

00582



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA DEPARTAMENTO DE ALIMENTOS
Y BIOTECNOLOGÍA**

**ESTUDIO REOLÓGICO DEL MUCILAGO DE NOPAL Y SU
EFECTO SINÉRGICO CON OTROS HIDROCOLOIDES DE USO
ALIMENTICIO**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A :

LUIS MEDINA TORRES

TUTOR DR. EDMUNDO BRITO DE LA FUENTE

2005

m. 343764



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dr. Octavio Manero Brito Instituto de Investigación en Materiales, UNAM
Primer vocal	Dr. Jaime Vernon Carter UAM-Iztapalapa
Segundo vocal	Dr. Eduardo Bárzana García Facultad de Química, UNAM
Tercer vocal	Dr. Jorge Fernando Toro Vázquez Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Secretario	Dra. Laura Patricia Martínez Padilla FES-Cuautitlán, UNAM
Primer suplente	Dr. Enrique Galindo Fentanes Instituto de Biotecnología, UNAM
Segundo suplente	Dr. Alberto Tecante Coronel Facultad de Química, UNAM

TUTOR:

Dr. Edmundo Brito De La Fuente
Facultad de Química, UNAM

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

FECHA: 28 April 2005
FIRMA: [Signature]

México, D.F.

2005

DEDICO ESTA TESIS

A Dios,

A toda mi familia,

A mi padre, Luis Medina, mi madre, Rosa Torres y a mis queridos hermanos, Guillermo, Juan, Rosa y Fabiola, por todo su amor, apoyo y comprensión, que aunque lejos se que cuento con cada uno de ustedes. Dedico de una manera especial a esa persona que ha sido mi motivación, apoyo y mi gran amor, mil gracias

Agradecimientos

Por medio de la presente le expreso mi más sincero agradecimiento y gratitud a mi asesor, amigo y guía, el Dr. Edmundo Brito De La Fuente, por su apoyo incondicional, paciencia y comprensión en la realización de este trabajo.

A mis sinodales, Dr. Manero Brito, Dr. Vernon Carter, Dr. Bárzana García, Dr. Toro Vázquez, Dra. Martínez Padilla, Dr. Galindo Fentanes, Dr. Tecante Coronel, por sus comentarios y sugerencias en la realización de esta tesis.

En particular, al Dr. Tecante, al Dr. Toro, a la Dra. Padilla y al Dr. Galindo, por sus sugerencias valiosas y tiempo dedicado a un servidor, en la realización de este trabajo, además de su valiosa amistad y comprensión.

A mis compañeros y amigos por todos los momentos felices vividos, Maria del Carmen, Alonso, Antonio, Mariana, Paty, Francia, Ramón, Chucho, Chely y Mari.

Al departamento de Alimentos y Biotecnología de la Facultad de Química, por todas las facilidades brindadas para la realización de este trabajo.

Al CONACYT, por el apoyo económico brindado para la realización de mi trabajo de tesis de Doctorado.

ÍNDICE

ÍNDICE GENERAL	i
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE CUADROS	ix
NOTACIÓN	x
ABSTRACT	1
RESUMEN	3
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	5
OBJETIVO GENERAL	9
CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	10
II.1. Hidrocoloides	10
II.1.1. Propiedades funcionales de los hidrocoloides	15
II.1.2. Propiedades funcionales de las carrageninas	17
II.1.2.1. Métodos de obtención de las carrageninas	17
II.1.2.2. Estructura fisicoquímica de las carrageninas	19
II.1.2.3. Propiedades fisicoquímicas de las carrageninas	22
II.1.2.4. Propiedades reológicas de la <i>κ</i> -carragenina	24
II.1.2.5. Propiedades reológicas de la <i>ι</i> -carragenina	29
II.1.2.6. Propiedades viscoelásticas de las carrageninas	30
II.1.2.7. Principales aplicaciones de las carrageninas en sistemas alimenticios	31
II.1.3. Polisacáridos naturales a partir de cactáceas	37
II.1.3.1. Taxonomía de las cactáceas	37
II.1.3.2. Condiciones climáticas para la producción de nopal de <i>Opuntia ficus indica</i>	38
II.1.3.3. Estructura química propuesta para el mucílago de <i>Opuntia ficus indica</i>	42
II.1.3.4. Propiedades funcionales de la goma de <i>Opuntia ficus indica</i>	45
II.1.4. Propiedades funcionales en mezclas de biopolímeros	46
II.2. Reología en hidrocoloides	48
II.2.1. Fundamentos de reología	48
II.2.1.1. Modelamiento matemático del comportamiento reológico no ideal	51
II.2.1.2. Factores que afectan la viscosidad	54

II.2.2. Efectos elásticos al flujo de cizalla simple	55
II.2.2.1. Primera diferencia de esfuerzos normales	55
II.2.3. Fluidos viscoelásticos	57
II.2.4. Comportamiento reológicos en geles	60
II.2.4.1. Métodos experimentales para la determinación de propiedades viscoelásticas en geles	66
II.2.5. Propiedades de textura	67
II.2.5.1. Generalidades sobre pruebas de textura	67
II.2.5.2. Evaluación de pruebas de textura por diversos métodos	68
II.2.5.3. Análisis de perfil de textura	69
II.2.5.4. Análisis de pruebas de compresión	72
II.3. Aspectos estructurales de los hidrocoloides	78
II.3.1. Fundamentos de calorimetría diferencial de barrido	78
II.3.1.1. Clasificación de las transiciones de fase	82
II.3.1.2. Transiciones de fase en sistemas alimentarios	85
II.3.1.3. Procesos de gelificación y fusión	88
II.3.1.4. Efecto plastificante e interacciones del agua en los componentes del alimento	89
II.3.1.5. Enfoque de la ciencia de polímeros en los alimentos	91
II.3.2. Microscopía electrónica de barrido	96
II.4. Conclusiones de la revisión de la literatura	98
CAPÍTULO III. MATERIALES Y MÉTODOS	101
III.1. Caracterización de la goma de <i>Opuntia ficus indica</i>	101
III.1.1. Factores a considerar durante el aislamiento de la goma de <i>Opuntia ficus indica</i> de estudio	102
III.1.2. Determinaciones fisicoquímicas de la goma de <i>Opuntia ficus indica</i>	104
III.1.3. Determinación de iones divalentes presentes en la goma de <i>Opuntia ficus indica</i> por absorción atómica	104
III.1.3.1. Resultados obtenidos por absorción atómica para determinar el contenido de calcio y magnesio en el mucílago de <i>Opuntia ficus indica</i>	105
III.1.4. Composición de azúcares de la goma de <i>Opuntia ficus indica</i>	106
III.1.5. Estimación del peso molecular	106
III.2. Biopolímeros de κ -carragenina y ι -carragenina	107
III.3. Sustancias empleadas	108
III.4. Equipos empleados	109
III.5. Diseño experimental seguido en el análisis reológico y microestructural	109
III.6. Mediciones reológicas	111
III.6.1. Mediciones reológicas en flujo de cizalla simple	111

III.6.2. Mediciones reológicas en flujo de cizalla oscilatorio	112
III.6.3. Pruebas mecánicas de textura	117
III.7. Pruebas de calorimetría diferencial de barrido	121
III.8. Pruebas de microscopía electrónica de barrido	123
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	124
IV.1. Pruebas reológicas para la goma de <i>Opuntia ficus indica</i> en flujo de cizalla simple	124
IV.1.1. Efecto de la concentración	124
IV.1.2. Efecto de la temperatura	127
IV.1.3. Efecto de la concentración de iones	128
IV.1.4. Efecto del pH.	130
IV.1.5. Propiedades elásticas en pruebas de flujo de cizalla simple	132
IV.2. Análisis de pruebas reológicas para la goma de <i>Opuntia ficus indica</i> en flujo de cizalla oscilatorio	134
IV.2.1. Efecto de la concentración	134
IV.2.2. Efecto de la temperatura	137
IV.2.3. Efecto de la fuerza iónica	139
IV.2.4. Efecto del pH	139
IV.3. Análisis de pruebas reológicas en flujo de cizalla oscilatoria en las mezclas de los geles compuestos	141
IV.3.1. Análisis de pruebas reológicas en flujo de cizalla oscilatoria a diferentes relaciones en mezclas de polisacáridos	141
IV.4. Análisis de pruebas de textura instrumentales: Ensayos de compresión	151
IV.4.1. Pruebas de compresión en mezclas de geles de κ ppa-carragenina sola y de κ ppa-carragenina con goma de <i>Opuntia ficus indica</i>	152
IV.4.2. Pruebas de compresión en geles de ι ota-carragenina sola y de ι ota-carragenina con goma de <i>Opuntia ficus indica</i>	157
IV.4.3. Pruebas de resistencia a la compresión en mezclas de geles de κ ppa-carragenina sola y de κ ppa-carragenina con goma de <i>Opuntia ficus</i> <i>indica</i>	159
IV.5. Análisis de los resultados estructurales	164
IV.5.1. Análisis de las propiedades térmicas de las mezclas de los polisacáridos por medio de calorimetría diferencial de barrido	164
IV.5.2. Propiedades microestructurales de las mezclas de los polisacáridos por medio de microscopía electrónica de barrido	177
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	187
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	191
PUBLICACIONES	204

LISTA DE FIGURAS

FIGURA II.1.	Representación estereoquímica de las fracciones más importantes comercialmente, <i>κ</i> y <i>ι</i> -carrageninas.	21
FIGURA II.2.	Módulos dinámicos respecto a la frecuencia de mezclas de geles de <i>κ</i> -carragenina-algarrobo a diferentes proporciones y a una concentración total de 1 %. En función de la fuerza iónica: a) sin fuerza iónica, b) 8 mM, c) 50 mM y d) 100 mM.	25
FIGURA II.3.	Espectro mecánico dinámico en mezclas de geles de a) <i>κ</i> -carragenina-algarrobo (1/99) y b) <i>κ</i> -carragenina- algarrobo(5/95) ambos sistemas a una concentración total de 1 % y 0.1% KCl.	28
FIGURA II.4.	Espectro mecánico dinámico en mezclas de geles de <i>κ</i> -carragenina-algarrobo a una concentración total de 1 % y diferente fuerza iónica KCl.	28
FIGURA II.5.	Estructuras de doble hélice propuestas para (a) <i>κ</i> -carragenina, y (b) <i>ι</i> -carragenina.	32
FIGURA II.6.	Modelos de gelificación para <i>ι</i> y <i>κ</i> -carragenina (modelo de los dominios, propuesto por Morris <i>et al.</i> , 1980) y para <i>κ</i> -carragenina (Modelo de "hélices anidadas" propuesto por Smidsrod <i>et al.</i> , 1971).	33
FIGURA II.7.	Espectros mecánicos dinámicos de mezclas de geles de <i>κ</i> -carragenina con goma de mezquite (relación 1: 4) y una concentración total de 1 % con KCl.	36
FIGURA II.8.	Estructura de los polisacáridos que conforman al mucílago de <i>Opuntia ficus-indica</i> .	44
FIGURA II.9.	Curva de viscosidad intrínseca para el mucílago de <i>Opuntia ficus indica</i> .	46
FIGURA II.10.	Comportamiento reológico de diversos materiales (esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla).	50
FIGURA II.11.	Primera diferencia de esfuerzos normales como función de esfuerzo de cizalla para varios polímeros de poliestireno	56
FIGURA II.12.	Espectros mecánicos que describen las propiedades elásticas de a) una solución macromolecular de goma guar al 3 %, y b) dispersión de xantana al 0.5 %	60
FIGURA II.13.	Espectros mecánicos dinámicos de mezclas de <i>κ</i> -carragenina /algarrobo	64
FIGURA II.14.	Curva típica de análisis de perfil de textura obtenida por medio de un texturómetro.	70
FIGURA II.15.	Respuesta mecánica de fuerza-deformación en pruebas de compresión con sensores cilíndricos. (Fuerza de fractura = h_1 ; cohesividad = d_1 ; rigidez h_1/d_1)	76

FIGURA II.16.	Evolución de la máxima fuerza de ruptura ($F_{m\acute{a}x}$) para la κ apa-carragenina +algarrobo y κ apa-carragenina +algarrobo + goma guar a una concentración total de la mezcla de 0.5 % y 0.75 % como función del porcentaje de sustitución de los hidrocoloides.	77
FIGURA II.17.	Evolución de la fuerza de ruptura ($F_{m\acute{a}x}$) para la κ apa-carragenina + algarrobo de la mezcla como función de la cantidad de KCl adicionada (0.0, 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M, 0.2 M).	77
FIGURA II.18.	Esquema de un termograma de calorimetría diferencial de barrido (DSC).	79
FIGURA II.19.	Análisis térmico para polisacáridos de gelana al 1 % a 0.10 M NaCl.	80
FIGURA II.20.	Análisis térmico para polisacáridos de gelana al 1 % a 0.05 M NaCl.	80
FIGURA II.21.	Proceso de enfriamiento (a) y calentamiento (b) en soluciones de polisáridos de gelana al 1 % conteniendo NaCl a diferentes concentraciones.	81
FIGURA II.22.	Proceso de enfriamiento (a) y calentamiento (b) en soluciones de polisáridos de gelana al 1 % conteniendo $CaCl_2$ a diferentes concentraciones.	82
FIGURA II.23.	Termogramas de enfriamiento (a) y calentamiento (b) en mezclas al 1.5 % de sistemas κ -carragenina con konjac este ultimo de diferente peso molecular.	94
FIGURA II.24.	Termogramas de mezclas al 1.5 % de κ -carragenina con konjac a diferentes proporciones.	95
FIGURA II.25.	Microfotografías de la gelana al 1 % con diferente concentración de iones (a) 4 mM Ca^{2+} , (b) 6 mM Ca^{2+} , (c) 20 mM Ca^{2+} y (d) 60 mM Ca^{++} .	96
FIGURA III.1.	Rendimientos de extracción de la goma de <i>Opuntia ficus indica</i> con respecto al solvente empleado a 25 °C y pH=4.5.	102
FIGURA III.2.	Diagrama de extracción del mucílago de <i>Opuntia ficus-indica</i> .	103
FIGURA III.3.	Reómetro Haake CV20N.	112
FIGURA III.4.	Dispositivo empleado para la preparación y envejecimiento de los geles.	113
FIGURA III.5.	Barridos de deformación para disoluciones de goma de <i>Opuntia ficus indica</i> mucílago a 25 °C.	115
FIGURA III.6.	Módulo complejo en función de la amplitud de deformación para geles de κ apa-carragenina a 25 °C.	116
FIGURA III.7.	Módulo complejo en función de la amplitud de deformación para geles de ι ota-carragenina a 25 °C.	117
FIGURA III.8.	Equipo de compresión un texturómetro modelo sintech 1/S.	120
FIGURA III.9.	Curvas de compresión esfuerzo <i>versus</i> deformación en sistemas gelificantes.	120
FIGURA III.10.	Determinación del módulo de Young, esfuerzo y deformación de fractura en compresiones uniaxiales.	121
FIGURA IV.1.1-1.	Efecto de la concentración de la goma de <i>Opuntia ficus indica</i> en las curvas de viscosidad de cizalla simple a 25 °C, pH=4.8 y	

	I=0.1025 M. (Empleando el modelo de la ley de la potencia)	126
FIGURA IV.1.2-1.	Efecto de la temperatura sobre la goma de <i>Opuntia ficus indica</i> en curvas de cizalla simple a una velocidad de cizalla 100 s^{-1} , pH=4.8 y I=0.1025 M NaCl	128
FIGURA IV.1.3-1.	Efecto de la la concentración de iones en disoluciones acuosas de goma de <i>Opuntia ficus indica</i> al 5%p/p en curvas de cizalla simple. Datos a una velocidad de cizalla = 100 s^{-1} , pH=4.8 y 25°C .	130
FIGURA IV.1.4-1.	Efecto del pH en disoluciones acuosas de goma de <i>Opuntia ficus indica</i> al 5% (p/p) respecto a las curvas de cizalla simple. velocidad de cizalla = 100 s^{-1} , I=0.1025 M y 25°C	131
FIGURA IV.1.5-1.	Primera diferencia de esfuerzos normales como función del esfuerzo de cizalla y la concentración a un pH=4.8, I=0.1025 M y 25°C	133
FIGURA IV.2.1-1.	Dependencia de los módulos viscosos G'' (símbolo lleno) y elástico G' (símbolo vacío) respecto a la frecuencia para disoluciones de diferentes concentraciones de goma de <i>Ofi</i> y xantana, en agua desionizada a 25°C . pH=4.8 y I=0.1025 M.	136
FIGURA IV.2.1-2.	Dependencia de la viscosidad compleja y de cizalla simple en disoluciones de goma de <i>Opuntia ficus indica</i> acuosas al 5 % (p/p) en agua desionizada a 25°C (Regla de Cox-Merz).	137
FIGURA IV.2.2.1.	Efecto de la temperatura en la respuesta mecánica de disoluciones de la goma <i>Opuntia ficus indica</i> al 5 % (p/p) en agua desionizada. a un pH= 4.8 y I=0.1025 M.	138
FIGURA IV.2.3.1.	Efecto de la concentración de iones en los espectros mecánicos dinámicos de disoluciones de goma de <i>Opuntia ficus indica</i> al 5 %(p/p) en agua desionizada a 25°C y una frecuencia fija de 9.1 rad/s . pH=4.8.	140
FIGURA IV.2.4.1.	Efecto del potencial de hidrógeno (pH), en los espectros mecánicos dinámicos de disoluciones de goma de <i>Opuntia ficus indica</i> al 5 %(p/p) en agua desionizada a 25°C	140
FIGURA IV.3.1-1.	Espectros mecánicos respecto a los módulos de almacenamiento G' (símbolos vacíos) y de pérdida G'' (símbolos llenos) para diferentes concentraciones de κ carragenina a 12 mM de KCl.	145
FIGURA IV.3.1-2.	Espectros mecánicos respecto a los módulos de Almacenamiento G' (símbolos vacíos) y de pérdida G'' (símbolos llenos) para diferentes concentraciones de ι carragenina a 12 mM de CaCl_2 .	145
FIGURA IV.3.1-3.	Espectros mecánicos respecto a los módulos de pérdida en geles compuestos por κ carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> a diferentes relaciones y una concentración total del 2 % (p/p).	146
FIGURA IV.3.1-4.	Espectros mecánicos respecto a los módulos de pérdida en geles compuestos de κ carragenina y goma de <i>Opuntia ficus</i>	

	<i>indica</i> a diferentes relaciones y una concentración total del 2% (p/p), $\omega_{fijo}=10$ rad/s.	146
FIGURA IV.3.1-5.	Espectros mecánicos respecto a los módulos de pérdida en geles compuestos por <i>iota</i> -carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> a diferentes relaciones y una concentración total del 2% (p/p).	148
FIGURA IV.3.1-6.	Espectros mecánicos respecto a los módulos de pérdida en geles compuestos de <i>iota</i> -carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> a diferentes relaciones y una concentración total del 2% (p/p), $\omega_{fijo}=10$ rad/s.	150
FIGURA IV.4.1-1.	Ensayos de compresión en geles de <i>kapa</i> -carragenina a diferentes concentraciones.	153
FIGURA IV.4.1-2.	Ensayos de compresión en geles de <i>iota</i> -carragenina a diferentes concentraciones.	153
FIGURA IV.4.1-3.	Resistencia a la compresión como función de <i>kapa</i> -carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> en las mezcla de geles a 12 mM y una concentración total del polisacárido del 2 % (p/p)	154
FIGURA IV.4.2-1.	Resistencia a la compresión de geles compuestos de <i>iota</i> -carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> a diferentes relaciones en la mezcla a una concentracion total del 2% (p/p) y 12 mM CaCl ₂ .	157
FIGURA IV.4.3-1.	Resistencia a la compresión corregida de Hencky, como función de la fracción de <i>kapa</i> -carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> en mezclas de geles a 12 mM KCl y una concentración total del polisacárido del 2% (p/p)	160
FIGURA IV.4.3-2.	Esfuerzos de fractura corregida en función de la fracción de <i>kapa</i> -carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> en los geles con diferente concentración de iones, y una concentración total del polisacárido del 2% (p/p).	161
FIGURA IV.4.3-3.	Deformación de fractura en función de la fracción de <i>kapa</i> -carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> en los geles con diferente concentración de fuerza iónica y una concentración total del polisacárido del 2% (p/p)	161
FIGURA IV.4.3-4.	Módulo de Young en pruebas de compresión como función de la fracción de <i>kapa</i> -carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> en mezclas de geles con diferente una concentración de iones y a una concentración total del polisacárido del 2% (p/p)	162
FIGURA IV.5.1-1.	Termogramas de calentamiento y enfriamiento a 5 °C/min. de geles compuestos de <i>kapa</i> -carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> a diferentes relaciones, a una concentración total del 2% (p/p) y 12 mM KCl.	168
FIGURA IV.5.1-2.	Termogramas de calentamiento y enfriamiento a 5 °C/min. de geles compuestos de <i>kapa</i> -carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> a diferentes relaciones y una concentración total del 2% (p/p) y 60 mM KCl.	168
FIGURA IV.5.1-3.	Temperaturas de transición durante el enfriamiento (a) y el	

	calentamiento (b) para 2 % (p/p) de geles compuestos por κ apa-carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> a diferentes relaciones y una concentración de iones de 12 mM y 60 mM de KCl.	169
FIGURA IV.5.1-4.	Transiciones de entalpía durante el enfriamiento (a) y el calentamiento (b) para 2 % (p/p) de geles compuestos por κ apa-carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> a diferentes relaciones y una concentración de iones de 12 mM y 60 mM de KCl.	170
FIGURA IV.5.1-5.	Termogramas de geles compuestos de ι ota-carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> a diferentes relaciones y una concentración fija del 2 %(p/p), con 12 mM de CaCl ₂ .	174
FIGURA IV.5.1-6.	Termogramas de geles compuestos de ι ota-carragenina y goma de mucílago de <i>Opuntia ficus indica</i> a diferentes relaciones y una concentración total del 2%(p/p), con 60 mM de CaCl ₂ .	174
FIGURA IV.5.1-7.	Temperaturas de transición durante el enfriamiento (a) y el calentamiento (b) para 2 % (p/p) de geles compuestos por ι ota-carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> a diferentes relaciones y una concentración de iones de 12 mM y 60 mM de CaCl ₂	175
FIGURA IV.5.1-8.	Transiciones de entalpía durante el enfriamiento (a) y el calentamiento (b) para 2 % (p/p) de geles compuestos por ι ota-carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> a diferentes relaciones y una concentración de iones de 12 mM y 60 mM de CaCl ₂ .	176
FIGURA IV.5.2-1.	Microfotografías de la κ -carragenina sola a 500 y 2500 aumentos con diferente fuerza iónica. A) Sin adición de iones, B) 12 mM de K ⁺ , C) 60 mM de K ⁺	179
FIGURA IV.5.2-2.	Microfotografías de la goma de <i>Opuntia ficus indica</i> sola a 500 y 2500 aumentos y diferente fuerza iónica. A) Sin adición iones, B) 12 mM de K ⁺ , C) 60 mM de K ⁺	180
FIGURA IV.5.2-3.	Microfotografías de las mezclas al 2% (p/p) con una relación 80/20 de κ -carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> a 500 y 2500 aumentos con diferentes fuerza iónica. A) Sin adición de iones, B) 12 mM de K ⁺ , C) 60 mM de K ⁺	182
FIGURA IV.5.2-4.	Microfotografías de las mezclas al 2% (p/p) con una relación 60/40 de κ -carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> a 500 y 2500 aumentos. A) Sin adición de iones, B) 12 mM de K ⁺ , C) 60 mM de K ⁺	183
FIGURA IV.5.2-5.	Microfotografías de las mezclas al 2% (p/p) de κ -carragenina con goma de <i>Opuntia ficus indica</i> a 4000 aumentos en relación a la proporción de cada hidrocoloide en el gel resultante. A= relación 80/20 (sin presencia de iones y I=60 mM); B= relación 60/40 (sin presencia de iones y I=60 mM)	184
FIGURA IV.5.2-6.	Microfotografías de las mezclas al 2%(p/p) con una proporción 80/20 de ι ota-carragenina con goma de <i>Opuntia ficus indica</i> a 500 y 2500 aumentos a una fuerza iónica fija, I=12 mM.	187

LISTA DE CUADROS

CUADRO II.1.	Función de los polisacáridos en productos alimenticios.	12
CUADRO II.2.	Hidrocoloides naturales, sus propiedades y aplicaciones.	13
CUADRO II.3.	Consumo en el mercado de los polisacáridos de 1988-1999.	14
CUADRO II.4.	Propiedades de los hidrocoloides comparados con la <i>kapa</i> y <i>tota</i> -carragenina.	35
CUADRO II.5.	Cultivo del nopal <i>Opuntia ficus-indica</i> en México.	39
CUADRO II.6.	Precio del nopal <i>Opuntia ficus-indica</i> en México.	40
CUADRO II.7.	Principales azúcares del mucílago de <i>Opuntia ficus-indica</i> .	42
CUADRO II.8.	Composición química del <i>Opuntia ficus-indica</i> .	43
CUADRO II.9.	Tipos de pruebas empleadas para medir las propiedades de textura.	69
CUADRO II.10.	Parámetros reportados en los ensayos a la compresión	74
CUADRO III.1.	Resultados fisicoquímicos de la goma de <i>Opuntia ficus-indica</i>	104
CUADRO III.2.	El contenido de iones divalentes de calcio y magnesio en la goma de <i>Opuntia ficus-indica</i>	105
CUADRO III.3.	Composición de azúcares presentes en la goma de <i>Opuntia ficus indica</i> .	107
CUADRO III.4.	Relación de polisacáridos en la mezcla de los geles compuestos.	108
CUADRO III.5.	Variables para el estudio reológicos de la goma de <i>Opuntia ficus indica</i>	110
CUADRO IV.4.1-1.	Datos de ensayos de compresión para geles compuestos de <i>kapa</i> -carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> a una concentración total del 2% (p/p) con diferentes niveles de sustitución y a 12 mM KCl.	156
CUADRO IV.4.2-1.	Resultados de ensayos de compresión para geles compuestos de <i>tota</i> -carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> a una concentración total del 2% (p/p) con diferentes niveles de sustitución y a 12 mM.	159
CUADRO IV.4.3-1.	Datos de ensayos de fractura para geles compuestos de <i>kapa</i> -carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> a una concentración total del 2% (p/p) con diferentes niveles de sustitución y algunos sistemas similares reportados en la literatura	163
CUADRO IV.5.1-1.	Propiedades térmicas de las mezclas de <i>kapa</i> -carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> a diferentes relaciones al 2 % (p/p) y diferente concentración de iones de KCl.	171
CUADRO IV.5.1-2.	Propiedades térmicas de las mezclas de <i>tota</i> -carragenina y goma de <i>Opuntia ficus indica</i> a diferentes relaciones al 2 % (p/p) de concentración total, y a diferente concentración de sal.	173

NOTACIÓN

η	Viscosidad no newtoniana	[Pa s]
η_0	Viscosidad a bajas velocidades de cizalla simple	[Pa s]
S	Solubilidad	[%]
G^*	Módulo complejo	[Pa]
G'	Módulo de almacenamiento	[Pa]
G''	Módulo de pérdida	[Pa]
$\dot{\gamma}_0$	Amplitud de velocidad de cizalla	[s ⁻¹]
γ	Deformación bajo condiciones de cizalla	-
γ_0	Amplitud de la deformación de cizalla	-
$\dot{\gamma}$	Velocidad de cizalla simple	[s ⁻¹]
$\dot{\gamma}^*$	Velocidad de deformación compleja	[s ⁻¹]
η'	Viscosidad dinámica	[Pa s]
η''	Viscosidad fuera de fase en 90 ° con la velocidad de cizalla oscilatoria	[Pa s]
σ	Esfuerzo de cizalla oscilatoria	[Pa]
σ_0	Amplitud del esfuerzo de cizalla	[Pa]
σ^*	Esfuerzo complejo	[Pa]
ω	Frecuencia de oscilación	[rad/s]
δ	Ángulo de desfase entre el esfuerzo y la deformación en cizalla oscilatoria	[°]
Tan δ	G''/G'	-
λ	Longitud de onda	[nm]
DSC	Calorimetría diferencial de barrido	
T_h	Temperatura de calentamiento en DSC	[°C]
T	Temperatura de transición conformacional de macromoléculas	[°C]
T_c	Temperatura de enfriamiento en DSC	[°C]

ABSTRACT

The rheological properties of mucilage aqueous solutions, a biopolymer from *Opuntia ficus indica* (*Ofi*) isolated in the laboratory, have been examined. Steady-shear viscosities in a range of shear rate from 1 to 300 s⁻¹ were observed as a function of mucilage concentration, temperature, pH and ionic strength. A non-newtonian shear-thinning behavior was observed. A quite important increase in pseudoplasticity (n), due to increase in the mucilage concentration. The viscosity was dependent on ionic strength, as in the case of polyelectrolytes, as ionic strength increases, the viscosity decreases. This behavior was more pronounced when using divalent cations. A markedly dependence of viscosity on pH was also observed, as pH increases from acidic to alkaline regions, viscosity increases. Mucilage aqueous solutions showed high elastic properties, similar to high elastic synthetic polymers like polyisobutylene.

The mechanical spectra in the linear viscoelasticity range were observed at a frequency range from 1 to 100 rad/s and at the temperature range from 5 to 35 °C. At low mucilage concentration (< 3%) the behavior was typical of a dilute solution. However, increasing the concentration, the solution tended toward a weak gel. A cross point between G' and G'' was observed at low frequencies (\approx 10 rad/s) and 35 °C, for a mucilage concentration of 5 %, suggesting a change in the conformation of the molecule from entanglements to a random coil configuration. Results from steady shear measurements also suggested a random coil configuration.

The mechanical properties of gels formed by either mixtures of *Ofi* gum and κ -carrageenan (κ -C) or ι -carrageenan (ι -C) have been examined using dynamic shear and uniaxial compression measurements. A total polymer concentration of 2 % (w/w) was used, the proportion of mucilage gum varying from 0 to 80 % (w/w) and KCl or CaCl₂ in the range from 12 to 60 mM. For the mixed gels of ι -C and mucilage, no enhancement of the mechanical properties with respect to the pure ι -C was observed. For the κ -C/mucilage system, at an 80/20 ratio and 12 mM KCl, higher gel rigidity than the pure κ -C gels was observed and failure stress and strain

increases as mucilage concentration increases. A peak in the Young's modulus was also observed for these last conditions suggesting a synergistic interaction.

Besides, the sol-gel and gel-sol transitions of mixtures formed by mucilage and either κ -C or ι -C were studied using differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). Transition temperatures and enthalpies were estimated from the DSC thermograms. The gelation is independent of the presence of mucilage. In spite of the fact that mucilage shifted these transitions to slightly higher temperatures than for κ -C alone, its energetic contribution to the whole thermo-reversible process is quite weak, except for the 80/20 ratio. Similar trend was observed for the ι -C/mucilage mixtures, but the 80/20 ratio for this system did not show any particular tendency. From SEM results, it is clear that mucilage does not form part of either the κ -or- ι -carrageenan structures. It is then proposed that mucilage adsorbs onto the carrageenan aggregates only.

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron las propiedades reológicas de soluciones acuosas de mucílago, un biopolímero de *Opuntia ficus indica* (*Ofi*) obtenido en el laboratorio. Las curvas de viscosidad de cizalla simple en un intervalo de 1 a 300 s⁻¹ presentaron una dependencia respecto a la concentración, temperatura, pH y la concentración de iones. Un comportamiento no-newtoniano del tipo de adelgazamiento a la cizalla (n) con un importante incremento en este índice de cizalla (n) debido a un incremento en la concentración de la goma de *Ofi* fue estimado. Además, se observó como la viscosidad depende de la concentración de iones como sucede con este tipo de moléculas polielectrolíticas. Un incremento en la concentración de iones presentó una disminución en la viscosidad. Este comportamiento fue más pronunciado cuando se emplearon cationes divalentes. De igual forma, una dependencia de la viscosidad respecto al pH se observó; donde un incremento en el pH mostró un incremento en la viscosidad. Finalmente, soluciones acuosas de goma de *Ofi* presentaron propiedades elásticas, similares al de un estándar de un polímero sintético como el poli-isobutileno. Por otra parte, los resultados en la zona de viscoelasticidad lineal estudiada en un intervalo de frecuencia de 1 a 100 rad/s y a temperaturas de 5 a 35 °C presentaron a bajas concentraciones de mucílago (<3 %), un comportamiento de una solución diluida. Sin embargo, un incremento en la concentración, esta solución tiende a estructurarse como un gel débil. Finalmente, un punto de entrecruzamiento se observó entre los módulos G' y G'' a bajas frecuencias (\approx 10 rad/s) y a 35 °C para una concentración del 5 % (p/p). Esto sugiere un cambio en la conformación de la molécula: de aleatoria a entrecruzamientos. Los resultados de las mediciones de flujo de cizalla oscilatoria sugieren una configuración del tipo de hebra aleatoria.

Las propiedades reológicas de los geles formados con mezclas de goma de *Ofi* / kappa-carragenina (κ -C) y/o iota-carragenina (ι -C) fueron estudiadas también mediante mediciones de cizalla oscilatoria y compresión uniaxial. Para lo cual, se fijó una concentración total del 2 % (p/p) y las proporciones de κ -C y/o ι -C / *Ofi* variaron de 100/0, 80/20, 60/40, 50/50 y 0/100, así como la adición de KCl y/o CaCl en un intervalo de 12 a 60 mM. En las mezclas ι -C / *Ofi* no se observaron cambios de las propiedades reológicas con respecto a la ι -C sola. Sin embargo, para el

sistema κ -C/*Ofi* , a una relación 80/20 se observó una mayor rigidez de los geles respecto a los geles de κ -C sola. Además, el valor de esfuerzo de fractura y deformación aumentó a medida que se incrementó el contenido de *Ofi* en la mezcla. Un pico en el modulo de Young fue observado para las mismas condiciones, sugiriendo una probable interacción sinérgica.

Además, se estudiaron las transiciones sol-gel y gel-sol de las mezclas formadas por goma de *Ofi*/ κ -C y/o ι -C usando calorimetría diferencial de barrido y microscopia electrónica de barrido. Las entalpías y temperaturas de transición fueron estimadas en los termogramas de calorimetría diferencial. El mecanismo de gelificación es independiente de la presencia de la goma de *Ofi*. No obstante, la presencia de la goma de *Ofi* en la mezclas hace que las transiciones se desplacen a valores más altos de temperatura y entalpía con respecto al caso de la κ -C sola. La contribución energética de la goma de *Ofi* en general es mínima en el gel, excepto para la relación 80/20. Una tendencia similar se observó para las mezclas de ι -C/ *Ofi*, pero en la relación 80/20 no presentó alguna tendencia sinérgica en particular. De los resultados de microscopia electrónica, es claro que la goma de *Ofi* no forma parte de la estructura de la κ -o- ι -C. Esto es, la goma de *Ofi* únicamente se adsorbe en los agregados de la red de las carrageninas.

El nopal en México ha sido utilizado desde tiempos precolombinos en diferentes formas como alimento, medicamento e inclusive de manera empírica como agente modificador de las propiedades funcionales de diversos productos, por ejemplo en la preparación de pinturas naturales y shampoos. En las últimas décadas, el uso de polisacáridos en alimentos se ha incrementado significativamente. Esto ha estimulado el descubrimiento y estudio de nuevos hidrocoloides con propiedades funcionales novedosas o con ventajas económicas sobre las ya existentes (Rinaudo *et al.*, 1994). Una alternativa prometedora parece ser la goma obtenida a partir del mucílago del nopal (*Opuntia ficus indica*) (Bravo-Hollins *et al.*, 1978).

Se conoce que las cactáceas al ser dañadas físicamente comienzan a exudar un “compuesto mucilaginoso” para sellar y posteriormente reparar este daño. Este compuesto ha llamado la atención debido a que evidencia empírica sugiere que el mucílago presente en el nopal es el responsable de “modificar las propiedades reológicas de los medios acuosos donde interviene”. Actualmente, existen estudios referentes a su composición fisicoquímica, los cuales indican que estos tienen similitudes con exudados gomosos de otros polisacáridos (Ej. *Aloe vera*) (Ross-Murphy, 1995). Éstos han sido definidos como sustancias obtenidas de exudaciones de los frutos, troncos o ramas de árboles. Esto como consecuencia de alguna fuerza mecánica, incisiones, remoción de ramas o por la invasión de bacterias u hongos. Estos exudados son producidos por la planta como un mecanismo protector. Los polisacáridos de estas gomas son sustancias hidrofílicas que se caracterizan por disolverse en agua fría. Además, contienen sales neutras de polisacáridos ácidos, unidas de diferentes formas dentro de la misma molécula, las cuales se distinguen por contener ácido D-glucurónico (Ross-Murphy, 1995). Los polisacáridos de estas gomas se clasifican de la siguiente manera (Trudso, 1991; Clark, 1992):

- Gomas reales. Las cuales son productos de plantas que forman soluciones claras en agua.
- Mucílagos de vegetales. Donde éste se hincha pero no se disuelve completamente en el agua. Éstos son capaces de formar soluciones coloidales en agua y pueden ser obtenidos por precipitación con alcohol.

Tanto las gomas vegetales como los mucílagos y las pectinas pertenecen a los ácidos poliurónicos, donde las condiciones de extracción influyen de manera determinante en sus propiedades fisicoquímicas finales y en su rendimiento. Además, estos rendimientos dependen de las condiciones climáticas y el tiempo de cosecha, por lo que antes de realizar un estudio reológico es necesario fijar previamente las condiciones de extracción de la goma partiendo de lo reportado en la literatura científica para este tipo de policárido (Trachtenberg *et al.*, 1982; Prosky, 1988).

Por otro lado, el creciente interés por nuevos hidrocoloides con propiedades funcionales novedosas en los sistemas acuosos donde éstos intervienen, ha motivado la investigación de las propiedades estructurales, mecánicas y reológicas de polisacáridos derivados de productos naturales, como el de este estudio. Sin embargo, el grado de avance con respecto al conocimiento de las propiedades reológicas de polisacáridos derivados de productos naturales en general es aún muy limitado (Tanaka, 1981; Ross-Murphy, 1995). Además, la creciente demanda por mejorar continuamente los productos y procesos en la industria alimenticia ha llevado a un amplio estudio de los hidrocoloides presentes en la naturaleza o susceptibles de sintetizarse para modificar las propiedades funcionales de los alimentos. Entre los estudios de interés en los hidrocoloides están los reológicos, de textura y las micro estructurales. La respuesta reológica y los atributos de textura están fuertemente influenciados por la presencia de macromoléculas, principalmente proteínas y polisacáridos. La capacidad que tienen estas macromoléculas para realizar funciones estructurales se conoce como propiedad funcional, de las cuales se pueden mencionar: la gelificación, capacidad de incrementar la viscosidad, estabilización de suspensiones, emulsificación y capacidad de retención de agua; dichas propiedades son susceptibles de afectarse al variar algún parámetro fisicoquímico o la composición de un sistema alimenticio. Por ejemplo, en la actualidad, poco se sabe del proceso de inducción de geles naturales. Esto tiene que ver, entre otros factores, con el hecho de que los geles formados por polímeros biológicos no son producto de la formación de uniones covalentes, sino por uniones físicas. Esto es particularmente cierto en el caso de la determinación del punto del gel en biopolímeros. El uso de polisacáridos como agentes gelificantes es conocido desde el siglo pasado. No obstante, en los últimos años se ha incrementado su uso debido a que se ha encontrado y caracterizado una gran variedad de ellos. Además, las mezclas de polisacárido-polisacárido y proteína-polisacárido han

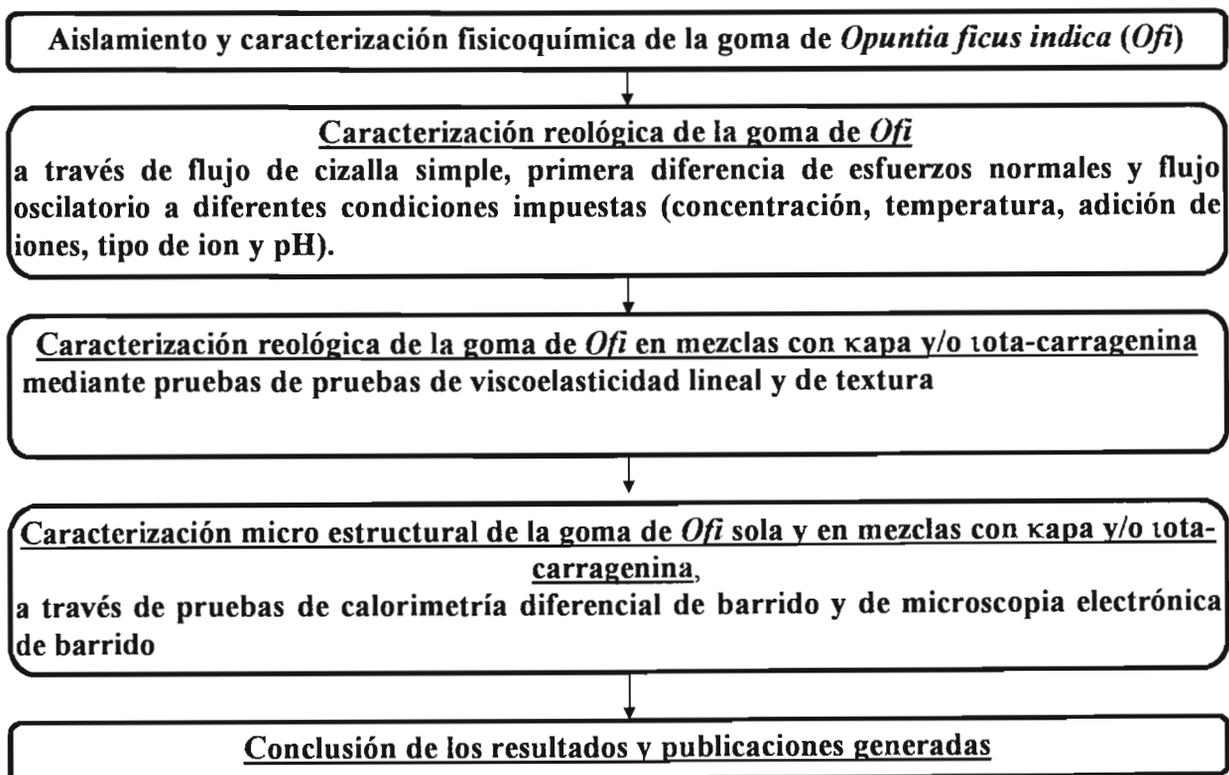
dado como resultado modificaciones en las propiedades reológicas y de textura, las cuales resultan de interés para su aplicación en aditivos alimenticios.

Las carrageninas, son algunos de los hidrocoloides con más aplicación en la industria de alimentos (Cuadro II.3), debido principalmente a las propiedades funcionales que éstas imparten. Estos hidrocoloides en presencia de iones forman geles termorreversibles, con la desventaja de que tienden a ser quebradizos y exhiben sinéresis (Norton, 1991). Es de interés científico y comercial estudiar la respuesta reológica y estructural de este tipo de polisacáridos en mezclas, como puede ser con la goma de *Opuntia ficus indica* (*Ofi*). Así pues, estudios sobre las propiedades reológicas a partir de la goma de *Ofi* resultan de suma importancia en el avance de la literatura científica. El objetivo de este trabajo fue caracterizar las propiedades reológicas de la goma de *Ofi* en medios acuosos, así como su respuesta mecánica y posibles interacciones con otros polisacáridos de uso alimenticio (por ejemplo, con *kapa*-carragenina y *iota*-carragenina). Además, la obtención de geles binarios con características reológicas diferentes a las de sus componentes individuales resultaría de utilidad en la manufactura de productos alimenticios, en donde los polisacáridos posiblemente impartan características funcionales “sui-generis”, tales como inhibir la sinéresis o el incrementar alguna propiedad reológica, como la elasticidad.

Este trabajo se ha dividido en cinco capítulos. En el primer capítulo se presenta una breve introducción al tema, así como la estrategia planteada para resolver el objetivo propuesto (ver siguiente diagrama). Además, en este capítulo se tratan las generalidades referentes al tema de estudio. En el capítulo dos se presenta una compilación bibliográfica de la información general referente al tema y los avances más relevantes acerca de las propiedades reológicas de algunos hidrocoloides, así como de los fundamentos de cada una de las técnicas empleadas en la caracterización macro y micro estructural de los hidrocoloides estudiados en esta investigación. En el capítulo tres, se expone una descripción de los materiales y métodos empleados en la realización del trabajo y los procedimientos seguidos durante la elaboración y preparación tanto de los hidrocoloides individuales, como de las mezclas resultantes. Además definir los aspectos más relevantes para la obtención de los espectros de flujo de cizalla simple, oscilatorio, pruebas de textura instrumentales, de calorimetría diferencial de barrido y las microfotografías. En el capítulo cuatro, se muestran los resultados y la discusión generada. En particular, se presentan los

resultados de las propiedades reológicas de la goma de *Opuntia ficus indica* a través de flujo de cizalla simple y la primera diferencia de esfuerzos normales, así como el efecto de las funciones materiales a diferentes condiciones (por ejemplo, concentración, temperatura, fuerza iónica, tipo de ión, pH). Además se muestran las propiedades viscoelásticas de la goma *Opuntia ficus indica* sola y en mezclas con otras hidrocoloides, la respuesta de los geles resultantes en pruebas de textura instrumentales. Lo anterior, con el objetivo de analizar y discutir estos resultados con trabajos relacionados, a fin de contribuir en el avance del conocimiento científico de las propiedades reológicas de la goma de *Opuntia ficus indica*. Finalmente en este capítulo, se presenta la respuesta a nivel microestructural de las interacciones existentes en este tipo de sistemas, a través de técnicas de calorimetría diferencial y microscopía electrónica de barrido. Estas técnicas facilitaran la interpretación de los resultados reológicos presentados. Las conclusiones y sugerencias se ubican al final de este trabajo en el capítulo cinco. En la sección de anexos se presentan las publicaciones generadas.

Estrategia planteada en este trabajo de investigación



OBJETIVO GENERAL

Estudiar las propiedades reológicas y micro estructurales de la goma de *Opuntia ficus indica* y su probable interacción en mezclas con κ -y/o- ι -Carrejenina.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Estudiar la respuesta de la goma de *Opuntia ficus indica* a través de funciones reológicas, tales como la viscosidad (η) en condiciones de flujo de cizalla simple, en función de la concentración, pH, concentración de iones y temperatura.
2. Estudiar las propiedades de viscoelasticidad lineal de la goma de *Opuntia ficus indica* a través de las funciones materiales, tales como G' (modulo elástico) y G'' (modulo viscoso) obtenidas en flujo de cizalla oscilatorio, en función de la concentración, pH, concentración de iones y temperatura.
3. Estudiar las propiedades elásticas a través de la primera diferencia de esfuerzos normales, $N1$, en condiciones de flujo de cizalla simple a diferentes concentraciones.
4. Determinar la contribución de la goma de *Opuntia ficus indica* en mezclas con κ y/o ι -carrageninas sobre los módulos viscoelásticos y parámetros de textura de los geles resultantes, y analizar las posibles interacciones sinérgicas.
5. Analizar las propiedades reológicas a través de la respuesta microestructurales (calorimetría diferencial y microscopía electrónica de barrido) en los geles compuestos.

II.1 HIDROCOLOIDES

Los hidrocoloides se caracterizan por ser macromoléculas que en presencia de un disolvente producen geles o soluciones viscosas a concentraciones bajas (Norton, 1990). Éstos se dividen químicamente en dos grupos: proteínas y polisacáridos. Una descripción de los hidrocoloides en los sistemas alimenticios se plantea brevemente a continuación.

Los polisacáridos en particular se caracterizan por ser solubles en agua y presentan importantes aplicaciones industriales debido a sus propiedades reológicas, determinadas por su composición y por la estructura de sus unidades básicas; por ejemplo, como agentes espesantes, gelificantes, encapsulantes, floculantes, emulsificantes, formadores de película, inhibición de crecimiento de cristales o prevención de sinéresis.

Los hidrocoloides más comunes, de acuerdo con su fuente u origen, se han clasificado (Glicksman, 1982; López *et al.*, 1993) en:

- 1) Naturales, y
- 2) Sintéticos.

Entre los hidrocoloides de origen natural, destacan:

1. Los exudados de arbustos o árboles (carácter aniónico). Ejemplo: acacia, tragacanto, karaya.
2. Extractos de semillas (carácter no iónico). Ejemplo: algarrobo, goma guar, tamarindo.
3. Extractos de algas marinas (carácter aniónico). Ejemplo: agar, alginatos, carrageninas, furcellaranas.
4. Derivados de cereales. Ejemplo: almidones nativos y modificados.
5. Derivados de frutas y vegetales. Ejemplo: pectina, arabinogalactana.

Los hidrocoloides de origen animal y microbiano:

- a) Derivados de extractos animales. Ejemplo: grenetinas, albúminas, caseínatos, quitina (conchas y caparazones de crustáceos e insectos).
- b) Derivados de origen microbiano (biosíntesis). Ejemplo: dextranas, xantana, gelana.
 - Entre los hidrocoloides de origen sintético destacan:
 - a) Derivados de celulosa. Ejemplo: carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroximetilcelulosa.

Las gomas se describen en sentido amplio como “cualquier polisacárido soluble en agua, que se extrae a partir de vegetales terrestres o marinos, o de microorganismos, que posee la capacidad, en solución, de incrementar la viscosidad y/o de formar geles (Whistler y Daniel, 1985; Williams *et al.*, 1991 y Whistler, 1993).

Hughes (1987) por su parte, define a los hidrocoloides como “gomas” y explica que éstas son “sustancias naturales o sintéticas que se disuelven en agua para formar un gel”, o aquellas que son capaces de absorber grandes cantidades de agua para formar una disolución mucilaginosa. Norton (1990) sugiere que los hidrocoloides se pueden clasificar de acuerdo a su origen, método de aislamiento, función, carga, textura, termorreversibilidad, tiempo de gelificación o carga de las moléculas. Además, aclara que las tres últimas propiedades proporcionan métodos de clasificación más apropiados para agentes gelificantes. Si bien no son independientes unas de otras, las propiedades funcionales antes mencionadas pueden ser identificadas y aplicadas tal como se describe en el Cuadro II.1.

Aunque el término “hidrocoloide” incluye tanto a polisacáridos como a proteínas, en algunos casos, la expresión se restringe a polisacáridos complejos de alto peso molecular, a los cuales se les asigna también el nombre de “gomas”. En este trabajo se considera como hidrocoloides a los polisacáridos de alto peso molecular y se empleó de forma indistinta los términos: polisacáridos, goma e hidrocoloide. En los Cuadros II.1 y II.2, se ilustran las principales aplicaciones y propiedades reológicas de los hidrocoloides empleados en la industria como aditivos alimenticios. Recientemente los polisacáridos naturales han ocupado un lugar preponderante en la industria de alimentos. Su consumo en el mercado se ha incrementado, lo

cual se debe a que presentan ciertas ventajas con respecto de los que se extraen de fuentes sintéticas (por ejemplo, su producción puede ser controlada cuidadosamente), tal como se indica en el Cuadro II.3.

Cuadro II.1 Función de los polisacáridos en productos alimenticios

FUNCIÓN	APLICACIONES
Inhibidor de cristalización	Helados, jarabes de azúcar
Agente recubridor	Confitería
Emulsificante	Aderezos y bebidas carbonatadas
Agente encapsulante	Sabores
Formador de película	Embutidos, cubiertas protectoras
Agente floculante	Clarificación de vinos
Estabilizador de espumas	Cervezas, betunes de pasteles
Agente gelificante	Pudines y postres
Coloide protector	Emulsiones de sabores
Agente de suspensión	Leches de chocolate
Agente espesante	Salsas, aderezos y mermeladas

Fuente: Glicksman, (1982); Trudso *et al.*, (1991); Norton *et al.*, (1991); Bird *et al.*, (1993); Whistler, (1990), (1993); Rinaudo *et al.*, (1994).

Cuadro II.2 Hidrocoloides naturales, sus propiedades y aplicaciones

Gomas	Propiedades reológicas	Aplicaciones
Alginato	La gelificación sólo se lleva a cabo con cationes divalentes o trivalentes, gelifica en frío formando geles claros que no funden con el calentamiento. Además, forman geles elásticos o quebradizos.	En la formulación de análogos frutales, productos cárnicos, extrusión de proteínas.
Agar	Forma geles termorreversibles, gelifica a concentraciones tan bajas como 0.01%(p/p). Sus geles presentan una amplia variedad de textura desde el quebradizo hasta el muy elástico.	Medios microbiológicos, gelatinas, geles de carnes sintéticas.
Pectina	El comportamiento gelificante depende del contenido de ácido galacturónico esterificado presente.	Gelatinas, jaleas, formulaciones frutales para productos lácteos, estabilización de bebidas y jugos.
Goma arábica	Es muy soluble comparada con otras gomas. En soluciones acuosas presentan un comportamiento newtoniano a concentraciones inferiores al 40 % (p/p).	En la retardación de la cristalización del azúcar y en aderezos, embutidos y quesos.
Iota-Carragenina	Forma geles elásticos, no muy rígidos, sin sinéresis. La habilidad de gelificación se refuerza con iones calcio. Además, forma soluciones tixotrópicas.	Flanes, pudines, panadería, yoghurt, aderezos, helados, fórmulas infantiles, control de sinéresis en alimentos instantáneos.
Kapa-Carragenina	Forma geles quebradizos, tendencia a manifestar sinéresis, su habilidad de gelificación se refuerza con los iones potasio e interaccionan con las proteínas de la leche.	Pudines, rellenos para panadería, yoghurt, helados, postres congelados, flanes.
Algarrobo	Soluble parcialmente en agua fría, no gelifica, forma soluciones muy viscosas a concentraciones cercanas a 0.5% (P/P). Manifiesta sinergismo con K-carragenina y xantana.	Postres congelados, quesos frescos, embutidos.
Goma guar	Soluble en agua fría, sus soluciones tienen viscosidades similares a las de la goma de algarrobo, no gelifica. Son polisacáridos de carácter no iónico y por lo tanto insensibles a los iones y al pH.	Postres congelados, quesos frescos, embutidos.
Dextrana	Polisacárido neutro, soluble tanto en agua fría como en caliente, forma soluciones claras y compatible con la mayoría de los ingredientes comúnmente encontrados en alimentos.	Alimentos horneados, cerveza, elmusificante y estabilizante de sistemas aceite-agua.
Xantana	No forma geles, soluble tanto en agua fría como caliente, forma soluciones muy viscosas a bajas concentraciones de polisacárido, sus soluciones son estables con respecto a la temperatura, pH y sales. Manifiestan sinergismo en sus propiedades reológicas cuando interaccionan con galactomananos, y con goma de algarrobo forma geles.	Salsas, aderezos, jugos, alimentos instantáneos, quesos, crema, postres congelados, jarabes, estabilizante de bebidas, embutidos, alimentos congelados
Gelana	Requiere la presencia de cationes para formar geles(Ca ²⁺). Forma geles claros y termorreversibles, la dureza de sus geles se mantiene estable con el pH. La naturaleza y concentración del catión afectan la temperatura de transición sol-gel, así como la fuerza del gel. La formación de gel se puede llevar con concentraciones de 0.05%(p/p).	Gelatinas, mermeladas, confituras, glaseados, postres instantáneos, helados, malteadas, yoghurt, pudines.

Fuente: Glicksman, 1982; Therkelsen, 1983; Chandrasekaran *et al.*, 1988; Stanley, 1990; Sanderson, 1990; Johnston y Banks, 1990; Matsushashi, 1990; Sime, 1990; Rolin *et al.*, 1990; Lillford y Norton, 1991; Whistler, 1990, 1993.

Cuadro II.3 Consumo en el mercado de los polisacáridos de 1988-1995

POLISACARIDO	(%) DE INCREMENTO DE CONSUMO
XANTANA	+ 10.7 %
ALMIDONES MODIFICADOS	+ 4.6
PECTINA	+ 3.6
GOMA GUAR	+ 3.2
CARRAGENINAS	+ 2.8
GRENETINA	+ 2.3
ALGINATOS	+ 1.3
ALGARROBO	+ 0.6
GOMA KARAYA	- 2.2
AGAR	- 2.8
GOMA ARÁBIGA	- 3.5
TRAGACANTO	- 6.0

Fuente: Kang y Pettitt, 1983; Norton, 1991; Gordon, 1995.

II.1.1 PROPIEDADES FUNCIONALES DE LOS HIDROCOLOIDES

La estructura de los hidrocoloides es uno de los factores que establecen la cantidad de interacciones que se pueden desarrollar entre la cadena del polisacárido y las moléculas adyacentes a él. Los hidrocoloides suelen presentar estructuras lineales o ramificadas. Para moléculas de polisacáridos fuertemente ramificados, el volumen efectivo (volumen hidratado) ocupado por el polisacárido disuelto es menor que el ocupado por un polisacárido del mismo peso molecular o inferior extendido linealmente. Por lo tanto, los polisacáridos muy ramificados presentan menor viscosidad que los lineales del mismo peso molecular. No obstante, las moléculas lineales pueden enrollarse y ocupar volúmenes pequeños. En el caso de los polisacáridos ramificados, si las ramificaciones están constituidas por unidades de un solo monosacárido, estas proyecciones cortas son capaces de inhibir el enrollamiento de la molécula y extenderse entonces en toda su longitud.

Las propiedades funcionales desarrolladas por los hidrocoloides son debidas a las interacciones que establecen con su entorno, el cual puede estar constituido por moléculas de agua, iones u otras macromoléculas. Estas interacciones se generan mediante enlaces de hidrógeno, enlaces iónicos o fuerzas de Van der-Waals, predominando en la mayoría, los enlaces de hidrógeno (Dea, 1983).

La importancia de los hidrocoloides se basa en sus propiedades reológicas. Estas propiedades se desarrollan cuando las moléculas de los polisacáridos son hidratadas o disueltas en agua para producir un efecto espesante o gelificante. A pesar de que todos los hidrocoloides presentan la propiedad de impartir viscosidad o espesamiento en soluciones acuosas, sólo unos pocos son capaces de formar geles (algunos ejemplos: *kapa*-carragenina, *lota*-carragenina, gelana). Además del espesamiento y la gelificación, existen otras propiedades reológicas que son útiles en el desarrollo de productos alimenticios (Cuadros II.1 y II.2). En algunos alimentos se aprovecha más de una de estas propiedades reológicas.

- **MECANISMOS DE ESPESAMIENTO E HIDRATACIÓN**

En el estado sólido, todos los polisacáridos tienen regiones donde las moléculas o segmentos de cadenas están en un arreglo desorganizado. En consecuencia, estas regiones amorfas tienen numerosas posiciones de enlaces puente de hidrógeno, los cuales pueden hidratarse fácilmente (Glicksman, 1982). Por lo cual, cuando un polisacárido soluble es puesto en un medio acuoso, las moléculas de agua rápidamente penetran en las regiones amorfas y se enlazan a los sitios disponibles del polisacárido, compitiendo con los enlaces intermoleculares hasta reducirlos a un número despreciable.

El estado intermedio en la disolución de la molécula del polímero representa un gel en estado transiente. Los polisacáridos solubles continúan la hidratación hasta que sus moléculas son completamente rodeadas de moléculas de agua parcialmente inmobilizadas y el polímero se encuentra disperso (Glicksman, 1982). Las moléculas hidratadas y abiertas de los polisacáridos ocupan, aproximadamente, espacios esféricos cuando giran en solución. A menudo estas esferas móviles establecen contacto entre ellas y dan lugar a una viscosidad superior a la del agua sola, lo que representa un espesamiento del sistema líquido y una reducción de su velocidad al flujo.

- **MECANISMO DE GELIFICACIÓN**

La gelificación es el fenómeno que involucra la asociación o entrecruzamiento de las cadenas de polisacáridos para formar una red tridimensional continua, la cual atrapa e inmobiliza el agua dentro de ésta para formar una estructura firme y rígida que es resistente al flujo bajo un esfuerzo mecánico aplicado (Glicksman, 1982). El gel se forma debido a que las macromoléculas hidratadas giran, originando el deslizamiento de los agregados de agua y con ello su reorganización, lo cual provoca que la molécula del polisacárido adquiera una forma helicoidal que le permita asociarse con ella misma para componer hélices o incluso dobles hélices con otras macromoléculas helicoidales. Cuando un número suficiente de moléculas de polisacáridos se encuentran unidas en diferentes puntos, surge un retículo tridimensional que retiene una gran cantidad de agua, lo cual provoca la formación del gel. La estabilidad del gel depende del tipo de

enlaces que están involucrados en la formación de la red tridimensional. Si las fuerza involucradas son sólo fuerzas débiles del tipo de Van der Waals, los geles son inestables y débiles. Cuando los enlaces involucrados son enlaces hidrógeno o enlaces de fuerza comparable, se encuentra una estructura estable. Finalmente, la presencia de enlaces covalentes entre unidades individuales en la red dan lugar a un gel firme.

La mayoría de los geles al envejecer suelen presentar el fenómeno conocido como “sinéresis”, el cual consiste en la liberación espontánea del agua atrapada en la red debido a la contracción que sufre el gel como resultado de la formación de enlaces adicionales entre los elementos móviles presentes en la estructura. Generalmente se lleva a cabo debido a variaciones de la temperatura (Whistler *et al.*, 1985; Whistler, 1993).

II.1.2 PROPIEDADES FUNCIONALES DE LAS CARRAGENINAS

El uso de las carrageninas en alimentos data de varios siglos. Las carrageninas constituyen el principal polisacárido estructural de ciertas algas rojas. Se cree que sus orígenes fueron en Irlanda, donde el alga roja *Chonrus crispus* fue usada para espesar alimentos y se le nombró Irish moss. En el siglo XIX el uso de esta alga se expandió en el mercado (Therkelsen, 1983).

Las propiedades nativas de la carragenina se pueden modificar, desde obtener un agente gelificante muy firme, soluble en agua caliente (con iones potasio), hasta obtener un material no gelificante, soluble en agua fría (con iones de sodio). Por lo cual, las carrageninas funcionan en varios sistemas alimenticios principalmente como agentes estabilizadores, gelificantes y promotores de incrementos de la viscosidad del sistema en el cual se encuentran. Estas propiedades funcionales son de gran importancia en la industria de alimentos procesados (Therkelsen, 1983).

II.1.2.1 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE LAS CARRAGENINAS

Existe evidencia que sugiere que las carrageninas son producidas en los aparatos de Golgi de las algas rojas (Therkelsen, 1983; Stanley, 1990). Se cree que el esqueleto de D-galactanos en

las carrageninas es sintetizado a partir de los nucleótidos de UDP-D-galactosa o GDP-D-galactosa. Al menos se requieren dos sulfotransferasas específicas para convertir este precursor 6-sulfatado D-galactano en λ y μ -carrageninas. Para la *iota*-carragenina se ha sugerido que se sintetiza por la acción de una sulfoeliminasa sobre un precursor más sulfatado (Therkelsen, 1983); la otra fracción mayoritaria (*kapa*-carragenina) es sintetizada por la acción de otra sulfoeliminasa sobre la μ -carragenina.

Además de las diferencias estructurales dentro de cada cadena, existen diferencias estructurales de una cadena a otra provenientes de un mismo extracto, siendo posible obtener fracciones más homogéneas por medio de la precipitación con sales. Esta es la base para definir diferentes tipos de carrageninas (Figura II.1), como por ejemplo, al decir que la κ y λ carrageninas son las fracciones que son insolubles o solubles respectivamente en una solución de cloruro de potasio 0.25 M (Picullel *et al.*, 1992; Picullel, 1995).

El método de obtención de la carragenina consiste de las siguientes etapas: extracción, purificación, concentración, precipitación y secado (Glicksman, 1982; Therkelsen, 1983 y Stanley, 1990). Después de su recolección, las algas se secan al sol o mecánicamente; posteriormente se lavan para retirar arena, suciedad y materia extraña. Así las carrageninas se extraen mediante cocción en una solución fuertemente alcalina a temperatura cercana al punto de ebullición. Las algas se mantienen en este medio por un periodo de 10 a 30 horas. La cantidad de álcali empleado, la temperatura y el tiempo de cocción son factores que controlan las cantidades de 3,6-anhidro-D-galactosa que puede producirse. Las carrageninas de mejor calidad se obtienen por el método de precipitación con alcohol.

Los residuos de alga se separan del extracto por centrifugación o filtración y el extracto se purifica por filtración a través de silica porosa o carbón activado para producir una solución con una concentración de 1 al 2 % de carragenina. Posteriormente, la solución filtrada se concentra en evaporadores de vacío de múltiple efecto. Finalmente, se precipita por la adición de alcohol, generalmente 2-propanol, dando un coágulo de carragenina fibroso que se comprime para retirar la humedad residual. La carragenina recuperada es secada mediante un secador a vacío. Después

el producto seco es triturado hasta obtener el tamaño de partícula requerido (Therkelsen, 1983; Stanley, 1990).

II.1.2.2 ESTRUCTURA FISICOQUÍMICA DE LAS CARRAGENINAS

Las carrageninas son polisacáridos sulfatados, lineales, extraídos de varias especies de algas marinas rojas de la clase *Rhodophyceae*. Su estructura primaria y su variación con el alga fuente ha sido estudiada por medios químicos, inmunológicos, enzimáticos y espectroscópicos (Picullel, 1995). El esqueleto de carragenina está basado en un disacárido, el cual se forma de una secuencia repetitiva de residuos de β -D-galactopiranosos unidos por medio de un enlace glucosídico en las posiciones 1 y 3 (residuos α) y residuos de α -D-galactopiranosos unidos por un enlace glucosídico en las posiciones 1 y 4 (residuos β) (Therkelsen, 1983).

La estructura básica regular de las carrageninas está “enmascarada” por la presencia más o menos frecuente de substituyentes. Estos son primeramente grupos sulfatos hemiéster, pero también se presentan grupos metoxil y piruvato. Además, las unidades β pueden, en muchos casos, ser convertidas a la forma 3,6-anhidro. La composición de los residuos que componen a las carrageninas puede variar con la fuente de algas, desde luego, siempre que las muestras sean preparadas a partir de diferentes “lotes” de especies de algas dadas (Therkelsen, 1983).

a) ***kappa*-carragenina**

La *kappa*-carragenina (κ -carragenina) es definida como la fracción extraída de *Chondrus crispus*, insoluble en una solución de KCl al 0.25 M. Está constituida de residuos con enlaces alternativos 1,3 β -D-galactopiranosil 1-4 sulfato y enlaces 1,4-3,6-anhidro- α -D-galactopiranosil, como se muestra en la Figura II.1. La κ -carragenina es derivada de su precursor (μ -carragenina) por acción de una enzima, la cual remueve el grupo sulfato en el enlace 1,4- α -D-galactopiranosil-6-sulfato residual de la μ -carragenina para formar el 3,6-anhídrido.

La κ -carragenina de grado alimenticio contiene un máximo de 34 % de residuos 3,6-anhidro- α -D-galactopiranosil y aproximadamente 25 % de grupos éster sulfato en peso. La alta concentración de residuos 3,6-anhidro- α -D-galactopiranosil en la estructura principal y la alta sensibilidad a los iones K^+ le proporcionan una alta capacidad para gelificar. La distribución de pesos moleculares de las κ -carragenina de grado alimenticio se encuentra en el intervalo de 157,000 a 176,000 daltons (Choralambous y Dokastakis, 1989).

b) *iota*-carragenina

La *iota*-carragenina (*t*-carragenina) (Figura II.1) consiste de residuos enlazados alternativamente de 1,3- β -D-galactopiranosil-4-sulfato y uniones 1,4, 3,6-anhidro- α -D-galactopiranosil. La *t*-carragenina, a diferencia de la κ -carragenina, se encuentra sulfatada en la posición C_2 de las uniones galactosídicas 1,4. De este modo, cuando el porcentaje de sustituciones sulfato en esta posición se acerca al 80 % se aproxima a la mayor fuerza gelificante, debido a la predominante sensibilidad al Ca^{2+} . Se deriva de la *v*-carragenina por la eliminación del grupo sulfato de la posición C_6 del residuo con unión 1,4- α -D-galactopiranosil para producir el grupo 3,6-anhídrido.

La *t*-carragenina común de grado alimenticio contiene aproximadamente 30 % de residuos con unión 3,6-anhidro-D-galactopiranosil y un promedio de 32 % de grupos éster sulfato en peso. La presencia de uniones 3,6-anhidro- α -D-galactopiranosil lábiles al ácido en su estructura principal la hacen susceptible a hidrólisis por ácido (Choralambous y Dokastakis, 1989).

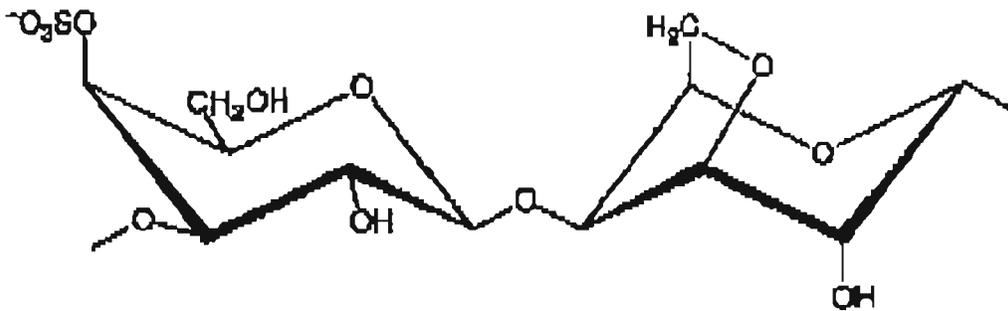
Las carrageninas se han dividido de acuerdo a su estructura en dos grupos (Stanley, 1990; Piculell, 1995) :

1. En el primer grupo se han colocado las fracciones: *iota* y *kapa*-carrageninas y sus híbridos. Las carrageninas de este grupo se caracterizan por formar soluciones que gelifican en presencia de iones. Este tipo de polisacáridos presenta la característica de que, por su regularidad lineal las moléculas incrementan su habilidad gelificante. Por este hecho a las μ , ν -carrageninas se han considerado como precursoras de la *kapa* y *iota*-carrageninas y se caracterizan por tener el

segundo residuo de galactosa (enlazado a través de enlaces β -(1,3)) en forma no sulfatada solamente en el cuarto carbono.

2. El segundo grupo se ha conformado por λ , μ , ϕ , ϵ -carrageninas y sus híbridos, las cuales no gelifican aún después de tratamientos alcalinos. Estructuralmente, se caracterizan por tener ambos residuos de galactosa sulfatados en el segundo carbono, aunque en el caso de λ y ϕ carragenina la primera unidad de galactosa puede no estar sulfatada. Esta estructura y la conformación adoptada por las moléculas impiden la formación de hélices y por lo tanto inhiben la gelificación.

κ Carragenina



ι Carragenina

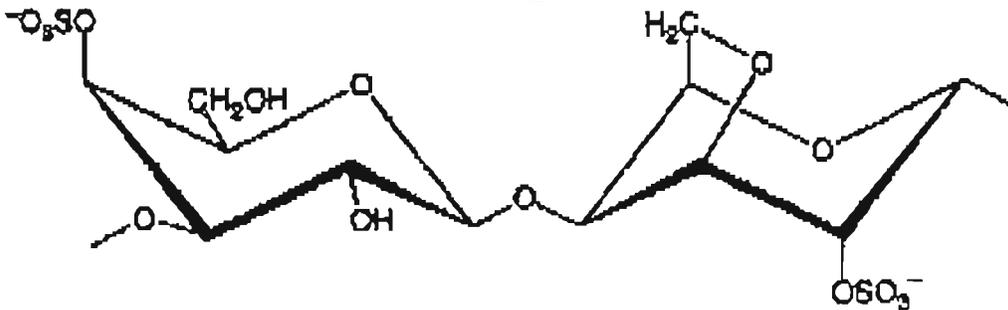


Figura II.1 Representación estereoquímica de las fracciones más importantes comercialmente, κ y ι -carrageninas (Stanley, 1990; Piculell, 1995).

II.1.2.3 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS CARRAGENINAS

Las carrageninas de grado alimenticio son polvos finos de color blanco, crema y hasta café claro. Las partículas individuales de carragenina secada por rodillos aparecen como delgadas hojuelas bajo el microscopio mientras que al precipitarlas con alcohol aparecen como fibras cortas (Guiseley *et al.*, 1980). El tamaño de partícula de las carrageninas comerciales debe atravesar malla 40 (U.S. estándar); por supuesto, las carrageninas finamente molidas (malla 270) se encuentran disponibles para aplicaciones especiales. La densidad de las carrageninas secadas por rodillos es de aproximadamente 0.6 g/cm^3 , mientras que densidad de las producidas por precipitación con alcohol es de 1 g/cm^3 .

Entre las propiedades reológicas más importantes de las carrageninas se encuentran :

1. SOLUBILIDAD

Todas las carrageninas son solubles en agua caliente, pero son insolubles en solventes orgánicos. Las carrageninas son compatibles con alcohol, glicerina y propilenglicol, pero incompatibles con detergentes, aminas de bajo peso molecular y soluciones de proteínas con valores de pH por debajo y cerca de su punto isoeléctrico. En dispersión en agua fría, la ι -carragenina presenta comportamiento altamente tixotrópico, pero es prácticamente insoluble en leche fría. La κ -carragenina es prácticamente insoluble en agua y leche fría. Por supuesto, como en el caso de la ι -carragenina, sus sales de sodio son solubles en agua fría y la adición de pirofosfato tetrasódico permite que sean utilizadas como espesante o gelificante frío en sistemas lácteos.

2. VISCOSIDAD

Las carrageninas forman soluciones viscosas como resultado de su estructura macromolecular no ramificada y su carácter polianiónico. La viscosidad de sus soluciones depende de varios factores, tales como su peso molecular, concentración, temperatura, tipo de carragenina y la presencia de cationes en la solución. La viscosidad de las soluciones de carragenina se incrementa en potencialmente con el incremento de peso molecular del hidrocoloide y de igual forma se incrementa la viscosidad con el incremento de la concentración

(Choralambous y Dokastakis, 1989). Este fenómeno se debe a la alta repulsión electrostática entre las cadenas cargadas negativamente cuando se encuentran en un medio de pH neutro. Por otra parte, la viscosidad decrece exponencialmente con el incremento de la temperatura. Los cambios en la viscosidad son reversibles, siempre y cuando el calentamiento de la solución se lleve a cabo cerca de un pH de 9 y se evite la exposición prolongada a altas temperaturas. Después del enfriamiento, las soluciones de ι y κ -carragenina experimentan un incremento en su viscosidad cuando se acercan a los puntos de gelificación, lo cual no sucede en el caso de la λ -carragenina.

La presencia de ciertos cationes en solución disminuye la viscosidad como resultado de reducir la repulsión electrostática entre los grupos éster sulfato. Las soluciones de carragenina tienen la propiedad de proporcionar un amplio intervalo de propiedades de flujo, newtoniano (carrageninas de bajos pesos moleculares), adelgazamiento a la cizalla (pseudoplástico) (λ -carrageninas sódicas) y tixotrópico (ι -carrageninas cálcicas) (FMC, 1985). Estas propiedades reológicas diferentes permiten la obtención de propiedades de texturas deseables en una gran variedad de sistemas alimenticios.

3. GELACIÓN

Una de las propiedades más interesantes y buscadas de las carrageninas es su habilidad para formar una diversa variedad de geles en sistemas alimenticios basados en agua o leche. La gelación es función básicamente del tipo de carragenina, su concentración y los cationes en solución (Choralambous y Dokastakis, 1989).

