferentes materiales	22
2.3 Experimento de "relajación" mostrando el comportamiento de diferentes materiales	23
3.1 Curva de respuesta de diferentes materiales en una prueba oscilatoria	25
3.2 Barrido de deformación: materiales viscoelásticos	27
3.3 Espectro mecánico de diferentes materiales	29
4.1 Cuadro metodológico	32

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ÍNDICE DE GRAFICAS

	Página
5.1 Zona de viscoelasticidad lineal para dos concentraciones de iones calcio y sodio con 0.5% de goma gelana.	35
5.2 Espectro mecánico de geles de gelana. Efecto de la concentración de goma con iones calcio (0.016%)	41
5.3 Espectro mecánico de geles de gelana. Efecto de la concentración de goma con iones sodio (0.276%)	42
5.4 Espectro mecánico de geles de gelana (0.5%). Efecto de la concentración de iones calcio sin secuestrante a pH del sistema.	45
5.5 Espectro mecánico de geles de gelana (0.5%). Efecto de la concentración de iones calcio con secuestrante a pH 4.0	46
5.6 Espectro mecánico de geles de gelana (0.5%). Efecto de la concentración de iones sodio	47
5.7 Espectro mecánico de geles de gelana (0.5%). Efecto de la variación del pH con iones calcio (0.016%) y secuestrante (0.22% citrato de sodio)	49
5.8 Espectro mecánico de geles de gelana (0.5%). Efecto de la variación del pH con iones sodio (0.276%)	50
5.9 Espectro mecánico de geles de gelana (0.5%) con iones calcio (0.016%). Efecto de la concentración del citrato de sodio como secuestrante	53

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ÍNDICE DE CUADROS

	Página
1.1. Aplicaciones de la goma gelana en la industria alimentaria	13
5.1 Intervalo de viscoelasticidad lineal. Efecto de la concentración de goma gelana con iones calcio (0.016%) y sodio (0.276%).	36
5.2 Intervalo de viscoelasticidad lineal. Efecto de la concentración de iones calcio, sodio y secuestrante en geles de gelana.	37
5.3 Intervalo de viscoelasticidad lineal. Efecto del pH con iones calcio y sodio en geles de gelana.	38
5.4 Intervalo de viscoelasticidad lineal. Efecto de la concentración del secuestrante con iones calcio en geles de gelana.	38
5.5 Efecto de la concentración de goma gelana con iones calcio y sodio en los parámetros del modelo de la potencia.	40
5.6 Efecto de la concentración de iones calcio, sodio y secuestrante en los parámetros del modelo de la potencia.	44
5.7 Efecto del pH con iones calcio y sodio en los parámetros del modelo de la potencia.	51
5.8 Efecto de la concentración del secuestrante en los parámetros del modelo de la potencia	52

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

NOMENCLATURA

η	Viscosidad [Pa.s]
τ	Esfuerzo de cizallamiento [Pa]
$\dot{\gamma}$	Velocidad de cizallamiento [s ⁻¹]
σ	Esfuerzo normal [Pa]
γ	Deformación [=]
L	Longitud original [m]
ΔL	Cambio de longitud [m]
G	Módulo de Rigidez [Pa]
τ_{xy}	Esfuerzo de cizalla [Pa]
γ_{xy}	Deformación de cizalla [=]
K _{vol}	Módulo de volumen
τ_{vol}	Esfuerzo isotrópico [Pa]
γ_{vol}	Deformación volumétrica (cambio en volumen/volumen original)
J	Deformación relativa al esfuerzo (Creep-compliance) [Pa ⁻¹]
γ	Deformación relativa [=]
G (t)	Módulo de relajación [Pa]
γ_0	Amplitud máxima de la deformación [s ⁻¹]
ω	Frecuencia [1/s]
τ (t)	Esfuerzo en función del tiempo
δ	Ángulo de desfase [rad]
τ_0	Amplitud máxima del esfuerzo [Pa]
G' (ω)	Módulo de almacenamiento [Pa]
G'' (ω)	Módulo de pérdida [Pa]
G*	Módulo complejo
η^*	Viscosidad dinámica compleja

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESUMEN

Las pruebas dinámicas permiten llevar a cabo una adecuada caracterización reológica para la determinación de las propiedades del gel a partir de la medición de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') en función de la frecuencia, lo que se conoce como espectro mecánico del gel.

Se estudió el efecto de la concentración de la goma gelana (0.2-1.0%) en presencia de iones calcio y sodio (0.016%Ca y 0.276%Na), del pH, de la concentración de iones calcio (0.008-0.04%) y iones sodio (0.184-0.522%) y de secuestrante (0.0-0.22% citrato de sodio) en el espectro mecánico de los geles en el intervalo de viscoelasticidad lineal.

En todos los geles en estudio se observó que G' y G'' mostraron una dependencia con la frecuencia de tipo ley de la potencia ($G' = a' f^{a''}$; $G'' = a'' f^{b''}$). Por medio de regresión logarítmica se obtuvieron a' , a'' , b' y b'' .

Al aumentar la concentración de gelana en presencia de iones calcio y/o sodio aumentan a' y a'' respectivamente observándose que $G' > G''$ en todo el intervalo de frecuencia lo cual es característico de geles verdaderos. Un efecto similar se observó al variar la concentración de iones a pH del sistema hasta un límite (0.461% sodio y 0.024% calcio) ya que a una mayor concentración disminuyeron los valores de a' y a'' , el espectro mecánico obtenido de los geles con iones calcio es más representativo al de "geles verdaderos" que con iones sodio. A pH 5 y 7.5 con iones calcio se observó que $G'' > G'$ lo que es característico de geles débiles o soluciones macromoleculares, presentándose el mismo efecto a la máxima concentración utilizada (0.22% citrato de sodio) al variar la concentración del secuestrante.

El presente estudio muestra la gran versatilidad de la goma gelana en cuanto a que con ella se pueden obtener geles de muy variadas características reológicas, texturales y de apariencia, manejando las variables que en éstas influyen, lo cual permite una amplia aplicación en la industria.

PAGINACIÓN DISCONTINUA

INTRODUCCION

Los polisacáridos son hidrocoloides (polímeros de cadena larga, alto peso molecular y con gran afinidad por el agua) cuya utilización industrial va en aumento en una amplia variedad de productos y procesos, como espesantes, emulsificantes, lubricantes, texturizantes, estabilizantes, dispersantes, agentes suspensores, gelificantes, formadores de película, floculantes, ligantes y agentes estructurantes (Badui,1986; Barbosa, 1993).

En el área de alimentos, la funcionalidad de los polisacáridos es determinante en muchos productos, especialmente obedeciendo las tendencias actuales de consumo de alimentos precocinados, instantáneos, congelados, análogos, bajos en grasa y/o calorías. Debido a que la globalización del mercado mundial ofrece mas alternativas a los consumidores, estos se vuelven mas exigentes en cuanto a la calidad sensorial de los alimentos (textura, consistencia, sabor, color), estabilidad, aspectos dietéticos y de salud; para conseguir todas estas características se recurre a la funcionalidad de polisacáridos, proteínas, grasas y otros ingredientes.

En la actualidad ha tenido gran impulso la obtención de gomas producidas a través de la Biotecnología, tal es el caso de las gomas xantana y gelana, esta última y aprobada por FDA en 1990. Los polisacáridos microbianos presentan la gran ventaja sobre los obtenidos de plantas y algas, de que su disponibilidad es constante y no depende de factores climáticos y ambientales. Así mismo, la calidad es constante al tener bajo control las condiciones de fermentación (Coombs,1989; Dziezak,1990).

La goma gelana es producida por cepas de *Pseudomonas elodea* por medio de fermentación. Su estructura primaria consta de unidades repetidas de un tetrasacárido lineal (1,3-β-D-glucosa, 1,4- β-D-ac.glucurónico, 1,4-β -D-glucosa y 1,4 α-L-ramnosa), con un contenido de grupos O-acetilo de entre un 3% y 4%, siendo un polisacárido extracelular de alto

peso molecular. La molécula de gelatina existe en forma de doble hélice paralela. La goma gelatina tiene diversas aplicaciones como estabilizante, espesante y gelificante, beneficiando numerosos tipos de productos como confituras, cubiertas, glaseados, jaleas y gelatinas y rellenos de frutas para la panificación, debido a las propiedades de textura y estabilidad que proporciona (Anónimo, 1994.; Sanderson y Clark, 1983).

En alimentos, la formación de geles tiene gran aplicación y la industria demanda agentes gelificantes cada vez mas versátiles que permitan el constante desarrollo y mejoramiento de productos lo cual ha dado lugar a la búsqueda de nuevos gelificantes. Un gel es un sistema diluido formado por un material polimérico con uniones cruzadas que forman una red tridimensional e inmovilizan la fase líquida, a consecuencia de ello se auto sostiene, no fluye bajo la fuerza de gravedad y no presenta flujo estacionario bajo tiempos de observación relativamente largos. En geles alimenticios el disolvente es generalmente agua y puede representar hasta el 99% del peso del gel (Harris, 1990).

Pocas gomas tienen la habilidad de formar geles bajo condiciones tan variadas y con propiedades reológicas, físicas y texturales tan diferentes, como la gelatina, que además es compatible con otras gomas como carragenina, xantana y algarrobo, lo cual amplía el universo de sus aplicaciones. Otra ventaja de la gelatina como gelificante es la baja concentración a la que forma geles (desde 0.2%). La gelación se da en presencia de cationes divalentes (calcio, magnesio) o monovalentes (sodio, potasio). Los geles de gelatina de alto acetilo son suaves y cohesivos, mientras que la de bajo acetilo produce geles más firmes y frágiles, similares a los de carragenina y agar. Se supone que la formación del gel se da por una asociación de las dobles hélices inducida por los cationes (Anónimo, 1989a).

Los geles exhiben una marcada histéresis de gelación / fusión (la temperatura de gelación es mucho menor que la temperatura de fusión) y ambas son modificadas sustancialmente en función del tipo y concentración de cationes, lo cual ofrece amplias posibilidades de aplicación

en productos y procesos en los cuales es deseable este comportamiento. Los iones calcio inhiben la hidratación de la goma gelana y elevan notablemente la temperatura a la que ésta ocurre, por lo que es necesario controlar la disponibilidad de los mismos en el sistema lo cual se consigue con el empleo de secuestrantes como el citrato de sodio y fosfatos de sodio, a valores de pH en los que éstos son efectivos (pH alto) (Anónimo, 1989a). Para la posterior formación del gel, se disminuye el pH a fin de liberar gradualmente los iones. El manejo de la concentración de goma, concentración y tipo de cationes, secuestrante y pH así como la combinación sinérgica con otras gomas (carragenina, xantana, algarrobo) permiten obtener con goma gelana geles menos frágiles y más elásticos y cohesivos en aquellas aplicaciones en las que estas características son deseables (Kang y Pettit, 1993). Así mismo, pueden modificarse las características de claridad, estabilidad, temperaturas de gelación-fusión manejando adecuadamente las concentraciones de goma, cationes, pH, secuestrante y mezcla con otras gomas, generando así amplísimas posibilidades de aplicación en alimentos.

El estudio de las propiedades mecánicas (reológicas y texturales) de los geles y de sus características físicas y de estabilidad es útil para determinar cuales son sus posibles aplicaciones, bajo que condiciones se conservan sus propiedades y los cambios en las mismas por efecto de factores de proceso y/o composición.

Las propiedades mecánicas pueden ser estudiadas bajo pruebas empíricas, imitativas y fundamentales. Las dos primeras aportan información práctica y útil para el control de calidad de los gelificantes y productos en los que se utilizan, para desarrollo de productos en los cuales se requieren de características texturales específicas o el efecto de otros componentes de la formulación. En este tipo de pruebas se obtienen parámetros como dureza, cohesividad, fragilidad, adhesividad, gomosidad, fuerza de gel u otros específicos de la prueba.

En las pruebas fundamentales se obtienen las funciones materiales, o sea, aquellas que solo dependen del material y no del instrumento, ni del método y son útiles como ayuda para

dilucidar la estructura del gel, determinar condiciones de gelificación y fusión, y conocer de manera rigurosa el comportamiento reológico.

Los geles como otros alimentos exhiben un comportamiento mecánico complejo ya que a pesar de estar constituidos por más del 90% de agua presentan características tanto fluidas (viscosas) como sólidas (elásticas) por lo que se conocen como viscoelásticos.

Las propiedades viscoelásticas de los alimentos dependen del grado relativo de elasticidad, viscosidad y escala de tiempo de deformación. Las mediciones viscoelásticas de materiales mediante las pruebas fundamentales son usualmente clasificadas como dinámicas y estáticas. Las pruebas estáticas consisten en la aplicación de un esfuerzo en forma continua. Existen principalmente dos pruebas estáticas: la de fluencia (creep) en la cual se somete el material a un esfuerzo pequeño constante y se mide la deformación con respecto al tiempo. La otra prueba es la de relajación en donde el material se somete a una deformación constante y se mide la relajación del esfuerzo con respecto al tiempo (Muller, 1973).

Las pruebas dinámicas consisten en someter al material a un esfuerzo oscilatorio sinusoidal y medir la respuesta de la deformación que es también sinusoidal pero no está en fase con el esfuerzo como en un sólido elástico ideal, y fuera de fase 90° como en un líquido. Los pequeños esfuerzos y deformaciones a que son sometidos los materiales en las pruebas dinámicas evita la destrucción de la estructura. Estos métodos son particularmente útiles en el rastreo del cambio de las propiedades reológicas durante la formación del gel (experimentos de curado de gel) y también permiten la determinación de las propiedades del gel en el equilibrio a partir de mediciones de los módulos elástico y viscoso (G' y G'' respectivamente) en función de la frecuencia, lo que se conoce como espectro mecánico del gel. Este espectro mecánico describe si el material se comporta como solución polimérica diluida, solución concentrada, gel débil o gel elástico (gel verdadero) (Doublier y col., 1992). Otro campo de aplicación es la

determinación de temperaturas de formación y fusión del gel, y el efecto de las condiciones de preparación y composición del gel en las propiedades viscoelásticas del mismo.

