



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

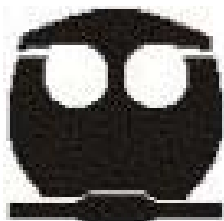
**PROPIEDADES MECÁNICAS Y ESTRUCTURA DE GELES
DE GELANA Y ALMIDÓN DE MAÍZ CEROSO NO
MODIFICADO**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA DE ALIMENTOS**

PRESENTA

GLORIA MARISOL ESCAMILLA LOEZA



CD. UNIVERSITARIA

2006



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	María de los Ángeles Valdivia López
Vocal	Hugo Carreño Ortiz
Secretario	Alberto Tecante Coronel
1er. Suplente	Francisco Javier Casillas Gómez
2do. Suplente	María del Rocío Santillana Hinojosa

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Departamento de Alimentos y Biotecnología
Laboratorio 313, Facultad de Química "E" - UNAM

ASESOR DEL TEMA

Dr. Alberto Tecante Coronel

SUSTENTANTE

Gloria Marisol Escamilla Loeza

AGRADECIMIENTOS

A la DGAPA-UNAM por el apoyo financiero otorgado a través de una beca que me permitió participar en el proyecto IN 112399: “Reología de pastas y geles de almidón en presencia de polisacáridos gelificantes”

A Jorge Sepúlveda de la Unidad de Microscopia del Instituto de Fisiología Celular de la UNAM por su apoyo con el Microscopio electrónico.

A la M. en C. María del Carmen Núñez Santiago del CEPROBI-IPN, por su apoyo para la obtención de los perfiles de gelatinización de almidón por calorimetría diferencial de barrido y viscoamilografía Brabender.

A la M. en C. Graciela Martínez Cruz de la FESC-UNAM por el análisis de contenido de iones de la gelana.

Al Dr. Alberto Tecante Coronel por su invaluable tiempo, apoyo y dedicación incondicional que me ofreció durante la realización de este trabajo.

A la UNAM por la formación académica que me dio por medio de sus profesores.

CONTENIDO

	Página
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE CUADROS	ii
RESUMEN	iii
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I. ALMIDON Y GELANA	3
I.1 Almidón	3
I.1.1 Estructura	4
I.1.2 Amilosa	4
I.1.3 Amilopectina	5
I.2 Almidón ceroso	6
I.3 Aplicaciones	6
I.4 Gelana	7
I.4.1 Estructura	7
I.4.2 Características	7
I.4.3 Formación de geles	9
I.4.4 Aplicaciones	10
CAPITULO II. ESTUDIOS PREVIOS	12
II.1 Gelana	12
II.2 Almidón	15
CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	17
III.1 Materiales	17
III.2 Preparación de geles	17
III.3 Preparación de pastas de almidón	18
III.4 Preparación de geles de gelana	19
III.5 Preparación de mezclas	19
III.6 Compresión uniaxial lubricada	20
III.7 Tratamiento de datos	20
III.8 Representaciones gráficas	22

III.9	Determinación de valores de fractura	22
III.10	Efecto de la adición de almidón a los geles de gelana	22
III.11	Microscopía electrónica de barrido	23
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		24
IV.1	Señal primaria carga – tiempo	24
IV.2	Perfil de compresión y fractura de los geles de gelana	25
IV.3	Estructura de los geles de gelana	27
IV.4	Estructura de las pastas de almidón	28
IV.5	Perfil de compresión y fractura de las mezclas gelana y almidón	31
IV.6	Estructura de las mezclas almidón y gelana	33
IV.7	Propiedades mecánicas de todos los geles	41
	IV.7.1 Esfuerzo de fractura	41
	IV.7.2 Deformación de fractura	42
	IV.7.3 Módulo de Young	43
CONCLUSIONES		46
ANEXO		47
BIBLIOGRAFÍA		49

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
I.1 Ramificación de las moléculas de amilopectina (a). representación esquemática del amilasa (hélices) y amilopectina (ramas) (b).	4
I.2 Estructura química (a) y enrollamiento helicoidal del amilosa	5
I.3 Estructura de la gelana de alto acilo o nativa (a) y de bajo acilo (b)	8
I.4 Esquema de la transición termorreversible orden – desorden involucrada en la gelificación de la gelana	10
III.1 Perfil de la gelatinización Brabender del almidón Staley® 7530 Waxy No.1.	18
III.2 Termograma de calorimetria diferencial de barrido de la gelatinización de almidón Staley® 7530 Waxy No.1.	18
IV.1 Señal típica carga – tiempo durante la compresión de un gel con 0.2%de gelana y 6% de almidón	24
IV.2 Esfuerzo y deformación de fractura de geles con 0.1, 0.2 y 0.3% de gelana y 10mM de CaCl ₂	26
IV.3 Micrografías de geles con 0.1% (a, b, c) y 0.3%(d, e, f) de gelana con 10mM de CaCl ₂	28
IV.4 Micrografías de pastas con 1% de almidón	29
IV.5 Efecto de la adición de almidón sobre el esfuerzo y la deformación de Henky de geles de gelana.	32
IV.6 Micrografías de mezclas de almidón (2%) con gelana (0.1%)	34
IV.7 Micrografías de mezclas de almidón (3%) con gelana (0.1%)	35
IV.8 Micrografías de mezclas de almidón (5%) con gelana (0.1%)	36
IV.9 Micrografías de mezclas de almidón (1%) con gelana (0.3%)	37
IV.10 Micrografía de geles de gelana de 0.3% con almidón 2% (a, b, c) y 3% (d, e, f)	38
IV.11 Micrografia de geles de gelana 0.3% con almidón 5%	39