La mayor diferencia estructural entre las carrageninas gelificantes y las no gelificantes es la presencia en forma de éster, de un grupo sulfato en la posición C₄, mientras que en las últimas, la sulfatación ocurre en el C₂ en las unidades enlazadas 1,4 y 1,3. La sulfatación en el C₂ resulta en un impedimento estérico para agregarse y formar una red tridimensional.

II.1.2.4 PROPIEDADES REOLÓGICAS DE LA κ -CARRAGENINA

Las soluciones acuosas calientes de κ -carragenina producen geles rígidos y termorreversibles, pero quebradizos después de su enfriamiento (entre 45 y 65°C). Las soluciones al 2 % de concentración tienen una fuerza de gel de aproximadamente 1,000 g/cm² a 25°C (FMC, 1985). Estos geles son propensos a exhibir una gran sinéresis, siendo minimizado este fenómeno por la adición de ι -carragenina o cualquier otro hidrocoloide (por ejemplo, goma algarrobo) o cuando se incrementa la concentración del catión gelificante, tal como se aprecia en la Figura II.2. Estos espectros muestran el efecto que tiene la adición de otro hidrocoloide en la respuesta elástica de la mezcla resultante, donde, además, la concentración de iones es relevante en el efecto sinérgico observado.

La naturaleza del catión juega un papel importante al determinar la fuerza del gel. Los geles rígidos son formados con Ca²⁺, K⁺, NH₄⁺, Rb⁺, Cs⁺, mientras que los geles débiles resultan al emplear cationes como Na⁺ y Li⁺. Los últimos dos no son agentes gelificantes efectivos debido a que poseen un gran diámetro iónico que los hace no aptos para encajar en la red del gel (Morris, 1979, 1990; Therkelsen, 1983; Standing y Hermansson, 1993).

La gelación se puede llevar a cabo por medio de un enlace iónico entre los cationes y las cargas negativas de los grupos sulfato. Esto reduce la repulsión electrostática entre los grupos ester sulfato, lo cual induce la formación y agregación de dobles hélices hacia la derecha. Siendo el K⁺ el catión con el que se forman los geles más fuertes para la κ -carragenina y su fuerza depende de la concentración de éste. En el caso de este catión la temperatura de gelificación es directamente proporcional a la concentración del mismo.

Los cationes divalentes, tales como Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺ y Sr²⁺ son también capaces de formar geles fuertes a concentraciones moderadas (0.03-0.1M) por medio de enlaces iónicos cruzados de las cadenas de κ -carragenina. Pero aún se desconoce porque los cationes divalentes no forman geles tan fuertes como lo hacen algunos cationes monovalentes. La fuerza de los geles de κ -carragenina también dependen del peso molecular, esto proporciona la máxima fuerza de

gel con el máximo peso molecular. Actualmente de manera comercial sólo se utiliza un pequeño intervalo de pesos moleculares. Sin embargo, la estructura de la κ -carragenina ha sido objeto de discusiones y propuestas de modelos a lo largo de los años. No obstante, todos los modelos coinciden en que el mecanismo de gelación involucra la formación y agregación de dobles hélices con giro hacia la derecha para formar una estructura tridimensional.

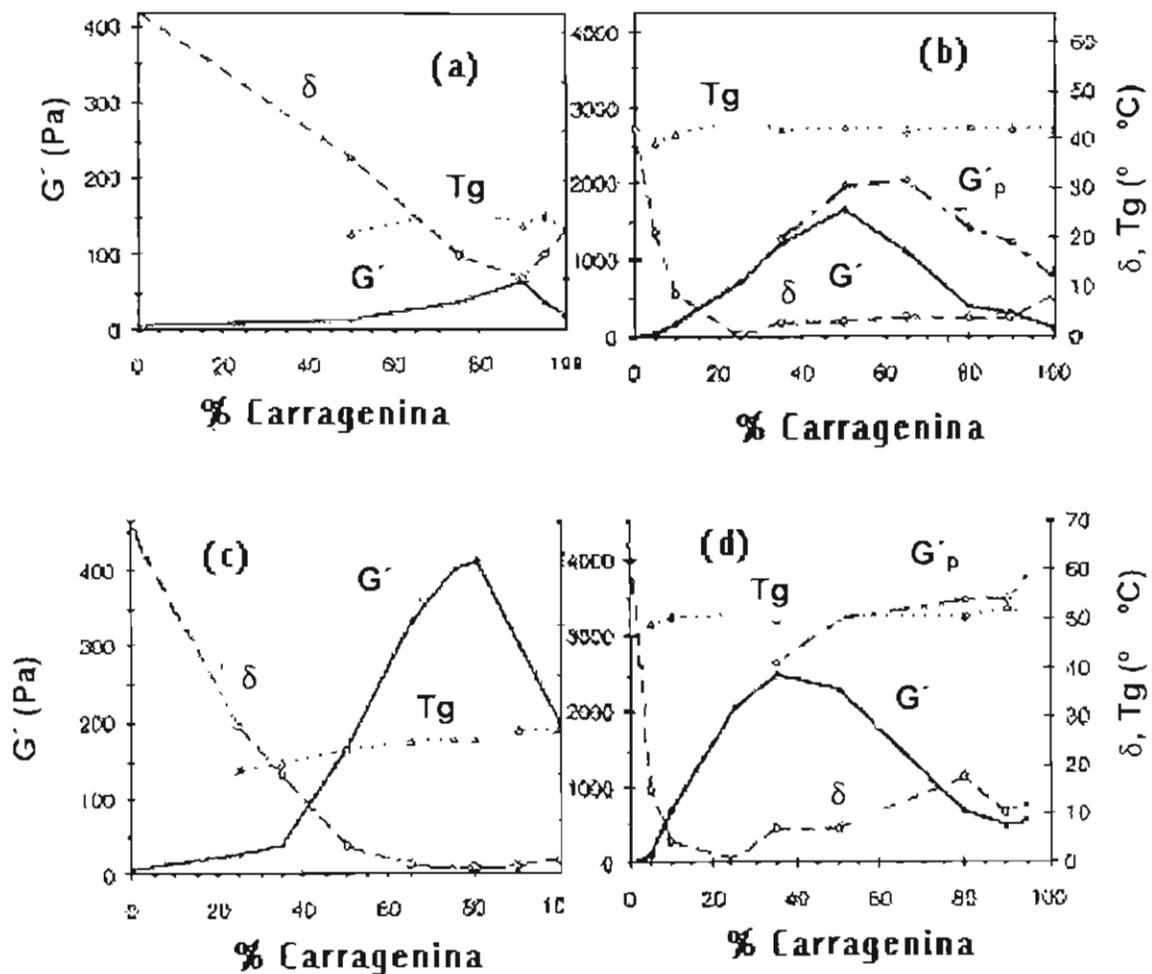


Figura II.2 Módulos dinámicos respecto a la frecuencia de mezclas de geles de κ -carragenina-algarrobo a diferentes proporciones y a una concentración total de 1 %. En función de la fuerza iónica: a) sin fuerza iónica, b) 8 mM, c) 50 mM y d) 100 mM (Standing *et al.*, 1993).

Anderson *et al.*, (1969) reportaron la presencia de tres disacáridos por hélice girando con una distancia repetida de 24.6 Å y los grupos sulfato en la periferia de la doble hélice. Las dobles hélices son formadas a través de dos cadenas de κ -carragenina y se mantienen juntas por medio de puentes de hidrógeno. La κ -carragenina es capaz de interactuar con proteínas (como la caseína, por ejemplo) para formar geles en sistemas elaborados con leche caliente. Dichos geles, al igual que en el caso de los sistemas acuosos, son quebradizos y muy susceptibles a la sinéresis.

Fernandes *et al.*, (1994) reportan por su parte la respuesta reológica de mezclas de κ -carragenina con algarrobo a una concentración total de la mezcla del 1 %. Los resultados muestran con respecto a la solución de algarrobo sola que a bajos niveles de κ -carragenina y altos niveles de algarrobo la mezcla presenta una fuerte dependencia de los módulos dinámicos con respecto a la frecuencia, un comportamiento típico de una solución macromolecular con $G'' \gg G'$ a bajas frecuencias y un entrecruzamiento de éstos a altos niveles de frecuencia. La naturaleza de estos cambios se aprecia en la Figura II.3, donde a medida que se incrementa la concentración de la κ -carragenina en la mezcla los módulos mecánicos respecto a la solución de algarrobo se incrementa, $G' > G''$ en el intervalo de frecuencia, exhibiendo un comportamiento típico de un gel verdadero de acuerdo a Clark y Ross-Murphy, 1987.

Resultados similares fueron reportados por Chen *et al.*, (2001) tal como se aprecia en la Figura II.4, donde se observa la variación del módulo elástico (G') en la mezcla, obteniendo geles más estables mecánicamente al flujo con mayor adición de κ -carragenina respecto a la concentración del algarrobo y mayor fuerza iónica. Los resultados anteriores, son discutidos en bases a un modelo asumiendo la formación de un sistema bifásico, una fase enriquecida con galactomananos, la otra fase conteniendo κ -carragenina. Donde los galactomananos son el mayor componente, las propiedades reológicas son gobernadas por este polisacárido en la solución. Por lo tanto, las propiedades de gel de la mezcla son el resultado de la gelación de la κ -carragenina, teniendo un efecto dominante por arriba del comportamiento reológico de los galactomananos. En ninguno de los casos estudiados se observa un efecto sinérgico respecto a su respuesta reológica. Finalmente, la textura de estos geles puede ser mejorada con la adición de algunas

sales orgánicas (por ejemplo: ortofosfatos, polifosfatos y citratos), capaces de secuestrar el Ca^{2+} presente en la leche. Esto incrementa la concentración de K^+ en la leche que interacciona con el hidrocoloide.

La interacción de la κ -carragenina con las proteínas es controlada por dos mecanismos :

1. PUENTE DIVALENTE

Esto ocurre entre los grupos éster sulfato ($-\text{OSO}_3^-$) de la molécula de κ -carragenina y los grupos carboxilo ($-\text{COO}^-$) de aminoácidos contiguos que forman la estructura primaria de la caseína. Este mecanismo requiere de cationes divalentes que se encuentran presentes y que el pH de la solución se encuentre por arriba del punto isoeléctrico de la proteína en cuestión.

2. ATRACCIÓN ELECTROSTÁTICA

Es el resultado de la atracción entre la carga neta positiva de los grupos amino protonados (NH_3^+) de residuos contiguos de aminoácidos de la proteína y la carga negativa de los grupos éster sulfato. Esto ocurre a un pH igual o por debajo del punto isoeléctrico de la proteína respectiva. Por supuesto, la interacción electrostática también pueden tener lugar a pH por encima del punto isoeléctrico de la proteína (por ejemplo, la κ -caseína); entre la fuerte carga neta positiva en la superficie de las micelas de κ -caseína y la carga negativa de los grupos éster sulfato de las moléculas de κ -carragenina.

El alcance de estos mecanismos es dictado por el punto isoeléctrico de la proteína, el pH del sistema, y la relación de peso carrageninas/proteínas, de las cuales la última es la responsable de la habilidad de que la κ -carragenina forme gel en sistemas lácteos (Therkelsen, 1983).

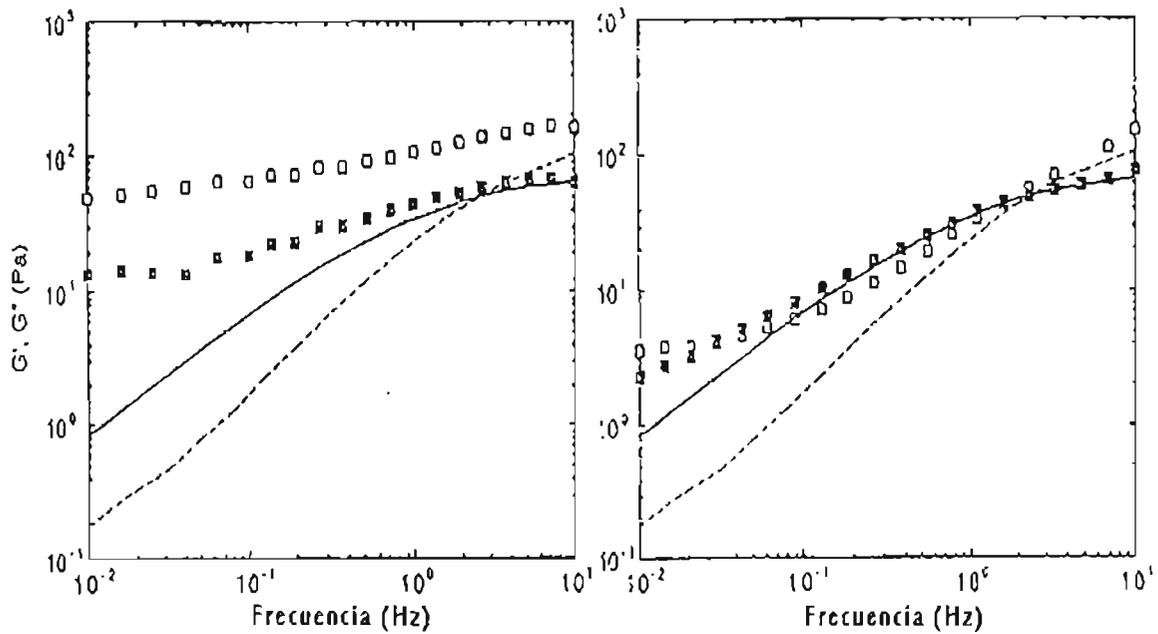


Figura II.3 Espectros mecánicos dinámicos de mezclas de geles de a) κ -carragenina-algarrobo (1/99) y b) κ -carragenina-algarrobo (5/95) ambos sistemas a una concentración total de 1 % y 0.1% KCl (Fernández *et al.*, 1994).

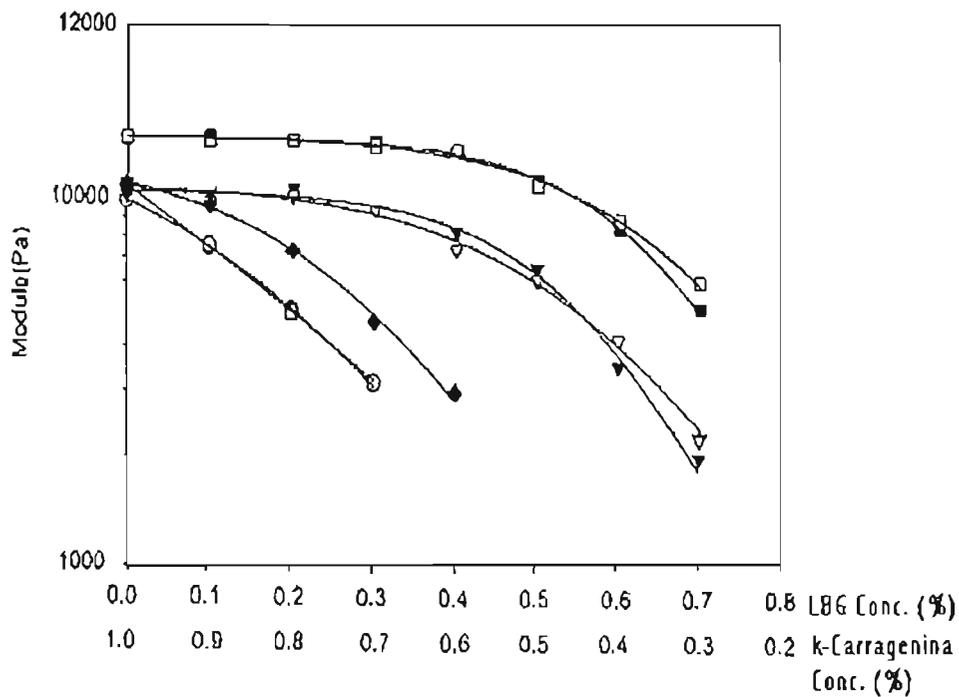


Figura II.4 Espectros mecánicos dinámicos de G' en mezclas de geles de κ -carragenina-algarrobo a una concentración del 1 % y diferente fuerza iónica KCl (Chen *et al.*, 2001).

II.1.2.5 PROPIEDADES REOLÓGICAS DE LA *iota*-CARRAGENINA

Las soluciones de *ι*-carragenina forman geles acuosos que son termorreversibles, estables a la fusión de hielo, elásticos, transparentes y cohesivos después de enfriarse y en presencia de cationes como Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ y K^+ . Aunque no posee la fuerza de los geles de κ -carragenina inducidos por K^+ , los geles de *ι*-carragenina inducidos por Ca^{2+} no exhiben sinéresis y posee alta temperatura de gelificación, siendo esta última propiedad la que permite que sean utilizados en postres que no requieren refrigeración para gelificar. Además, su apariencia es muy semejante a la de los geles de gelatina con la diferencia de que no se hacen duros al almacenarlos, como los geles viejos de gelatina (Guiseley *et al.*, 1980).

Este tipo de comportamiento es debido al puenteo divalente que proporciona el Ca^{2+} a las cadenas de polisacárido. El puenteo es resaltado por el mayor contenido de grupos éster sulfato de la *ι*-carragenina en comparación con los que contienen las moléculas de κ -carragenina. Lo anterior, da como resultado geles de *ι*-carragenina más flexibles y menos quebradizo en comparación con los de κ -carragenina (Percival, 1972).

Una menor concentración de residuos 3,6-anhidro- α -D-galactopiranosil en la *ι*-carragenina hace que ésta sea menos sensible que la κ -carragenina a la capacidad que tiene el ion K^+ en solución para hacerlos gelificar. Esto puede explicar porque los geles de *ι*-carragenina tienen menor fuerza que aquellos que son inducidos por Ca^{2+} . A su vez, Morris *et al.*, (1980), (1982) observaron que la efectividad del Ca^{2+} , K^+ , y Na^+ para gelificar la *ι*-carragenina está inversamente relacionada a su solubilidad a temperatura ambiente. De igual modo se observó que la Na^+ -*ι*-carragenina es soluble en agua fría, mientras que la Ca^{2+} -*ι*-carragenina es soluble a temperaturas superiores a los 80°C. Por lo tanto, a mayor temperatura, mayor es el tiempo disponible que tiene la estructura para formarse.

El mecanismo de gelación de la *ι*-carragenina es básicamente el mismo que el propuesto para la κ -carragenina; esto es, la formación y agregación de dobles hélices hacia la derecha en las zonas de unión para formar estructuras tridimensionales, tal como se observa en la Figura II.5.

Cada hélice contiene tres disacáridos por vuelta con una distancia repetitiva de 26 Å y un periodo de translación de 13 Å. Las dobles hélices se mantienen juntas por puentes de hidrógeno, especialmente entre los grupos hidroxilo en el C₂ y C₆, tomando lugar en diferentes bandas de la misma doble hélice. Una de las mayores diferencias de los geles de ι-carragenina es el hecho de que su estructura no está tan fuertemente empacada, tal como lo está en los geles de κ-carragenina. Esto es debido al incremento de la repulsión electrostática entre los grupos éster sulfato que la forman. Las diferencias estéricas entre las dos estructuras de los geles de estas dos fracciones de carragenina, pueden ser las responsables para la mayor elasticidad y la baja tendencia a presentar sinéresis que poseen los geles de ι-carragenina. La ι-carragenina es también capaz de formar geles en leche caliente, para la cual se puede aplicar el mismo mecanismo que rige las interacciones entre la κ-carragenina y la κ-caseína. A diferencia de sus geles acuosos, los geles de leche con ι-carragenina son propensos a presentar sinéresis; por supuesto, la adición de ortofosfatos, polifosfatos y citratos reducirán este problema (Towle, 1973).

II.1.2.6 PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DE LAS CARRAGENINAS

La estructura de la ι y κ carragenina tanto en estado sólido como en solución ha sido estudiada por diferentes autores (Morris 1979; Dea 1983; Therkelsen 1983 y Stanley 1990) para entender el mecanismo de gelificación, reportaron que, la estructura de la ι-carragenina en estado sólido, así como en solución, es de doble hélice, paralelas, enrolladas siguiendo la regla de la mano derecha y estabilizadas por puentes de hidrógeno entre oxígenos (O-2 y O-6) de unidades adyacentes de galactosa sin anillo anhídrico. Este modelo ha sido ampliamente aceptado, donde, los grupos sulfato están fuera de la doble hélice. Sin embargo, para la κ-carragenina los resultados no han sido muy convincentes, algunos autores sugieren un modelo muy similar al de la ι-carragenina ya que patrones de difracción obtenidos a partir de este hidrocoloide indican la presencia de dobles hélices; esta no-uniformidad de opiniones ha generado diferentes teoría de gelificación para carrageninas.

En 1983, Dea *et.al*, sugirieron como mecanismo de gelificación para carrageninas la formación de dobles hélices y posteriormente, se propuso la existencia de “zonas de unión” en

la agregación de dobles hélices, concepto que actualmente es utilizado para explicar la formación de redes tridimensionales durante la gelificación de otros hidrocoloides. Anteriormente, Smidsrod *et al.*, (1971), sugirieron un mecanismo de gelificación para la κ -carragenina en el que hélices simples se acomodaban para formar un “enrejado” que se mantiene unido a través de cationes presentes en el medio.

Sin embargo, al analizar que las carrageninas gelificantes (ι y κ) pueden contener diversas secciones homogéneas capaces de formar zonas de unión y que el modelo de Smidsrod no explica claramente la forma de asociación de hélices, originó que muchos autores apoyaran el modelo de gelificación de carrageninas propuesto por Morris *et al.*, (1980), tal como se observa en la Figura II.6. Estos autores postulan que durante el proceso de enfriamiento las cadenas de carragenina se asocian en dobles hélices, interrumpidas por irregularidades en la secuencia de galactosa que originan dobleces formando pequeños dominios de dobles hélices. Esto ocurre independientemente de la presencia de cationes y no necesariamente lleva a la formación de un gel; para que esto suceda, los dominios se deben unir para formar una red tridimensional donde los cationes actúan para favorecer dicha agregación.

II.1.2.7 PRINCIPALES APLICACIONES DE LAS CARRAGENINAS EN SISTEMAS ALIMENTICIOS

El 70 % del total de las aplicaciones de las carrageninas corresponde a aquellas que se hacen en la industria alimentaria. En esta industria se distinguen dos clasificaciones principales. Las carrageninas que son aplicadas en sistemas lácteos y aquellas que son aplicadas en sistemas acuosos. Las características de textura que son impartidas como resultado de la interacción única de las carrageninas con la caseína, las hacen apropiadas para proporcionar una amplia variedad de texturas en productos alimenticios. En el Cuadro II.4 se muestran las principales aplicaciones de algunos hidrocoloides. La adición de carrageninas a los sistemas alimenticios requiere de un agente disolvente, un dispersante, y/o agitación mecánica. Si la adición no se lleva a cabo adecuadamente, resulta en una tendencia a formar grumos. La presencia de “grumos” es indeseable debido a su dificultad para dispersarlos.

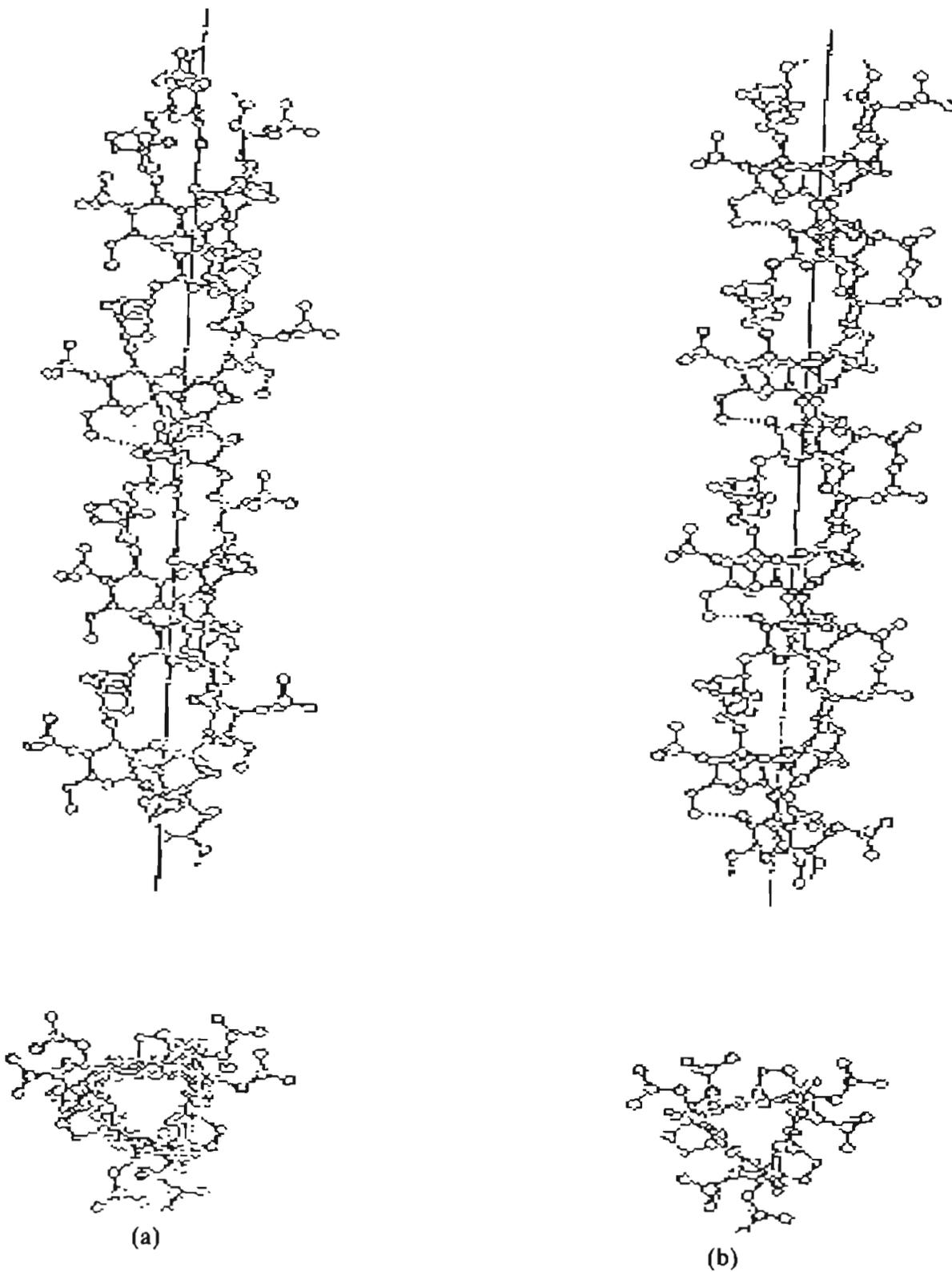
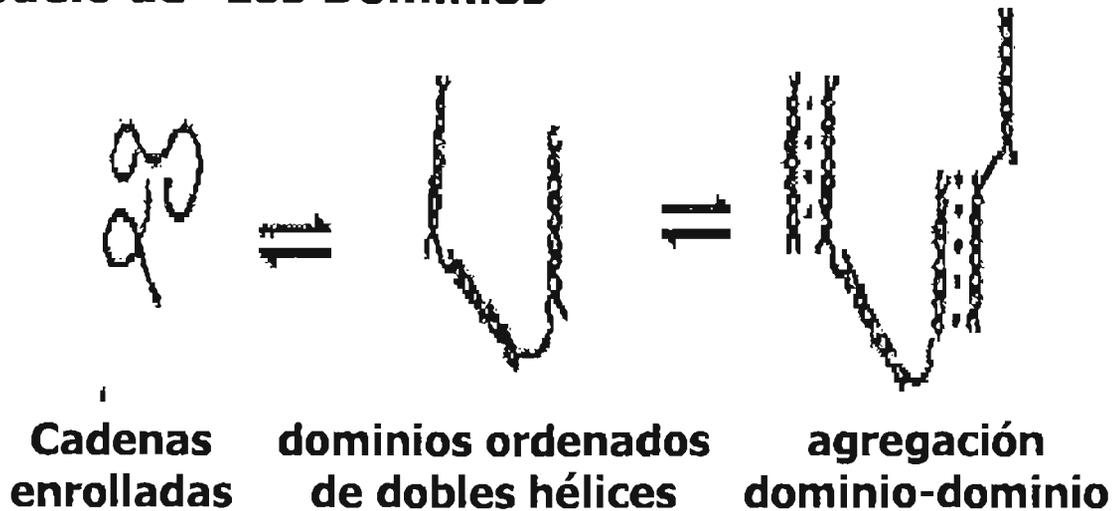


Figura II.5 Estructuras de doble hélice propuestas para (a) κ -carragenina, y (b) ι -carragenina (Piculell, 1995).

Modelo de "Los Dominios"



Modelo de Hélices anidadas

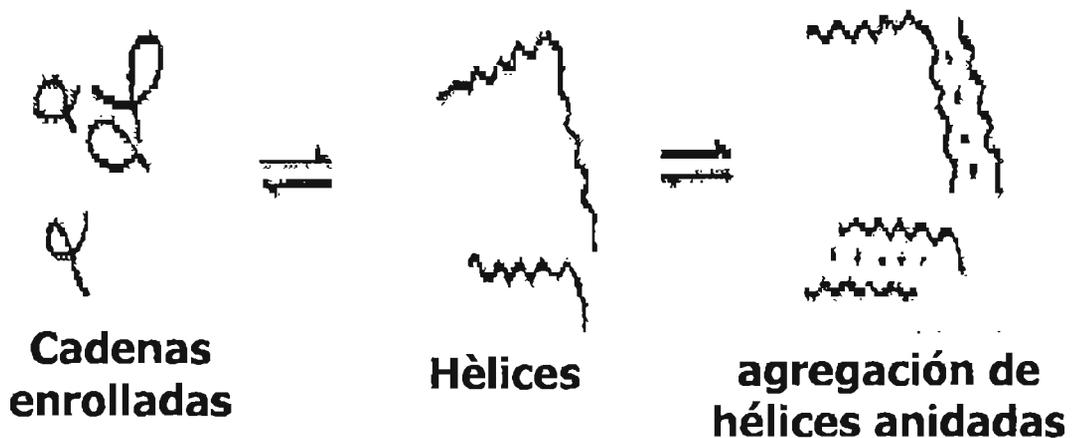


Figura II.6 Modelos de gelificación para ι y κ -carragenina (modelo de "los dominios", propuesto por Morris *et al.*, 1980) y para κ -carragenina (modelo de "hélices anidadas", propuesto por Smidsrod *et al.*, 1971).

La formación de grumos puede prevenirse siguiendo varios métodos:

1. Premezclado con un dispersante (por ejemplo azúcar).
2. Adición de un “retardante” (por ejemplo sales, glicerina).
3. Adición lenta del estabilizador en solventes fríos agitados.
4. Empleando agitadores de alta velocidad.

En la literatura (Fernández *et al.*, 1995) se han investigado otros sistemas de mezclas de κ -carragenina y goma de mezquite, tal como se muestra en la Figura II.7, en este tipo de espectros se presentan comportamientos muy similares a los de mezclas de κ -carragenina y galactomananos, donde los bajos contenidos de galactosa en el mezquite le confiere a la mezcla con κ -carragenina un comportamiento reológico comparable al de los geles de goma guar con xantana a una concentración similar.

Ante el creciente interés por la obtención de sistemas gelificantes, que puedan solucionar demandas específicas (amplio intervalo de estabilidad térmica, respuesta a la salinidad), surge la necesidad de un entendimiento molecular de los mecanismos de gelificación. De acuerdo con esto, muchos de los estudios recientes acerca de las carrageninas han sido dirigidos al establecimiento, por una parte, de las relaciones estructura *versus* función y por otra parte los mecanismos generales, por medio de los cuales el ambiente molecular puede influenciar la gelación (Morris, 1990; Fernández *et al.*, 1994).

En este contexto la investigación de polisacáridos de origen natural ha sido poco estudiado y por consiguiente, sus usos en la industria de alimentos es muy limitado. Una alternativa tecnológica interesante en función de las características funcionales que imparte a los medios acuosos donde éste interviene es la goma de *Opuntia ficus indica* y es de interés la mezcla de éste con polisacáridos gelificantes.

Cuadro II.4 Propiedades de los hidrocoloides comparados con la *kapa* y *iota*-carragenina

Propiedad	κ -Carragenina	ι -carragenina	Xantana	Goma arábica	CMC
Solubilidad En agua	Más de 70°C	Más de 70°C. Al enfriarse con K^+ y Ca^{2+} forma soluciones tixotrópicas	En frío y caliente	En frío y caliente	En frío y caliente
Solubilidad En leche	Más de 70°C	Más de 70°C	En frío y caliente	En frío y caliente	En frío y caliente
Otros factores que influyen en solubilidad	Se incrementa al decrecer Na^+ , K^+ y Ca^{2+}	Se incrementa al decrecer Na^+ , K^+ y Ca^{2+} .	-----	Incrementa al subir el pH a más de 6	Incrementa al bajar PM, subir pH y cationes
Viscosidad	Baja	Media	Alta	Baja	Alta
pH óptimo	4 – 10	4 – 10	1 – 13	4,5 – 10	3 – 10
Condiciones de gelación	Presencia de K^+ , Na^+ o Ca^{2+} , T debajo de Tgelificación	Presencia de Ca^{2+} , Na^+ o K^+ , T debajo de Tgelificación	Presencia algarrobo, Tara y cassia. T debajo de Tgelificación	No gelifica	No gelifica (puede ocurrir con cationes trivalentes)
Atributos de Textura en el Gel	Fuerte, quebradizo: más al ión. K^+ y Ca^{2+} desciende. con algarrobo	Suave, cohesivo; tixotrópico (se pierde con algarrobo)	Cohesivo, gomoso, termo reversibles	No gelifica	No gelifica
Temperatura de gelación	Incrementa al incrementar K^+ , Na^+ , Ca^{2+}	Incrementa al incrementar K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , y algarrobo	Constante	No gelifica	No gelifica
Fuerza del gel	Incrementa al incrementar concentración, K^+ , Ca^{2+} y algarrobo	Incrementa al incrementar concentración, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y algarrobo	Incrementa al incrementar la concentración	No gelifica	No gelifica
Efecto del pH neutro sobre la leche	Interacción iónica, incrementa la fuerza del gel	Interacción iónica, incrementa la fuerza del gel	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Efecto sobre la leche pH ácido	Precipitación por debajo del punto isoelectrico	Precipitación por debajo del punto isoelectrico	Precipitación por debajo del punto isoelectrico	Ninguno	Ninguno

Fuente: Therkelsen, 1983.

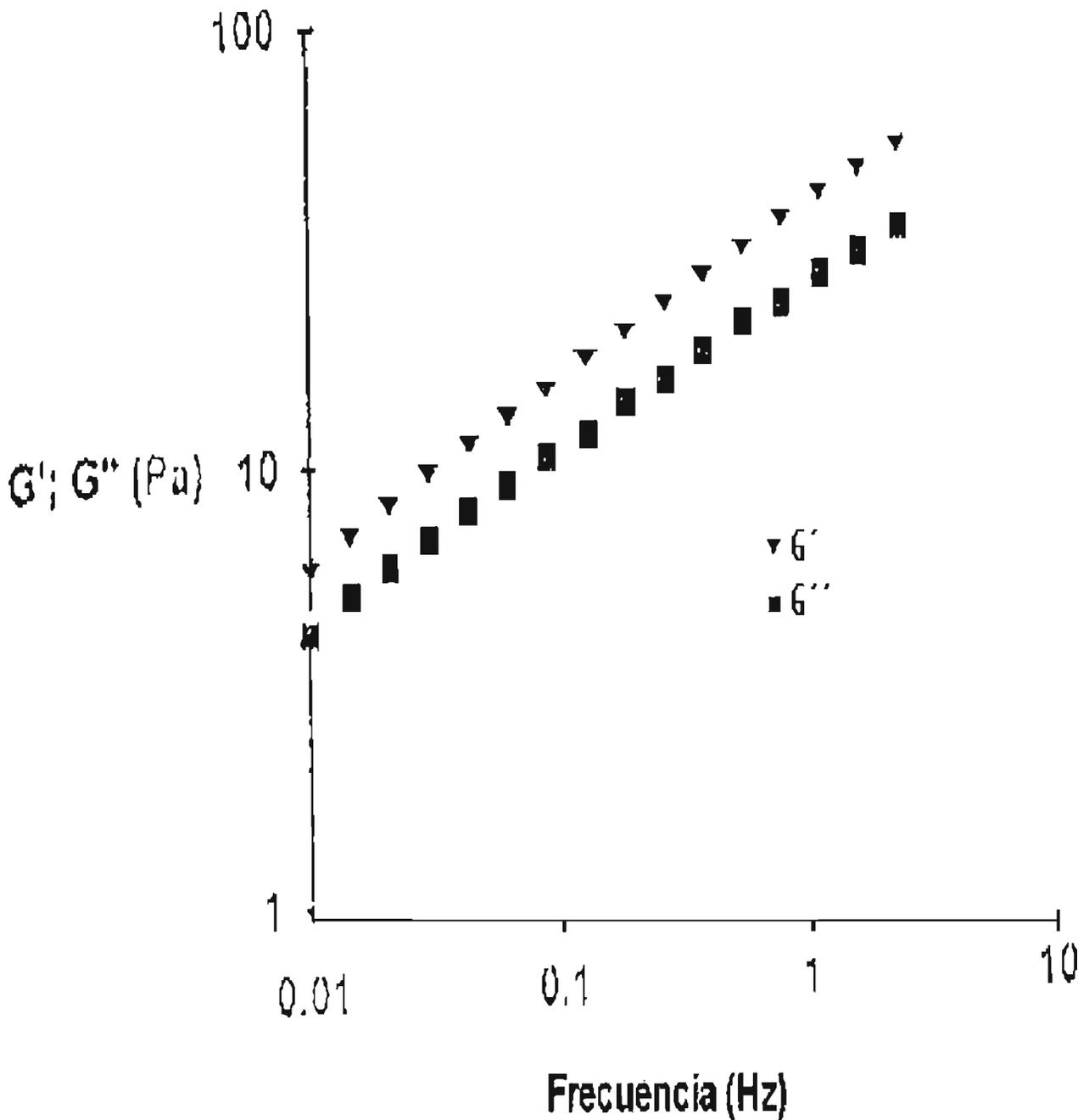


Figura II.7 Espectros mecánicos dinámicos de mezclas de geles de κ -carragenina con goma de mezquite (relación 1:4) y una concentración total de 1 % (p/p) y KCl al 0.5% (p/p) (Fernández *et al.*, 1995).

II.1.3 POLISACARIDOS NATURALES A PARTIR DE CACTACEAS

En las últimas décadas ha aumentado el interés por el uso de hidrocoloides de origen natural, principalmente por la inquietud de mejorar las alternativas existentes en el mercado, buscando hidrocoloides con propiedades funcionales novedosas. Con base en lo anterior, se han buscado alternativas a partir de exudados gomosos, por lo que una alternativa interesante parece ser a partir de las cactáceas.

En México, una planta originaria del continente americano y ampliamente distribuida en el antiplano mexicano es la *Opuntia ficus indica*. Esta pertenece a la familia de las cactáceas y se encuentra localizada en la mayoría de las condiciones ecológicas, llegando a ocupar cerca de 30 millones de hectáreas en diferentes estados: Coahuila, Nuevo León, Zacatecas, San Luis Potosí, Guanajuato, Hidalgo, Chihuahua, Tamaulipas, Durango y Aguascalientes (Rámirez, 1972; Bravo-Hollins, 1978; Pimienta, 1990).

La *Opuntia ficus indica* es muy adaptable a diversas condiciones de suelos (por ejemplo, suelos calcáreos, arenosos, con pH alcalino y altitudes que varían de 800 y 2500 m) y en su desarrollo requiere temperaturas anuales entre 18 - 25 °C (Rámirez, 1972; Bravo-Hollins, 1978; Pimienta, 1990). De acuerdo a lo anterior, resulta prometedor la obtención de una goma a partir de esta especie.

II.1.3.1 TAXONOMIA DE LAS CACTACEAS

Las plantas conocidas bajo el nombre común de nopal han sido clasificadas de la siguiente forma:

Familia	Cactáceas
Genero	<i>Opuntia</i>
Subgénero	<i>Platyopuntia</i>

Estas plantas en general poseen la característica de ser arborescente, arbustivas o rastreras, con o sin tronco bien definido, artículos aplanados (cladodios), de forma lanceolada, elípticos, las

espinas no llevan vainas, las flores son grandes, frecuentemente amarillas, aunque a veces son de color: rosa, anaranjado o rojizo. En este estudio se utilizó el nopal verdura cultivado en Milpa Alta, D.F., el cual se detalla más en el Informe SARH de 1981. Esta especie tiene como nombre científico: *Opuntia ficus indica*.

Estas plantas, además, presentan las características físicas de ser de 3 a 5 metros o más, de tallo leñoso bien definido de 60 cm a 1.5 m de altura y 20 a 30 cm de diámetro. Sus artículos son oblongos de 30 a 60 cm de largo y 20 a 40 cm de ancho y 1.9 a 2.8 cm de grueso. Color verde opaco y sus espinas casi siempre ausentes, y cuando existen son escasas y pequeñas. Las flores de 7 a 10 cm de diámetro y como de 6 a 8 cm de largo y su fruto oval, de 5 a 10 cm de largo y de 4 a 8 cm de diámetro, son más utilizadas para el consumo directo.

II.1.3.2 CONDICIONES CLIMATICAS PARA LA PRODUCCION DEL NOPAL (*Opuntia ficus indica*)

El nopal empleado en este estudio fue el *Opuntia ficus indica* de una misma época de cosecha y de la Delegación Política de Milpa Alta, ubicado al sur del Distrito Federal. Esta Delegación Política limita al sur con el Estado de Morelos y al este con el Estado de México. En el Estado de México, el conjunto de condiciones que favorecen la producción anual son:

Latitud:	18.8 ° Norte.
Temperatura:	Promedio anual de 10-12 °C (máx. 27.5 y mín. 3 °C).
Altitud:	Entre 2000 y 3000 m sobre el nivel del mar.
Precipitación pluvial:	Promedio anual de 924 mm.
Suelo:	De profundidad media, de composición arcillosa.
Clima :	húmedo.

Estas condiciones favorecen las poco más de cuatro mil hectáreas dedicadas al cultivo del nopal, que representan el 75% de la superficie total nacional y el 83% del volumen de producción nacional (Informe Técnico S.A.R.H, 1993). Es importante destacar que los rendimientos son muy variables de región en región, si se considera que las características propias del cultivo en algunas zonas se dan casi en forma silvestre.

La mayor concentración de la superficie del nopal verdura (*Opuntia ficus indica*) en el país, se localiza en el Distrito Federal, siendo éste el principal productor (Cuadro II.5). Su precio medio rural y el de producción varía considerablemente entre los estados productores, tal como se aprecia en el Cuadro II.6.

Cuadro II.5 Cultivo del nopal de *Opuntia ficus indica* en México

ESTADO	SUPERFICIE SEMBRADA (ha)	SUPERFICIE COSECHADA (ha)	PRODUCCIÓN (Ton)	RENDIMIENTO (Ton/ha)
AGUASCALIENTES	28	28	486	17321
BAJA CALIFORNIA NORTE	191	130	1972	15179
BAJA CALIFORNIA SUR	8	6	96	16000
DISTRITO FEDERAL	4057	4024	211916	52663
JALISCO	66	54	1274	23593
MÉXICO	210	191	906	4215
MICHOACÁN	36	20	304	15200
MORELOS	225	225	1100	4889
SAN LUIS POTOSÍ	376	376	1128	3000
SONORA	62	62	744	12000
TAMAULÍPAS	228	228	1856	8140
ZACATECAS	40	36	394	10944
TOTAL	5678	5428	<u>222288</u>	40952

Fuente: Dirección General de Información Agropecuaria, Forestal y de Fauna Silvestre de la S.A.R.H., 1993.

Cuadro II.6 Precio del nopal de *Opuntia ficus indica* en México

ESTADO	PRECIO MEDIO RURAL (\$/TON)	VALOR DE LA PRODUCCION (\$)
AGUASCALIENTES	584	283,240
BAJA CALIFORNIA NORTE	1,182.81	2,332,505
BAJA CALIFORNIA SUR	1,666	159,936
DISTRITO FEDERAL	580	122,911,280
JALISCO	757.26	964,754
MÉXICO	1,229.34	989,616
MICHOACÁN	750	228,000
MORELOS	855	940,500
SAN LUIS POTOSÍ	600	676,800
SONORA	502	373,488
TAMAULIPAS	930	1,726,080
ZACATECAS	881.56	347,334
TOTAL	594.89	132,237,159

Fuente: Dirección General de Información Agropecuaria, Forestal y de Fauna Silvestre de la S.A.R.H., 1993.

Actualmente, el cultivo de esta planta se destina a tres formas de consumo: como verdura, fruta y forraje. Sin embargo, a pesar de que su costo de adquisición es accesible al consumidor (\$ 5.00 por kilogramo de nopal, 2004), la oferta es mayor que la demanda. Una alternativa a estos problemas, así como a pérdidas poscosecha, posiblemente sea su uso para la extracción de goma a partir del mucílago.

La obtención de esta goma, a partir del mucílago de *Opuntia ficus indica*, por medio de disolventes orgánicos y el conocimiento de las propiedades reológicas y funcionales resulta de interés en el conocimiento y en la determinación de sus posibles aplicaciones.

El uso de las cactáceas como fuentes de gomas es muy reducido. Comercialmente sólo se conoce el uso de la goma de cholla, la cual se extrae de la planta "*Opuntia fulgida*" y es usada como adhesivo (Saag *et al.*, 1975). Además, esta goma es utilizada como espesante y estabilizador. Sin embargo, las posibilidades de utilización de la goma de *Opuntia ficus indica* son prometedoras dada la similitud que presenta en su estructura química descrita a continuación con algunas gomas comerciales (las pectinas y alginatos, por ejemplo).

Actualmente en México, la especie *Opuntia ficus indica* es una especie ampliamente distribuida a partir de la cual se han obtenido muchos híbridos distribuidos mundialmente. El hecho de que esta planta secreta un compuesto mucilaginoso constituido en su mayoría por polisacáridos ha enfocado la atención de este trabajo de investigación. El objetivo de este estudio es obtener productos que puedan utilizarse como sustitutos de polisacáridos o en mezclas con otros polisacáridos comercialmente empleados.

Normalmente, casi todas las gomas son solubles en agua fría, dando como resultado líquidos mucilaginosos. De acuerdo a lo reportado en la literatura, "mucílago" es una designación que se usa para definir ciertas sustancias gelatinosas que se encuentran en algunas plantas naturales (Saag *et al.*, 1975). El mucílago puede existir como una sustancia intracelular y muchas veces es una reserva de alimento o de agua. Los mucílagos han sido divididos en tres grupos, de acuerdo a sus características químicas (Saag *et al.*, 1975) :

1. Los polisacáridos neutros que contienen uno o más azúcares residuales, unidos a su vez a través de grupos reductores, con la formación de sustancias de alto peso molecular.
2. Polisacáridos que contienen residuos de ácido urónico, así como otros residuos de azúcares.
3. Los mucílagos de algas que contienen sales, ésteres y azúcares formadores de moléculas de alto peso molecular. En general, los mucílagos son generalmente hetero polisacáridos, conteniendo una variedad de ácido urónico.

II.1.3.3 ESTRUCTURA QUÍMICA PROPUESTA PARA EL MUCÍLAGO DE *Opuntia ficus indica*

Los pocos estudios reportados en la literatura sobre la composición química de la *Opuntia ficus indica* coinciden en la presencia de galactosa, arabinosa, ramnosa y xilosa. Además de ácido galacturónico y ácido urónico, aún cuando éstos están presentes en cantidades pequeñas comparadas con las pectinas (Saag *et al.*, 1975; Mindt, 1975; McGarvie-Parolis, 1979, 1981). La mayoría de las gomas naturales son polisacáridos complejos aniónicos metálicos (Klose y Glicksman, 1970). Diversos estudios han reportado que el mucílago de cactáceas es una fibra que contiene una molécula de diferentes azúcares (McGarvie y Parolis, 1979, 1981; Trachtenberg *et al.*, 1981, 1982). La *Opuntia ficus indica* tiene una estructura fisicoquímica secundaria. Los azúcares más abundantes de la *Opuntia ficus indica*, según McGarvie *et al.*, 1981) se reportan en el Cuadro II.7 y en la Figuras II.8.

Cuadro II.7 Principales azúcares del mucílago de *Opuntia ficus indica*

Arabinosa	(42.4%)
Ramnosa	(6.4%)
Galactosa	(18.4%)
Xylosa	(24.5%)

Fuente: McGarvie y Parolis, 1979, 1981.

Adicionalmente, el mucílago contiene una considerable cantidad de ácido galacturónico (8.4 %), el cual tiende asociarse fuertemente en presencia de iones calcio. La composición química del mucílago se presenta en el Cuadro II.8. Por otro lado, se ha reportado que la producción de mucílago es una característica de la familia de las cactáceas. Este es un polisacárido ácido (pH=4.5 a 5.7) que posee una estructura ampliamente ramificada. Las unidades de azúcares del mucílago forman un polisacárido ramificado de ácido galacturónico y ramnosa como unidades centrales. Las cadenas laterales tienen a su vez un esqueleto formado de β -galactosa, el cual se encuentra unido a ramnosas en el eje central, y ramificaciones laterales con unidades de arabinosa, xilosa y galactosa (McGarvie *et al.*, 1979, 1981) su estructura se presenta en la Figura II.8. El mismo estudio indica que el mucílago es esencialmente homogéneo.

Cuadro II.8 Composición química del *Opuntia ficus indica*

ANÁLISIS	CARACTERÍSTICA	FUENTE
HUMEDAD	90-95 %. El agua es el principal componente de los nopales y su contenido varía con la especie, humedad del suelo, la disponibilidad del agua en éste y edad de la planta.	Villarreal <i>et al.</i> , 1963
COMPUESTOS NITROGENADOS	7.33-13.63 % Este elemento se encuentra en compuestos como las proteínas, en las pencas varía de 5.2-23% en base seca.	Villarreal <i>et al.</i> , 1963
LÍPIDOS	1.22 % El contenido de lípidos es bajo. Posee proporciones variables de triglicéridos, ceras, resinas, látex, flavonoides, taninos, pigmentos clorofiloides y carotenoides.	Villarreal <i>et al.</i> , 1963 Bravo-Hollins, 1978
CARBOHIDRATOS	8.49 % Los principales carbohidratos son: glucosa, fructosa, arabinosa, xilosa, galactosa y ácido galacturónico.	Mc Garvie y Parolis, 1979; 1981
VITAMINAS	Presencia de ácido ascórbico, caroteno, tiamina, riboflavina y niacina.	Villarreal <i>et al.</i> , 1963
OTROS COMPUESTOS ORGÁNICOS	Se encuentran en menor proporción: almidones, aceites, celulosa, sustancias pécticas, ceras, saponinas, aceites esenciales, resinas, latex, fenoles, pigmentos y alcaloides.	Villarreal <i>et al.</i> , 1963
GOMAS	Esta formada por: ácido galacturónico, L-arabinosa, D-xilosa, D-galactosa, y trazas de L-ramnosa.	Bravo-Hollins., 1978

La estructura del mucilago está constituida principalmente por azúcares neutros y un azúcar ácido. El pH del medio en el que se encuentra es 4.7. Los estudios existentes son referentes a su estructura química principalmente y hasta el momento no existen estudios reportados en la literatura en cuanto a sus propiedades reológicas en condiciones de flujo de cizalla simple u oscilatorio.

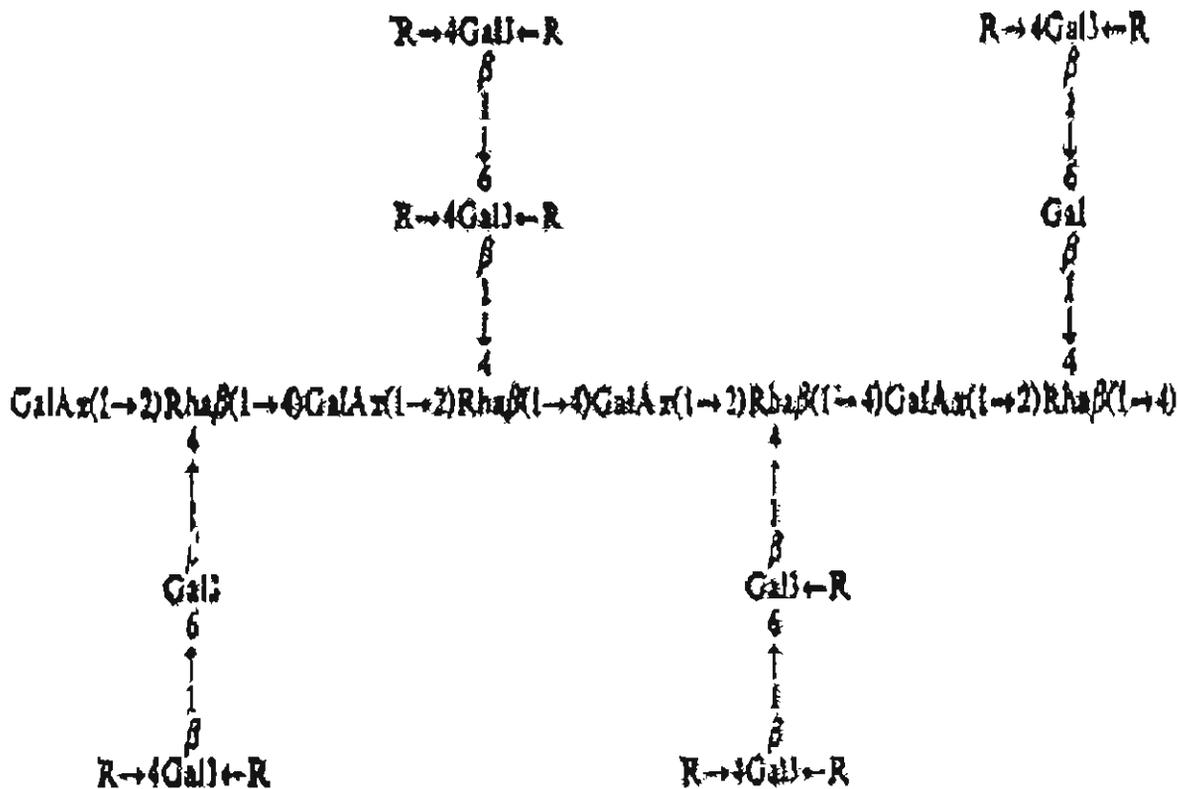


Figura II.8. Estructura de los polisacáridos que conforman al mucilago de *Opuntia ficus indica* (Mc Garvie-Parolis, 1979; 1981).

El mucilago de nopal probablemente consiste de un grupo de estructuras muy similares que difieren principalmente en el peso molecular. Estudios realizados por medio de una oxidación con ácido crómico del polisacárido revelan que 75, 72, 60 y 42 % de la galactosa, xilosa, ramnosa y residuos de arabinosa respectivamente fueron degradados después de 4 h. Esto indica que los residuos de ramnosa, galactosa y xilosa están unidos por enlaces β (McGarvie y Parolis, 1979).

En estudios previos se han reportado proporciones equimolares de ramnosa y ácido galacturónico en el mucílago nativo y en el degradado. La concentración de ramnosa y ácido galacturónico se incrementa con el tiempo de hidrólisis. Una hidrólisis parcial sugiere la presencia de ramnosa y ácido galacturónico en la capa externa principal del mucílago (McGarvie y Parolis; 1981).

II.1.3.4 PROPIEDADES FUNCIONALES DE LA GOMA DE *Opuntia ficus indica*

Los primeros trabajos reportados sobre las propiedades funcionales de la goma de *Opuntia ficus indica* son los referentes a Trachtenberg y Mayer, (1982). Estos autores reportaron que el mucílago purificado es una molécula constituida por un heteropolisacárido de alto peso molecular con variación en el contenido de ácido urónico y cuya viscosidad intrínseca en solución acuosa reporta valores en un intervalo de 1500-2000 cm^3/g . Los autores sugieren que esta molécula es polielectrolítica cargada negativamente.

Trachtenberg *et al.*, (1982) observaron que remplazando la solución acuosa por un buffer como disolvente se presentó una reducción en la viscosidad intrínseca, tal vez debida a un efecto electrostático. Además, el incremento del pH en la región ácida causa un incremento en la viscosidad intrínseca, tal como se aprecia en la Figura II.9 debido a que los grupos carboxilos de la estructura del mucílago son ionizados. Concluyeron que la adición de iones Ca^{++} previene el incremento de la viscosidad intrínseca en la región ácida ($\text{pH} < 7.0$) debido a las ligaduras de los grupos carboxilos, lo que evita su ionización. Por lo que, el pH e iones Ca^{++} afectan las propiedades hidrodinámicas (la viscosidad intrínseca) de la molécula de mucílago. En la Figura II.9 se reporta el efecto de la fuerza iónica y del pH respecto a la viscosidad intrínseca observado por Trachtenberg *et al.*, (1982).

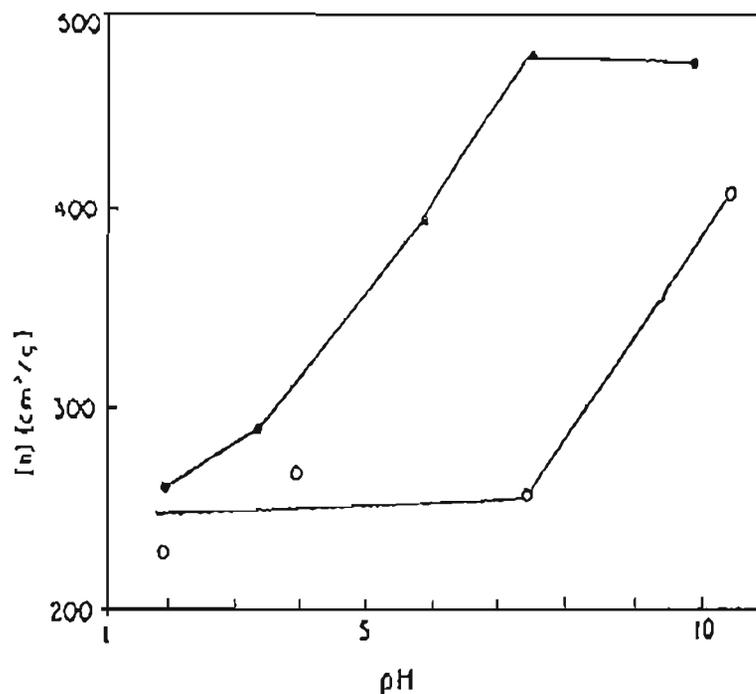


Figura II.9 Curva de viscosidad intrínseca para el mucílago de *Opuntia ficus indica* (Trachtenberg *et al.*, 1982).

II.1.4 PROPIEDADES FUNCIONALES EN MEZCLAS DE BIOPOLIMEROS

Durante años tanto las proteínas como los polisacáridos han sido utilizados para desarrollar o modificar la textura de los alimentos. Sin embargo, en años recientes el uso de mezclas de estas macromoléculas ha abierto la posibilidad de obtener una gama más amplia de texturas y una combinación de propiedades reológicas.

Por otro lado, la presencia de efectos sinérgicos en biopolímeros manifestado por ejemplo, por mezclas de xantana - goma de algarrobo, donde la xantana es la que ejerce mayor efecto en las propiedades reológicas (Williams, 1990; Fernández *et al.*, 1994), ha motivado el interés por buscar alternativas de agentes gelificantes a través de combinaciones de hidrocoloides buscando efectos sinérgicos o mejoras en las propiedades funcionales.

El sinergismo se puede definir como aquella acción cooperativa de compuestos cuyo efecto total es siempre mayor que la suma del efecto de cada uno por sí solo. El estudio de efectos sinérgicos observado entre la xantana y algunos galactomananos (tales como, goma guar, konjac, algarrobo), han despertado la curiosidad e interés de muchos investigadores quienes han tratado de determinar los mecanismos presentes en la asociación de estos polisacáridos y su efecto en las propiedades reológicas resultantes (Williams, 1991; Zhan *et al.*, 1993; Goycoolea *et al.*, 1994 y Lundin *et al.*, 1995). Algunos autores han reportado modelos de interacción, pero ninguno todavía es totalmente aplicado e inclusive se siguen buscando nuevas mezclas con propiedades reológicas atractivas. La compleja interacción de factores involucrados en este tipo de sistemas bifásicos o multifásicos ha propiciado la generación de productos desarrollados sobre una base empírica. Esto ha originado estudios científicos más rigurosos.

Varios estudios reológicos se han enfocado sobre todo en sistemas que involucran mezclas de hidrocoloides, con el objetivo de esclarecer el efecto sinérgico observado en algunas mezclas o con la idea de encontrar nuevas mezclas con propiedades reológicas innovadoras. A pesar de los esfuerzos realizados por conocer adecuadamente la estructura y conformación molecular de muchos hidrocoloides (por ejemplo, xantana, gelana, carrageninas, dextrana, pectina y alginato principalmente), existe aún poca información acerca de sus comportamientos macroestructurales. El conocimiento de los cambios conformacionales que adoptan los hidrocoloides facilita la interpretación e inclusive la respuesta de las propiedades reológicas y de textura de sus soluciones o geles. A pesar de lo anterior, existen muchas dudas por esclarecer en la reología de biopolímeros. En consecuencia se ha optado por auxiliarse de técnicas alternas a la reometría para facilitar la interpretación de los resultados. Entre estas técnicas se cita la calorimetría diferencial de barrido y microscopía electrónica. Los fundamentos de estas técnicas o métodos físicos empleados para estudiar aspectos estructurales y propiedades funcionales de biopolímeros son presentados en el Capítulo IV.

II.2 REOLOGÍA EN HIDROCOLOIDES

La reología es una rama de las ciencias físicas que se encarga de estudiar el flujo y deformación de los materiales. Esta ciencia abarca el área de flujo de fluidos, la cual es de suma importancia para la industria del proceso de alimentos. En productos manufacturados, los “elementos estructurales” pueden ser el resultado de interacciones físicas y/o químicas que tienen lugar entre una o más clases de ingredientes presentes en el sistema alimenticio. Estas interacciones pueden reflejarse en cambios de sus propiedades reológicas resultantes.

Idealmente desde el punto de vista reológico, un material puede encontrarse en cualquiera de estas dos formas: elástico y/o viscoso. Los límites ideales son el sólido perfecto de Hooke y el fluido ideal de Newton, ambos prácticamente inexistentes en la naturaleza, pero de gran interés para el desarrollo teórico de la reología. Así pues, los parámetros reológicos fundamentales son elasticidad y viscosidad. Los productos alimenticios raramente exhiben estos comportamientos de manera ideal. En consecuencia, la reología como toda ciencia, exige el conocimiento de un cierto “lenguaje” o terminología al igual que una simbología propia del campo. Sin esto, es complicado lograr un cabal entendimiento de los fenómenos que trata de describir y estudiar.

II.2.1 FUNDAMENTOS DE REOLOGÍA

Desde el punto de vista reológico, las sustancias más simples son los sólidos ideales o líquidos que son homogéneos e isotrópicos, esto es, que su composición es uniforme y con propiedades iguales a lo largo de todas direcciones. Aunque relativamente son pocos los alimentos que son sólidos simples o líquidos, estas respuestas de materiales ideales pueden servir como puntos de referencia para materiales más complejos.

1. FLUJO VISCOSO IDEAL

Un fluido viscoso ideal es aquel que sujeto a un esfuerzo de cizalla, continua deformándose o fluyendo en tanto el esfuerzo sea aplicado. Para estos materiales no existe la recuperación a su estado original (componente elástico) cuando el esfuerzo es removido. Algunas de las primeras observaciones acerca de la reología del agua son atribuidas a Sir Isaac Newton (1642-1727),

quien escribió que “la resistencia surge por la falta de deslizamiento de un líquido, al igual que en otras cosas, es proporcional a la velocidad con la cual las partes de un líquido son separadas unas de otras”. Así, el agua, los aceites vegetales y las soluciones diluidas como las bebidas, que fluyen de manera similar, se dice que son fluidos newtonianos (Tung y Paulson, 1995). El movimiento del fluido descrito por Newton es conocido como flujo laminar. Este flujo puede ser visualizado por un modelo en el cual delgados planos paralelos del fluido se deslizan unos sobre otros en respuesta a una fuerza cortante aplicada en la dirección del flujo. Existe un gradiente lineal de velocidad, (dv/dy) , a través del fluido en el espacio entre la velocidad cero en la superficie estacionaria, y la máxima velocidad, V_{max} , en la superficie móvil. La rapidez con que se mueve este líquido varía de acuerdo a su distancia del plano superior, la velocidad máxima ocurre en la capa adyacente al plano superior y es cero en la capa adyacente al plano inferior (Lewis *et al.*, 1987).

Así pues, un fluido newtoniano se define como aquel en el cual la representación del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla es lineal. La constante de proporcionalidad se denomina coeficiente de viscosidad (Bird *et al.*, 1977). Este tipo de flujo viene descrito por la ecuación (II.2.1-1):

$$\tau_{xy} = \mu \left(\frac{dv_x}{dy} \right) \quad (\text{II.2.1-1})$$

Sin embargo, el comportamiento de flujo de la mayoría de los alimentos no puede ser caracterizado con una viscosidad constante. A los materiales que muestran una desviación del comportamiento de flujo newtoniano se les conoce generalmente como fluidos no newtonianos (Barnes *et al.*, 1989).

2. COMPORTAMIENTO REOLÓGICO NO IDEAL

Los alimentos son sistemas complejos ya que generalmente son sistemas altamente estructurados que contienen polímeros de alto peso molecular, partículas cargadas, inclusiones multifases e interacciones entre los componentes. En flujo no newtoniano, la viscosidad varía con cambios en la velocidad de cizallamiento, es decir, el esfuerzo cizalla y la velocidad de cizalla no

están relacionados linealmente (Bird *et al.*, 1977; Barnes *et al.*, 1989). Este tipo de flujo viene descrito por la Figura II.10. La viscosidad de estos fluidos puede depender de la velocidad y la duración del cizallamiento. Por otra parte, algunos materiales parecen ser parcialmente viscosos y parcialmente elásticos. Estos son conocidos como materiales viscoelásticos. Estas sustancias no siguen el modelo de Newton y en general son clasificadas como no newtonianos.

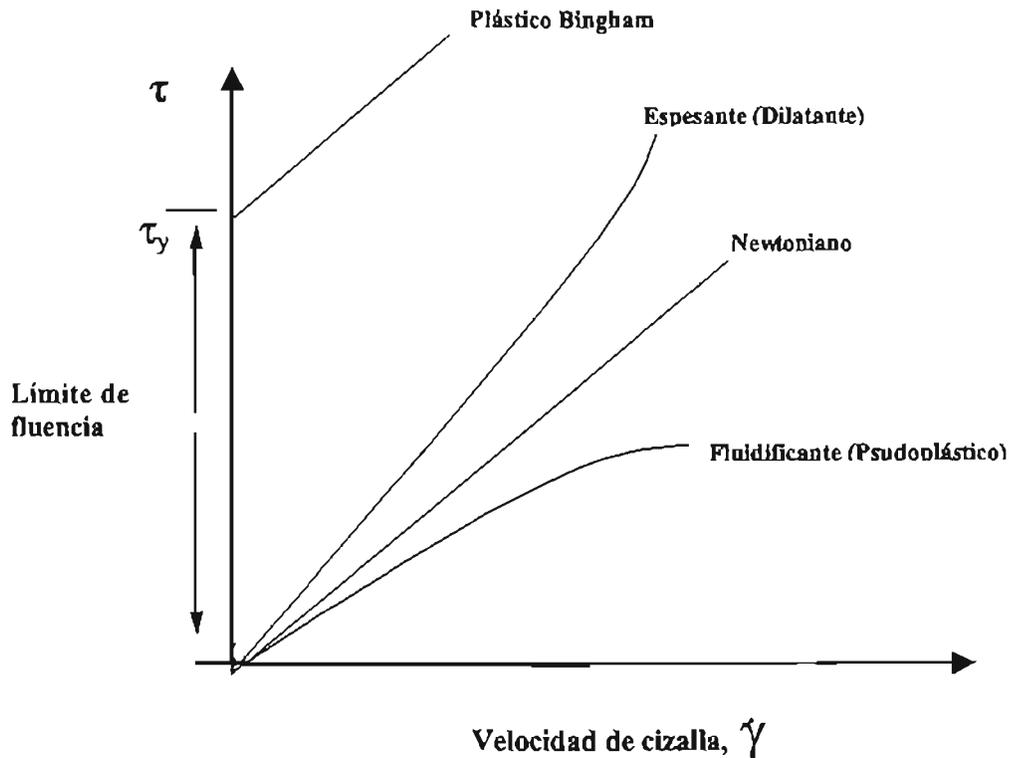


Figura II.10. Comportamiento reológico de diversos materiales (esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla) (Bird *et al.*, 1977).

Este tipo de fluidos se clasifican principalmente atendiendo el comportamiento de esfuerzo de corte respecto a la velocidad de deformación, en:

a) **FLUIDOS INDEPENDIENTES DEL TIEMPO**

La resistencia al flujo, en cualquier posición dentro del fluido, es sólo dependiente de la velocidad de cizalla o del esfuerzo de cizalla en ese punto (Figura II.10). Dentro de los cuales destacan los siguientes ejemplos:

1. **Fluidos de adelgazamiento a la cizalla (Pseudoplásticos).** A este tipo de fluidos corresponden la mayoría de los fluidos no newtonianos, tales como: gomas, mucílagos, emulsiones, dispersiones, etc., los cuales experimentan una disminución de la viscosidad al aumentar el esfuerzo cortante (Bird, *et al.*, 1977, Barnes *et al.*, 1989).

2. **Fluidos reoespesantes (Dilatantes).** Es un fenómeno de espesamiento independiente del tiempo que se da a al aumentar la velocidad de corte. Se trata del fenómeno opuesto al de adelgazamiento a la cizalla (pseudoplasticidad). La gráfica no es lineal, pero los valores de esfuerzo y velocidad de cizallamiento están unívocamente relacionados (Barnes *et al.*, 1989).

Algunas soluciones reoespesantes (dilatantes) son las harinas de maíz y soluciones que contenga concentraciones elevadas de polvos en agua (por ejemplo, concentraciones altas de caolin (>50% p/p con pectinas). El fenómeno de reoespesamiento también es el resultado de factores, como: la concentración y la variación en la forma de los materiales representan un papel crítico en esta conducta. La dilatancia puede ser visualizada como partículas de diferente tamaño y formas encerradas, acomodadas y empacadas herméticamente, de tal manera que el flujo comienza a ser más difícil cuando la presión incrementa. Con el incremento de la velocidad de cizalla, las grandes partículas flexibles llegan a elongarse, gradualmente incrementando el radio axial de las partículas, contribuyéndose así a originarse el fenómeno de la dilatancia (Bird, 1977; Steffe, 1992).

II.2.1.1 MODELAMIENTO MATEMÁTICO DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO NO IDEAL

El modelamiento matemático de los datos de viscosidad de cizalla simple $[\eta]$ como función de la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) pueden ser representados por algoritmos de regresión no-lineal. Los modelos matemáticos para la función viscosidad comúnmente empleados, están descritos por la ecuaciones II.2.1-2, II.2.1-3 y II.2.1-4 :

- **Modelo de la Ley de la Potencia o de Ostwald-de Waele :**

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{II.2.1-2})$$

- **Modelo de Cross:**

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + K_c (\dot{\gamma})^p} \quad (\text{II.2.1-3})$$

- **Modelo de Carreau-Yazuda:**

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (\lambda \dot{\gamma}^2)]^p \quad (\text{II.2.1-4})$$

Donde, n es el índice de pseudoplasticidad; K, Kc, p son constantes del modelo y λ es el tiempo característico del material (Bird, 1987, Steffe, 1992).

En la Figura II.10, se ilustra el grado de desviación del comportamiento newtoniano. En base al modelo de la ley de la potencia, si el índice $n=1$, el fluido es newtoniano, si $n > 1$, se produce espesamiento y el producto es dilatante, si $n < 1$, se produce el adelgazamiento al corte o a la cizalla (pseudoplástico).

b) FLUIDOS DEPENDIENTES DEL TIEMPO

Ejemplos de fluidos no newtonianos, donde el esfuerzo de cizalla es dependiente del tiempo, son:

1. Fluidos Tixotrópicos

La tixotropía es un ablandamiento dependiente del tiempo. La representación gráfica que le corresponde es una curva similar a la de pseudoplasticidad en cuanto que la viscosidad desciende a medida que aumenta la velocidad de cizalla. Difiere, sin embargo, de ella en que la disminución de la viscosidad no está relacionada exclusivamente con la velocidad de cizalla, sino también con el tiempo. Si la representación de la curva de viscosidad μ es función de $\dot{\gamma}$ y del

tiempo, termina formandose una área conocida como histéresis (proceso de deformación en el que las fases de carga y descarga no coinciden) (Steffe, 1992).

2. Fluidos anti-tixotrópicos (Reopécticos)

La reopexia es el fenómeno inverso de la tixotropía, donde es necesario un riguroso control del tiempo en las determinaciones. La reopexia es un espesamiento dependiente del tiempo. Existen dos valores de viscosidad para cada valor de velocidad de cizallamiento (Steffe, 1992).

Los factores que contribuyen a que se observe la tixotropía son los que también contribuyen a la pseudoplasticidad y los factores que causan el comportamiento de flujo reopéctico son los que causan la dilatancia. Ambas conductas son el resultado de un rearrreglo de la estructura con reducida resistencia al flujo. La reopexia implica el espesamiento o rearrreglo estructural con alta resistencia al flujo (Bird *et al.*, 1977; Steffe, 1992).

Además del comportamiento de los fluidos respecto a su componente viscosa (Figura II.10). Algunos fluidos no newtonianos, también tienen características elásticas (como el caucho) y viscosas, por lo que en general son denominados fluidos viscoelásticos. Los fluidos de esta naturaleza exhiben una recuperación elástica de las deformaciones que ocurren durante las condiciones de flujo, es decir, muestran propiedades tanto viscosas como elásticas (Steffe, 1992) donde parte de la deformación se recupera al eliminar el esfuerzo.

Estos fluidos muestran recuperación elástica parcial después de la remoción de la amplitud de deformación o esfuerzo; poseen propiedades de materiales viscosos y elásticos. Esta categoría provee un sistema conveniente para la discusión de los fenómenos reológicos, la cual se detalla en la sección de viscoelasticidad.

Por supuesto, algunos alimentos muestran propiedades con diversas condiciones que pueden incluir dos o más clases de éstas. Por ejemplo, un gel débil puede ser viscoelástico cuando se somete a pequeñas fuerzas y deformaciones, así que puede exhibir una recuperación elástica parcial cuando el esfuerzo de deformación es removido. Con magnitudes y duración mayores de las condiciones de deformación, la estructura del gel puede ser rota y el material

resultante puede fluir. En flujo continuo, la resistencia al flujo puede decrecer con el tiempo mientras la estructura remanente se rompe.