El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de la concentración de la goma gelana, de cationes divalentes y monovalente con ó sin secuestrante, así como el efecto del pH en el espectro mecánico de los geles.

ANTECEDENTES

1. 0. PROPIEDADES FUNCIONALES DE LA GOMA GELANA

Los polisacáridos son hidrocoloides cuya utilización industrial va en aumento, frecuentemente se han clasificado de acuerdo a la funcionalidad que presentan en dos grandes grupos: espesantes y gelificantes.

Podemos mencionar dentro de los polisacáridos que presentan la funcionalidad de espesantes a las gomas guar, xantana, arábica, carboximetil celulosa, alginatos, karaya, algarrobo y tragacanto. La grenetina, almidones, pectinas, alginatos, carragenina, agar, gelana, son hidrocoloides que tienen la función de agentes gelificantes. Algunas gomas como el alginato presenta ambas funcionalidades (espesante y gelificante) y algunos espesantes en combinación pueden formar geles, como es el caso de la goma xantana y algarrobo que al utilizarlas por separado no gelifican y en mezcla forman geles (Barbosa, 1993).

La mayoría de las gomas se obtienen de fuentes naturales, principalmente de exudados de árbol, semillas, algas marinas y por fermentación microbiológica. En la actualidad han tenido gran impulso las gomas producidas a través de la biotecnología como es el caso de las gomas xantana y la gelana. Este medio de obtención tiene la ventaja de que su disponibilidad es constante y no depende de factores externos (climáticos y ambientales).

1.1. Propiedades de Gelana

1.1.1. Estructura Química.

La gelana es un heteropolisacárido aniónico de origen microbiano y de alto peso molecular, es un agente gelificante descubierto en 1978 y cuyo uso alimentario fue aprobado por la FDA en 1990 (Anónimo, 1989b).

Su estructura primaria consta de unidades repetidas de un tetrasacárido lineal compuesto por 1,3 β -D-glucosa, 1,4- β -D ac. glucorónico, 1,4- β -D glucosa y 1,4- α -L. rarnosa (Anónimo, 1989b). Dependiendo del grado de esterificación existen dos tipos de goma gelana, la de bajo acido (desacilada) y alto acido (Fig 1.1).

Entre estos dos tipos existen diferencias en las propiedades de textura del gel que se obtiene, podemos encontrar desde geles elásticos (alto acido) hasta geles quebradizos obtenidos con gelatina desacidada.

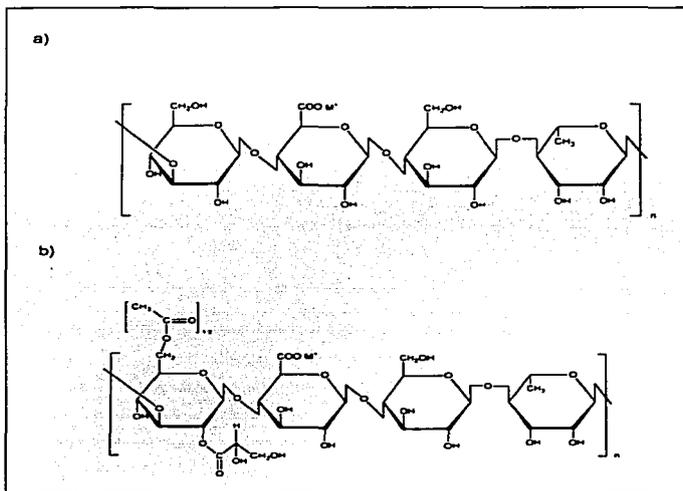


Fig. 1.1. Estructura Química de la gelatina en su forma
a) desacidada y b) nativa Fuente: (Anónimo, 1989b)

1.1.2. Conformación.

Estudios de difracción de rayos X de la goma gelatina de bajo acido muestran que en el estado sólido el polisacárido tiene una conformación que involucra 2 hélices izquierdas de tres espirales organizadas de forma paralela con doble entrelazamiento, con una repetición axial de 2.815nm. (Anónimo, 1989b)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.1. Obtención.

La goma gelana es producida por la bacteria *Pseudomona elodea*, se produce cuando este microorganismo es inoculado en un medio de fermentación, cuidadosamente formulado. El medio contiene una fuente de carbono, fosfato, una fuente de nitrógeno y sales orgánicas. Una vez inoculado el organismo se mantiene en un estricto control de la aeración, agitación, temperatura y pH. Cuando la fermentación está completa, el caldo viscoso obtenido se pasteuriza para matar las células viables y después recuperar el polisacárido nativo (Fig.1.2).

La forma nativa o cruda se precipita directamente del caldo de fermentación por adición de isopropanol al 99%, ésta tiene un gran contenido de grupos acilo y por ello se le conoce como gelana acilada.

La segunda forma se obtiene al someter a la "nativa" a un proceso químico de desacilación. En este proceso el caldo se calienta primero a 90-95°C y después se enfría a 80°C a un pH 10 por medio de hidróxido de sodio o de potasio, manteniendo esas condiciones por 10 o 15 minutos, posteriormente se neutraliza hasta un pH 7 con ac. sulfúrico y el producto se precipita con isopropanol, obteniéndose de esta manera la gelana de bajo acilo o desacilada (Anónimo, 1992).

Actualmente existen diferentes tipos de goma gelana para diferente aplicación; la goma no clarificada para uso industrial y la de bajo acilo, que se utiliza en la industria farmacéutica como medio de cultivo y otras aplicaciones, y en la industria de alimentos en una gran variedad de productos como: confituras, glaseados, jaleas y gelatinas, cubiertas, rellenos de frutas para la panificación debido a que al manejarla a diferentes condiciones como la adición de sales, azúcar y algunos secuestrantes (por ejemplo el citrato de sodio) se obtienen propiedades de textura y estabilidad que el producto requiera.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

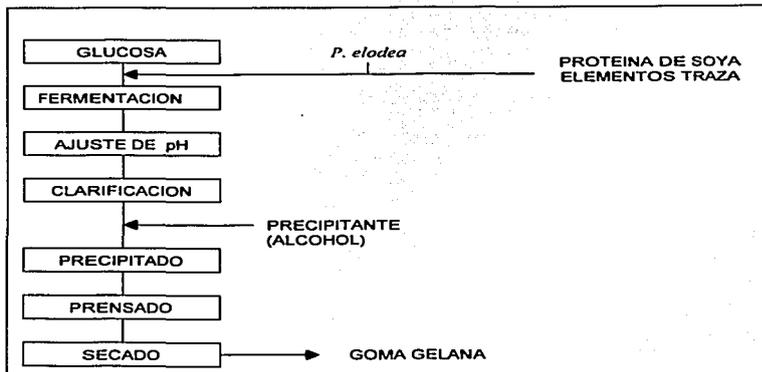


Fig. 1.2. Procedimiento de obtención de la goma gelana
Fuente: (Gibson y Sanderson, 1997)

1.3. Hidratación de la goma.

La goma gelana se dispersa parcialmente en agua fría (25°C) y completamente en agua desionizada a temperatura ambiente; en presencia de sales (principalmente calcio) la temperatura de hidratación se eleva a por lo menos a 70°C.

La temperatura de hidratación de la goma en agua potable depende del tipo y concentración de iones presentes en el agua, por ejemplo en una solución que contiene únicamente iones calcio la hidratación se lleva a cabo en condiciones de ebullición, no excediendo la concentración de iones de 0.007%; en cambio al utilizar iones sodio, la hidratación es incompleta a partir de una concentración de 0.5% de iones a esas mismas condiciones. Por lo que podemos decir que los

iones divalentes (calcio, magnesio) presentan un mayor efecto de inhibición sobre la hidratación que los iones monovalentes (sodio, potasio) (Anónimo, 1994).

En muchos casos, la hidratación no ocurre al dispersar la goma, por lo cual se necesita de la presencia de algún secuestrante (en muchos casos se utiliza citrato de sodio), que tiene la función de capturar al catión divalente que impide la hidratación reemplazándolo por una baja concentración de iones sodio. En condiciones normales, la temperatura de hidratación disminuye al incrementar la concentración del secuestrante.

1.4. Gelificación.

Después de hidratar la goma el siguiente paso es la gelificación (formación del gel). El gel de la gelana de bajo acilo se obtiene generalmente mediante enfriamiento de la dispersión caliente y en presencia de ciertos cationes los cuales afectan sus propiedades físicas.

El mecanismo de gelificación no se conoce exactamente sin embargo, se cree que la formación del gel ocurre con la asociación inducida por la presencia de iones con lo que se establece un enlace intermolecular de las dobles hélices (Fig. 1.3.). Se ha sugerido que el mecanismo de gelificación de la gelana tiene una gran semejanza con el mecanismo de gelificación de la carragenina (Gibson y Sanderson, 1997).

La gelificación de la goma gelana ocurre por la incorporación de un catión a la doble hélice, este mecanismo está influenciado por el tipo y concentración del ion involucrado. La gelana forma geles con una gran variedad de cationes, notablemente con calcio, magnesio, sodio, potasio y iones hidronio. Los iones calcio y magnesio forman geles a más bajas concentraciones que los de sodio y potasio; por ejemplo, con Ca^{2+} forma geles a una concentración de 0.016% - 0.024% mientras que con Na^{1+} a 0.2% - 0.5% (Anónimo, 1992).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

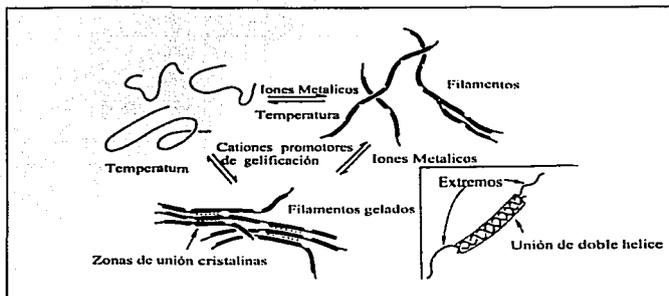


Fig. 1.3. Mecanismo de gelificación propuesto para la gelatina.

Fuente: (Gibson y Sanderson, 1997).

1.5. Interacción de la goma gelana con otros hidrocoloides.

La goma gelana por sí misma forma geles fuertes y quebradizos, los cuales presentan sinéresis. Sin embargo estas características se pueden mejorar cuando se utiliza en combinación con otros hidrocoloides.

1.5.1 Gelana – espesantes.

Es común que se combine algún espesante con un agente gelificante con la finalidad de reducir el efecto de sinéresis, para dar mayor estabilidad a productos que se someten a un proceso de refrigeración y/o congelación y para prevenir cualquier interacción desfavorable que se pueda presentar con algunos ingredientes que se encuentren en el sistema.

Algunos espesantes como las gomas xantana, guar, algarrobo y la carboximetilcelulosa (CMC) se pueden combinar con la goma gelana impartiendo un cambio en la textura de los geles. Por ejemplo, a una concentración dada de goma, incrementando la porción de xantana y reduciendo la proporción de gelana se da una reducción en la dureza del gel.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.5.2. Gelana – Otros agentes gelificantes.

Los beneficios de combinar la goma gelana con otro agente gelificante han sido estudiado desde el descubrimiento de este polisacárido. Las propiedades que resultan al mezclar uno o más agentes gelificantes depende de cómo se encuentren las moléculas de un gelificante en la fase acuosa con respecto al otro.

Se ha estudiado la mezcla de gelana/xantana/algarrobo. La goma xantana en combinación con el algarrobo forman un gel elástico y cohesivo, al usar la gelana en diferentes proporciones podemos encontrar desde geles fuertes y quebradizos hasta geles débiles y elásticos.

La goma gelana, agar y k-carragenina por separado forman geles frágiles y al combinarse entre ellas se mantiene esa característica en los geles obtenidos de esa mezcla. Sin embargo, al incluir en esa mezcla algarrobo o konjac produce cambios deseables en la textura de los geles (Gibson y Sanderson, 1997).

1.5.3. Gelana - Almidón

Debido a que existen diferentes tipos de almidón y es uno de los hidrocoloides que se utiliza ampliamente en la industria, podemos considerar la influencia que tiene en la goma gelana si se adiciona en pequeñas proporciones al almidón.

El almidón tiene la funcionalidad de ser espesante ya que imparte una gran consistencia, por lo cual al adicionarle goma gelana modifica la textura y reduce la sinéresis. En contraste con otras gomas como la xantana y CMC, se da un incremento considerable en la viscosidad durante su dispersión y conforme pasa el tiempo decrece, en cambio cuando se utiliza goma gelana ocurre todo lo contrario no presentando ese pico de viscosidad durante su dispersión (Gibson y Sanderson, 1997).

1.5.4. Gelana - Grenetina.

La grenetina es uno de los agentes gelificantes más usados en la industria. En contraste con los geles de gelana (duros, quebradizos y no-elásticos), los geles de grenetina son elásticos, no quebradizos y poco firmes.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los efectos alcanzados al interaccionar un polisacárido aniónico (gelana) con una proteína (grenetina) dependen en gran medida de diversos factores como: pH, temperatura, fuerza iónica, tiempo, concentración total y parcial de los hidrocoloides y tipo de proteína.

La manipulación de todos estos factores conduce a la obtención de geles mixtos con propiedades útiles o a la precipitación de ambos hidrocoloides (Gibson y Sanderson 1997).