IV.12 Esfuerzo de fractura de geles de gelana – almidón para distintas concentraciones de almidón.	41
IV.13 Deformación de Henky a la fractura de geles de gelana – almidón para distintas concentraciones de almidón.	43
IV.14 Módulos de Young de geles de gelana – almidón para diferentes concentraciones de almidón.	44

LISTA DE CUADROS

Cuadros	Página
I.1 Clasificación del almidón según su origen	3
I.2 Clasificación del almidón con base en diferentes procesos de obtención	3
A.1 Esfuerzo de fractura promedio de geles de gelana sola y sus mezclas con almidón	47
A.2 Deformación de fractura promedio de geles de gelana sola y sus mezclas con almidón	47
A.8 Módulo de Young promedio de geles de gelana sola y sus mezclas con almidón	48

RESUMEN

Se investigó de qué manera la proporción de gelana y almidón modificado influye en las propiedades mecánicas y la estructura de sus mezclas. Se usó almidón de maíz ceroso (waxy) no modificado en concentraciones de 1 a 7% y gelana en concentraciones de 0.1, 0.2 y 0.3%. Se adicionó cloruro de calcio (10 mmol/dm^3) para inducir la gelificación de la gelana. Para expresar las propiedades mecánicas se determinó el esfuerzo de fractura, la deformación de fractura y el módulo de Young en régimen de compresión uniaxial lubricada a una velocidad de 20 mm/min hasta una deformación relativa de 50%. La estructura fue examinada por medio de microscopía electrónica de barrido. Las mezclas de ambos componentes y el almidón solo fueron cocidas hasta 92 °C a una velocidad de 1.5 °C/min, mientras que la gelana se preparó por calentamiento hasta 80 °C a la misma velocidad. El almidón tuvo un efecto considerable sobre los geles de gelana sola. Los geles de las mezclas fueron menos tolerantes a la deformación, menos rígidos y fuertes que los geles de gelana sola que fueron más rígidos y quebradizos. La deformación relativa de fractura y el módulo de Young disminuyeron con la adición de almidón, lo que significa geles menos rígidos y menos fuertes. Físicamente los geles de gelana sola y de sus mezclas con almidón fueron turbios haciéndose más opacos con el aumento de la concentración de almidón. Durante la compresión ninguna mezcla expulsó disolvente lo cual fue interpretado como una indicación de estabilidad ante la sinéresis. La microscopía electrónica de barrido muestra que la red formada por la gelana se hace más compacta con el aumento de su concentración y que el almidón adicionado ocupa los espacios de la estructura en forma de filamentos o fibrillas presumiblemente de amilopectina. De esta forma la presencia de almidón y el aumento de la concentración de ambos polímeros modificó la estructura de los sistemas y por ende sus propiedades mecánicas.

INTRODUCCIÓN

Este trabajo forma parte de un proyecto cuyo objetivo es determinar las propiedades viscoelásticas de geles formados por mezclas de almidón-hidrocoloide. Se investigaron las propiedades mecánicas y la estructura de mezclas almidón de maíz ceroso no modificado con gelana usando deformación por compresión uniaxial lubricada y microscopia electrónica de barrido. Los antecedentes directos de este estudio son los reportes previos en régimen de cizalla oscilatoria de baja amplitud en los que se observaron cambios notables en el comportamiento del almidón de maíz al adicionarle gelana o kapa carragenina (Tecante y Doublier, 1999; Rodríguez-Hernández et al., 2000; Sosa-Herrera et al., 2000). En mezclas de gelana con almidón de maíz ceroso ya sea modificado o no modificado el polisacárido que ha dominado las propiedades viscoelásticas es la gelana. Pequeñas cantidades de éste polisacárido tienen gran efecto sobre la rigidez de los geles.

Estas observaciones motivaron el estudio actual de las propiedades mecánicas de estas mezclas, pero ahora bajo condiciones de deformación totalmente diferentes de las usadas en dichos estudios previos. Las nuevas condiciones van más allá de una deformación lineal, en la cual el esfuerzo es proporcional a la deformación, y por lo tanto comprenden además de dicha zona otra no lineal. Adicionalmente se usan condiciones muy diferentes de deformación, a saber, en ausencia de cizalla en un régimen de compresión uniaxial.

Por ello el objetivo principal de este estudio es determinar las propiedades mecánicas, esfuerzo y deformación de fractura así como el módulo de Young, el cual es una medida de la rigidez inicial del gel que se manifiesta como una resistencia a deformarse por la aplicación de un esfuerzo, de geles gelana-almidón para saber hasta qué punto la proporción de ambos polisacáridos afecta las propiedades mecánicas de los geles en relación con aquellos de la gelana sola. Asimismo, se busca interpretar los comportamientos mecánicos a la luz de la observación de la estructura y morfología de los componentes solos y combinados examinados por microscopia de barrido electrónico.

Las características del almidón son importantes y por ello se seleccionó almidón de maíz ceroso no modificado, esencialmente libre de amilosa para solamente tener gelana y amilopectina y evitar tener un tercer componente que haría más difícil la interpretación de los resultados. Otra razón es que existe relativamente poca información sobre el

comportamiento de almidones modificados en combinación con agentes formadores de geles. Esto, a pesar de la reconocida importancia tecnológica de estos materiales como agentes funcionales en alimentos preparados.