II.2.1.2 FACTORES QUE AFECTAN LA VISCOSIDAD

Dentro de los factores que afectan la viscosidad, están :

1. EFECTO DE LA TEMPERATURA

Los alimentos fluidos están sujetos a diferentes condiciones de temperaturas durante su procesamiento, almacenamiento, transportación, venta y consumo, por lo que las propiedades reológicas pueden ser una función de la temperatura. Generalmente, la viscosidad desciende al aumentar la temperatura (Bird *et al.*, 1977; Vitali y Rao, 1984b). Una ecuación que describe este fenómeno es del tipo Arrhenius:

$$\eta = A \exp(E_a/RT) \quad (\text{II.2.1-5})$$

Donde, η es la viscosidad, A es una constante de ajuste de la ecuación, E_a es una energía de activación (Kcal/g mol), R es la constante de los gases, y T es la temperatura absoluta (K). La aplicación de la ecuación (II.1.1-5) generalmente es aceptada, no obstante que existen otros modelos que describen la funcionalidad de la viscosidad respecto a la temperatura (Bird *et al.*, 1977).

Para el caso de fluidos que obedecen la ley de la potencia, la ecuación (II.2.1-2), es generalmente usada para cuantificar el efecto de la temperatura sobre el índice de consistencia (k), de la siguiente manera (Rao, 1984; Ibarz *et al.*, 1995):

$$K = K_0 \exp(E_a/RT) \quad (\text{II.2.1-6})$$

Donde K_0 es el índice de consistencia y K_0 una constante de ajuste.

2. EFECTO DE LA CONCENTRACION

Otro factor que influye de manera proporcional a la viscosidad es la concentración de sólidos, ya que al aumentar éstos se produce un incremento en la viscosidad. Por lo que, al igual que la temperatura, repercute en ciertas operaciones unitarias, tales como: evaporación, ósmosis inversa, etc. En consecuencia, la viscosidad del producto determina en muchas ocasiones el grado de concentración al que es posible llegar (Lewis, 1987). En jugos y purés de frutas y verduras, por ejemplo, la viscosidad también es afectada por la composición del fruto, la variedad, la época

de cosecha y las condiciones del proceso de transformación (Rao *et al.*, 1984). Los fluidos alimenticios en muchas ocasiones son dispersiones que contienen sólidos, como sucede en los purés, líquidos inmiscibles y emulsiones agua-aceite como sucede en la mayonesa, o gases en el caso de merengues suaves. Los sistemas alimenticios además, se ven afectados por las condiciones del entorno, temperatura, concentración, pH e interacciones con otros sistemas (Bird *et al.*, 1977; Lewis, 1987).

II.2.2 EFECTOS ELÁSTICOS AL FLUJO DE CIZALLA SIMPLE

Algunos hidrocoloides presentan propiedades elásticas al flujo de cizalla muy interesantes. Esto, se puede ver a través de ciertas manifestaciones de la elasticidad, tal como el efecto Weissenberg, es decir, el vórtice invertido en condiciones de flujo de cizalla simple.

II.2.2.1 PRIMERA DIFERENCIA DE ESFUERZOS NORMALES (N_1)

Algunos sistemas alimenticios presentan propiedades elásticas en condiciones de flujo de cizalla. Estas propiedades son importantes en muchas aplicaciones porque determinan la funcionalidad del material. La elasticidad en estas condiciones se estima a través de la medición de los esfuerzos normales, en este estudio en particular, la primera diferencia de esfuerzos normales, N_1 . La segunda diferencia de esfuerzos normales, N_2 , está asociada a las manifestaciones elásticas y es mucho más compleja de evaluar.

Si se considera que, la deformación depende únicamente de la diferencia entre el esfuerzo normal y la presión isotrópica aplicada al material, únicamente es necesario describir la diferencia de dos de ellas para conocer la influencia de la deformación en la diferencia de esfuerzos normales, tal como se describe en las ecuaciones II.2.2-1 y II.2.2-2 (Bird *et al.*, 1977):

$$N_1 = \tau_{11} - \tau_{33} \quad (\text{II.2.2-1})$$

$$N_2 = \tau_{22} - \tau_{33} \quad (\text{II.2.2-2})$$

Las ecuaciones anteriores describen las propiedades elásticas de un material en función de la velocidad de cizalla. Otra manera de representar las propiedades elásticas en flujos de cizalla

es a través de las funciones materiales conocidas como primero y segundo coeficientes de esfuerzos normales, representadas mediante las ecuaciones:

$$\psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{(\tau_{11} - \tau_{22})}{\dot{\gamma}^2} = \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} \quad (\text{II.2.2-3})$$

$$\psi_2(\dot{\gamma}) = \frac{(\tau_{22} - \tau_{33})}{\dot{\gamma}^2} = \frac{N_2}{\dot{\gamma}^2} \quad (\text{II.2.2-4})$$

En el caso de fluidos newtonianos ambos coeficientes $\psi_1(\dot{\gamma})$ y $\psi_2(\dot{\gamma})$ son cero. Para los fluidos poliméricos o polisacáridos complejos que presentan un comportamiento no newtoniano la evaluación de la elasticidad en flujos de cizalla simple se efectúa a través de N_1 y N_2 . De esta manera, con el empleo de las ecuaciones anteriores es posible cuantificar la evolución de la elasticidad en flujo de cizalla. En la Figura II.11 se aprecia este efecto para soluciones acuosas de algunos polímeros reportados en la literatura (Ait-Kadi *et al.*, 1989). En la literatura existen pocos reportes de propiedades elásticas en polisacáridos y sistemas alimenticios. En el caso de sistemas poliméricos estructurados se han reportado algunos datos de la primera diferencia de esfuerzos normales (Bird, 1977; Rao y Steffe, 1992), tal como se observa en la Figura II.11.

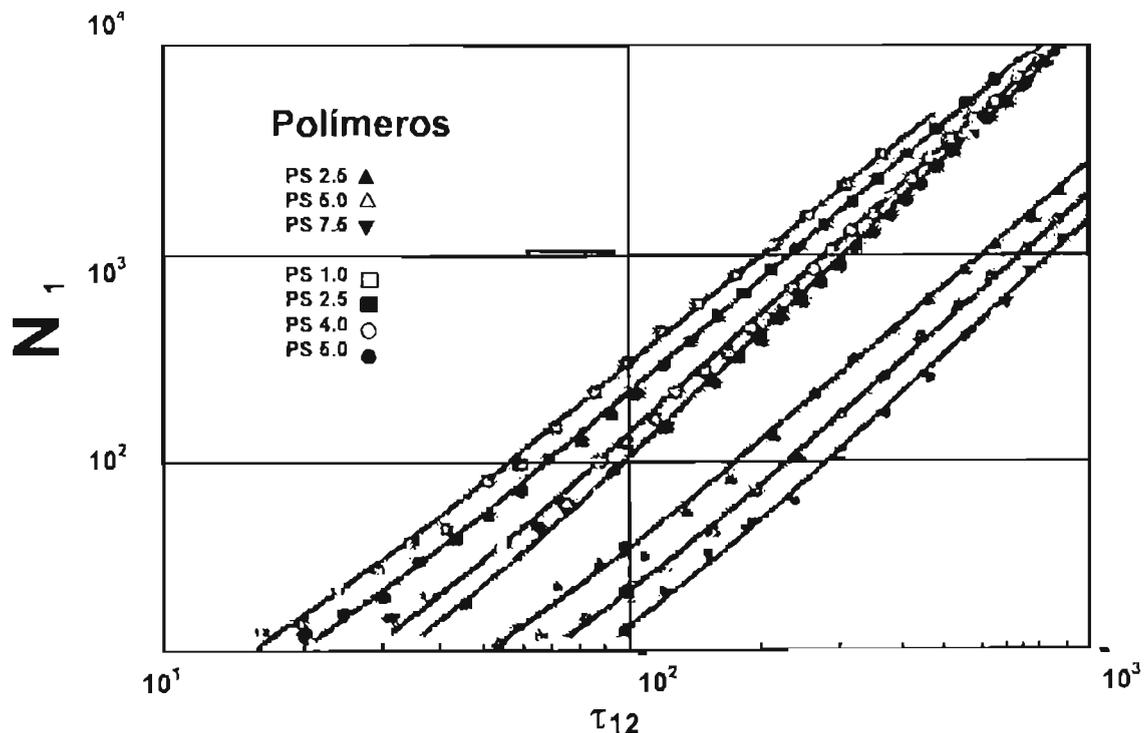


Figura II.11 Primera diferencia de esfuerzos normales como función del esfuerzo de cizalla para varios polímeros de poliestireno (Ait-Kadi *et al.*, 1989).

Finalmente, a pesar de que se conocen de manera empírica las propiedades elásticas que presenta la goma de *Opuntia ficus indica* y ésta se ha empleado en formulaciones de pinturas y shampoos, aún no se encuentran datos reológicos de N_1 reportados en la literatura. Por lo que, mediciones de la primera diferencia de esfuerzos normales (N_1), resultarían de interés para poder cuantificar las propiedades elásticas presentes en este polisacárido, además de poder conocer la manera en que este interacciona entre si a diferentes condiciones impuestas.

II.2.3 FLUIDOS VISCOELASTICOS

Dentro de la clasificación del comportamiento no newtoniano descrito anteriormente en este capítulo, se ha hecho notar que algunos materiales muestran recuperación elástica parcial al removerse el esfuerzo de deformación. Así, estos materiales poseen tanto comportamiento sólido como fluido por lo que son denominados materiales viscoelásticos.

El termino de “viscoelasticidad” hace referencia a la coexistencia de propiedades viscosas y elásticas en un material. Cuando el cuerpo es sometido a un esfuerzo o una deformación, en su interior se generan “reacomodos” moleculares que requerirán tiempos finitos de acuerdo a la estructura del material. Cuando el tiempo invertido en éstos es menor al tiempo de observación, el comportamiento de este material se describirá como “comportamiento viscoso”. En consecuencia, cuando los reacomodos en el interior del cuerpo se llevan a cabo en tiempos muy grandes, mayores al tiempo de observación, el comportamiento se describe como “elástico”.

El comportamiento viscoelástico es inherente a todas las dispersiones de polímeros, sistemas multifase y estructuras de tejidos. Muchos de los alimentos fluidos y semisólidos poseen esta naturaleza. El comportamiento viscoelástico es particularmente relevante en situaciones de movimiento inconstante, esto es, cuando los esfuerzos o deformaciones están cambiando con el tiempo. Por lo que la respuesta dinámica de los materiales viscoelásticos puede ser utilizada para obtener información de aspectos estructurales de un sistema a nivel molecular o predecir el comportamiento a una escala macroscópica.

Las pruebas dinámicas realizadas a través de flujos oscilatorios pueden ser hechas bajo condiciones que no alteren la estructura del material y así satisfacer los requerimientos de la teoría de viscoelasticidad lineal basada en deformaciones y esfuerzos infinitesimales. En esta sección se exponen brevemente los principios de la reometría oscilatoria de pequeña amplitud y su aplicación en sistemas gelificantes. Cabe mencionar que en la reometría oscilatoria se somete al material a deformaciones de pequeña amplitud sinusoidal (γ) que pueden ser descritas como una función del tiempo (Bird, 1977; Tschoegl, 1989; Rao, 1992) :

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (\text{II.2.3-1})$$

Donde, γ_0 , es la máxima amplitud de deformación y ω , es la frecuencia oscilatoria. De esta manera, la velocidad de deformación o velocidad de cizalla, es la primera derivada de la deformación respecto al tiempo:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} = \omega \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (\text{II.2.3-2})$$

Para un sólido de Hooke, el esfuerzo es directamente proporcional a la deformación, tal como se expresa en la siguiente ecuación:

$$\tau = K [\gamma_0 \text{sen}(\omega t)] \quad (\text{II.2.3-3})$$

y para un fluido newtoniano, exhibirá una proporcionalidad directa entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla (ley de Newton):

$$\tau = \eta [\omega \gamma_0 \cos(\omega t)] \quad (\text{II.2.3-4})$$

Por otro lado, en un material viscoelástico, la función de esfuerzo está compuesta tanto de una porción elástica y una viscosa, y puede ser descrita de la siguiente manera:

$$\tau = \gamma_0 (G' \text{sen } \omega t + G'' \cos \omega t) \quad (\text{II.2.3-5})$$

Donde, G' , es llamada el módulo dinámico de almacenamiento de cizalla, el cual es una medida de la energía recobrada por ciclo de deformación de cizalla sinusoidal aplicada y es definido como la relación entre el esfuerzo en fase respecto a la deformación. El módulo de pérdida, G'' es un estimado de la energía disipada por ciclo como calor y es definida como la relación entre el esfuerzo fuera de fase respecto a la deformación sinusoidal. Curvas típicas de flujo de cizalla oscilatoria se muestran en la Figura II.12.

La relación entre los módulos de pérdida y almacenamiento es numéricamente igual a la tangente del ángulo de cambio de fase viscoelástica. La tangente es una medida de la energía perdida comparada con la energía almacenada en un ciclo de deformación. Esta relación es descrita como la tangente de pérdida, mediante la siguiente ecuación:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{II.2.3-6})$$

La tangente de pérdida es de interés práctico en el estudio de cambios reológicos, como la formación de gel por medio de interacciones de ingredientes en un sistema alimenticio donde la $\tan \delta$ disminuye conforme la red de gel es formada y la naturaleza del material se vuelve más elástica (Tung y Paulson; 1995). Otro parámetro reológico que caracteriza a la viscoelasticidad es la viscosidad dinámica, η' (expresada en unidades de viscosidad). Esta viscosidad describe los efectos disipativos de la deformación alternativa y se encuentra dada por:

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (\text{II.2.3-7})$$

La interpretación de los espectros mecánicos dinámicos son muy útiles para identificar por ejemplo, polímeros que no interactúan. Los módulos viscoelásticos muestran las propiedades físicas macroscópicas que pueden apreciarse visualmente. Por ejemplo, las diferencias en características de fluidez entre las dispersiones de goma guar y de xantana pueden ser explicadas a través de los módulos G' y G'' , donde las propiedades elásticas de la xantana se muestran significativamente mayores que para la disolución de goma guar. Tal como se observa en la Figura II.12 (Doublier *et al.*, 1992).

Las formas características de varios parámetros viscoelásticos graficados como función de la frecuencia oscilatoria, pueden ser asociadas cualitativamente a diferentes tipos de respuesta molecular (Ferry, 1980; Rao, 1992). Estos parámetros son de relevancia en la determinación el comportamiento de flujo macroscópico.

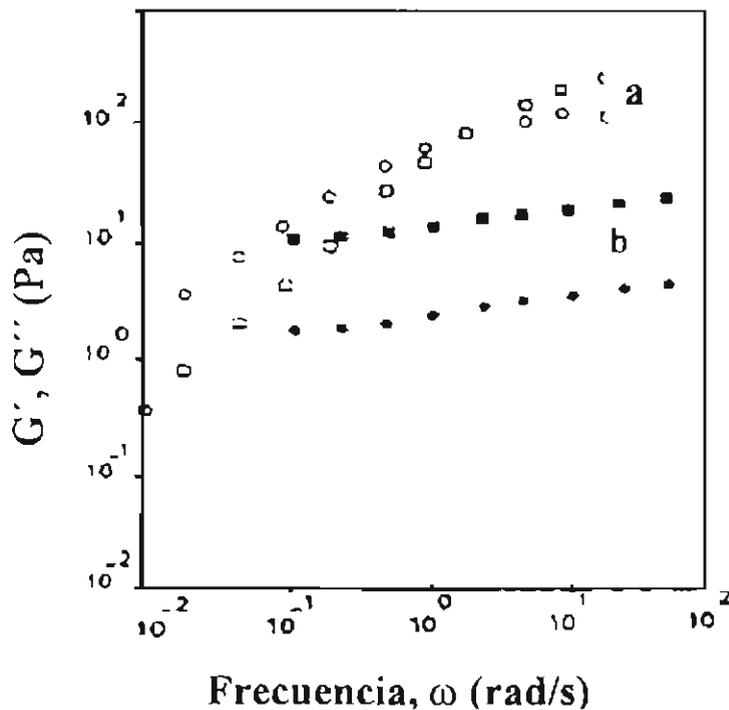


Figura II.12 Espectros mecánicos que describen las propiedades elásticas de: a) una solución macromolecular de goma guar al 3 %, y b) dispersión de xantana al 0.5 % (Doublier *et al.*, 1992).

La caracterización viscoelástica en el campo de hidrocoloides es reciente, donde los agentes gelantes han despertado un interés muy particular; sin embargo, el intervalo de observación en la mayoría de estos sistemas contempla rangos de deformación muy pequeños. Lo anterior no le resta importancia a las propiedades viscoelásticas lineales, ya que tienen utilidad cuando se requiere relacionar la estructura molecular de macromoléculas con su respuesta mecánica lineal.

II.2.4 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO EN GELES

Es indiscutible la importancia de los geles y de los procesos de gelificación en los alimentos. Esta propiedad funcional se ha explotado en tecnologías aplicadas a sistemas alimenticios, tales como la fabricación de quesos, jaleas, yogurt, flanes, budines, etc. A pesar de lo anterior, el conocimiento del fenómeno de gelificación y de las propiedades reológicas de estos

sistemas no ha tenido un avance considerable. Para empezar, existe una diversidad de definiciones de gel, muchas de ellas se enfocan a la estructura molecular y otras a las características reológicas que presentan estos sistemas. La gran dificultad que existe para definir un gel se debe principalmente a la gran complejidad y diversidad estructural que existe en los sistemas gelificados.

Clark *et al.* (1992) describen a un gel como un material que contiene una red continua, bien definida, constituida a partir de un polímero (fase sólida) y sumergida en un solvente acuoso (fase líquida). En esta definición se hace énfasis en la microestructura del gel. Otros autores hacen uso de términos reológicos para definir un gel. A su vez, Ziegler y Foegeding (1979), definen un gel como una red tridimensional continua de dimensiones macroscópicas que no muestra flujo estacionario, a pesar de estar inmersa en un medio líquido. Según los autores, un gel puede comportarse como un sólido, pero sin perder las características brindadas por el componente líquido. Al referirse al “flujo no estacionario”, necesariamente se tiene que hacer referencia a la escala de tiempo de observación experimental y a la magnitud del esfuerzo o deformación de cizalla para complementar esta definición (Clark *et al.*, 1992).

En la literatura se ha asumido que la gelificación se genera por entrecruzamientos entre cadenas de polímeros mediante:

- Enlaces covalentes,
- Interacciones físicas menos estables (puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der-Waals, interacciones hidrofóbicas, atracciones electrostáticas).

Los geles pertenecientes al primer grupo se han denominado geles químicos y los pertenecientes al segundo geles físicos (Doublier, 1992). Desde el punto de vista reológico, los geles han sido descritos como sólidos viscoelásticos, por lo que es deseable especificar la magnitud del tiempo de relajación de esfuerzos para que la definición de gel sea válida. No hay duda que la mayoría de los geles físicos tienen tiempos de relajación finitos, por lo que algunas veces se designan como “sólidos suaves”, aunque al aplicar este concepto tenemos que indicar la respuesta de los módulos dinámicos para un intervalo de deformación fijo.

Clark y Ross-Murphy (1987), propusieron una subdivisión de los geles físicos en “geles fuertes” o “verdaderos” y “geles débiles”, de acuerdo a las propiedades de flujo que estos manifiesten y al comportamiento macroscópico de los mismos, de esta manera:

1. Geles fuertes o verdaderos; aquellos que forman una estructura macroscópica, estable mecánicamente y capaces de autosostenerse y por lo tanto, no muestran flujo estacionario en la escala de tiempo de medición, y
2. Geles débiles; redes tridimensionales de carácter transitorio, en donde la componente elástica es menos evidente y fluyen más fácilmente cuando los esfuerzos aplicados son lo suficientemente grandes.

Existen otras clasificaciones de geles que se basan en el tipo de estructura que forman y en el mecanismo de gelificación que se lleva a cabo. Tal es el caso de la clasificación propuesta por Flory (1974), quien clasifica a los geles en cuatro grupos:

1. Estructuras lamelares,
2. Redes poliméricas formadas por agregación física, predominantemente desordenadas pero con regiones de orden local,
3. Redes poliméricas formadas por uniones covalentes,
4. Estructuras desordenadas formadas por partículas o agregados coloidales.

Por lo tanto, los geles formados a partir de biopolímeros se ubican en el segundo grupo de esta clasificación, dentro del cual también se encuentran los geles débiles y fuertes propuestos por Clark y Ross-Murphy (1987). Una clasificación más tecnológica, divide a los geles simplemente como termorreversibles y termoirreversibles (Doublier, 1992).

Los trabajos referentes a las propiedades estructurales, mecánicas y reológicas de geles formados con materiales biológicos han venido incrementándose en los últimos años. La investigación de las propiedades reológicas de hidrocoloides de uso alimenticio se ha enfocado a pruebas reológicas dinámicas de geles formados por mezclas de polisacáridos gelificante-gelificante (Nishinari *et al.*, 1996), gelificante-no gelificante (Goycoolea *et al.*, 1994), no-gelificante-no-gelificante (Goycoolea *et al.*, 1994) y sobre algunas proteínas gelificantes (Papageorgiou, 1995).

En la Figura II.13 se aprecian algunos espectros mecánicos dinámicos de mezclas de κ -carragenina con galactomananos (algarrobo) (Arnaud *et al.*, 1989; Doublier y Llamas, 1991; Fernandes, 1994). Este tipo de determinaciones reológicas en el estado pseudoestacionario (denominado así porque se ha precisado que nunca se llega a un estado estacionario real, debido a que la estructura continuamente está en construcción) de geles físicos, permite estudiar el comportamiento de estructuras tridimensionales que conforman el gel a diferentes tiempos de observación. Por lo que, cuando el tiempo de observación es menor al tiempo característico de los enlaces que promueven la formación de zonas de unión, el material tendrá un comportamiento típico de un sólido. Si el tiempo de observación es mayor que el tiempo de vida de las zonas de unión, el comportamiento del material será el característico de un líquido, es decir, este fluye (Steffe, 1992; Rao, 1992).

La importancia de una adecuada caracterización reológica es imprescindible en el conocimiento de las propiedades viscoelásticas, tales como $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$. Un ejemplo de lo anterior se presenta en muchos de los geles alimenticios, donde las propiedades viscoelásticas son una herramienta útil, ya que las interacciones predominantes son del tipo físico. Estas interacciones al tener un nivel energético muy bajo, comparado con los enlaces covalentes, son de corta vida, formándose y deshaciéndose continuamente. De tal manera, que cuando el sistema ha llegado al punto de gel, la incorporación de las cadenas restantes va reforzando la estructura y reafirmando las características elásticas del gel hasta llegar a un estado pseudoestacionario donde existe un equilibrio entre la formación de enlaces cruzados y la desintegración de éstos (Bird *et al.*, 1977; Clark, 1992).

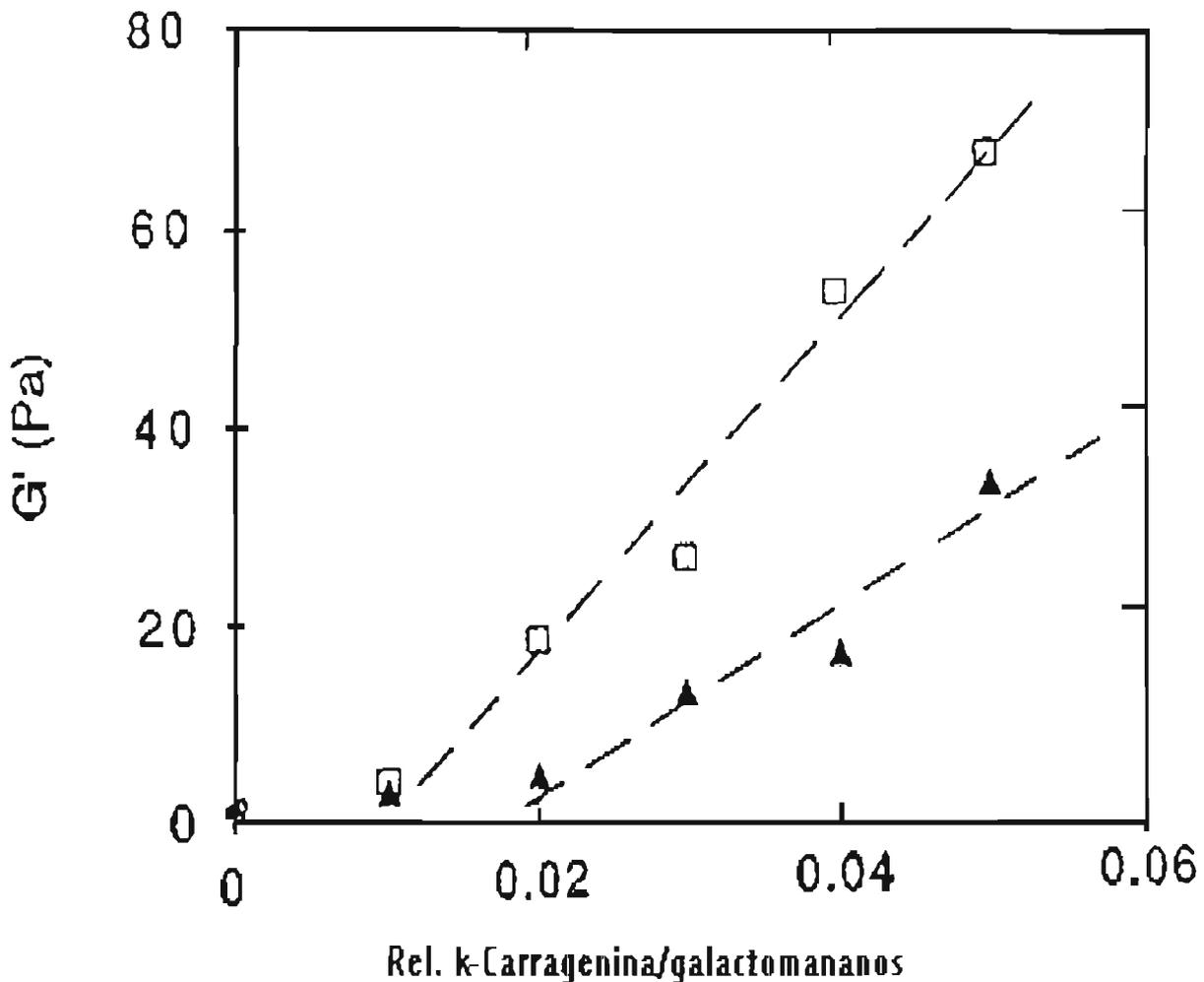


Figura II.13 Espectros mecánicos dinámicos de mezclas de κ -carragenina/algarrobo (Arnaud *et al.*, 1989; Doublier y LLamas, 1992; Fernández *et al.*, 1994).

Resulta evidente que estudiar los sistemas en los cuales las uniones cruzadas no son covalentes sino que se producen por interacciones físicas entre las macromoléculas, como es el caso de la mayoría de los geles alimenticios, es mucho más complicado que el caso en que las uniones son de naturaleza química (Winter y Chambon., 1986). Lo anterior es debido a que es necesario establecer de manera precisa cuántas uniones cruzadas existen, aún sabiendo que muchas de esas uniones tienen un carácter transitorio y un tiempo de vida que puede ser menor o mayor al tiempo de observación.

Finalmente, la determinación experimental de las propiedades reológicas de fluidos alimenticios mediante pruebas oscilatorias, se realiza por varias razones (Mitchell, 1976):

1. Como una prueba confiable y reproducible que permite cuantificar el parámetro conocido como "fuerza de gel". La importancia de lo anterior radica en el hecho de que el comportamiento de gelificación de los polímeros naturales varía significativamente dependiendo de la fuente de obtención y de los métodos y condiciones de extracción.
2. Para proporcionar información complementaria a otras técnicas y determinar la estructura del fluido, debido a que la reología por sí misma no proporciona información sobre la estructura sino que debe de usarse junto con otras técnicas (por ejemplo, infrarrojo, viscosidad intrínseca, rayos X, resonancia magnética nuclear, cromatografía, etc). Lo anterior, con el fin de poder establecer la estructura, conformación y sus cambios al modificar las condiciones del entorno.
3. Para correlacionar las mediciones objetivas con parámetros sensoriales y evaluar la textura del producto (Bourne, 1978).

La gran importancia que han tenido las características de textura y las evaluaciones sensoriales de los alimentos así como la necesidad de cuantificar objetivamente las mismas ha impulsado el desarrollo de la reología en el área de materiales biológicos incluyendo a los alimentos. Los polisacáridos y las proteínas son las macromoléculas responsables de la mayoría de las propiedades funcionales de muchos sistemas alimenticios. Dentro de estas propiedades funcionales, la gelificación ha sido trascendental en las últimas décadas, principalmente con relación a la estabilidad y textura de muchos alimentos. Actualmente se observa una gran actividad relacionada con el estudio de propiedades reológicas de sistemas gelificados. Esto con el propósito de brindar texturas novedosas, como en los sustitutos de grasas a partir de hidrocoloides gelificados, y de mejorar las condiciones de procesamiento y almacenamiento, o proveer de un beneficio adicional a los usuarios de hidrocoloides (Ross-Murphy, 1984, 1995).

II.2.4.1 MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS EN GELES.

Existen diferentes pruebas utilizadas para caracterizar materiales viscoelásticos, Doublier (1992) las clasificó en tres grupos:

1. MÉTODOS DE ULTRASONIDO. A partir de estas pruebas se obtiene información a tiempos muy cortos de observación (10^{-4} a 10^{-6} s). Como el tiempo experimental, en la mayoría de los casos, es menor que el tiempo de relajación de las interacciones intermoleculares, el material se comporta durante este análisis como sólido viscoelástico.

2. MÉTODOS TRANSITORIOS (DE FLUENCIA Y RELAJACIÓN DE ESFUERZOS).

Son los más antiguos y clásicamente utilizados. Proveen información a tiempos de observación desde 10 s hasta varias horas, por lo tanto, se emplean frecuentemente para analizar los movimientos moleculares lentos que se suponen ocurren en el interior del gel.

Entre las pruebas empleadas para estos fines, se citan:

- I) Relajación de esfuerzos después de una deformación repentina.
- II) Relajación de esfuerzos después del cese de un flujo de cizalla estacionario.
- III) Incremento de esfuerzos después del inicio de una velocidad de cizalla constante.
- IV) Fluencia después de un esfuerzo repentino.

El primer y último caso se aplican tanto en líquidos como en sólidos viscoelásticos. Los casos restantes sólo se aplican a líquidos viscoelásticos. La información obtenida en estos procesos de relajación y fluencia es útil para interpretar las interacciones intermoleculares que tienen lugar en el material analizado, en la escala de tiempo empleada en estas pruebas.

3. MÉTODOS DINÁMICOS O CIZALLA OSCILATORIA DE PEQUEÑA AMPLITUD.

Este tipo de métodos complementa los experimentos no estacionarios y proporcionan información a tiempos muy cortos de observación (0.1 a 100 s). Su uso es más reciente que las pruebas de fluencia y relajación de esfuerzos. En estos experimentos, el material se somete a deformaciones oscilatorias sinusoidales de pequeña amplitud de onda determinada. Si el comportamiento viscoelástico es lineal, la respuesta del material (deformación o esfuerzo) oscilará también sinusoidalmente pero estará fuera de fase con la perturbación aplicada.

II.2.5 PRUEBAS DE TEXTURA

Las interacciones entre los ingredientes de un sistema alimenticio, casi siempre se reflejan en propiedades físicas como: resistencia al untado, estabilidad frente a la separación de fases, comportamiento al fluir o agitarse, cubierta y adhesión a superficies, respuesta al masticado y deglución y resistencia a la aplicación de fuerzas como las aplicadas al comprimir. Estas características físicas son conocidas como propiedades de textura (Tung y Paulson, 1995).

II.2.5.1 GENERALIDADES SOBRE PRUEBAS DE TEXTURA

Las propiedades de textura de un alimento son definidas por Bourne (1982), como: “aquel grupo de características físicas que surgen de los elementos estructurales de los alimentos. Estas son percibidas por medio del sentido del tacto, se relacionan a la deformación-desintegración y flujo del alimento bajo una fuerza aplicada y son medidas objetivamente en función de la masa, el tiempo y la distancia”. Debido a que la textura consiste de un número diferente de sensaciones físicas es preferible hablar de propiedades de textura, lo cual sugiere un grupo de propiedades relacionadas, más que la palabra “textura”, la cual sugiere un sólo parámetro (Tung y Paulson, 1995).

El sabor, la apariencia y la textura son los tres principales atributos para la aceptación de un alimento (Bourne, 1982). En este contexto la textura de los alimentos es uno de los atributos primarios que conforman su calidad sensorial. La textura, es definida como el conjunto de propiedades reológicas y de estructura (geométricas y de superficie) de un producto perceptible por los mecano-receptores, los receptores táctiles y en ciertos casos por los visuales y los auditivos (Bourne, 1982; Costell *et al.*, 1992). Los alimentos exhiben un amplia variedad de texturas y propiedades reológicas, por lo que se emplean diversos métodos para estimar estas propiedades. Es necesario clasificarlos en grupos para establecer el sistema de medición adecuado. Los métodos de medición de textura han sido divididos en tres clases (Szczesniak *et al.*, 1963):

1. **MÉTODOS FUNDAMENTALES.** En estos métodos se estiman las propiedades que son útiles para cálculos en ingeniería, por ejemplo; elasticidad, relación de Poisson y varios módulos tales como: Young, rigidez y compresión.

2. **MÉTODOS EMPÍRICOS.** En estos métodos se estiman las variables generalmente no muy bien definidas, pero que están bien relacionadas con algunos de los atributos mecánicos, tales como: punción, rigidez y extrusión. En el pasado, la mayoría de los atributos de textura de alimentos fueron estimados por este tipo de métodos.
3. **MÉTODOS IMITATIVOS.** En estos métodos, se intenta imitar con instrumentos mecánicos las condiciones de masticación del alimento en la boca. El principal de estos métodos es el conocido como análisis de perfil de textura, TPA (por su siglas en inglés).

En el caso de la textura, las variables físicas son sólo estímulos parcialmente responsables de la sensación. Además, aún considerando sólo la parte de la sensación directa relacionada con las propiedades mecánicas, ésta se puede modificar por efecto de interacción con otros atributos sensoriales (sabor, color) y por determinadas con-notaciones hedónicas que son difíciles de eliminar totalmente. En las medidas de textura uno de los principales puntos es determinar cuando y como se fractura el alimento (Bourne, 1978, 1982). Las siguientes definiciones fueron desarrolladas por la Organización Internacional de Estandarización (Jowit, 1974; 1979):

1. Consistencia. “Todas las sensaciones resultantes de la simulación de los receptores mecánicos y táctiles, especialmente en la región de la boca, y que van variando con la textura del producto”.
2. Duro. “Como una característica de textura describe un producto que muestra substancial resistencia a la deformación o al rompimiento.
3. Suave. “Como una característica de textura describe un producto, el cual muestra poca resistencia a la deformación.
4. Blando. “Como una característica de textura describe un producto, el cual, durante la masticación, muestra una pequeña resistencia al rompimiento.
5. Firme. “Como una característica de textura describe un producto, el cual, durante la masticación, muestra resistencia moderada al rompimiento.

II.2.5.2 EVALUACIÓN DE PRUEBAS DE TEXTURA POR DIVERSOS MÉTODOS

Para evaluar los atributos de textura existen diversos métodos, los cuales pueden ser clasificados sobre la base del material que se prueba, o bien sobre la base de la geometría del

instrumento de medición. En el Cuadro II.9, se muestran los tipos de pruebas que son utilizadas actualmente para medir la textura.

Cuadro II.9 Tipos de pruebas empleadas para medir las propiedades de textura
(Bourne, 1982; Costell *et al.*, 1992)

OBJETIVAS		SUBJETIVAS	
<u>DIRECTAS</u>	<u>INDIRECTAS</u>	<u>ORALES</u>	<u>NO ORALES</u>
Fundamentales	Ópticas	Mecánicas	Dedos
Empíricas	Químicas	Geométricas	Mano
Imitativas	Acústicas y otras	Químicas	Otros

- Las pruebas objetivas pueden dividirse en directas e indirectas: Las directas son aquellas en las que se mide una propiedad real de los materiales y en las indirectas se miden propiedades físicas que se encuentran bien correlacionadas con una o más propiedades de textura.
- Las pruebas subjetivas pueden clasificarse como orales (se llevan a cabo en la boca) y como no-orales (se utiliza cualquier otra parte del cuerpo que no es la boca para medir las propiedades de textura). Las pruebas subjetivas se encuentran dentro del campo de estudio de análisis sensorial.

II.2.5.3 ANÁLISIS DE PERFIL DE TEXTURA

Un grupo de la compañía General Foods Corporation fue el primero en proponer una prueba que consistía en la compresión de un pedazo de alimento dos veces, en un movimiento recíproco que imita la acción de la boca. Lo anterior resulta en una curva fuerza-tiempo que proporciona algunos parámetros de textura que se han correlacionado con evaluaciones sensoriales. El instrumento diseñado especialmente para este propósito es el texturómetro General Foods. En la Figura II.14, se muestra una curva típica de fuerza contra deformación obtenida con un texturómetro (Bourne, 1982; Costel *et al.*, 1992).

Cohesividad= A_1/A_2 Adhesividad= A_3 Dureza= 1, 2 Resorteo= $(-F_2-A_2)/(-F_1/A_1)$ Gomosidad= dureza * cohesividad Masticabilidad= gomo sidad * resorteo

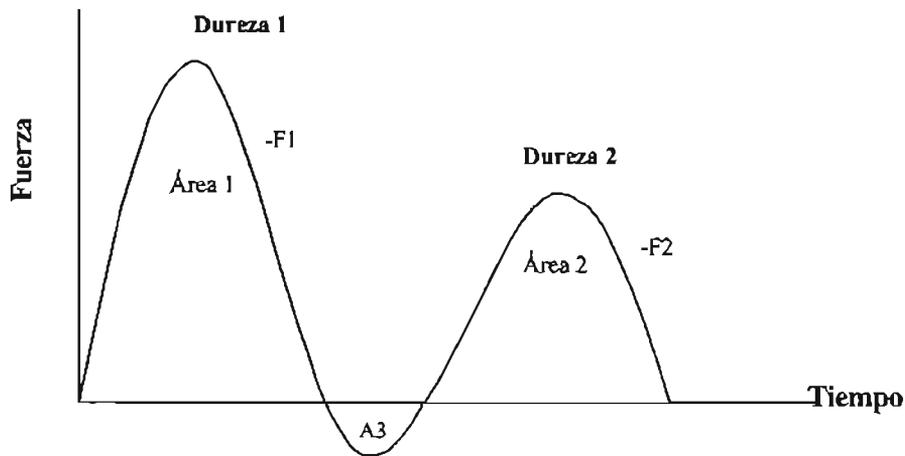


Figura II.14 Curva típica de análisis de perfil de textura obtenida por medio de un texturómetro

La altura del pico de fuerza en el primer ciclo de compresión (que corresponde a la primera mordida) fue definida como “dureza”. En la Figura anterior, se aprecia el inicio de la primera compresión y el inicio de la segunda compresión. La “fracturabilidad” (originalmente conocido como la susceptibilidad a ser quebradizo) fue definida como la fuerza en que ocurre un rompimiento significativo en la curva de la primera mordida (mostrado como una línea punteada en la Figura II.14). Por otro lado, la relación de la fuerza en las áreas positivas bajo la primera y segunda compresiones (A_2/A_1) fue definida como “cohesividad”. El área de fuerza negativa de la primera mordida (A_3) representa el trabajo necesario para jalar la pieza compresora fuera de la muestra y fue definida como “adhesividad”. La distancia que el alimento recupera en altura durante el tiempo entre el final de la primera y el inicio de la segunda (BC) fue definida como “resorteo” (originalmente llamada “elasticidad”). Finalmente, otros dos parámetros se derivaron de cálculos a partir de los parámetros medidos: la “gomosidad” que fue definida como el

producto de dureza * cohesividad; la “masticabilidad” que fue definida como el producto de gomosidad * resorteo (es decir, dureza * cohesividad * resorteo). Los parámetros de textura identificados por el grupo de General Foods dieron excelentes correlaciones con mediciones sensoriales (Szczesniak *et al.*, 1963). La Figura II.14 muestra la correlación para la escala de dureza. Se obtuvieron también altas correlaciones entre mediciones sensoriales e instrumentales para los otros parámetros de textura.

Los instrumentos para estimar los atributos de textura se pueden clasificar en dos grupos (Boume *et al.*, 1982):

1) LOS QUE SON CAPACES DE MEDIR UNA VARIABLE

La mayoría de los métodos instrumentales desarrollados para medir características mecánicas de los alimentos se basan en la aplicación de una fuerza sobre ellos y el registro de su resistencia a la misma.

2) LOS QUE PERMITEN OBTENER EN UN SOLO ENSAYO DOS O MÁS VARIABLES

Actualmente existe un número de instrumentos desarrollados o adaptados para medir el comportamiento mecánico de los alimentos sólidos que, aunque difieren entre ellos en determinados aspectos, coinciden en dos puntos importantes:

- a) Pueden realizar diferentes tipos de ensayo con un mismo equipo básico adaptándole celdas de una medida y de distinta geometría.
- b) Registran la variación de la resistencia que opone el alimento a la fuerza aplicada y obtienen de este registro una información más amplia sobre el comportamiento mecánico del alimento durante los procesos de deformación y de rotura, que la obtenida con un solo dato puntual.

Todos los instrumentos de este tipo suelen denominarse generalmente texturómetros universales (Instron, Sintech I/S, MTS), y constan de tres partes esenciales:

- 1) La celda de carga, en la que se coloca el alimento y con la que se aplica la fuerza.
- 2) El sistema motriz que produce el desplazamiento de la celda de carga.
- 3) El sistema que mide y registra la respuesta mecánica de la muestra.

Henry *et al.*, (1971), proporcionaron un análisis más detallado de la porción de adhesividad de la curva del análisis de perfil de textura para alimentos semisólidos como postres, flanes, pudines y cubiertas batidas. Además del área de medición de adhesividad, ellos consideraron la máxima fuerza (simbolizada como F_a para denotar la firmeza bajo tensión) de recuperación en la sección de adhesión entre la primera y segunda compresión (E_a para denotar recuperación elástica clásica bajo tensión), y la relación de las dos áreas de adhesión (C_a para denotar cohesividad bajo tensión). La gomosidad bajo tensión se calcula, $Ch_a = F_a \cdot C_a \cdot E_a$. También se estimaron la propiedad de “alargamiento” (o de manera inversa, compresibilidad) como la distancia a que el producto pudo ser extendido durante la descompresión antes de romperse. Sus experimentos mostraron que ocho de esos parámetros contribuyeron para más del 90 % de variación de cuatro factores sensoriales.

II.2.5.4 ANÁLISIS DE PRUEBAS DE COMPRESIÓN

El principio básico en las pruebas de textura es la ley de Hooke, que define el sólido ideal como aquel que se deforma instantáneamente y de forma proporcional a la magnitud de la fuerza aplicada y se recupera también instantáneamente al retirar la fuerza. El sólido elástico ideal es isotrópico y homogéneo, la tensión o esfuerzo aplicado se reparte uniformemente entre los enlaces interatómicos y la relación entre esta y la deformación producida se mide según la ley de Hooke, por el valor del módulo de elasticidad, E .

Por otro lado, la ecuación de deformación de Hencky y el esfuerzo corregido fueron empleadas a partir de los datos de deformación y esfuerzo ingenieril, por medio de las ecuaciones (Tang *et al.*, 1996):

$$\varepsilon_b = -\ln(1 - \varepsilon_{eng}) \quad (II.2.5-1)$$

$$\sigma_c = \sigma_{eng} (1 - \varepsilon_{eng}) \quad (II.2.5-2)$$

Donde, la deformación al punto de fractura $[\varepsilon_f]$ y el esfuerzo $[\sigma_f]$ fueron determinados a partir de las curvas de compresión, tal como se ilustra en la Figura II.15. Se sabe que, a un mayor

porcentaje de deformación implica tener geles bastante deformables, y a un mayor esfuerzo de fractura contar con geles más rígidos. Por lo que, la firmeza del gel fue caracterizada a través del modulo de Young estimado éste en la porción lineal de la curva corregida de esfuerzo y deformación de Hencky .

Un análisis más detallado de pruebas de compresión reportado en la literatura para sistemas de mezclas de algunos hidrocoloides (por ejemplo; las carrageninas) se muestra en el Cuadro II.10. Los geles de carrageninas, por ejemplo, tienden a ser quebradizos lo cual puede verse como una desventaja. La respuesta de los geles mixtos depende, en cada caso, no sólo de su propia composición y estructura, sino también de las características y condiciones del ensayo de textura realizado.

Existe poca información sobre el efecto que tienen las propiedades mecánicas a la compresión en hidrocoloides (Cuadro II.10), y en la formación de geles mixtos (Damasio *et al.*, 1990). Lo anterior, debido en gran parte a las diferentes formas no uniformes de punzones cilíndricos empleados y a las condiciones en las que se registra la distancia a la compresión en sistemas gelificantes. La respuesta del producto depende, en cada caso, no sólo de su propia composición y estructura, sino también de las características y condiciones del ensayo.

La respuesta de un tipo de ensayo de compresión se aprecia en la Figura II.15, donde se relaciona la respuesta dinámica (esfuerzo) y las condiciones cinemáticas (deformación) y se obtienen atributos de textura, tales como, fuerza máxima de ruptura, cohesividad y rigidez. Utilizando distintos tipos de ensayos se puede obtener información diferente y complementaria cuya consideración conjunta permite analizar de forma más completa las propiedades mecánicas de un producto (Daget y Collyer, 1984).

Cuadro II.10 Parámetros reportados en los ensayos a la compresión

MATERIALES	PRUEBAS DE COMPRESIÓN	RELACIÓN DE LOS COMPONENTES	Fuerza ruptura	Cohesividad	Rigidez	Resortividad	Referencia
		CONCENTRACIÓN:	(N)	(cm)	(N/cm)	(N/cm)	
* κ -carragenina (Genugel, UPC)	- AJ 65 %, 30 mm/min.	κ C(0.5%)	2.62	1.72	1.52	62.3	Damasio <i>et al.</i> , 1990.
		κ C(0.35)/GAR(0.15)	3.58	1.77	2.01	25.0	
*Algarrobo (Cesagum No1.)	- Concentración total del 0.5 y del 0.75 % (p/p)	κ C(0.25)/GAR(0.25)	4.44	2.02	2.20	5.3	
	-Recipientes	κ C(0.15)/GAR(0.35)	3.28	2.26	1.45	2.7	
*Goma guar (THI/25 Ceratonina S.A.)	cilíndricos de 65 mm de diámetro y 35 mm de altura.	κ C(0.75%)	4.27	1.76	2.43	43.4	
		κ C(0.525)/GAR(0.225)	6.39	1.76	3.63	13.7	
	- Punzón cilíndrico de 12.74 mm de diámetro (TA-10).	κ C(0.375)/GAR(0.375)	7.26	2.06	3.53	4.1	
		κ C(0.225)/GAR(0.525)	5.37	2.28	2.36	4.2	
		- Envejecimiento del gel 24 h a 25 °C.					
*κ-carragenina (CS-47, Sanei Kagaku Kogyo)	-AJ 80 %, 300 mm/min.	κ C(1.0%)	11.78	0.22	-	-	
		κ C(0.70)/L(0.30)	84.43	0.53	-	-	
		κ C(0.50)/L(0.50)	62.83	0.11	-	-	
*Algarrobo	-Concentración total 1 % (p/p)	κ C(1.0%)	11.78	0.22			
	-Recipientes	κ C(0.70)/T(0.30)	29.45	0.35			
*Goma Tara	cilíndricos de 50 mm de diámetro y 18 mm de altura.	κ C(0.50)/T(0.50)	21.59	0.43			
*Goma guar (Unispectin, Co.)		κ C(1.0%)	11.78	0.22			
	-Punzón cilíndrico de 12.00 mm de diámetro.	κ C(0.70)/G(0.30)	3.92	0.22			
		κ C(0.50)/G(0.50)	-	-			
		-Envejecimiento del gel. 20 h a 5 °C.					
* κ -carragenina Satiagel-MR 150, Satiá, CECA)	-AJ 5%, 50 mm/min (Instron, celda carga:20 N)	κ C(3.0%)	9.82	-			Arnaud <i>et al.</i> , 1989
		κ-C(2.7)/Algarrobo(0.30)	19.64				
	-Concentración total 3 % (p/p)	κ C(2.4)/Algarrobo (0.60)	14.91				
*Algarrobo (Certonia Siliqua, Satiagel, CACA)	-Cilindros de 2.5 cm de diámetro y 2.5 cm de altura.	κ C(2.1)/Algarrobo (0.90)	3.928				
	-Punzón cilíndrico.	-Envejecimiento del gel. 24 h a 4 °C.					

En gran parte de los trabajos en los que se mide la resistencia a la compresión en productos gelificados, sólo se suele considerar un valor de la fuerza, que coincide con la ruptura cuando se utilizan punzones cilíndricos (Gerdes *et al.*, 1987) o que se registra la distancia a una compresión fija (Daget y Collyer, 1984). La posibilidad de realizar estos ensayos con texturómetros universales, permite el registro de las curvas de fuerza versus distancia y extraer de ellas más información de atributos de textura.

De esta manera, cuando se realizan ensayos con punzones cilíndricos se pueden obtener de las curvas, además de la fuerza de ruptura otros parámetros como la rigidez, la cohesividad y la resortividad definidos con estas palabras por su relación con los atributos sensoriales correspondientes. No siempre hay coincidencia respecto al cálculo de los mismos a partir de las curvas fuerza-distancia. Por ejemplo, Daget y Collyer, (1984) y Damasio *et al.*,(1990) definen la rigidez como la relación entre la fuerza de fractura y la distancia a que ésta se produce.

A su vez, Christensen y Trudsoe (1980), en un estudio realizado con diferentes geles de hidrocoloides, definen la rigidez como la fuerza necesaria para deformar el gel cuatro milímetros. Boyar *et al.*, (1983), la definen como la pendiente de la recta que une los puntos que correspondan al 10 y al 90 % de la fuerza de ruptura así como Daget y Collyer (1984), aunque también caben modificaciones como la introducida por Tanaka *et al.*, (1971), quienes definen la relación entre la fuerza a una distancia de compresión determinada y esta distancia como un índice de la dureza del producto.

Algunos ejemplos de datos experimentales con pruebas de penetración se muestran en la Figura II.16. Los resultados presentan el efecto de la composición en la resistencia a la compresión de sistemas de κ -carragenina con algarrobo y goma guar a dos concentraciones de la mezcla resultante de 0.5 % y 0.75 % y la proporción de las gomas varió de 0 a 70 %, siendo significativos a estas relaciones en la fuerza de ruptura, sobre todo a una concentración de 0.75 % de la mezcla total de κ -carragenina con algarrobo (Damasio *et al.*, 1990).

Otro ejemplo de pruebas de compresión en mezclas de κ -carragenina y algarrobo, es el estudio reportado por Chen *et al.*, (2001), donde se aprecia como en este tipo de sistemas de mezclas además de la adición de cada uno de los hidrocoloides en la mezcla, también juega un papel importante el efecto que tiene la fuerza iónica en la respuesta final, tal como se aprecia en la Figura II.17.

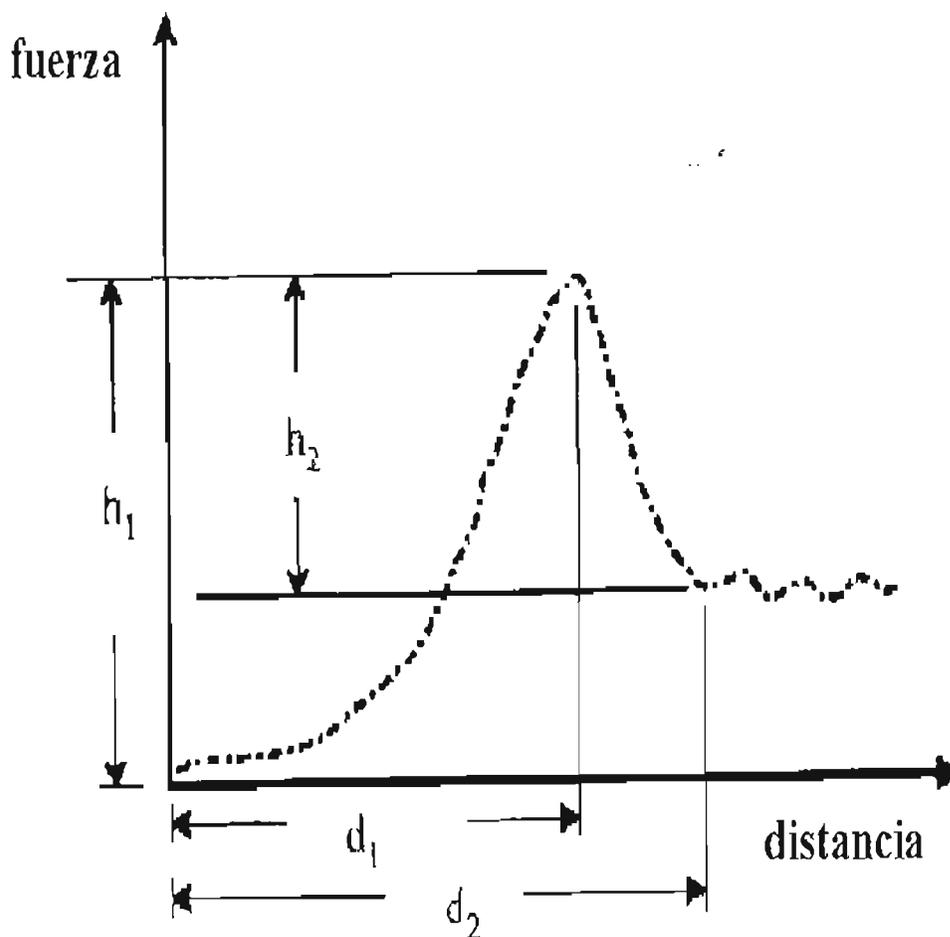


Figura II.15 Respuesta mecánica de fuerza – deformación en pruebas de compresión con sensores cilíndricos (Fuerza de fractura = h_1 ; Cohesividad = d_1 ; Rigidez = h_1/d_1) (Damasio *et al.*, 1990)

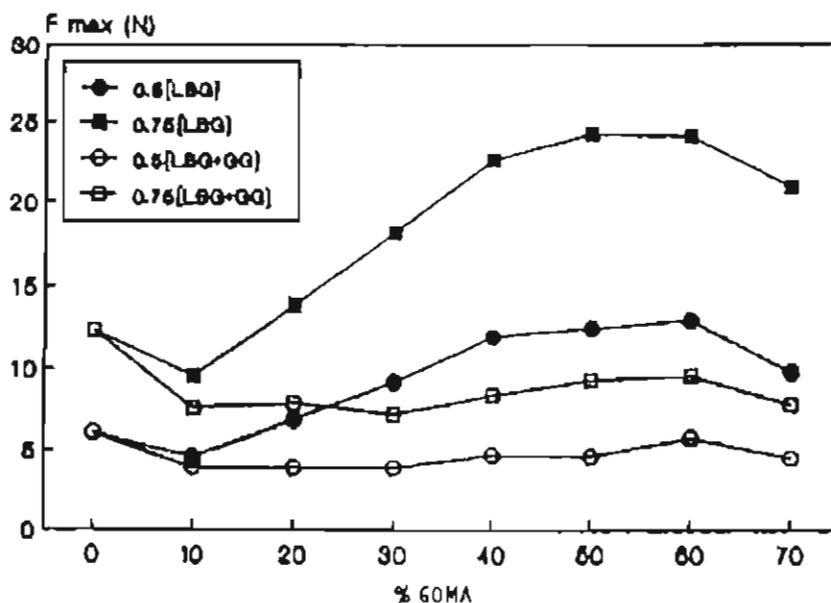


Figura II.16 Evolución de la máxima fuerza de ruptura (F_{max}) para κ -carragenina + algarrobo y κ -carragenina + algarrobo (LBG) + goma guar a una concentración total de la mezcla de 0.5 % y 0.75 % como función del porcentaje de sustitución de los hidrocoloides (Damasio *et al.*, 1990).

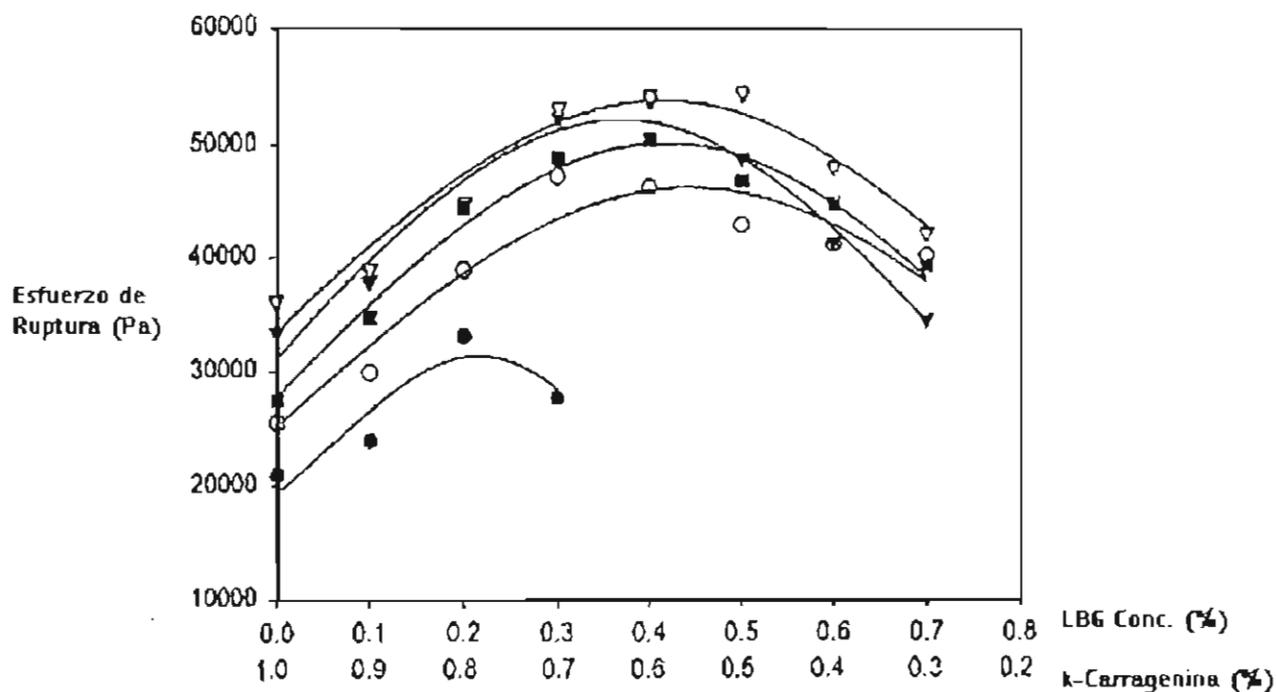


Figura II.17 Evolución de la fuerza de ruptura para κ -carragenina + algarrobo (LBG) de la mezcla como función de la cantidad de KCl adicionada (0.0, 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M, 0.2 M) (Chen *et al.*, 2001).

II.3 ASPECTOS ESTRUCTURALES DE LOS HIDROCOLOIDES

La mayoría de los alimentos se someten a tratamientos químicos y térmicos durante su procesamiento, preparación y distribución. Los tratamientos pueden significar cambios del producto, tanto en tamaño y forma, en las propiedades fisicoquímicas y funcionales y en su respuesta reológica, se afecta su calidad y aceptación.

El conocimiento de las propiedades funcionales de hidrocoloides y sus mezclas como se ha mencionado anteriormente es de interés en los sistemas alimenticios. En la interpretación de los resultados obtenidos en la reometría se ha apoyado en fechas recientes de la estimación o visualización de cambios estructurales por medio de la calorimetría diferencial de barrido y la microscopía electrónica de barrido.

II.3.1 FUNDAMENTOS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

El análisis térmico es una herramienta invaluable en la tecnología y ciencia de los alimentos, desarrollo de productos y el control de calidad de los mismos. La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés *Differential scanning calorimetry*) es una de las técnicas más ampliamente utilizadas en el análisis térmico. Ésta es una técnica en la cual se mide la diferencia entre la energía aplicada a una sustancia y un material de referencia como una función de la temperatura, mientras la sustancia y el material de referencia están sujetos a un control programado de temperatura.

Los cambios inducidos a los polisacáridos por tratamientos térmicos permiten la desnaturalización o desdoblamiento de su estructura natural o nativa. Si las condiciones son apropiadas, los polisacáridos pueden agregarse para formar un gel, lo cual es una propiedad funcional deseada ya que los geles proveen textura y un medio para la retención del medio acuoso. Los cambios conformacionales pueden ser detectados a través de un pico endotérmico o exotérmicos en los termogramas de DSC (ver Figura II.18). La temperatura de gelificación (*T_{gel}*), que se define como la temperatura en la que el polisacárido forma el gel, se obtiene de la temperatura pico registrada (Biliaderis, 1983; Biliaderis *et al.*, 1986).

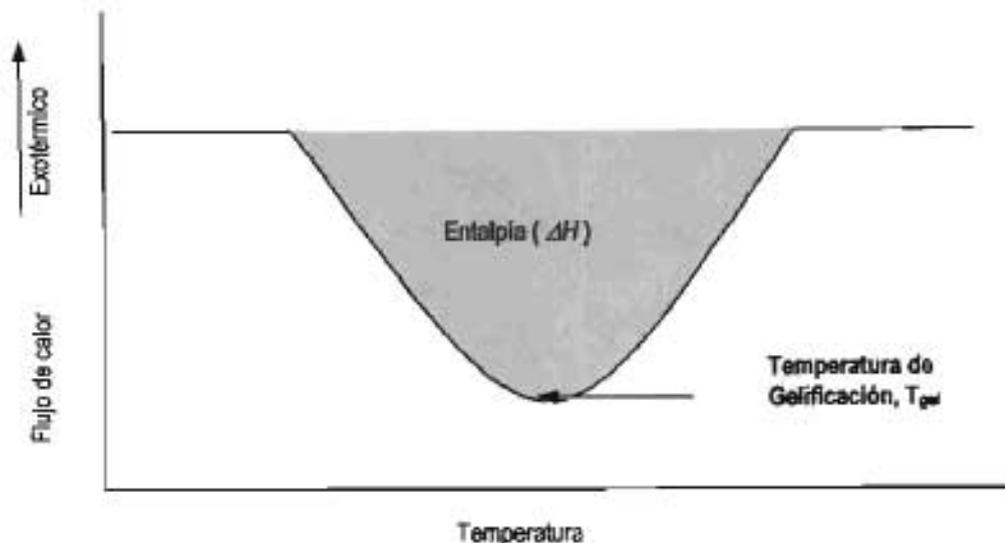


Figura II.18 Esquema de un termograma de calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Biliaderis *et al.*, 1986).

El cambio de la entalpía total (ΔH) es una combinación de reacciones endotérmicas como: ruptura de puentes de hidrógeno, y en menor proporción, reacciones exotérmicas que incluyen la agregación (formación de enlaces de hidrógeno) y el rompimiento de interacciones hidrofóbicas.

El uso del análisis térmico, en particular DSC permite monitorear los cambios conformacionales en la capacidad calorífica de un sistema durante su calentamiento, proporcionando una simple y conveniente técnica para el seguimiento de la fusión del gel, como es el caso de los geles de gelatina. En las Figuras II.19 y II.20 se muestran algunos termogramas de geles de gelatina al 1% reportados en la literatura (Mazen *et al.*, 1999) a diferente fuerza iónica. Estos termogramas presentan variaciones en su entalpía, los cuales tienden a disminuir 4 J/g a medida que disminuye la fuerza iónica (proceso exotérmico) y forma similar en el proceso de calentamiento (proceso endotérmico) se presentan incrementos con respecto a la fuerza iónica del orden de 3.5 J/g. Además, existen variaciones en la temperatura durante la formación del gel (proceso exotérmico) debido a la fuerza iónica, es decir, la temperatura de formación del gel es de 69.1°C para una fuerza iónica de 0.1 M y de 77.8 °C para una menor fuerza iónica, 0.05 M (Mazen *et al.*, 1999).

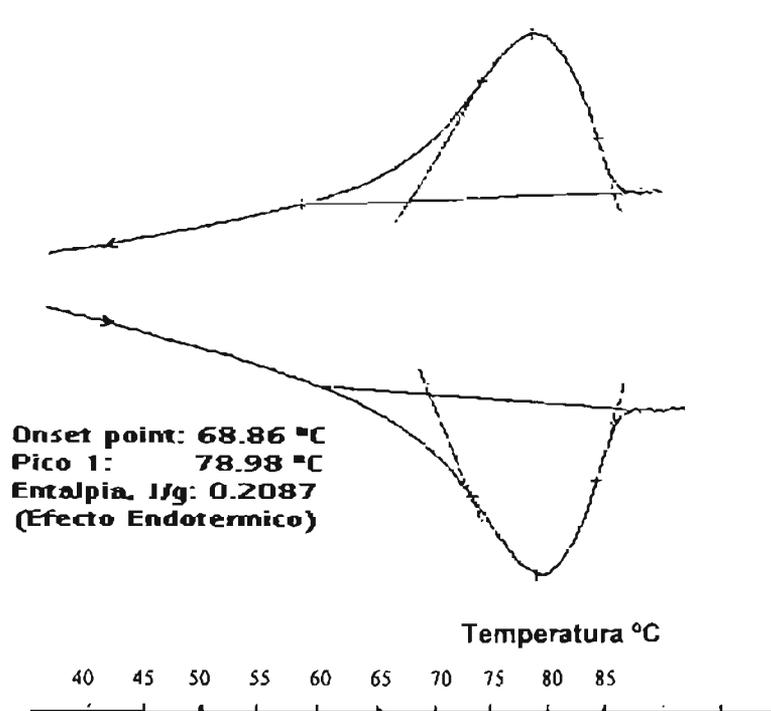


Figura II.19 Análisis térmico para la gelatina al 1 % con 0.10 M NaCl (Mazen *et al.*, 1999)

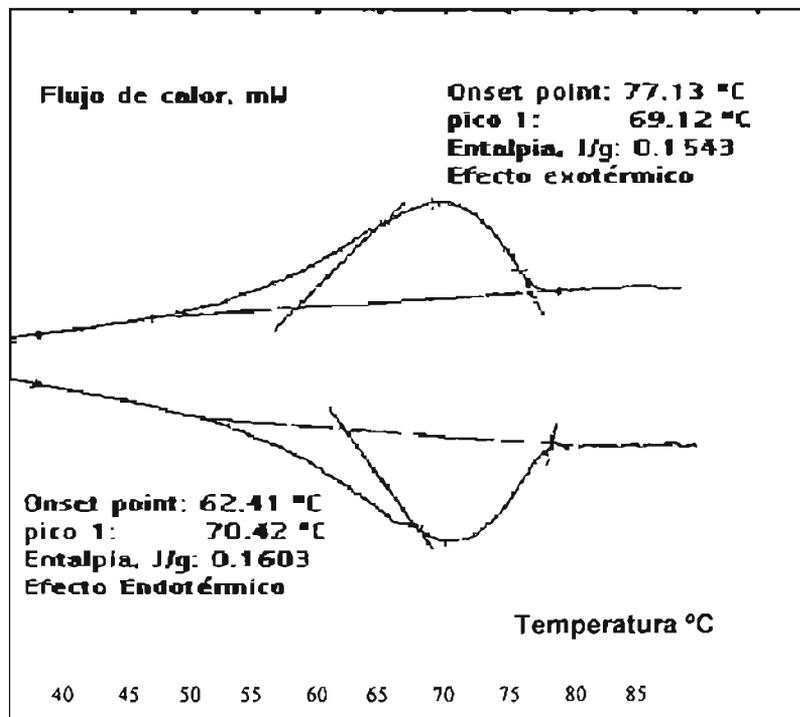


Figura II.20 Análisis térmico para la gelatina al 1 % con 0.05 M NaCl (Mazen *et al.*, 1999)

De manera similar Miyoshi *et al.*, (1994) reportan el efecto de la fuerza iónica en geles de gelana a diferentes concentraciones y con diferente ión (por ejemplo, NaCl, KCl, MgCl₂ y CaCl₂) tal como se aprecia en los termogramas de las Figuras II.21 y II.22. Una discusión de estas figuras presentan el calentamiento y enfriamiento con diferente fuerza iónica, mostrando un solo pico endotérmico como exotérmico respectivamente, donde la temperatura es progresivamente más alta a medida que se incrementa la concentración de la fuerza iónica. Además, el mecanismo de formación de geles de gelana con iones monovalentes respecto a los iones divalentes es marcadamente diferente.

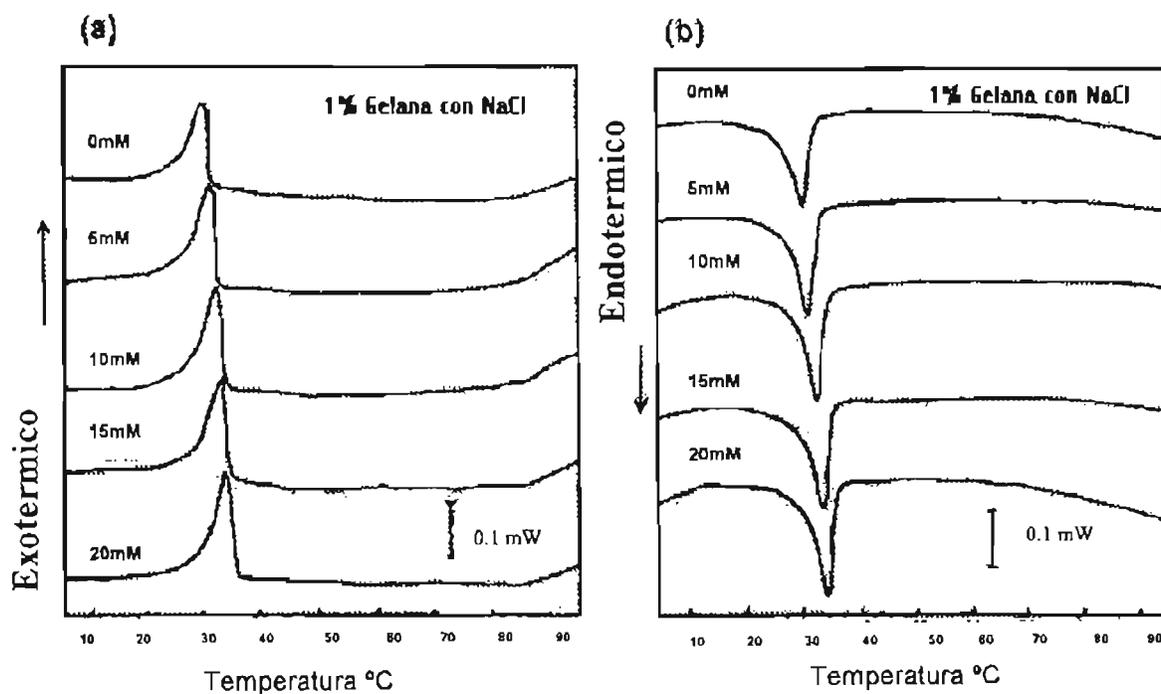


Figura II.21 Proceso de enfriamiento (a) y calentamiento (b) en soluciones de polisacáridos de gelana al 1 % conteniendo NaCl a diferentes concentraciones (Miyoshi *et al.*, 1994).

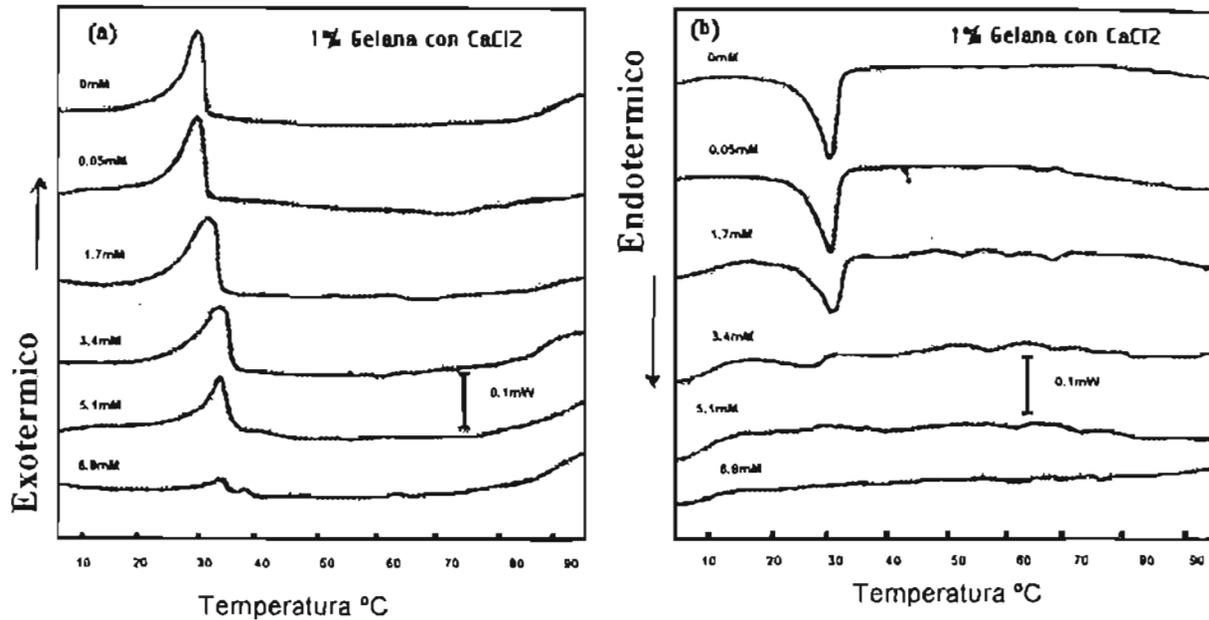


Figura II.22 Proceso de enfriamiento (a) y calentamiento (b) en soluciones de polisacáridos de gelana al 1 % conteniendo CaCl_2 a diferentes concentraciones (Miyoshi *et al.*, 1994).

II.3.1.1 CLASIFICACION DE LAS TRANSICIONES DE FASE

La simple observación de nuestros alrededores nos revela la existencia de tres estados físicos básicos de la materia: sólido, líquido y gaseoso. Una observación más detallada nos muestra que algunos materiales pueden existir en distintas formas en el estado sólido, formas cristalinas llamadas polimórficas; por ejemplo, los hidrocoloides y los sistemas gelificantes.

Esta diversidad de estados físicos de la materia se denomina fases y así hablamos de la fase sólida, líquida y gaseosa de una sustancia, además de sus diversos estados sólidos polimórficos (Atkins, 1986). Por lo que una transición de fase se define como el cambio de estado físico del material a otro diferente por efecto de la temperatura, la presión, la polaridad del solvente o una combinación de estos efectos. El cambio de estado físico del material se ve reflejado en el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) o el potencial químico ($\Delta\mu$) en función de una variable de estado como la temperatura y puede ser utilizado para fundamentar la

clasificación de las transiciones de fase. Las transiciones de fase se dividen en transiciones de primer orden, segundo orden y de orden superior (Ehrenfest, 1933).

Un análisis para las transiciones de fase de primer orden se puede clasificar :

- En el equilibrio, el potencial químico de dos fases es igual ($\Delta H = 0$). Sin embargo, un cambio en μ o en G , el cual ocurre a la temperatura de transición, produce una alteración en el equilibrio del sistema en el sentido del estado físico que posea el menor valor de μ o de G , resultando en una minimización de la energía libre de Gibbs ($\Delta G < 0$). Sobre esta base y de acuerdo a la clasificación de las transiciones de fase propuesta por Ehrenfest (1933), las transiciones de primer orden se caracterizan por presentar una discontinuidad en el comportamiento de μ o de ΔG al aplicar la primera derivada en función de la temperatura.