1.6. Aplicación de la Gelana en la Industria Alimentaria.

Hoy en día, la gelana se utiliza en una gran diversidad de productos dentro de la industria. Por ejemplo, en la elaboración de jalea baja en calorías y en mermeladas, debido a que es estable en un medio ácido, realza el sabor, da brillo y se incorpora fácilmente en el proceso del producto. En la Cuadro 1.1. se encuentran algunas aplicaciones de este hidrocoloide en la industria de alimentos.

Cuadro 1.1. Aplicaciones de la Goma Gelana en la Industria Alimentaria.

APLICACION	PRODUCTOS	% RECOMENDADO
Geles en agua	Gelatinas, aspics (gelatinas de carne y tomate)	0.15 - 0.2
Mermeladas y jaleas	Jaleas bajas en calorías, jaleas de imitación, rellenos para panadería	0.12 - 0.3
Confitería	Malvaviscos y gomitas	0.80 - 1.0
Alimentos procesados	Productos procesados de frutas, vegetales y carnes.	0.20 - 0.3
Productos lácteos	Malteadas, helados y yogurt	0.10 - 0.20
Tapas y cubiertas	Cubiertas de panadería	0.05 - 0.12
Relleno para pays	Rellenos de fruta para pays	0.25 - 0.35

Fuente: (Gibson y Sanderson 1997).

2.0. REOLOGÍA DE GELES

2.1. Definición y Clasificación

El término gel básicamente define a una variedad de materiales que presentan propiedades atribuibles a un sólido aún cuando existe un gran exceso de solvente, son sistemas formados por una red continua de macromoléculas interconectadas y entrelazadas en una estructura tridimensional en la que la fase continua queda atrapada entre la matriz de la red (Fenema, 1985).

Una forma de clasificar a los geles propuesta por Clark y Ross- Murphy en 1987 es con base al tipo de red que resulta de la gelificación (Tecante, 1997). Ellos hacen una distinción entre los geles de redes formados por asociación y los geles de partículas agregadas. La diferencia entre ellas radica en que el primer tipo de red son sistemas que involucran interacciones específicas entre partículas más densas y menos flexibles (proteínas globulares térmicamente desnaturalizadas, agregados proteicos por reacción química o enzimática). La transición se induce por aumento de la temperatura (geles de proteína desnaturalizada) o por medios enzimáticos (coagulación del cuajo en la leche). Los geles de partículas agregadas se forman por gelificación de polímeros (gelatina, carragenina, gelana, pectina) en los cuales, la transición sol-gel ocurre al disminuir la temperatura, pero dentro de este tipo podemos encontrar a los "geles verdaderos" y los "geles débiles" (Tecante, 1997).

Los "geles verdaderos" son redes tridimensionales que dan lugar a una estructura microscópica estable mecánicamente, es decir, se sostiene por sí sola y no muestra flujo estacionario (dentro de la escala propia de medición), mientras que los "geles débiles" son redes tridimensionales cuya naturaleza "sólida" es menos clara cuando éstos se someten a esfuerzos suficientemente grandes y tienden a fluir.

Existe otra clasificación en donde la mayoría de los geles alimenticios se ubican, dentro de los geles físicos, en los cuales las uniones cruzadas se originan por interacciones físicas que pueden ser puentes de hidrógeno, fuerzas de interacción electrostática de Vander Waals y/o hidrofóbicas, y

no como en los geles "químicos", donde se considera que las uniones cruzadas son de naturaleza covalente. Esto da como resultado que el tiempo de vida de un gel físico sea mucho más corto que el de un "químico", debido a que el nivel energético de cualquier tipo de interacción es muy bajo comparado con el de un enlace covalente (Tecante, 1997).

2.2. Comportamiento Reológico de Geles.

El comportamiento reológico de muchos materiales alimenticios puede ser clasificado como el comportamiento típico de líquidos (viscosidad) o aquel de los sólidos (elasticidad). Si un gel es sujeto a un pequeño esfuerzo, ya sea cortante, compresional o extensional, de manera que su estructura interna tan sólo sufra un cambio mínimo y presenta tanto características fluidas como sólidas, se le conoce como viscoelástico (Rao, 1992).

Desde el punto de vista reológico la respuesta de un material ante la aplicación de una fuerza puede cuantificarse en dos formas extremas: la deformación puramente elástica de un sólido y el flujo puramente viscoso de un líquido (Rao, 1992).

2.2.1 Fluido viscoso ideal (Newtoniano).

El fluido viscoso ideal es aquel en el cual el perfil de velocidad perpendicular al esfuerzo desarrollada entre las láminas del mismo, es proporcional al esfuerzo aplicado. El fluido disipa la energía en forma de calor. Este comportamiento está representado por la Ley de Newton (Muller, 1973). La cual se encuentra definida como:

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

Donde:

η = Viscosidad [Pas]
 τ = Esfuerzo de cizallamiento [Pa]
 $\dot{\gamma}$ = Velocidad de cizallamiento [s⁻¹]

Para un fluido newtoniano solo se requiere conocer una propiedad del material que es la viscosidad (η) para caracterizar el flujo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.2.2 Sólido Elástico Puro.

El sólido elástico ideal es aquel que se deforma instantáneamente al aplicarle un esfuerzo, la deformación es proporcional al esfuerzo aplicado y al retirarlo, el material se recupera completa e instantáneamente. El material almacena energía que utiliza para su recuperación. A este tipo de materiales se les conoce como sólidos de Hooke.

Un sólido elástico de Hooke está reológicamente representado por un módulo elástico, el cual se define como la proporción del esfuerzo a la deformación. Dependiendo del método de aplicación de la fuerza se pueden obtener tres clases de módulos para un sólido elástico ideal (Rao, 1992).

a).- El Módulo de Elasticidad o Módulo de Young (E) es calculado cuando la fuerza se aplica perpendicularmente al área (Fig. 2.1.), y se expresa como (Rao, 1992)

$$E = \frac{\sigma}{\gamma} ; \text{ donde } \gamma = \frac{\Delta L}{L} \quad (2.2)$$

Donde :

- σ = Esfuerzo normal [Pa]
- γ = Deformación [-]
- L = Longitud original [m]
- ΔL = Cambio de longitud [m]

El módulo de elasticidad E [Pa] es una forma de medir la rigidez que presenta un material.

b). - Módulo de Cizalla o Rigidez (G), es calculado por la aplicación de una fuerza paralela o tangencial al área de aplicación del esfuerzo (Fig. 2.1). Este módulo es una medida de la resistencia que opone un material a cambiar de forma y se define como la relación del esfuerzo de cizalla (τ) y la deformación de cizalla (γ) expresándose como (Rao, 1992)

$$G = \frac{\tau_{xy}}{\gamma_{xy}} \quad (2.3)$$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Donde :

G = Módulo de Rigidez. [Pa]

τ_{xy} = Esfuerzo de cizalla. [Pa]

γ_{xy} = Deformación de cizalla. [-]

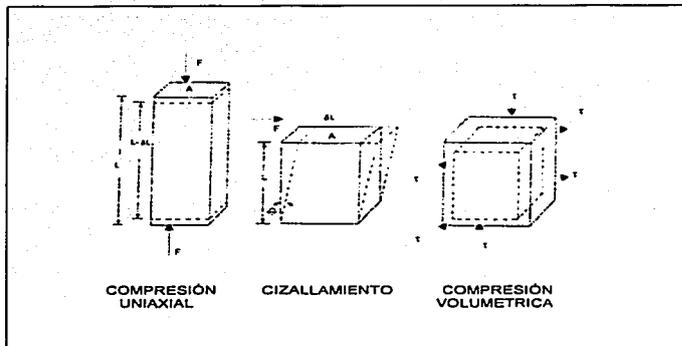


Fig. 2.1. Compresión de un sólido elástico, compresión uniaxial, cizalla y de volumen (Rao, 1992).

c). – Módulo de volumen (Fig.2.1).- Si la fuerza se aplica en todas las direcciones de manera isotrópica, provocando un cambio de volumen, se puede calcular el módulo de volumen (K) [Pa] (Rao, 1992).

$$K_{vol} = \frac{\tau_{vol}}{\gamma_{vol}} \quad (2.4)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Donde :

K_{vol} = Módulo de volumen

τ_{vol} = Esfuerzo isotrópico. [Pa]

γ_{vol} = Deformación volumétrica [-]

2.3. Viscoelasticidad.

Existen generalmente dos tipos de viscoelasticidad que se pueden presentar en un material viscoelástico. Las propiedades del material pueden estar en función del tiempo y de la magnitud del esfuerzo o deformación que se haya empleado. Por lo cual un material viscoelástico puede ser lineal o no lineal (Rao, 1992).

2.3.1. Viscoelasticidad Lineal.

Un material viscoelástico "lineal" tiene propiedades las cuales son dependientes del tiempo y no de la magnitud del esfuerzo que se aplica al material, esto significa que el esfuerzo ó nivel de deformación del material estará sujeto a una relación lineal entre esfuerzo y deformación.

Algunos materiales podrían poseer alguna deformación limite usualmente muy pequeña donde se presenta un comportamiento lineal, esto implica que estos materiales podrían ser tratados como materiales viscoelásticos lineales a muy pequeñas deformaciones.

2.3.2. Viscoelasticidad no Lineal.

La otra clase de materiales viscoelásticos, los cuales presentan propiedades mecánicas que son función del tiempo y de la magnitud del esfuerzo aplicado se conocen como viscoelásticos no lineales, en general serán representados por relaciones no lineales entre esfuerzo y deformación.

2.4. Pruebas para evaluar el comportamiento reológico.

2.4.1. Pruebas empíricas. Son aquellas pruebas que se efectúan con instrumentos que con frecuencia son diseñados o contruidos para un material en específico, por lo que los resultados están en función del instrumento y el método, lo que ocasiona que no sean reproducibles. En estas pruebas los materiales son sujetos a una deformación bajo compresión, tensión, penetración, flujo, extrusión o combinaciones de éstas.

Algunos ejemplos de instrumentos que se utilizan para hacer este tipo de pruebas son: El gelómetro de Bloom para grenetinas, el ridgelímetro para pectinas, el consistómetro de Bostwick para salsas, purés y jarabes (Casas y Ramírez, 1997). Los instrumentos utilizados son sencillos y económicos, se utilizan para propósitos de control de calidad debido a que son simples, rápidas y reproducibles.

2.4.2. Pruebas Imitativas. Son aquellas pruebas diseñadas para simular las operaciones humanas sobre los materiales para juzgar el comportamiento mecánico (masticación y presión con los dedos) y asumen que las fuerzas de reacción desarrolladas por la muestra representan las reacciones humanas. De la misma forma que las pruebas empíricas, los resultados están en función del dispositivo utilizado para la aplicación del esfuerzo, el método, las dimensiones, forma y orientación del material.

El primer instrumento que se utilizó para evaluar la textura por imitación fue el Tenderómetro Volodkevich que fue desarrollado en los años 30's, más adelante y después de haber realizado varias modificaciones al primer Tenderómetro fue diseñado el Texturómetro (General Food Texturometer), en el cual se sustituyó la mandíbula por un émbolo (superior) y una placa (inferior) acondicionándolo con varias velocidades de masticación. El grupo pionero de General Food Corporation (Friedman, Szczesniak) que desarrolló el Texturómetro General Food, generó el llamado Análisis de Perfil de Textura (TPA) que consiste en la compresión de un alimento de forma cúbica (dimensiones de 1.2 cm por lado) a 25% de su altura original, dos veces. Como resultado, se obtiene una curva fuerza-tiempo, de la cual se extraen 7 parámetros texturales (dureza, fracturabilidad, cohesividad, adhesividad, elasticidad, gomosidad y masticosidad) que describen las propiedades texturales del material.

Las pruebas empíricas e imitativas proporcionan herramientas para evaluar las propiedades texturales de manera instrumental y objetiva. Así mismo, se han encontrado excelentes correlaciones entre los parámetros texturales y las pruebas sensoriales de textura (Casas y Ramírez, 1997).

2.4.3. Pruebas Fundamentales. Son aquellas pruebas en las que se determinan las funciones materiales, las cuales solo dependen del material y no del instrumento, ni el método. Estos métodos son usados principalmente en investigación básica y requieren por lo general de instrumentos sofisticados y costosos. Se recurre a estas pruebas para caracterizar rigurosamente el comportamiento reológico y permiten hacer inferencias de la estructura del material con apoyo de otras pruebas. Una prueba fundamental pierde validez si no se controlan aspectos como el manejo previo de la muestra y la historia de la misma.

2.5. Pruebas para Materiales Viscoelásticos.

Si bien, en cualquier prueba reológica se estudia la manera en que un material responde a la aplicación de un esfuerzo o deformación es esencial en mediciones de viscoelasticidad que el esfuerzo y la deformación sean lo más pequeñas, de manera que las condiciones de prueba sean no-destructivas.

Existen esencialmente dos tipos de pruebas fundamentales a las que se pueden someter un material (gel) para evaluar sus propiedades viscoelásticas por métodos fundamentales, conocidas como estáticas y dinámicas.

2.5.1. Pruebas Dinámicas.

En las pruebas dinámicas o de cizalla oscilatoria se aplica un esfuerzo que varía en forma sinusoidal con el tiempo y se mide la respuesta que varía igualmente en forma sinusoidal.

2.5.2. Pruebas Estáticas.

En las pruebas estáticas se aplica un esfuerzo o deformación constante para producir una respuesta. Para explicar el comportamiento viscoelástico del material alimenticio, existen dos tipos de pruebas estáticas :

- a. Prueba Fluencia.
- b. Prueba de Relajación de Esfuerzos.