El trabajo está dividido en cuatro partes. En el Capítulo 1 se hace una presentación breve de las principales características y propiedades de ambos polisacáridos, resaltando los rasgos primordiales de cada uno de ellos. En el Capítulo 2 se revisan de manera concisa los resultados observados por otros autores quienes han investigado las propiedades mecánicas de geles de gelana principalmente. Dicha revisión pretende ser más representativa que exhaustiva. El Capítulo 3 incluye los detalles de la metodología experimental y finalmente en el Capítulo 4 se presentan y discuten los resultados del estudio. Asimismo, se ofrecen las principales conclusiones.

CAPITULO I

ALMIDON Y GELANA

I. 1 ALMIDON

El almidón es un glucano compuesto por dos polímeros principales, amilopectina y amilosa que se encuentra en forma de partículas llamadas gránulos. Es una de las formas naturales de almacenar energía para el crecimiento y reproducción de especies de plantas (Belitz y Grosh, 1999). Comúnmente los almidones alimenticios se obtienen de semillas, legumbres, tubérculos, raíces, tallos y polen de plantas superiores (Cuadro I.1). Algunas frutas también contienen cantidades significativas de almidón que es convertido en azúcar durante su maduración. El almidón es parte fundamental de la dieta del hombre (Belitz y Grosh, 1999).

Tubérculos y raíces	Cereales (semillas)	Tallo
Papa	Maíz	Sorgo
Tapioca	Maíz ceroso	
Camote	Trigo	
	Arroz	

Cuadro I.1. Clasificación del almidón según su origen.

Los almidones y sus derivados tienen gran significado en la industria de alimentos, textil y del papel. Los almidones de distinta procedencia tienen características diferentes y distintivas; su forma, tamaño, distribución, composición, grado de cristalinidad, posición del hilio y el intervalo de gelatinización pueden ser utilizados para identificar la fuente del almidón o el origen botánico (Cuadro I.2). La morfología de los gránulos de almidón ha sido estudiada usando microscopía de luz, microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de barrido.

Crudo	(por extracción)
Modificado	(tratado químicamente)
Pregelatinizado	(precocción o hinchamiento del gránulo con agua fría)
Mezclado	(combinaciones)

Cuadro I.2. Clasificación del almidón con base en diferentes procesos de obtención.

I.1.1 ESTRUCTURA

El almidón es una mezcla de dos glucanos, amilosa y amilopectina (Figura I.1). El 70% aproximadamente de la masa de un gránulo de almidón se considera cristalino y el 30% aproximadamente amorfo. En las zonas amorfas se localiza la mayor parte del amilosa, aunque también una fracción considerable de amilopectina. Las zonas cristalinas están formadas predominantemente por amilopectina, debido a su estructura ramificada, mientras que el amilosa por ser de estructura lineal se disuelve fácilmente de la fracción cristalina del gránulo de almidón (Belitz y Grosh, 1999).

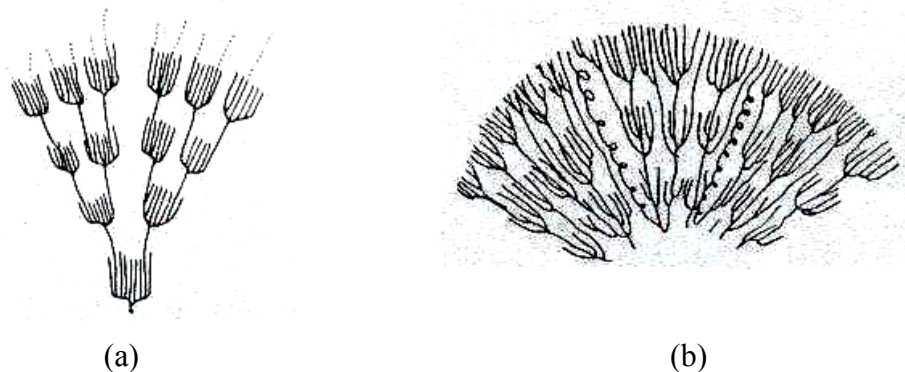


Figura I.1. Ramificación de las moléculas de amilopectina (a). Representación esquemática de la disposición del amilosa (hélices) y el amilopectina (ramas) (b).

I.1.2 AMILOSA

El amilosa es un polímero de glucosa que puede adoptar conformaciones helicoidales (Figura I.2). El contenido de amilosa varía con la fuente botánica del almidón, pero generalmente es de 20 a 30% para almidones de cereales. Es generalmente insoluble o poco soluble en agua y sólo se disuelve mediante el uso de condiciones más o menos drásticas,

por ejemplo con altas temperaturas o por ruptura de los puentes de hidrógeno con reactivos adecuados como las bases fuertes. Se han desarrollado variedades de cereales denominadas de alta amilosa las cuales contienen de un 40 a un 70% de amilosa. Por otro lado, el almidón de ciertas variedades de maíz, avena y arroz llamadas cereas o cerosas, no contiene cantidades apreciables de amilosa (0 a 3%) (Hood, 1992).