La mayoría de las transiciones de fase ocurren a presión constante. La Ecuación II.3.1-1 define la relación entre ΔG , el cambio de entalpía (ΔH), el cambio de entropía (ΔS) y la temperatura (T) a presión constante. A partir de la Ecuación II.3.1-1 se puede observar lo siguiente:

Un sistema con dos fases a la temperatura de transición en el equilibrio, o sea, $\Delta G = 0$, por ejemplo, una fase sólida y una líquida o una fase líquida y una gaseosa tienen diferentes valores de entalpía ($\Delta H \neq 0$) y por lo tanto diferentes valores de entropía ($\Delta S \neq 0$). Además, se puede demostrar que si dos fases tienen diferentes valores de entalpía, éstas tienen diferentes volúmenes.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II.3.1-1})$$

Por lo tanto, cambios tales como ΔH , ΔS y en el volumen (ΔV) son típicos de las transiciones de primer orden (Roos, 1995). El valor de G para las dos fases en la temperatura de transición de primer orden es la misma ($\Delta G = 0$). Las funciones de estado como la entalpía, la entropía y el volumen muestran un cambio en sus valores en la temperatura de transición de fase. Por otro lado, la capacidad calorífica, (C_p) se obtiene de la segunda

derivada de ΔG y el C_p tiene un valor infinito en la temperatura de transición de fase de primer orden (Atkins, 1987; Roos, 1995).

Los procesos en los cuales se puede observar lo anterior son las transiciones de fase que se realizan entre los tres estados físicos básicos, es decir, entre los estados sólido, líquido y gaseoso, las cuales son transiciones de primer orden. Estas transiciones incluyen los procesos de fusión y cristalización, los cuales se realizan entre el estado sólido y el líquido. Igualmente se incluyen la vaporización y la condensación, las cuales son transiciones entre el estado líquido y el gaseoso; y la sublimación, los cuales representan cambios de fase entre el estado sólido y el gaseoso sin la presencia del estado líquido (Roos, 1995).

- Siguiendo la clasificación de Ehrenfest (1933), tenemos que las transiciones de segundo orden. Son aquellas en las cuales la segunda derivada de μ o ΔG presentan una discontinuidad a la temperatura de transición. En las transiciones de segundo orden las variables termodinámicas de H , S y V de las dos fases son iguales en la temperatura de la transición, es decir, ΔH , ΔS y ΔV tienen valores de cero. Debido a esto una transición de segundo orden no tiene calor latente del cambio de fase, pero hay una discontinuidad en el valor del C_p . El C_p es diferente en las dos fases, pero no se vuelve infinito a la temperatura de transición de fase, fenómeno característico en las transiciones de primer orden (Roos, 1995).

Las Ecuaciones II.3.1-2, II.3.1-3 y II.3.1-4, definen las diferentes derivadas de segundo orden de G , donde α es el coeficiente de expansión térmica y β es la compresibilidad:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = \frac{-C_p}{T} \quad (\text{II.3.1-2})$$

La Ecuación II.3.1-2, muestra que a presión constante una transición de segundo orden da por resultado una discontinuidad en el valor de C_p , y las Ecuaciones II.3.1-3 y II.3.1-4 indican que en las transiciones de fase de segundo orden existe una discontinuidad en el coeficiente de expansión térmica y en la compresibilidad. En consecuencia, los cambios determinados experimentalmente en el C_p y en T se pueden usar para localizar las temperaturas de transición de fase de segundo orden (Roos, 1995).

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = V\alpha \quad (\text{II.3.1-3})$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = V\beta \quad (\text{II.3.1-4})$$

Por lo tanto, se puede afirmar que una transición de primer orden se diferencia de una de segundo orden porque en la primera se presenta un cambio del estado físico de agregación del material, por ejemplo un cambio de sólido a líquido. En contraste, en la transición de segundo orden se presentan cambios de fase representados principalmente por un cambio del estado amorfo, a un estado amorfo tipo vítreo a un estado amorfo tipo plástico sin llegar a producirse la fusión del material.

II.3.1.2 TRANSICIONES DE FASE EN SISTEMAS ALIMENTARIOS

Los cambios en el estado físico de los componentes de los alimentos incluyen transiciones de fase de primer orden tales como la cristalización y la fusión y cambios de fase de segundo orden en los que ocurren la transición vítreo de un material amorfo y las transformaciones polimórficas.

La estabilidad química, física, bioquímica y microbiológica del alimento están relacionadas a las transiciones de primer y segundo orden y esta última con la movilidad molecular en las diferentes fases del estado amorfo (Roos, 1995; Simatos *et al.*, 1995). A su vez, el estado físico y la movilidad molecular se definen por la composición de los alimentos, principalmente el agua y el tiempo de relajación (λ_0) del sistema sólido. A este nivel es importante el subrayar la constante relación que las investigaciones recientes han establecido entre la limitada movilidad molecular observada de los componentes del alimento a temperaturas menores a T_g (temperatura de transición) y la estabilidad de los mismos. De manera similar, se asocia el decremento en la estabilidad del alimento con el incremento en la movilidad molecular observado a temperaturas mayores a T_g (Roos, 1995 ; Simatos *et al.*, 1995).

A los compuestos sólidos de los alimentos se les puede clasificar de acuerdo a su solubilidad como solubles en lípidos y solubles en agua. De su perfil de solubilidad dependerá su comportamiento de transición de fase, ya que éste difiere entre los dos grupos. Así, el estado físico de los lípidos en los alimentos se relaciona predominantemente a las transiciones de primer orden, cristalización - fusión, así como a las transiciones de segundo orden asociadas a cambios polimórficos en el estado cristalino (Roos, 1995).

En este estudio, los carbohidratos en general altamente solubles en agua, pueden existir en el alimento (Roos, 1995) en los siguientes estados:

- Amorfo no cristalino,
- Cristalino,
- En solución.

Sin embargo, en este caso en particular el estado físico de los sólidos solubles en agua, así como las temperaturas de transición de fase de éstos, se ven afectadas significativamente por el contenido de agua (Slade y Levine, 1991; Roos, 1995). Además, a medida que el contenido de agua se incrementa la movilidad molecular de los sólidos solubles en agua también lo hace (Lillford, 1988; Slade y Levine, 1991; Roos, 1995; Simatos *et al.*, 1995), lo cual resulta en una disminución de la viscosidad y en una más baja estabilidad del alimento. El estado amorfo es típico de los componentes alimenticios solubles en agua a bajos contenidos de agua (por ejemplo, los sistemas gelificantes) y en alimentos congelados (Slade y Levine, 1991; Roos, 1995).

En consecuencia, las transiciones de fase de los componentes individuales de los alimentos alteran las propiedades físicas del alimento en general. Esto es, su estado físico está gobernado por las transiciones de fase de sus principales componentes: carbohidratos, lípidos, proteínas y agua (Roos, 1995) y de la interacción entre éstos en la matriz del alimento. El comportamiento de las transiciones de fase de los alimentos sólidos tiene similitudes con el de los polímeros sintéticos.

De esta manera, se puede decir que varias transiciones de fase de primer y segundo orden ocurren en los alimentos durante su procesamiento, almacenamiento y distribución. Sin embargo,

al considerar que los alimentos son sistemas multicomponentes, el establecer la relación entre las propiedades fisicoquímicas de sus componentes y el estado físico del alimento es bastante complicado (Hartel, 1992; Roos, 1995).

Además, el estado físico de los alimentos puede ser difícil de detectar y es extremadamente sensible a variaciones en la temperatura, el tiempo y el contenido de agua. En los alimentos el agua es el solvente más común afectando el estado físico y las propiedades fisicoquímicas de los otros componentes del alimento (Slade y Levine, 1991; Roos, 1995). Los carbohidratos pueden existir como compuestos en estado cristalino, semi - cristalino o totalmente amorfo. Las transiciones de fase de primer orden de los carbohidratos en los alimentos incluyen la fusión y la cristalización. De esta manera la transición de fase por ejemplo, de los azúcares de bajo peso molecular, también como la de los carbohidratos en forma polimérica, son útiles para establecer las propiedades de los alimentos, ya que a través de los fenómenos de cristalización, fusión, vitrificación o plastificación afectan las propiedades reológicas del sistema alimenticio en general.

En los alimentos ricos en almidones, por ejemplo, su estabilidad depende de las transiciones entre el estado meta - estable (estados vítreo y plástico) y el estado de equilibrio (líquido o cristalino) con los subsecuentes cambios fisicoquímicos observados (por ejemplo: elasticidad) (Roos, 1995). Donde estas transiciones ocurren en un intervalo de temperaturas que es referido como la temperatura de gelatinización. Los almidones normales tienen valores de entalpías de gelatinización menores que los almidones cerosos que poseen valores similares de temperatura de gelatinización. Este punto fue explicado al considerar que la formación del complejo amilosa - lípido, el cual fue un proceso exotérmico, se realizó simultánea e inmediatamente después del comienzo del evento térmico de fusión (evento endotérmico) de los gránulos de almidón. Este proceso implicaba que el perfil térmico obtenido a través del calorímetro representara el efecto térmico aditivo de los dos procesos opuestos del almidón (Biliaderis *et al.*, 1986).

II.3.1.3 PROCESO DE GELIFICACION Y FUSIÓN

La gelificación y la fusión son transiciones de fase que ocurren entre el estado sólido y el líquido. El calor latente liberado durante el proceso de cristalización por ejemplo, es igual a la cantidad de calor requerido para el proceso de fusión. La gelificación puede ocurrir a partir de un fundido del material a cristalizar para el caso de los almidones por ejemplo, o bien a partir de una solución por enfriamiento para el caso de algunos hidrocoloides (por ejemplo, *kapa/ iota*-carrageninas, gelana, etc.).

La cristalización a partir de un fundido de almidones se lleva a cabo a temperaturas, T , por debajo de su temperatura de fusión de equilibrio T_m , conociéndose a ese gradiente de temperatura $T_m - T$, como súper - enfriamiento. En los alimentos con organización amorfa con bajos contenidos de agua la cristalización de los sólidos ocurre a partir de un fundido a una temperatura por encima de T_g pero por debajo de T_m (Roos, 1995).

Es bien conocido en la ciencia de los polímeros que la fusión de un polímero cristalino produce la formación de un fundido, el cual puede ser enfriado a un estado plástico con características viscoelásticas, o bien a un estado vítreo sólido. El estado físico de los materiales amorfos, plástico o vítreo, define sus propiedades mecánicas; por ejemplo, estas propiedades en los materiales vítreos se parecen a aquellas de los materiales sólidos cristalinos, sin embargo, las moléculas no tienen un orden definido, tal como los sólidos en el estado cristalino el cual es un sistema en equilibrio (Roos, 1995). La transición de fase que ocurre entre el estado vítreo al plástico, conocida como la transición vítrea (Slade y Levine, 1991; Roos, 1995; Simatos *et al.*, 1995), determina un cambio dramático en las propiedades mecánicas del sistema; por ejemplo, una mayor difusión molecular asociada a la drástica disminución de la viscosidad del medio.

En el caso de los alimentos, las propiedades físicas del estado vítreo de componentes alimentarios ocasionan una alta viscosidad en el medio y por lo tanto una baja difusión molecular, produciendo estabilidad fisicoquímica, bioquímica y microbiológica en los alimentos a temperaturas menores a T_g . Una característica común de los materiales amorfos es que contienen excesos de G y de S en comparación a sus contrapartes cristalinas a las mismas

condiciones de temperatura y presión. A bajas temperaturas los materiales amorfos son duros y frágiles, es decir, están en estado vítreo (Roos, 1995). Un incremento en la temperatura puede causar la transformación de tales materiales a un estado plástico, menos viscoso, este proceso ocurre en T_g .

El valor de T_g de los polímeros, se define como la temperatura en la cual el material se ablanda debido al inicio de un cambio molecular. Sin embargo, es importante notar que el comportamiento físico de los alimentos puede diferir substancialmente del de los polímeros sintéticos (Roos, 1995), sistemas donde se han investigado más estos procesos.

II.3.1.4 EFECTO PLASTIFICANTE E INTERACCIONES DEL AGUA EN LOS COMPONENTES DEL ALIMENTO

El agua es el principal constituyente de los alimentos. El agua actúa como fase dispersante, y como medio de difusión y de reacción, además tiene la propiedad de actuar como un plastificante sobre los diferentes compuestos hidrosolubles del alimento. El efecto plastificante se define como aquella propiedad que tienen los solventes de disminuir el valor de la temperatura de la transición vítrea de manera proporcional al contenido de solvente en la solución, en este caso el contenido de agua en el alimento (Skade y Levine, 1991, 1994; Roos, 1995).

En el área de la ciencia de polímeros sintéticos, el efecto plastificante es un aspecto tecnológico clave, ya que gracias a este efecto se pueden obtener materiales que sean más fáciles de manipular. La definición clásica de un compuesto plastificante en el área de los polímeros sintéticos es la de un material incorporado al polímero para mejorar su maleabilidad, su flexibilidad o su extensibilidad (Sears y Darby, 1982). De manera característica, el valor de T_g de un polímero sin diluir es mucho más alto que el valor de T_g de un diluyente típico (por ejemplo, plastificante) de bajo peso molecular. Así, a medida que la concentración del diluyente se incrementa en la solución con el polímero, el valor de T_g de la mezcla disminuye monótonicamente. Esto debido a que el peso molecular promedio de la mezcla homogénea de polímero – plastificante disminuye y el volumen de la mezcla que no es ocupado por las moléculas se incrementa (Ferry, 1980).

En consecuencia, la plastificación a nivel molecular lleva a un incremento en el espacio intermolecular o volumen libre, lo que disminuye la viscosidad local e incrementa la movilidad molecular concomitantemente (Ferry, 1980). La plastificación implica un mezclado íntimo y una compatibilidad molecular, tal es que el plastificante esté homogéneamente mezclado en el polímero o el polímero en el plastificante (Sears y Darby, 1982). Cabe notar que, un solvente verdadero capaz de disolver los cristales ordenados, que posea alta compatibilidad termodinámica y sea miscible en todas sus proporciones con el polímero es también siempre un plastificante, pero un plastificante no es siempre un solvente (Sears y Darby, 1982).

En los alimentos es bien conocido que el agua actúa como un plastificante, afectando el valor de T_g para los polímeros completamente amorfos y el valor de T_g y de T_m para los polímeros parcialmente cristalinos (Slade y Levine, 1991). El agua, al disminuir el valor de T_g por debajo de la temperatura de almacenamiento, produce cambios en el estado amorfo de los componentes, lo cual se refleja en cambios de las propiedades mecánicas y estructurales del alimento (Slade y Levine, 1991; Roos, 1995). Desde el punto de vista reológico, el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida se ven afectados por el contenido de humedad, ya que ésta tiende a incrementar la movilidad molecular de los polímeros presentes. El agua es un compuesto que al solubilizar a los otros componentes incrementa la movilidad de éstos. Esto se debe a su bajo peso molecular, lo que ocasiona el incremento en el volumen libre y la disminución en la viscosidad (Ferry, 1980).

En la naturaleza, los carbohidratos son las moléculas biológicas más abundantes y están ampliamente distribuidos. Estas moléculas están involucradas en una variedad de funciones biológicas, tanto azúcares monoméricos como oligosacáridos o polisacáridos. Por ejemplo, los azúcares son el principal producto de la fotosíntesis, convirtiéndose en el principal combustible de la biósfera. Aún así, estas moléculas están limitadas en su capacidad de almacenamiento de energía en relación a hidrocarburos simples, ya que éstos están parcialmente oxidados. Sin embargo, esta limitación es esencial para su funcionalidad, debido a que la presencia de un gran número de grupos oxidrilo (OH) permiten la solubilidad de los azúcares en un medio acuoso.

Muchas de las funciones especializadas de carbohidratos específicos, tales como su habilidad para modificar la viscosidad de las soluciones o para servir como crioprotectores (Levine y Slade, 1991; Roos y Karel, 1991) resultan del efecto de sus interacciones con las moléculas del agua en el alimento. Mas aún, como es el caso con otros biopolímeros tales como las proteínas, el agua afecta la conformación de los carbohidratos, particularmente oligosacáridos y polisacáridos (por ejemplo, los hidrocoloides y sistemas gelantes) (Schmidt *et al.*, 1994). De lo anterior, se puede derivar la siguiente suposición: las interacciones de las moléculas de los azúcares con el agua son importantes y están íntimamente relacionadas con el papel biológico resultante de estas moléculas (Schmidt *et al.*, 1994).

II.3.1.5 ENFOQUE DE LA CIENCIA DE POLÍMEROS EN LOS ALIMENTOS

La mayoría de los procesos físicos y químicos que ocurren en los sistemas de humedad intermedia están bajo control cinético (Labuza, 1980), es decir, estos procesos están limitados por la velocidad de difusión de las especies reactantes a través de la matriz alimenticia. Esto puede corresponder a una velocidad de difusión muy pequeña (estado vítreo) o muy grande (estado plástico); por tanto, la estabilidad del producto corresponde a un estado meta-estable, pero no de equilibrio (Slade y Levine, 1991), un estado meta-estable debido a las condiciones que determinan la cinética (Simatos *et al.*, 1995; Roos, 1995).

La heterogeneidad física de los alimentos proviene de la coexistencia de varias fases. Comúnmente, una fase cristalina puede coexistir con una fase sólida amorfa, por ejemplo, en el almidón. La manera, fácil o difícil, en la que se realiza la migración del agua a través de un material de fases múltiples depende de si el componente amorfo está en estado vítreo o plástico y además, sobre las propiedades interfaciales de las regiones cristalinas y amorfas. A temperaturas menores de T_g los procesos limitados por difusión son inhibidos durante un periodo de tiempo real, de esta manera el agua en la región amorfa empieza a ser esencialmente "indisponible", es decir, inmovilizada, para las reacciones de deterioración típicas dentro del periodo de tiempo de almacenamiento de los diferentes tipos de alimentos (Slade y Levine, 1991, 1994). Este periodo de tiempo puede ser inclusive de años. El efecto del agua en cambios de textura en los alimentos de baja humedad se considera importante debido a la capacidad plastificante del agua.

Atkins (1987) estableció que el agua actúa como un plastificante, disminuyendo el valor de T_g de la mayoría de los materiales biológicos (aproximadamente 200 °C), para polímeros anhidros, por ejemplo, almidón, gluten, gelatina, etc., a cerca de -10 °C o menos, a la concentración de agua presente a las condiciones fisiológicas. En caso contrario, estos compuestos estarían en estado vítreo. Por lo tanto, el contenido de agua que tiene la capacidad de disminuir el valor de T_g del sistema por debajo de la temperatura ambiente se puede considerar como el valor crítico para la estabilidad de los alimentos (Roos, 1993). Esto demuestra el efecto que tienen la temperatura y el contenido de agua en el estado físico de los alimentos y que proporciona una herramienta importante para la predicción de su comportamiento en las etapas de proceso y almacenamiento (Roos, 1995).

El hecho de que varios alimentos se encuentren en un estado amorfo y que su estado físico se relacione al valor de T_g debido a las propiedades mecánicas que presenta el alimento a valores de temperatura mayores o menores a T_g (Slade y Levine, 1991; Roos, 1995) le confiere relevancia a esta propiedad fisicoquímica, ya que por este hecho se puede seleccionar la temperatura ideal para el procesamiento del alimento de acuerdo al tipo de equipo a utilizar para su manejo. Como se mencionó anteriormente a valores de $T < T_g$ se ven inhibidos los procesos físicos y químicos que son controlados por la difusión molecular dentro del alimento (Slade y Levine, 1991; Roos, 1995; Simatos *et al.*, 1995). Esto indica una menor movilidad del agua por la alta viscosidad del sistema (Slade y Levine, 1991; Roos, 1995). Por otro lado, a valores de $T > T_g$ se observa en el sistema alimenticio una disminución dramática de la viscosidad en alrededor de 3 ó 4 ordenes de magnitud aproximadamente (Slade y Levine, 1991; Simatos *et al.*, 1995) con el subsiguiente incremento en la velocidad de las reacciones deteriorativas.

El estado físico de los componentes de un alimento afecta sus propiedades durante las etapas de proceso, de almacenamiento y consumo (Slade y Levine, 1991; Simatos *et al.*, 1995). De esta manera, el estado amorfo es el resultado frecuente de la eliminación del agua por medio de los procesos de evaporación o de congelación (Levine y Slade, 1990; Roos y Karel, 1991a), esto dependiendo de la velocidad de evaporación o congelación. Si la velocidad en estos dos procesos es lo suficientemente rápida, se propicia la formación de dicho estado amorfo. Por el contrario, si la velocidad es suficientemente lenta, la cristalización del material puede ocurrir.

Este enfoque innovativo se desarrolló con el motivo de unificar los aspectos estructurales de los alimentos, vistos como sistemas homólogos de polímeros completamente amorfos o parcialmente cristalinos, meta – estables, con aspectos funcionales que dependen de la movilidad de la mezcla agua polímeros (Slade y Levine, 1991). Adicional al efecto del agua como un agente plastificante sobre el valor de T_g , el comportamiento resultante no obedece una cinética tipo Arrhenius, sino otra limitada por la difusión de los materiales alimenticios poliméricos, oligoméricos y monoméricos en el estado plástico, a $T > T_g$. El significado de los estados sólido vítreo y sólido tipo plástico fuera de equilibrio (opuesto al equilibrio termodinámico de fases) son de particular trascendencia en la mayoría de los productos alimenticios y procesos en la práctica (Slade y Levine, 1991).

En consecuencia, la temperatura de transición de algunos hidrocoloides alimenticios representa una propiedad importante que está relacionada a la estabilidad fisicoquímica de los alimentos. Con el fin de analizar lo anterior, en este estudio, además de las pruebas reológicas, se realizaron pruebas de calorimetría diferencial de barrido. Además, de explicar la presencia de histéresis entre calentamiento y enfriamiento, es decir, la diferencia en ΔH en calentamiento y enfriamiento (ΔH en calentamiento $>$ ΔH en enfriamiento), rasgos observados en sistemas poliméricos hidratados que indican la presencia de un cambio de fase (Miyoshi *et al.*, 1994). De esta manera, el cambio en el tamaño relativo de los picos de DSC y la variación en este comportamiento con respecto a la temperatura y con el tiempo revela por ejemplo, interacciones agua-polisacárido. Además, Miyoshi *et al.*, (1994), para sistemas de polisacáridos, reportan que en el caso de la gelatina al 1 % la presencia de iones promueven la agregación de helices a bajas temperaturas, y la dimensión de la red se reduce a altas temperaturas (Figuras II.19 y II.20).

Por su parte Kohyama *et al.*, (1996) reportan, resultados por DSC, entre polisacáridos de κ -carragenina y galactomananos de diferente peso molecular, observaron cambios en las transiciones tanto de temperatura de formación del gel, como de fusión (transiciones sol-gel y gel-sol), así como en las entalpías, tal como se presenta en la Figura II.23. En las mezclas por ejemplo, a una relación 50:50, presentaron que las temperaturas de transición sol-gel y gel-sol se incrementaron a medida que se incrementa el peso molecular del galactomanano (konjac).

Además, durante el proceso de formación del gel para un sistema de mezclas (a diferentes proporciones de κ -carragenina y konjac) se reporta un solo pico en el enfriamiento, mientras que en el calentamiento se aprecian dos picos para mezclas 50:50. La intensidad del segundo pico se ve incrementado con el incremento del konjac en la mezcla total. Esto presupone que para este tipo de mezclas, la presencia de dos regiones cristalinas: Las cuales están formadas una, por moléculas de κ -carragenina de estructura helicoidal y las otras, por interacciones entre la κ -carragenina y konjac, tal como se aprecia en la Figura II.24.

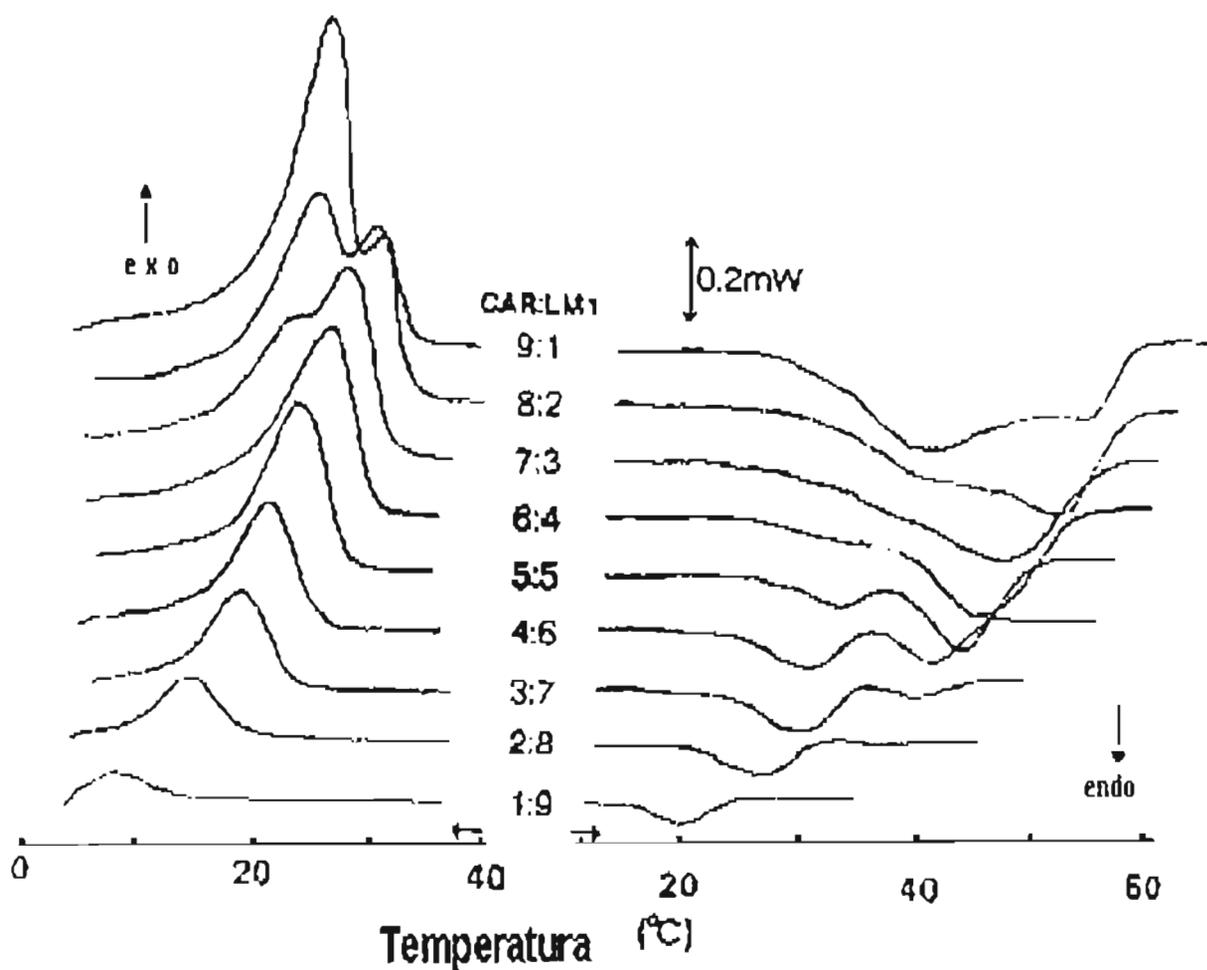


Figura II.23 Termogramas de enfriamiento (a) y calentamiento (b) en mezclas al 1.5 % de sistemas κ -carragenina con konjac éste ultimo de diferente peso molecular (Kohyama *et al.*,1996).

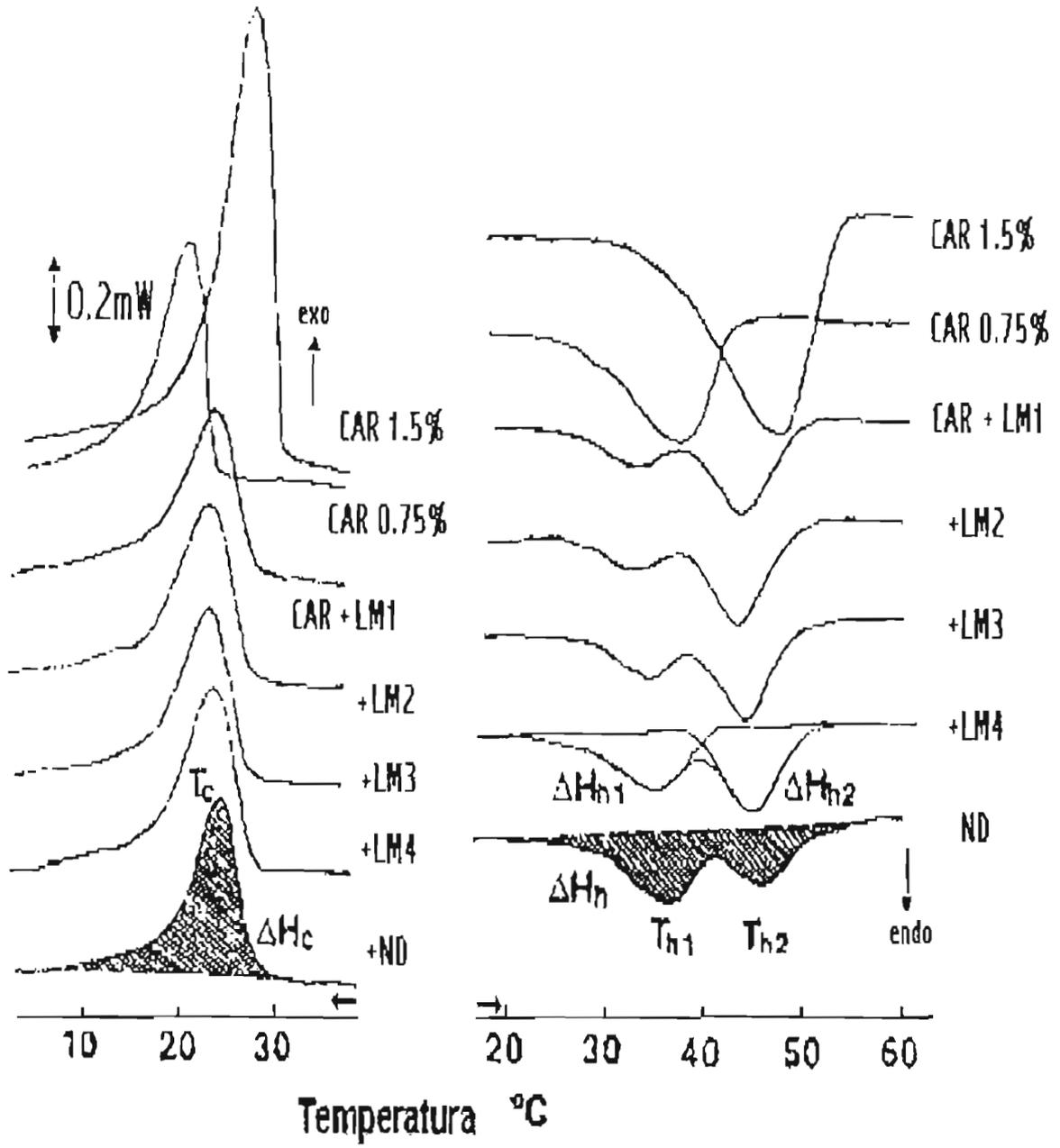


Figura II.24 Termogramas de mezclas al 1.5 % de κ -carragenina con konjac a diferentes proporciones (Kohyama *et al.*, 1996).

II.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La respuesta microestructural es de interés para explicar los cambios conformacionales responsables de la respuesta reológica, por lo que además de estudios térmicos como son los de DSC en mezclas de polisacáridos, hace falta explicar estos cambios estructurales, con otro tipo de técnicas, como por ejemplo, la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés).

En la literatura Mao *et al.*, (2000) reportan cambios a nivel microestructurales en geles de gelatina por ejemplo, donde el tamaño de poro se ve afectado por la capacidad de retención de agua y la concentración de iones calcio presentes. Mao *et al.*, (2000), se observan dos tipos de distribución de tamaño de poro en la matriz del gel, unos de cadenas gruesas y otros de redes de poros finos, tal como se observa en la Figura II.25. Los poros pequeños pueden ser los responsables de la capacidad de retención de agua durante el almacenamiento, mientras los poros gruesos proveen la fuerza del gel resultante.

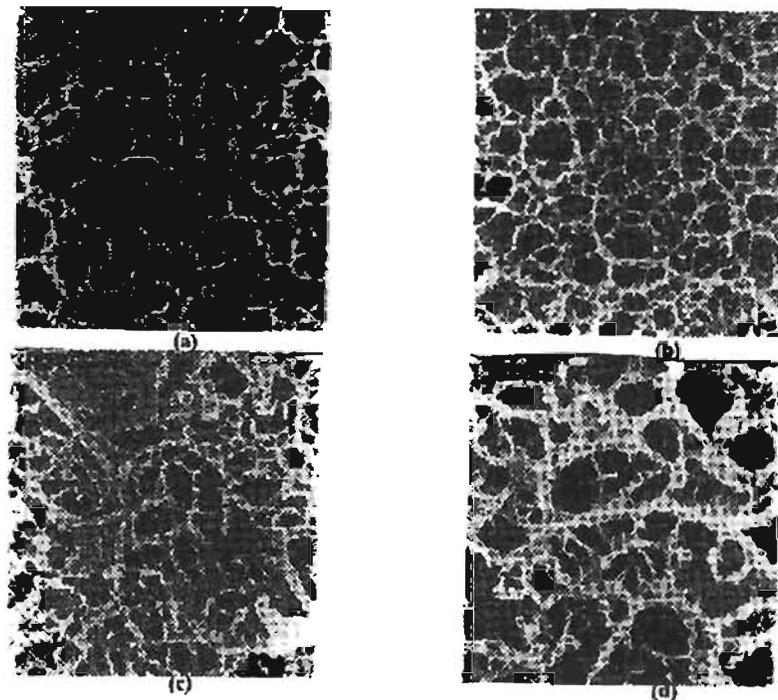


Figura II.25 Microfotografías de la gelatina al 1 % con diferente concentración de iones (a) 4 mM Ca^{2+} , (b) 6 mM Ca^{2+} , (c) 20 mM Ca^{2+} , (d) 60 mM Ca^{2+} (Mao *et al.*, 2000).

La Figura II.25 sugiere que dos tipos de estructuras pueden existir simultáneamente en los geles de gelatina: una microestructura que es la responsable de la estabilidad del gel, debido a la capacidad de retención de agua después de un largo tiempo de almacenamiento. Esta no depende de la concentración de iones calcio presente, y una segunda microestructura podría depender de la concentración de iones calcio, esta estructura es responsable del comportamiento del gel cuando es sujeto a fuerza externas. La co-existencia de este tipos de microestructuras fue confirmada por medio de SEM. La presencia de pequeños poros observados en geles a una concentración de 6 y 8 mM de Ca^{++} corresponde a la concentración crítica de iones, que se relaciona con la máxima fuerza del gel, a concentraciones mayores se observaron poros gruesos, donde éstos pueden ser los responsables de la estabilidad de la estructura del gel cuando está sometido a fuerza externas y esas cadenas gruesas proveen la fuerza del gel resultante.

Adicionalmente, estudios de miscibilidad en mezclas de polisacáridos de xantana-erwina y pectina-erwina a diferentes proporciones han sido reportados empleando SEM. Yang *et al.*, 1999, han reportando por medio de imágenes la superficie microestructural de estas mezclas, dando estructuras cuasi-homogéneas a relaciones 7/3 erwina-xantana y erwina-pectinas, lo cual es el resultado de una mayor uniformidad en contraste con las demás relaciones (por ejemplo, relaciones 2/8 para ambos sistemas), las cuales sugieren una separación de fases en la mezcla resultante.

II.4. CONCLUSIONES DE LA REVISIÓN DE LA LITERATURA

Dentro del área de hidrocoloides a pesar de que se ha tratado de conocer la estructura y conformación molecular de éstos, existe mucha incertidumbre en el conocimiento de las conformaciones moleculares que adoptan. Por lo que es de interés conocer cual es su conformación macromolecular (a través de DSC y SEM), a fin de facilitar la interpretación de las propiedades reológicas y de textura de los sistemas formados.

Por otro lado, el efecto de las variables en las soluciones o geles acuosos de los polisacáridos, tales como: temperatura, pH, concentración del hidrocoloide, tipo y concentración de cationes, ha sido reportado en la mayoría de los casos, mostrando las tendencias a los comportamientos mecánicos y reológicos, lo cual ha servido para poder dar una interpretación fenomenológica relacionando su estructura molecular con las variables del sistema acuoso en el cual se encuentran.

Sin embargo, las evidencias e interpretaciones que han surgido sólo han considerado sistemas en donde interviene sólo un tipo de hidrocoloide, en mezclas existen muy pocos estudios reportados en la literatura en donde se estudian las conformaciones moleculares que adquieren las macromoléculas cuando están acompañados por otro polisacárido, más aun, los efectos de fuerza iónica en la mezcla, pH y proporción de cada uno en la mezcla resultante complica la interpretación de los datos experimentales generados a partir de técnicas reológicas; lo cual ha provocado que se busque complementar estos resultados con otras técnicas experimentales, tales como calorimetría y microscopía electrónica entre otras, que favorezcan de alguna manera la interpretación de los resultados y que promuevan un mejor entendimiento del fenómeno de interacción entre mezclas de biopolímeros.

Los resultados reportados en la literatura para mezclas de hidrocoloides están muy lejos de ser concluyentes, más aún en los sistemas gelificante-no gelificante como es el caso de estudio, existen muchas dudas por aclarar aunque poco a poco se está planteando el camino a seguir en posteriores investigaciones. Resulta evidente que para el esclarecimiento de los fenómenos intermoleculares que originan propiedades macroscópicas “sui-generis” como un

efecto sinérgico entre dos hidrocoloides, sean estos no gelificantes, gelificante-no gelificante o con la creación de texturas novedosas, se necesita confrontar el estudio reológico con otras técnicas analíticas.

Los aspectos con mayor estudio en mezclas de hidrocoloides son el efecto de iones en las propiedades reológicas y el esclarecimiento de los mecanismos de asociación de cadenas en tales mezclas, principalmente aquellas que manifiestan algún efecto sinérgico. Sin embargo hasta ahora muchos de los trabajos reportados en la literatura hacen planteamientos experimentales sin hacer una revisión de estudios previos, generando por lo tanto resultados e interpretaciones con base en las condiciones experimentales empleadas únicamente, que en muchos casos son completamente diferentes a las obtenidas por otros autores para sistemas similares, pero en condiciones experimentales diferentes; lo cual dificulta la interpretación general del comportamiento del sistema en cuestión y en muchas ocasiones provee de serias contradicciones, que pueden atribuirse a diferencias técnicas no específicas en el estudio como: purificación de los hidrocoloides empleados, amplitud de deformación en la obtención de los espectros mecánicos dinámicos y pruebas de compresión, diferencias en la preparación de las mezclas, condiciones de operación y sensibilidad del equipo.

Finalmente, el fenómeno de sinergismo aún sigue siendo objeto de debate en el esclarecimiento del mecanismo asociado, ya que han propuesto modelos de asociación y teorías que intentan explicar y predecir este fenómeno. Actualmente muchos autores coinciden en que el efecto sinérgico tiene su explicación en la incompatibilidad termodinámica, sin embargo no existen estudios donde se muestren claras evidencias de esto, el aspecto fisicoquímico del mezclado de hidrocoloides ha sido de poco interés por los investigadores y hasta ahora no se ha confrontado con el estudio reológico de tales mezclas ni menos aún con técnicas alternas como calorimetría diferencial de barrido o microscopía electrónica.

Además, el campo de estudio de mezclas de polisacáridos está en desarrollo por lo que el surgimiento de nuevas alternativas de mezclas y su caracterización reológica provee de material para posterior investigación hacia sistemas multicomponentes en donde los aspectos fisicoquímicos son relevantes. Cabe recordar que la mayoría de los alimentos se caracterizan por

poseer en su composición una gran cantidad de agua y macromoléculas que además de ser un aporte nutricional les proporcionan estructura, de tal forma que se pueden visualizar como “geles multicomponentes” en donde los cambios de entorno afectan en gran medida las propiedades reológicas y de textura del sistema conformado.

El entendimiento de las condiciones como temperatura, fuerza iónica, pH, concentración y relación de hidrocoloides en mezcla resultantes, sobre las propiedades reológicas, servirá de base para futuras investigaciones en alimentos procesados, en donde las formulaciones y procesamientos tendrán menos empirismo; favoreciendo así la creación de propiedades funcionales novedosas sin afectar las propiedades nutricionales del alimento.

Por lo que, un entendimiento reológico y microestructural dentro del marco de los hidrocoloides para mezclas de carrageninas con la goma de *Opuntia ficus indica*, resulta de interés al plantear las siguientes hipótesis en este estudio:

“La goma de *Opuntia ficus indica* por poseer características químicas muy similares a las de otros polisacáridos de origen natural (por ejemplo, pectinas, algarrobo) presentará un comportamiento no newtoniano del tipo de adelgazamiento a la cizalla respecto a su viscosidad y su respuesta reológica será función de la concentración, pH, concentración de iones y tipo de ion, así como de la temperatura”.

“Esta goma de *Ofi* por sus propiedades elásticas vistas de manera empírica (por ejemplo, el efecto Weissenberg) a diferencia de otros biopolímeros (por ejemplo, la xantana) se verán reflejadas al mezclar éste con otros polisacáridos (por ejemplo, κ -carrageninas y ι -carragenina)”.

Las propiedades viscoelásticas y microestructurales de la goma de *Opuntia ficus indica* en solución, permiten establecer posibles aplicaciones como las de un hidrocoloide, y en mezclas con otros polisacáridos (por ejemplo, carrageninas) y es posible que se presenten efectos sinérgicos de interés científico y alimenticio de manera similar a los que presentan algunos sistemas gelificantes y no gelificantes.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

La metodología experimental seguida para la caracterización de la respuesta estructural en la goma de *Opuntia ficus indica* (*Ofi*) requirió de pruebas cromatográficas, reológicas y de textura, así como, de calorimetría diferencial de barrido y microscopía electrónica.

Los datos de viscosidad de cizalla simple como función de la velocidad de cizalla, así como los datos de los módulos dinámicos como función de la frecuencia, permiten conocer el tipo de comportamiento reológico de este tipo de goma y su interpretación en mezclas con otros polisacáridos. Primero se realizó la caracterización proximal y fisico-química de la goma de *Opuntia ficus indica*, tal como se detalla a continuación.

III.1 CARACTERIZACIÓN DE LA GOMA DE *Opuntia ficus indica*

Para la realización de este estudio se utilizaron los cladodios de nopal verdura frescos proveniente de la región de Milpa Alta, ubicada en México D.F., recolectados todos a las mismas condiciones climáticas y época de cosecha (Octubre de 1996, Octubre de 1997, Octubre de 1998). El procedimiento de extracción de la goma de *Ofi* se ilustra en la Figura III.1 y se basa en la metodología reportada por McGarvie y Parolis; (1979). Es decir, los cladodios del nopal (*Opuntia ficus indica*) de un mismo lote fueron macerados y la pulpa que contiene la goma se centrifugó en frío (5 °C) a 10000 rpm (1.1178 g), y finalmente se decantó para separar la fibra del sobrenadante. Posteriormente, el sobrenadante recolectado se precipitó con acetona en una relación 1:2 mucilago: acetona (peso/peso), esto último difiere de lo reportado en la literatura, donde se empleó una relación 1:5. El precipitado se separó por decantación y se lavó con isopropanol, se secó la goma obtenida en un secador por 48 h. La goma obtenida (6.8419 g, rendimientos de 9.7255 %) de color blanco opaco se redujo de tamaño con un mortero a un tamaño de malla 100, con una humedad en base seca (0.12 Kg H₂O/Kg de sólido seco). Al polisacárido obtenido se le realizó un análisis proximal, tal como se describe a continuación.

III.1.1 FACTORES A CONSIDERAR DURANTE EL AISLAMIENTO DE LA GOMA DE *Opuntia ficus indica* DE ESTUDIO

Como se mencionó anteriormente, el proceso de extracción se definió a partir de técnicas reportadas en la literatura para exudados similares de plantas (Prosky *et al.*, 1988 y Mc Garvie, 1979), considerando las observaciones de la experimentación surgidas en el laboratorio y considerando los siguientes factores:

1. Tipo de disolvente, el cual tiene que ser muy selectivo y de baja viscosidad para evitar problemas durante la separación del extracto. En la Figura III.1 se muestra la solubilidad que presentó la goma de *Ofi* con diferentes solventes durante el proceso de extracción respecto al % de goma obtenida y el solvente empleado a 25 °C y pH=4.5.
2. Temperatura. Ésta se fijó a 25 °C durante la extracción, aunque en algunas pruebas de laboratorio se observó que a medida que se incrementa, mayor es la rapidez de extracción del sobrenadante, es decir, la solubilidad del extracto aumenta considerablemente, pero el rendimiento es muy similar 9.4 %, por ejemplo, a 70 °C.
3. Tiempo de agitación del disolvente con el extracto. Éste se fijó a 30 minutos, debido a que experimentalmente se observó que se incrementa la separación de fases.

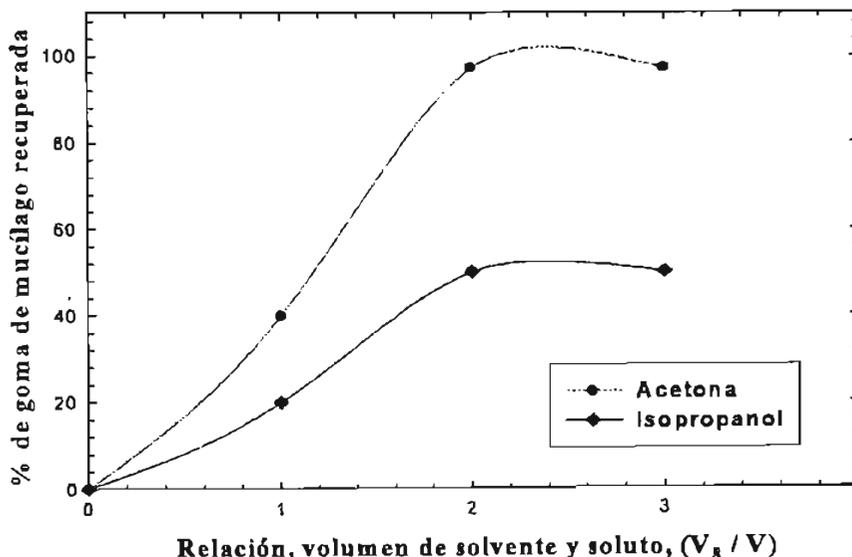


Figura III.1 Rendimientos de extracción de la goma de *Opuntia ficus indica* con respecto al solvente empleado a 25 °C y pH=4.5.

Con base en lo anterior, el proceso de extracción se estableció tal como se muestra en la siguiente Figura III.2 (Dogget *et al.*, 1962; McGarvie y Parolis, 1979; 1981):

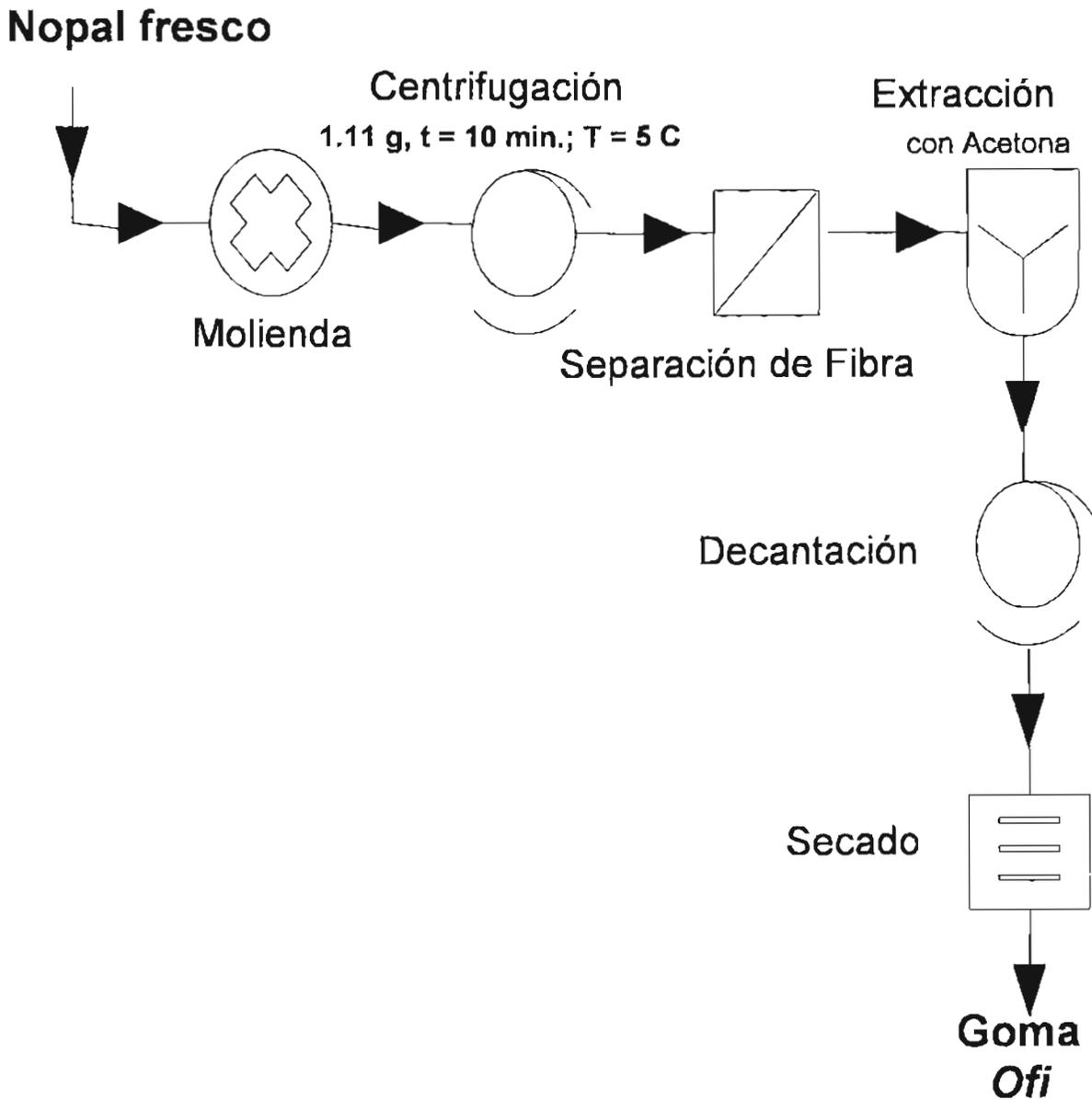


Figura III.2 Diagrama de extracción del mucílago de *Opuntia ficus indica*.

III.1.2 DETERMINACIONES FISICOQUÍMICAS DE LA GOMA *Opuntia ficus indica*

Una vez obtenida la goma de *Opuntia ficus indica* (Ofi) se realizó una caracterización proximal del producto, tal como se muestra en el Cuadro III.1.

Cuadro III.1 Resultados fisicoquímicos de la goma de *Opuntia ficus indica*

ANÁLISIS	RESULTADO	MÉTODO
HUMEDAD	92.21 %	AOAC_925.10
CENIZAS	1.31 %	AOAC_923.03
CALCIO	2.88 %	AOAC_944.05
SILICIO	0.25 %	AOAC_944.01
GRUPOS CARBOXILOS(COO ⁻)	3.35 %	AOAC_951.02
REACCIÓN MOLISH (SE TRATA DE UN CARBOHIDRATO)	POSITIVA	AOAC_962.09
REACCIÓN FEHLING (GRUPOS CARBONILOS)	POSITIVA	AOAC_974.06

Esta goma presentó las siguientes características físicas:

- 1) Color blanco opaco.
- 2) El polvo entre los dedos la goma deja un residuo harinoso.
- 3) Se disuelve poco en agua y sus soluciones se precipitan con acetona (Ésta propiedad se aprovechó para la obtención y purificación de la goma).
- 4) pH promedio = 4.54, estimado a diferentes concentraciones (determinada en un potenciómetro modelo 3500, marca Beckman).

III.1.3 DETERMINACIÓN DE IONES DIVALENTES EN LA GOMA DE *Opuntia ficus indica* POR ABSORCIÓN ATÓMICA

A las muestras de goma de *Opuntia ficus indica* se les determinó la cantidad de iones divalentes (Ca⁺⁺ y Mg⁺⁺) presentes, por medio de absorción atómica, tal como se muestra en el

Cuadro III.2. Para lo cual, las muestras se hidrolizaron previamente (McGarvie y Parolis; 1979; 1981) de la siguiente manera:

- Se pesó 0.1 g de mucílago en un vaso de 100 mL.
- Se adicionaron 30 mL de ácido clorhídrico 0.1 M.
- Se tapó con un vidrio de reloj y se dejó calentar a ebullición durante dos horas.
- Una vez hidrolizada se calentó para eliminar el exceso de ácido.
- Posteriormente se enfrió y se prepararon diluciones con 60 mL de agua desionizada, se transfirió a matraces volumétricos de 100 mL y se aforó en éstos.
- Por último, se tomaron 10 mL de solución con pipeta volumétrica y se transfirieron a un matraz de 100 mL

III.1.3.1 RESULTADOS OBTENIDOS POR ABSORCIÓN ATÓMICA PARA DETERMINAR EL CONTENIDO DE CALCIO Y MAGNESIO EN EL MUCÍLAGO *Opuntia ficus indica*

Los resultados en la determinación de Magnesio y Calcio en solución de mucílago, a partir de la curva patrón, se muestran en el Cuadro III.2.

Cuadro III.2 El contenido de iones divalentes de calcio y magnesio en la goma *Opuntia ficus indica*

Concentración de Magnesio	mg/g	mmol/g
Mg	<u>3.58</u> ± 0.02	<u>0.147</u> ± 0.001
Concentración de Calcio	mg/g	mmol/g
Ca	<u>0.46</u> ± 0.03	<u>0.0115</u> ± 0.0004

Los resultados muestran una mayor concentración de iones magnesio (0.147 mmol/g.) que de iones calcio (0.0115 mmol/g) en las muestras de goma de mucílago hidrolizado, esto debido probablemente a las condiciones del lote recolectado (por ejemplo, suelo y época de cosecha).

III.1.4 COMPOSICIÓN DE AZÚCARES DE LA GOMA DE *Opuntia ficus indica*

Para las determinaciones analíticas, el polisacárido (10 mg) fue hidrolizado a 80 °C por 24 h con ácido sulfúrico 1M (2 ml) y posteriormente enfriado hasta los 25 °C. Donde en la determinación de azúcares se emplearon estándares de polisacáridos: L-arabinosa (grado comercial por Difco Laboratories., Detroit, Michigan., U.S.A), L(+)-Rhamnosa-Monohidratada (grado comercial por Merck, U.S.A.), D-Galactosa (grado comercial por Pfanstiehl Laboratories Inc., Illinois., U.S.A), D-xylosa (grado comercial por Difco Laboratories, Detroit, Michigan, U.S.A).

Estos estándares fueron inyectados (20 µL) en un cromatógrafo de HPLC (Beckman, Modelo 110B) con una columna Waters 60 A°, 4 µm, tipo Aminopropilmetilsil-1 con silica amorfa y una fase móvil de Acetonitrilo- agua a 25 °C, con un detector de I.R. (Perkin- Elmer, modelo LC-30) y un integrador Varian Modelo 4400. Posteriormente, la muestra fue inyectada al cromatógrafo para analizar la composición de azúcares presentes con respecto a los tiempos de los estándares previamente determinados. Estos resultados en la composición de azúcares presentes concuerdan con lo reportado para la *Opuntia ficus indica* en la literatura (Mc.Garvie y Parolis, 1981), tal como se observa en el Cuadro III.3.

III.1.5 ESTIMACIÓN DEL PESO MOLECULAR

Para la estimación del peso molecular, se partió de 1 g de polvo y éste se disolvió en agua deionizada (10 g); la solución se filtró en papel Whatman No. 4 antes de ser analizada. Se emplearon estándares de Dextrana grado comercial con peso molecular de 5000, 19500, 38100, 69000 y 200000 daltons, los cuales fueron proporcionados por el proveedor (Merck S.A, C.V). Los estándares se disolvieron en agua desionizada para obtener una concentración de 0.1 % (p/p).

Posteriormente se inyectaron (10 µL) de c/u en el cromatógrafo HPLC Perkin-Elmer Modelo 250 empleando una columna, G 2000 SW (TSK-GEL) con un flujo de 0.7 mL/ min, y una fase móvil, agua a 25 °C y un detector I.R. modelo Perkin-Elmer serie 200 y un integrador Spectra-Physics modelo SP4270.

Finalmente, se inyectó el polisacárido donde previamente se analizaron los estándares. La cantidad inyectada fue de 10 μ L. El peso molecular promedio obtenido fue de 4.0×10^4 Daltons. Este peso molecular es diferente al reportado por Trachtenberg y Meyer, (1981) de 4.3×10^6 y puede ser debido a la especie y época de cosecha, así como a las condiciones de extracción empleadas.

Cuadro III.3 Composición de azúcares presentes en la goma de *Opuntia ficus indica*

COMPOSICIÓN	% Peso	% mol	Relación obtenida en este trabajo respecto al ácido galacturónico	Relación reportada en la literatura (Mc Garvie <i>et al.</i> , 1981)
ARABINOSA	44.04	46.68	9	6.2
GALACTOSA	20.43	17.92	3.5	3.0
XILOSA	22.13	23.45	4.5	2.5
RAMNOSA	7.02	6.76	1.3	1
ACIDO GALACTURONICO	6.38	5.19	1.0	1

III.2 BIOPOLÍMEROS DE κ pa-CARRAGENINA y ι ota-CARRAGENINA

Los hidrocoloides comerciales utilizados para la elaboración de los geles compuestos fueron: κ pa-carragenina (κ -C) y ι ota-carragenina (ι -C) (Germantown, Co. FMC). Estos hidrocoloides se emplearon directamente de un mismo lote del proveedor sin ser sometidos a ningún proceso de purificación. Las mezclas acuosas de *Ofi*/ κ -C y *Ofi*/ ι -C se prepararon manteniendo constante la concentración total del polisacárido en 2 % (peso/peso), esta concentración es la máxima utilizada en las formulaciones alimenticias cuando se desea impartir propiedades funcionales (Whistler, 1990; Jonson y Banks, 1990), en estas mezclas se varió la proporción de cada polisacárido, tal como se muestra en el Cuadro III.4.

En las mezclas con *Ofi*/κ-C se les adicionó cloruro de potasio (KCl) y para las mezclas con *Ofi*/ι-C se les adicionó cloruro de calcio (CaCl₂) a una concentración en el gel resultante de 0.012 mol/kg. (12 mM) de fuerza iónica para llevar acabo la formación del gel (Standing y Hermansson, 1993). De esta manera, en la preparación del gel compuesto para cada prueba en particular se describe en cada sección. La relación de polisacáridos en cada una de las mezclas se muestra en el Cuadro III.4.

Cuadro III.4. Relación de polisacáridos en la mezcla de los geles compuestos

MEZCLA	κ-Carragenina %	ι-Carragenina %	<i>Opuntia ficus indica (Ofi)</i>, %
κ-C/<i>Ofi</i> (100/0)	2.0		0.0
κ-C/<i>Ofi</i> (80/20)	1.6		0.4
κ-C/<i>Ofi</i> (60/40)	1.2		0.8
κ-C/<i>Ofi</i> (50/50)	1.0		1.0
κ-C/<i>Ofi</i> (40/60)	0.8		1.2
κ-C/<i>Ofi</i> (20/80)	0.4		1.6
ι-C/<i>Ofi</i> (100/0)		2.0	0.0
ι-C/<i>Ofi</i> (80/20)		1.6	0.4
ι-C/<i>Ofi</i> (60/40)		1.2	0.8
ι-C/<i>Ofi</i> (50/50)		1.0	1.0
ι-C/<i>Ofi</i> (40/60)		0.8	1.2
ι-C/<i>Ofi</i> (20/80)		0.4	1.6
ι-C/<i>Ofi</i> (0/100)		0.0	2.0

III.3 SUSTANCIAS EMPLEADAS

Además, de las sustancias empleadas para la caracterización proximal de la goma de *Ofi* y de los polisacáridos κ-C y ι-C, las sustancias empleadas en este estudio reológico se describen a continuación:

- Acetona grado reactivo (J.T. Baker)
- Isopropanol grado reactivo (J.T. Baker)
- Cloruro de calcio, grado analítico (Merck)
- Cloruro de potasio, grado analítico (Merck)
- Hexatriacontano e Indio (Para la calibración del calorímetro)
- Dextranas de peso molecular conocido

III.4 EQUIPOS EMPLEADOS

Para llevar a cabo las pruebas estructurales en la goma de *Ofi*, así como de las mezclas estudiadas se emplearon los siguientes equipos:

Balanza analítica OHAUS GA 200

Balanza METTLER BB 3000

Centrífuga BECKMAN J2-MC

Parrilla de agitación magnética con calentamiento.

Cromatógrafo de HPLC (Beckman, Modelo 110B) con una columna: Waters 60 A°, 4 μ m.

Cromatógrafo HPLC Perkin-Elmer Modelo 250 empleando una columna: G 2000 SW (TSK-GEL)

Reómetro HAAKE CV20N

Baño de temperatura controlada ($\pm 0.1^\circ$) HAAKE F3T

Texturómetro SINTECH 1/S, celda de carga de 75 N.

Calorímetro diferencial de barrido, DSC-7 (Perkin Elmer). Sensibilidad 0.01 mW.

Microscopio electrónico de barrido digital Stereoscan, modelo S420I Leica.

III.5 DISEÑO EXPERIMENTAL SEGUIDO EN EL ANÁLISIS REOLÓGICO Y MICROESTRUCTURAL

Para llevar a cabo el diseño experimental propuesto para las pruebas de reología de cizalla simple y oscilatoria, se tomaron en cuenta diversos factores que influyen en la reología como temperatura, pH, concentración de iones, tipo de ion y concentración de cada uno de los hidrocoloides en la mezcla. Las variables propuestas se muestran en el Cuadro III.5.

**Cuadro III.5 Variables para el estudio reológico de la goma de
*Opuntia ficus indica***

Factores	VARIABLES	Niveles			
A	Concentración	1	3	5	10
B	pH	2.5	5	7	9
C	Temperatura	5	25	30	60
D	Concentración de iones (M)	0.01	0.02	0.034	0.052

Este diseño experimental se fijó para determinar de que manera influyen estas variables en las pruebas reológicas tanto de flujo de cizalla simple como oscilatorio, además, de las pruebas de calorimetría diferencial de barrido y microscopía electrónica.

Los estudios reológicos de flujo de cizalla oscilatoria en las mezclas con κ -y/o- ι -carragenina se realizaron considerando las variables anteriores (Cuadro III.5). Los datos de viscosidad presentan curvas de flujo de cizalla típicas, tal como se muestra en la sección de resultados. Estos datos permiten conocer la resistencia al flujo de cizalla que presenta la goma de *Ofi* sola. Los datos de reología oscilatoria, permiten conocer la respuesta de materiales que tienden a estructurarse y cuya estructura determina las propiedades del material a muy bajas condiciones de flujo o deformación.

Finalmente, los estudios de microscopía electrónica y calorimetría diferencial se analizaron de manera similar y fueron complementarios a fin de explicar la respuesta macromolecular observada en los estudios reométricos previos.

III.6 MEDICIONES REOLÓGICAS

Las pruebas empleadas para la caracterización reológica de los hidrocoloides, fueron:

- Flujo de cizalla simple
- Flujo de cizalla oscilatorio
- Pruebas de textura instrumentales (atributos de textura)

En base a el diseño experimental planteado, los resultados son analizados en cada prueba de la siguiente manera:

III.6.1 MEDICIONES REOLÓGICAS EN FLUJO DE CIZALLA SIMPLE

a) Preparación de las soluciones

La goma de *Ofi* previamente extraída con las técnicas de aislamiento y purificación, se prepararon en solución a concentraciones de 1, 3, 5, 10 % (p/p). La goma de mucílago en polvo se disolvió en agua desionizada con agitación constante (100 rpm) por 15 minutos y a 45 °C hasta su total disolución. Esta solución presentó un pH de 5.70. Finalmente, se le realizaron las determinaciones reológicas a las condiciones previamente definidas.

La respuesta reológica de la goma en solución se analizó respecto a la fuerza iónica K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} (Reactivo analítico provisto por Merck), los iones se adicionaron por compensación del agua durante la evaporación hasta total disolución a la concentración deseada. Además, la respuesta de esta goma se comparó con otros polisacáridos de uso alimenticio, tal como xantana (Keltrol T, Kelco, EE.UU, Lote # 09144 K) tanto, al 3 y 5 % (p/p) y carboximetilcelulosa, a 25 °C.

b) Medición reológica en flujo de cizalla simple

Las pruebas reológicas se efectuaron en un Reómetro Haake CV-20N con un torque máximo de 0.01 Nm. y un sistema de control de temperatura (Haake), tal como se aprecia en la Figura III.3. La geometría de cono y plato (PK20/4, diámetro =19.57 mm, y un ángulo de 4°) se empleó en la caracterización reométrica de las soluciones de la goma de *Ofi*. En las curvas de flujo de cizalla simple, la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) fue de 10 a 300 s^{-1} . Finalmente, los datos de

viscosidad son representados por diversos modelos matemáticos a las condiciones estudiadas. Todas las pruebas se realizaron al menos por duplicado. Las mediciones reológicas fueron realizadas a 25 °C, excepto cuando se analizó la respuesta reológica de la goma de *Ofi* respecto a la temperatura.



Figura III.3 Reómetro Haake, CV20N

III.6.2 MEDICIONES REOLÓGICAS EN FLUJO DE CIZALLA OSCILATORIO

a) Preparación de los geles

La mezcla de polisacáridos fue dispersada a una concentración constante de 2 % (p/p) bajo condiciones de agitación constante a 100 rpm, durante 10 minutos. Posteriormente, se incrementó la temperatura hasta 75 °C con agitación y mantenida a esta temperatura durante 20 minutos. Finalmente, se adicionó la concentración de iones deseada (0.012 a 0.12 M). Las proporción de cada hidrocoloide en la mezcla se indica en el Cuadro III.4.

En la preparación, para evitar la formación de grumos, los polisacáridos se mezclaron muy lentamente esparciéndolos alrededor del vórtice generado por la agitación del agua, durante 10 minutos. Se disolvió primero la goma de *Ofi* en agua desionizada a 25 °C en una parrilla con agitación magnética, y posteriormente se agregó el otro hidrocoloide (por ejemplo, *kapa* o *iota*-

carragenina) a una temperatura de 50 °C hasta una total disolución en la mezcla. El mezclado de los hidrocoloides en las dispersiones, se logró incrementando la temperatura hasta 75 °C y manteniendo en esta temperatura con agitación por 20 minutos. Posteriormente, cuando el proceso de calentamiento está por terminar, se adicionó la sal de CaCl₂ (grado analítico, Merck, Co.) para la *iota*-carragenina y sus mezclas. Por otro lado, para el caso de las mezclas con *kappa*-carragenina se empleó KCl. Estos iones favorecen la formación de la red del gel en las carrageninas (Standing y Hermansson, 1993). El proceso de agitación se continuó por cinco minutos más para solubilizar la sal en la mezcla de polisacáridos.

Finalmente, las muestras se colocaron en jeringas de plástico truncadas (moldes de diámetro interno: 20.3 mm) que semejan un cilindro con un émbolo, el cual se retiró dejando un tapón de hule en su lugar. Una vez vaciadas las soluciones calientes, el otro extremo de la jeringa se selló también con tapones de hule y con una película plástica para evitar pérdidas durante el proceso de enfriamiento (Figura III.4). Todos los moldes se enfriaron de 75 °C hasta 25 °C. Estos moldes se almacenaron en refrigeración a 13 °C durante el tiempo de envejecimiento del gel de 48 horas previas a su análisis reológico. Al iniciar el análisis, estos moldes que contenían los geles se colocaron en un baño modelo Haake F3T a 25 °C durante 20 minutos para lograr un equilibrio térmico en cada una de las muestras.

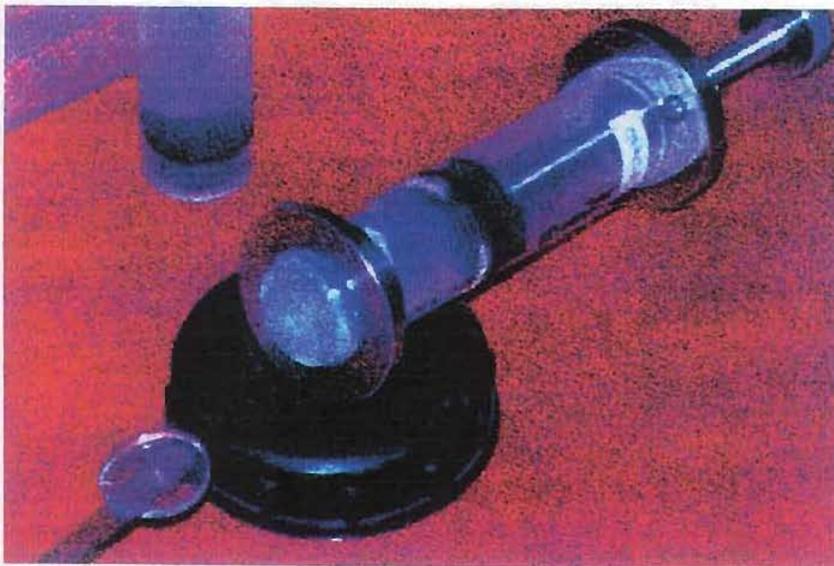


Figura III.4 Dispositivo empleado para la preparación y envejecimiento de los geles.

El proceso de envejecimiento del gel consiste en dejar pasar un tiempo determinado después del proceso de preparación considerando que las propiedades mecánicas del gel han llegado a un equilibrio con respecto al tiempo. Lo anterior, debido a que los módulos dinámicos del gel, en estado no deformado, pueden variar con respecto al tiempo (Ferry, 1980), incrementándose conforme el tiempo transcurre, es decir conforme las asociaciones en la red se originan y en algunos casos es deseable dejar envejecer el gel por algún tiempo.

En este estudio se apreció que tiempos de envejecimiento menores de 60 horas no afectan en su respuesta dinámica. Por lo cual, se optó por elegir un tiempo de envejecimiento del gel formado de hasta 48 horas para todas las mezclas, con el fin de que estas diferencias de tiempo no tuvieran influencia en los resultados reológicos y evitar así que durante un almacenamiento prolongado (mayor de 60 horas) se corriera el riesgo de deterioro microbiano.

b) Mediciones reológicas en flujo de cizalla oscilatorio (zona de viscoelasticidad lineal)

En el caso de los estudios de flujo oscilatorio, pruebas previas de barrido de deformación mostraron para cada muestra el intervalo de la región de viscoelasticidad lineal (γ). De esta manera, para la goma de *Ofi* se utilizó una geometría de cono y plato, PK20/4° (diámetro del cono=19.57 mm., ángulo del cono=4°), determinándose con un barrido de deformación la zona de visco-elasticidad lineal, la cual fue de 30%, tal como se aprecia en la Figura III.5.

En los geles formados por mezclas de *Ofi* con carrageninas se empleó un reómetro rotacional (Haake, Germany, Mod. CV20N) usando una geometría de placas paralelas (PQ 20, diámetro=19.57 mm, $\Delta h=2.0$ mm). Se colocaron muestras cilíndricas de 2.0 cm de diámetro por 3 mm de altura, siendo necesario colocar arena fina malla 100 en el sistema de medición para prevenir que la muestra se deslizara en la base durante la deformación.

La región de viscoelasticidad lineal, se fijó en una zona de deformación inferior al 5 %. Tal como se aprecia en las Figuras III.6 y III.7. El barrido de deformación se efectuó a una

frecuencia fija ($\omega = 1$ Hz). Previó a la colocación de la muestra, los moldes que contenían los geles se atemperaron a 25 °C al menos durante 20 minutos. Todas las pruebas se realizaron al menos por duplicado.

Finalmente, se cuantificaron las propiedades viscoelásticas mediante barridos de frecuencia (G' , G''). Las condiciones de deformación empleadas para cada muestra, se reportan en cada uno de los gráficos (módulos dinámicos vs frecuencia). El intervalo de deformaciones al cual la señal fue reproducible fue en un intervalo de observación de 1.36-13.6 s^{-1} de frecuencia.

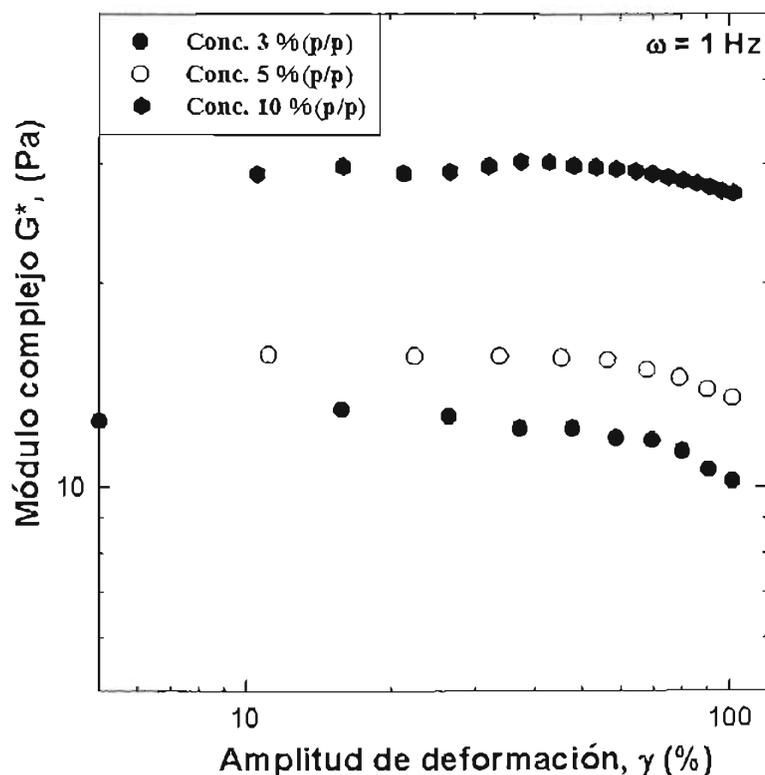


Figura III.5 Barridos de deformación para disoluciones de goma de *Opuntia ficus indica* a 25 °C y 1 Hz.

Por otro lado, los espectros de barrido de deformación para el sistema de estudio (goma de *Ofi* con *iota* y/o *κapa*-carragenina) previos a los espectros mecánicos de viscoelasticidad lineal reportados, concuerdan con lo reportado en la literatura para este tipo de sistemas, que sugieren una amplitud de deformación para el caso de los geles formados por *iota* o por *κapa*-carragenina entre un intervalo de 2 a 8 % (Rodríguez y Tecante, 1999). En este estudio se analizó y se determinó la zona de viscoelasticidad lineal alrededor del 5 % para estos geles, tal como se aprecia en la Figuras III.6 y III.7.