2.5.2.1. Prueba Fluencia.

La prueba consiste en someter al material a un esfuerzo constante muy pequeño y medir el aumento de la deformación con respecto al tiempo (Muller, 1973).

Los resultados son expresados generalmente en términos de $J(t)$, donde:

$$J(t) = \text{Deformación}(t) / \text{Esfuerzo}$$

$$J(t) = \gamma / \tau \quad (2.5)$$

Donde:

J = Deformación relativa al esfuerzo o capacitancia de fluencia [Pa^{-1}]

γ = Deformación relativa. [-]

τ = Esfuerzo aplicado. [Pa]

La recuperación de la deformación al eliminar el esfuerzo depende de las características viscoelásticas que presenta el material, como se muestra en la Fig. 2.2. Para un sólido elástico al aplicar un esfuerzo se da una deformación pero al retirar la fuerza se recupera íntegramente. En un sólido viscoelástico al aplicar un esfuerzo la deformación alcanza un valor constante, al retirar éste la deformación retorna a cero; en el caso del líquido viscoelástico se mantiene una deformación aún después de haber retirado el esfuerzo.

Los principios básicos que describen las pruebas de fluencia frecuentemente son analizados por representación del material con un modelo mecánico, consistiendo de elementos elásticos y viscosos en diferentes arreglos. Un modelo al que se ajustan muchos alimentos es el modelo de Burger. Este modelo resulta del acoplamiento en serie del modelo de Kelvin (pistón y resorte en paralelo) con un pistón (elemento viscoso) y un resorte (elemento elástico) El esfuerzo que recibe el sistema es el mismo que recibe cada uno de los elementos y la deformación total es la suma de las deformaciones de los tres elementos: resorte, pistón y elemento Kelvin (Muller, 1973).

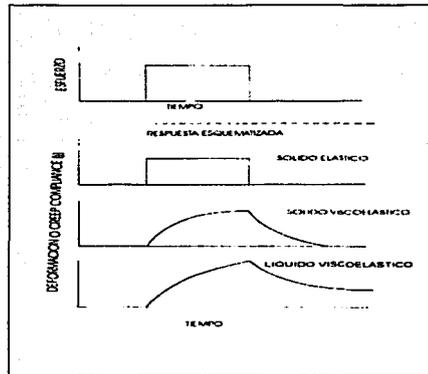


Fig. 2.2. Experimentos de " Creep-Compliance ", mostrando el comportamiento de diferentes materiales. Fuente: (Mitchell, 1980)

2.5.2.2. Prueba de Relajación.

Consiste en someter al material a una deformación constante, y medir el esfuerzo requerido para mantener el material en esa condición. Los resultados son expresados en términos de módulo de relajación $G(t)$ donde:

$$G(t) = \text{Esfuerzo}(t) / \text{Deformación}$$

$$G(t) = \tau(t) / \gamma \quad (2.6)$$

Donde:

$$G(t) = \text{Módulo de relajación. [Pa]}$$

$$\tau(t) = \text{Esfuerzo [Pa]}$$

$$\gamma = \text{Deformación [-]}$$

Para un sólido elástico ideal el esfuerzo o deformación será independiente del tiempo y el esfuerzo dividido por la deformación será el modulo elástico del material (Armenta, 1995).

Para un líquido viscoelástico en un experimento de relajación $G(t)$ decaerá a cero, mientras que para un sólido viscoelástico éste alcanzará un valor constante diferente de cero (Fig. 2.3). Los principios básicos que describen las pruebas de relajación se explican por el modelo de Maxwell, el cual está constituido por la combinación del elemento viscoso (pistón) y el elemento elástico (resorte) conectados en serie. Al aplicar un esfuerzo, el resorte se deforma inmediatamente, pero el pistón reacciona de manera retardada y cuando se libera el esfuerzo, el resorte regresa de inmediato a su posición original mientras que el pistón permanece completamente estirado, por lo tanto, no se da una recuperación completa. La porción recuperada corresponde al elemento elástico y la deformación que permanece es el elemento viscoso del material (Mitchell, 1980).

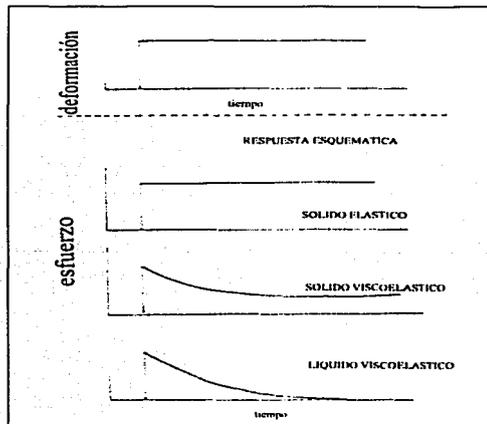


Fig. 2.3. Experimentos de "Relajación de esfuerzo", mostrando el comportamiento de diferentes materiales. Fuente: (Mitchell, 1980)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.0. Pruebas Dinámicas (Oscilatorias)

Las pruebas oscilatorias proveen un método no-destructivo para determinar el componente viscoso y elástico de los materiales viscoelásticos. Consisten en imponer esfuerzos o deformaciones que varían en forma sinusoidal y medir como respuesta la deformación o el esfuerzo respectivamente, que también son de tipo sinusoidal pero pueden estar en fase con la señal impuesta (sólido elástico ideal), desfasado 90° (fluido viscoso ideal) o desfasado entre 0-90° (materiales viscoelásticos) (Fig. 3.1.). Los resultados son el módulo de almacenamiento G' (componente elástico), el módulo de pérdida G'' (componente viscoso) y su relación G''/G' o ángulo de pérdida (Rao, 1992).

Si se controla la deformación (γ) con respecto al tiempo de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{scn } \omega t \quad (3.1)$$

Donde, γ_0 [s^{-1}] es la amplitud máxima de la deformación, ω [1/s] es la frecuencia.

El correspondiente esfuerzo en función del tiempo $\tau(t)$ puede ser representado por:

$$\tau(t) = \tau_0 \text{scn}(\omega t + \delta) \quad (3.2)$$

Donde, δ [rad.] es el ángulo de desfasamiento y τ_0 [Pa] es la amplitud máxima del esfuerzo, la ecuación 3.2. puede ser representada como la suma de los componentes: en fase con la deformación y 90° fuera de fase con la deformación:

$$\tau(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \text{scn } \omega t + G''(\omega) \text{cos } \omega t] \quad (3.3)$$

Donde $G'(\omega)$ [Pa] y $G''(\omega)$ [Pa] son los módulos de almacenamiento y pérdida respectivamente, el primero es una medida de la energía almacenada elásticamente por ciclo (componente elástico) y el último es una medida de la energía disipada como calor (componente viscoso) (Armenta, 1995).

Para un sólido elástico ideal toda la energía es almacenada ($\delta=0^\circ$, $G^* = G'$ y $G'' = 0$) y la deformación estará en fase con el esfuerzo (Fig.3.1.). Por el contrario para un líquido ideal toda la energía se disipa como calor ($G' = 0$, $G'' = G^*$) y la deformación estará fuera de fase 90° con el esfuerzo (Fig.3.1.).

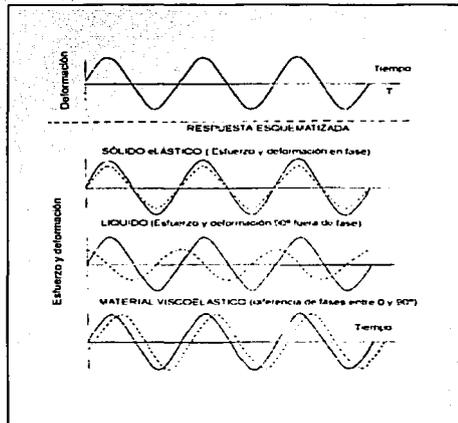


Fig. 3.1 Curva de respuesta de diferentes materiales en una prueba oscilatoria
Fuente: (Rao, 1992)

En un material viscoelástico bajo deformación, se puede definir también un módulo complejo (G^*) como:

$$G^* = \tau_0 / \gamma_0 \quad (3.4)$$

$$G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2} \quad (3.5)$$

Donde G' es una medida de la resistencia que presenta el material a la deformación.

El componente elástico en fase se puede definir como:

$$G' = G^* \cos \delta = (\tau_0 / \gamma_0) \cos \delta \quad (3.6)$$

y al componente viscoso fuera de fase se puede definir como:

$$G'' = G' \operatorname{sen} \delta = (\tau_o / \gamma_o) \operatorname{sen} \delta \quad (3.7)$$

$$\tan \delta = G''(\omega) / G'(\omega) \quad (3.8)$$

En forma alternativa el módulo complejo puede definir a la viscosidad dinámica compleja como:

$$\eta^* = G' / \omega = \tau / \tau_o \omega \quad (3.9)$$

Es importante enfatizar que si G' es mucho más grande que G'' , el material se comportará como sólido, es decir, la deformación será esencialmente elástica o recuperable. Sin embargo, si G'' es mucho más grande que G' la energía usada para deformar el material se disipa de forma viscosa. Los módulos viscoelásticos determinados sobre un rango de frecuencias indicarán zonas de transición correspondiendo a los procesos de relajación dependientes de la estructura del material (Rao, 1992).

3.1. Evaluación del Comportamiento Reológico de Materiales Viscoelásticos.

El uso de los métodos dinámicos es más reciente que las pruebas estáticas debido a que últimamente se han desarrollado reómetros comerciales de precio más o menos accesible. Dentro de las pruebas dinámicas que se pueden realizar con este tipo de instrumento se obtienen las siguientes:

- Barrido de esfuerzo o deformación a frecuencia constante.
- Barrido de frecuencia a deformación o esfuerzo constante (Espectro Mecánico).
- Barrido de temperatura a frecuencia constante.
- Pruebas en función del tiempo a frecuencia constante.

Estas pruebas evalúan el comportamiento viscoelástico y son particularmente útiles en el rastreo del cambio de las propiedades reológicas durante la formación del gel (curado de gel)

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

y también permiten la determinación de las propiedades en equilibrio del gel a partir de mediciones de G' y G'' en función de la frecuencia.

3.1.1. Barrido de deformación o esfuerzo. Este tipo de prueba tiene como finalidad determinar el intervalo de viscoelasticidad lineal del material, es decir el rango donde permanecen constantes los valores de G' y/o G'' , es decir, que solo están en función del tiempo pero independientes de la magnitud del esfuerzo o deformación aplicados (Mitchell, 1980). Se lleva a cabo a frecuencia constante (Fig. 3.2).

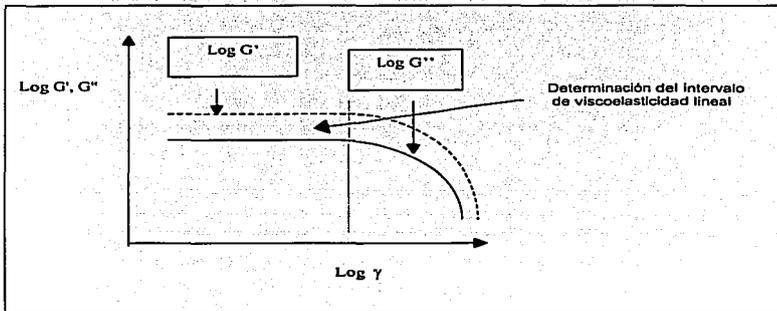


Fig. 3.2. Materiales Viscoelásticos: Barrido de deformación

3.1.2. Barrido de Frecuencia. Consiste en someter al material a un intervalo de frecuencia a deformación constante (dentro de la zona de viscoelasticidad lineal) para obtener el **Espectro Mecánico** del material. Este tipo de pruebas de barrido de frecuencia se usan frecuentemente como diagnóstico para distinguir de manera no ambigua los "geles verdaderos" de los "geles débiles" y de las soluciones macromoleculares. La Fig. 3.3. nos muestra los espectros mecánicos característicos de diferentes materiales viscoelásticos sometidos a un barrido de frecuencia mostrando que no presentan el mismo perfil de los módulos dinámicos (G' y G'') con la frecuencia:

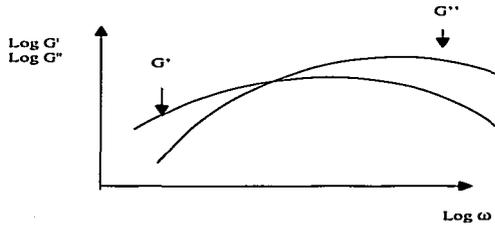
a) Materiales de bajo peso molecular y distribución cerrada de pesos moleculares. Son sustancias que tienen presentes moléculas lineales de cadena corta, con pocos entrecruzamientos físicos. A frecuencias bajas $G'' > G'$ y se invierte el comportamiento a frecuencias altas predominando el módulo de almacenamiento (Fig. 3.3) (Mezger, 1991).

b) Materiales con alto peso molecular y distribución amplia de pesos moleculares. En este tipo de materiales además de estar presentes moléculas de cadena corta se encuentran moléculas de cadena larga lineales y ramificadas que se pueden entrecruzar y formar redes temporales. Pueden ser enlaces secundarios (fuerzas de interacción física que dan lugar a los entrecruzamientos) y enlaces químicos fijos (valencias primarias). El espectro mecánico característico de este tipo de materiales es similar al anterior pero G' presenta una meseta. Un alto valor en la meseta (G_1) generalmente indica una interacción de dos o más fuerzas entre macromoléculas largas; una subida temprana de G'' a frecuencias pequeñas indica mayores tiempos de relajación del material. Por lo cual un desplazamiento de la curva a altas frecuencias indica pequeñas macromoléculas poco ramificadas. Una subida de G' con una pendiente pronunciada describe una distribución cerrada del peso molecular y al ser mayor la distribución de moléculas de cadena larga y mayor porción de pesos moleculares bajos, mayor la dispersión de tiempos de relajación. Se puede observar en una menor pendiente de la curva de $G'(\omega)$ y en un punto máximo de la curva $G''(\omega)$ (Fig. 3.3) (Mezger, 1991).