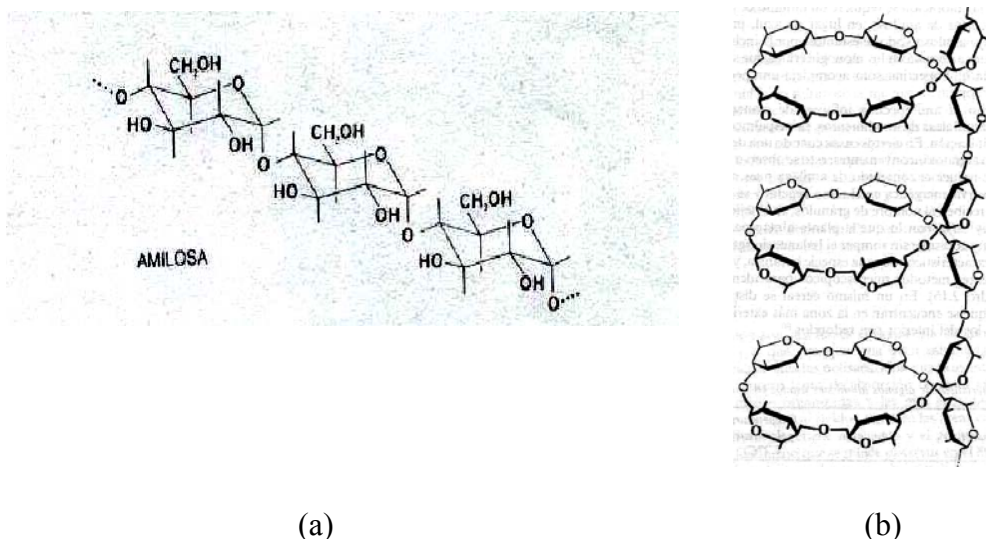


Figura I.2. Estructura química (a) y enrollamiento helicoidal del amilosa (b).

I.1.3 AMILOPECTINA

El amilopectina es un polímero altamente ramificado en el cual las ramificaciones ocurren cada 15 a 25 unidades lineales de glucosa. Su masa molecular varía de 1×10^6 a 1×10^9 (Colonna et al., 1981). Como polisacárido ramificado es más soluble que los lineales, puesto que disminuye las interacciones entre cadenas y facilita, por tanto, la solvatación. Las disoluciones de estos polisacáridos tienen una viscosidad menor que las de los lineales. El amilopectina, por calentamiento en agua, forma soluciones claras y de alta viscosidad, que son además filamentosas y cohesivas (Hulleman, et al., 1998). No tiene casi tendencia a la retrogradación, ni presenta envejecimiento, ni forma geles aunque la concentración sea muy alta.

Tanto el amilosa como el amilopectina influyen de manera determinante en las propiedades sensoriales y reológicas de los almidones, principalmente en su capacidad de hidratación y

gelatinización. La estructura rígida de los gránulos está integrada por capas concéntricas de amilosa y de amilopectina distribuidas radialmente que permanecen inalterables durante la molienda, el procesamiento y la obtención de los almidones comerciales.

I. 2 ALMIDON CEROSO

Los almidones cerosos contienen pequeñas cantidades de amilosa, usualmente menos de 2% o carecen de este polímero lineal. El almidón de maíz ceroso se deriva del grano de *Zea mays L.* La extracción del almidón es igual que en el proceso de molienda-húmeda para el maíz no-ceroso, para obtener productos de almidón especializado para usos tanto industrial como de alimento. Las pastas del almidón de maíz ceroso, tienen características de extensibilidad y generalmente texturas indeseables para las aplicaciones de alimentos. Debido a la carencia de amilosa en las pastas de almidón ceroso no forman geles y se retrogradan lentamente (Bowers, 1992). Las propiedades de la pasta del almidón ceroso son más parecidas a aquellos almidones de raíces que de otros cereales. Las pastas cocidas de almidón ceroso desarrollan una viscosidad aparente y suspensiones de buena claridad. Estando esencialmente libres de amilosa, las pastas de almidón ceroso de maíz tienden, por encima del promedio de otros tipos de almidón, a la resistencia a la sinéresis y exhiben consistencias poco elásticas y fibrosas cuando se enfrían, en contraste con el gel de almidón de maíz normal.

I. 3 APLICACIONES

Los almidones normales y los modificados de varios orígenes botánicos, maíz, trigo, arroz, papa, tapioca y sorgo, son algunos de los que se han utilizado para controlar y/o modificar las propiedades fisicoquímicas y características de algunos alimentos. Por ejemplo formar geles, espesar, adherir, retener humedad, estabilizar, texturizar y formar películas. El maíz ceroso no proporciona sabor a cereal a los alimentos que se aplica a diferencia del almidón de maíz normal. Es un excelente material para modificar y producir una línea de estabilizadores de alimentos. El almidón ceroso rige una mayor parte del mercado cuando el propósito es modificar el espesamiento del alimento a utilizar. Así también ha sido

utilizado en alimento enlatado para perro y dulces de merengue blando (Smith, 1992). Los almidones también pueden ser utilizados para cumplir funciones más sofisticadas como la adhesión, el encapsulamiento de sabores y la extensión de otros ingredientes como las gelatinas, gomas, grasas o fibras dietéticas.

I. 4 GELANA

La gelana es un polisacárido extracelular semisintético o natural modificado, producido por la fermentación aerobia de *Sphingomonas elodea* (anteriormente llamada *Pseudomonas elodea*). La gelana que se obtiene directamente del caldo de fermentación, es un polisacárido altamente acilado conocido como gelana nativa el cual a través de un proceso de desacilación con un álcali se convierte en gelana de bajo acilo. La gelana es distinguida por su versatilidad en la formación de geles, compatibilidad con los diferentes ingredientes en los alimentos y por su fácil solubilidad en agua. La gelana es, después de la xantana, el segundo polisacárido producido por fermentación aprobado como aditivo alimentario por la Administración de Fármacos y Alimentos de los Estados Unidos de Norteamérica (FDA por sus siglas en inglés). También ha sido aprobada por otras organizaciones como el Comité Conjunto FAO/OMS de Expertos sobre Aditivos Alimenticios (Joint FAO/WHO Experts Committee on Food Additives, JECFA por sus siglas en inglés). En México su uso ha sido aprobado por la Secretaría de Salud a través del acuerdo por el que se determinan las sustancias permitidas como aditivos y coadyuvantes en alimentos (DOF, 15 de diciembre de 1999). Tiene un uso potencial en los sistemas alimenticios por su alta capacidad de gelificación y por la amplia gama de texturas que imparte (Dziezak, 1991; Mao et al., 2000; Sanderson, 1990; Whistler et al., 1993).