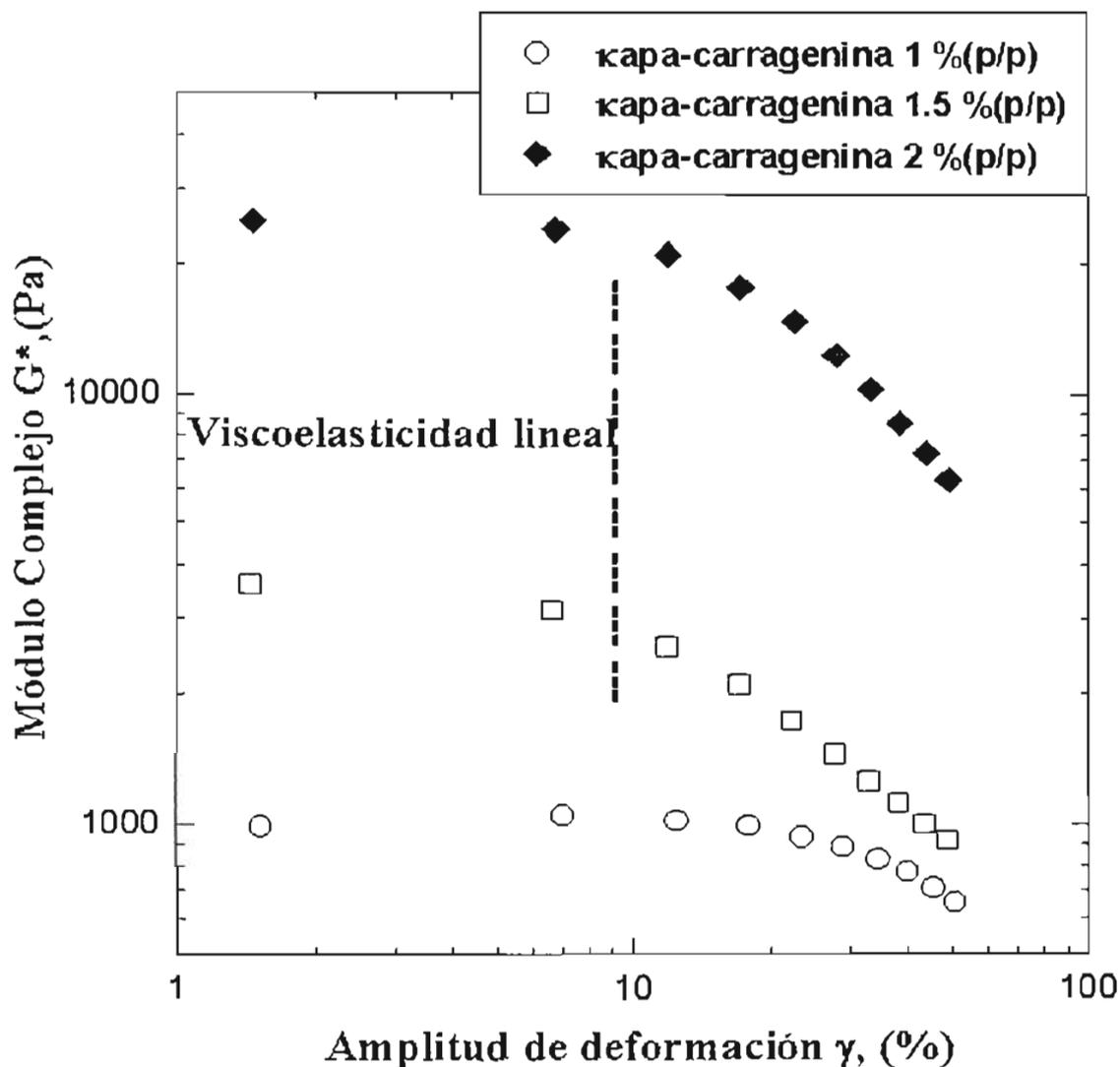


Figura III.6 Módulo complejo en función de la amplitud de deformación para geles de κ -carragenina a 25 °C.

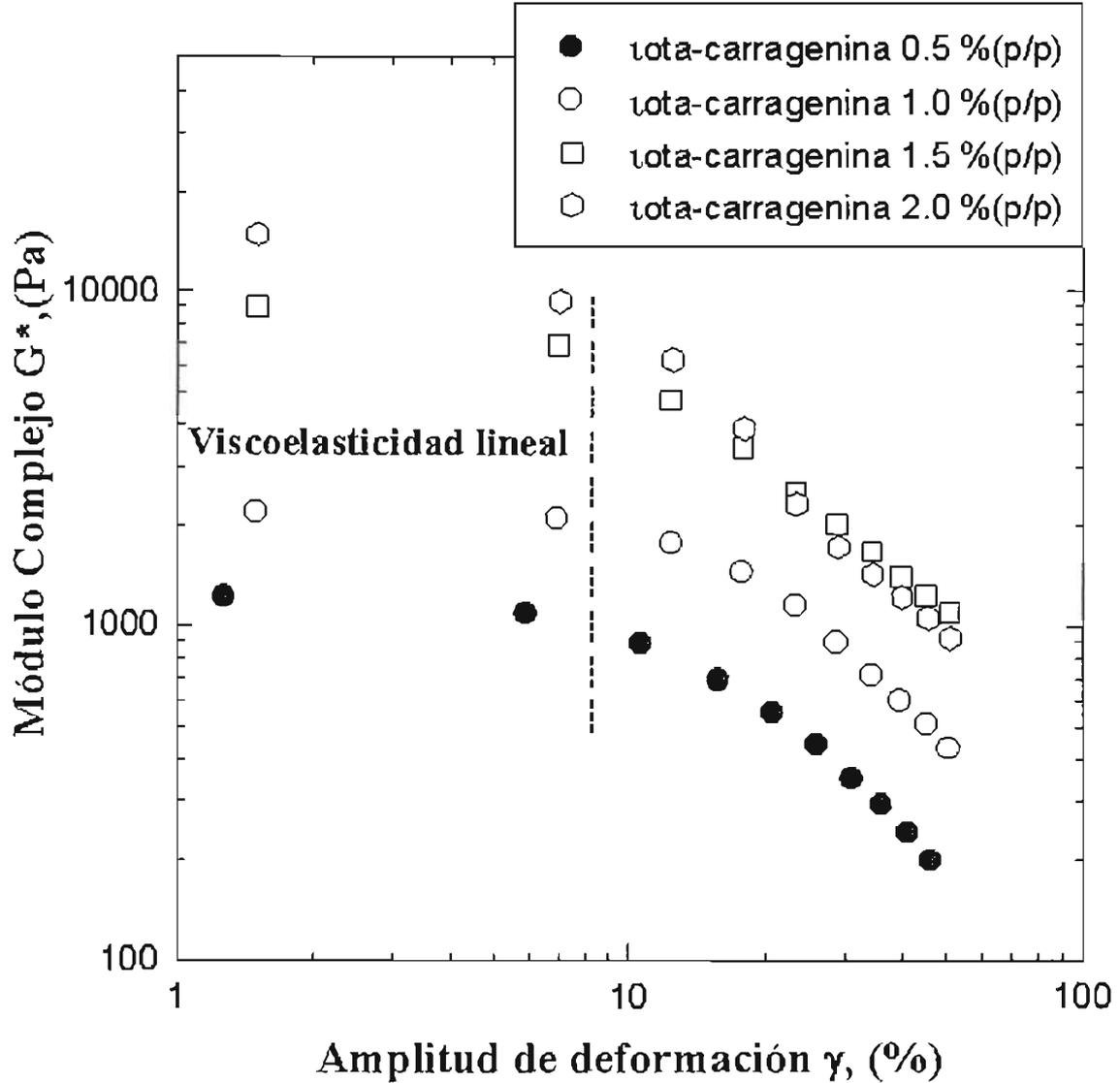


Figura III.7 Módulo complejo en función de la amplitud de deformación para geles de κ -carragenina a 25 °C

III.6.3 PRUEBAS MECÁNICAS DE TEXTURA

a) Preparación de geles

Para las pruebas de textura, los geles de carrageninas y de sus mezclas con la goma de *Opuntia ficus indica* fueron preparados de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado

III.6.2. Antes de iniciar el análisis de las pruebas de compresión, estos geles contenidos en las jeringas fueron colocados en un baño (modelo Haake F3T) a 25°C durante 20 minutos para lograr un equilibrio térmico en el sistema de medición. Los experimentos de compresión se dividieron en dos partes: de pequeña y de larga deformación. A una pequeña deformación, el módulo de Young se estimó a una deformación menor al 15 %. Por otra parte, para una mayor deformación se obtuvieron (compresión arriba del 80 % de deformación) los valores de esfuerzo y deformación de ruptura.

b) Ensayos de compresión

Los geles compuestos fueron analizados a 25 °C en pruebas de compresión uniaxial, para lo cual, se empleó un texturómetro Sintech 1/S universal (MTS, USA) con una celda de carga de 75 N, para lo cual se empleó un punzón cilíndrico de punta plana (diámetro = 2.9 cm). La velocidad de descenso empleada fue de 15 mm/min. Posteriormente, los geles se colocaron en la base fija del texturómetro (Figura III.8). La base se cubrió con arena, así como la base del sensor para evitar el deslizamiento del gel (Chen *et al.*, 2001). Los geles fueron cortados con un espesor fijo de 10 mm de altura y 20.3 mm de diámetro, se procuró que estos quedasen centrados respecto a la base y la punta. El porcentaje de compresión se fijó al 80 % con respecto a su tamaño inicial.

En los ensayos primero se analizó la evolución de la variable de esfuerzo respecto a la deformación en los geles. Las variables que se evaluaron fueron: fuerza de fractura (h_1), cohesividad (d_1), rigidez (h_1/d_1) y resorteo $h_2/(d_2-d_1)$, tal como se muestra en la Figura III.9 (Daget y Collyer, 1984; Damasio *et al.*, 1990). Como es de esperarse la respuesta en este tipo de ensayos presentaron cierta dependencia respecto a las condiciones impuestas. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Damasio *et al.*, (1990), tal como se muestra en la sección de resultados para sistemas similares.

En este estudio, los sistemas se sujetaron a las siguientes condiciones: Punta de compresión (en todos los geles estudiados se empleó una punta de geometría cilíndrica), la velocidad de descenso (15 mm/min) y el porcentaje de compresión (80 % de su altura original) para estas pruebas. A partir de las curvas de compresión uniaxial, se obtuvieron los datos de esfuerzo [σ_{eng} = fuerza /área de contacto] y deformación ingenieril [ϵ_{eng} = reducción de longitud

[longitud original] y considerando que el área de contacto en los geles se incrementa significativamente a altos niveles de compresión antes de la fractura, se emplearon las ecuaciones de deformación normal de Hencky [ϵ_h] y la de esfuerzo corregido [σ_c], a fin de estimar las propiedades reales del gel.

De esta manera, tanto la ecuación de deformación de Hencky (III.6.3.1) y el esfuerzo corregido (III.6.3.2) fueron empleadas a partir de los datos de deformación y esfuerzo ingenieril, por medio de las ecuaciones (Tang *et al.*, 1996):

$$\epsilon_h = -\ln(1 - \epsilon_{eng}) \quad (\text{III.6.3.1})$$

$$\sigma_c = \sigma_{eng} (1 - \epsilon_{eng}) \quad (\text{III.6.3.2})$$

La deformación al punto de fractura [ϵ_f] y el esfuerzo de fractura [σ_f] fueron determinados a partir de las curvas de compresión, tal como se ilustra en la Figura III.10. Se sabe que, a un mayor porcentaje de deformación implica tener geles bastante deformables, y a un mayor esfuerzo de fractura contar con geles más rígidos. Por lo que, la firmeza del gel fue caracterizada a través del modulo de Young, estimado éste en la porción lineal de la curva corregida de esfuerzo y deformación de Hencky (Figura III.10).



Figura III.8. Equipo de compresión un Texturómetro modulo Sintech 1/s

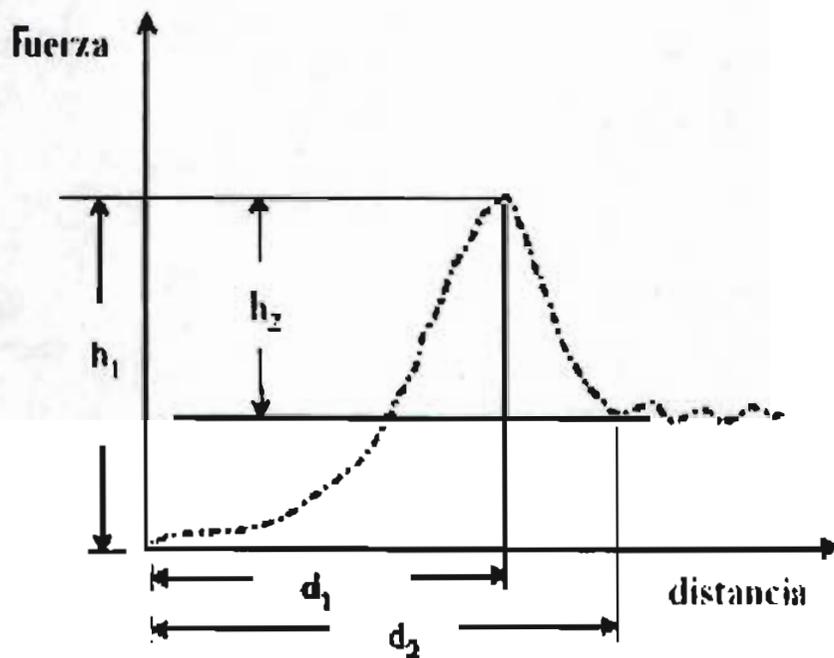


Figura III.9 Curva de compresión esfuerzo *versus* deformación en sistemas gelificantes (Damasio *et al.*, 1990)

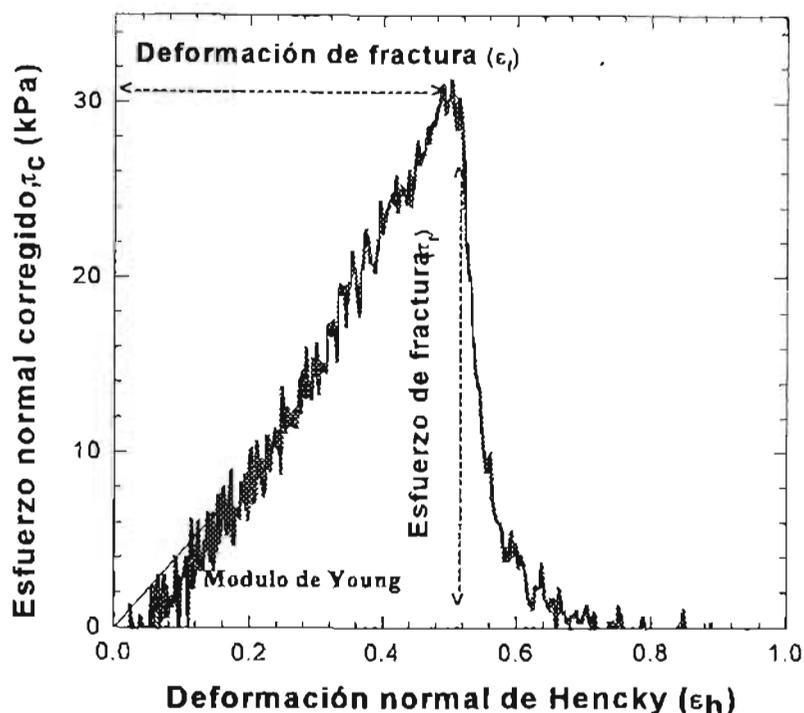


Figura III.10 Determinación de el modulo de Young, esfuerzo y deformación a la fractura corregidos en ensayos de compresiones uniaxial (Tang *et al.*, 1996).

III.7 PRUEBAS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

a) Preparación de los geles para las pruebas de calorimetría diferencial de barrido

Las mezclas de ι -y/o κ -carragenina comercial y goma de *Opuntia ficus indica* obtenida en el laboratorio fueron preparadas de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado III.6.2. Posteriormente, las muestras se colocaron en cápsulas de aluminio, éstas se pesaron en una microbalanza AT20, Metler-Toledo y se sellaron (engargolado). Finalmente, las cápsulas se coloraron en el calorímetro diferencial de barrido (DSC-7; Perkin Elmer) y se tomó como referencia una cápsula de aluminio vacía.

b) Método seguido en las pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la determinación de las curvas de gelación y fusión de los geles compuestos se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC-7 (Perkin Elmer, Norwalk, CT., E.U.A.), equipado con una cámara seca. La escala de temperaturas del equipo se calibró con Hexa-triacontano

(temperatura de fusión $T_o = 76.2\text{ }^\circ\text{C}$) e Indio (temperatura de fusión $T_o = 156.6\text{ }^\circ\text{C}$). La línea base de referencia fue obtenida con cápsulas de aluminio vacías y selladas. Una vez calibrada la temperatura se llevó a cabo la calibración para el cambio de energía (ΔH) la cual se realizó con un estándar de Indio ($\Delta H = 28.45\text{ J/g}$).

Los termogramas se obtuvieron de los diferentes geles compuestos, de acuerdo a la metodología previamente definida en el Cuadro III.4, usando las siguientes condiciones:

- Las cápsulas de aluminio con la muestra previamente pesadas se calentó por 30 min a $80\text{ }^\circ\text{C}$.
- Posteriormente, se enfrió hasta $0\text{ }^\circ\text{C}$ a $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ y se mantuvo en esta temperatura durante 30 minutos.
- Finalmente, se calentó hasta $80\text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C/min}$.

En todos los casos se utilizó nitrógeno líquido para controlar la temperatura en el bloque del calorímetro. Los datos térmicos tanto del enfriamiento así como del calentamiento se analizaron mediante el software del DSC-7. En éste se determinó la temperatura de inicio (T_o ; temperatura en donde la capacidad calorífica de la muestra mostró una separación significativa de la línea base), el pico máximo de la transición (T_{gel} o $T_{fusión}$) y la temperatura final (T_f) de las diferentes transiciones, así como la entalpía de transición (ΔH) ya sea, la energía liberada para la formación del gel (ΔH_{gel}) o la energía requerida para la fusión del mismo (ΔH_f). Por lo tanto, los datos obtenidos son de importancia para inferir cambios en las propiedades funcionales. Por ejemplo, la temperatura de transición líquido a sólido, la cual representa el punto en el que la estructura del gel pasa de un estado a otro, con el subsecuente aumento de la viscosidad del medio y disminución de la difusión molecular. Así, algunas propiedades físicas tales como las de difusión molecular y térmicas sufren cambios muy marcados en temperaturas cercanas a la temperatura de transición. Los resultados de T_{gel} , T_f , (ΔH_{gel}) y (ΔH_f) reportados presentan de acuerdo al análisis estadístico una variación de $\pm 5\%$.

III.8 PRUEBAS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

a) Preparación de los geles para las pruebas de microscopía electrónica de barrido

Las mezclas de *iota* y/o *kappa*-carragenina comercial con la goma de *Opuntia ficus indica* fueron preparadas de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado III.6.2. Posteriormente, las muestras se colocaron en cápsulas de aluminio, éstas se pesaron y sellaron. Finalmente, las cápsulas se colocaron en el calorímetro diferencial de barrido. El procedimiento para la preparación de los geles para el análisis de microscopía diferencial de barrido seguido en la preparación de las muestras es descrito a continuación:

- Las muestras contenidas en las cápsulas de aluminio se hacen pasar por un proceso térmico en el calorímetro, de 80 °C a 20 °C para formar la estructura del gel.
- Posteriormente, las muestras se congelan a -20 °C por 3 horas en un congelador y perforan.
- Después, las muestras se liofilizan por 3 horas a -40 ° y 70 mBar.
- Estas muestras se depositan en un portamuestras de aluminio, las muestras se fijaron con una cinta de carbono de doble cara (Ba-Tec, Furstentum Liechtenstein, Alemania).
- Finalmente, se depositó una cubierta de 30 nm de oro sobre la superficie de la muestra usando un recubridor de oro modelo Polaron SC-7610 (Fison Instruments, California, E.U.A.) y utilizando un vacío de 10 mBar por 90 segundos para fijarla.
- Las muestras una vez recubiertas se observaron en un microscopio electrónico de barrido digital, con un microscopio electrónico tipo Stereoscan S420i marca Leica (Cambridge, Inglaterra) a 10 µm y las condiciones para la obtención de las imágenes fueron 10 KV, 80 picoamperes y detector de electrones secundarios. Las muestras se observaron a diferentes aumentos 2500 y 4000 X.

El método seguido para el análisis de las mezclas por microscopía electrónica de barrido (SEM) se basó en lo reportado en la literatura científica (Mao *et al.*, 2000) y en la técnica reportada para análisis de estructuras de polisacáridos por fijación de muestra por película de oro por Dickinson, (1995) y Toro-Vazquez *et al.*, (2003). La respuesta microestructural es de interés en este estudio para observar la evidencia de los cambios conformacionales responsables de la respuesta reológica en estos sistemas.

IV. ANALISIS DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos de acuerdo a los objetivos planteados se dividieron en pruebas de reología al flujo, reología de textura y en pruebas de calorimetría y microscopia electrónica de barrido. Previo a los resultados reológicos y de microestructura se realizó un análisis proximal de la goma de *Opuntia ficus indica* (*Ofi*), descrito en la sección III.1.

De esta manera, para analizar el comportamiento de los geles formados por las mezclas binarias de la goma de *Ofi* con λ y/o κ -carragenina (λ -C y/o λ, κ -C), partiremos del estudio de las propiedades reológicas, de textura y estructurales para cada uno de los hidrocoloideos de manera individual y posteriormente de las mezclas.

Por lo que, las pruebas reológicas realizadas a las muestras se dividen en tres tipos :

- Cizalla simple
- Cizalla oscilatoria
- Pruebas de textura instrumentales

IV.1 PRUEBAS REOLOGICAS PARA LA GOMA DE *Opuntia ficus indica* EN FLUJO DE CIZALLA SIMPLE

Las disoluciones de la goma de *Ofi* se analizaron a cada una de las condiciones impuestas, tales como efecto de la concentración, temperatura, fuerza iónica y pH.

IV.1.1 EFECTO DE LA CONCENTRACION

En las curvas de viscosidad de cizalla simple obtenidas se observó una dependencia de la concentración de la goma de *Ofi*, tal como se muestra en la Figura IV.1.1-1. Las disoluciones de goma de *Ofi*, al igual que otros polímeros estructurados (por ejemplo, las pectinas, la xantana,

CMC, etc.) presentan un comportamiento de adelgazamiento a la cizalla, es decir, a una concentración fija, su viscosidad disminuye a medida que aumenta la velocidad de cizallamiento. En las curvas de cizalla simple (Figura IV.1.1-1) se observó, que al aumentar la concentración de la goma de *Ofi*, para una velocidad de cizalla fija, la viscosidad aumentó y en particular la consistencia (K). En la Figura IV.1.1-1, las líneas continuas representan valores de viscosidad, η (Pa s) obtenidos con el modelo de la Ley de la Potencia (Brito De La Fuente *et al.*, 1997), dado por:

$$\eta = K \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (\text{IV.1.1-1})$$

Donde, K (Pa sⁿ) representa el índice de consistencia y n (–) el índice de adelgazamiento al flujo o a la cizalla. Los parámetros reológicos n y K obtenidos por una regresión lineal de los datos en coordenadas logarítmicas, se muestran en la Figura IV.1.1-1. Estos resultados sugieren que K (consistencia) aumenta a medida que se incrementa la concentración de la disolución.

Por otro lado, los mismos resultados en el intervalo de velocidad de cizalla se apreció una ligera zona newtoniana a bajas velocidades de cizallamiento para las concentraciones de 3 y 5 %. Este comportamiento es típico de soluciones macromoleculares. Para este comportamiento observado se ajustaron los datos reológicos obtenidos con el modelo de Cross (Morris *et al.*, 1981; Ress y Price, 1979), dado por:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\lambda \dot{\gamma} \right)^p} \quad (\text{IV.1.1-2})$$

En la Ecuación IV.1.1-2 η es la viscosidad de cizalla simple (Pa s), λ es el tiempo característico, p es un exponente que relaciona el comportamiento de adelgazamiento al corte, η_0 es el límite de viscosidad newtoniana a bajas condiciones de velocidad de cizalla, ($\dot{\gamma}$). En las disoluciones de goma de *Ofi* fue posible representar únicamente a estos niveles de concentración los resultados experimentales mediante el modelo de Cross. Ésta reportado que esta Ecuación se ajusta adecuadamente en disoluciones macromoleculares de polisacáridos con configuración aleatoria, como es el caso de algunos galactomananos, así como también con otros polisacáridos

no gelificantes tales como dextranas, λ -carrageninas, derivados de celulosa (Morris *et al.*, 1981). La Ecuación anterior (IV.1.1-2) se ajustó adecuadamente (η versus $\dot{\gamma}$).

Analizando ambos modelos, en el modelo de Cross (Ecuación IV.1.1-2) el parámetro (1-p) respecto al modelo de Ostwald-De Waele (Ecuación IV.1.1-1) es similar al parámetro (n) de adelgazamiento a la cizalla. El parámetro p cambia de 0.49 a 0.77 a medida que la concentración de la goma del mucilago se incrementa de 1 a 10 % (p/p). Esto indica cambios importantes en los niveles de adelgazamiento a la cizalla (1-p) de igual manera como se aprecia con el modelo de la ley de la potencia (n). Morris *et al.*, (1981) encontraron que para un valor de p igual a 0.76 en la funcionalidad de una curva $\log \eta$ vs. $\log \dot{\gamma}$ a altos valores de velocidad de cizalla, esto corresponde a disoluciones de polisacáridos con altos niveles de adelgazamiento a la cizalla, y por ende una configuración aleatoria (hebras aleatorias).

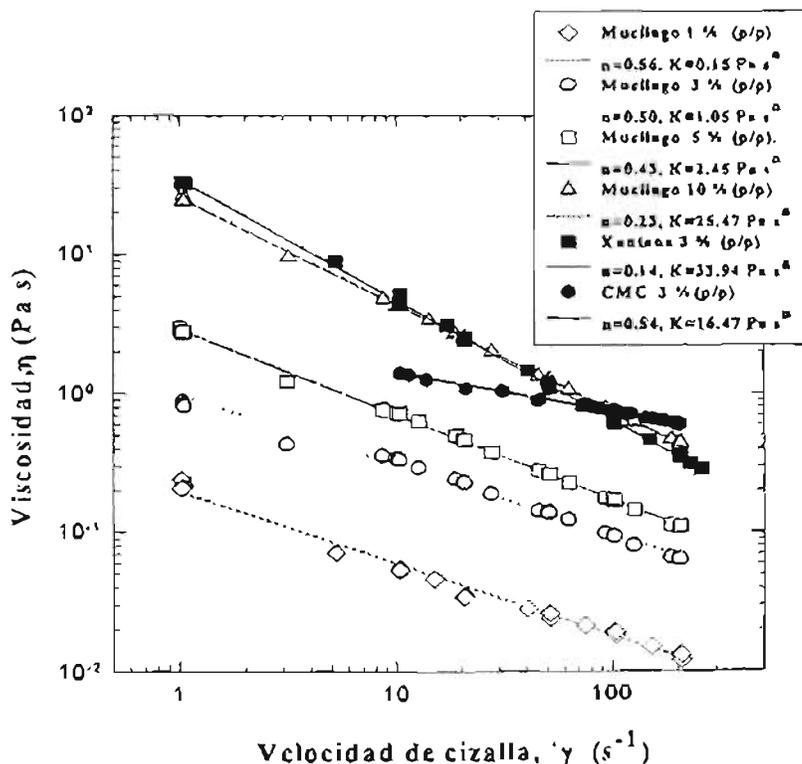


Figura IV.1.1-1 Efecto de la concentración de la goma de *Opuntia ficus indica* en las curvas de viscosidad de cizalla simple a 25 °C, pH= 4.8 y 0.1025 M de NaCl (Empleando el modelo de la ley de la potencia).

De los resultados, en el modelo de Cross, para disoluciones de goma de mucílago a una concentración al 10 % (p/p) se ajusta a la descripción de una configuración macromolecular de hebras aleatorias. Finalmente, con en el modelo de la ley de la potencia, K (índice de consistencia), varió de 0.15 a 25.47 (Pa sⁿ) a medida que la concentración de la goma de mucílago se incrementó de 1 a 10 % (p/p), respectivamente.

Es importante hacer notar que las propiedades de flujo viscoso a condiciones de cizalla de algunos polisacáridos comerciales tales como, la goma xantana y CMC son muy similares a los que se reportan para las disoluciones de goma de *Ofi*. Además en la Figura IV.1.1-1, los resultados reológicos sugieren que los valores de la goma de *Ofi* al 10 % (p/p) en disolución son similares a los de disoluciones de xantana al 3% (p/p). Este resultado es interesante considerando la importancia económica y comercial que tiene la goma xantana en la industria.

IV.1.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA

La influencia de la temperatura en las propiedades viscosas en flujo de cizalla simple para un intervalo de concentración del 3 al 10 % (p/p) se presentan en la Figura IV.1.2-1 y sugieren que estas disoluciones son estables en este intervalo de temperatura de 5 a 70 °C. En el intervalo de concentración estudiado esta aparente estabilidad térmica, es independiente de la concentración de la goma de *Ofi* en solución. La dependencia de la viscosidad de cizalla respecto a la temperatura puede ser representada por el modelo de Arrhenius con diferentes energías de activación al flujo. Esto se presenta en la Figura IV.1.2-1 por las líneas continuas (Lewis, 1987) de la Ecuación:

$$\eta = A \exp \left[\frac{E_a}{R (1/T)} \right] \quad (IV.1.2-1)$$

Donde, E_a es la energía de activación, R representa la constante universal de los gases, A es una constante de ajuste del modelo, y T la temperatura absoluta. Un valor alto de E_a significa un cambio más rápido en la viscosidad respecto a la temperatura.

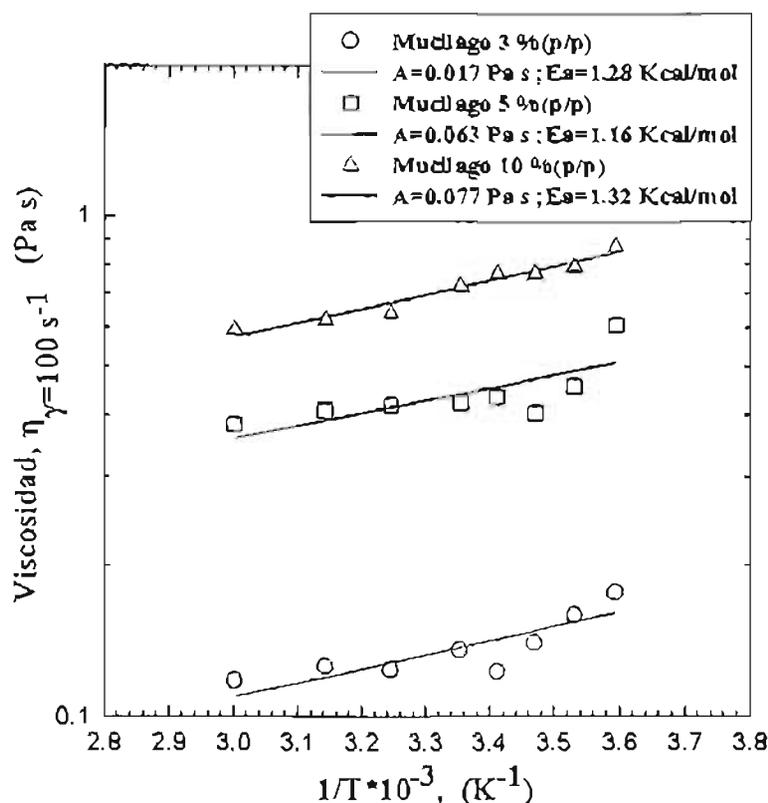


Figura IV.1.2-1 Efecto de la temperatura sobre la goma de *Opuntia ficus indica* en curvas de cizalla simple a una velocidad de cizalla fija de 100 s^{-1} , pH= 4.8 y 0.1025 M NaCl.

Las disoluciones de goma de *Ofi* al 10% (p/p) presentaron valores de energía de activación al flujo (E_a) estables (1.32 Kcal/mol) respecto al flujo de cizalla, tal como se observa en la Figura IV.1.2-1. Es interesante hacer notar que también diversos biopolímeros tales como la xantana ($E_a=1.4$ Kcal/mol) tienen un comportamiento estable de sus propiedades viscosas respecto a la temperatura (Torres *et al.*, 1993; Ranjinder, 1995) de manera similar a lo observado para las disoluciones de goma de mucílago ($E_a=1.16-1.32$ Kcal/mol).

IV.1.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE IONES

El efecto de la concentración del ión en la viscosidad es importante no únicamente para determinar si es una molécula polielectrolítica, sino además para conocer las propiedades

reológicas de esta goma respecto a la concentración de iones y el tipo de ion. De esta manera moléculas con exceso de carga presentan una fuerte dependencia de la viscosidad respecto a la fuerza iónica.

Smidsrod y Haug (1971) sugirieron la siguiente función de la viscosidad respecto a la fuerza iónica en moléculas polielectrolíticas:

$$\eta = \eta_{\infty} + S * I^{-1/2} \quad (\text{IV.1.3-1})$$

Donde, η_{∞} es la extrapolación de η a fuerza iónica determinada a un valor de velocidad de cizalla fijo. La fuerza iónica depende del peso molecular. Además, S es la pendiente de la curva de la función de η vs. $I^{-1/2}$ de acuerdo con la Ecuación IV.1.3-1 y éste es un parámetro de interacción existente entre las cadenas del polisacárido.

En la Figura IV.1.3-1, los resultados muestran para una concentración de goma de mucílago al 5 % (p/p) la predicción de la Ecuación IV.1.3-1, la cual se reportó en la Figura IV.1.3-1 mediante líneas continuas. Es claro que un incremento en la concentración de sal resulta en un decremento en η , tal como es de esperarse para moléculas polielectrolíticas. Los resultados son muy semejantes a otras concentraciones de esta goma 1, 3 y 10 % (p/p).

Valores típicos de S para soluciones de xantana se reportan en un intervalo de 0.55 a 0.66 (Norton y Lillford, 1991). Comparando los resultados presentados de la Figura IV.1.3-1, S cambia de 0.30 a 0.57 de manera similar con los datos reportados para la xantana. Es evidente que S es un parámetro que depende de la fuerza iónica. Una tendencia similar se observa en la Figura IV.1.3-1 e independientemente de los valores de velocidad de cizalla que fue empleada para analizar la funcionalidad de la fuerza iónica sobre la viscosidad. A su vez, los datos experimentales presentados en la Figura IV.1.3-1 muestran como la viscosidad disminuye tanto con iones monovalentes y divalentes, pero es más pronunciada su disminución con iones divalentes Ca^{2+} y Mg^{2+} que con iones monovalentes Na^{+} y/o K^{+} .

Los resultados sugieren que la molécula de la goma de *Ofi* es polielectrolítica y está cargada negativamente. Es decir, sin fuerza iónica, esta produce fuertes repulsiones intermoleculares y provoca que la molécula se expanda. Además, estas repulsiones existentes explican los altos valores de viscosidad de cizalla en las disoluciones de goma de *Ofi* en agua desionizada, ya que al adicionar iones con cargas positivas se reducen las repulsiones existentes y la expansión de la molécula, lo cual da como resultado, una reducción de la viscosidad.

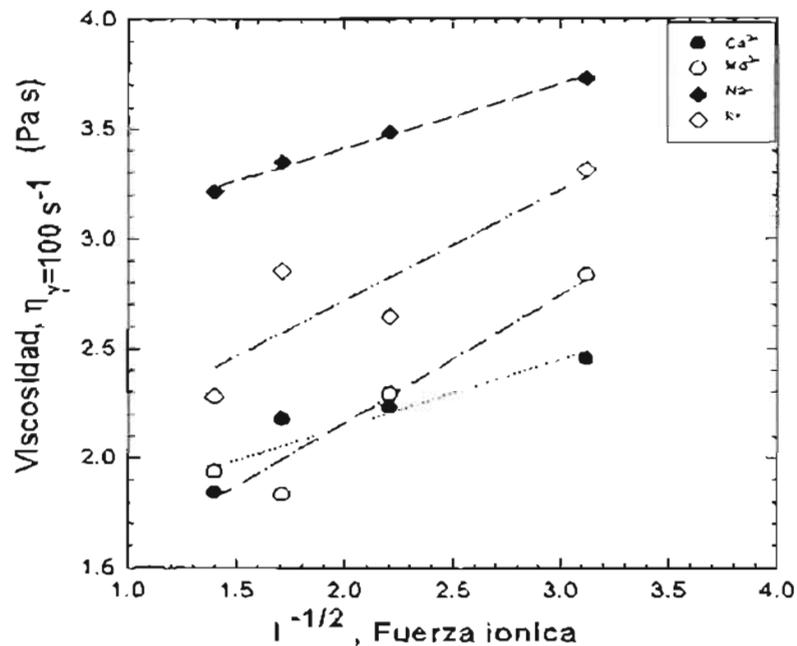


Figura IV.1.3-1 Efecto de la concentración de iones en disoluciones acuosas de goma de *Opuntia ficus indica* al 5 % (p/p), en curvas de viscosidad de cizalla. (Datos a una velocidad de cizalla = 100 s^{-1} , pH= 4.8 y $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Trachtenberg *et al.* (1982), que reportaron tendencias similares a la fuerza iónica respecto a la viscosidad intrínseca para disoluciones de goma de *Ofi*.

IV.1.4 EFECTO DEL pH

El efecto del pH en la viscosidad de cizalla simple se observa en la Figura IV.1.4-1. En esta Figura es claro como se incrementan los valores de viscosidad a medida que se incrementa el

pH. Es decir, en la región alcalina, la viscosidad aumenta y en un intervalo de pH de 7 a 2, la viscosidad disminuye. La ionización de los grupos carboxilos en la molécula de mucílago a $\text{pH} > 7.0$ pueden explicar estos incrementos en la viscosidad. Un argumento similar fue expuesto por Trachtenberg y Mayer (1982), cuando observaron, de manera similar incrementos en la viscosidad intrínseca de la goma de *Ofi* respecto al pH. De esta manera, los resultados de las Figuras IV.1.3-1 y IV.1.4-1 se analizan ambos efectos, pH y fuerza iónica, los cuales afectan el volumen hidrodinámico que ocupa la molécula de mucílago y las propiedades de flujo de las moléculas en solución. Con base en lo anterior, el hecho de que un incremento en el pH causa un marcado incremento en la viscosidad, es debido probablemente a que los grupos carboxilos de la estructura del mucílago son ionizados. Por otro lado, la adición de iones divalentes Ca^{2+} , por ejemplo, no influyen en el incremento de la viscosidad en la región ácida debido a las ligaduras con los grupos carboxilos previniendo su ionización. Estas propiedades son presumiblemente el resultado de los cambios conformacionales en la molécula y pueden ser estos cambios los que imperen en las propiedades de flujo de las disoluciones de mucílago.

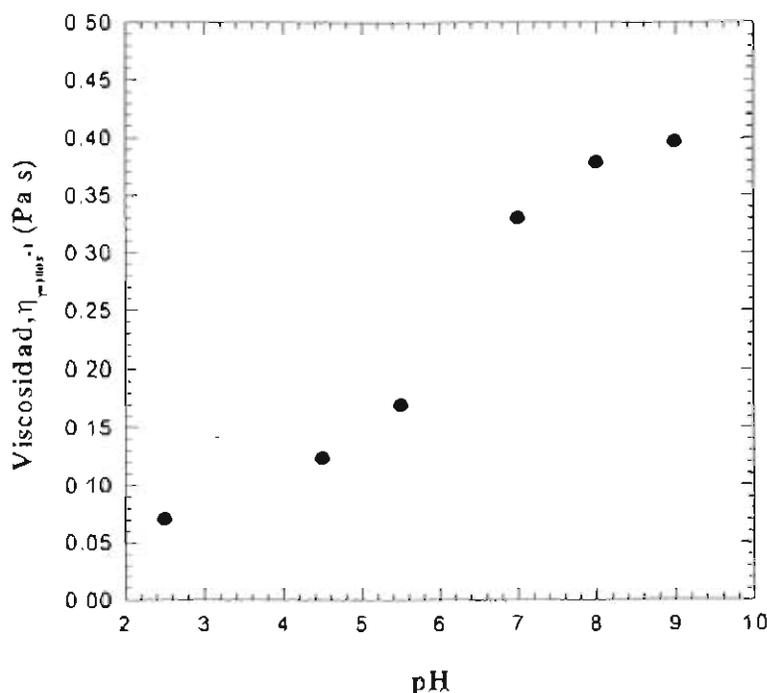


Figura IV.1.4-1 Efecto del pH en disoluciones acuosas de goma de *Opuntia ficus indica* al 5 % (p/p) respecto a las curvas de viscosidad de cizalla. Velocidad de cizalla = 100 s^{-1} , $I=0.1025 \text{ M}$ y $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV.1.5 PROPIEDADES ELÁSTICAS EN PRUEBAS DE FLUJO DE CIZALLA SIMPLE

La primera diferencia de esfuerzos normales en flujo de cizalla simple (N_1) es una función material que evalúa las propiedades elásticas (ver capítulo II). Estas propiedades son importantes para muchas aplicaciones en procesos industriales, tales como recubrimientos, revestimientos, mejora de atributos de textura, etc. Este estudio es de especial importancia en la estimación de la respuesta elástica de disoluciones de goma de *Ofi* en flujo de cizalla simple.

La Figura IV.1.5-1 presenta N_1 como función del esfuerzo de cizallamiento τ_{12} . Estos resultados cuantificaron las propiedades elásticas al flujo de cizalla simple de la goma de mucílago por primera vez y no de manera empírica como se aplica en la formulación de shampoo, pinturas, jabones, etc. En la Figura se muestran estas propiedades y son comparables con las de un estándar de un polímero empleado como referencia para resaltar las propiedades elásticas de esta goma con respecto a las de un polímero sintético con este tipo de propiedades elásticas como lo es el polisobutileno. Además, los resultados de las disoluciones de mucílago muestran que a medida que el esfuerzo de corte τ_{12} se incrementa, N_1 incrementa también. Es decir, se observó que, para un valor de esfuerzo (τ) constante, N_1 disminuye a medida que la concentración del polímero en solución se incrementa.

Los resultados de las propiedades elásticas se pueden representar adecuadamente por la Ecuación sugerida por Broadbent y Lodge (1971):

$$N_1 = m'[\tau_{12}]^{n'} \quad (\text{IV.1.5-1})$$

Donde, m' es una constante de proporcionalidad y n' es un exponente que, para estos fluidos con adelgazamiento a la cizalla puede variar entre 0 y 2. Para todas las disoluciones de goma de *Ofi* estudiadas, N_1 fue estimado por la Ecuación IV.1.5-1 de manera razonable. Las líneas continuas de la Figura IV.1.5-1, representan predicciones de N_1 por medio de la Ecuación IV.1.5-1. Los resultados (Figura IV.1.5-1) sugieren que para un incremento de τ se obtiene un incremento de N_1 y la representación de los datos experimentales se ajustan adecuadamente mediante el modelo propuesto por Broadbent y Lodge (1971).

En este trabajo, para las concentraciones de 3 y 10 % (p/p) de estas disoluciones presentan importantes propiedades elásticas, los valores de m' varían de 5.61 a 0.065 y n' de 1.26 a 2.02 respecto a sus propiedades elásticas al flujo, respectivamente. Una tendencia similar fue observada en la literatura por Ait-Kadi *et al.* (1989).

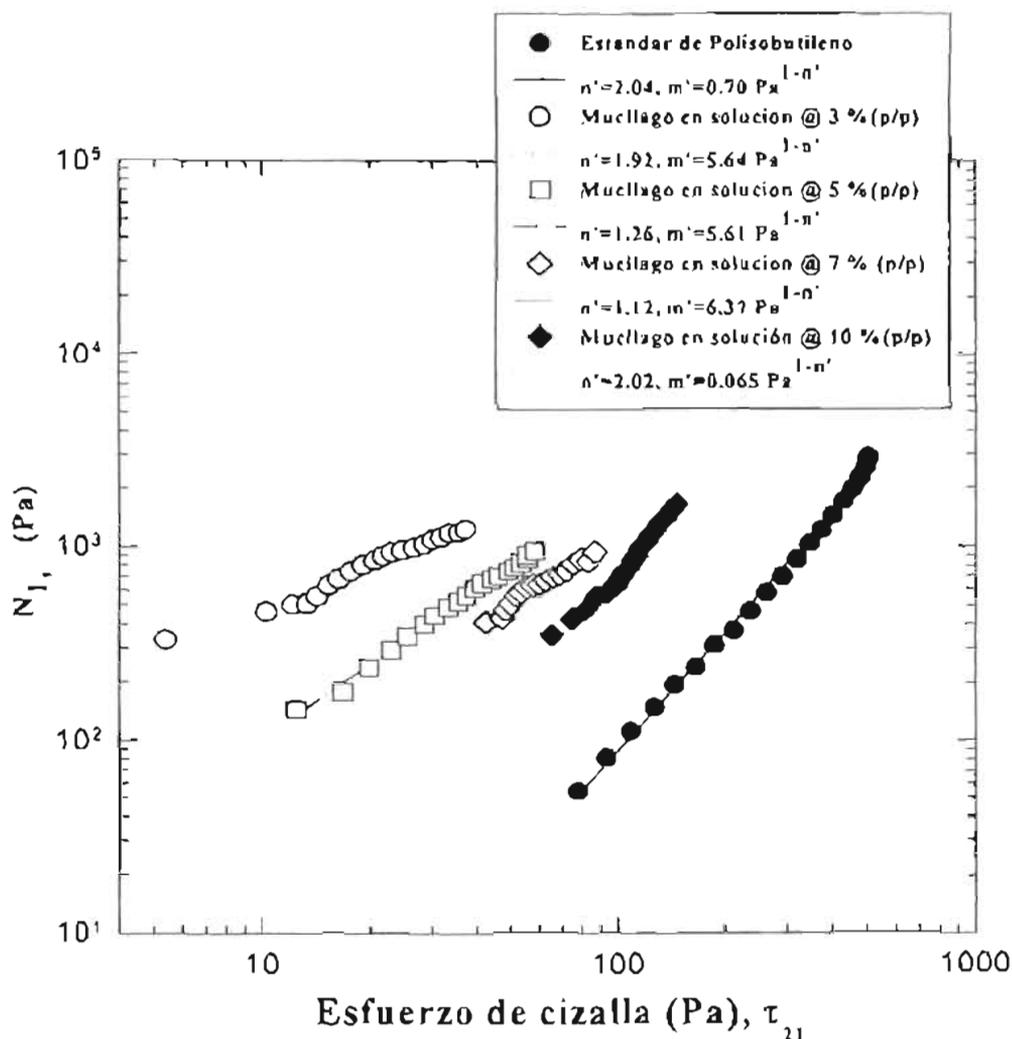


Figura IV.1.5-1. Primera diferencia de esfuerzos normales como función del esfuerzo de cizalla y la concentración a un pH= 4.8, I=0.1025 M y 25 °C.

IV.2. ANALISIS DE PRUEBAS REOLOGICAS PARA LA GOMA DE *Opuntia ficus indica* EN FLUJO OSCILATORIO

En las pruebas reológicas en flujo de cizalla oscilatorio se estimó la zona viscoelástica lineal, tal como se describe en la Sección III.6.2, antes de realizar los barridos de frecuencia. Los resultados son presentados como espectros mecánicos dinámicos, en donde los módulos G' , G'' y η' se muestran en función de la frecuencia (ω). Es preciso señalar que, en cada grafico se indica el nivel de deformación empleado (γ).

Las muestras analizadas presentaron propiedades viscoelásticas, esto es, tanto propiedades viscosas como elásticas. Los datos sugieren que, el nivel de elasticidad depende fuertemente del tipo de proporción de cada uno de los polisacáridos presentes en el gel resultante, esto es, de la concentración de la goma de *Opuntia ficus indica* (*Ofi*), así como del tipo y concentración de la carragenina en la mezcla. De las diferentes proporciones de polisacáridos en la mezcla, analizadas en flujo oscilatorio, sin duda la que mostró mayores niveles de elasticidad fue la mezcla de κ -carragenina con goma de *Ofi* (80/20). En este caso, el módulo de almacenamiento (G'), que representa la respuesta elástica del material, fue consistentemente superior al módulo de pérdida (G'') (la respuesta viscosa). Los datos experimentales permitieron analizar las propiedades viscoelásticas de las mezclas resultantes, así como de los componentes individuales, a diferentes condiciones impuestas, tal como se analiza a continuación.

IV.2.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN

En la Figura IV.2.1-1 se observó la dependencia de los módulos mecánicos dinámicos (G' y G'') sobre la frecuencia de oscilación (ω), en disoluciones de goma de *Ofi* con agua desionizada a 25 °C a diferentes concentraciones. El módulo de almacenamiento G' y el modulo viscoso G'' presentaron, a las condiciones de deformación lineal, un comportamiento de un polisacárido con conformación desordenada tipo hebra aleatoria enredada, misma que persistió aún hasta concentraciones por lo menos del 3 % (p/p), resultados similares fueron reportados por Morris *et al.* (1981) para algunos galactomananos, polisacáridos de configuración desordenada.

Además, en el intervalo de frecuencia experimental, las disoluciones que contenían únicamente goma de *Ofi* mostraron un comportamiento típico de un fluido más que la de un gel estructurado, es decir, presentaron una dependencia de ambos módulos respecto a la frecuencia (Clark y Ross-Murphy, 1987). La respuesta dinámica es de carácter viscoso con el módulo G'' manteniéndose por encima de la componente elástica G' . Tal como se presentó a bajas frecuencias (Figura IV.2.1-1), este comportamiento se explica como una consecuencia del re-arreglo de la molécula en la cual las restricciones de movilidad y enlaces entre cadenas no son de carácter permanente. En estas condiciones la cadena tiende a encontrar suficiente tiempo para desenredarse dentro de la escala de tiempo de la deformación aplicada. Mientras que, a altas frecuencias, la escala de tiempo de la oscilación es menor, por tanto los enredamientos y agregación persisten y responden a la deformación almacenando energía en forma elástica ($G' > G''$).

Por otro lado, en la Figura IV.2.1-2 se analizó la dependencia de la viscosidad dinámica y la viscosidad de cizalla simple a valores equivalentes de frecuencia (ω) y la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$), para la solución de *Ofi*. En la Figura, se observó que se cumple la superposición de la regla de Cox y Merz. La superposición de viscosidades (viscosidad dinámica y la viscosidad de cizalla simple) se ha reportado que la cumplen en general cadenas o redes de polisacáridos en solución en estado desordenado (Lapasin y Pricl, 1995). En esta Figura, la viscosidad dinámica [η'] presentó un comportamiento muy similar al mostrado en las curvas de cizalla simple, esto es, tanto comportamiento de adelgazamiento a la cizalla como newtoniano, dependiendo del valor de la velocidad de cizalla o de la frecuencia.

La dependencia de los módulos mecánicos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') sobre la frecuencia (ω), describen un comportamiento característico de un polisacárido que presenta una conformación macromolecular típica de una hebra aleatoria con importantes propiedades elásticas a las condiciones de deformación oscilatoria. Al incrementar la concentración de la goma de *Ofi*, se observó que el módulo G' tiende a ser mayor que el módulo G'' , lo cual indica, una clara tendencia a formar posibles arreglos macromoleculares con

interacciones de tiempo de vida muy cortas en disolución. Este comportamiento ha sido observado en disoluciones de xantana a concentraciones mayores al 1% (Rajinder, 1995). Es importante mencionar que la capacidad que presenta la xantana de retener una gran capacidad de sólidos en suspensión es una importante propiedad física ampliamente aplicada para propósitos comerciales y procesos industriales. En la Figura IV.2.1-1, los datos de disoluciones de xantana al 1 y 2 % (p/p) son presentados para fines de comparación respecto a la goma de *Ofi*. Los resultados anteriores sugieren que una disolución de goma de *Ofi* al 10% (p/p) para fines de análisis exhibe una capacidad mayor de suspensión de sólidos que la presentada por la xantana al 2 % (p/p) y a estas concentraciones ambas presentan propiedades viscoelásticas muy similares.

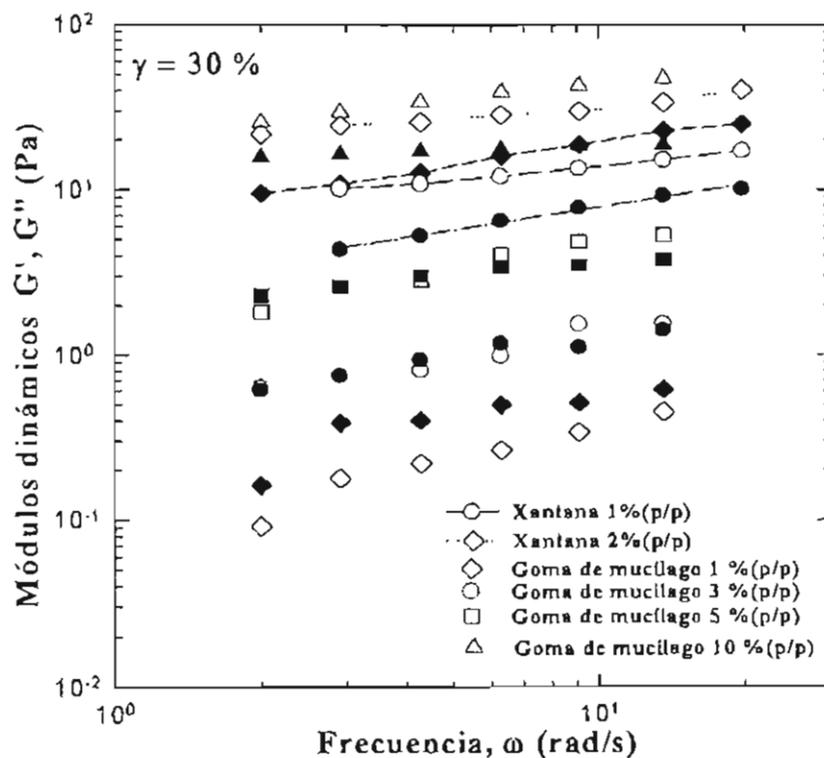


Figura IV.2.1-1 Dependencia de los módulos viscoso G'' (símbolo lleno) y elástico G' (símbolo vacío) respecto a la frecuencia para soluciones de diferentes concentraciones de goma de *Opuntia ficus indica* y xantana, en agua desionizada a 25 °C. pH=4.8 y I=0.1025 M.

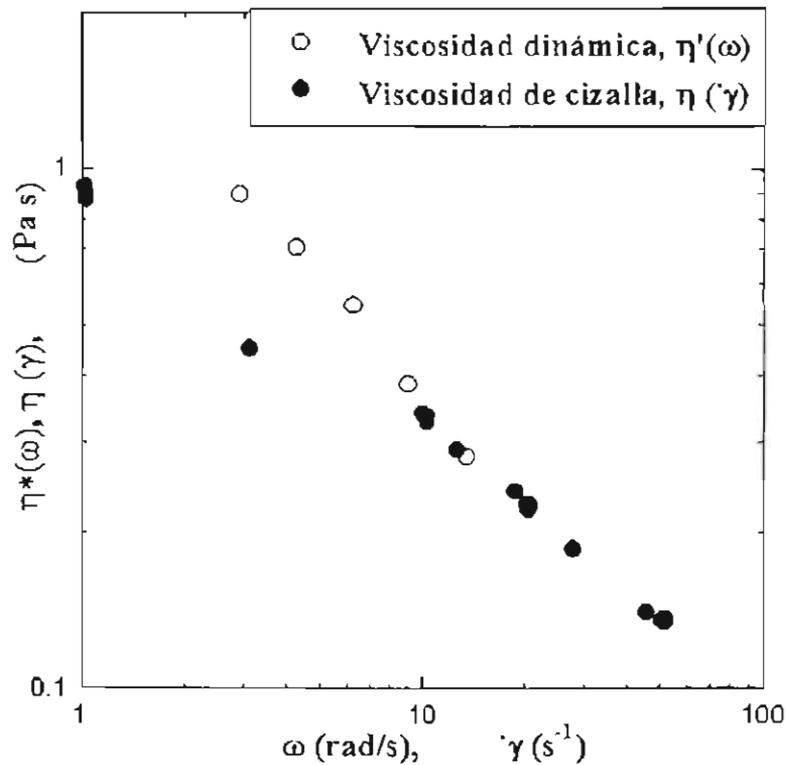


Figura IV.2.1-2 Dependencia de la viscosidad compleja y la viscosidad de cizalla simple en disoluciones de goma de *Opuntia ficus indica* al 5 % (p/p) en agua desionizada (Regla de Cox-Merz).

IV.2.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA

El efecto de la temperatura en las propiedades viscoelásticas se muestra en la Figura IV.2.2-1. Para una concentración del 5 % (p/p) se aprecia una marcada dependencia de ambos módulos, G' y G'' , respecto a la frecuencia y la temperatura. Con respecto a esta última, se aprecia que existe un cambio conformacional debido al cambio de la temperatura. Una tendencia similar ha sido reportada por Morris (1979), como el resultado de un comportamiento típico de hebra aleatoria para polisacáridos en solución.

Es importante hacer notar que a 35 °C se presentó un punto de entrecruzamiento entre ambos módulos G' y G'' , el cual ocurre a bajas frecuencias, lo cual se debe a un cambio conformacional de la molécula de mucílago a estas condiciones de deformación.

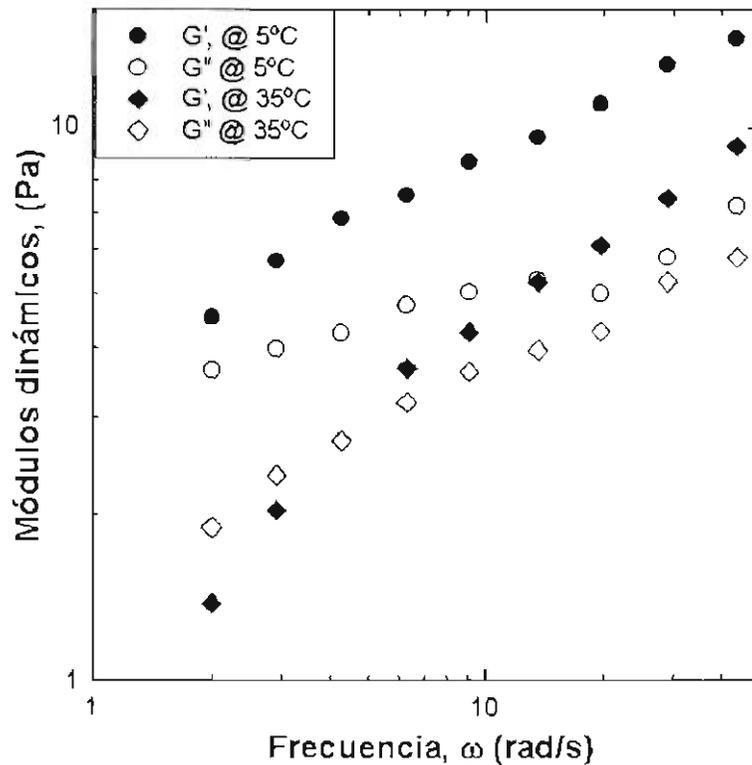


Figura IV.2.2-1 Efecto de la temperatura en la respuesta mecánica de disoluciones de la goma de *Opuntia ficus indica* a 5 %(p/p) en agua desionizada a un pH=4.8 y I=0.1025 M.

En los espectros se observó como para un incremento de la frecuencia, G' se cruza en un punto con G'' y a partir de este punto el material tiende a presentar características propias más de un sólido viscoelástico ($G' > G''$). Lo anterior ha sido reportado para algunos galactomananos (Morris, 1990; Doublier, 1992). Además, se supone que los cambios estructurales son los responsables de los cambios conformacionales de la hebra aleatoria. Sin embargo, la naturaleza de este fenómeno no es clara aún y es muy controversial.

IV.2.3 EFECTO DE LA FUERZA IONICA

El efecto de la fuerza iónica sobre las propiedades viscoelásticas se presenta en la Figura IV.2.3-1 para una concentración fija de la goma de *Ofi*. Se aprecia como ambos módulos (G' y G'') presentaron una dependencia con respecto a la fuerza iónica. Esto debido a un cambio conformacional pronunciado por dicho efecto. Es evidente que un incremento en la concentración de fuerza iónica resulta en un decremento en los módulos, tal como era de esperarse para moléculas polielectrolíticas. Lo anterior debido a que los iones inhiben las repulsiones existentes en la molécula, reduciendo la respuesta reológica de los módulos.

Los espectros mecánicos ponen de manifiesto que en el intervalo de frecuencia analizado, el material se comporta como un líquido viscoelástico, ya que la respuesta de los módulos son dependientes de la frecuencia, donde, G'' es aproximadamente dos veces mayor que el valor que G' . Estos resultados concluyen, al igual que las curvas de cizalla simple, que la molécula de la goma de mucílago es polielectrolítica y cargada negativamente. Es decir, sin fuerza iónica, una carga negativa produce fuertes repulsiones intermoleculares y provoca que la molécula se expanda. Estas repulsiones explican los altos valores de los módulos en soluciones de mucílago en agua desionizada. La adición de iones de carga positiva reduce las repulsiones y la expansión de la molécula produciendo una reducción significativa de la respuesta viscoelástica.

IV.2.4 EFECTO DEL pH

El efecto del pH en las propiedades viscoelásticas se analiza en la Figura IV.2.4-1 a una concentración fija de goma de *Ofi* en solución. En la Figura, se aprecia una dependencia de ambos módulos (G' y G'') respecto al pH. El efecto del pH presentó, como era de esperarse, una tendencia similar a la respuesta de flujo de cizalla simple. Los módulos G' y G'' se incrementaron a medida que se incrementó el pH y en la región alcalina ambos módulos (G' y G'') presentaron una funcionalidad creciente hasta alcanzar un valor constante después de un pH de 7. Es decir, esta respuesta mecánica dinámica (G' y G'') disminuye entre un pH 7.0 y 2. Lo anterior se explica por la ionización de los grupos carboxilos en la molécula de *Ofi* a un pH > 7.0,

y por otro lado, una disminución en el pH causa una menor interacción con los grupos OH⁻ de la estructura del material, que a pH alcalinos.

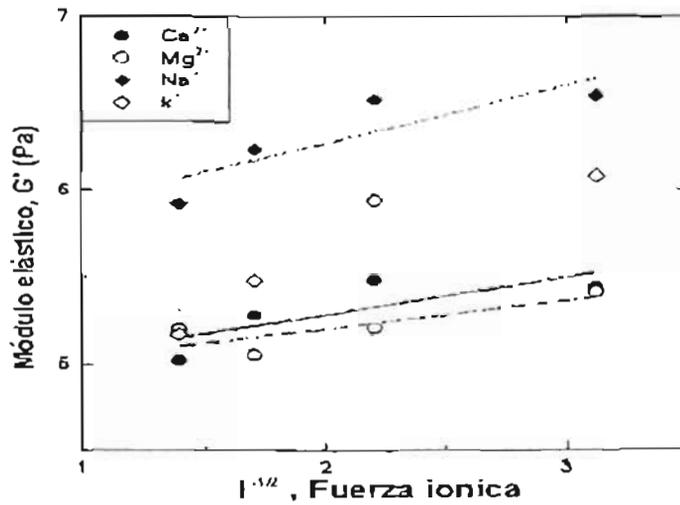


Figura IV.2.3-1 Efecto de la concentración de iones en los espectros mecánicos dinámicos de disoluciones de goma de *Opuntia ficus indica* al 5 % (p/p) en agua desionizada a 25 °C y una frecuencia fija de 9.1 rad/s. pH=4.8.

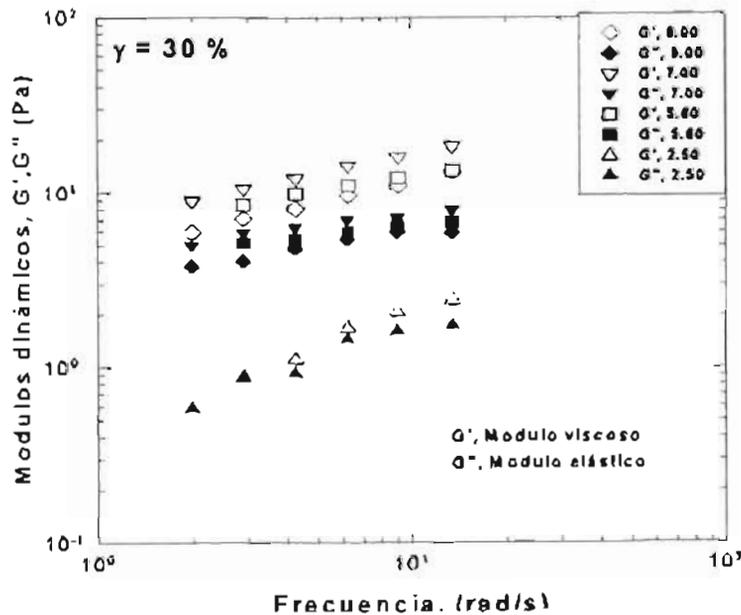


Figura IV.2.4-1 Efecto del potencial de hidrógeno, en los espectros mecánicos dinámicos de disoluciones de goma de *Opuntia ficus indica* al 5 % (p/p) en agua desionizada a 25 °C.

Los resultados de las Figuras IV.2.3-1 y IV.2.3-2 sugieren que la molécula es polielectrolítica y además presenta fuertes interacciones con los grupos OH^- . En consecuencia, el pH y fuerza iónica afectan el volumen hidrodinámico que ocupa la molécula de mucílago. Es decir, un incremento en el pH en la región ácida causa un marcado incremento en sus propiedades viscoelásticas debido a que los grupos carboxilos de la estructura del mucílago son ionizados. Esta respuesta mecánica presumiblemente es el resultado de cambios conformacionales en la molécula, los cuales son los responsables de las propiedades funcionales que exhiben al flujo. Finalmente, la presencia de cationes divalentes en las soluciones de mucílago tienden a formar interacciones polianión-cation más cortas y más fuertes que los iones monovalentes a igual fuerza iónica, como se observó en la respuesta viscoelástica de sus módulos (G' y G'').

IV.3 ANÁLISIS DE PRUEBAS REOLÓGICAS EN FLUJO OSCILATORIO EN LAS MEZCLAS DE LOS GELES COMPUESTOS

Las mezclas de polisacáridos estudiadas fueron evaluadas a una concentración total del 2 % (p/p). Uno de los polisacáridos exhibió propiedades gelificantes (*iota y/o kappa* carragenina) mientras que el otro es un agente no gelificante (goma de *Opuntia ficus indica*, *Ofi*) a una fuerza iónica fija. Las pruebas se efectuaron a bajos niveles de deformación, de manera que la prueba no modificara las características estructurales del material. Este tipo de pruebas permite determinar propiedades viscoelásticas en los materiales así como niveles de estructuración del material e interacciones entre los diferentes componentes en el gel compuesto.

IV.3.1 ANÁLISIS DE PRUEBAS REOLOGICAS EN FLUJO OSCILATORIO A DIFERENTES RELACIONES EN MEZCLAS DE POLISACARIDOS

En las soluciones de goma de *Ofi* se observó una dependencia de los módulos respecto a la frecuencia a las concentraciones analizadas, lo cual evidenció un comportamiento típico de un liquido viscoelástico más que el de un sólido viscoelástico (Figura IV.2.1-1). Además, la goma de *Ofi* presentó una dependencia de los módulos respecto al incremento de la concentración, $G' > G''$, esto indica una clara tendencia a formar una red macromolecular con propiedades elásticas. La

respuesta mecánica dinámica (Figura IV.2.1-2 y IV.2.2-1) es típica de un polisacárido con configuración estructural del tipo de hebra aleatoria en solución (Morris *et al.*, 1981; Morris, 1979). Además, en la Figura IV.2.2-1 este polisacárido presentó cambios conformacionales respecto a la temperatura. Los resultados explicados anteriormente sirven para interpretar los cambios conformacionales que presentó y los comportamientos de las mezclas entre la goma de *Ofi* y las carrageninas.

El gel resultante de las diferentes proporciones entre (*Ofi*) con ι -y/o- κ -carragenina presentaron comportamientos típicos de un sólido-viscoelástico, es decir, una independencia de los módulos (G' y G'') respecto a la frecuencia (ω) sobre todo cuando la proporción de goma de *Ofi* es menor del 20 % en el gel compuesto. Este tipo de respuesta, en donde el módulo elástico G' es mayor que G'' en el intervalo de frecuencia dentro de la escala de tiempo del experimento, indican la existencia de movimientos intramoleculares en los cuales se presentaron interacciones entre las macromoléculas debidas a uniones cruzadas de forma semi permanentes (Mitchell, 1976). Los módulos de almacenamiento G' exhibieron de igual manera una independencia respecto a la frecuencia para los geles de κ o ι -carragenina de manera individual. Estos espectros mecánicos presentan un comportamiento predominante de un sólido más que de un líquido viscoelástico (Mitchell, 1976). Esto debido a que la estructura de las carrageninas forman geles estables mecánicamente al flujo. En las Figuras IV.3.1-1 y IV.3.1-2, se muestra la respuesta dinámica de la evolución de los módulos dinámicos tanto para κ -C, Figura IV.3.1-1, como para ι -C, Figura IV.3.1-2, son función de la concentración, donde el módulo de almacenamiento, (G'), presentó una independencia respecto a la frecuencia y éste fue siempre superior al módulo viscoso (G''). Los espectros mecánicos muestran en ambas Figuras (IV.3.1-1 y IV.3.1-2) un comportamiento que es predominantemente sólido que de un líquido (Mitchell, 1976).

Los valores obtenidos del módulo de almacenamiento G' para la κ -C a una concentración total del 2 % (p/p) están entre 9,000 a 10,000 Pa; mientras que para ι -C fueron de 200 a 400 Pa. Este comportamiento es función de la concentración de la carragenina presente. Las curvas con geles de ι -carragenina son mucho menos rígidos con valores menores del módulo G' que los

geles de κ -carragenina. Por su parte, Arnaud *et al.*, (1989) han reportado que, en mezclas de κ -carragenina –galactomananos tendencias muy similares. En este estudio los geles compuestos se comportan como geles fuertes fenomenológicamente, es decir, se autosostenían y eran duros al tacto, aunque a pesar de su dureza, cuando los geles se comprimían en pruebas de textura, éstos fácilmente se fracturaron liberando el solvente (agua). Cabe mencionar que los geles de κ -C conservaron su estructura macroscópica pero manifestaron menor sinéresis que los de ι -C.

De esta manera, los espectros mecánicos de κ -carragenina como de κ -carragenina- *Ofi*, son analizados en las Figuras IV.3.1-1 y IV.3.1-3. IV.3.1-4. Se presentó la evolución de los módulos viscoelásticos y su dependencia con la frecuencia (1 a 50 rad/s) típico de geles transitorios (geles débiles). En las Figuras IV.3.1-3 y IV.3.1-4 se observó para los geles compuestos con goma de *Ofi* y κ -carragenina, en particular para los geles formados a una relación de 20/80 y 60/40, un incremento de los módulos (G' y G'') respecto a los valores obtenidos para el gel formado únicamente por κ -carragenina. Mientras que para las relaciones 40/60 y 50/50, la respuesta mecánica de los módulos presentaron valores muy similares al del gel κ -carragenina. Es decir, cuando la concentración de la goma de *Ofi* es menor al 40 % en la mezcla resultante se observó un efecto sinérgico de su respuesta dinámica respecto a los componentes individuales (Figuras IV.3.1-3 y IV.3.1-4).

Diversos autores han reportado este tipo de efectos sinérgicos entre la κ -carragenina y galactomananos (Standing y Hermansson, 1993; Tako *et al.*, 1984). Además, se ha reportado que la κ -carragenina forma geles por enfriamiento y lo galactomananos no forman geles por si solos, pero mezclas de estos polisacáridos pueden formar geles con diferentes propiedades funcionales (sinérgismos), como es el caso de la κ -carragenina con algarrobo (Standing y Hermansson, 1993; Fernades *et al.*, 1994; Fernández, 1995). En este estudio es posible que este efecto (sinérgico) se deba a que la goma de *Ofi* se esté agregando y formando una red secundaria, produciendo un efecto de estabilización y mayor fuerza del gel resultante, tal como lo propone Fernades *et al.*, (1994), pero es necesario para concluir lo anterior estudios de estructura, por ejemplo de microscopia electrónica y de calorimetría.

En conclusión, el comportamiento de los geles compuestos a bajas concentraciones de la goma *Ofi* (<40%) en mezclas con κ -carragenina (κ -C) presentan un reforzamiento de la red que forma la κ -C probablemente llevado a cabo por la *Ofi*. Es decir, estos geles de κ -C con goma de *Ofi* (Figuras IV.3.1-3 y IV.3.1-4) presentan más estabilidad al flujo hasta una concentración de *Ofi* en la mezcla < 40%. Los espectros mecánicos dinámicos exhiben la presencia de movimientos moleculares de tiempo de vida muy cortos en el gel formado dentro de la ventana de observación (Doublier, 1992). Además, en las Figuras IV.3.1-3 y IV.3.1-4 se muestran las interacciones de las mezclas de κ -C con *Ofi* a las relaciones (80/20) y (60/40) donde, se observaron los efectos sinérgicos en su respuesta mecánica respecto a la de sus componentes individuales.

Por su parte, Arnaud *et al.* (1986) reportaron para sistemas de geles similares (κ -carrageninas y galactomananos) efectos sinérgicos en relaciones 75/25, a una concentración total del 0.8 % y con una fuerza iónica de 13 mM KCl. Adicionalmente, resultados parecidos a lo observado en este trabajo son reportados por Standing y Hermansson (1993) para sistemas formados con κ -carragenina y algarrobo a una relación (80/20) y 8 mM de KCl, concluyendo que, los polisacáridos presentan efectos sinérgicos.

En la literatura (Morris, 1980 ; Tako *et al.*, 1984), se han reportado efectos sinérgicos entre κ -carrageninas y galactomananos, y se ha observado una independencia de los módulos respecto a la frecuencia. Lo anterior probablemente debido a la formación de redes entrecruzadas con interacciones semi-permanentes, que tienden a incrementar los valores de sus módulos (G' , G'') a diferencia de los que se presentan en soluciones macromoleculares (por ejemplo, la goma xantana). De esta manera, para algunas mezclas de geles de κ -carrageninas con galactomananos, es característico formar geles estables mecánicamente al flujo (Clark y Ross-Murphy, 1987) y los módulos (G' y G'') presentan un comportamiento de un gel verdadero con fuertes interacciones entre sí, que propician las uniones de una red entrecruzada, donde G' es independiente de la frecuencia, típico de un gel físico.

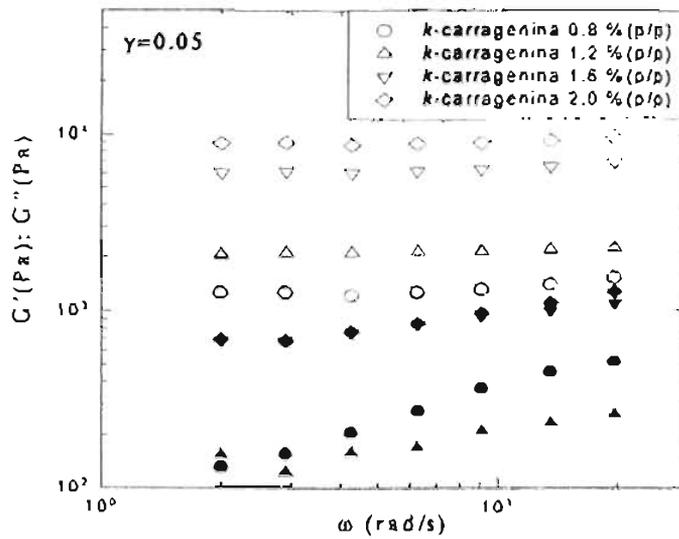


Figura IV.3.1-1 Espectros mecánicos respecto a los módulos de almacenamiento G' (símbolos vacíos) y de pérdida G'' (símbolos llenos) para diferentes concentraciones de κ arragenina a 12 mM KCl.