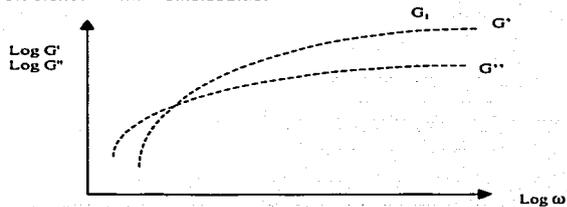
c) Materiales con entrecruzamientos fuertes. Son materiales que presentan un entrecruzamiento entre macromoléculas, con verdaderas uniones químicas (principalmente valencias primarias). Dependiendo de la separación de los enlaces en la red es posible una limitada deformación de la muestra; por ejemplo, en una red separada (como en la masa de panificación) ocurre una deformación mayor, y con una red muy unida (geles de cadena esterificadas) solo son posibles deformaciones pequeñas. Los materiales con enlaces totalmente entrecruzados no se pueden deformar más sin ser destruidos. G' es independiente de la frecuencia y G'' tiene el valor de cero (Mezger, 1991).

Fig.3.3 Espectro Mecánico de diferentes materiales. Fuente: (Mezger, 1991).

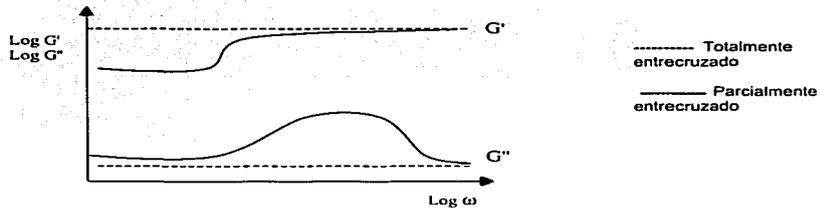
a) Materiales de bajo peso molecular y distribución cerrada de pesos moleculares



b) Soluciones de macromoléculas.



c) Materiales con entrecruzamientos fuertes.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.0 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Objetivos

Objetivo Académico:

Profundizar y ampliar los conocimientos sobre las propiedades funcionales y características reológicas de las gomas (goma gelana) para una mayor comprensión de sus funciones y su posible aplicación en la Industria de Alimentos, así como adquirir experiencia en la utilización de reómetros para la evaluación del comportamiento viscoelástico.

Objetivo Social:

Generar información sobre el efecto de diferentes factores en el comportamiento viscoelástico de la goma gelana. Esta información será aplicable para el desarrollo de productos en la Industria de Alimentos.

Objetivo General:

Determinar las características reológicas de geles de goma gelana a diferentes condiciones de pH, concentración de la goma, concentración de sales (calcio y sodio) y secuestrante (citrato de sodio) por medio de pruebas dinámicas.

Objetivos Particulares:

Objetivo 1. Evaluar el efecto de la concentración de goma gelana en las propiedades reológicas bajo pruebas dinámicas en presencia de iones calcio o sodio (concentración constante) y el pH natural del sistema.

1.1.- Determinar la influencia de la concentración de la goma gelana con iones calcio en el comportamiento reológico bajo pruebas dinámicas.

1.2.- Determinar la influencia de la concentración de la goma gelana con iones sodio en el comportamiento reológico bajo pruebas dinámicas.

Objetivo 2. Evaluar el efecto del pH en las propiedades reológicas de geles de gelatina bajo pruebas dinámicas, manteniendo constante la concentración de la goma y la sal a utilizar.

2.1.- Determinar la influencia del pH en presencia de iones calcio y de secuestrante en el comportamiento reológico bajo pruebas dinámicas de los geles de goma gelatina.

2.2.- Determinar la influencia del pH en presencia de iones sodio en el comportamiento reológico bajo pruebas dinámicas de los geles de goma gelatina.

Objetivo 3. Evaluar el efecto del tipo y concentración de sal en las propiedades reológicas de geles de goma gelatina bajo pruebas dinámicas con o sin la presencia de secuestrante, manteniendo la concentración de la goma y el pH del sistema.

3.1.- Determinar la influencia de la concentración de iones calcio sin presencia del secuestrante al pH del sistema, en el comportamiento reológico bajo pruebas dinámicas de los geles de gelatina.

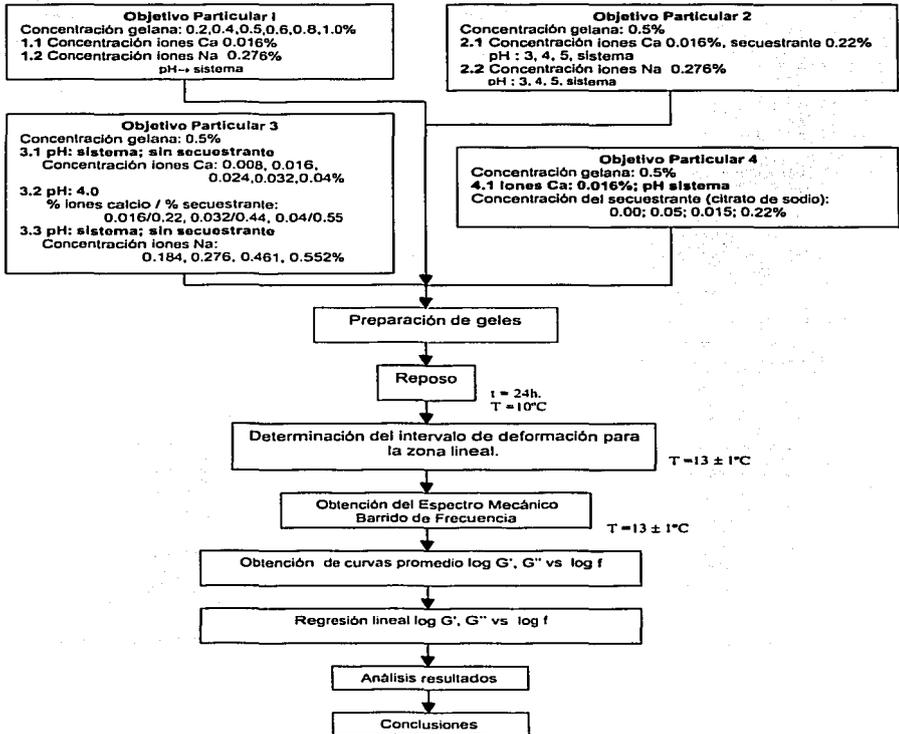
3.2.- Determinar la influencia de la concentración de iones calcio en presencia del secuestrante a un pH 4.0, en el comportamiento reológico bajo pruebas dinámicas de los geles de gelatina.

3.3.- Determinar la influencia de la concentración de iones sodio al pH del sistema, en el comportamiento reológico bajo pruebas dinámicas de los geles de gelatina.

Objetivo 4. - Evaluar el efecto de la concentración de secuestrante (citrato de sodio) sobre los parámetros reológicos de los geles de goma gelatina, manteniendo constante la concentración de la goma, el pH del sistema y la concentración de iones calcio.

4.2 Cuadro Metodológico

Para cumplir con los objetivos del presente trabajo se siguió el procedimiento de acuerdo al cuadro metodológico de la Fig.4.1



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.3.- Materiales y Métodos

4.3.1. Materiales.

4.3.1a. Materias Primas. Se utilizó goma gelana de bajo acilo (Kelcoget). Como fuente de cationes divalentes se utilizó cloruro de calcio grado alimenticio y de cationes monovalentes cloruro de sodio grado reactivo. Como medio de dispersión se utilizó agua destilada. Para el ajuste del pH se preparó una solución de ac. cítrico al 50%.

4.3.1b. Equipo. Se utilizó una balanza analítica Mettler H80 con una precisión $\pm 0.0001g$, Homogeneizador marca Silverson, una rebanadora para carnes, Reómetro Physica MC 100 equipado con un baño para el control de la temperatura en la placa inferior, potenciómetro y refrigerador.

4.3.2. Método de preparación de los geles.

Mezcla 1 . A temperatura ambiente se mezclan en seco: goma gelana, los iones calcio o sodio, citrato de sodio (secuestrante), de acuerdo a las condiciones de experimentación planteadas en cada objetivo.

Mezcla 2 . Se dispersa la mezcla 1 en agua destilada a una temperatura de 80°C agitando rigurosamente a velocidad media con el homogeneizador, hasta la total desaparición de grumos, dejando a partir de este momento 3min. más de homogeneización.

En caso que en el objetivo planteado se necesite ajustar el pH, se agrega en este momento el ácido cítrico necesario (determinado en una experimentación previa) para alcanzar el pH requerido, diluido en la mínima cantidad de agua.

Enfriamiento.- Se vertió la dispersión en moldes cilíndricos, se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Refrigeración.- Se cubrieron los moldes con plástico para evitar que se resecaran en la parte superior del gel y se refrigeraron durante 24h a 13° C.

Se desmoldó y se cortó el gel con una rebanadora de carnes a un espesor de 2mm para proceder a la caracterización reológica.

4.3.3 Pruebas Dinámicas.

Se utilizó tanto la geometría de placa MP31 de diámetro de 50mm y el KP24 de un diámetro de 75mm y un ángulo de 1°, debido a que las características de textura que se obtuvieron en cada uno de los geles que se prepararon eran muy variadas desde geles muy duros hasta una solución de gelatina (no gelificó).

1. Se realizó inicialmente un barrido de deformación sinusoidal entre 0.01-1% y una frecuencia constante de 1.59Hz. Dependiendo de la respuesta que presentaba el gel a la deformación se variaba ese intervalo para delimitar la zona en la que el material presenta características de viscoelásticidad lineal, donde G' y/o G'' presentan un valor constante. Ese valor constante nos dice que las propiedades viscoelásticas del material son dependientes solo del tiempo y no de la magnitud de la deformación o esfuerzo aplicado. Las pruebas se efectuaron a 13°C.

2. Después se fijó la deformación sinusoidal constante (en la zona lineal) y se realizó un barrido de frecuencia, el intervalo en el que se llevó a cabo el barrido fue alrededor de 0.1-100Hz dependiendo de las características que presentaba el gel. Las pruebas se efectuaron a 13°C.

4.4. Análisis de Resultados

Para cada objetivo se realizó el siguiente tratamiento de datos.

Se obtuvo el promedio de G' y G'' de las tres replicas del barrido de frecuencia. Estos datos fueron ajustados al modelo de la potencia.

$$G' = a' f^{b'} ; \quad G'' = a'' f^{b''}$$

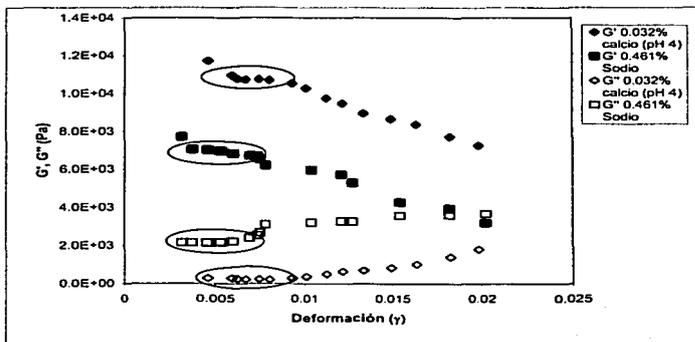
Se analizó el efecto de las variables manejadas tanto en los espectros mecánicos como en los parámetros "a" y "b".

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.0 Resultados.

5.1 Barrido de Deformación para determinar el intervalo de viscoelasticidad lineal.

En la gráfica 5.1, se muestra el barrido de deformación para algunos gels de gelana que se evaluaron, y se marca el intervalo de deformación donde se encontró la zona de viscoelasticidad lineal donde G' y G'' son independientes del esfuerzo.



Gráfica 5.1 Zona de Viscoelasticidad Lineal para dos gels de gelana (0.5% de goma) a diferente concentración y tipo de sal.

5.1.a Efecto de la concentración de goma gelana con iones sodio y calcio.

En el cuadro 5.1 se muestra el intervalo de deformación de la zona de viscoelasticidad lineal y la deformación a la que se efectuó el barrido de frecuencia para los gels con goma gelana a diferentes concentraciones con iones calcio y sodio. Con iones calcio a medida que se incrementó la concentración de goma, disminuyó el intervalo de deformación en cual se tiene la zona de linealidad, lo cual indica que al aumentar la fuerza del gel por el aumento de la concentración, se obtienen gels más firmes y por consiguiente se deforman menos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En presencia de iones sodio la zona de viscoelasticidad lineal se encontró el mismo efecto que con iones calcio. La menor deformación con iones calcio implica geles más firmes que con sodio.

Cuadro 5.1 Efecto de la concentración de goma gelana con iones calcio y sodio en el intervalo de deformación a los cuales se presenta la viscoelasticidad lineal y el valor de la deformación empleada en el barrido de frecuencia.