I.4.1 ESTRUCTURA

La gelana es una cadena lineal de unidades repetidas de glucosa, ramnosa y ácido glucurónico. Estructuralmente consiste en unidades repetidas de 1,3 β -D-glucosa, 1,4 β -D-ácido glucurónico, 1,4, β -D-glucosa y 1,4 α -L-ramnosa (Figura I.3). En su estado nativo o su forma de alto acilo, dos acilos sustituyentes, acetato y glicerato, están presentes. Ambos

sustitutos están localizados en el mismo residuo de glucosa y en promedio, hay un glicerato por repetición y un acetato por cada dos repeticiones. La gelana de bajo acilo es resultado de la desacilación, es decir cuando los grupos acilo son removidos totalmente. Los grupos acilo tienen una profunda influencia sobre las características del gel. La forma de alto acilo produce geles suaves, elásticos y no quebradizos mientras que la forma de bajo acilo produce geles firmes, no elásticos y quebradizos (Sanderson, 1990).

I.4.2 CARACTERÍSTICAS

El polímero requiere calentamiento gradual para lograr su completa disolución. El intervalo de temperatura a utilizar está en función de la concentración de polímero y de catión. Las soluciones de gelana experimentan cambios termodinámicamente reversibles en la viscosidad, es decir, cuando se prepara una solución acuosa de gelana libre de iones, ésta puede ser calentada y enfriada sin gelificar; por lo que la gelana requiere la presencia de algunos cationes monovalentes o divalentes para gelificar. Así como los geles de gelana pueden modificar su textura por la concentración y tipo de catión, también lo hacen por la adición de otros polisacáridos (Dziezak, 1990; Mao et al., 2001).

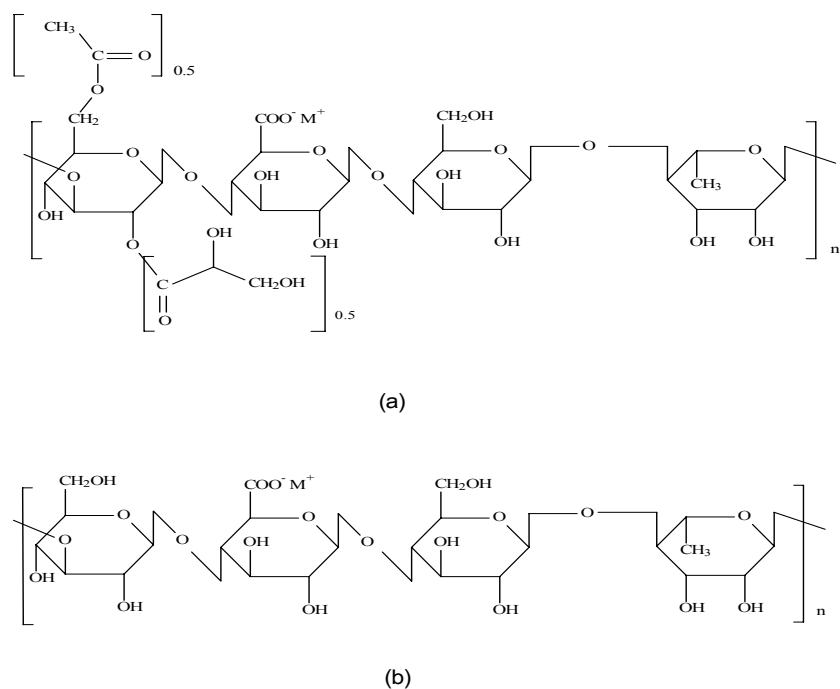


Figura I.3. Estructura de la gelana de alto acilo o nativa (a) y de bajo acilo (b).

I.4.3 FORMACION DE GELES

La gelana es un agente gelificante multifuncional que puede ser utilizado solo o en combinación con otros productos para producir una amplia variedad de texturas. Es extremadamente efectiva a bajas concentraciones para formar geles. Comercialmente se encuentra disponible en dos tipos: de alto y bajo acilo (Mao et al., 2001). Las características del gel varían de acuerdo con el contenido de acilo en el polisacárido (alto o bajo acilo). Los geles elásticos se producen con gelana nativa con grupos o-acetil y o-gliceril; mientras que un gel firme y quebradizo se obtiene cuando el polisacárido ha sido desacilado (Whistler et al., 1993).

Los geles pueden ser modificados cambiando el tipo y concentración de cationes, lográndose diferentes grados de fuerza. Iones divalentes como el magnesio o el calcio, interaccionan con el grupo COO^- del ácido glucurónico y con el agua, estabilizando la estructura responsable de la formación del gel de la gelana por lo que tienen mayor efecto que los iones monovalentes como Na^+ o K^+ . Entre los divalentes el Ca^{+2} es el que tiene mayor efecto para la fuerza del gel. Los geles se preparan fácilmente por dispersión bajo agitación constante en agua fría y posterior calentamiento hasta $75\text{ }^\circ\text{C}$, seguida de la adición de la proporción de cationes y posterior enfriamiento para formar el gel (Dziezak, 1990). Cuando se utiliza a niveles inferiores de 0.05%, la gelana produce sistemas de baja viscosidad, que pueden formar geles al enfriarse siempre y cuando se hayan agregado iones. La gelana también puede lograr diferentes grados de textura, de elástica a quebradiza cuando se combina con otros agentes gelificantes o no gelificantes. Puede formar geles termorreversibles o mantener su estructura cuando se cambian las condiciones de la mezcla. Como se muestra en la Figura I.4, la formación de gel involucra una transición orden-desorden en la cual cadenas en forma de hebra aleatoria se unen para formar dobles hélices que se agregan para formar una red tridimensional.