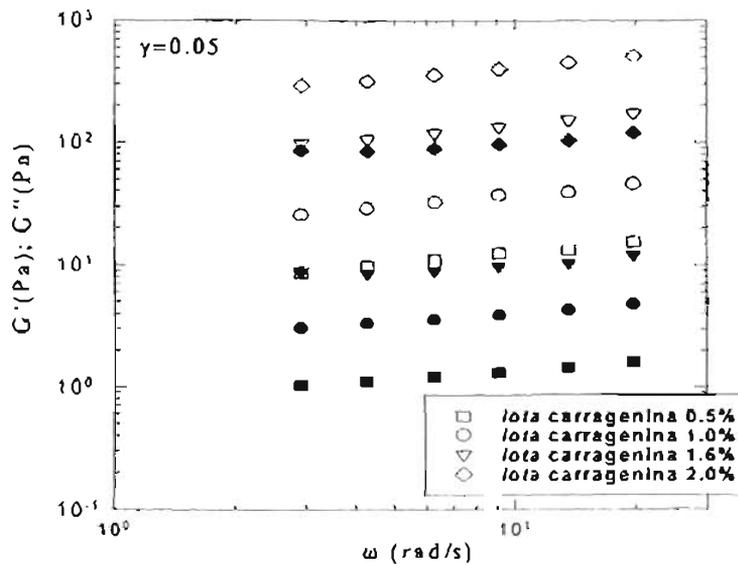


Figura IV.3.1-2 Espectros mecánicos respecto a los módulos de almacenamiento G' (símbolos vacíos) y de pérdida G'' (símbolos llenos) para diferentes concentraciones de ι arragenina a 12 mM CaCl_2 .

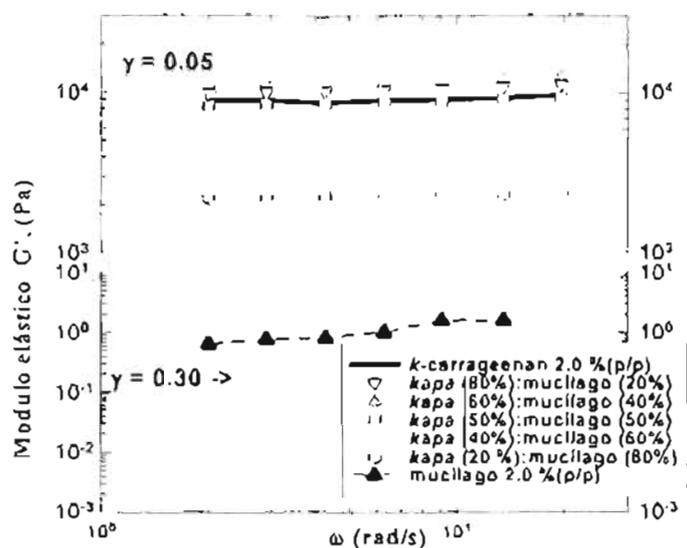


Figura IV.3.1-3 Espectros mecánicos respecto a los módulo de pérdida en geles compuestos por κ -carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* a diferentes relaciones y una concentración total del 2 % (p/p).

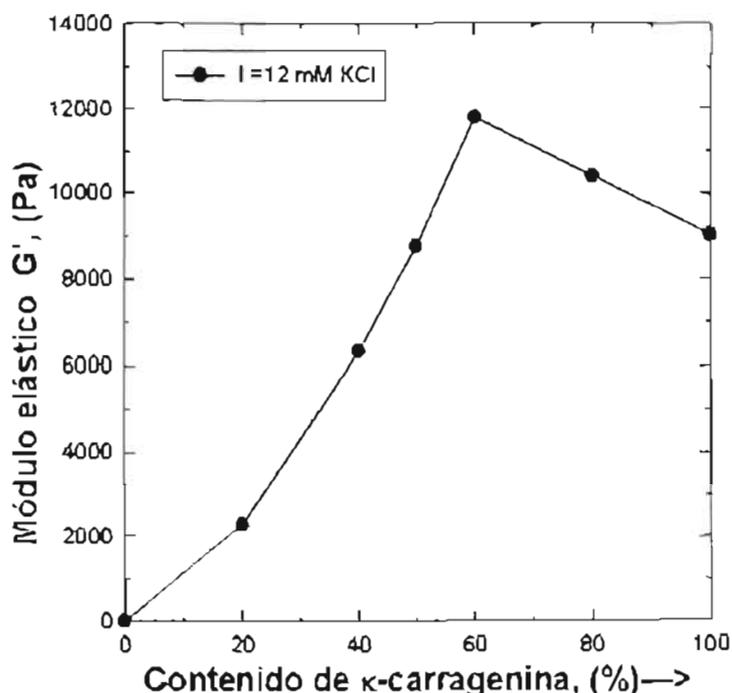


Figura IV.3.1-4 Espectros mecánicos respecto a los módulo de pérdida en geles compuestos por κ -carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* a diferentes relaciones y una concentración del 2 % (p/p), $\omega_{fijo} = 10$ rad/s.

Adicionalmente, en la Figura IV.3.1- 3 se muestra la evolución de la componente elástica, G' (pierde más energía que la que puede almacenar) en geles κ -C sola, ésta es menor que en las mezclas con goma de *Ofi*. Las interacciones en mezcla para estos sistemas hacen suponer que predominan las características funcionales de la estructura de la κ -C (gel quebradizo) sobre la goma de *Ofi* (solución espesante y con propiedades elásticas) sobre todo cuando la concentración de goma de *Ofi* es menor al 40%. La tendencia es opuesta a relaciones donde predomina la goma de *Ofi* sobre la κ -C, ya que se forman redes menos estables conforme pasa el tiempo, es decir, tienden a fluir a mayores tiempos de observación. El módulo de almacenamiento siempre es mayor respecto al módulo viscoso en la ventana de observación, sin entrecruzamientos aparentes entre ambos módulos. En este estudio se presupone que la estructura principal del gel la proporciona la κ -C como las características propias de un sólido y no la goma de *Ofi* cuando la concentración de esta goma es <40% en el gel resultante.

De las diferentes relaciones analizadas en flujo oscilatorio, sin duda las que mostraron mayores niveles de elasticidad fueron las proporciones 80/20 y 60/40 del gel resultante de κ -C con *Ofi*. En estos casos, el módulo de almacenamiento, que representa la respuesta elástica del material, es consistentemente superior al módulo de pérdida mismo que representa la respuesta viscosa. Lo anterior puede ser explicado al considerar que la goma de *Ofi* le imparte mayores niveles de viscosidad y elasticidad a las condiciones de flujo de cizalla impuestas. Estas relaciones claramente sugieren que la viscoelasticidad puede ser influenciada por la goma de *Ofi* en la caracterización reológica de la mezcla final. Los resultados anteriores, concuerdan con lo reportado en la literatura científica (Fernandes *et al.*, 1994; 1995) donde, en las mezclas de polisacáridos con carrageninas el comportamiento reológico es muy similar, como es el caso de la adición de goma de mesquite (MSG) a la κ -carragenina al 1.0 % (relación 1:4, MSG/ κ pa), presentando valores de G' mayores que de G'' .

En conclusión, los espectros mecánicos muestran como a menor proporción de goma de *Opuntia ficus indica* (<40%) en el gel formado con κ -carragenina da valores mayores en sus módulos (G' y G''). Estos resultados, concuerdan con lo reportado por Dea (1983) y Morris (1990) que proponen un modelo, donde únicamente un número limitado de cadenas interactúan a través de puentes de hidrógeno con las dobles hélices de las carrageninas. Esto sugiere que cada polisacárido forma sus propias zonas de unión y presentan una interacción

local entre sus cadenas (Nishinari *et al.*, 1996). Por otra parte, con respecto a los espectros mecánicos con mezclas formadas con ι -carragenina (ι -C) (Figuras IV.3.1-5 y IV.3.1-6) su respuesta dinámica (G') fue considerablemente menor que aquellos geles formados con ι -C sola a las mismas condiciones (Figura IV.3.1-2). Los módulos dinámicos muestran una ligera dependencia con la frecuencia, ambos tienden a incrementarse conforme se avanza la frecuencia, pero sin llegar a describir dentro de la escala de frecuencia empleada, el comportamiento típico de una solución; de tal forma que este gel se adapta mejor a la descripción propuesta por Clark y Ross-Murphy, (1987) de un gel débil. En las Figuras IV.3.1-2, IV.3.1-5 y IV.3.1-6, los geles formados por ι -carragenina sola y ι -carragenina -*Ofi* no presentaron cambios en sus propiedades mecánicas de forma similar a lo que se observó en las mezclas de κ -carragenina -*Ofi*. Esto sugiere que, bajo estas condiciones no se presentan efectos sinérgicos para estos sistemas.

Finalmente, la goma de mucílago y la κ -carragenina presentan un efecto sinérgico. Esto se debe probablemente que la κ -C se encuentra menos sulfatada que la ι -carragenina y las zonas de unión disponibles con esta estructura son más factibles de llevarse a cabo, la cual es una explicación de la presencia del efecto sinérgico (Figura IV.3.1-4).

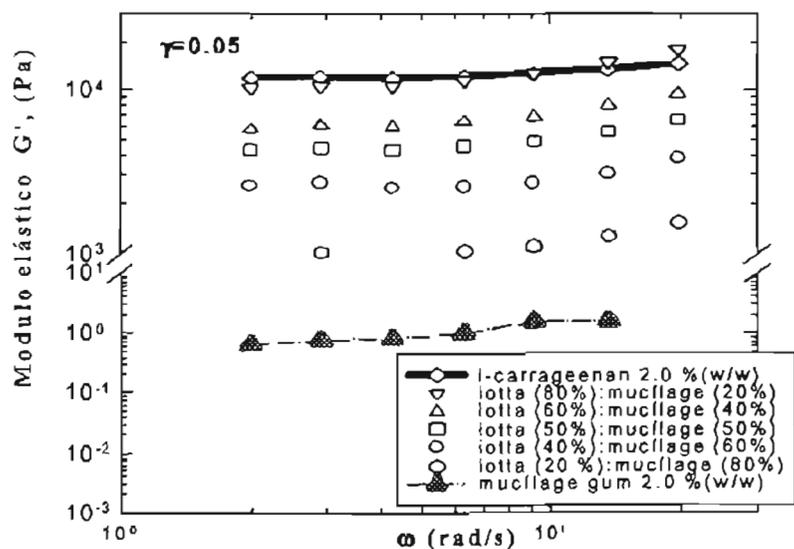


Figura IV.3.1-5 Espectros mecánicos respecto a los módulo de pérdida en geles compuestos por ι -carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* a diferentes relaciones y una concentración total del 2 % (p/p).

Finalmente, los geles compuestos con κ -C vienen a ser más translucidos y exhiben considerablemente menos sinéresis. Las Figuras IV.3.1-5 y IV.3.1-6 muestran la disminución de G' cuando la goma de *Ofi* es mayor de 40 % en la mezcla. Estos sistemas formados con ι -C forman geles con menor grado de organización en presencia de la goma de *Ofi*. El módulo elástico en las mezclas tiende a disminuir conforme disminuye la cantidad de ι -C.

Como ya se mencionó, la ausencia de grupos sulfatos en la estructura de la κ -C promueve la creación de zonas de unión y ocasiona que estas zonas se hallen menos separadas, esto incrementa la estabilidad y por tanto el tiempo de vida, favoreciendo las condiciones para la creación de geles más estables al flujo a diferencia de los geles de ι -C. Las mezclas de ι -C (Figuras IV.3.1-5) con goma de mucílago tienden a formar redes menos estables. Esto no sucede en la ι -C pura al 2.0 % ya que esta tiende a romper sus redes y ser menos elástica conforme pasa el tiempo. Las mezclas tienden a conservar un carácter de un sólido viscoelástico hasta una relación 60/40. A su vez, en estos sistemas, el incremento de G' es proporcional a la concentración de la goma de mucílago para el caso de las mezclas formadas con ι -C y goma de *Ofi*: a mayor concentración de la goma de *Ofi* en la mezcla, se obtiene un gel más débil. Es decir, los espectros mecánicos (Figuras IV.3.1-5 y IV.3.1-6) formadas con ι -C y goma de *Ofi* no presentan efectos sinérgicos en sus módulos (G' y G'') respecto a los componentes individuales. Donde, los módulos presentan valores similares para la ι -C sola, que en las mezclas a la misma concentración (Figura IV.3.1-2).

Además, estos geles fueron menos rígidos y su respuesta dinámica fue menor a aquellos geles formados con κ -C a las mismas proporciones (Figura IV.3.1-3). Una tendencia similar ha sido reportada por Arnaud *et al.*, (1989) en mezclas de κ -C con algunos galactomananos. Los geles formados son dependientes de la concentración de ι -C adicionada a la mezcla total. Además, los geles compuestos con menor contenido de κ -C muestran geles menos rígidos y quebradizos.

Los módulos de las mezclas tanto para ι -C con *Ofi* no son el resultado de la suma de las contribuciones de los componentes individuales, lo cual pone en evidencia el efecto de dilución que tiene un hidrocoloide con módulos tan pequeños como la goma de *Ofi* (Figura IV.3.1-6). Finalmente, las mezclas formadas con ι -C (Figuras IV.3.1-5) con goma de

mucilago tienden a formar redes menos estables. Esto no se presenta en la ι -C pura al 2.0 %, ya que sus redes se rompen y el gel es menos elástico conforme pasa el tiempo.

La red tridimensional la conforman dos polisacáridos de estructura y conformación molecular totalmente diferente, la forma de interacción en la cual se hayan presentes en la mezcla es totalmente desconocida hasta ahora, pero las propiedades reológicas dinámicas describen las características elásticas o viscosas que van manifestando esta red o redes durante el periodo de deformación. Es decir, durante el cizallamiento se originan cambios de forma y reacomodos moleculares en el interior del gel. Estos cambios pueden darse rápida o lentamente, dependiendo de los constituyentes moleculares, y originan diferencias en la capacidad de almacenamiento o disipación de energía de la red tridimensional que conforma al gel (Figuras IV.3.1-3 y IV.3.1-5).

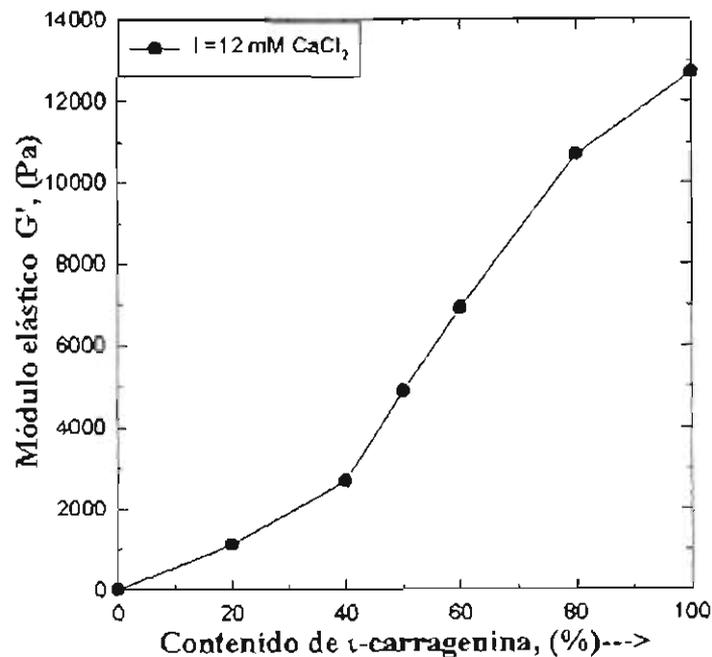


Figura IV.3.1-6 Espectros mecánicos respecto a los módulo de pérdida en geles compuestos por ι -carragenina y goma de *Ountia ficus indica* a diferentes relaciones y una concentración total del 2%(p/p), $\omega_{\text{fijo}} = 10 \text{ rad/s}$.

Con base en lo anterior, la ι -C a bajas concentraciones tiende a fluir conforme pasa el tiempo de deformación y como se observó en las mezclas éstas tienden a conservar un carácter de sólido viscoelástico al flujo de cizalla oscilatorio. Los espectros mecánicos dinámicos presentan a las condiciones analizadas como G' es función de la concentración y

para el caso de los geles formados con ι -C con *Ofi* no se presentan efectos sinérgicos a nivel macroestructurales respecto a los componentes individuales (Rodríguez, 1997). En este caso, la goma de *Ofi* no refuerza de forma similar la estructura tridimensional que presenta la ι -C, como sucede con la red que conforma la κ -C. Las propiedades reológicas que exhibieron los geles y la información de la literatura referente a las diferencias conformacionales y mecanismos de gelificación de los polisacáridos, se puede inferir que la goma de *Ofi* favorece más un efecto de reforzamiento en la κ -C, más estable y de mayor tiempo de vida, comparado con la ι -C con la goma de *Ofi*.

En conclusión, se puede suponer que en las mezclas analizadas los hidrocoloides se estén asociándose de diferente manera generándose concentraciones locales de tales polisacáridos, esta exclusión podría crear competencia entre solvente y presencia de cationes del medio, favoreciendo el reforzamiento de una u otra red dependiendo de las condiciones del entorno para cada polisacárido; por lo tanto, en cada mezcla las características viscosas y elásticas del gel son el resultado de los diferentes tipos de entrecruzamientos o interacciones, que al diferir en naturaleza poseen diferentes propiedades funcionales; al cambiar las proporciones de cada polisacárido en las mezclas se generan ambientes diferentes que propician que una red se pueda reforzar más que la otra, lo cual origina dominios del carácter viscoso en la mezcla cuando la goma de *Ofi* es $> 40\%$ o elástico cuando la goma de *Ofi* es $< 40\%$ para el caso de los sistemas formados. Tal como se muestra en los espectros mecánicos (Figuras IV.3.1-3 y IV.3.1-5).

IV.4. ANÁLISIS DE PRUEBAS DE TEXTURA INSTRUMENTALES: ENSAYOS DE COMPRESIÓN

En esta sección se analizan los resultados de ensayos de resistencia a la compresión para geles formados por κ -carragenina o con mezclas de κ -carragenina/*Ofi* y por geles formados por ι -carragenina o con mezclas de ι -carragenina/*Ofi* a una fuerza iónica fija, donde, los parámetros de fuerza de ruptura, cohesividad, rigidez y elasticidad para cada gel en particular se discuten. Además, los resultados se presentan también como función del esfuerzo normal y deformación a la fractura empleando la corrección de Henchy.

IV.4.1 PRUEBAS DE COMPRESIÓN EN MEZCLAS DE GELES κ CARRAGENINA SOLA y κ CARRAGENINA CON GOMA DE *Opuntia ficus indica*.

Los geles de κ -carragenina presentaron mayores atributos de textura (por ejemplo, módulo de Young) respecto a los geles de ι -carragenina sola. Por otro lado, la respuesta mecánica de los geles de κ -carragenina (κ -C) fue inferior respecto a los geles constituidos por mezclas de κ -carragenina (κ -C) con goma de *Opuntia ficus indica* (*Ofi*) (por ejemplo, en las relaciones 80/20 y 60/40) tal como se observó en la Figura IV.4.1-1 respecto a la Figura IV.4.1-3. Esta respuesta concuerda con los espectros mecánicos de cizalla oscilatoria de pequeña deformación (módulos de G' y G''). En la Figura IV.4.1-3, se observan geles más rígidos y estables mecánicamente a la deformación con propiedades mayores a sus componentes individuales.

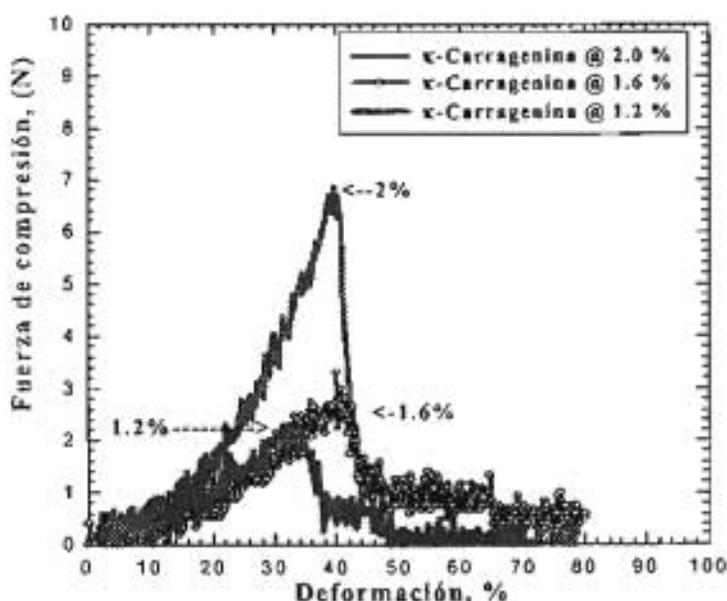


Figura IV.4.1-1 Ensayos de compresión en geles de κ -carragenina a diferentes concentraciones.

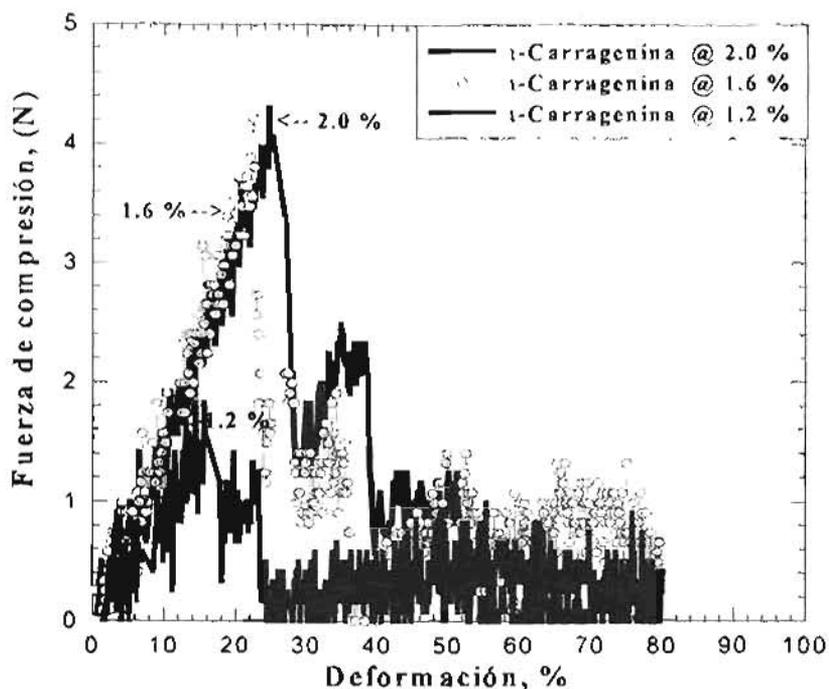


Figura IV.4.1-2 Ensayos de compresión en geles de *κ*-carragenina a diferentes concentraciones.

Las mezclas formadas por κ -C con goma de *Ofi* se inhibe la sinéresis (pérdida de humedad) hasta en un 85.0 %. Es decir, los geles individuales de κ -C exudan agua en un 19.82 % respecto a su peso original (se estimó por diferencia de pesos). Esto sugiere que la humedad del gel que forma la κ -C es aprovechada de alguna manera por la goma de *Ofi* para que sea reforzado el gel resultante. Además, las relaciones con goma de *Ofi* (<40%) presentaron geles con propiedades mecánicas mayores respecto a sus atributos de textura en sus componentes individuales, tales como, fuerza de ruptura y rigidez.

Normalmente se acostumbra mezclar las carrageninas para disminuir el fenómeno de la sinéresis o bien mezclarlos con otros hidrocoloides, por ejemplo con galactomananos (Fernandes y Goncalves, 1994). Sin embargo, esto ocasiona un incremento en el costo total del producto y es aquí, donde la aplicación de la goma de *Ofi* en mezclas de carrageninas resulta como una alternativa. De esta manera, la goma de *Ofi* en mezclas de carrageninas tiene la capacidad de disminuir la sinéresis que presentan los geles individuales de *κ*-y/o *κ*-carragenina.

Finalmente, en mezclas de κ -carragenina - *Ofi*, se observó un efecto sinérgico respecto a la fuerza de fractura a una relación (80) κ -carragenina / (20) *Ofi*, tal como se analiza en el Cuadro IV.4.1-1. En cambio, para otras relaciones, la fuerza de fractura decrece a medida que la concentración de la goma de mucilago se incrementa. Una tendencia muy similar es observada para las propiedades de cohesividad y rigidez. Respecto a la resortividad, los geles preparados con relaciones 80/20 presentaron también un cambio significativo de esta propiedad (100 N/cm) respecto a la κ -carragenina sola (56.8 N/cm). Esto significa que la resortividad es casi el doble en estas mezclas comparada con respecto a los geles de κ -carragenina pura. Los resultados sugieren que la goma de *Ofi* bajo estas condiciones imparte propiedades funcionales "suigeneris" que en el gel resultante (Figura IV.4.1-3).

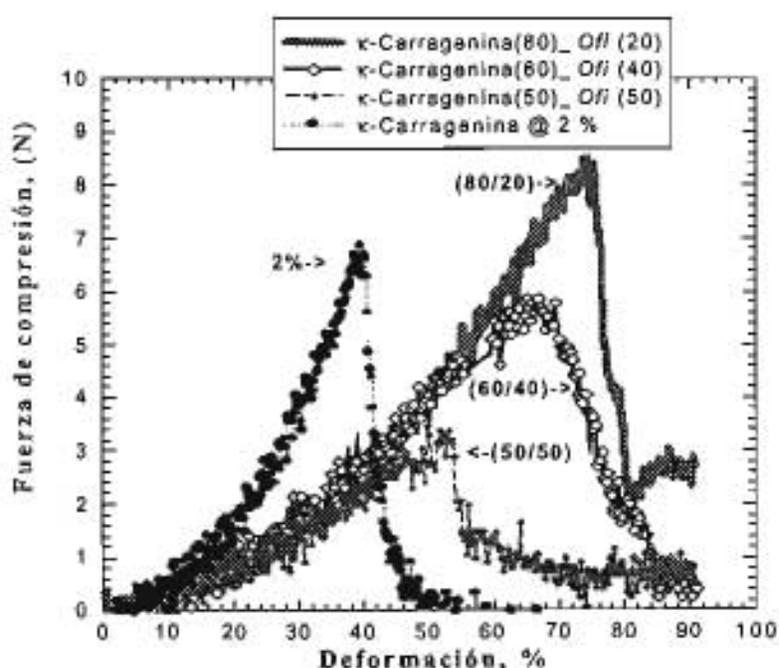


Figura IV.4.1-3 Resistencia a la compresión como función de la fracción de κ -carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* en la mezcla de geles a 12 mM KCl y a una concentración total del polisacárido del 2 % (p/p).

Cuadro IV.4.1-1 Datos de ensayos de compresión para geles compuestos por κ -carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* a una concentración total del 2 % con diferentes niveles de sustitución y a 12 mM KCl.

% de sustitución de la goma	Fuerza de fractura, (N)	Cohesividad (cm)	Rigidez (N/cm)	Resortividad (N/cm)
κ -Carragenina (100/0) al 2%	7.10 ± 0.50	0.39 ± 0.06	17.97 ± 0.75	56.8 ± 0.90
Mezclas al 2 % κ -C/Ofi (80/20)	8.51 ± 0.81	0.74 ± 0.08	11.43 ± 0.07	100.17 ± 0.90
κ -C/Ofi (60/40)	5.87 ± 0.70	0.67 ± 0.06	8.77 ± 0.06	29.82 ± 0.50
κ -C/Ofi (50/50)	3.47 ± 1.0	0.52 ± 0.07	6.67 ± 0.08	41.17 ± 0.07

* κ -C = κ -Carragenina. *Ofi = goma de *Opuntia ficus indica*.

En resumen, el Cuadro IV.4.1-1 muestra los datos para las mezclas de la goma *Ofi* con κ -carragenina. Se observó como la fuerza de fractura (Fr), cohesividad (C), rigidez (R) y resortividad (Re) presentaron cierta funcionalidad con respecto a la concentración de cada uno de los componentes en el gel resultante. Es decir, la adición de goma de mucílago a la red que forma la κ -carragenina hace suponer un cambio en la estructura presentada por la κ -carragenina sola, por lo que se presentan geles más estable con mezclas con goma de *Ofi* (<40%).

La respuesta mecánica supone que los geles compuestos adquieren una estructura con κ -C más cohesiva que los geles formados de manera individual (quebradizos), no se observó lo mismo para mezclas con *iota*-carragenina (Figura IV.4.2-1). Esto probablemente debido a la estructura de la κ -C (está menos sulfatada) la cual tiende a formar redes helicoidales y sus respectivos agregados de manera más cohesiva que los formados con la *i*-C (ésta más sulfatada).

Es decir, las mezclas de κ -C con goma de mucilago presentaron efectos sinérgicos en sus atributo de textura, tales como, cohesividad, fuerza de ruptura y resortividad, respecto a los geles formados de manera individual. Este comportamiento coincide con lo observado por Christensen y Trudsoe (1980) que analizaron la variación de la resistencia a la compresión en geles de κ pa-carragenina con goma de garrofin al 1 % y encontraron que el valor máximo de fuerza de fractura se producía cuando la relación entre ambos era de 1:1, este trabajo sugieren que pequeñas modificaciones en la composición de las mezclas dan lugar a variaciones en sus atributos de textura en el gel resultante. El efecto sinérgico observado, depende del tipo de goma (κ -carragenina con goma de *Ofi*) en la mezcla y del porcentaje de sustitución. Adicionalmente, en cuanto a la fuerza de ruptura lo más interesante es el efecto sinérgico observado de este parámetro en el gel compuesto por κ -C/*Ofi*, el cual se alcanza con un porcentaje de sustitución menor del 40 % de la goma de *Ofi* , ya que ésta actúa como un agente reforzante en la red que forma la κ -carragenina. Adicionalmente, la goma de *Ofi* en las diferentes proporciones estudiadas presentó una disminución de la sinéresis de 85 % en el gel compuesto, éste se estimó por diferencia de pesos en las muestras.

En conclusión, cuando la concentración de la goma de *Ofi* es menor al 20 % en la mezcla se ven favorecidas las interacciones entre ambos polisacáridos, con el probable efecto de reforzamiento de la estructura desarrollada por κ -C llevado a cabo por la goma de *Ofi* , lo cual favorece la obtención de un gel con características de textura diferentes al obtenido por la κ -C sola. En consecuencia, el efecto de reforzamiento del gel formado por κ -C y goma de *Ofi* se atribuye probablemente a que las cadenas de κ -C favorecen de alguna manera la agregación e inclusive con mezclas de otras carrageninas (*iota* y *lambda*) (Morris, 1990; Picullel *et al.*, 1992). En este estudio, se presentaron geles menos quebradizos, más elásticos, cohesivos y que no presentan sinéresis. La disminución de la sinéresis es de importancia para aquellos sistemas alimenticios en donde se emplea la κ -carragenina. Se observó como pequeñas modificaciones en la composición de estos geles compuestos presentan variaciones en algunos atributos de textura. En la literatura científica Arnaud (1989) y Murayama *et al.*, (1995) reportaron (para mezclas de κ pa-carragenina con goma de algarrobo), que en tales sistemas los atributos de textura disminuyen, por ejemplo, la rigidez de los geles resultantes y además, tienden a ser quebradizos conforme se incrementa la cantidad de goma de algarrobo agregada (el óptimo fue de 8.0 %).

IV.4.2 PRUEBAS DE COMPRESIÓN EN GELES DE *iota* CARRAGENINA SOLA y DE *iota*-CARRAGENINA CON GOMA DE *Opuntia ficus indica*

En el Cuadro IV.4.2-1 se reporta la disminución de los atributos de textura en ensayos de compresión para los geles compuestos por ι -C con goma de *Ofi* respecto a los gel individuales de ι -C. La goma de ι -C forma geles con menor grado de organización en presencia de la goma de *Ofi*, esto sugiere que la adición de goma de *Ofi* a los geles de ι -carragenina decrece la dureza del gel resultante en todos los casos. Es decir, el incremento de la cohesividad es debida a la presencia de la goma de mucílago (*Ofi*) en el gel resultante, pero su rigidez decrece a medida que la concentración de la goma *Ofi* se incrementa. Sin embargo, una importante contribución relacionada a la goma de *Ofi* en el gel resultante son referentes a sus propiedades de textura. Es decir, a medida que la concentración de la goma de *Ofi* se incrementa en el gel, la resortividad se incrementa de 6.17 N/cm hasta 46.7 N/cm para una proporción de mucílago (*Ofi*) en el gel hasta de un 50% y a una concentración total del 2 % (Figuras IV.4.1-2 y IV.4.2-1).

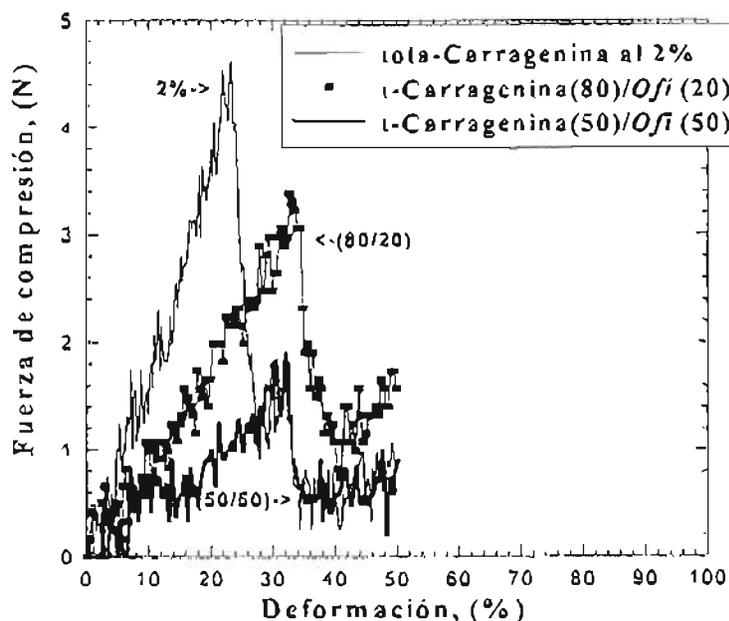


Figura IV.4.2-1 Resistencia a la compresión de geles compuestos por *iota*-carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* a diferentes relaciones en la mezcla a una concentración total del 2 %(p/p) y 12 mM CaCl_2 .

Cuadro IV.4.2-1 Resultados de ensayos de compresión para geles compuestos por ι -carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* a una concentración total del 2 % con diferentes niveles de sustitución y 12 mM de CaCl_2 .

% de Sustitución de la goma	Fuerza de fractura, Fr (N)	Cohesividad, C (cm)	Rigidez, R (N/cm)	Resortividad, E (N/cm)
ι -Carragenina 100 @ 2 %	<u>4.30</u> ± 0.05	<u>0.24</u> ± 0.06	<u>17.92</u> ± 0.07	<u>6.17</u> ± 0.07
<u>mezcla al 2 %:</u>	<u>3.47</u>	<u>0.34</u>	<u>10.21</u>	<u>41.17</u>
ι -C/ <i>Ofi</i> (80/20)	± 0.06	± 0.06	± 0.15	± 0.08
ι -C/ <i>Ofi</i> (50/50)	<u>1.90</u> ± 0.05	<u>0.31</u> ± 0.04	<u>6.13</u> ± 0.08	<u>46.70</u> ± 0.08

En conclusión, los atributos de textura (fuerza de fractura, cohesividad y rigidez) (Cuadros IV.4.1-1 y IV.4.2-1) fueron mayores en los geles compuestos por κ -C y goma de *Ofi* que los de ι -C y *Ofi*. Es decir, requirieron mayor fuerza para deformar el gel compuesto respecto a los geles formados con ι -C y *Ofi*. Además, en la relación 80/20 de los geles compuestos por κ -C y goma de *Ofi* se presentan efectos sinérgicos respecto a los atributos de fuerza de ruptura y cohesividad, no así en su rigidez, esto respecto a los obtenidos en el gel puro de κ -C. Lo anterior, pueden ser debido al efecto de reforzamiento que presenta la goma de *Ofi* (<20%) sobre la estructura desarrollada por la κ -C. Es decir, la goma κ -C forma geles más organizados en presencia de la goma de *Ofi* tal vez, debido a la presencia de su estructura (un solo grupo sulfatado) a diferencia de los geles compuestos con ι -C, que presentan características de textura muy diferentes.

IV.4.3 PRUEBAS DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN EN MEZCLAS DE GELES DE κ -CARRAGENINA SOLA y DE κ -CARRAGENINA CON GOMA DE *Opuntia ficus indica*.

Resultados de esfuerzo y deformación a la fractura en las pruebas de compresión empleando la corrección de Hencky, con mezclas de κ -carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* (*Ofi*) a 12 mM de KCl, se muestran en el Cuadro IV.4.3-1. Estos resultados se comparan con reportes previos (Mirza y Lelievre, 1992; Mao *et al.*, 2000). Es claro que, dependiendo del tipo de mezclas, concentración y tipo de iones, se presentan diversas propiedades reológicas en los geles compuestos.

En este estudio, el módulo de Young en geles de pura κ -carragenina a una concentración del 2 % presentaron una fuerte dependencia en la concentración de los iones presentes (Figura IV.4.3-4). Sin embargo, de igual manera, a medida que se incrementó la concentración de la goma de *Ofi* en la mezcla, el módulo de Young se incrementó. El módulo se incrementó hasta un límite con la adición de iones (KCl) y posteriormente éste disminuyó a medida que se incrementó la goma de mucílago en la mezcla resultante (Figura IV.4.3-1). Mao *et al.* (2000) así como Tang *et al.* (1996) y Chen *et al.* (2001) reportan comportamientos muy similares para mezclas de geles de gelana y algunos galactomananos. Adicionalmente, diversos autores (Chen *et al.*, 2001) sugieren que las diferencias reportadas en la literatura de sus propiedades de textura en mezclas de κ -carragenina/algarrobo o con algunos otros galactomananos se deben principalmente a la distribución de pesos moleculares, la relación manosa/galactosa y a la pureza de la κ -carragenina empleada.

Los resultados de este estudio sugieren que para este tipo de sistemas κ -carragenina y goma de *Ofi*, a una relación 80/20 en particular, existe un efecto sinérgico respecto al módulo de Young, para todas las concentraciones de iones empleadas. La respuesta concuerda con los espectros mecánicos de cizalla oscilatoria de viscoelasticidad lineal (por ejemplo, los módulos de G' y G''). Adicionalmente, la respuesta de la fuerza de ruptura corregida y la deformación de Hencky presentaron un comportamiento similar para la relación de κ -carragenina/*Opuntia ficus indica*, así como, de la presencia de iones (KCl) tal como se muestra en las Figuras IV.4.3-2 y IV.4.3-3. Es decir, se observa como, la fuerza de ruptura presentó un incremento gradual a medida que se adicionó la concentración de iones, pero a su vez ésta disminuyó a

medida que la concentración de goma de mucilago se incrementó en el gel final (>40%) (Figuras IV.4.3-2 y IV.4.3-3). Este comportamiento es muy similar al observado por Chen *et al.* (2001) para sistemas formados por mezclas de κ -carragenina/algarrobo.

En este estudio, se observó como a medida que se incrementó la concentración de goma de *Ofi* en la mezcla, el esfuerzo disminuye y la respuesta mecánica sólo es dependiente de la concentración de iones. Además, para una concentración de 12 mM de KCl, la deformación sigue una tendencia similar al del esfuerzo de ruptura. Esto significa que, sólo para una relación 80/20, se presentó un incremento en ambas propiedades de fractura (Figura IV.4.3-1). Por lo que ha estas condiciones, el incremento tanto de fuerza de fractura y deformación con la incorporación de la goma de *Ofi* (<40%) sugiere que, el gel resultante presenta un efecto sinérgico respecto a sus propiedades mecánicas, tal como se observa en el Cuadro IV.4.3-1 (datos de ensayos de fractura para geles compuestos por κ -carragenina y goma de *Ofi* a una concentración total del 2 %).

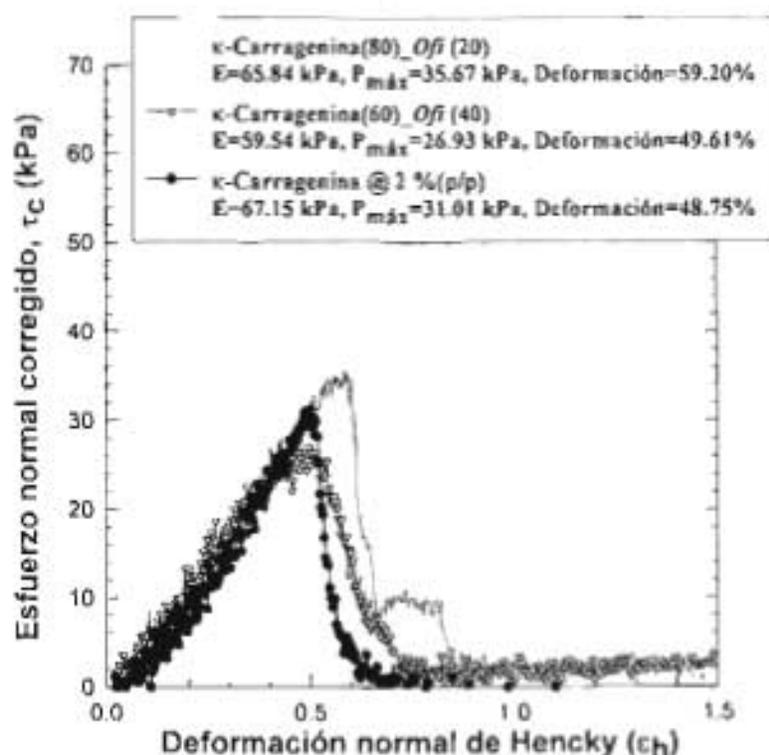


Figura IV.4.3-1 Resistencia a la compresión corregida de Hencky, como función de la fracción de κ -carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* en mezclas de geles a 12 mM KCl y una concentración total del polisacárido del 2 % (p/p).

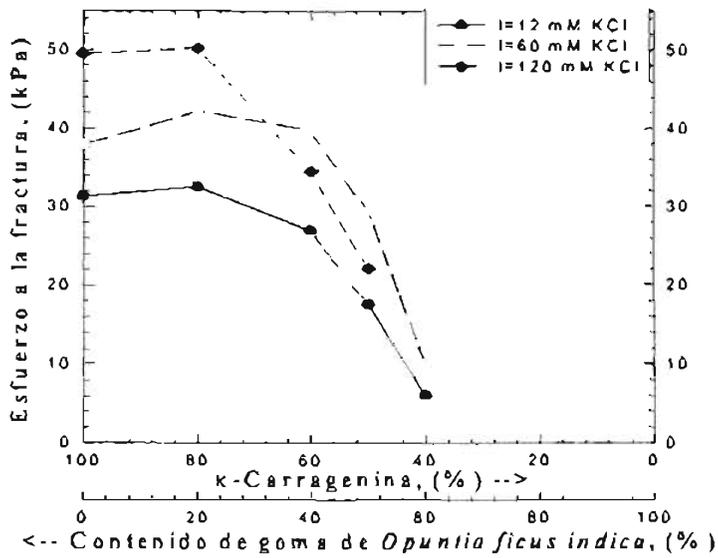


Figura IV.4.3-2 Esfuerzos de fractura corregido en función de la fracción de kappa-carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* en los geles con diferente concentración de iones, y una concentración total del polisacárido del 2 % (p/p).

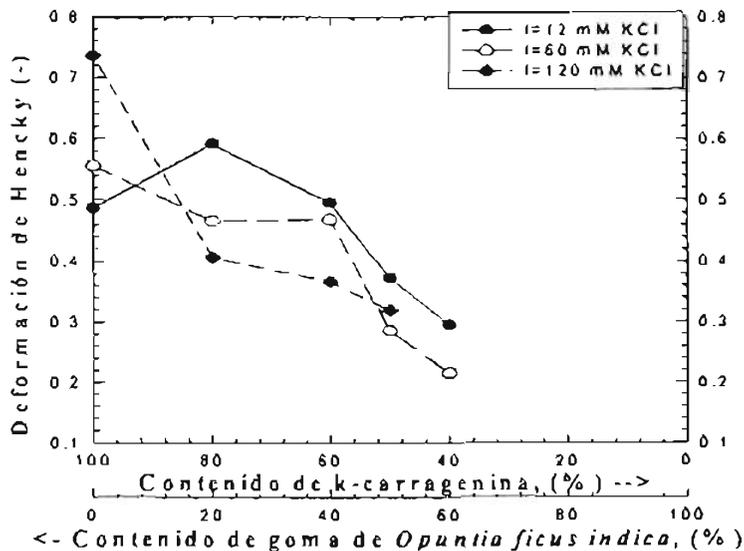


Figura IV.4.3-3 Deformación de fractura en función de la fracción de kappa-carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* en los geles con diferente concentración de fuerza iónica y una concentración total del polisacárido del 2 % (p/p).

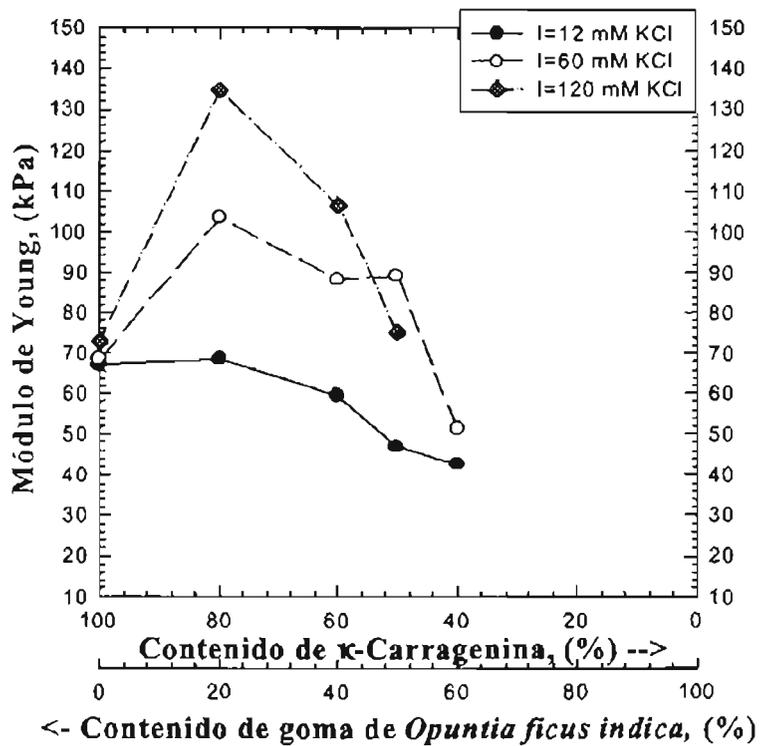


Figura IV.4.3.4 Módulo de Young en pruebas de compresión como función de la fracción de κ -carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* en mezclas de geles con diferente concentración de iones y a concentración total del polisacárido del 2 % (p/p).

Cuadro IV.4.3-1 Datos de ensayos de fractura para geles compuestos por κ -carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* a una concentración total del 2 % con diferentes niveles de sustitución y algunos sistemas similares reportados en la literatura.

% de sustitución de la goma	Deformación ϵ_r (-)	Esfuerzo de fractura σ_r (kPa)	Módulo de Young (kPa)	Referencias
κ -Carragenina (100/0) al 2 % y I = 12 mM KCl Mezclas: κ -C/*Ofi (80/20) κ -C/Ofi (60/40) κ -C/Ofi (50/50)	0.49 ± 0.06 0.59 ± 0.05 0.49 ± 0.06 0.37 ± 0.07	31.01 ± 2.01 35.67 ± 3.90 26.93 ± 4.80 17.58 ± 5.08	67.15 ± 1.50 65.85 ± 2.50 59.54 ± 2.90 47.07 ± 2.75	Este trabajo
Carragenina, 1.75 %	0.50	40.5		Mirza y Lelievre, 1992
Carragenina y Algarrobo en mezcla de geles al 1.75 % Relación = 60/40	1.09	60.3	-	Mirza y Lelievre, 1992
Gelana de bajo acetilo, al 1 % con 5mM Ca ⁺⁺ 20 mM Ca ⁺⁺	0.38 0.28	61.0 54.0	-	Tang <i>et al</i> , 1996
Mezcla de geles de gelana, 1.0% Alto (H)/ Bajo acetilo (L), H/L=50/50, 30 mM Ca ⁺⁺ 60 mM Ca ⁺⁺ H/L = 25/75, 30 mM Ca ⁺⁺ 60 mM Ca ⁺⁺	1.03 1.06 0.65 0.70	63.5 40.1 56.4 40.4		Mao <i>et al.</i> , 2000

κ -C = κ apa-carragenina. *Ofi =Goma de *Opuntia ficus indica*.

IV. 5. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS ESTRUCTURALES

Los ensayos a nivel microestructural permitieron comprender, entre otras cosas, niveles de interacciones entre los diferentes componentes y el rol que juega cada polisacárido en la respuesta funcional del gel resultante (κ -carragenina y *Ofi.* y ι -carragenina y *Ofi.*). Para esto se realizaron pruebas térmicas (gelación y fusión) a través de Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y pruebas de estructura por medio de Microscopia electrónica de barrido (SEM).

IV.5.1. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS MEZCLAS DE LOS POLISACÁRIDOS POR MEDIO DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Las Curvas IV.5.1-1 y IV.5.1-2 presentan tanto el proceso de calentamiento y de enfriamiento para las diferentes relaciones de polisacáridos y a diferentes concentraciones de iones a 12 mM y 60 mM, respectivamente. Los termogramas de DSC presentaron evidencia de gelación no únicamente para la κ -carragenina sola sino también en las mezclas, por ejemplo se observó un pico endotérmico en el calentamiento y un pico exotérmico en el enfriamiento. Las Curvas de calentamiento y enfriamiento presentaron picos bien definidos para todas las relaciones estudiadas de κ -C y de goma de *Ofi.*, tal como se aprecia en las Curvas IV.5.2-3. Es decir, se observó una transición de fase. Además, la respuesta térmica para cada mezcla depende de la relación de cada hidrocoloide presente, así como también de la concentración de los iones, tal como se observa en la Curvas IV.5.1-4. Se ha reportado en la literatura que, la estructura que forma el gel de κ -C es favorecida por la presencia de iones K^+ (Standing y Hermansson, 1993; Kara *et al.*, 2003), donde un incremento en la concentración de estos iones presenta un incremento en las temperatura (T_h) y entalpías (ΔH_h) en el proceso de fusión del gel. En este estudio, un incremento de la concentración de iones de 12 mM a 60 mM, presentó un incremento en T_h , tal como se observa en las Figuras IV.5.1-1, IV.5.1-2 y IV.5.1-3. Además, para la κ -C sola, se observó un valor de T_h de 57.9°C y 69.4 °C a 12 mM y 60 mM, respectivamente. Recientemente, valores de 59.4 °C para la κ -carragenina en medio acuoso al 2 % (p/p) con 0.2 % de KCl fue reportado por Kara *et al.*, (2003) empleando otra técnica (fototransmisión de luz),

estos autores han estudiado el efecto de la adición de iones y de la concentración de κ -C, respecto al T_h y observaron que a medida que se incrementa la concentración de la κ -C y iones, también se incrementó T_h . Es decir, encontraron un incremento de T_h para el sistema de κ -C en medio acuoso al 2 % (p/p) con 0.2 % de KCl. En este estudio, en las Curvas de calentamiento, el pico de temperatura durante el proceso gel-sol (T_h) se incrementó a medida que la concentración de la κ -C se incrementó en la mezcla o la concentración de la goma de mucilago decrece, alcanzando un valor máximo para la relación 80/20 y posteriormente, decrece para la κ -C sola. Esto confirma que, cuando la proporción de *Ofi* es del 20 % en la mezcla se ven favorecidas las interacciones entre ambos polisacáridos, con el probable efecto de reforzamiento del gel llevado a cabo por la goma *Ofi* con la obtención de un gel con características reológicas y atributos de textura diferentes al obtenido para la κ -C sola.

Adicionalmente, en la literatura para mezclas de sistemas compuestos de diferente peso molecular de konjac, glucomanano y κ -carragenina (Kohyama *et al.*, 1996) reportaron como T_h , disminuye con una disminución de la concentración de la κ -C en la mezcla. Una tendencia similar es la que se observó en este estudio. Los autores reportan un valor de T_h de 47.1 °C para 1.5 % (p/p) para sistemas de κ -C en agua sin adición de sales, obtenido a una velocidad de calentamiento de 1.5 (°C/min). La diferencia con los resultados de este trabajo pueden ser explicados considerando por un lado, el origen y pureza de la κ -C, así como, la diferencia en el peso molecular, además de las diferencias en la concentración de iones y condiciones experimentales empleadas en el DSC. Por otro lado, en las Curvas de enfriamiento, esto es, las temperaturas de transición sol-gel, el T_c (punto de gel) es sistemáticamente mucho más bajo que el T_h en todos los casos, de forma similar a lo reportado en la literatura (Watase y Nishinari, 1993; Kohyama *et al.*, 1996; Goncalves *et al.*, 1997). Esto significa que, los geles formados no licuan a la temperatura de gelación. Este fenómeno es conocido como histéresis y es una clara evidencia del mecanismo de gelificación. Tal como se observa en las Figuras IV.5.1-1, IV.5.1-2 y IV.5.1-3. Finalmente, respecto a la presencia de iones se observó un incremento en los valores de T_c , lo anterior, sugiere que la gelificación es independiente de la presencia de la goma de *Ofi* en una proporción mayor al 40 % en la mezcla, pero si es dependiente de la presencia de iones. Experimentos de DSC en mezclas de κ -C y algarrobo con 100 mM NaCl (Goncalves *et al.*, 1997)

reportan que la goma algarrobo tiene poca influencia en las temperaturas de transición y en las entalpías. Sus resultados fueron explicados con base en un modelo, donde el algarrobo (familia de los galactomananos) se adsorbe a los agregados que forma la κ -C. De acuerdo al modelo anterior, la goma de *Ofi* es probable que se adsorba en los agregados de la κ -C y refuerza el gel resultante sobre todo a la relación (κ -C 80/ *Ofi* 20) en comparación con la κ -C sola y además, esta adsorción puede promoverse por la presencia de iones en el sistema. De esta manera, en la κ -carragenina sola se observaron valores de T_c , de 39.1 y 49.1 °C para 12 y 60 mM, respectivamente. Estos valores son comparables a los de 37 °C y 43.3 °C para la κ -C en agua con 0.2 % de KCl, respectivamente, reportado por Kara *et al.*, (2003). Además, para muestras de κ -C al 1.5 % (p/p) sin iones, Kohyama *et al.*, (1996) reportaron valores muy similares (32.3 °C). Las diferencias además se pueden explicar en base a la condiciones experimentales empleadas y las impurezas de la κ -C.

Las Figuras IV.5.1-1, IV.5.1-2 y IV.5.1-3, presentan procesos termorreversibles, observando una histéresis. Esta última se incrementa a medida que la concentración de κ -C disminuye y es independiente de la concentración de KCl. Por su parte, Mangione *et al.* (2003) reportan una tendencia muy similar (presencia de histéresis), la cual se incrementa a medida que se incrementa la concentración de KCl (para muestras de κ -C al 0.1 % (p/p) y de 5 a 10 mM de KCl). Los autores sugieren que la presencia de histéresis puede ser una evidencia de agregación, independiente de los cambios conformacionales involucrados en las transiciones cadenas aleatorias-hélice o cadenas aleatorias-dobles hélices. Recientemente, se ha propuesto que el incremento en concentración de iones favorece la configuración de la formación doble helicoidal y que esta configuración es mas sensible a la agregación (Ueda *et al.*, 1998). Los resultados de este estudio sugieren que a alta concentración de iones, las dobles hélices y agregados de dobles hélices son menos sensibles a KCl y más estables. De forma similar, Mazan *et al.* (1999) los cuales reportaron, mayor estabilidad para dobles hélices de gelana cuando estos sistemas se enfrían (proceso de gelación) con un exceso de iones. Desde el punto de vista energético, las transiciones gel-sol y sol-gel son caracterizadas por el tipo de energía de activación conocida como entalpía gel-sol, ΔH_h y entalpía sol-gel ΔH_c obtenida de las Curvas de DSC de calentamiento y enfriamiento, respectivamente (Figura IV.5.1-4). En la formación del gel

(transición sol-gel) se requiere mayor energía que en el proceso de fusión (gel-sol) tal como lo reportan diversos autores (Rochas y Rinaudo, 1984; Oakenfull *et al.*, 1999; Kara *et al.*, 2003; MacArtain *et al.*, 2003).

En este estudio, la ΔH_c es mucho mayor que la ΔH_h , es decir, mayores niveles energéticos son requeridos para formar dobles hélices y agregados, que para destruir éstos, de acuerdo al mecanismo de gelación (Cuadros IV.5.1-1 y IV.5.1-2), la transición conformacional de hebra-hélices y posteriormente la formación de dobles hélices y finalmente, la agregación de las dobles hélices por disminución de temperatura es evidente. Acorde con lo anterior, la Figura IV.5.1-3 presenta valores de energía de activación para el proceso gel-sol (ΔH_c) menores que niveles para el proceso sol-gel (ΔH_h). Es interesante notar que la κ -C sola necesita mucho más energía para formar un gel a medida de que se incrementa la presencia de iones (de 12 a 60 mM de KCl). Kara *et al.*, (2003) reporta una tendencia similar. Además, en el Cuadro IV.5.1-1 es claro que ambos ΔH_c y ΔH_h para las mezclas, tienden a decrecer a medida que disminuye el contenido de la κ -C en la mezcla. Por su parte Kohyama *et al.* (1996) para sistemas al 1.5 % (p/p) κ -C/algarrobo (galactomanano) reportan una tendencia muy similar. Además, Lundin y Hermansson (1997) concluyen (para sistemas formados por κ -C / algarrobo) que, el algarrobo no influye en la estructura molecular de la κ -C con y sin presencia de iones. Los autores sugieren que la poca influencia del algarrobo en la estructura es dependiente de la relación de manosa y galactosa de este polisacárido (galactomanano) y de la concentración. En este trabajo, ΔH_c se incrementó a medida que se incrementó la concentración de la κ -C (Figura IV.5.1-4). Para las mezclas ΔH_c y ΔH_h son muy pequeñas respecto a la κ -C sola, a excepción de la relación 80/20 (efecto sinérgico) donde se observó un máximo y posteriormente decrecen los valores energéticos en estos sistemas (Cuadro IV.5.1-1). Las Figuras IV.5.1-3 y IV.5.1-4 sugieren que, la goma de *Ofi* (<20%) en la mezcla, tanto en las transiciones sol-gel y gel-sol influyen en las temperaturas y valores de entalpía respecto a la κ -C pura. La contribución energética para los procesos de transición es mas débil que para la κ -C sola, excepto para la relación 80/20. Es decir, cuando la goma de *Ofi* se adsorbe a la red de la κ -C, la termodinámica de la transición hebra-hélice prácticamente no cambia. Esto sugiere que el contacto entre la goma de mucílago y la κ -C es mínimo. Dustan *et al.*, (2001) proponen una conclusión muy similar en mezclas de algarrobo y κ -C.

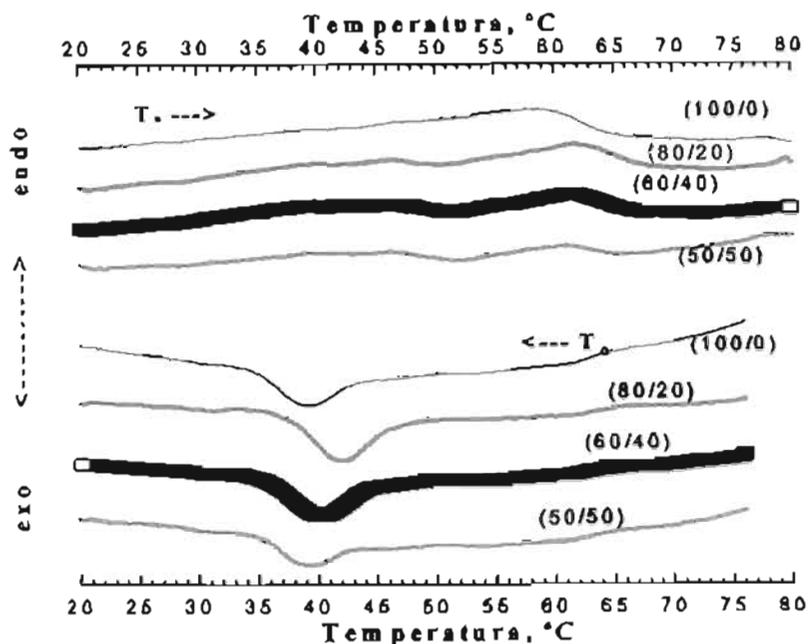


Figura IV.5.1-1 Termogramas de calentamiento y enfriamiento a 5 °C/min. de geles compuestos por κ apa-carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* a diferentes relaciones, a una concentración total del 2 %(p/p) y 12 mM KCl.

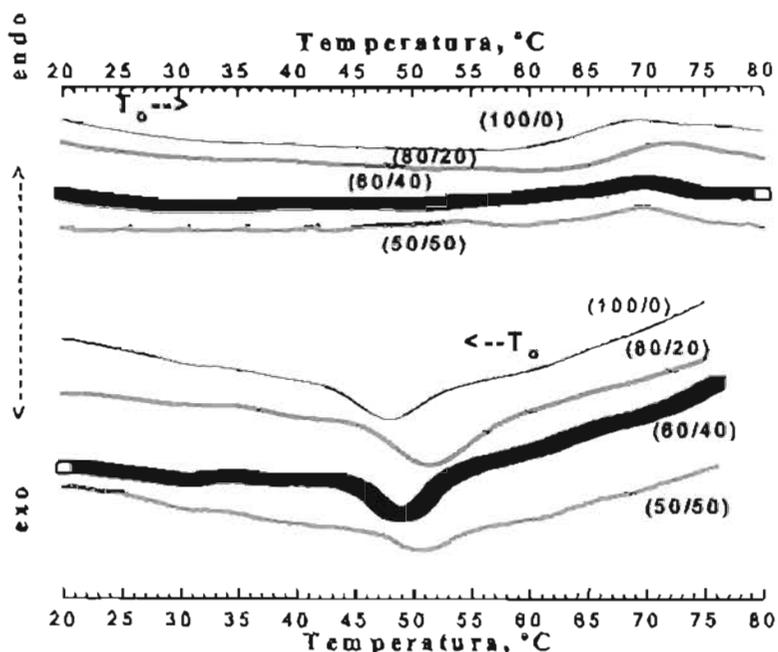


Figura IV.5.1-2 Termogramas de calentamiento y enfriamientos a 5 °C/min. de geles compuestos por κ apa-carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* a diferentes relaciones y una concentración total del 2 %(p/p) y 60 mM

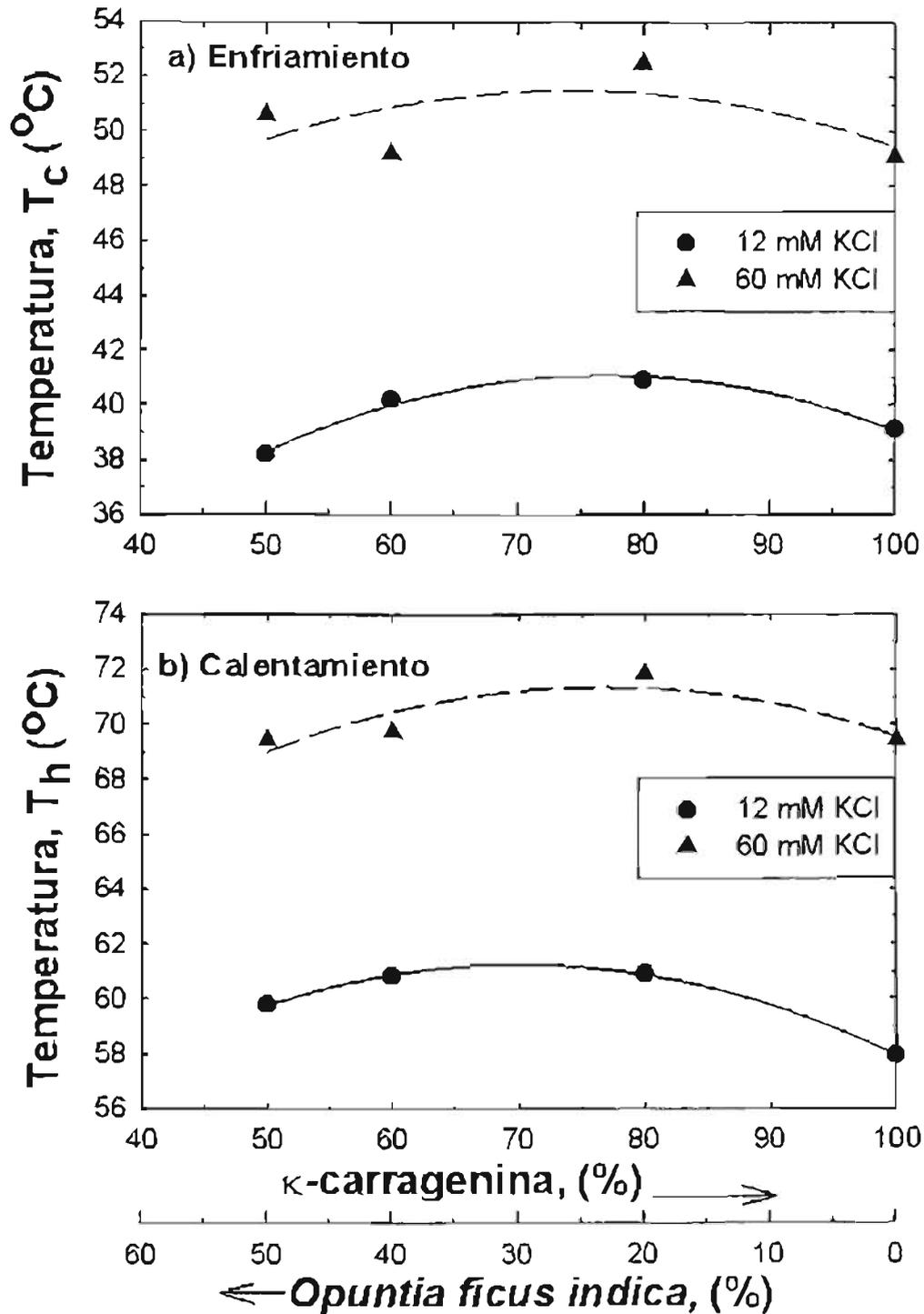


Figura IV.5.1-3 Temperaturas de transición durante el enfriamiento (a) y el calentamiento (b) para 2 % (p/p) de gels compuestos por κ -carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* a diferentes relaciones y una concentración de iones de 12 mM y 60 mM de KCl.

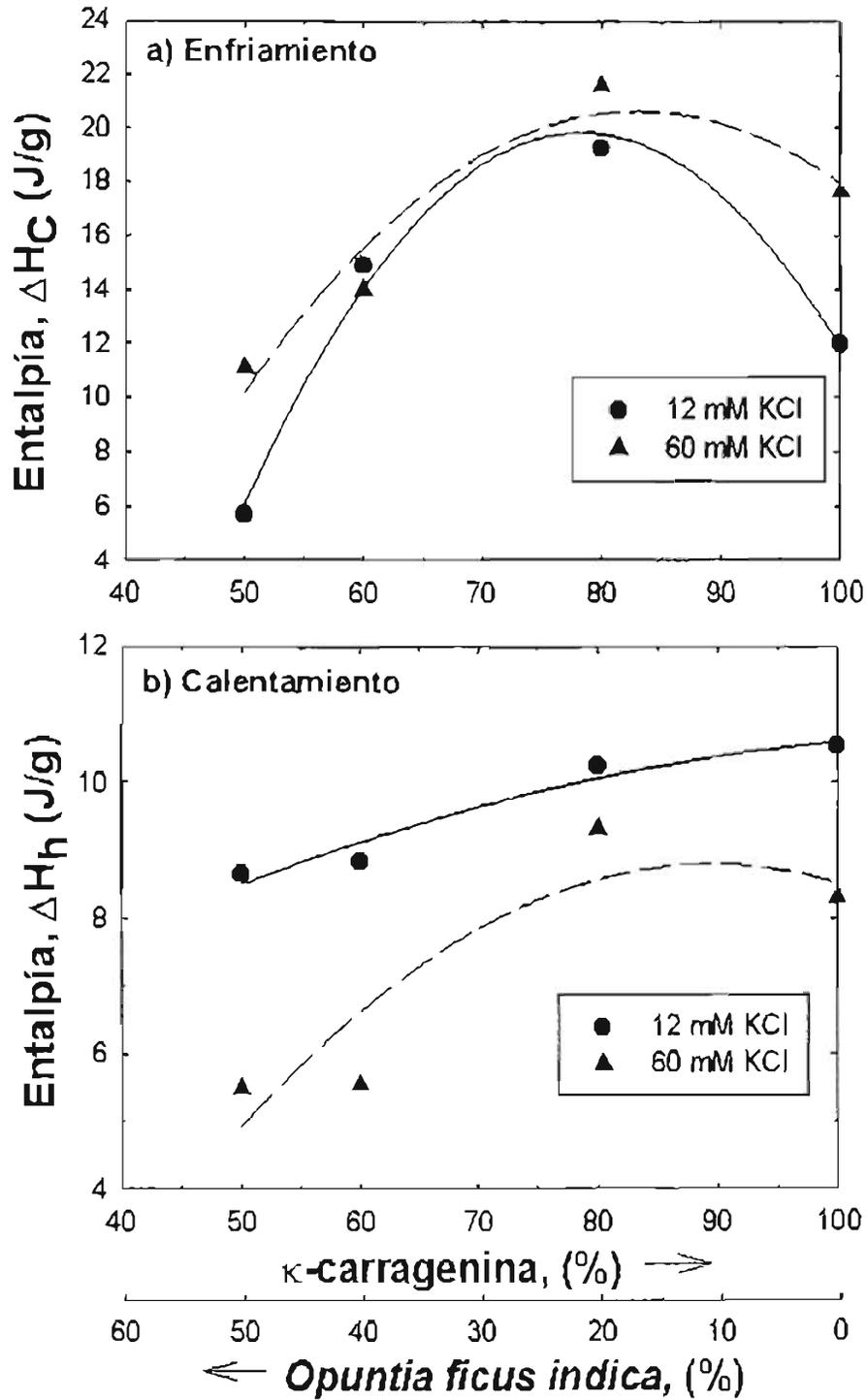


Figura IV.5.1-4 Transiciones de entalpía durante el enfriamiento (a) y el calentamiento (b) para 2 % (p/p) de geles compuestos por κ -carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* a diferentes relaciones y una concentración de iones de 12 mM y 60 mM de KCl.

En las Figuras IV.5.1-3 y IV.5.1-4, las endotermas están asociadas al proceso de fusión de las mezclas compuestas (orden \leftrightarrow desorden de las estructuras de estos polisacáridos) y las exotermas están asociadas al proceso de formación de la red del gel. Estas transiciones son interpretadas como cambios conformacionales que se presentan en el gel resultante. Los valores de (ΔH_c) y (ΔH_h) que se muestran en el Cuadro IV.5.1-1, indican tanto la energía liberada (ΔH_c) o requerida (ΔH_h) tanto para formación como para la fusión del gel resultante con las diferentes relaciones. Algunos trabajos reportados en la literatura para otros polisacáridos reportan cambios estructurales similares, por ejemplo, Nishinari *et al.*, (1996) reportaron para los sistemas de κ -C con galactomananos, cambios exotérmicos durante la formación del gel y zonas de unión de ésta con algunos galactomananos. Como se mencionó anteriormente, en este trabajo los geles obtenidos a partir de las mezclas de κ -C y *Ofi* se observaron incrementos de la entalpía de gelación (ΔH_c) cuando la proporción de *Ofi* (< 20 %) en el gel resultante. Esto tal vez debido a las propiedades reológicas (por ejemplo, elásticas) que esta goma presenta sobre la estructura de la κ -C. La hipótesis de reforzamiento en la relación 80/20 es evidente. La adsorción de la goma de *Ofi* a nivel estructural con la red de la κ -C se observaron de igual manera en los análisis de microscopía electrónica de barrido y en particular para la relación (80/20).

Cuadro IV.5.1-1. Propiedades térmicas de las mezclas de κ -carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* en diferentes relaciones al 2 % (p/p) y diferente concentración de iones de KCl.

% Relación	T_c	T_c	T_h	T_h	ΔH_c	ΔH_c	ΔH_h	ΔH_h
	12mM	60 mM	12mM	60mM	12 mM	60mM	12 mM	60mM
κ -carragenina @ 2%(p/p)	39.1 ± 0.10	49.1 ± 0.05	57.9 ± 0.15	69.4 ± 0.08	11.95 ± 0.70	17.60 ± 0.50	10.55 ± 0.85	8.30 ± 0.70
κ -C (80)/ <i>Ofi</i> (20)	40.9 ± 0.15	52.5 ± 0.10	60.9 ± 0.15	71.8 ± 0.15	19.25 ± 0.75	21.6 ± 0.55	10.25 ± 0.80	9.30 ± 0.70
κ -C (60)/ <i>Ofi</i> (40)	40.2 ± 0.15	49.2 ± 0.10	60.8 ± 0.20	69.7 ± 0.15	14.90 ± 0.70	14.00 ± 0.50	8.85 ± 0.85	5.55 ± 0.70
κ -C (50)/ <i>Ofi</i> (50)	38.2 ± 0.15	50.6 ± 0.10	59.8 ± 0.15	69.4 ± 0.10	5.70 ± 1.05	11.10 ± 1.0	8.65 ± 1.10	5.50 ± 0.80

^a T_c = pico máximo durante el enfriamiento, T_h = pico máximo durante el calentamiento ($^{\circ}$ C), ΔH_c = Energía de transición durante el enfriamiento en base seca, (J/g) y ΔH_h = Energía de transición durante el calentamiento en base seca, (J/g)

Por otro lado, para el sistema formado por *iota*-carragenina, (ι -C) Figuras IV.5.1-5 y IV.5.1-6 presentan las Curvas de DSC de calentamiento y enfriamiento para diferentes relaciones de ι -C / goma *Ofi* a 12 y 60 mM de fuerza iónica, respectivamente. Los termogramas de DSC presentaron evidencia del mecanismo de gelación no únicamente para la ι -C sola, sino también para las diferentes relaciones de mezclas, es decir, un pico endotérmico en el calentamiento y un pico exotérmico en el enfriamiento de igual forma que para los sistemas formados por κ -C/goma de *Ofi* (Figuras IV.5.1-7). La histéresis puede ser considerada independiente de la concentración de la ι -C, y ésta se incrementa a medida que se incrementa la concentración de iones en la mezcla. La comparación de estos resultados se dificulta debido a la naturaleza de la ι -C. Por ejemplo, se ha reportado en la literatura (Van de Velde *et al.*, 2002) que la transición conformacional debida a la temperatura para la ι -C no presenta histéresis, lo cual sugiere que hay poco o nulo efecto de agregación de hélices que conforman la red. Por otro lado, la pura ι -C no presenta en principio afinidad específica a un catión, aunque algunas muestras pueden presentar afinidad a ciertos iones como una consecuencia de las impurezas existentes de κ -C, lo cual es muy común en este tipo de muestras de estudio (muestras comerciales de ι -C) (Hugerth y Sundelof, 2001). Las transiciones conformacionales pueden explicarse con base a las impurezas de κ -C presentes en la red que forma la ι -C.