Concentración de goma gelana (%)	Intervalo de deformación zona lineal (γ)	Deformación en barrido de frecuencia (γ)
Con Iones Calcio (0.016%)		
0.4	0.0090-0.0094	0.0092
0.6	0.0049-0.0054	0.0050
0.8	0.0032-0.0047	0.0040
1.0	0.0020-0.0034	0.0027
Con Iones Sodio (0.276%)		
0.4	0.0100-0.0139	0.012
0.5	0.0057-0.0080	0.0065
0.6	0.0050-0.0060	0.0060
0.7	0.0040-0.0055	0.0050
0.8	0.0025-0.0040	0.0030

5.1.b Efecto de la concentración de iones calcio, sodio y secuestrante (citrato de sodio). En el cuadro 5.2 se observa que la zona de linealidad con iones calcio sin secuestrante a pH del sistema (éste depende de la concentración de sales), se observó una ligera disminución de este intervalo al aumentar la concentración de iones calcio, hasta cierto limite ya que a la máxima concentración manejada de 0.032% de iones calcio aumenta el valor de deformación en la zona lineal, lo cual es lógico ya que al aumentar la concentración de iones aumenta la fuerza del gel y se deforma menos, pero al tener una elevada concentración de iones presentes en el medio disminuye la fuerza del gel y la deformación es mayor. Con iones calcio en presencia de secuestrante a pH 4.0 el intervalo de viscoelasticidad lineal se presentó a una deformación muy pequeña y fue menos afectado por la concentración de iones que al pH del sistema.

Con iones sodio sin secuestrante, se observó de igual forma que al aumentar concentración de iones hasta 0.0461% disminuyó el intervalo de deformación en el cual se encontró la

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

viscoelasticidad lineal, teniendo geles más firmes con una menor deformación. A la máxima concentración de iones, el intervalo de deformación para la zona lineal, aumentó.

Cuadro 5.2 Efecto de la concentración de iones calcio, sodio y secuestrante en el intervalo de deformación a los cuales se presenta la viscoelasticidad lineal y el valor de la deformación empleada en el barrido de frecuencia en geles de gelatina

Concentración de iones (%)	Intervalo de deformación zona lineal (γ)	Deformación en barrido de frecuencia (γ)
iones sodio sin secuestrante	pH sistema	
0.184	0.0068-0.0093	0.0075
0.368	0.0049-0.0069	0.0065
0.461	0.0037-0.0070	0.0050
0.552	0.0058-0.0080	0.007
iones calcio sin secuestrante	pH sistema	
0.008	0.0090-0.0150	0.01
0.016	0.0050-0.0075	0.0065
0.024	0.0054-0.0080	0.0065
0.032	0.0078-0.0180	0.01
iones calcio con secuestrante	pH 4.0	
0.016	0.0052-0.0075	0.006
0.032	0.0046-0.0080	0.007
0.040	0.0050-0.0073	0.006

5.1.c Efecto de la variación del pH con iones calcio y sodio en el barrido de deformación. En el cuadro 5.3 se muestra el intervalo de deformación con iones calcio en el cual se obtiene la viscoelasticidad lineal. A pH 3.3 el intervalo se encuentra entre 0.0065 - 0.0090 y disminuyó a pH 4.3 (0.0051-0.0075) lo que nos indica geles más firmes (se deforman menos). Al aumentar el pH a 5.3 el intervalo de deformación en la zona lineal aumenta, presentándose un gel muy frágil. Al pH del sistema 7.5 no ocurre gelificación, y por lo tanto el intervalo de la zona lineal aumenta notablemente.

El efecto del pH con iones sodio fue similar que con iones calcio, observándose de nuevo la disminución y aumento en el intervalo de viscoelasticidad, al variar el valor del pH.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cuadro 5.3. Efecto del pH con iones calcio y sodio en intervalo de deformación a los cuales se presenta la viscoelasticidad lineal y el valor de la deformación empleada en el barrido de frecuencia en geles de gelana

Valor de pH	Intervalo de deformación zona lineal (γ)	Deformación en barrido de frecuencia (γ)
Con iones calcio		
3.3	0.0065-0.0090	0.008
4.3	0.0051-0.0075	0.006
5.3	0.810-1.2	1.0
7.5 (sistema)	4.17-6.1	5.5
Con iones sodio		
3.0	0.0076-0.0091	0.0085
4.0	0.0064-0.0081	0.007
5.0 (sistema)	0.0075-0.012	0.009

5.1.d Efecto de la concentración del secuestrante con iones calcio en el barrido de deformación.- En el cuadro 5.4 se observa que a medida que se incrementó la concentración del secuestrante (citrate de sodio), el intervalo de linealidad se desplazó a valores mayores de deformación lo cual indica que el aumento de la concentración del citrate produce geles menos firmes (se deforman más).

Cuadro 5.4 Efecto de la concentración del secuestrante con iones calcio en el intervalo de deformación a los cuales se presenta la viscoelasticidad lineal y el valor de la deformación empleada en el barrido de frecuencia en geles de gelana.

Concentración de secuestrante (%)	pH sistema	Intervalo de deformación Zona lineal (γ)	Deformación En barrido de frecuencia (γ)
0.00	4.9	0.0057-0.0082	0.007
0.05	5.0	0.0087-0.0180	0.01
0.15	5.3	0.0940-0.1980	0.15
0.22	7.0	4.17-6.1	5.50

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.2 Barrido de frecuencia.

5.2.a Efecto de la concentración de goma con iones calcio y sodio en el espectro mecánico de geles de gelatina.

En la gráfica 5.2 puede observarse que G' y G'' mostraron una ligera dependencia con la frecuencia de tipo ley de la potencia.

$$G' = a' f^{b'}$$

$$G'' = a'' f^{b''}$$

Esta ecuación puede ser linealizada sacando el logaritmo a ambos miembros:

$$\text{Log } G' = \log a' + b' \log f$$

$$\text{Log } G'' = \log a'' + b'' \log f$$

Donde $\log a$ es la ordenada al origen y b es la pendiente del gráfico logarítmico de G' ó G'' en función de la frecuencia, que es la forma en que se representa el espectro mecánico. El valor de "b" nos indica la dependencia de G' y G'' con la frecuencia y "a" indica el valor que tomaría G' y G'' a frecuencia cero, tiempo de observación infinito. A mayor valor de "a", mayor es la contribución del módulo en cuestión al comportamiento del material en tiempo infinito y se modifica con la concentración.

Para la concentración de 0.2% de goma gelatina con iones calcio y/o sodio no se pudo determinar el espectro mecánico debido a que se obtuvo un gel muy frágil que al desmoldarse presentó poca estabilidad (elevada sinéresis); esto puede atribuirse a que es una concentración muy baja de goma y existen pocas moléculas en el medio para que se pueda formar la estructura del gel.

En las gráficas 5.2 y 5.3 se muestran los espectros mecánicos de los geles a diferentes concentraciones de goma con iones calcio y sodio respectivamente. En el cuadro 5.5 se presentan los valores de la ordenada y la pendiente de G' y G'' del modelo de la potencia.

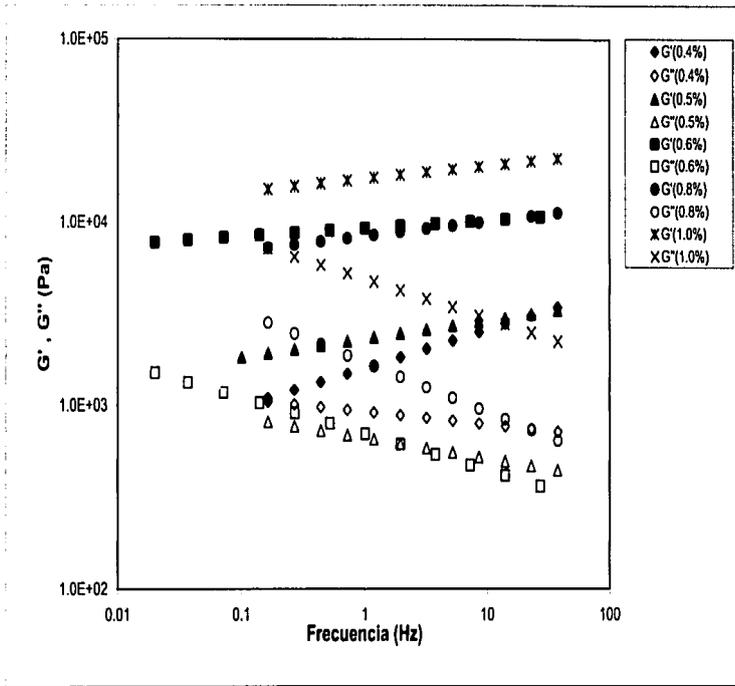
Como se observa en las gráficas, al aumentar la concentración de goma se ve un aumento en G' tanto con sodio como con calcio. Con iones calcio, en todo el intervalo de frecuencia $G' > G''$, G' aumenta ligeramente con la frecuencia y G'' disminuye. Al aumentar la concentración de goma G' se vuelve menos dependiente de la frecuencia (b' disminuye), lo cual es característico de los "geles verdaderos" o también llamados "geles fuertes" (Cuadro 5.5). La disminución de G'' con la frecuencia aumenta al aumentar la concentración de goma (aumento del valor negativo de b''). Al elevar la concentración de goma, aumenta el valor de a' (a excepción de la concentración de 0.8%), lo cual nos indica que se forman geles más firmes (Cuadro 5.5).

Cuadro 5.5 Efecto de la concentración de goma gelana con iones calcio y sodio en los parámetros del modelo de la potencia.

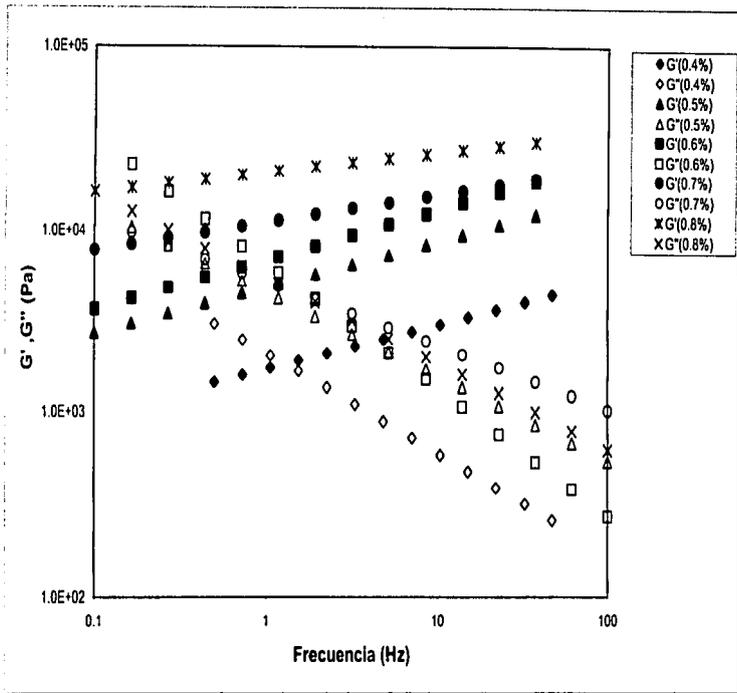
Concentración de goma gelana (%)	$G' = a' f^{b'}$			$G'' = a'' f^{b''}$		
	a' (Pa)	b'	r^2	a'' (Pa)	b''	r^2
	Con iones calcio (0.016%)					
0.4	1652.6	0.20	0.9822	1244.5	-0.12	0.7171
0.5	2349.3	0.10	0.9649	639.37	-0.10	0.8348
0.6	9633.1	0.04	0.8467	814.38	-0.23	0.7506
0.8	8861.4	0.07	0.8311	1434.7	-0.25	0.8936
1.0	19779.0	0.08	0.9729	4423.3	-0.22	0.9646
	Con iones sodio (0.276%)					
0.4	1555.0	0.34	0.9827	2314.4	-0.30	0.9015
0.5	5269.8	0.22	0.9827	4646.6	-0.18	0.7780
0.6	8266.9	0.22	0.9825	5951.8	-0.21	0.8023
0.7	11292.0	0.11	0.9535	5327.7	-0.08	0.7397
0.8	20.284.0	0.08	0.9716	4934.2	-0.18	0.8922

Con iones sodio (gráfica 5.3) $G' > G''$ a concentraciones bajas de goma (0.4, 0.5 y 0.6%) y frecuencias menores de 1Hz; a partir de este punto el comportamiento se invierte lo que indica que está predominando el módulo elástico sobre el viscoso. G' presenta una pequeña dependencia con la frecuencia, misma que disminuye al aumentar la concentración de la goma (el valor de b' disminuye de 0.34 - 0.08); a bajas frecuencias el sistema presenta el comportamiento de una solución macromolecular ($G'' > G'$) y a altas de un gel. A concentraciones de 0.7 y 0.8% $G' > G''$ en todo el intervalo de frecuencia y G'' presenta una dependencia baja con la frecuencia (valores de b'' de 0.11 y 0.08% respectivamente).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Gráfica 5.2. Espectro Mecánico de geles de gelana. Efecto de la concentración de goma con iones calcio (0.016%)



Gráfica 5.3. Espectro Mecánico de geles de gelena. Efecto de la concentración de goma con iones sodio (0.276%)

Los valores del módulo elástico y el módulo viscoso con iones sodio y calcio a la misma concentración son del mismo orden de magnitud, pero la concentración de iones sodio empleada es mucho mayor que la de iones calcio. Puede notarse también que a todas las concentraciones la dependencia de G' con la frecuencia (dada por b') es menor con iones calcio que con iones sodio, lo que implica que con calcio se producen geles más fuertes. La disminución de G'' con la frecuencia es más pronunciada con iones sodio que con iones calcio a todas las concentraciones (mayores valores negativos de b'' para G'' con iones sodio).

5.2.b Efecto de la concentración de iones calcio, sodio y secuestrante en el espectro mecánico de geles de gelatina.