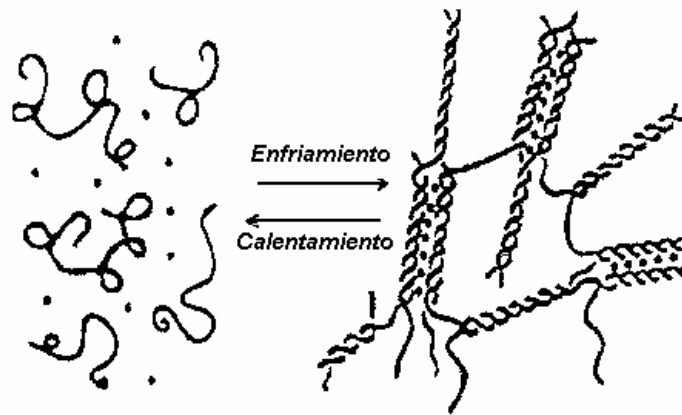


Figura I.4. Esquema de la transición termoreversible orden-desorden involucrada en la gelificación de gelatina.

Una forma de examinar la textura de cualquier gel es la técnica de Análisis de Perfil de Textura (TPA por sus siglas en inglés). En esta técnica la muestra se somete a dos ciclos consecutivos de compresión que tratan de simular la masticación. Los resultados se expresan a través de varias cantidades que en su conjunto expresan la dureza o fuerza del gel, su resistencia, su firmeza, su fragilidad y su elasticidad. Cada uno de ellos tiene un significado en relación con los atributos de textura. Los geles de gelatina de bajo acilo son similares en textura a los geles de agar y carragenina, los tres forman geles firmes y quebradizos.

I.4.4 APLICACIONES

La gelatina puede beneficiar numerosos tipos de productos por ser un excelente agente espesante, estabilizante y gelificante. Otras propiedades notables son la claridad de sus geles, su estabilidad entre pH 3.5 a 8 y su capacidad para la liberación de sabores (Dziezak, 1990). Como ejemplo de los productos en los que encuentra utilidad son: confitados, jaleas, mermeladas, pudines, alimentos congelados, productos secos y alimentos para mascotas. Este multifuncional agente gelificante puede ser utilizado solo o en combinación con otros

productos para producir una amplia variedad de texturas, ya que es altamente eficaz aun utilizándose en bajas concentraciones. Variando la relación de ambos tipos de gelana (de bajo o alto acilo) se producen una amplia variedad de texturas. La gelana de alto acilo puede utilizarse a bajas concentraciones para formar geles fluidos. Cuando estos geles fluidos son sometidos a cizalla durante su enfriamiento se provoca una interrupción de la gelación normal de la gelana resultando en gel fluido con una estructura líquida suave y homogénea. Este tipo de sistema es extremadamente eficiente para suspender una amplia variedad de sólidos y como emulsificante de aceite, hierbas, pulpa de frutas y cocoa.

CAPITULO II

ESTUDIOS PREVIOS

II.1 GELANA

Los reportes de la literatura incluyen el examen de las propiedades mecánicas y de perfil de textura de geles de gelana sola, de gelana mezclada con co-solutos de baja masa molecular y de mezclas con otras macromoléculas. No obstante, no existen reportes de mezclas con almidones de cualquier tipo. En este capítulo sólo se incluyen los estudios que reportan las propiedades mecánicas ya sea de gelana sola o mezclada omitiéndose aquellos de perfil de textura (TPA por sus siglas en inglés) y de cizalla oscilatoria de baja amplitud (SAOS por sus siglas en inglés). La razón de ello, es que la información que se obtiene es diferente y no puede compararse con la obtenida aquí y porque en este trabajo sólo se examinaron las propiedades mecánicas y no las de TPA y SAOS. No obstante los estudios donde se usan la última prueba están disponibles en la literatura (Loisel et al., 2000; Rodríguez-Hernández et al., 2001; Sosa-Herrera et al., 2001; Tecante y Doublier, 1999).

Tang y colaboradores (1995) estudiaron las propiedades mecánicas de geles de gelana bajo compresión uniaxial lubricada a una velocidad de 20 mm/min. Examinaron concentraciones de 0.2 a 2.2% con calcio (1.5 a 80 mM) y magnesio (1.5 a 60 mM). La fuerza de los geles aumentó con el incremento de la concentración del polímero y también aumentó de forma lineal con la concentración de catión. Los geles formados en presencia de calcio fueron aproximadamente 1.2 veces más fuertes que con magnesio. Sin embargo, un exceso de cationes debilitó los geles. La diferencia en fuerza entre los geles, se atribuyó a las diferencias de diámetro que tienen los iones de calcio con respecto a los de magnesio y el efecto que esta diferencia causa en las zonas de unión entre cadenas de gelana.