De esta manera, las Figuras IV.5.1-7 muestran las temperaturas de transición sol-gel (T_c) y gel-sol (T_h) para las mezclas y éstas son dependientes de la concentración de ι -C o de la goma de *Ofi* en la mezcla, así como, de la presencia iones. Es decir, a medida que la concentración de CaCl_2 se incrementa, se observa un incremento de la temperatura en ambas transiciones. La energía involucrada en las transiciones para los sistema ι -C/*Ofi* se muestra en las Figuras IV.5.1-8. Es decir, la energía de activación en el proceso sol-gel (Figura IV.5.1-7a) es mas alta que la energía involucrada en el proceso gel-sol (Figura IV.5.1-7b). Por ejemplo, los valores de temperatura T_h y T_c para la ι -C sola fueron de 44.86 °C y 31.9 °C para 12 mM y de 55.02 °C y 32.73 °C, para 60 mM. Recientemente, Rochas y Rinaudo (1984) y Kara *et al.* (2003) reportan resultados similares. Sin embargo, para el sistema de este trabajo (ι -C/*Ofi*) hay que resaltar algunas diferencias importantes. Primero, tomar en cuenta la sensibilidad del equipo de DSC así como la reproducibilidad de los resultados, en los cuales no se observa un efecto sinérgico para la

relación como el observado para la mezcla κ -C/*Ofi*, y segundo, la energía requerida para la gelación en las muestras de κ -C/*Ofi* (Cuadro IV.5.1-1) es mayor que para las mezclas ι -C/*Ofi*, tal como se presenta en el Cuadro IV.5.1-2. Además, en el Cuadro se muestra la disminución del ΔH_c por el efecto de incrementos de la concentración de la goma de *Ofi* con respecto a los valores del Cuadro IV.5.1-1. Lo cual puede deberse al hecho de que la goma ι -C forma geles con menor grado de organización en presencia de la goma de *Ofi* (la ι -C está más sulfatada, dos grupos sulfatados a diferencia de la κ -C, un grupo sulfatado). El mecanismo de formación del gel en la ι -C se asume que tiene lugar únicamente a nivel helicoidal. La asociación de dobles hélices es menos marcada que para la κ -C (Yuguchi *et al.*, 2002 y 2003). Estos autores proponen que la ι -C tiende a formar doble hélices debido principalmente a las interacciones electrostáticas. La agregación de dobles hélices es menos evidente, esto significa que se requiere menor energía en el proceso de gelificación para la ι -C en comparación con la requerida para la κ -C, donde las dobles hélices necesariamente se agregan en el mecanismo de gelificación. Esto puede explicar porque se observaron niveles energéticos mas bajos en las mezclas con ι -C respecto a las mezclas con κ -C.

Cuadro IV.5.1-2. Propiedades térmicas de las mezclas de *iota*-carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* a diferentes relaciones, al 2 % (p/p) de concentración total y a diferente concentración de sal.

% Relacion	T _c	T _c	T _h	T _h	ΔH_c	ΔH_c	ΔH_h	ΔH_h
	12mM	60 mM	12mM	60mM	12 mM	60mM	12 mM	60mM
ι -carragenina @ 2%(p/p)	31.9 ± 0.75	32.73 ± 0.50	44.86 ± 1.38	55.02 ± 0.50	17.25 ± 1.20	17.85 ± 1.05	8.90 ± 1.75	8.95 ± 0.88
ι -C (80)/ <i>Ofi</i> (20)	<u>30.5</u> ± 0.10	<u>32.00</u> ± 0.15	<u>46.35</u> ± 0.70	<u>52.35</u> ± 0.55	<u>10.55</u> ± 1.05	<u>15.45</u> ± 0.70	<u>9.70</u> ± 0.65	<u>12.90</u> ± 0.70
ι -C (60)/ <i>Ofi</i> (40)	31.95 ± 0.50	30.80 ± 0.10	47.40 ± 0.70	54.18 ± 1.80	8.40 ± 1.00	5.70 ± 0.60	4.70 ± 0.50	4.20 ± 0.30
ι -C (50)/ <i>Ofi</i> (50)	29.10 ± 0.50	30.50 ± 0.10	46.40 ± 0.65	54.20 ± 1.50	6.40 ± 1.05	7.90 ± 0.50	4.00 ± 0.77	4.10 ± 0.30

*T_c = pico máximo durante el enfriamiento, T_h = pico máximo durante el calentamiento (°C), ΔH_c = Energía de transición durante el enfriamiento en base seca, (J/g) y ΔH_h = Energía de transición durante el calentamiento en base seca, (J/g).

Los geles de estas mezclas se disuelven a temperaturas progresivamente superiores que los geles individuales de ι-C, tal como se aprecia y no se presentó sinergismo en el gel.

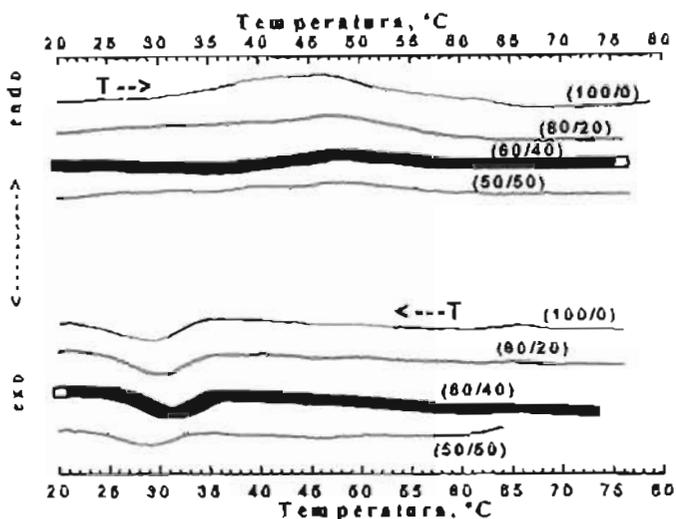


Figura IV.5.1-5 Termogramas de geles compuestos por *iota*-carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* a diferentes relaciones y una concentración fija del 2 %(p/p), con 12 mM de CaCl_2 .

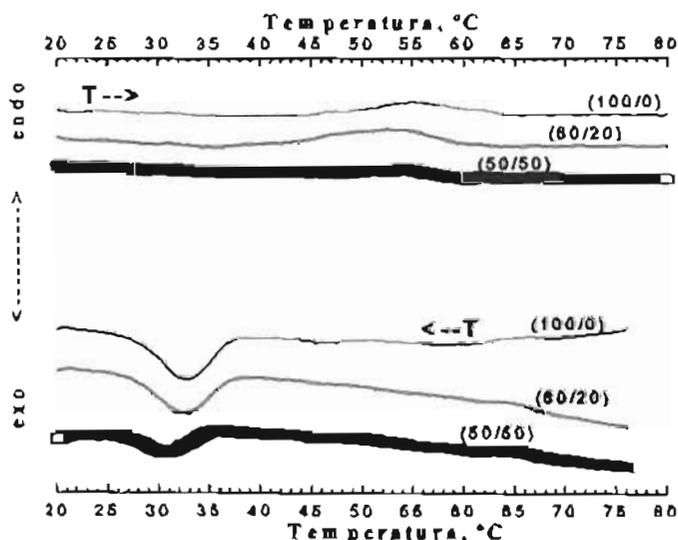


Figura IV.5.1-6 Termogramas de geles compuestos por *iota*-carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* a diferentes relaciones y una concentración fija del 2 %(p/p), con 60 mM de CaCl_2 .

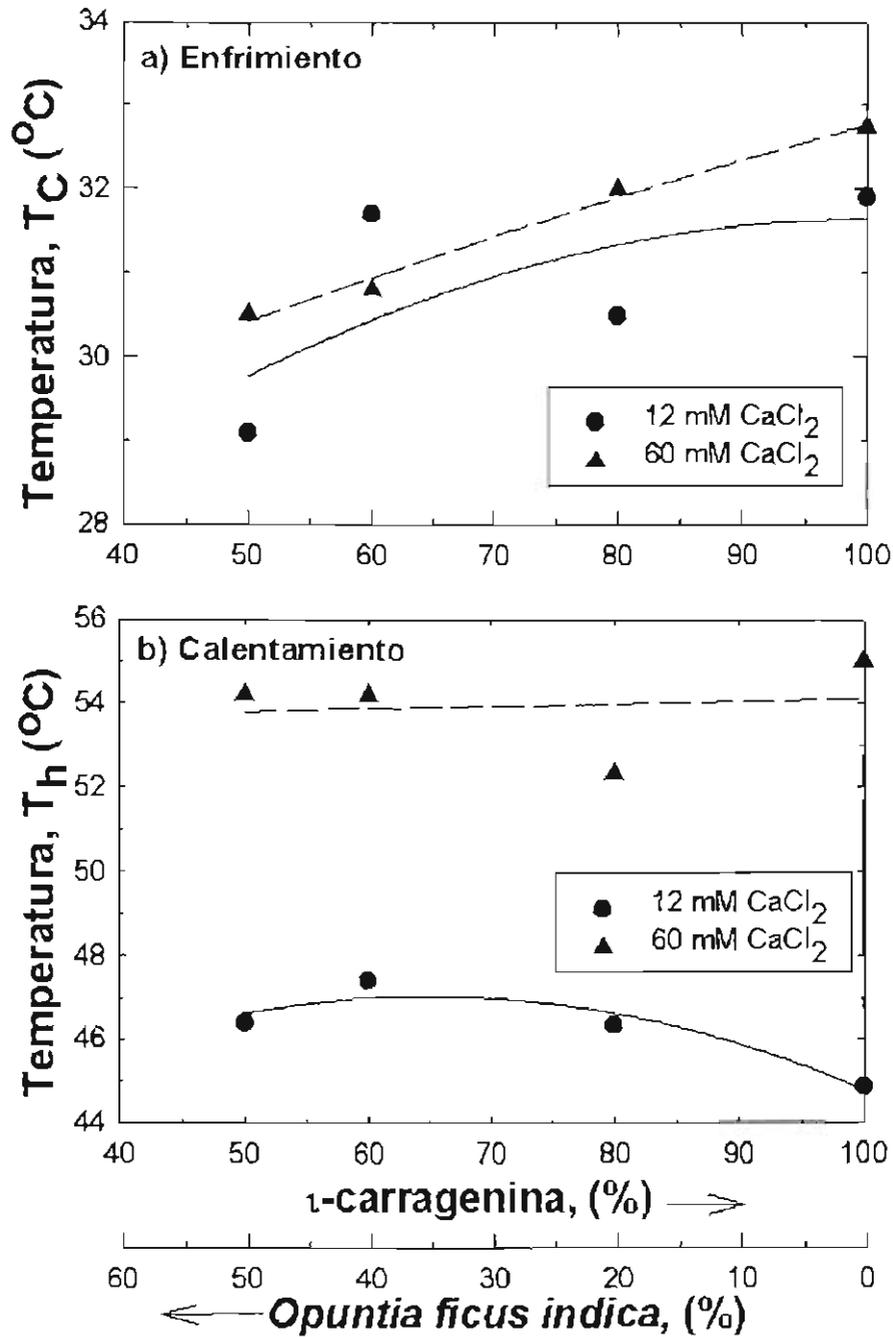


Figura IV.5.1-7 Temperaturas de transición durante el enfriamiento (a) y el calentamiento (b) para 2 % (p/p) de geles compuestos por *iota*-carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* a diferentes relaciones y una concentración de iones de 12 mM y 60 mM CaCl₂.

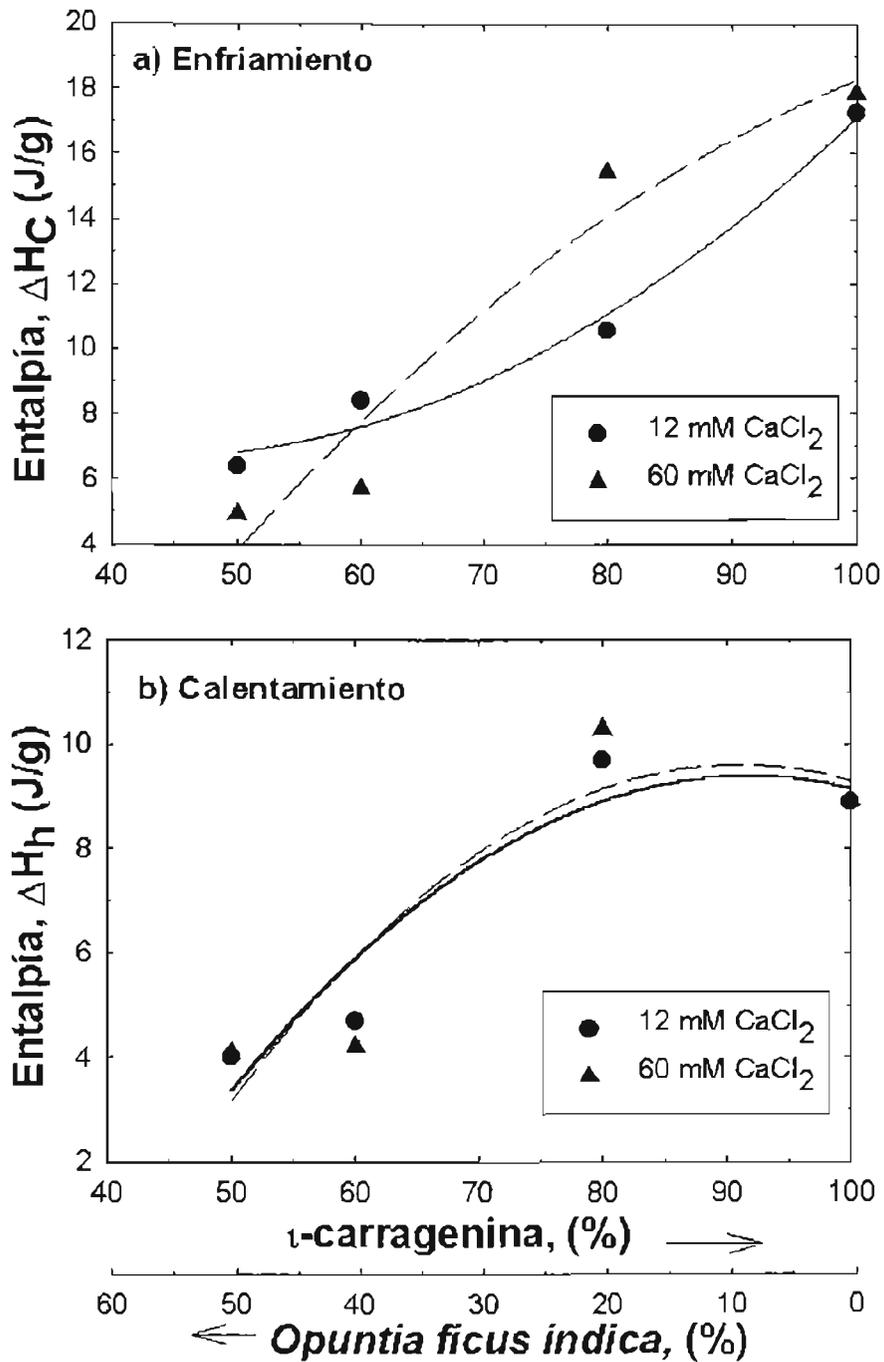


Figura IV.5.1-8 Transiciones de entalpía durante el enfriamiento (a) y el calentamiento (b) para 2 % (p/p) de geles compuestos por *iota*-carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* a diferentes relaciones y una concentración de iones de 12 mM y 60 mM de CaCl₂.

IV.5.2 PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES DE LAS MEZCLAS DE LOS POLISACÁRIDOS POR MEDIO DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La información en la micro estructura de las mezclas formadas con κ -carragenina (κ -C) y goma de *Opuntia ficus indica* (*Ofi*), así como, de la ι -carragenina (ι -C) y goma de *Ofi* por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM, por su siglas en inglés) se analizan en esta sección. Donde, el tipo de interacción entre las mezclas de estos polisacáridos se observaron empleando esta técnica (SEM). Para las Figuras IV.5.2-1 y IV.5.2.6, se observó la formación una red para los geles individuales de κ -C y ι -C en función de la concentración de iones favoreciendo el mecanismo de gelificación. El mecanismo de gelificación, involucra transiciones de hebra seguida de una formación de hélices y finalmente, una agregación de hélices que conforman el gel final (Morris, 1979; Morris *et al.*, 1981; Standing y Hermansson, 1990; Rinaudo, 1994). La goma de *Ofi* presenta una conformación aleatoria típica de una solución macromolecular, la cual es función de la concentración de iones presentes, típico de una molécula polielectrolítica (Figura IV.5.2-2).

En la Figura IV.5.2-2, no se observan cambios apreciables en la microestructura de la goma de *Ofi*. Únicamente se aprecia una conformación desordenada de la goma de *Ofi*, es decir, no presenta una estructura propia de un gel (por ejemplo, una estructura porosa), tal como la que se observó para la κ -C o para la ι -C. La goma de *Ofi* presenta una configuración de una disolución macromolecular en la cual disminuyen los aglomerados a medida que se incrementa la concentración de iones. Estos resultados confirman el carácter no gelante de esta goma previamente reportado en los resultados reológicos. Por otro lado, en las mezclas de κ -C y goma de *Ofi* se presentaron cambios estructurales respecto a los componentes individuales (Figuras IV.5.2-1 y IV.5.2-2). En las Figuras IV.5.2-3, IV.5.2-4 y IV.5.2-5 se observó cómo la estructura de κ -C es por si sola, la responsable de la estabilidad que forma el gel resultante.

En las Figuras IV.5.2-3 y IV.5.2-4 (relaciones: 80/20 y 60/40 de κ -C/goma de *Ofi*, respectivamente) los geles compuestos con κ -C favorecen la formación de hélices y la agregación

de éstas, sobre todo en presencia de iones principalmente K^+ y particularmente a concentraciones bajas (12 mM) (Standing y Hemersson, 1990). De esta manera, la κ -C sola presentó una estructura ramificada y porosa (Figura IV.5.2-1). Esta estructura porosa, es función de la concentración de iones y de la cantidad de κ -C en las mezclas. Por medio SEM, se observó como las hebras de la κ -C conforman estructuras de poros abiertos y a medida que se incrementa la concentración de iones, el tamaño del poro decrece dando como resultado geles más compactos (Figuras IV.5.2-3 y IV.5.2-4). La κ -C en las mezclas con goma de *Ofi* presentó cambios estructurales muy similares en presencia de iones a los observados mediante las pruebas mecánicas reportadas previamente (mayor fuerza de fractura y menor deformación en función de la concentración de iones y de la cantidad de κ -C en la mezcla). En las mezclas (Figuras IV.5.2-3 y IV.5.2-4) al adicionar la goma de *Ofi*, ésta se adhiere a la superficie de la red de la κ -C únicamente, donde la estructura dominante es la κ -C. Este efecto ha sido reportado para algunos galactomananos (algarrobo) en mezclas de κ -C (Christensen y Trudsoe, 1980; Fernández *et al.*, 1994). En este estudio las característica de que, la κ -C es la estructura dominante y que la goma de *Ofi* únicamente se esta agregando a la superficie, confirma la hipótesis previa por DSC en la que se sugirió que la goma de *Ofi* se adsorbe a los agregados de las carrageninas, ya que ésta, no contribuye energéticamente en la transiciones térmicas observadas (sol-gel y gel-sol) en la formación como en la fusión del gel y las interacciones son interacciones físicas únicamente (cargas electrostáticas) entre la goma de *Ofi* y los agregados de hélices de la κ -C.

Las Figuras IV.5.2-1, IV.5.2-3 y IV.5.2-4 presentaron diferentes tamaños de poros donde a medida que se adicionó la goma de *Ofi* en la mezcla compuesta, el tamaño del poro resultante en la red aumentó. Estas modificaciones estructurales presentan un mínimo en el tamaño de poro para la κ -carragenina sola y una gran distribución de tamaños de poro a medida que se adicionó la goma de *Ofi*. El poro de la red que forma la κ -C se ve incrementado con la adición de la goma de *Ofi*, lo que se ve reflejado en sus propiedades físicas resultantes, tal como se reportó previamente en las pruebas reológicas.

A



B



C



Figura IV.5.2-1. Microfotografías de la k-carragenina sola a 500 y 2500 aumentos con diferente concentración de iones. A) Sin adición de iones. B) 12 mM de K⁺. C) 60 mM de K⁺.

A



B



C

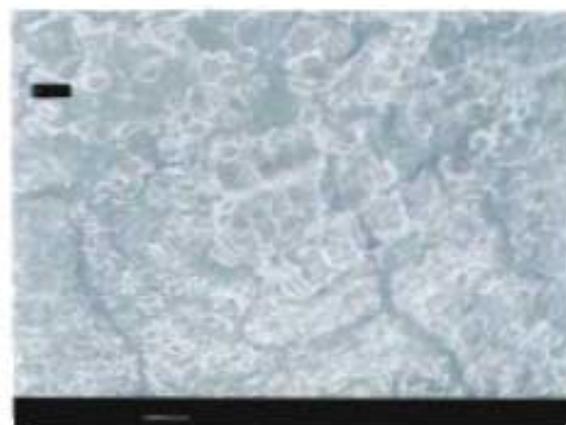


Figura IV.5.2-2 Microfotografías de la goma *Opuntia ficus indica* sola a 500 y 2500 aumentos, y diferente fuerza iónica. A) Sin adición de iones. B) 12 mM. C) 60 mM.

Adicionalmente, las Figuras IV.5.2-3 y IV.5.2-4 evidencian zonas de agregación al interior del gel compuesto. La estructura desordenada de la goma de *Ofi* se adhiere a la red porosa que conforma la κ -C y además, ésta se ve afectada con la presencia de iones. En consecuencia, estos cambios estructurales observados pueden ser los responsables de las propiedades reológicas del gel resultante (por ejemplo, en la pruebas de textura instrumentales, se presentó un máximo en la fuerza de ruptura y mayor cohesividad y en relación a las pruebas viscoelásticas, se observó la transición de un comportamiento elástico a un comportamiento viscoso, $G' > G''$).

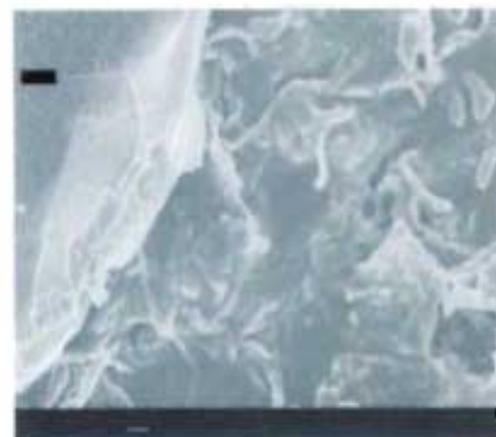
En las mezclas (κ -C/*Ofi*) con goma de *Ofi* menor al 20 % se observaron “efectos sinérgicos”. Esto probablemente debido a que durante el proceso de gelificación se presentó una adsorción de la goma de *Ofi* sobre la red de la κ -C, tal como se observó en las Figuras IV.5.2-3 y IV.5.2-5. Los cambios estructurales en las mezclas (respecto a los componentes individuales) fueron evidentes en cada una de las microfotografías. Este comportamiento es similar al observado por Dustan *et al.*, (2001) para mezclas de κ -C y algarrobo. El efecto sinérgico del algarrobo fue explicado con base en los cambios del tamaño del poro, el cual decrece cuando la κ -C disminuye en el gel resultante.

Otros efectos sinérgicos han sido reportados en la literatura (Miles *et al.*, 1984; Cairns *et al.*, 1986; 1987; Tako *et al.*, 1984; Fernandes *et al.*, 1994) en mezclas de geles de κ -carragenina y galactomannanos. En la literatura científica existen diversos modelos propuestos para explicar estos efectos sinérgicos de las mezclas respecto a sus componentes individuales. Uno de ellos es el propuesto por Cairns *et al.* (1987), el cual sugiere que, en la formación de la red, existe un polisacárido en solución (galactomanano) contenido en la red continua (κ -C). Miles *et al.* (1984) y Fernandes *et al.* (1994) proponen por su parte otro modelo, donde, la red formada por la mezcla de ambos componentes hay una separación de fases, con regiones enriquecidas (composite) tanto de κ -carragenina como de un galactomanano. Esta última teoría concuerda con lo observado por SEM en las Figuras IV.5.2-3 y IV.5.2-5, donde se observan zonas específicas de adsorción de la goma de *Ofi* sobre la superficie de la red que forma la κ -C, independientemente de la adición de iones.

A



B



C

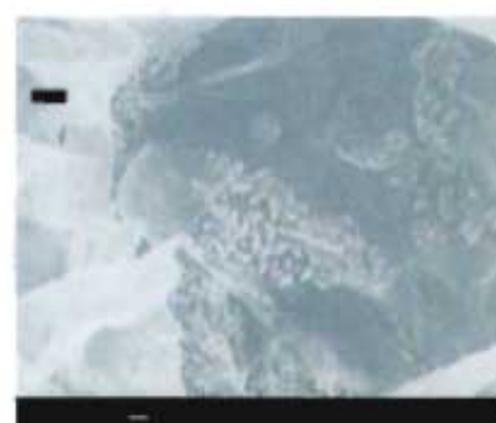
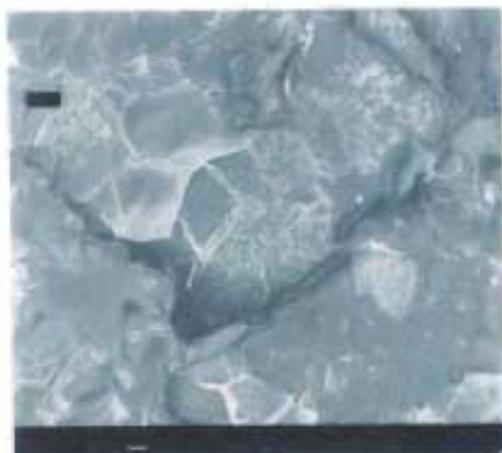


Figura IV.5.2-3. Microfotografías de las mezclas al 2 % (p/p) con una relación 80/20 de κ -carragenina y goma de *Opuntia ficus indica* a 500 y 2500 aumentos. A = Sin adición de iones. B = 12 mM; C = 60 mM.

A



B



C



Figura IV.5.2-4. Microfotografías de las mezclas al 2 % (p/p) con una relación 60/40 de κ -carragenina con goma de *Opuntia ficus indica* a 500 y 2500 aumentos. A = Sin adición de iones. B = 12 mM. C = 60 mM.

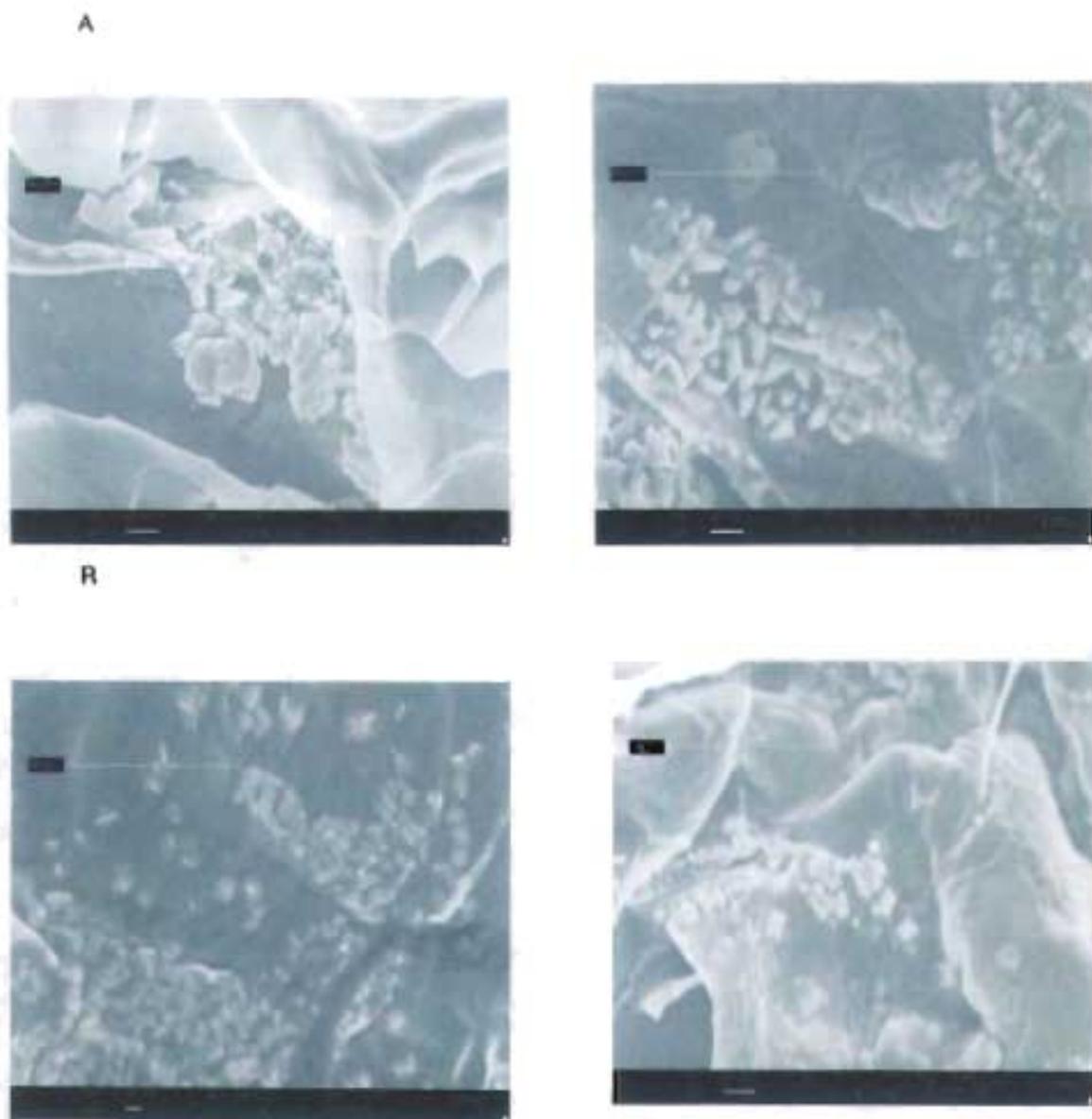


Figura IV.5.2-5. Microfotografías de las mezclas al 2 % (p/p) de κ -carragenina con goma de *Opuntia ficus indica* a 4000 aumentos en relación a la proporción de cada hidrocolide en el gel resultante. A = relación 80/20 (sin presencia de iones y I=60mM); B = relación 60/40 (sin presencia de iones y I= 60 mM).

En las mezclas de κ -C y de *Ofi* (Figuras IV.5.2-3 y IV.5.2-4) estos cambios conformacionales (“efecto sinérgico”) fueron evidentes a medida que se adicionó la goma de *Ofi* a concentraciones < 20 % en el gel resultante, las propiedades elásticas reportadas previamente para la goma de *Ofi* pueden explicar este comportamiento. Donde, un probable efecto de reforzamiento en la red tridimensional de la κ -C es llevado a cabo por la goma de *Ofi*, ya que ésta se encuentra embebida en la red del gel y el efecto sinérgico se refleja en los cambios del tamaño y distribución del poro en el gel resultante. Finalmente, en la estructura de la *iota*-carragenina (ι -C) con goma de *Opuntia ficus indica* (*Ofi*), aunque se presentó una ligera cantidad de la goma de *Ofi* sobre la estructura de la ι -C (Figura IV.5.2-6). La goma de *Ofi* presentó solo una ligera agregación en la red de la ι -C a diferencia de la observada con κ -carragenina (Figura IV.5.2-5). Esto probablemente sea debido a que la ι -C posee una estructura más porosa y está más sulfatada, lo cual hace menos probable una agregación de la goma *Ofi*, y por ende da como resultado geles parcialmente estables y sin efectos sinérgicos durante el mecanismo de gelificación.

Los resultados sugieren que durante el mecanismo de gelificación no se observaron efectos sinérgicos, independiente de la presencia de la goma de *Ofi* y la concentración de iones. Además, no se observó una interacción entre la ι -C y la goma de *Ofi*. Este argumento coincide con los resultados reológicos en los cuales no se observó evidencia de cambios en su respuesta mecánicas para la mezclas formadas con ι -C y goma de *Ofi* con respecto a la ι -C sola. Sin embargo, en las mezclas compuestas, la goma de *Ofi* favorece la inhibición de la sinéresis en el gel con ι -C al igual que con la κ -C. La estabilidad que le confiere la goma de *Ofi* a la red de la ι -C facilita la inhibición de exudación del gel resultante (sinéresis). Sin embargo, las zonas de unión observadas en las microfotografías sugieren que la adición de pequeñas cantidades de goma de *Ofi* sobre la red de ι -carragenina promueven una menor agregación y por ende una cierta estabilidad en la estructura. En este tipo de sistemas se observó una menor adsorción entre la goma de *Ofi* sobre la superficie de la red de la ι -C a una concentración de iones fija (Figura IV.5.2-6). Por otra parte, de acuerdo a la morfología de la estructura no se presentó miscibilidad en ningún caso (tanto para mezclas de κ -C cómo de ι -C). Esto sugiere una separación de fases en el gel. En la Figura IV.5.2-6, no se ve un efecto de reforzamiento, a diferencia del sistema formado con κ -C y de *Ofi* (Figura IV.5.2-5). Lo anterior puede deberse al hecho de que la goma

ι -C forma geles con menor grado de organización en presencia de la goma de *Ofi*, debido a la presencia de dos grupos sulfato en su estructura. La Figura IV.5.2-6 mostró una agregación y un cambio estructural muy similar, tanto en la red que forma la ι -C como al adicionar la goma de *Ofi* al gel compuesto. Esto concuerda con lo reportado en la literatura científica (Miles *et al.*, 1984; Piculell, 1995). En este sistema la goma de *Ofi* le da cierta estabilidad a la estructura que forma la ι -C por un efecto de la concentración. Es decir, a bajas concentraciones de *Ofi* (<40%) en la estructura de la red de ι -C se favorece la obtención de un gel con características de textura diferentes al obtenido con ι -C sola (Figura IV.5.2-6), tal como se observó en los resultados de propiedades mecánicas.

A



B

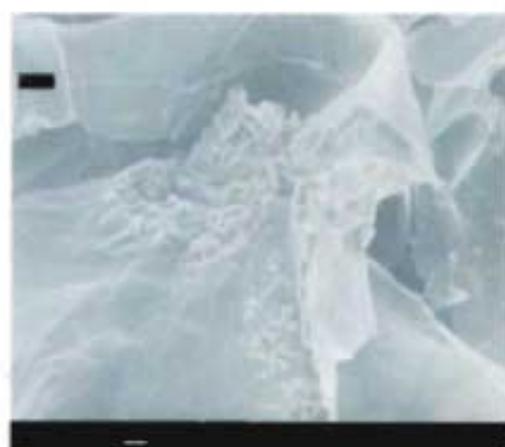


Figura IV.5.2-6. Microfotografías de *iota*-carragenina sola (a) y una proporción 80/20 de *iota*-carragenina con goma de *Opuntia ficus indica* (b) al 2 % (p/p) a 500 y 2500 aumentos a 12 mM.

- Disoluciones acuosas de goma de *Opuntia ficus indica* (*Ofi*) en flujo de cizalla simple presentaron un comportamiento no newtoniano del tipo de adelgazamiento al flujo, el cual es representado adecuadamente por el modelo de la ley de la potencia ($n= 0.25-0.45$). El índice de adelgazamiento a la cizalla (n) es función de la concentración de la dispersión de *Ofi*. Comparando los resultados con los reportados en la literatura para otros polisacáridos, se sugiere que las disoluciones de goma de *Ofi* presenta una configuración de hebra aleatoria.
- La viscosidad de las disoluciones de goma de *Ofi* presentaron poca dependencia a la temperatura en el intervalo de 5 a 60 °C. Este comportamiento es similar al que presenta un polisacárido comercial, como la xantana, la cual es también muy estable a la temperatura.
- La viscosidad de las disoluciones de *Ofi* presentaron a las condiciones de flujo de cizalla (simple y oscilatorio) una dependencia en presencia de iones, así como del tipo de ión, lo cual es típico de una molécula polielectrolítica. Es decir, la viscosidad disminuye a medida que se incrementa la concentración de los iones (efecto de repulsión y atracción de los iones) y esta dependencia se ve más marcada en presencia de iones divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+}) que de iones monovalentes (K^+ y Na^+).
- A medida que el pH cambió de una región ácida a una alcalina, la viscosidad de estas disoluciones (*Ofi*) se incrementó desde de 0.07 a 0.4 Pa s. Lo anterior, supone efectos repulsión y atracción electrostática para este tipo de polisacárido.
- La goma de *Ofi* presenta propiedades elásticas en flujo de cizalla simple. La primera diferencia de esfuerzos normales (N_1) decrece a medida que la concentración de la goma de *Ofi* se incrementa. Este comportamiento es muy similar al que presentan algunos polímeros sintéticos (por ejemplo, un estándar de propiedades elásticas, poli-

isobultineno). Lo que evidencia que la goma de *Ofi* presenta importantes propiedades elásticas al flujo de cizalla simple.

- La respuesta mecánica de los módulos G' y G'' con respecto a la frecuencia (en la región de viscoelasticidad lineal) para disoluciones acuosas de *Ofi* presentaron una dependencia respecto a la concentración y temperatura. Se observó un entrecruzamiento de los módulos (G' y G'') a 35 °C y a bajas frecuencias (10 rad/s). Lo que sugiere un cambio en la configuración de la molécula inicialmente en forma entrecruzada a un tipo de hebra aleatoria, tal como se reporta en la literatura para algunos polisacáridos de configuración aleatoria.
- En mezclas binarias de goma de *Ofi* con κ -C al 2 %(p/p), se observaron efectos sinérgicos en la respuesta de los módulos G' y G'' a una relación 80/20 (κ -C/*Ofi*), presentando una mayor rigidez del gel resultante G' (11,800 Pa) respecto a los geles de κ -C sola G'' (9,000). Lo anterior presupone la existencia de diferentes tipos de zonas de agregación que por ser de naturaleza diferente tienen tiempos de relajación diferentes. Es decir, la adsorción de la goma de *Ofi* sobre la superficie de la red de la κ -C genera aumentos en los módulos debido a la elasticidad que imparte esta goma sobre el gel final. La aplicación de goma de *Ofi* a geles de κ -C disminuye casi en su totalidad el fenómeno de la sinéresis (un 80 %), por lo que sus perspectivas de aplicación en diversos productos alimenticios son importantes ya que podría mejorar la calidad y la presentación final de diversos productos alimenticios.
- La goma de *Ofi* sola genera soluciones con características elásticas. Además, la presencia de *Ofi* en los geles compuestos inhibió considerablemente la sinéresis del gel final (80 %), lo cual puede ser muy ventajoso en formulaciones de ciertos productos alimenticios.
- Las propiedades a la fractura en las mezclas binarias 80/20 (κ -C/*Ofi*) presentaron que, conforme se adicionaron iones K^+ se incrementó la fuerza a la fractura (un efecto

sinérgico) en estos sistemas (30,000 a 50,000) y ésta disminuye a medida que se incrementó la concentración de la goma de *Ofi* (> 40 %) en el gel compuesto.

- Las mezclas ι -C con goma de *Ofi* al 2 %(p/p), no presentaron ningún efecto sinérgico. Es decir, el comportamiento de los módulos G' y G'' presentaron un descenso al disminuir la proporción de ι -C en el gel (de manera proporcional a la concentración de la goma de ι -C). Los valores de los módulos tampoco corresponden a un efecto aditivo al de los componentes individuales.
- Desde el punto de vista energético, la goma de *Ofi* no contribuye significativamente a las transiciones sol-gel y gel-sol, excepto en la relación 80/20 (κ -C y de *Ofi*) donde se observó una mayor entalpía en la formación, ($\Delta H_c = 21.6 \text{ J/g}$) y en la fusión del gel compuesto, ($\Delta H_h = 9.30 \text{ J/g}$) respecto a la κ -C sola, independientemente de la concentración de iones. Lo anterior explica el efecto sinérgico de las pruebas mecánicas reportadas previamente. La goma de *Ofi* es adsorbida en la superficie de los agregados que conforman la red de κ -C, no presentando evidencia de otro tipo de interacción. El proceso de gelación es independiente de la presencia de la goma de *Ofi* en el sistema binario.
- Los resultados de microscopía electrónica de barrido apoyan la hipótesis de “adsorción de la goma de *Ofi* sobre los agregados de la red que conforman las carrageninas” en los sistemas estudiados. Si observamos el comportamiento de las mezclas en función del efecto de la adición de un hidrocoloide complementario y comparamos este gel con el de κ -C y/o ι -C sola podemos afirmar que, dicha adición disminuye o aumenta la elasticidad del nuevo gel, lo cual puede ser una evidencia de una incompatibilidad existente, favoreciendo la formación de dominios en donde los polisacáridos sólo presenten cierta interacción de tiempo de vida muy corta o se hallen asociándose independientemente debido a la presencia de iones o a la concentración de cada uno de los componentes en la mezcla resultante.

- Finalmente, si comparamos el gel formado con κ -C sola con el formado con goma de *Ofi*, podemos afirmar que la presencia de goma de *Ofi* aumenta su propiedades funcionales (G' , Fr, C, ΔH_c y ΔH_f) debido a un efecto de reforzamiento por adsorción que de alguna manera imparte la goma de *Ofi* (<40%) sobre la estructura de κ -C en el gel resultante. La hipótesis planteada de estos efectos es validada con las imágenes de SEM en el gel final, principalmente a una relación 80/20 de κ -C y *Ofi*. Donde, haciendo una analogía con polímeros sintéticos, podríamos describir a los geles resultantes de las mezclas *Ofi*/ κ -C y *Ofi*/*i*-C como “composites”, donde la carragenina, proporciona la rigidez, mientras que la goma de *Ofi* en la mezcla actúa como “espesante”, favoreciendo la elasticidad y disminuyendo la rigidez final. De esta manera, los geles estudiados variando las proporciones de los hidrocoloides en la mezcla, generaron una gama amplia de características funcionales, las cuales podrían ser de gran utilidad en la creación nuevos atributos de textura en alimentos (por ejemplo, se obtuvieron geles con mayores propiedades reológicas, G' , Fuerza de fractura, esfuerzo de deformación y cohesividad, los cuales no podrían obtenerse a partir de los componentes individuales).

El estudio de las propiedades reológicas en sistemas binarios de hidrocoloides parece ser infinito. Existen numerosas combinaciones de hidrocoloides, concentración de iones, concentración total de la mezcla, relaciones entre componentes en la mezcla, pH y temperatura. Esto sin contar con las interacciones que se pueden dar entre otros constituyentes alimenticios como proteínas, grasas, azúcares u otros solutos. Resulta útil entonces tener en mente la gran complejidad que representa un sistema alimenticio en donde existen múltiples componentes de diversas naturalezas y en donde las propiedades funcionales de todo este conjunto fácilmente se pueden afectar por los cambios de entorno del sistema. Los resultados de este estudio sugieren que, un mejor conocimiento de las propiedades reológicas de los componentes “puros” para formar mezclas (por ejemplo, carrageninas/*Ofi*), que permiten “predecir” (o al menos explicar) el comportamiento reológico resultante, es de interés, en la generación de nuevos hidrocoloides. Esta información junto con la microestructura dará como resultado un entendimiento de las propiedades funcionales finales de estos sistemas de geles binarios.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Ait-Kadi, Choplin L and Carreau P.J. On correlation of primary normal stresses in polymer solutions. *Polymer Engineering and Science*, **9** (8), 1265-1272 (1989).
- Anderson N.S, Campbell J.W, Harding M.M, Ress D.A and Samuel J.W.B. X-ray diffraction studies of polysaccharide sulphates: double helix models for κ and ι -carrageenans. *Journal of Molecular Biology*, **138** (2), 85-99 (1969).
- Arnaud J.P, Choplin L and Lacroix C. Rheological behavior of κ appa-carrageenan/locust bean gum mixed gels. *Journal of Texture Studies*, **19**, 419-430 (1989).
- Artignan J.M, Corrieu G and Lacroix C. Rheology of pure and mixed κ appa-carrageenan gels in lactic acid fermentation conditions. *Journal of Texture Studies*, **28**, 47-70 (1997).
- Atkins A.G. Basic principles of mechanical failure in biological systems in *Food structure and behavior*. Blanshard, J.M.V. and Lillford P. (Eds.), Academic Press, London, 149-176 (1987).
- Barnes H.A, Hutton J.F and Walters F.R.S. *An introduction to rheology*. Elsevier Science Publishers B.V. (1989).
- Biliaderis C.G. Thermal analysis of food carbohydrates. *Food Chemistry*, **10**, 239-265 (1983).
- Biliaderis C.G, Page C.M, Maurice T.J and Juliano B.O. Thermal characterization of rice starches: A polymeric approach to phase transitions of granular starch. *Journal Agriculture Food Chemistry*, **34**, 6-14 (1986).
- Bird J.K. Analysis of gums in foods, in *Industrial gums*. Whistler Roy L and James N. BeMiller. (Eds.) 3th. Edition. **23**, 606-613 (1993).
- Bird R.B, Armstrong R.C and Hassager O. *Dynamic of polymeric liquids, fluid mechanics*, John Wiley and Sons, New York ,**1** (1977).
- Bourne M. *Principles of objective texture measurements, concepts and measurements*, Academic Press, New York, 44-117 (1982).
- Bourne M.C. Texture profile analysis. *Food Technology*, **78**, 62-66 (1978).
- Boyar M.M, Kilcast D and Fry J.C. Use of gel based model food systems in texture measurement. *Technical Note, No. 8. Food Rheology Academic*. Leatherhead U.K (1983).
- Bravo-Hollins H. *Las cactaceas de México*. Libro editado por la Universidad Nacional Autónoma de México, **1**, 1-19, 62-83, 166-170, 320-322 (1978).

- Brito De La Fuente, E, Choplin L and Tanguy P.A. Mixing with helical ribbon impeller: Effect of highly shear thinning behaviour and impeller geometry. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers Advance*, **75**, Part. A, 45 - 52 (1997).
- Broadbent J. M and Lodge A.S. Principles of rheology. *Rheologica Acta*, **10**, 557-558 (1971).
- Cairns P, Miles M.J, Morris V.J and Brownsey G.J. X-Ray fibre-diffraction studies of synergistic, binary polysaccharide gels. *Carbohydrate Research*, **160**, 411-423 (1987).
- Cairns P, Morris V.J, Miles M.J and Brownsey G.J. Studies of synergistic, binary polysaccharide gels. *Food Hydrocolloids*, **1**, 89-93 (1986).
- Clark A.H. Gels and gelling in *Physical chemistry of foods*. Schwartzberg, H.G and Hartes, R.W. (Eds.), Marcel Dekker, Inc., 263-305 (1992).
- Clark A.H and Ross-Murphy S. B. Structural and mechanical properties of biopolymer gels in *Advances in polymer science*. Dusek, K. (Ed.), Springer Verlag, Germany. 57-192 (1987).
- Copetti G, Lapasin R, Morris E. R, Price S and Richardson R. K. Synergistic interactions in xanthan-locust bean gum gels, in *Progress and trends in rheology IV*, Proceeding of the Fourth European Rheology Conference. Gallegos C. (Ed.), 215-217 (1994).
- Costell E, Fiszman S.M y Dúran L. *Propiedades Físicas I*. Reología de sólidos y textura, Capítulo 6. Revista del Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos (CSIC), Valencia, España, 215-257 (1992).
- Chandrasekaran R, Puigjaner L. C, Joyce K. L and Amott S. Cation interactions in gellan: An x ray study of the potassium salt. *Carbohydrate Research*, **181**, 23-40 (1988).
- Chandrasekaran R, Radha A and Thailambal V.G. Roles of potassium ions, acetyl and ϵ -glyceryl groups in native gellan double helix: an X-ray study. *Carbohydrate Research*, **224**, 1-17 (1992).
- Chen Y, Liao M. L, Boger D. V and Dunstan D. E. Rheological characterization of κ -carragenina/locust bean gum mixture. *Carbohydrate Polymers*, **46**, 117-124 (2001).
- Choralambous G and Doxastakis G. Functional properties and applications. *Food emulsifiers, Chemistry Technology*. London, Elsevier (1989).
- Christensen O and Trudsoe J. Effect of other hydrocolloids on the texture of κ carrageenan gels. *Journal Textures Studies*, **11**, 137-147 (1980).

- Daget, N and Collyer, S. Comparison between quantitative descriptive analysis and physical measurements of gel systems and evaluation of the sensorial method. *Journal Texture Studies*, **15**, 227-245 (1984).
- Damasio M.H, Capilla C, Costell E and Duran L. Influence of composition on the resistance to compression of κ -carrageenan-locust bean gum-guar gum mixed gels: relationship between instrumental and sensorial measurements. *Food Hydrocolloids*, **3** (6), 457-464 (1990).
- Damasio M.H, Capilla C, Costell E and Duran L. Influence of composition on mechanical properties of κ -carrageenan-locust bean gum-guar gum mixed gels. Puncture and penetration test. *Agroquímica Tecnológica Alimentaria*, **30** (1), 109-121 (1990).
- Dea I.C.M. Conformational origins of polysaccharide solution and gel properties in *Industrial Gums*. Whistler R. L and BeMiller J. N. (Eds.), Academic Press Inc. 1-19 (1983).
- Dickinson E. *New physicochemical techniques for the characterization of complex food systems*. Blackie Academic and Professional. **1**, 1-51 (1995).
- Doggett R.H, Hervey L.R.B and Lanyon C.E. Extraction of vegetable mucilage from okra. John A. Manning Paper Company, Inc. (1962).
- Doublier J.L and Llamas G. Flow and viscoelastic properties of mixed xanthan gum+galactomannan systems in *Food polymers, gels and colloids*. Dickinson E. (Ed). *The Royal Society of Chemistry*, 349-356 (1991).
- Doublier J.L. Viscoelastic properties of food gels in *Viscoelastic properties of foods*. Rao M.A, Steffe J.F. (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 371-434 (1992).
- Dunstan D. E, Chen Y, Liao M. L, Salvatore R, Boger D. V and Prica M. Structure and rheology of the κ -carragenina/locust bean gum gels. *Food Hydrocolloids*. **15**, 475-484 (2001).
- Ehrenfest, P. Thermal analysis to phase transitions of granular starch. *Process Academic Science*. Amsterdam. **36**, 153 (1933).
- Fernandes P. B and Figueredo A. Effect of mesquite seed gum addition to κ -carrageenan or xanthan gum mixed systems. *Food hydrocolloids*, **9** (4), 251-255 (1995).
- Fernandes P.B and Goncalves M.P. Rheological description at the minimum gelling conditions of κ -carragenan/locus bean gum systems. *Food Hydrocolloids*, **3-4**, 345-349 (1994).

- Fernandes P.B, Goncalves M.P and Doublier J.L. Rheological behavior of κ -carrageenan/galactomannan mixtures at a very low level of κ -carrageenan. *Journal of Texture Studies*, **25**, 267-283 (1994).
- Ferry J.D. The general linear viscoelastic fluid. *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley and Sons, 3th. edition. 275-303 (1980).
- Flory P.J. Constitution of three-dimensional polymers and the theory of gelation. *Journal Physical and Chemistry*, **46 (1)**, 132 – 140 (1974).
- FMC. *Application Bulletin No. G-31*. Marine Colloids Division, Philadelphia (1985).
- Geankopolis C. J. The non-newtonian fluids. *Transport process and unit operations*. Allyn and Bacon Inc, Boston (1978).
- Gerdes D.L, Burns E.E and Harrow L.S. Some effects of gelling agent and sweeteners on high and low sugar content carbohydrate gels. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie-Food Science and Technology*, **20**, 282-286 (1987).
- Glicksman M. Food applications of gums in *Food carbohydrates*. Lineback D.R, Inglett G.E. (Eds.) IFT basic symposium series, A VI Publishing company, inc. 270-295 (1982).
- Goncalves M. P, Gomes C, Langdon M. J, Viebke C and Williams P. A. Studies on the κ -carragenina/locust bean gum mixtures in the presence of sodium chloride and sodium iodide. *Biopolymers*, **41 (6)**, 657-671 (1997).
- Gordon I.R. Food applications of hydrocolloids in *Western Europe in the 90's*. Giract Sarl, Switzerland. 29-41 (1995).
- Goycolea F.M, Foster F.J, Richardson R.K, Morris E.R and Gidley M.J. Synergistic gelation of galactomannans or konjac glucomannan: binding or exclusion? in *Gums and stabilizers for the food industry 7*. Phillips G.O, Williams P.A and Wedlock D.J. (Eds.), IRL Press at Oxford university press, Oxford, 333-344 (1994).
- Guiseley K.B, Stanley N.F and Whitehouse P.A. Carrageenan in *Handbook of water-soluble gums and resins*. Davidson R.L. (Ed.), Mc.Graw-Hill, New York. 1-30 (1980).
- Hartel R.W. Solid-liquid equilibrium: crystallization in *Foods in physical chemistry of foods*. Schwartzberg H.G and Hartel R.W. (Eds.) Marcel Dekker Inc., New York, 47-81 (1992).
- Heertje I. Structure and function of food products, a review new physico-chemical techniques for the characterization of complex food systems. *Food Structure*, **12**, 343-364 (1993b).

- Henry W.F, Katz M.H, Pilgrim F.J and May A.J. Texture of semi-solid foods, sensory and physical correlates. *Journal of Food Science*, **36**, 155-161 (1971).
- Hughes C.C. *The Additives Guide*. John Wiley and Sons, New York, 69-70 (1987).
- Hugerth A and Sundelöf L-A. The effect of polyelectrolytes counterion specificity, charge density and conformation on polyelectrolytes-amphiphile interaction, the carrageenan/furcellaran-amitriptyline system. *Biopolymers*, **58**, 186-194 (2001).
- Ibarz A, Giner J, Pagan J, Gimeno V and Garza S. Rheological behavior of Kiwi fruit juice concentrates. *Journal of Texture Studies*, **26**, 137-145 (1995).
- Ipsen R. Uniaxial compression of gels made from protein and κ carrageenan. *Journal of Texture Studies*, **28**, 405-419 (1997).
- Johnston-Banks F. A. Gelatine in *Food Gels*. Harris P. (Ed.), Elsevier Applied Science, 233-290, New York. (1990).
- Jowit R. The terminology of food texture. *Journal of Texture Studies*, **5**, 351-358 (1974).
- Kang K. S and Pettitt D. J. Xanthan, Gellan, Welan and Rhamsan in *Industrial Gums*. Whistler R. L and Be Miller J. N. (Eds.), 3th. Edition, Academic Press Inc., 1-19 (1983).
- Kara S, Tamerler C, Bermek H and Pekcan O. Cation effects on sol-gel and gel-sol phase transitions of κ -carrageenan – water system. *International Journal Biological Macromolecules*, **31**, 177-185 (2003).
- Kelco. Gellan gum-multifunctional gelling agent in *Technical Bulletin RC-105*, Kelco Division of Merck and Co. Inc. (1990).
- Klose R and Glicksman M. Gums Handbook of Food Aditives. *General Foods Corporation. Technical Center*. New York. (1970).
- Kohyama K, Sano Y and Nishinari K. A mixed system composed of different molecular weight konjac glucomannan and κ -carrageenan II. Molecular weight dependence of viscoelasticity and thermal properties. *Food Hydrocolloids*, **10** (2), 229-238 (1996).
- Labuza T.P. The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. *Food Technology*, **34** (4), 36-41 (1980).
- Lapasin R and Prici S. *Rheology of industrial polysaccharides*. Chapman and Hall, Great Britain. (1995).

- Levine H and Slade L. Crystallization technology, thermoanalytical evaluation of food ingredients and system in *Thermal analysis of foods*. Ma C. Y and Harwalkar V. R. (Eds.), Elsevier Applied Science, London., 221 (1990).
- Lewis M.J. *Physical Properties of Foods and Processing System*. Ellis Horwood Ltd. (Eds.), England. 465-468 (1987).
- Lillford P.J. The polymer/water relationship –its importance for food structure in *Food structure –its creation and evaluation*. Blanshard J.M.V and Mitchell J.R. (Eds.), Butterworths, London. 75-92 (1988).
- Lillford P.J and Norton I.T. In Phillips G.O, Williams P.A and Wedlock D.J. (Eds.) *Gums and Stabilizers for the food industry*, **3**, 3-15 (1991).
- López,Munguía C. A, Brito E y Galindo E. *Biopolímeros en biotecnología alimentaria*. Cap. 13, García M, Quintero R y López A. LIMUSA, México, D.F. (1993).
- Lundin L and Hermansson A.M. Supermolecular aspects of xanthan-locust bean gum gels based on rheology and electron microscopy. *Carbohydrate Polymers*, **26**, 129-140 (1995).
- Lundin L and Hermansson A. M. Rheology and microstructure of Ca and Na- κ -carrageenan and locust bean gum gels. *Carbohydrate Polymers*, **34**, 365-375 (1997).
- MacArtain P, Jacquier J.C and Dawson K.A. Physical characteristics of calcium induced κ -carrageenan networks. *Carbohydrate Polymers*, **53**, 395-400 (2003).
- Mangione M.R, Giacomazza D, Bulone D, Martorana V and San Biagio P.L. Thermoreversible gelation of κ -carrageenan, relation between conformational transition and aggregation. *Biophysical Chemistry*, **104**, 95-105 (2003).
- Mao R, Tang J and Swanson B.G. Texture properties of high and low mixed gellan gels. *Carbohydrate Polymers*, **41**, 331-338 (2000).
- Matsushashi T. Agar in *Food gels*. Harris P. Elsevier Applied Science, (Ed.), New York. 1-52 (1990).
- Mazen F, Milas M and Rinaudo M. Conformational transition of native and modified gellan. Elsevier Science B.V. *International Journal of Biological Macromolecules*, **26**, 109-118 (1999).
- Mc.Garvie and Parolis H. The mucilage of *Opuntia ficus-indica*. *Carbohydrate Research*, **69**, 171-179 (1979).

- Mc Garvie D and Parolis H. Methylation analysis of the mucilage of *Opuntia ficus indica*. *Carbohydrate Research*, **88**, 305-314 (1981).
- Mc.Garvie and Parolis H. The mucilage of *Opuntia ficus-indica*. Part 2 *Carbohydrate Research*, 1464-1466 (1981).
- Miles M.J, Morris V.J and Carroll V. Direct observation of polyethylene: Shish-Kebab crystallization using in-situ atomic force microscopy. *Macromolecules*, **17**, 244, 3-5 (1984).
- Mindt J, Sanderson G.R, Moyna P and Ramos G. Cactacea mucilage composition. *Journal Science Food Agriculture*, **26** (7), 993-1000 (1975).
- Mirza I and Lelievre J. Effect of sample dimensions and deformation rate on the torsional failure of dumbbell shaped gels. *Journal Texture Studies*, **23**, 57-67 (1992).
- Mitchell J.R. The rheology of gels. *Journal Texture Studies*, **7**, 313-339 (1976).
- Miyoshi E, Takaya T and Nishinari K. Gel-sol transition in gellan gum solutions. I Rheological studies on the effects of salts. *Food Hydrocolloids*, **8**, 505-527 (1994).
- Miyoshi E, Takaya T and Nishinari K. Gel-sol transition in gellan gum solutions. II DSC studies on the effects of salts. *Food Hydrocolloids*, **8**, 529-542 (1994).
- Miyoshi E, Takaya T, Williams P.A and Nishinari K. Effects of sodium chloride and calcium chloride on the interaction between gellan gum and konjac glucomannan. *Journal of Agriculture, Food Chemistry*, **44**, 2486-2495 (1996).
- Morris E.R. Mixed polymers gels in *Food gels*. Harris P. (Ed.), Elsevier, 334-343 (1990).
- Morris E.R, Cutler A. N, Ross-Murphy S.B, Rees D.A and Price J. Rheological studies of specific cation forms of *kappa*-carrageenan gels. *Carbohydrate Polymers*, **1**, 5-21 (1981).
- Morris E.R. Polysaccharide structure and conformation in solution and gels in *Polysaccharide in food*. Blanshard J.M.V and Mitchell J.R. (Eds.), Butterworths, London-Boston. 15-31 (1979).
- Morris V.J and Belton P.S. The influence of the cations sodium, potassium and calcium on the gelation of *iota*-carrageenan. *Progress Food Nutritional Science*, **6** (1), 55-66 (1982).
- Morris E.R, Rees D.A and Robinson G. Cation-specific aggregation of carrageenan helices, domain model of polymer gel structure. *Journal Molecular Biological*, **138**, 349-362 (1980).

- Morris V.J. The science, structure and applications of microbial polysaccharides in *Gums and stabilizers for the Food Industry 5*. Phillips G.O, Williams P.A and Wedlock D.J. (Eds.), IRL Press at Oxford University Press, 315-328 (1990).
- Murayama A, Ichikawa Y and Kawabata A. Sensory and rheological properties of κ -carrageenan gels mixed with locust bean gum, tara gum or guar gum. *Journal Texture Studies*, **26**, 239-254 (1995).
- Nishinari K, Watase M, Rinaudo M and Milas M. Characterization and properties of gellan- κ -carrageenan mixed gels. *Food Hydrocolloids*, **10**, 277-283 (1996).
- Norton, I.T. The influence of ionic environment and polymeric mixing on the physical properties of iota and kappa carrageenan systems in *Gums and stabilizers for the food industry 5*. Phillips G.O, Williams P.A and Wedlock D.J. (Eds.), IRL Press at Oxford University Press, Oxford, 511-520 (1990).
- Norton.I.T and Lillford P.J. Food Hydrocolloids, an end user's viewpoint. *Gums and stabilizers for the food industry*. Phillips.G.O, Wedlock D.J and Willims P.A. (Eds.), Elsevier Applied Science Publishers, **3**, 3-15 (1991).
- Oakenfull D, Miyoshi E, Nishinari K and Scott A. Rheological and thermal properties of milk gels formed with κ -carrageenan. I. Sodium caseinate. *Food Hydrocolloids*, **13**, 525-533 (1999).
- Papageorgiou M and Kasapiss. The effect of added sucrose and corn syrup on the physical properties of gellan-gelatin mixed gels. *Food Hidrocolloids*, **3**, 211-220 (1995).
- Percival E. Chemistry of agaroids, carrageenans and furcellarans. *Journal of Food Science and Agriculture*, **23** (8), 933-940 (1972).
- Phillips G.O, Williams P.A. Interaction of Hydrocolloids in Food Systems in Ingredient Interactions. *Effects on Food Quality*. Gaonkar G.A. (Ed.), Marcel Dekker Inc. 131-145 (1995).
- Picullell L. Gelling carrageenans in *Food polysaccharides and their applications*. Stephen M. Alistair. (Ed.), Marcel Dekker Inc., 205-244 (1995).
- Picullell L, Nilsson S and Muhrbeck P. Effects of small amounts of *kappa*-carrageenan on the rheology of aqueous *iota*-carrageenan. *Carbohydrate Polymers*, **18**, 199-208 (1992).

- Pimienta Barrios E. *El nopal tunero*. Departamento de Investigación Científica y Superación Académica, Universidad de Guadalajara, México (1991).
- Prosky L, Asp N.G, Schweizer T.F, Devries J.W and Furda I. Determination of insoluble, soluble and total dietary fiber in food and food products, Interlaboratory study. *Journal Association of Analytic Chemical*, **71** (5), 1017-1022 (1988).
- Quinn F. X, Hatakeyama T, Yoshida H, Takahashi M, Hatakeyama H. The conformational properties of Gellan gum hydrogels. *Polymer Gels and Networks*, **1**, 93-114 (1993).
- Rajinder P. Oscillatory, creep and steady flow behavior of xanthan-thickened oil-in-water emulsions. *AIChE Journal*, **41** (4), 783-794 (1995).
- Rámirez M.E. *Cultivo, explotación y aprovechamiento del nopal*. Mundo científico. Revista especializada en divulgación técnica y científica, No. 4, I.P.N. COFFA-SEDICT, México., D.F. (1972).
- Rao M.A. Measurement of viscoelastic properties of fluid and semisolid foods in *Viscoelastic properties of foods*. Rao M.A and Steffe J.F. (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 371-433 (1992).
- Rao M.A, Cooley H.J and Vitali A.A. Flow properties of concentrated juices at low temperatures. *Food Technology*, **38**, 113-119 (1984).
- Rao V.N.M. Classification, description and measurement of viscoelastic properties of solid foods, in *Viscoelastic properties of foods*. Rao M.A and Steffe J.F. (Eds.). Elsevier Applied Science, New York. 3-47 (1992).
- Rinaudo M. On The relation structure properties of some polysaccharides used in food industry. *Food Hydrocolloids*, **2**, 21-31(1994).
- Rochas C and Rinaudo M. Mechanism of gel formation in κ -carrageenan. *Biopolymers*, **23**, 735-745 (1984).
- Rodríguez H.A and Tecante A. Dynamic viscoelastic behavior of Gellan- ι -carrageenan and gellan-xanthan gels. *Food Hydrocolloids*. **13**, 59-64 (1999).
- Rodríguez H.A. *Propiedades reológicas dinámicas de geles formados por mezclas Gelana-Xantana y Gelana- ι -carragenina*. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México. (1997).

- Rolin C and De Vries J. Pectin in *Food gels*. Harris P. (Ed.). Elsevier Applied Science, New York. 401-434 (1990).
- Roos Y. Phase Transitions in Food., *Academic Press*, U.S.A. (1995).
- Roos Y. Water activity and physical state effects on amorphous food stability. *Journal Food Process*, **16**, 433-447 (1993).
- Roos Y and Karel M. Applying state diagrams to food processing and development. *Food Technology*, **45** (12), 66-71 (1991).
- Ross-Murphy S. Structure-property relationships in food biopolymer gels and solutions, *Journal Rheology*, **39**, 1451-1463 (1995).
- Ross-Murphy S. Rheological methods, in critical reports on applied chemistry. *Biophysical methods in food research*. Chan H.W.S. (Ed.). Blackwell Scientific Publications, Great Britain. **5**, 138-199 (1984).
- S.A.R.H. Dirección General de Información Agropecuaria, Forestal y de Fauna Silvestre., *Informe Técnico*. 1981.
- S.A.R.H. Dirección General de Información Agropecuaria, Forestal y de Fauna Silvestre., *Informe Técnico*, 1993.
- Saag I.M.K, Sanderson G, Moyna P and Ramos G. Cactacea mucilage composition. *Journal Science Food Agriculture*, **26**, 993-1000 (1975).
- Sanderson G.R. *Gellan gum in Food Gels*. Harris P. (Ed.). Elsevier Applied Science, New York. 201-232 (1990).
- Schmidt R.K, Tasaki K and Brandy J.W. Computer modeling studies of the interaction of water with carbohydrates. *Journal Food Engineering*, **22**, 43-57 (1994).
- Sears J.K and Darby J.R. *The technology of plasticizers*. Wiley-Inter Science, New York. (1982).
- Simatos D, Blond G and Perez J. *Basic physical aspects of glass transition, in Food preservation by moisture control. Fundamentals and applications*. Barbosa-Cánovas G.V and Welti-Chanes J. (Eds.), Technomic Publishing Co., Inc. Lancaster, Pennsylvania, E.U.A. 3-31 (1995).
- Sime J. W. Alginates in *Food Gels*. Harris P., (Ed.), Elsevier Applied Science, New York. 53-78 (1990).

- Slade L and Levine H. Beyond water activity, recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Food Science Nutrition*. **30** (2-3), 115-360 (1991).
- Slade L and Levine H. Water and the glass transition–dependence of glass transition on composition and chemical structure, special implications for flour functionality in cookies baking. *Journal Food Engineering*, **22**, 143-188 (1994).
- Smidsrod O and Haug A. Structure and properties of charged polysaccharides. *Biopolymers*, **19**, 1213-1227 (1971).
- Standing M and Hermansson A. Rheological behavior of mixed gels of κ -carrageenan-locust bean gum. *Carbohydrate polymers*. **22**, 49-56 (1993).
- Stanley N.F. Carrageenans, in *Food Gels*. Harris P., (Ed.), Elsevier Applied Science, London. 79-119 (1990).
- Steffe J. F. *Rheological Methods in Food Process Engineering*., Freeman Press, East Lansing, Michigan (1992).
- Szczesniak A. Classification of textural characteristics. *Journal of Food Science*, **28**, 385-389 (1963).
- Tako M., Asato A and Nakamura S. Rheological aspects of the intermolecular interaction between Xanthan and Locust Bean Gum in aqueous media. *Agriculture Biological Chemical*, **48** (12), 2995-3000 (1984).
- Tanaka M., De Man J.M and Voisey P.W. Measurements of textural properties of foods with a constant speed cone penetrometer. *Journal Texture Studies*, **2**, 306-315 (1971).
- Tang J, Tung M. A and Zeng Y. Compression strength and deformation of gellan gels formed with mono and divalent cations. *Carbohydrate polymers*, **29**, 11-16 (1996).
- Therkelsen G.H. Carrageenan in *Industrial Gums*. Whistler R. L and BeMiller J. N., (Eds.), 3a. Edición, Academic Press Inc. (1983).
- Toro-Vazquez J. F, Gomez-Aldapa C. A, Aragon-Pina A, Brito-De La Fuente E, Dibildox E and Charo-Alonso M. Interaction of granular maize starch with *lysophosphatidyl choline* evaluated by calorimetry, mechanical and microscopy analysis, *Journal of Cereal Science*, **38**, 269-279 (2003).

- Towle G.A. Carrageenan in Industrial gums. *Polysaccharides and their derivatives*. Whistler E.D. (Ed.), Academic Press, New York, 83-114 (1973).
- Trachtenberg S and Mayer A.M. Biophysical Properties of *Opuntia ficus-indica* Mucilage. *Phytochemistry*, **21** (12), 2835-2843 (1982).
- Trachtenberg S and Mayer A.M. A Stereological Analysis of The Succulent Tissue of *Opuntia ficus indica*. *Journal of Experimental Botany*, **32** (130), 1091-1103 (1981).
- Trudso J.E. Hydrocolloids in *Food Additives*. User's Manual. Smith J, (Eds.). Van Nostrand Reinhold, 223-235 (1991).
- Tschoegl N.W. *The phenomenological theory of linear viscoelastic behavior*. An Introduction. Springer-Verlag, New York (1989).
- Tung M.A and Paulson A.T. Rheological concepts for probing ingredient interactions in food systems, in ingredient interactions. *Effects on Food Quality*. Gaonkar, G.A. (Ed.), Marcel Dekker Inc. 45-83 (1995).
- Ueda K, Itoh M, Matsuzaki Y, Ochiachi, H and Imanura A. Observation of the molecular weight change during the helix-coil transition of κ -carrageenan. *Macromolecules*, **31**, 675-680 (1998).
- Van de Velde F, Rollema H.S, Grinber N.V, Burova T.V, Grinberg V.Y and Tromp R.H. Coil-helix transition of ι -carrageenan as a function of chain regularity. *Biopolymers*, **65**, 299-312 (2002).
- Villareal F, Rojas-Mendoza P, Arellano V and Moreno J. *Estudio químico sobre seis especies de nopales (Opuntia spp)*. Ciencia (México), **22** (3), 59-65 (1963).
- Vitali A.A and Rao M.A. Flow properties of low -pulp concentrated orange juice:Effect of temperature and concentration. *Journal of Food Science*, **49** (3), 882-888 (1984).
- Watase M and Nishinari K. Effect of potassium ions on the rheological and thermal properties of gellan gums gels. *Food Hydrocolloids*, **7**, 449-456 (1993).
- Whistler R. L. Functions of Polysaccharides in Foods, *Food Additives*, Branen A.L, Davidson P.M and Salminer S. (Eds), Marcel Dekker Inc., New York. 395-423 (1990).
- Whistler R. L. Introduction to Industrial gums in Industrial Gums. Whistler R. L and BeMiller J. N. (Eds.), New York, Academic Press Inc., **1** , 1-19 (1993).

- Whistler R.L and Daniel J.R. Carbohydrates in *Food Chemistry*. Whistler R. L and BeMiller J. N. (Eds.), Marcel Dekker, Inc. New York. 69-137 (1985).
- Williams P. A, Clegg S. M, Day D. H, Phillips G.O and Nishinari K. *Mixed gels formed with Konjac Mannan and Xanthan gum*, Harris P. (Ed.), 79-119, Elsevier Applied Science, New York. (1990).
- Williams P. A, Clegg S. M, Day D. H, Phillips G.O and Nishinari K. Mixed Gels Formed with Konjac Mannan and Xanthan Gum in Food Polymers, gels and colloids. Dickinson, E. (Ed.), *The Royal Society of Chemistry*, 339-348 (1991).
- Winter H.H and Chambon F. Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point. *Journal Rheology*, **30**, 367-382 (1986).
- Yaguchi Y, Thuy T, Urakawa H and Kajiwara K. Structural characteristics of carrageenan gels: temperature and concentration dependence. *Food Hydrocolloids*, **16**, 515-522 (2002).
- Yaguchi Y, Urakawa H and Kajiwara K. Structural characteristics of carrageenan gels: various types of counter ions. *Food Hydrocolloids*, **17**, 481-485 (2003).
- Zhan D. F, Ridout M. J, Brownsey G. J and Morris V. J. Xanthan-Locust bean gum interactions and gelation. *Carbohydrate Polymers*, **21**, 53-58 (1993).

En esta sección se presentan las publicaciones derivadas de esta investigación. Las publicaciones consignan una parte del trabajo de la tesis. En la primera publicación se muestran los resultados de la caracterización reológica de la goma de *Opuntia ficus indica* (*Ofi*) los cuales incorporan parte del capítulo IV de la tesis (secciones IV.1 y IV.2). En esta parte se presentan los resultados de la caracterización reológica de la goma de *Ofi* tanto en flujo de cizalla simple como oscilatorio a diferentes condiciones impuestas. La publicación presenta un panorama de la respuesta reológica de la goma de *Ofi*, a fin de contribuir en la divulgación científica de las propiedades funcionales que presenta esta goma en los sistemas acuosos donde interviene y motivar la investigación de las propiedades estructurales y reológicas para este tipo de polisacáridos derivados de productos naturales.

En el segundo artículo (propiedades mecánicas de mezcla de la goma de *Ofi* con carrageninas) se muestran los resultados de la caracterización reológica de la goma de *Opuntia ficus indica* en mezclas con otros hidrocoloides de uso alimenticio, los resultados completos se presentan en el capítulo IV de la tesis, en particular en las secciones IV.2, IV.3 y una parte de la sección IV.4.3. Estas secciones de la tesis, presentan los resultados reológicos y de textura en mezclas de la goma de *Ofi* con otros polisacáridos a diferentes condiciones de forma extensa. La publicación de una parte del trabajo de la tesis en este artículo podría ser de interés científico, ya que las mezclas de estos polisacáridos estudiados han dado como resultado modificaciones en las propiedades reológicas y de textura respecto a sus componentes individuales. Además de geles binarios con características reológicas diferentes, como inhibir la sinéresis o incrementar alguna propiedad reológica (posible efecto sinérgico).