En la gráfica 5.4 se presenta el efecto de la concentración de iones calcio sin secuestrante a pH del sistema en el espectro mecánico. Se puede observar que a todas las concentraciones de iones calcio $G' > G''$ en todo el intervalo de frecuencia y G' presenta una dependencia muy baja con la frecuencia lo cual ha sido reportado por algunos autores (Doublrier y col. 1992) como característico de geles verdaderos. Al aumentar la concentración de iones calcio aumentan G' y G'' hasta cierto límite, ya que a la mayor concentración (0.032%) los valores disminuyen, lo que significa que a la concentración 0.024% de iones se tienen geles más firmes. Esto se confirma con los valores de "a" (Cuadro 5.6) que presentan el valor máximo a 0.24% de iones calcio. La dependencia de G' con la frecuencia es baja (b' entre 0.06-0.13) lo que indica geles verdaderos. El valor del coeficiente "a" es mayor para G' que para G'' , lo cual nos indica un predominio del comportamiento sólido; a la concentración de 0.024% se tiene la mayor dependencia inversa de G'' con la frecuencia ($b'' = -0.21$). Se pudo observar que al tener una mayor concentración de iones calcio se obtienen geles más frágiles y turbios. A la concentración de 0.04% de iones calcio a pH del sistema no se llevó a cabo la caracterización debido a que es un gel muy frágil y presentó poca estabilidad (elevada sinéresis). Esto puede atribuirse a que el exceso de iones impidió una buena hidratación de la goma.

Con iones calcio a pH 4.0 en presencia del secuestrante (cuadro 5.6), los valores de a' son mayores que al pH del sistema a la misma concentración de iones, lo cual nos indica que

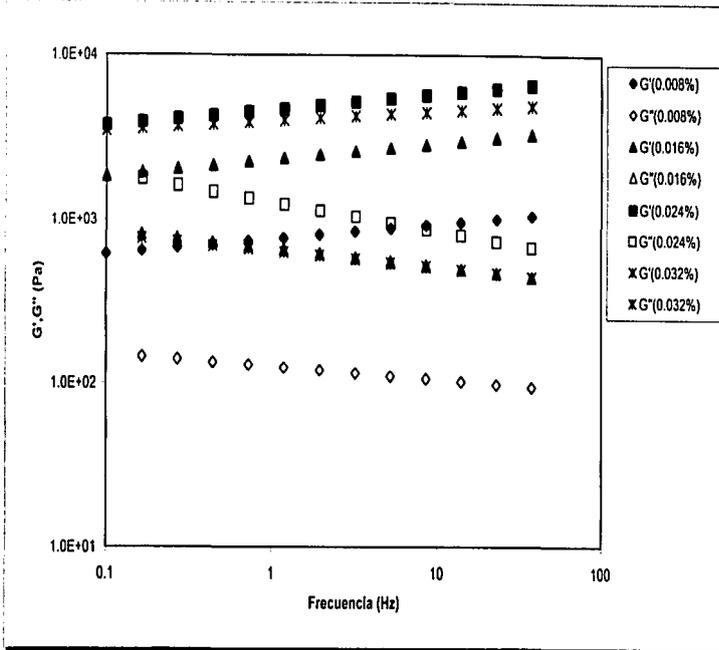
tenemos una mayor firmeza del gel debido a que al bajar el pH, están disponibles una mayor cantidad de iones para formar la estructura del gel. Al igual que al pH del sistema se observa el predominio de G' sobre G'' en todo el intervalo (gráfica 5.5). La dependencia de G' con la frecuencia es muy baja y G'' muestra una relación inversa (valores negativos de b'').

La mayor fuerza de los geles a pH 4.0 con secuestrante se debe a que este último permite una mayor hidratación de la goma al secuestrar los iones calcio presentes en el medio; una vez que disminuye el pH, el secuestrante libera los iones calcio los cuales tienen una mayor interacción con la goma. La dependencia de G' con la frecuencia es menor que a pH del sistema lo que indica geles más firmes. Puede notarse también que la dependencia de G'' con la frecuencia es mayor a pH 4.0. Al bajar el pH los geles son más transparentes y no presentan sinéresis.

Cuadro 5.6 Efecto de la concentración de iones calcio, sodio y secuestrante en los parámetros del modelo de la potencia.

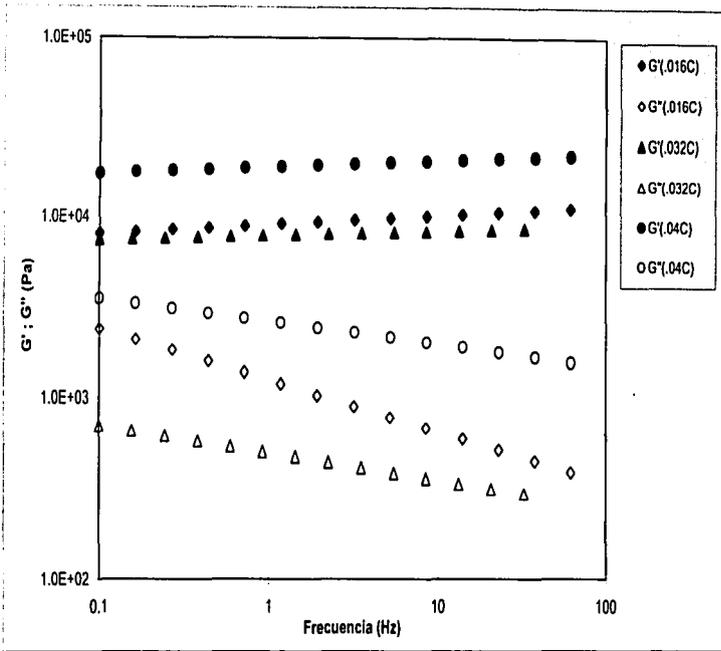
Concentración de iones (%)	$G' = a' f^{b'}$		r^2	$G'' = a'' f^{b''}$		r^2
	a' (Pa)	b'		a'' (Pa)	b''	
	iones sodio		sin	secuestrante		pH sistema
0.184	4298.5	0.10	0.9314	1456.5	-0.21	0.9005
0.368	5779.3	0.13	0.9816	4060.8	-0.27	0.8187
0.461	5486.2	0.18	0.9717	1850.6	-0.18	0.8064
0.552	3299.7	0.07	0.9763	742.71	-0.06	0.8985
	iones calcio		sin	secuestrante		pH sistema
0.008	840.67	0.10	0.9858	326.68	-0.10	0.7278
0.016	2349.3	0.10	0.9649	638.37	-0.10	0.8348
0.024	4392.66	0.13	0.9348	1390.33	-0.21	0.7889
0.032	4060.69	0.06	0.9247	661.45	-0.07	0.8510
	iones calcio		con	secuestrante		pH 4.0
0.016	9750.2	0.05	0.9747	1570.9	-0.16	0.8765
0.032	7798.1	0.03	0.7787	937.0	-0.20	0.9275
0.040	20474.0	0.04	0.9835	3135.6	-0.10	0.9342

Al variar la concentración de iones sodio se presentó un efecto similar al de los iones calcio a pH del sistema (gráfica 5.6). A la concentración más alta de iones sodio, G'' y G' son muy poco dependientes de la frecuencia ($b'=0.07$, $b''=0.06$), lo cual da un comportamiento similar a lo reportado para geles de carragenina kappa (Doublier y col. 1992) y puede ser relacionado con la fragilidad típica de estos geles. A concentraciones intermedias de sodio (0.368%,

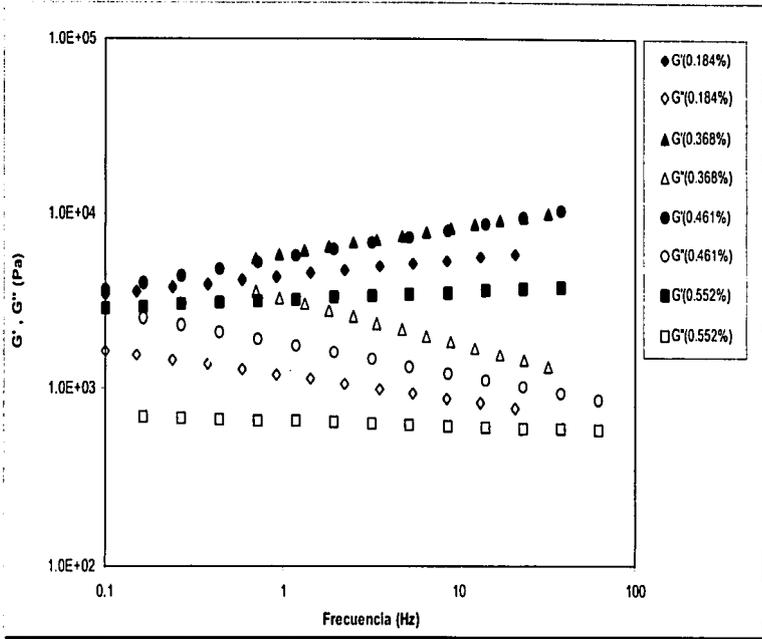


Gráfica 5.4. Espectro Mecánico de geles de gelana (0.5%). Efecto de la concentración de iones calcio sin secuestrante y al pH del sistema

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Gráfica 5.5. Espectro Mecánico de geles de gelana (0.5%). Efecto de la concentración de iones calcio con secuestrante a pH 4.0



Gráfica 5.6 Espectro Mecánico de geles de gelana (0.5%). Efecto de la concentración de iones sodio.

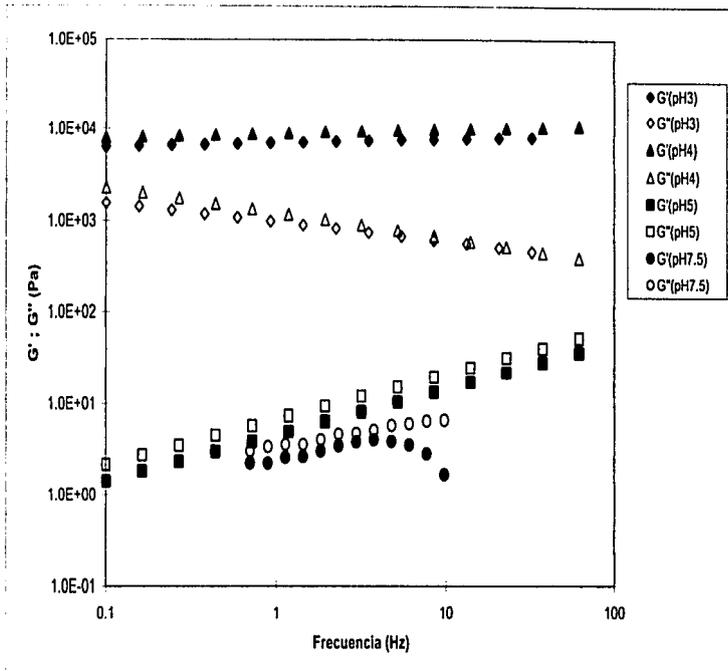
dependencia inversa de G'' con la frecuencia en los geles de gelatina es más notoria $b'' = -0.25$ y $b'' = -0.18$ respectivamente. La adición de algarrobo a los geles de carragenina kappa (Doublier y col. 1992) produce una marcada disminución de G'' con la frecuencia y los geles resultantes no son tan frágiles como los de carragenina sola, efecto similar al producido por los iones sodio en gelatina a concentraciones intermedias (Cuadro 5.6). Se observó durante el manejo de los geles que eran menos frágiles. Al igual que con iones calcio $G' > G''$ en todo el intervalo de frecuencia lo cual es una característica del predominio del comportamiento elástico (Doublier y col. 1992).

5.2.c Efecto de la variación del pH con iones calcio (0.22% secuestrante) y sodio en geles de gelatina 0.5%

Como se puede observar en la gráfica 5.7 a pH de 3.0 y 4.0 con iones calcio (con 0.22% de secuestrante) existe poca dependencia de G' con la frecuencia, G'' está relacionado inversamente con la frecuencia (b'' negativa). Al aumentar el pH a 5.0, se observó una disminución notoria de G' y un marcado aumento de su dependencia con la frecuencia, un comportamiento similar ocurre con G'' . Puede notarse que al ir aumentando el valor de pH, los valores de G' y G'' son más cercanos entre sí. A pH 5.0, G'' es ligeramente mayor que G' en todo el intervalo de frecuencia y ambos dependen de ésta de manera directa (b' y b'' positivos) (Cuadro 5.7), predomina ligeramente el módulo viscoso lo cual es característico de una solución macromolecular a frecuencias menores al punto de cruce de G' y G'' . Es un gel muy frágil.

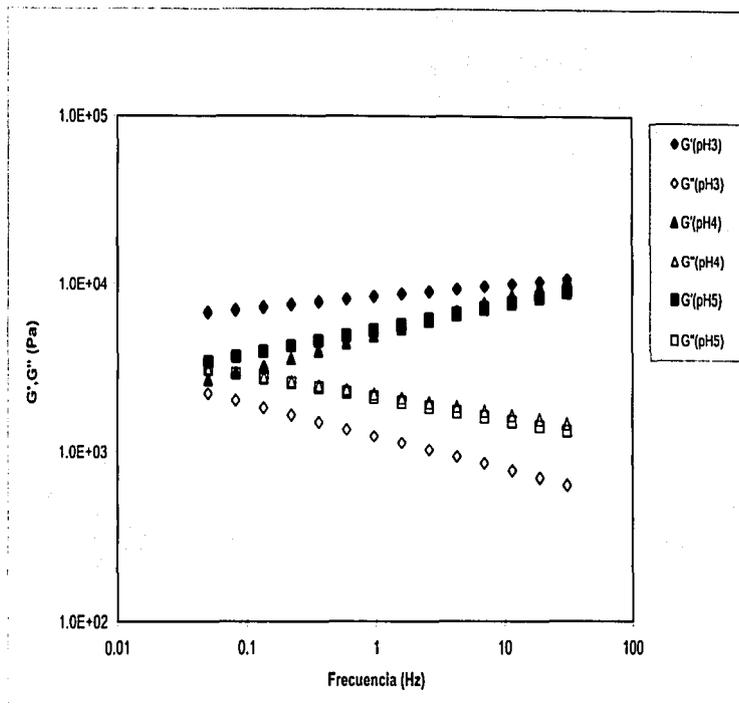
A pH 7.5 (sistema) se observa que en todo el intervalo de frecuencia $G'' > G'$, se da un predominio del módulo viscoso sobre el elástico, lo cual es característico de una solución macromolecular, bajo estas condiciones no se formó un gel. Esto se puede atribuir a que el secuestrante presente atrapa los iones calcio para que se de una correcta hidratación de la goma, pero al tener un pH alto éstos no están disponibles para interaccionar con la goma y formar el gel.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Gráfica 5.7. Espectro Mecánico de geles de gelana (0.5%). Efecto de la variación del pH con iones calcio (0.016%)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Gráfica 5.8. Espectro Mecánico de geles de gelatina (0.5%). Efecto de la variación del pH con iones sodio (0.276%)

Cuadro 5.7. Efecto del pH con iones calcio y sodio en los parámetros del modelo de la potencia.