Tang y colaboradores (1997) estudiaron la relación esfuerzo-deformación de geles de gelana en tensión, compresión y torsión. Examinaron cuatro concentraciones de polímero en el intervalo 0.6 a 1.8% en combinación con siete concentraciones de iones de calcio (1.5 a 60 mM). En las pruebas de compresión se usaron especímenes cilíndricos con placas lubricadas y una velocidad de 20 mm/min. Los geles mostraron mayor rigidez en tensión que en compresión y el módulo de elasticidad aumentó al incrementar la concentración del

polímero. Se observó que las bajas deformaciones favorecen un comportamiento lineal entre el esfuerzo y la deformación. Cuando las deformaciones son grandes, los geles son más rígidos en las pruebas de tensión que en las de compresión y las de torsión.

Tang y colaboradores (1998) efectuaron pruebas de relajación de esfuerzo para examinar las propiedades de geles de gelana. Examinaron geles cilíndricos de 21 y 31 mm de diámetro con 1 y 2% de gelana y concentraciones de calcio de 2 a 32 mM. Los geles fueron comprimidos a una velocidad constante hasta una deformación dada, que se mantuvo por 20 min mientras se registró la disminución del esfuerzo con el tiempo hasta observar un valor de equilibrio. Las velocidades de compresión fueron 3, 30 y 300 mm/min, en un intervalo de deformación de 3 a 20%. La relajación varió de manera inversamente proporcional al diámetro de los geles y esto fue atribuido al tamaño de los poros del gel. La longitud del cilindro no afectó la relajación. La variación de la velocidad no tuvo efecto sobre el valor de equilibrio del esfuerzo. A mayor concentración de polímero, los geles mostraron un esfuerzo de equilibrio mayor el cual aumentó con el aumento de la concentración de calcio. Este estudio indica que el esfuerzo de relajación de geles de gelana está asociado con la liberación de la presión hidrostática que provoca la compresión del gel. La presencia de esfuerzos de relajación mayores fue relacionada con geles con poros de mayor tamaño y de diámetros pequeños.

Las pruebas de compresión también han sido usadas para estudiar el efecto de la conformación y la masa molar de co-solutos sobre las propiedades mecánicas de geles de gelana (Sworn y Kasapis, 1998). Se examinaron geles con 0.5% de gelana y fructosa, glucosa, sacarosa o maltosa como co-solutos en concentraciones de 0 a 60%. La velocidad de compresión fue de 51 mm/min y la deformación de 70%. El módulo de elasticidad, el esfuerzo y la deformación se usaron para expresar las propiedades mecánicas de los geles. Este estudio muestra que tanto la concentración, como la conformación y la configuración (monoméricos o diméricos) de los co-solutos, afectan notablemente las propiedades de los geles. Los efectos son mayores cuando los niveles de co-solutos son altos. Para concentraciones de 60% de estos solutos el módulo del gel disminuyó dependiendo del co-soluto. La disminución fue mayor para la fructosa que para la glucosa y la sacarosa. Esto indica que la presencia de co-solutos afecta la agregación y que este efecto es diferente dependiendo de la conformación de los anillos y de la masa molar del co-soluto. La firmeza

de los geles aumenta en presencia de maltosa. La sacarosa al tener una mayor capacidad de hidratación que la maltosa, facilitó la formación de geles más estables y con menor exudación de disolvente.

Las propiedades de geles formados por mezclas de gelana de alto (GAA) y de bajo (GBA) acilo han sido estudiadas hace poco (Mao et al., 2000). El interés fue estudiar el efecto de la concentración total de polímero, la concentración de cloruro de calcio (2 a 80 mM) y la proporción GAA/GBA, sobre las propiedades mecánicas de estas mezclas bajo régimen de compresión de piezas cilíndricas a una velocidad de 0.3 mm/s. El módulo de Young se usó para expresar la firmeza del gel. La deformación de caída, es decir, la deformación después de un máximo, aumentó con el aumento de la proporción GAA/GBA. Bajas proporciones GAA/GBA resultan en geles más fuertes presumiblemente porque la gelana de bajo acilo forma redes más fuertes que la de alto acilo. La relación entre la fuerza del gel y la concentración de polímero y de ión calcio fue similar a la fuerza de los geles de bajo acilo. La concentración de calcio para la cual la fuerza fue máxima fue de alrededor de 30 mM para las mezclas estudiadas. Por ello esta concentración se consideró la óptima. Sin embargo, la máxima firmeza de los geles se observó para concentraciones de calcio de aproximadamente 10 mM. Estos resultados muestran que la relación GAA/GBA es más importante que la concentración total en las propiedades mecánicas de estos geles binarios. Tang y colaboradores (2001) estudiaron el efecto de la adición de fructosa o sacarosa sobre la temperatura de gelificación, la claridad y la firmeza de geles de gelana. Se examinaron concentraciones de 15 a 35% de fructosa o sacarosa y diferentes concentraciones y tipo de catión (CaCl_2 : 2 a 40 mM o NaCl : 20 a 450 mM). Se comprimieron especímenes cilíndricos a una velocidad de 20 mm/min hasta su fractura. La fuerza de los geles aumentó con el aumento de la concentración de sacarosa. Grandes concentraciones de calcio combinadas con un aumento en la concentración de sacarosa provocan una disminución en la fuerza de los geles.

II.2 ALMIDÓN

En el caso del almidón existen aún menos reportes sobre propiedades mecánicas de sus geles. Los estudios se han concentrado en sus propiedades de flujo y viscoelásticas donde la información es abundante. Los reportes existentes muestran los resultados de mezclas de almidón con otras macromoléculas.