Finalmente, cabe mencionar que de este trabajo de tesis aun faltan por publicarse algunos resultados, tales como los resultados de microestructura que comprenden el capítulo IV, en particular la sección de calorimetría diferencial de barrido (sección IV.5.1) y microscopia electrónica de barrido (sección IV.6.1), a fin de explicar los comportamientos reológicos previamente publicados.

Rheological properties of the mucilage gum (*Opuntia ficus indica*)

L. Medina-Torres^a, E. Brito-De La Fuente^{a,*}, B. Torrestiana-Sanchez^b, R. Katthain^c

^aFood Science and Biotechnology Department, Chemistry Faculty "E", National Autonomous University of Mexico (UNAM), 04510 Mexico, D.F. Mexico

^bChemical and Biochemical Department, Technological Institute of Veracruz, Calle 9 No. 50-2, Costa Verde, Boca del Rio, 94294 Veracruz, Mexico

^cAditivos Internacionales, 03700 Van Dyck 42, Col. Mixcoac, D.F. Mexico

Received 22 January 1999; received in revised form 18 October 1999; accepted 14 January 2000

Abstract

The rheological properties of aqueous solutions of the mucilage isolated from *Opuntia ficus indica* have been examined. Steady-shear viscosities in a range of shear rate from 1 to 300 s⁻¹ were observed as a function of mucilage concentration, temperature, pH and ionic strength. A non-Newtonian shear-thinning behavior was observed. A quite important increase in pseudoplasticity (or shear thinning) due to increase in the mucilage concentration, in the range from 1 to 10% (w/w) was showed. In the range of shear rates examined, viscosity values of a mucilage solution at 10% are similar to those shown by a xanthan 3% aqueous solution, both at 25°C. The Ostwald–de Waele or power law model successfully correlated the viscosity–shear rate data. The viscosity was dependent on ionic strength, as in the case of polyelectrolytes, and decreased with ionic strength. This behavior was more pronounced when using divalent cations. A marked dependence of viscosity on pH was also observed, as pH was increased from acidic to alkaline conditions, the viscosity increased.

Elastic steady-shear properties were evaluated as the primary normal stress difference. Mucilage aqueous solutions showed high elastic properties, similar to high elastic synthetic polymers like polyisobutylene. At constant shear stress, the normal stresses decreased as the mucilage concentration was increased.

The mechanical spectra in the linear viscoelasticity range were observed at a frequency range from 1 to 50 rad/s, in the temperature range from 5 to 35°C. At low mucilage concentration (<3%) the behavior was typical of a dilute solution. However, with increasing concentration, the solution tended toward a weak gel behavior. A cross-over point between G' and G'' was observed at low frequencies (≈ 10 rad/s) and 35°C, for a mucilage concentration of 5%, suggesting a change in the conformation of the molecule from entanglements to a random coil configuration. Results from steady-shear measurements also suggested a random coil configuration. © 2000 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Rheological properties; *Opuntia ficus indica*; Mucilage concentration

1. Introduction

Polysaccharides are used in the food industry because their ability to modify the functional properties of food systems, where they are formulated. Starches, cellulose derivatives, extracts from seaweeds, plant exudes, seed gums, plant extracts and microbial gums are commonly used in processed foods and other important industrial processes and products (Lillford & Norton, 1991; Whistler, 1993). In the past, the selection of the best polysaccharide for a given application depended almost exclusively on the experience of the applicant. Nowadays, new knowledge at molecular level on the chemistry as well on the functional properties of polysaccharides has allowed a better selection

of the appropriate biopolymer according to the specific needs of the industry.

Although more than one polysaccharide can satisfy the required functional properties of a given product, formulation economy aspects and improved and/or new functional properties will influence the final decision. Presently, the knowledge of polysaccharides functional properties is considerable. The reader is referred to excellent review articles on the subject (Rinaudo, 1994; Whistler, 1993). However, food scientists and technologists are always searching for new sources of polysaccharides, new or improved functional properties, synergistic interactions, etc.

Polysaccharides from plant extracts are an interesting source of additives for several industries, in particular for the food industry. These polymers have the advantage of being regarded as totally natural for many consumers. Many of these polysaccharides, like those from the cactaceae family, have been used empirically to modify the

* Corresponding author.

E-mail address: ebrito@servidor.unam.mx (E. Brito-De La Fuente).

rheological properties of some products (Pimienta-Barrios, 1991).

Although several studies on the chemical structure and composition for some of these polysaccharides have been reported (McGarvie & Parolis, 1979), practically no information on their functional properties is currently available. Studies on the composition of mucilage cells from *Opuntia ficus indica* (a member of the cactaceae family) revealed that the mucilage is a high molecular weight polysaccharide that behaves as a polyelectrolyte. The mucilage is a polysaccharide that contains a molecular structure of up to 30,000 different sugars (McGarvie & Parolis, 1981).

The polymer is a polysaccharide that contains residues of arabinose, galactose, galacturonic acid, rhamnose and xylose (McGarvie & Parolis, 1979). While these studies tried to relate the molecular properties to the physiological function of the mucilage in the plant, no attempt to characterize the flow properties of the mucilage gum was carried out.

The aim of the present study is to characterize the rheological properties of mucilage gum (*Opuntia ficus indica*). These data are required in order to gain insight on the functional properties of this biopolymer. The principal topics to be examined here are the effects of concentration, temperature and ionic strength on the flow properties of mucilage solutions.

The approach is to use steady-shear viscosity as well as small strain oscillatory shear tests on solutions formulated from mucilage gum isolated and purified in our laboratory. Elastic flow properties are also investigated through the normal stress difference, a material function. The experimental data are analyzed considering the potential that this mucilage has to modify the functional properties of the systems formulated with it.

2. Materials and methods

2.1. Isolation and purification of the mucilage

The isolation and purification technique followed here is a modification of the extraction procedure reported in the literature (McGarvie & Parolis, 1979). Stems from *Opuntia ficus indica* were selected from Milpa Alta (Mexico) and they were from the same batch. A pulp was obtained after the clean stems were macerated. Then, the pulp was centrifuged at 10 000 rpm, decanted, and precipitated in acetone following a 1:2 mucilaginous pulp: acetone ratio. The precipitated was then collected, washed with isopropyl alcohol with a 1:1 volume ratio and finally it was dried.

2.2. Analytical determinations

2.2.1. Sugar composition

The sugar composition of the mucilage was determined by HPLC (Beckman Mod. 110B). A Waters 60 Å column, 4 µm in diameter, packed with aminopropylmethylsilyl-

bonded amorphous silica was used. The mobile phase was acetonitrile–water at 25°C. A refraction index detector (IR) (Perkin–Elmer, model LC-30) and an integrator (Varian Model 4400) were used with the HPLC. A sample of 10 mg of dried mucilage powder was degraded by heating at 80°C for 24 h with 1 M sulfuric acid (2 ml), and cooled at room temperature before the analysis. The results were compared with the following standard samples: L-arabinose (commercial grade, Difco Laboratories, USA), L(+)-rhamnose monohydrate (commercial grade, Merck, USA), D-galactose (commercial grade, Pfanstiehl Laboratories Inc., USA), D-xylose (commercial grade, Difco Laboratories, USA).

2.2.2. Molecular weight

The molecular weight of the mucilage was estimated by HPLC (Perkin–Elmer Model 250), equipped with a G 2000 SW (TSK-GEL) column, a refraction index detector, IR (Perkin–Elmer series 200) and an integrator (Spectra-Physics, model SP4270). A flow rate of 0.7 ml/min was used. Dextrans (commercial grades, Sigma USA, Leucosotoc mesenteroides, strain B-152 and Dextran T70 Produced by Pharmacia Biotechnology, Sweden) with molecular weight from 5000 to 87 000 were used as standards. The mucilage was dissolved in deionized water and then filtered before the analysis.

2.3. Rheological properties

2.3.1. Preparation of solutions

Aqueous mucilage solutions at different concentrations ranging from 1 to 10% (w/w) were prepared by dissolving the dry biopolymer with agitation. Several concentrations of K⁺, Na⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ (commercial grade, J.T. Baker, USA) were used in order to obtain the desired ionic strength (*I*). This ranged from 0 to 0.6 M. Additionally, aqueous solutions of xanthan gum food grade (Kelco, Milles, USA) and carboxymethylcellulose (CMC) (Hercules, USA) were dispersed in deionized water solution and studied for comparison purposes.

2.3.2. Rheological measurements

All the rheological measurements were performed in a rotational rheometer (Haake, Germany, Mod. CV20N) using a cone and plate geometry (PK20/4; cone angle = 4°; plate diameter = 19.57 mm) and a temperature control bath (Haake, Germany, Mod. F3T). The solutions were characterized regarding their steady-shear viscosity function, $\eta(\dot{\gamma})$, using a unidirectional steady-shear flow, with shear rates ranging from 0.3 to 300 s⁻¹. The viscoelastic properties, storage modulus G' and loss modulus G'' were determined through small amplitude oscillatory shear flows at frequencies ranging from 1 to 50 rad/s. Prior to any dynamic experiments, a strain sweep test at a constant frequency of 1.0 rad/s allowed to fix the upper limit of the linear viscoelastic zone at a strain value of 0.30. Thus,

Table 1
Sugar composition of the mucilage gum (*Opuntia ficus indica*)

Composition	This work (wt%)	This work (mol%)	McGarvie and Parolis (1981) (mol%)
Arabinose	44.04	46.68	42.4
Galactose	20.43	17.92	18.4
Xylose	22.13	23.45	24.5
Rhamnose	7.02	6.76	6.4
Galacturonic acid	6.38	5.19	8.4

this strain level was used in all dynamic tests. It must be noted here that in most publications 1–5% strain is used. However, for several systems like carrageenan and xanthan, the upper limit of the linear behavior has been reported to extend up to strain value of 0.15 (Rodríguez-Hernández & Tecante, 1999) or even higher like 0.50 strain for xanthan (Rochefort & Middleman, 1987).

The steady-shear primary normal stress difference (N_1) which is a measure of the elastic flow properties was determined using the cone and plate geometry PK20/4. For all rheological measurements, reported values are the mean of at least two replicates.

3. Results and discussion

3.1. Analytical determinations

3.1.1. Sugar composition

The experimental results on mucilage sugar composition are summarized and compared with some reports from literature in Table 1. As it can be seen in this table, our results are quite similar. The main sugar component of mucilage is arabinose followed by xylose.

3.1.2. Molecular weight

From elution profiles, a molecular weight for the mucilage of 2.3×10^4 was determined. It must be mentioned here that this MW is quite different from the 4.3×10^6 value reported in the literature, obtained from ultra-centrifugation experiments (Trachtenberg & Mayer, 1982). Differences in isolation techniques and contamination of the mucilage with other cell compounds, for example, those originating in the cell walls, may explain these results. In addition, differences in the varieties of the cactaceae studied may also explain the above MW differences (Trachtenberg & Mayer, 1982).

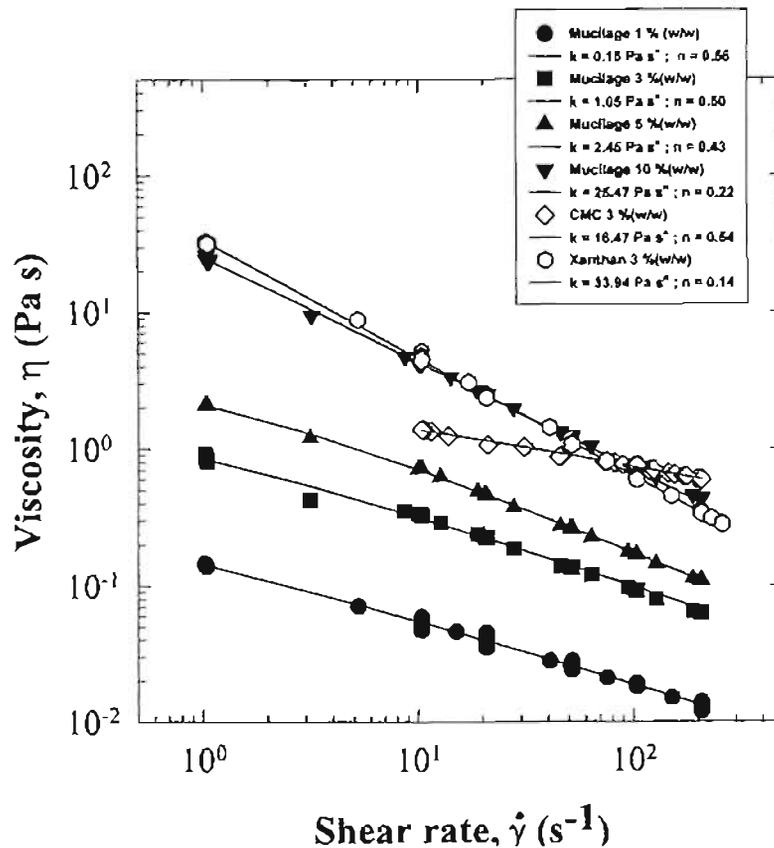


Fig. 1. Effect of mucilage concentration on the steady-shear viscosity at 25°C. Data at pH = 4.8 and $I = 0.1025 \text{ M}$.

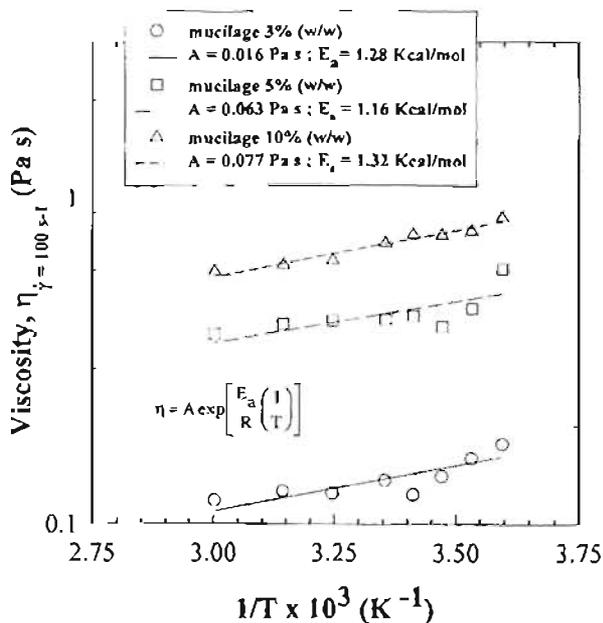


Fig. 2. Effect of the temperature on the steady-shear viscosity of mucilage aqueous solutions. Data at shear rate = 100 s^{-1} , pH = 4.8 and $l = 0.1025 \text{ M}$.

3.2. Steady-shear flow measurements

3.2.1. Concentration effect

Typical viscosity curves, as a function of mucilage concentration, are shown in Fig. 1. In general, the mucilage solutions behave as shear thinning fluids which means that their viscosity decreases as the rate of deformation increases. For this case, the shear thinning behavior can be fitted to well within experimental error by the Ostwald–de Waele or “power law” model (Brito-De La Fuente, Choplin & Tanguy, 1997) given by:

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

where k is the consistency index (Pa s^n) and n the fluid behavior index. The parameters n and k are obtained by linear regression analysis.

The fits of the experimental results given in Fig. 1 to Eq. (1) are illustrated by the continuous lines and they represent quite well the experimental data. The values of the parameters n and k are also given in Fig. 1.

Steady-shear viscosity data of polysaccharide solutions in a wide range of deformation rates, including a Newtonian zone at low shear rates, are usually well represented by the Cross model (Morris, Cutler, Ross-Murphy, Rees & Price, 1981) given by:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\lambda}\right)^p} \quad (2)$$

where η is the steady-shear viscosity (Pa s), λ a structural relaxation time, p an exponent related to the shear-thinning

behavior and η_0 the limiting Newtonian viscosity at low shear rates.

It must be noted that, in order to use the Cross model, experimental data in the low shear range are required. The value of η_0 is normally obtained by using low shear viscometry. Furthermore, using the latter technique, the hydrodynamic volume of isolated polysaccharide coils also known as “intrinsic viscosity” ($[\eta]$) can be determined. This index gives valuable information regarding the conformation of polysaccharide molecules in solution. However, in many engineering applications, process shear rates are mainly in the shear-thinning region but outside the low shear Newtonian zone.

Eq. (2) has been found to represent macromolecular solutions of polysaccharides in random coil configuration, for example, galactomannans as well as other non-gelling polysaccharides like dextrans, λ -carrageenans, cellulose derivatives, among others (Morris et al., 1981). It must be noted that Eq. (2) also represents the linear region of the functionality $\eta-\dot{\gamma}$ (typically described by the well-known “power-law” model or Eq. (1)). A comparison of the Cross model with the Ostwald–de Waele model shows that the parameter n is equal to $1 - p$. Then, using the fluid behavior index n reported in Fig. 1, the parameter p is found to change from 0.44 to 0.77 as the mucilage gum concentration increases from 1 to 10% (w/w) thus describing important changes in pseudoplasticity levels.

Morris et al. (1981) found empirically a value of p equal to 0.76 as the terminal slope of the function $\log \eta$ vs. $\log \dot{\gamma}$ at high shear rates for “random coil” polysaccharides solutions of high polydispersity. The estimated p value for mucilage 10% found in this work is very close to the terminal slope reported before suggesting again a “random coil” configuration for mucilage aqueous solutions. Additionally, in this study k varies from 0.15 to 25.47 (Pa s^n) as mucilage increases from 1 to 10%.

It must be noted that steady-shear viscous flow properties of commercially important biopolymers like xanthan gum and CMC are similar to those shown in Fig. 1 for our mucilage. As the results of Fig. 1 suggest, viscosity values of a mucilage solution at 10% are comparable with a xanthan solution at 3%. This result is quite interesting considering the economical and technical importance of the xanthan gum.

3.2.2. Temperature effect

Regarding the influence of temperature on the mucilage viscous properties, for concentrations ranging from 3 to 10%, data shown in Fig. 2 suggest that these solutions are slightly temperature dependent, in a range from 5 to 70°C. This means, as the temperature increases, viscosity decreases. In the range of concentration studied here, this behavior is independent of the mucilage concentration. Viscosity–temperature dependence can be represented by an Arrhenius type equation as shown in Fig. 2 by the lines

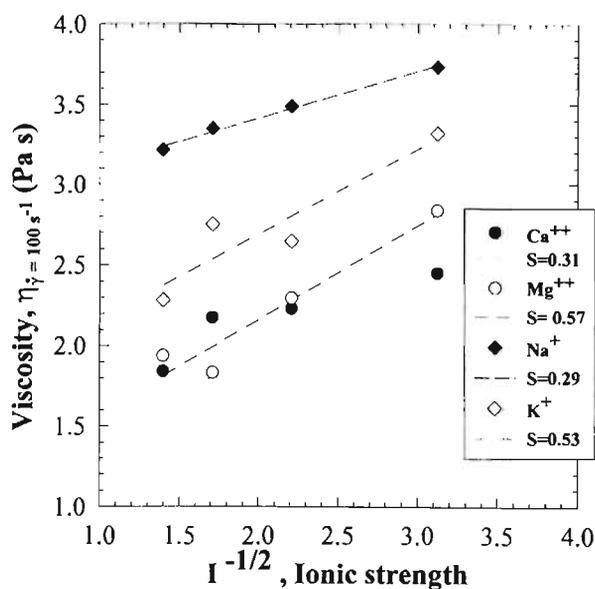


Fig. 3. Influence of ionic strength on the steady-shear viscosity of a 5% (w/w) mucilage solution, at 25°C. Data at shear rate = 100 s⁻¹, pH = 4.8 and $I = 0.1025$ M.

(Lewis, 1987) given by:

$$\eta = A \exp\left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right)\right] \quad (3)$$

where E_a is an energy of activation, R represents the universal gas constant, A is a fitting constant and T the absolute temperature. A higher E_a value means a more rapid change in viscosity with temperature. Mucilage 10% showed the higher value of E_a according to the data shown in Fig. 2. It is interesting to note here that several biopolymers like xanthan have shown quite stable viscous properties with regard to temperature (Kang & Pettitt, 1983; Rajinder, 1995) like the mucilage of this work.

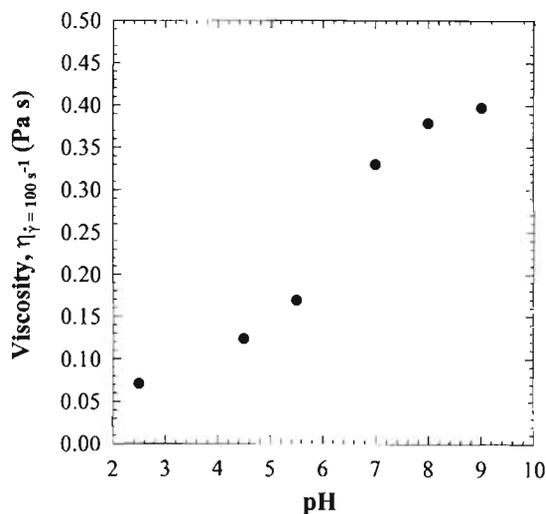


Fig. 4. pH dependence of the steady-shear viscosity for mucilage 5% (w/w) and 25°C. Data at shear rate = 100 s⁻¹ and $I = 0.1025$ M.

3.2.3. Effect of ionic strength

The effect of ion concentration on viscosity is important not only to determine whether the mucilage behaves as polyelectrolyte but also to estimate functional rheological properties. Charged molecules show a strong viscosity dependence on ionic strength. Smidsrod and Haug (1971) have represented this functionality by:

$$\eta = \eta_{\infty} + SI^{-1/2} \quad (4)$$

where η_{∞} is the extrapolation of η at infinite ionic strength. The latter value is a function of the molecular weight. S is the slope of the function η vs. $I^{-1/2}$ according to Eq. (4) and it is a function of the polymer chain stiffness.

The experimental results regarding the effect of ionic strength on the mucilage viscous properties are shown in Fig. 3 for a mucilage concentration of 5%. The predictions from Eq. (4) are also shown in the same figure. It is clear that an increase in salt concentration results in a decrease in η , as expected for polyelectrolytes.

Typical values of S for samples of xanthan are in the range of 0.55–0.66 (Lillford & Norton, 1991). By comparing the results shown in Fig. 3 where S changes from 0.20 to 0.57 with data for xanthan, it is clear that S is a parameter that also depends on the ionic strength.

A similar tendency as the one shown in Fig. 3 is observed independently of the value of shear rate used to evaluate the steady-shear viscosity function. According to data shown in Fig. 3, it is clear that viscosity reduction is more dependent on the Ca²⁺ and Mg²⁺ ion concentration than on Na⁺ or K⁺. These results suggest that mucilage is a negatively charged polyelectrolyte molecule. At zero ionic strength or without a counter ion, a negative charge produces strong intermolecular repulsion and thus a more expanded molecule. This may explain the high viscosity of mucilage in deionized water. On the other hand, the addition of positive ions reduces repulsion and molecule expansion producing a significant reduction in viscosity. These results are agreement with intrinsic viscosity results reported by Trachtenberg and Mayer (1982) for mucilage.

3.2.4. Effect of pH

The effect of pH on the steady-shear viscosity is shown in Fig. 4. From this figure is clear that increasing the pH causes an increase in the viscosity values. In the alkaline region, viscosity values show a tendency to a constant value. On the other hand, they decrease sharply between pH 7.0 and 2.0. The ionization of the mucilage carboxyl groups above pH 7.0 may explain the increase in the viscosity. A similar argument was given by Trachtenberg and Mayer (1982) to explain the increase in the intrinsic viscosity of mucilage with the pH.

From the above results, it is clear that both pH and ionic strength affect the hydrodynamic and thus the flow properties of the mucilage molecules. These properties are presumably a result of the conformational changes in the

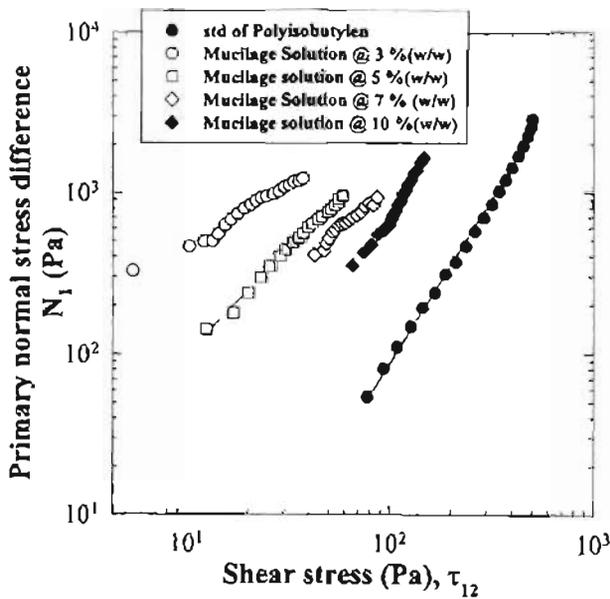


Fig. 5. Primary normal stress difference as a function of shear stress and mucilage concentration. Data at 25°C, pH = 4.8 and $I = 0.1025$ M.

molecule and should be taken into account in order to determine the functional properties of the mucilage.

3.2.5. Elastic properties

The primary normal stress difference in steady-shear flows (N_1) is a material function that allows the evaluation of elastic properties. This material function is defined by:

$$N_1 = \tau_{11} - \tau_{22} = \Psi_1 \dot{\gamma}^2 \quad (5)$$

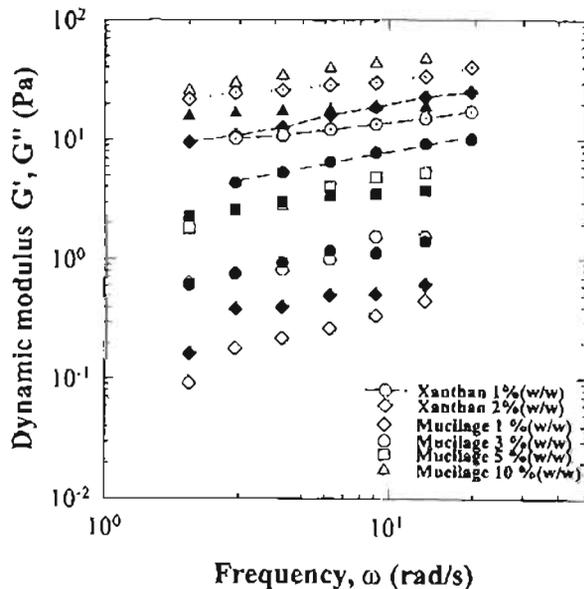


Fig. 6. Frequency dependence of the storage modulus G' and loss modulus G'' for different concentrations of mucilage and xanthan gum solutions, in deionized water at 25°C. Blank symbols, G' . Filled symbols, G'' . Data at pH = 4.8 and $I > I = 0.1025$ M.

where $\tau_{11} - \tau_{22}$ is the primary normal stress difference and Ψ_1 the first coefficient of normal stresses.

Elastic flow properties may be quite important for many industrial applications like coating, texture, etc. Several empirical applications of cactus extracts (containing mucilage) like paints, shampoos, syrups, etc. are based on the elastic properties of this biopolymer (Rámirez, 1972). Then, in this work it was considered important to estimate the elastic response of mucilage solutions in steady-shear flows.

Fig. 5 shows N_1 as a function of the steady-shear stress τ_{12} . From these results, it is clear that mucilage aqueous solutions show quite important elastic flow properties in steady-shear flows. As shown in Fig. 5, these properties are comparable, in a given τ range, with those shown by a classical elastic polymer like polyisobutylene. Our results show that as τ_{12} increases, N_1 increases. On the other hand, it can be observed that at constant shear stress, N_1 decreases as the polymer concentration increases.

Elastic experimental results are represented by the following equation as suggested by Broadbent and Lodge (1971):

$$N_1 = m' \{\tau_{12}\}^{n'} \quad (6)$$

where m' is a characteristic consistency index and n' a flow behavior index (which may vary between 0 and 2 for shear thinning liquids). For all mucilage concentrations studied here, N_1 was reasonably well predicted by Eq. (6). The solid lines in Fig. 5 represent N_1 predictions from Eq. (6). The values of the parameters m' and n' are also reported in the same figure. As the results of Fig. 5 suggest, as τ increases, N_1 increases and the representation of experimental data by Eq. (6) is quite acceptable. In this case, for 3 and 10% (w/w) mucilage concentration, m' varies from 5.64 to 0.065 ($\text{Pa s}^{1-n'}$), and n' ranges from 1.92 to 2.02, respectively. A similar tendency was observed in the literature for a wide selection of synthetic polymers (Ait-Kadi, Choplin & Carreau, 1989).

3.3. Steady oscillatory flow measurements

3.3.1. Concentration effect

Typical oscillatory flow curves as a function of mucilage concentration in deionized water and 25°C are shown in Fig. 6. As can be observed, both the dynamic storage modulus G' , and the viscous modulus G'' show a dependency on the frequency. The mechanical spectrum shown in this figure is typical of random coil polysaccharides solutions (Morris et al., 1981). In the experimental range of frequency examined in Fig. 6, mucilage solutions show typical viscoelastic properties rather than physical gel characteristics (Clark & Ross-Murphy, 1987). This behavior is clearly dependent on mucilage concentration. At low mucilage concentration (<3%), G'' is always superior to G' . This means that, in a given application and at these low mucilage concentrations, mucilage solutions will show mainly viscous properties instead of a clear tendency to form a gel.

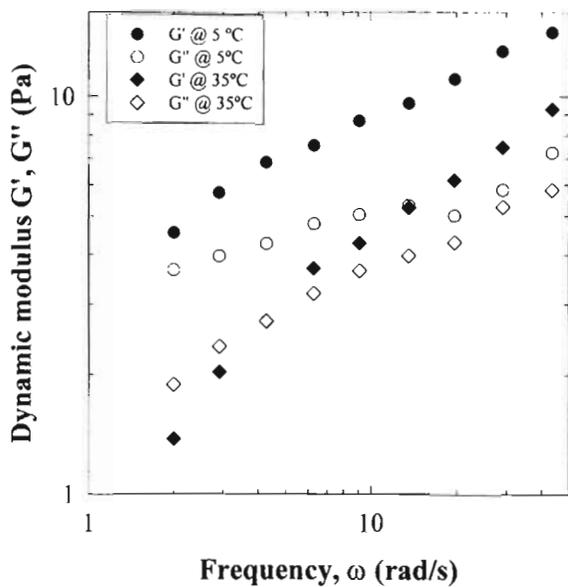


Fig. 7. Effect of temperature on the mechanical spectrum of mucilage 5% w/w solution in deionized water. Data at pH = 4.8 and $I = 0.1025$ M.

On the other hand, increasing mucilage concentration, G' becomes greater than G'' indicating a clear tendency to form macromolecular networks with important elastic properties. The latter behavior has been observed for xanthan gum at concentrations greater than 1% (Rajinder, 1995). It is important to mention here that this is the explanation of the great solid suspension capacity shown by xanthan solutions, an important physical property widely used for commercial purposes in many applications. In Fig. 6, data for xanthan 1 and 2% are presented for comparison purposes. As the results suggest, a mucilage solution at 10% exhibits superior suspension capabilities as compared with xanthan 2%.

The effect of temperature on the viscoelastic properties is analyzed in Fig. 7 for a 5% (w/w) mucilage concentration in deionized water. The dependence of both dynamic modulus G' and G'' on frequency is again observed regardless of the temperature. A similar tendency has been reported by Morris et al. (1981) as typical of random coil polysaccharides solutions. It is important to note here that at 35°C a cross-over point between G' and G'' occurs at low frequencies suggesting a conformational change of mucilage. As frequency increases, G' crosses G'' and the material behaves solid-like. This behavior has been reported for galactomannans and it has been explained as due to changes from entanglements to random coil conformation. However, the nature of this phenomena still controversial and not at all clear.

Additionally, the elastic and viscous response of mucilage concentration in oscillatory flows are also dependent on both pH and ionic strength (data not shown here) as it was observed in steady-shear flows. This again suggests that the final mucilage rheological properties are quite dependent on the molecular conformation of mucilage in solution.

4. Conclusions

We have examined the rheological behavior of aqueous mucilage solutions from *Opuntia ficus indica*. Steady-shear viscosity measurements showed a non-Newtonian shear-thinning behavior, which could be correlated to the shear rate by the power law model. By comparing our results with data from literature for other biopolymers, a random coil configuration for the mucilage is suggested.

Mucilage viscous solutions were found slightly temperature dependent and this behavior is almost independent of mucilage concentration. On the other hand, the steady-shear viscosity was dependent on ionic strength, in the same way as typical polyelectrolytes. As ionic strength increases, viscosity decreases. This latter behavior is more pronounced when using divalent ions. A dependence of viscosity with pH was also observed. From acid to alkaline regions, viscosity increases sharply.

Elastic steady-shear properties were also examined through measurements of the primary normal stress difference N_1 . The normal stresses at constant shear stress are shown to decrease as the mucilage concentration increases. By comparing our data with high elastic synthetic polymers, it is evidenced that mucilage solutions have important elastic flow properties, which could be used in many practical industrial applications. Detailed discussion of such applications is outside the scope of the present paper.

Finally, the mechanical spectra (or dynamic flow properties) in the linear viscoelastic region, as a function of mucilage concentration and temperature were studied. Both fluid-like (G'') and solid-like (G') behaviors were observed to be dependent on concentration and frequency. A cross-over point between G' and G'' at 35°C at low frequencies was also noted suggesting a rearrangement of the assumed initial entanglements to a random coil configuration.

References

- Ait-Kadi, A., Choplin, L., & Carreau, P. J. (1989). *Polymer Engineering and Science*, 9, 265–272.
- Brito-De La Fuente, E., Choplin, L., & Tanguy, P. A. (1997). *Transactions of the Institution of Chemical Engineers A*, 75, 52.
- Broadbent, J. M., & Lodge, A. S. (1971). *Rheologica Acta*, 10, 557–558.
- Clark, A. H., & Ross-Murphy, S. B. (1987). In K. Dusek, *Advances in polymer science* (pp. 57–192). vol. 83. Berlin: Springer.
- Kang, K. S., & Pettitt, D. J. (1983). In R. L. Whistler & J. N. BeMiller, *Industrial gums* (pp. 1–19). London: Academic Press.
- Lewis, M. J. (1987). *Physical properties of food and food processing systems*. London: Ellis Horwood Ltd (pp. 465–468).
- Lillford, P. J., & Norton, I. T. (1991). In G. O. Phillips, P. A. Williams & D. J. Wedlock, *Gums and stabilizers for the food industry* (pp. 3–15). vol. 3. Oxford, London: IRL Press.
- McGarvie, D., & Parolis, H. (1979). *Carbohydrate Research*, 69, 171–179.
- McGarvie, D., & Parolis, H. (1981). *Carbohydrate Research*, 88, 305–314.
- Morris, E. R., Cutler, A. N., Ross-Murphy, S. B., Rees, D. A., & Price, J. (1981). *Carbohydrate Polymers*, 1, 5–21.
- Pimienta-Barrios, E. (1991). *El nopal tunero*. (Primera Edición). México: Universidad de Guadalajara.

- Rajinder, P. (1995). *AIChE Journal*, 41, 783–794.
- Rámirez, M.E. (1972). Ed. I.P.N. COFFA-SEDICT Mundo científico Revista especializada en divulgación técnica y científica, No. 4, México, D.F.
- Rinaudo, M. (1994). *Food Hydrocolloids*, 2, 21–31.
- Rochefort, W. E., & Middleman, S. (1987). *Journal of Rheology*, 31 (4), 337–369.
- Rodriguez-Hernandez, A. I., & Tecante, A. (1999). *Food Hydrocolloids*, 13, 59–64.
- Smidsrod, O., & Haug, A. (1971). *Biopolymers*, 19, 1213–1227.
- Trachtenberg, S., & Mayer, A. M. (1982). *Phytochemistry*, 21, 2835–2843.
- Whistler, R. L. (1993). In R. L. Whistler & J. N. BeMiller, *Industrial gums, polysaccharides and their derivatives* (pp. 1–19). vol. 1. New York: Academic Press.

Mechanical properties of gels formed by mixtures of mucilage gum (*Opuntia ficus indica*) and carrageenans

L. Medina-Torres^a, E. Brito-De La Fuente^{a,*}, B. Torrestiana-Sanchez^b, S. Alonso^c

^aFood Science and Biotechnology Department, Chemistry Faculty 'E', National Autonomous University of Mexico (UNAM), 04510 México, DF, Mexico

^bUNIDA, Technological Institute of Veracruz, Apdo. Postal 1420, Veracruz, Ver., Mexico

^cResearch and Development Department, CIATEC, A.C., Omega 201, Frac. Ind. Delta, 37545 Leon, Gto., Mexico

Received 24 June 2002; revised 20 September 2002; accepted 20 September 2002

Abstract

The mechanical properties of gels formed by either mixtures of mucilage gum from *Opuntia ficus indica* and κ -carrageenan or *i*-carrageenan have been examined using dynamic shear and uniaxial compression measurements. A total polymer concentration of 2% (w/w) was used, the proportion of mucilage gum varying from 0 to 80% (w/w) and KCl or CaCl₂ in the range from 12 to 60 mM. For the mixed gels of *i*-carrageenan and mucilage gum, no enhancement of the mechanical properties with respect to the pure *i*-carrageenan was observed. For the κ -carrageenan/mucilage gum system, at an 80/20 ratio and 12 mM KCl, higher gel rigidity than the pure κ -carrageenan gels was observed and failure stress and strain increases as mucilage gum concentration increases. A peak in the Young's modulus was also observed for these last conditions suggesting a synergistic interaction. The main feature of the mucilage is to enhance elasticity on the final gels.

© 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Rheology; Gels mechanical properties; Mucilage; *Opuntia ficus indica*; Iota-carrageenan; Kappa-carrageenan

1. Introduction

Foods are multicomponent in nature and many of their functional characteristics depend on their macromolecular composition. Because of this active role, macromolecules in foods have been studied as individual species or interacting with the surroundings. In many cases, the macromolecules responsible for the mechanical and physicochemical properties of many food systems are polysaccharides (i.e. hydrocolloids). The ability that these macromolecules possess in being part of the structural function of foods is known as functional property, and it is expressed among others as gelation capacity, viscosity modification, and stabilization of suspensions, emulsification, and ability to retain water. It must be pointed out that in industry, hydrocolloids are quite often used as pure compounds or as mixtures of different compounds. This last is motivated by a constant search of new functional properties in the final products.

In recent years, the use of mixtures of these macromolecules has opened the possibility of obtaining a wide range

of textures and rheological properties (Whistler, 1983). For example, the iota (i) and kappa (κ) carrageenans form thermo reversible gels in water solutions and in the presence of cations (Stading & Hermansson, 1993; Therkelsen, 1983). However, it is well known that gels made from these carrageenans show water exudation (i.e. syneresis) and thus significant changes in their textural properties. On the other hand, the recently studied gum or mucilage from *Opuntia ficus indica* (*Ofi-m*), displays elastic properties but not gelation (Medina-Torres, Brito-De La Fuente, Torrestiana-Sanchez, & Kathain, 2000). A mixture of these two different types of hydrocolloids may result in interesting properties from the functional point of view.

The carrageenan is a class of galactan polysaccharides that occur as an intercellular matrix material in numerous species of red seaweeds (Rhodophyceae) of the order Gigartinales. Carrageenans serve a function in the structure of the plant, analogous to, but differing from that of cellulose in the plants. Whereas land plants require a rigid structure capable of withstanding the constant pull of gravity, marine plants need a more flexible structure to accommodate the varying stresses of currents and wave motion (Christensen & Trudsoe, 1980). They have adapted accordingly by developing hydrophilic, gelatinous

* Corresponding author.

E-mail address: ebrito@servidor.unam.mx (E. Brito-De La Fuente).

structural materials having the necessary compliancy. The carrageenans are important classes of this type of material.

The carrageenans are linear polysaccharides their molecule being made up of some 1000 residues; there are many possibilities for structural variations. The carrageenans are made up of alternating beta-1,3- and alpha-1,4-linked galactose residues. Thus, the repeating units are disaccharides. The 1,4-linked residues are commonly, but not invariably, present as the 3,6-anhydride. This last type is known as lambda and in its pure form, it does not form gels as compared with the kappa and iota forms. Even though potassium and calcium ions induce gelation, the latter results in stronger gels (Stading & Hermansson, 1993; Stanley, 1990). The gelation mechanism is controversial, and the domain model has been suggested to explain gelation in terms of coil-to helix transition followed by aggregation of domains of double helices in the presence of gel-inducing ions (Picullel, Nilsson, & Muhrbeck, 1992). The i-carrageenan displays a greater hydrophilic character than the kappa-carrageenan because of the presence of additional sulphate group in the anhydrous galactose residue. This also enhances its ability to inhibit syneresis, even though its gels are less rigid than those of kappa-carrageenan owing to its lower aggregation capacity (Stanley, 1990).

Synergistic interactions between carrageenans have been studied through small strain oscillatory rheological tests. In this case, higher storage [G'] and loss modulus [G''] for the mixtures of carrageenans than that observed for each component alone have been reported (Stading & Hermansson, 1993). This has motivated more studies on such systems as well as on other polysaccharide blends formed either by two gelling polysaccharides or by one gelling and a non-gelling one. Rheological studies on carrageenans and their mixtures with others hydrocolloids have been reported by Fernandes, Goncalves, and Doublier (1994a,b). On the other hand, studies on gel formation have also been discussed by Glicksman (1982) and Morris, Cutler, Ross-Murphy, Rees, and Price (1983).

As it was mentioned above, the rheological properties of a non-gelling hydrocolloid from the mucilage of *Opuntia ficus indica* have been reported recently (Medina-Torres et al., 2000). This hydrocolloid is a polysaccharide with a molecular weight in the order of 2.3×10^4 that contains residues of arabinose, rhamnose, xylose, galactose and galacturonic acid. Even though it does not form gels, the polymer showed high elastic properties similar to those of synthetic polymers like polyisobutylene. Furthermore, it also showed a high capacity to modify the viscosity of the aqueous systems formulated with it. Therefore, a rheological study of mixtures of carrageenans and mucilage gum from *Opuntia ficus indica* would be interesting considering the possibility of solving the syneresis problem as well as the changes in textural properties of the resulting gels, if a synergistic effect exist.

Following our earlier work in this field, the aim of the present study is to gain insight on the mechanical properties

of mixtures of the *Opuntia ficus indica* gum with iota or kappa-carrageenan gums. The rheological behavior of these binary systems as well as the possible interactions between the gums is characterized using both small amplitude oscillatory shear flows and uniaxial compression measurements.

2. Materials and methods

Stems from *Opuntia ficus indica* were selected from Milpa Alta (Mexico) and from the same batch. The isolation and purification techniques of the mucilage have been reported elsewhere (Medina-Torres et al., 2000). The main sugar component of mucilage is arabinose (44.04 wt%) followed by xylose (22.13 wt%). A molecular weight in the order of 2.3×10^4 was estimated from elution profiles by HPLC chromatography, equipped with a G 2000 SW (TSK-GEL) column, a refraction index detector, IR (Perkin Elmer series 200) and an integrator (Spectra-Physics, model SP4270) in a previous work (Medina-Torres et al., 2000). Dextrans (commercial grades, Sigma USA, Leuconostoc mesenteroides, strain B-152 and Dextran T70 produced by Pharmacia Biotechnology, Sweden) with molecular weight from 5000 to 87,000 were used as standards.

Food grade commercial preparation of i-carrageenan (Genuvisco, Germantown, Co.) and kappa-carrageenan (FMC-911), were used. The study was performed at a 2% (w/w) of total hydrocolloids concentration, the proportion of gum varying from 0 to 80% (w/w) in the mixture. Previous experiments showed that 100% mucilage does not form gels (Medina-Torres et al., 2000). Either KCl or CaCl₂ were used at a given concentration such to obtain the desired ionic strength (I) in the range from 12 to 60 mM.

2.1. Gel preparation

Mixtures of *Opuntia ficus indica*-kappa-carrageenan and *Opuntia ficus indica*-i-carrageenan were prepared at a constant total polysaccharide concentration of 2% (w/w). The preparations contained from 0.012 to 0.12 mol/kg of KCl in the case of the mixtures formed by *Opuntia ficus indica*-kappa-carrageenan. On the other hand, CaCl₂ was used in the case of mixtures formed by *Opuntia ficus indica*-i-carrageenan system. The following carrageenan/mucilage ratios were then prepared: 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, and 20/80 (w/w%).

The mixture of polysaccharides was dispersed at room temperature under magnetic stirring during 10 min and then heated up to 75 °C with agitation and maintained so during 20 min. After this, the proper amount of ions was added to the hot solutions to provide the targeted ionic strength. The samples were next poured into cylindrical plastic tubes (internal diameter 20.3 mm), stoppered, and cooled to 25 °C. Then, the gels were refrigerated at 13 °C during 48 h to allow equilibrium and subsequently setup at room

temperature. Gel cylinders of 20.3 mm diameter and 10.0 mm height were prepared for the rheological and compression tests.

2.2. Rheological measurements

All the rheological measurements were performed in a rotational rheometer (Haake, Germany, Mod. CV20N) using parallel plates (diameter = 19.25 mm; gap = 2 mm) with a temperature control bath (Haake, Germany, Mod. F3T). The parallel plates were covered with fine sand (mesh 100) mixed previously with glue to avoid slippage during oscillation.

The viscoelastic properties, storage modulus [G'] and loss modulus [G''] were determined through small amplitude oscillatory shear flows at frequencies ranging from 1.36 to 13.6 rad/s. From previous strain sweep runs the upper limit of the linear viscoelasticity zone was located at 0.05 strain. In this domain, the experimental tests are essentially non-destructive. All tests were carried out at 25 °C at least by duplicate on fresh cut samples from different cylindrical preparations.

2.3. Resistance to compression measurements

The resistance to compression test was performed using a MTS Sintech 1/S Universal Machine (MTS, USA), with a 100 N load cell. The runs were carried out with a 2.9 cm diameter cylindrical probe at a compression rate of 15 mm/min. The contact surfaces were lubricated with silicone oil to avoid evaporation of moisture and to reduce friction (Chen, Liao, Boger, & Dunstan, 2001). All tests were performed at 25 °C at least by duplicate on fresh cut samples from different cylindrical preparations.

Preliminary stress–strain tests on the gels showed that the breaking strength was located at deformations below 80%. The experiments were divided into two parts: small and large strains. At small strains, the Young's modulus remained essentially constant below 20% strain and this was considered as the upper limit of the viscoelastic region. Then, a strain of 15% was used for Young's modulus calculation purposes. The following large strain stage (compression up to 80% deformation) was recorded in order to obtain failure stresses and strains.

From the uniaxial compression curves, the engineering stress [$\sigma_{\text{eng}} = \text{force}/\text{original cross-section area}$] and strain [$\epsilon_{\text{eng}} = \text{reduction of length}/\text{original length}$] curves were obtained. Considering that the cross-sectional area of the gels increased significantly under large compression before failure, the Hencky's normal strain (ϵ_{h}) and the corrected stress (σ_{c}) were used in order to estimate the true gel properties. Hencky's strain and the corrected stress were converted from engineering strain and stress by the following equations (Tang, Tung, & Zeng, 1996):

$$\epsilon_{\text{h}} = -\ln(1 - \epsilon_{\text{eng}}) \quad (1)$$

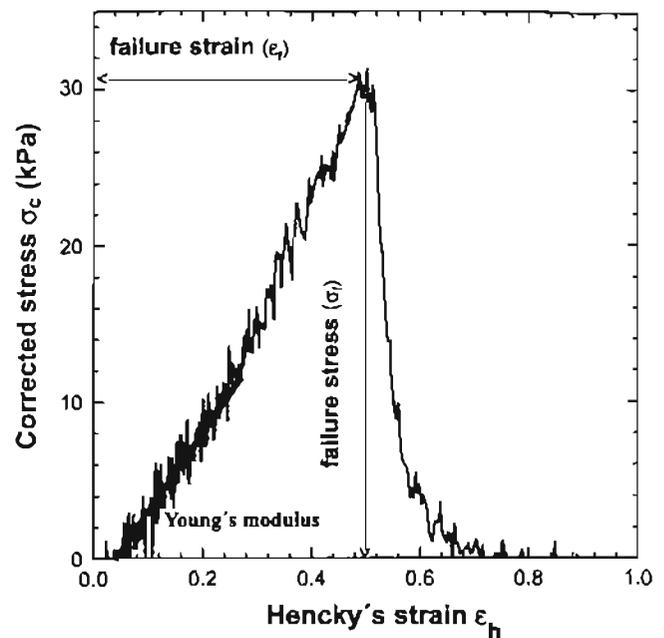


Fig. 1. Determination of the Young's modulus, failure stress and strain from uniaxial compression tests.

$$\sigma_{\text{c}} = \sigma_{\text{eng}}(1 - \epsilon_{\text{eng}}) \quad (2)$$

The failure strain (ϵ_f) and the failure stress (σ_f) were also determined from compression curves as shown in Fig. 1. As it is well known, a large failure strain means a high deformable gel and a large failure stress indicates a strong gel. On the other hand, the gel firmness was also characterized through the initial Young's modulus, estimated from the linear portion of the corrected stress versus Hencky's normal strain curve (see Fig. 1).

3. Results and discussion

3.1. Steady oscillatory flow measurements

The mechanical spectrum as a function of mucilage concentration in deionized water and at 25 °C has been previously reported (Medina-Torres et al., 2000). It was shown the dependency of G' and G'' on the mucilage gum concentration. At low mucilage concentration (<3%), G'' is always greater than G' meaning that mucilage solutions will show mainly viscous properties. On the other hand, increasing mucilage concentration, $G' > G''$ indicating a clear tendency to form macromolecular networks with important elastic properties.

In this study, the *Opuntia ficus indica* was added to mixtures of carrageenan in order to see stabilization and a probably reinforcement of the carrageenan network. A search for synergistic effects was then conducted through the analysis of any modification of the storage modulus G' .

Figs. 2 and 3 show the frequency sweep results on 2% (w/w) ι -carrageenan and κ -carrageenan gels, respectively,

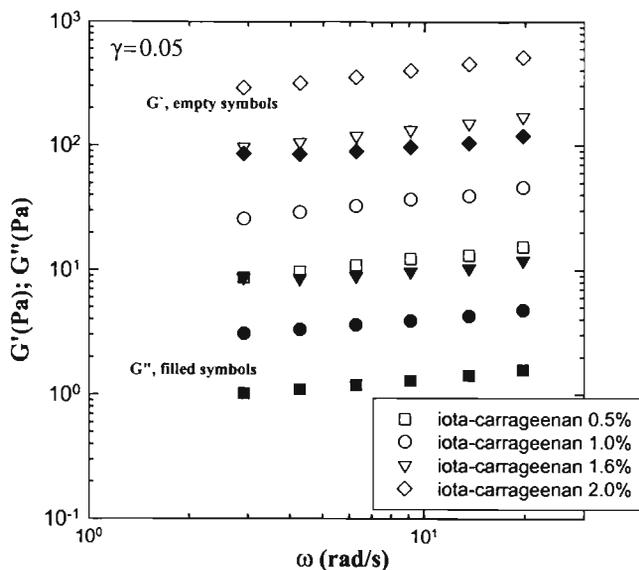


Fig. 2. Mechanical spectra of frequency dependence of the storage modulus G' and loss modulus G'' for different concentrations of iota-carrageenan gels in 12 mM CaCl_2 .

no mucilage present. As it can be observed, for a given polymer concentration, the dynamic storage modulus, G' , shows a weak dependency on the frequency and it is always superior to G'' . If both moduli are virtually independent of frequency, they represent the behavior of a self-standing gel. Then, the mechanical spectrum shown in Figs. 2 and 3 represents a behavior that is predominantly solid rather than liquid like (Mitchell,

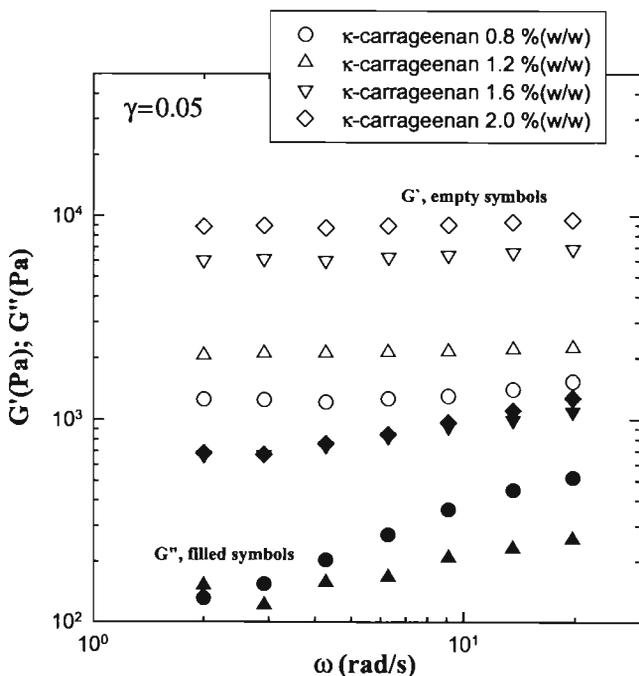


Fig. 3. Mechanical spectra of frequency dependence of the storage modulus G' and loss modulus G'' for different concentrations of κ -carrageenan gels in 12 mM KCl .

1976). This behavior is clearly dependent on the carrageenan concentration. This means, as the polysaccharide concentration increases, G' increases in both cases. The curves also show that i-carrageenan gels are much less rigid and less brittle with a considerable lower G' modulus than the κ -carrageenans gels. Arnaud, Choplin, and Lacroix (1989) in mixtures of κ -carrageenan–galactomannans reported a similar tendency.

The mechanical spectra of mixtures of i-carrageenan and *Ofi-m* as well as of κ -carrageenan–*Ofi-m*, are shown in Figs. 4 and 5, respectively. As it can be seen, the dynamic modulus G'' shows a weak dependency on frequency, even lower than the results shown in Figs. 2 and 3, confirming the true gel character of these mixtures.

As Fig. 4 suggest, for the gels formed with mixtures of i-carrageenan–*Ofi-m* no enhancement of the mechanical properties with respect to the i-carrageenan alone was observed. Thus, these results suggest that under these conditions there are not synergistic effects. On the other hand, some gels formed with mixtures of κ -carrageenan–*Ofi-m*, in particular those formed with the ratios 80/20 and 60/40, showed higher moduli than the κ -carrageenan gels alone at equal concentration (see Fig. 5). This is a clear indication that these mixtures exhibited a synergistic effect.

Several authors have reported synergistic effects between κ -carrageenan and galactomannans (Stading & Hermansson, 1993; Tako, Asato, & Nakamura, 1984). It is well known that κ -carrageenan forms a gel on cooling. Galactomannan does not form a gel by itself. Mixtures of

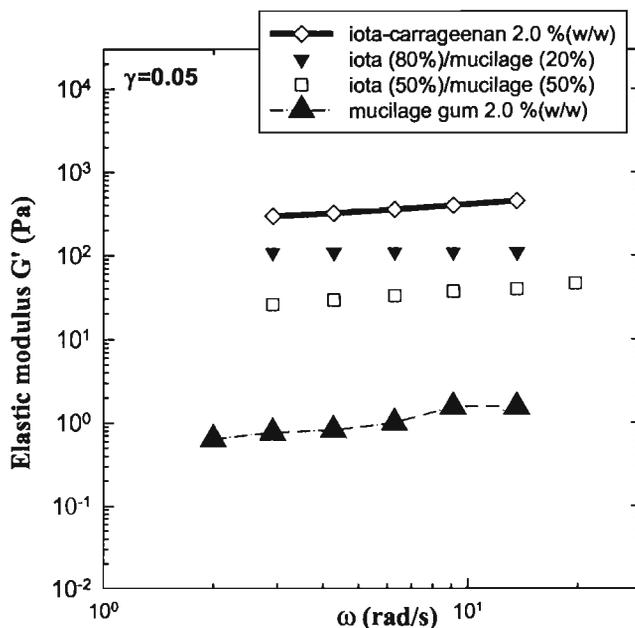


Fig. 4. Mechanical spectra of frequency dependence of the storage modulus G' for different concentrations of iota-carrageenan–mucilage gels at 25 °C and 12 mM CaCl_2 .

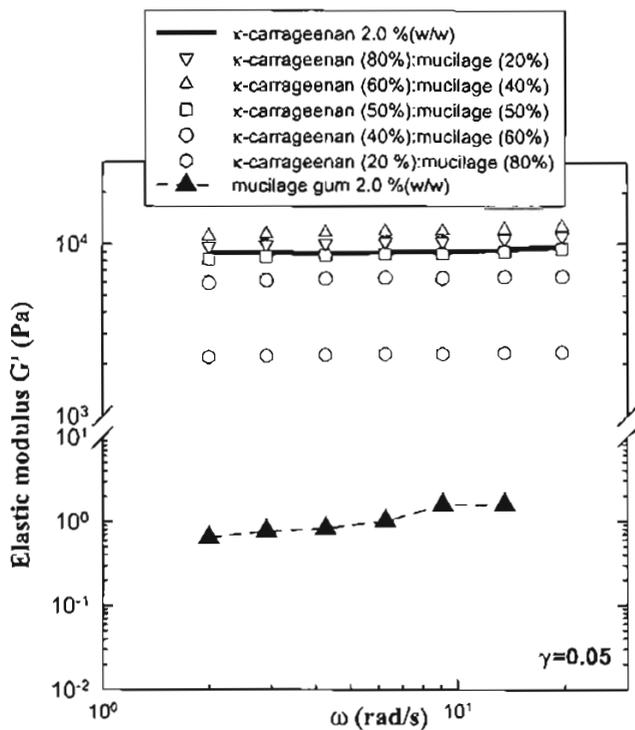


Fig. 5. Mechanical spectra of frequency dependence of the storage modulus G' for different concentrations of κ -carrageenan–mucilage gels at 25 °C and 12 mM KCl.

these two polysaccharides may form gels under conditions in which pure κ -carrageenan does not, and the gel strength may be enhanced as shown by Stading and Hermansson (1993) in the case of mixtures of κ -carrageenan–locust bean gum. These authors reported that G' had a maximum for a κ -carrageenan/locust bean gum ratio of 80/20 in 8 mM KCl and then concluded that at this conditions, the two polysaccharides show a strong synergistic effect. Fernandes et al. (1994a,b) and Tako et al. (1984) reported similar results for the same mixture.

In our study, the mucilage is a galactomannan, which does not form a gel by itself (Medina-Torres et al., 2000) but at a given κ -carrageenan/mucilage ratio does form gels with enhanced strength as compared with those formed with pure κ -carrageenan (Fig. 6). In this figure, it is clear that a maximum in G' is obtained for a κ -carrageenan/mucilage ratio of 60/40. Furthermore, for a ratio of 80/20, the G' value is also higher than the one shown by κ -carrageenan pure. These results suggest that under the above conditions, the mucilage and the κ -carrageenan show a synergistic effect. It is possible that the mucilage could aggregate and therefore yield a secondary network producing a stabilization effect and thus an enhancement of the gel strength, as proposed by Fernandes et al. (1994a,b). However, studies on the structure of the gels formed are needed in order to

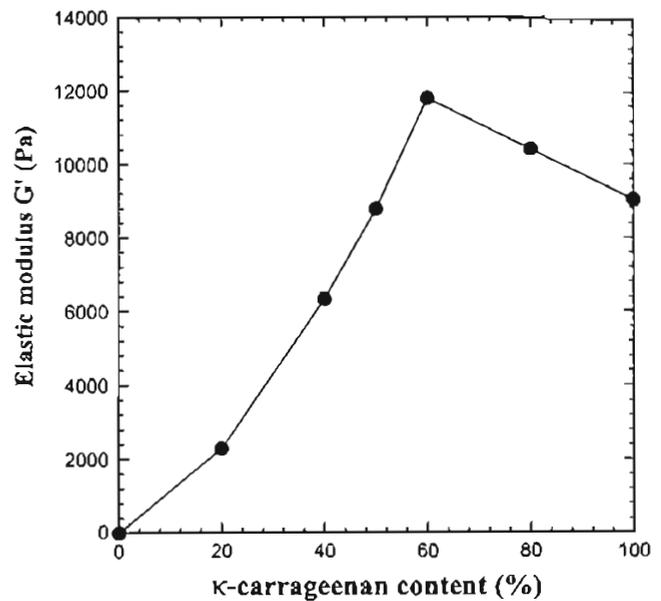


Fig. 6. Elastic modulus as a function of κ -carrageenan fraction in the mixed gel with $l = 12$ mM KCl and total polysaccharide concentration of 2% (w/w). Data at $\omega = 10$ rad/s.

better understand the role of the mucilage in the κ -carrageenan network.

3.2. Resistance to compression

Typical results regarding failure normal stresses and strains for the gels formed with mixtures of κ -carrageenan and *Ofi-m* at $l = 12$ mM KCl are shown in Fig. 7. Table 1 lists the failure properties of these gels, together with those

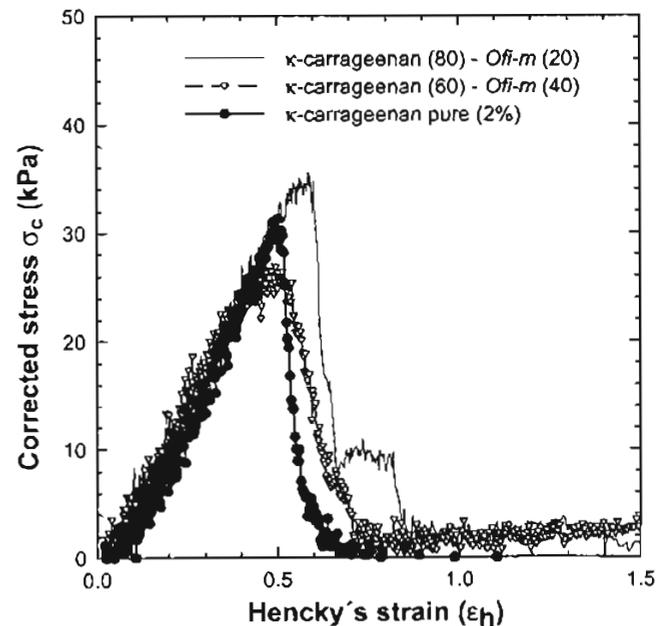


Fig. 7. Failure properties as a function of κ -carrageenan fraction in the mixed gel with $l = 12$ mM and total polysaccharide concentration was 2% (w/w).

Table 1

Mean values of failure properties and Young's modulus for the binary system kappa-carrageenan/mucilage gum and selected gels from literature

% gum substitution	Failure strain ϵ_f	Failure stress σ_f (kPa)	Young's modulus (kPa)	Reference
κ -carrageenan (100/0) at 2% and $I = 12$ mM KCl	0.49	31.01	67.15	This work
<i>Mixtures</i>				
κ -c/ <i>Ofi</i> (80/20)	0.59	35.67	65.85	
κ -c/ <i>Ofi</i> (60/40)	0.49	26.93	59.54	
κ -c/ <i>Ofi</i> (50/50)	0.37	17.58	47.07	
Carrageenan gel, 1.75% polymer	0.50	40.5	–	Mirza and Lelievre (1992)
Carrageenan (CA) and locust bean gum (LBG) mixed gels, 1.75% total polymer, CA/LBG = 60/40	1.09	60.3	–	Mirza and Lelievre (1992)
Gellan low acyl, 1% polymer with 5 mM Ca^{++}	0.38	61.0	–	Tang et al. (1996)
Gellan low acyl, 1% polymer with 20 mM Ca^{++}	0.28	54.0	–	
<i>Mixed gellan gel, 1.0% polymer, high (H)/low acyl (L), H/L = 50/50</i>				
30 mM Ca^{++}	1.03	63.5	–	Mao et al. (2000)
60 mM Ca^{++}	1.06	40.1	–	
<i>Mixed gellan gel, 1.0% polymer, high (H)/low acyl (L), H/L = 25/75</i>				
30 mM Ca^{++}	0.65	56.4	–	
60 mM Ca^{++}	0.70	40.4	–	

κ -c, kappa-carrageenan; *Ofi*, mucilage gum from *Opuntia ficus indica*.

of selected food gels reported in the literature. The Young's modulus for the gels of this work is also included in Table 1. When compared the results of this work with previous reports (Mao, Tang, & Swanson, 2000; Mirza & Lelievre, 1992), it is clear that depending on type of mixtures, concentration and ionic strength, there are several gels with comparable strength and deformability to the gels analyzed in this work. A strong effect of the ionic strength on the failure properties is also noted.

The rupture stress and strain data as a function of κ -carrageenan/mucilage ratios and KCl concentration is shown in Figs. 8 and 9, respectively. The rupture stress gradually increases with potassium concentration, but it decreases as the mucilage concentration increases, except for the 80/20 ratios at 12 and 60 mM KCl. The increase in failure stress for the 80/20 ratios is significant and this again suggests synergy between these two hydrocolloids. This behavior is similar to the one observed by Chen et al. (2001) for κ -carrageenan/locust bean gum mixtures. On the other hand, at all potassium concentrations, the failure strain increased for the pure κ -carrageenan gels (Fig. 9). A similar trend for mixed gellan gels with calcium concentration was reported by Mao et al. (2000). However, as the mucilage concentration increases, failure strain decreases and the behavior is dependent on the ionic strength. At 12 mM KCl, the rupture strain behavior follows a similar trend as the failure stress, this means, for the 80/20 ratio, a significant increase in both failure properties is observed. At these last conditions, the increase in rupture stress and strain with the incorporation of the mucilage gum indicates that the gel becomes harder to fracture.

Young's modulus of pure κ -carrageenan gels at 2% total polymer concentration showed a weak dependence on potassium concentration (see points at 100% κ -carrageenan in Fig. 10). However, as the mucilage gum concentration increases in the binary mixture, Young's modulus increased with increasing potassium

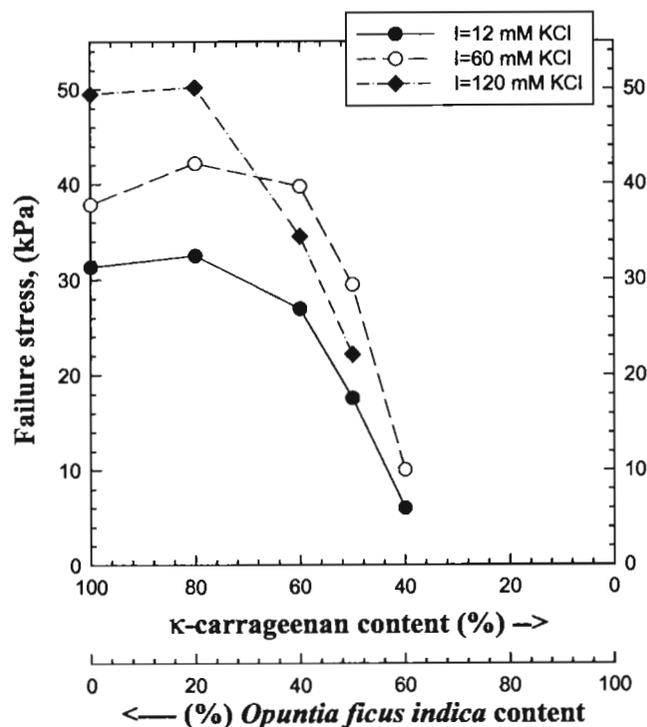


Fig. 8. Failure stress of κ -carrageenan and mucilage gum (*Ofi*) as a function of KCl concentration.

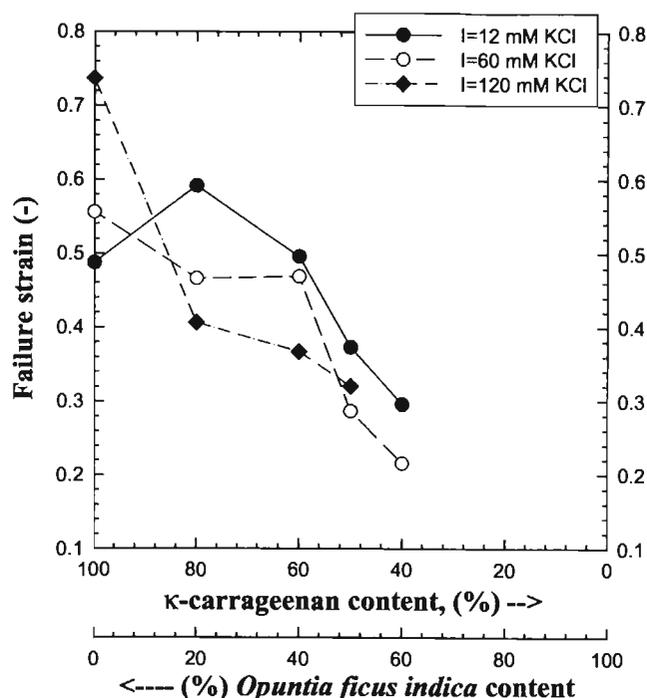


Fig. 9. Failure strain of κ -carrageenan and mucilage gum from *Ofi* as a function of KCl concentration.

concentration up to a maximum value and then decreased with a further increase in mucilage gum. Mao et al. (2000) as well as Tang et al. (1996) reported a similar behavior for mixed gellan gels. On the other hand, Chen et al. (2001) as well as several authors cited in their work did not find any peak when measuring the

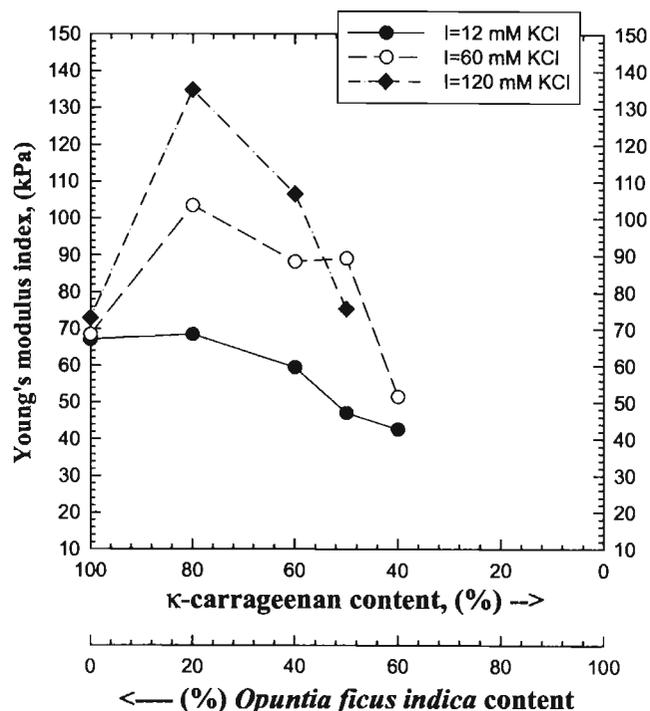


Fig. 10. Young's modulus of mixed κ -carrageenan–mucilage gum from *Ofi* as a function of KCl concentration.

Young's modulus as a function of κ -carrageenan/locust bean gum ratios. The authors suggested differences in the molecular weight of the κ -carrageenan used as a possible reason for their findings. In our study, it should be noted that the maximum value corresponds to 80/20 ratio at all potassium concentrations.

4. Conclusions

The mechanical spectra in the linear viscoelastic region, as a function of mucilage gum concentration and κ -carrageenan or i-carrageenan have been examined. For the 2% total binary system of i-carrageenan and mucilage gum, no enhancement of the mechanical properties with respect to the pure i-carrageenan was observed. On the other hand, for the κ -carrageenan/mucilage gum system, at 80/20 and 60/40 ratios, higher gel rigidity [G'] than the pure κ -carrageenan gels was observed.

Failure properties (strain and stress) were also studied here. The rupture stress increases as the ionic strength (potassium concentration) increases, but it decreases as the mucilage gum increases, except for the binary system κ -carrageenan/mucilage gum at an 80/20 ratio where an increase in this property was observed. Regarding the rupture strain, it decreases as mucilage gum concentration increases and this is a function of the ionic strength, except for the blend κ -carrageenan/mucilage gum at an 80/20 ratio where it increases.

Under the specified experimental conditions, the results of this study suggest that for the binary system of κ -carrageenan and mucilage gum, at an 80/20 ratio, there is a synergistic effect between these two hydrocolloids.

References

- Arnaud, J. P., Choplin, L., & Lacroix, C. (1989). Rheological behavior of kappa-carrageenan/locust bean gum mixed gels. *Journal of Texture Studies*, 19, 419–430.
- Chen, Y., Liao, M. L., Boger, D. V., & Dunstan, D. E. (2001). Rheological characterisation of κ -carrageenan/locust bean gum mixtures. *Carbohydrate Polymers*, 46, 117–124.
- Christensen, O., & Trudsoe, J. (1980). Effect of other hydrocolloids on the texture of kappa carrageenan gels. *Journal of Texture Studies*, 11, 137–147.
- Fernandes, P. B., Goncalves, M. P., & Doublier, J. L. (1994a). Rheological description at the minimum gelling conditions of kappa-carrageenan/locus bean gum systems. *Food Hydrocolloids*, 3/4, 345–349.
- Fernandes, P. B., Goncalves, M. P., & Doublier, J. L. (1994b). Rheological behavior of kappa-carrageenan/galactomannan mixtures at a very low level of kappa-carrageenan. *Journal of Texture Studies*, 25, 267–283.
- Glicksman, M. (1982). Food applications of gums in food carbohydrates. In D. R. Lineback, & G. E. Inglett (Eds.), *IFT basic symposium series* (pp. 270–295). AVI Publishing Company, Inc., Westport, Conn. USA.
- Mao, R., Tang, J., & Swanson, B. G. (2000). Texture properties of high and low mixed gellan gels. *Carbohydrate Polymers*, 41, 331–338.
- Medina-Torres, L., Brito-De La Fuente, E., Torrestiana-Sanchez, B., Kattthain, R. (2000). Rheological properties of the mucilage gum (*Opuntia ficus indica*). *Food Hydrocolloids*, 14, 417–424.

- Mirza, I., & Lelievre, J. (1992). Effect of sample dimensions and deformation rate on the torsional failure of dumbbell shaped gels. *Journal of Texture Studies*, 23, 57–67.
- Mitchell, J. R. (1976). The rheology of gels. *Journal of Texture Studies*, 7, 313–339.
- Morris, E. R., Cutler, A. N., Ross-Murphy, S. B., Rees, D. A., & Price, J. (1983). Rheological studies of specific cation forms of kappa carrageenan gels. *Carbohydrate Polymers*, 1, 5–21.
- Picullel, L., Nilsson, S., & Muhrbeck, P. (1992). Effects of small amounts of kappa-carrageenan on the rheology of aqueous iota-carrageenan. *Carbohydrate Polymers*, 18, 199–208.
- Stading, M., & Hermansson, A. (1993). Rheological behavior of mixed gels of κcarrageenan–locust bean gum. *Carbohydrate Polymers*, 22, 49–56.
- Stanley, N.F. (1990). Carrageenans. In: P. Harris (Ed.), *Food Gels*. Elsevier Applied Science, London. (pp. 79–119).
- Tako, M., Asato, A., & Nakamura, S. (1984). Rheological aspects of the intermolecular interaction between xanthan and locust bean gum in aqueous media. *Agricultural and Biological Chemistry*, 48(12), 2995–3000.
- Tang, J., Tung, M. A., & Zeng, Y. (1996). Compression strength and deformation of gellan gels formed with mono- and divalent cations. *Carbohydrate Polymers*, 29, 11–16.
- Therkelsen, G. H. (1983). In R. L. Whistler, & J. N. BeMiller (Eds.), *Carrageenan in industrial gums* (3rd ed). New York: Academic Press, Inc.
- Whistler, R. L. (1983). Introduction to industrial gums. In R. L. Whistler, & J. N. BeMiller (Eds.), (Vol. 1) (pp. 1–19). *Industrial gums*, New York: Academic Press, Inc.