Valor de pH	$G' = a' f^{b'}$		r^2	$G'' = a'' f^{b''}$		r^2
	a' (Pa)	b'		a'' (Pa)	b''	
Con iones calcio y secuestrante (0.22%)						
3.0	7339.2	0.03	0.9389	3281.1	-0.10	0.9141
4.0	9736.0	0.04	0.9320	1319.0	-0.09	0.8442
5.0	2.42	0.4	0.9739	3.39	0.31	0.9842
7.5 (sistema)	2.88	0.09	0.9348	3.38	0.04	0.9874
Con iones sodio						
3.0	8479.3	0.07	0.9716	2134.4	-0.22	0.9435
4.0	5091.2	0.21	0.9825	2626.3	-0.21	0.7268
5.0 (sistema)	5178.3	0.17	0.9761	2762.4	-0.20	0.8058

Con iones sodio el pH tuvo un menor efecto en las características de los geles que con iones calcio; en todo el intervalo de frecuencia $G' > G''$ (gráfica 5.8), los geles a pH 4 y 5 presentan características similares, se puede observar que los geles obtenidos a pH 3.0 son más firmes (mayor a') y G' es menos dependiente de la frecuencia ($b'=0.07$). G'' presentó pendiente negativa a todos los valores de pH (Cuadro 5.7). Al disminuir el pH, la separación entre G' y G'' aumenta, esto se debe que al tener un menor pH los iones calcio (presentes de manera natural) están disponibles completamente en el medio para interactuar con la goma y así formar geles más firmes con característica de geles verdaderos.

5.2.d Efecto de la concentración del secuestrante en el espectro mecánico en geles de gelatina 0.5% con iones calcio.

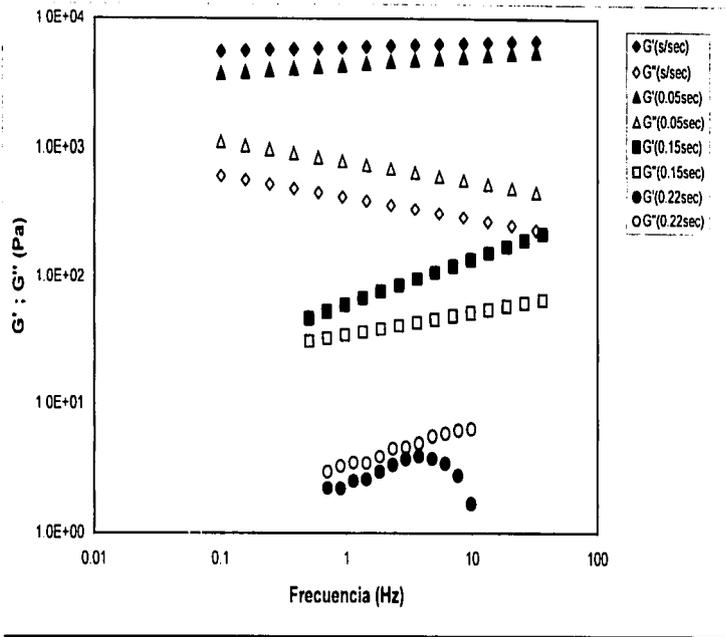
En el cuadro 5.8 se muestran el pH obtenido en el sistema al variar la concentración de secuestrante en presencia de iones calcio. Puede notarse que al aumentar la concentración de secuestrante aumenta el pH y disminuye la firmeza de los geles. Asimismo G' y G'' disminuyen (gráfica 5.9); hasta 0.15% de secuestrante $G' > G''$ en todo el intervalo de frecuencia. Sin secuestrante y a la concentración más baja los geles se comportan como geles verdaderos con una G' poco dependiente de la frecuencia (b' entre 0.03 y 0.05) y una diferencia de alrededor de un ciclo entre G' y G'' . A la concentración de 0.15% los valores de G' y G'' son más cercanos y

G' se vuelve más dependiente de la frecuencia ($b'=0.35$), una característica de goles débiles. Con la máxima concentración de secuestrante $G'' > G'$ en todo el intervalo de frecuencia, bajo estas condiciones el sistema no gelificó, debido a que los iones calcio no están disponibles para interactuar con la goma y si se requiere que el sistema gelifique a esta concentración de secuestrante se requiere de la adición de ácido para que libere los iones calcio.

Cuadro 5.8 Efecto de la concentración del secuestrante en los parámetros del modelo de la potencia.

% secuestrante	pH sistema	$G' = a f^b$		r^2	$G'' = a f^b$		r^2
		a' (Pa)	b'		a'' (Pa)	b''	
0.00%	4.9	5800.2	0.03	0.7729	600.56	-0.16	0.7243
0.05%	5.0	4620.0	0.05	0.8756	681.88	-0.15	0.9348
0.15%	5.3	53.68	0.35	0.9921	37.75	0.05	0.8635
0.22%	7.0	2.88	0.09	0.9348	3.38	0.04	0.9874

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Gráfica 5.9. Espectro Mecánico de geles de gelana (0.5%) con iones calcio (0.016%). Efecto de la concentración de citrato de sodio como secuestrante.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Con el espectro mecánico fue posible caracterizar el tipo de geles formados por el efecto de la concentración de goma, concentración de iones sodio y calcio (con y sin secuestrante), variación del pH y la concentración del secuestrante, teniendo con ello el efecto de diferentes factores en el comportamiento viscoelástico de la goma gelana.

De los resultados obtenidos en la caracterización reológica por medio de pruebas dinámicas se encontró que el valor de la deformación en el intervalo de viscoelasticidad lineal depende de las condiciones (concentración de goma, concentración y tipo de iones, pH, concentración de secuestrante) las cuales influyeron notablemente en el intervalo de deformación en que se tiene la viscoelasticidad lineal. Cuando los geles son más firmes, este intervalo se desplaza a valores menores de deformación.

El ajuste de los espectros mecánicos al modelo de la potencia permitió un mejor análisis de los mismos. Los parámetros a y b (ordenada al origen y pendiente) de G' y G'' en función de la frecuencia, mostraron cambios importantes entre los cuales se pueden destacar el aumento de a , a'' y disminución de b' por efecto del aumento de concentración de goma y iones. La pendiente del modelo de la potencia para G'' (b'') fue negativa en la mayoría de los casos y su valor mostró ser sensible al tipo y concentración de iones, la concentración de goma, el pH y la presencia y concentración del secuestrante. Cuando no se formó gel o fue débil, b'' tomó valores positivos (a pH 5 y 7.5 con iones calcio y al manejar concentración de 0.15% y 0.22% de secuestrante). Las características observadas en los geles al manejarlos parecen indicar que entre mayor sea la dependencia inversa de G'' con la frecuencia, los geles son menos frágiles.

Segeren y col. y Elliot y Ganz (Doublier y col. 1992) encontraron para geles de carragenina y alginato de sodio que forman geles frágiles similares a los de gelana, espectros mecánicos en los que G' y G'' presentan una dependencia plana con la frecuencia. Un comportamiento similar se encontró en los geles de gelana a una concentración de 0.552% de iones sodio y 0.008% de iones calcio sin secuestrante.

Fernández y col. (Doublier y col. 1992) encontraron que la adición de goma algarrobo a los geles de carragenina produce cambios importantes en el espectro mecánico entre los cuales resalta una notoria disminución de G'' con la frecuencia a partir de 2Hz, acompañado de una importante pérdida de fragilidad de los geles. Esto es similar al comportamiento obtenido en este trabajo ya que al aumentar la concentración de iones sodio a niveles intermedios (0.276-0.360%) se produce un espectro mecánico similar al de geles de carragenina y algarrobo, en los cuales el módulo viscoso (G'') presenta una mayor dependencia inversa con la frecuencia en relación a los geles de carragenina solos. Con sales de sodio los geles son más transparentes y menos frágiles.

La disminución de dureza por exceso de iones se reflejó en un decremento de a' y a'' . Los geles de mayor dureza se obtuvieron con: 0.8% de goma y 0.276% de iones sodio (a' de 20284.0 Pa y a'' de 4423.3 Pa) y con 0.04% de iones calcio a pH 4 en presencia de secuestrante, con valores de a' de 20474.0 Pa y a'' de 3135.6 Pa.

El presente estudio muestra la gran versatilidad de la goma gelana en cuanto a que con ella se pueden obtener geles de muy variadas características reológicas, texturales y de apariencia, manejando las variables que en éstas influyen, lo cual permite una amplia aplicación en la industria.

Se propone estudiar la relación entre el espectro mecánico y las características texturales de dureza, fragilidad, cohesividad y elasticidad que se obtienen a partir del análisis de perfil de textura y efectuar pruebas de fractura. Se recomienda asimismo cuantificar turbidez y sinéresis de los geles para así tener una descripción completa del comportamiento de los mismos. Otro aspecto no estudiado en este trabajo y que se recomienda efectuar es el efecto del secuestrante en presencia de iones sodio para hacer una mejor comparación con las características de los geles con iones calcio y secuestrante.

BIBLIOGRAFIA

1. Armenta, M. Y., 1995. Influencia de los Factores de Composición sobre las Propiedades Reológicas de un Postre Lácteo Dietético Tipo Gel . Tesis. FES-Cuautitlan. UNAM-MEXICO
2. Badui. 1986 Química de Alimentos . Alhambra Mexicana, México.
3. Barbosa, Ma. L.; G. V. 1993. Revisión: Propiedades Reológicas de gomas alimenticias y sus mezclas. Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos. Vol.33 No.2. 133-164.
4. Casas , A. N., Ramírez, O. M. 1998. Evaluación de la Textura de Materiales con Máquina Universal de Deformación., Curso de Superación Académica. FES- Cuautitlan. UNAM-MEXICO.
5. Coombs , J. 1989 . Dictionary of Biotechnology. Elsevier Great Britain.
6. Doublier, J.L., Launay, B y Cuvelier, G.-1992. Viscoelastic Propriets of Food Gels. En: Rao, M. A. y Steffe, J.F. (eds). Viscoelastic Properties of Food, Elsevier Applied Science, Londres. pp. 371-434
7. Dziezak, J.K 1990. "Gellan Gum Receives, Fda Approval". Food Technology. November. 88-90
8. Fenema . O.R. 1985. Introducción a la Ciencia de los Alimentos. Vol.2. Reverte. Zaragoza, España.

9. Gibson, W., Sanderson, G.R. 1997: Gellan Gums.Thickening and Gelling Agents for Foods. En: Imeson, A. (Eds)., Blackie Academic & Professional. 119-142
10. Harris, P. (ed). 1990. Food Gels. Elsevier. Londres, Inglaterra
11. Kang, K.S y Pettit, D. J 1993, Xantan, Gellan, Wellan and Rhamsan. En Industrial Gums. Whistler R.L, et al Eds. Academic Press. 371-380.
12. Kelco Inc. 1989a. Dessert Gels with Kelcogel® Gellan Gum. Boletín Técnico RC-157
13. Kelco Inc. 1989b. Gellan Gum- Multifunctional Gelling Agent. Boletín Técnico RC-5.
14. Kelco Inc. 1990. With Kelcogel® JJ Gellan Gum Product. Boletín Técnico RC-138
15. Kelco Inc. 1992. A Use's Guide to Kelcogel® Gellan Gum . Boletín Técnico RC-177
16. KelcoInc. 1994 Gellan Gum. Multy-functional polisaccharide for gelling and texturing. Boletín Técnico
17. Mezger, T. 1991. A Little Course in Rheology. Part 2 Oscillation. Physica. Germany.
18. Mitchell, J.R. 1980. The Rheology of Gels. Journal Texture Studies. 11, 37-315
19. Muller, H. G. 1973 . introducción a la Reología de los Alimentos. Acribia. Zaragoza, España.
20. Rao, M. A. y Steffe, J.F. (eds), 1992. Viscoelastic Properties of Food. Elsevier Applied Science, Londres. pp. 371-434

21. Sanderson, R.G. y Clark, R. C: 1983. Laboratory produced microbial polysaccharide has many potential food applications as a gelling, stabilizing, and texturizing agent. Food Technol. April, 63-70.
22. Tecante, A. 1997. Curso de Viscosidad Y Reología: Reología de Geles en Alimentos., PAAR PHYSICA- UNAM, 1-19.
23. Verna. E. J., Lever, C.A., Torreblanca, A. 1983. Estudio de las Propiedades Viscoelásticas de Productos Alimenticios. Tecnología Alimentaria. Enero-Febrero, 13-17.