Christianson y Bagley (1989) usaron pruebas de compresión uniaxial lubricada para estudiar el efecto de la temperatura y el tiempo de almacenamiento sobre las propiedades mecánicas de mezclas binarias de almidón de maíz o de arroz gelatinizado con xantana, guar, carboximetilcelulosa y carragenina. Usaron una concentración de almidón de 10% y los hidrocoloides en una concentración de 0.5% (guar, CMC y carragenina) y 0.25% (xantana). Los geles se almacenaron a 21 y 4 °C durante 120 h y las propiedades mecánicas se examinaron cada 24 h. De acuerdo con estos autores la porción lineal de la curva esfuerzo-deformación es más corta en los geles almidón-hidrocoloide y más larga en los geles de almidón. El esfuerzo de fractura es mayor con la consecuente reducción en la deformación con el tiempo de almacenamiento. Esto indica que los geles comienzan a endurecerse durante el almacenamiento a 4 °C haciéndose más fuertes, probablemente por la retrogradación del almidón. Para los geles almacenados a 21 °C no se encontró gran modificación en su comportamiento. Así, la respuesta de los geles durante las pruebas de compresión depende del tipo de almidón e hidrocoloides utilizados y puede ser una forma útil de examinar el cambio de las propiedades con el almacenamiento.

Bagley y colaboradores (1985) estudiaron el efecto de la fricción sobre geles de gelatina y almidón en pruebas de compresión. Se usaron geles con 10% de gelatina y una velocidad de compresión de 50 mm/min. La fuerza del gel aumentó rápidamente hasta un máximo y mostró una posterior caída. Haciendo la misma prueba, pero lubricada entre la placa de compresión y el gel, la fuerza se mantuvo constante. Se comprimieron geles de almidón de trigo cocido durante 30 min a 94 °C. Al unir el gel a la placa de compresión con adhesivo de cianocrilato, la fuerza aumentó rápidamente hasta la fractura del gel y luego disminuyó drásticamente. Las pruebas de compresión no lubricada muestran que la fuerza aumenta un

poco sin fracturar el gel. Cuando la compresión es lubricada, se observa un comportamiento lineal.

Christianson y colaboradores (1986) estudiaron el comportamiento de geles de almidón de trigo, de maíz o de arroz en compresión uniaxial lubricada y no lubricada. Examinaron geles preparados con 10% del almidón correspondiente a cocido a 80, 94 y 121 °C. La velocidad de compresión fue de 50 mm/min hasta fracturar los geles. En las pruebas de compresión lubricada, se observó un comportamiento no lineal para todas las muestras y la respuesta para una deformación superior de 30% fue casi idéntica para los geles preparados a temperaturas de 80 y 94 °C. La respuesta de las muestras preparadas a 121 °C para bajas deformaciones fue notablemente baja. Todas las muestras fueron deformadas más allá de la fractura. En las pruebas de compresión no lubricada, se encontró un comportamiento muy similar al de las pruebas de compresión uniaxial lubricada proporcionando datos de esfuerzo de ruptura reproducibles.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental constó de la preparación de geles, almacenamiento de éstos, pruebas mecánicas de compresión uniaxial lubricada, tratamiento de datos, construcción de gráficas, determinación de los valores máximos de ruptura y módulos de Young, análisis del efecto de la adición del almidón a los geles de gelana y observaciones por microscopía electrónica a vacío de las estructuras de las mezclas elegidas por su comportamiento en las pruebas mecánicas.

III.1 MATERIALES

Los geles se prepararon usando los siguientes polisacáridos grado alimenticio: almidón de maíz ceroso no reticulado (Staley® 7350 Waxy No.1, lote No. SGDF7104A, Staley, USA), gelana de bajo acilo (Kelcogel, lote #07254A, Kelco, San Diego, USA). El contenido (ppm) catiónico de la gelana determinado por espectroscopía de absorción atómica y fotometría de flama es: $\text{Na}^+ = 9700$, $\text{K}^+ = 27000$, $\text{Ca}^{2+} = 6200$, $\text{Mg}^{2+} = 3000$. Se utilizó cloruro de calcio grado analítico (Merck) y agua desionizada para la preparación de los geles.

III.2 PREPARACION DE GELES

Se prepararon diferentes mezclas de gelana en distintas proporciones con almidón, para después realizar las pruebas de compresión uniaxial lubricada determinando el esfuerzo máximo de ruptura, deformación máxima de ruptura y el módulo de Young de cada mezcla, para posteriormente realizar las observaciones por microscopía electrónica de barrido. Se eligieron estos polisacáridos ya que en estudios previos (Rodríguez-Hernández, 2000), se observó que al mezclar gelana con un espesante o con otro agente gelificante, se producían cambios visibles en la rigidez, la sinéresis y la fragilidad características de los geles de gelana sola. Cabe señalar que la gelana es comúnmente mezclada con algún agente

espesante para reducir la sinéresis y para aumentar la estabilidad al congelamiento – descongelamiento de los distintos productos en los que se utiliza, así como para aumentar la viscosidad de los mismos (Guzmán Manjares, 2001; Sanderson, 1990).

III.3 PREPARACIÓN DE PASTAS DE ALMIDON

Las pastas de almidón sin gelana se prepararon suspendiendo primero el almidón en agua desionizada a temperatura ambiente. La suspensión fue calentada a 70 rpm a 1.5°C/ min hasta 92 °C y se mantuvo así durante 10 min. Posteriormente, la pasta obtenida se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Ensayos de viscoamilografía Brabender y calorimetría diferencial de barrido mostraron que las condiciones termomecánicas usadas en este trabajo aseguraron la completa gelatinización del almidón (Figura III.1 y Figura III.2).

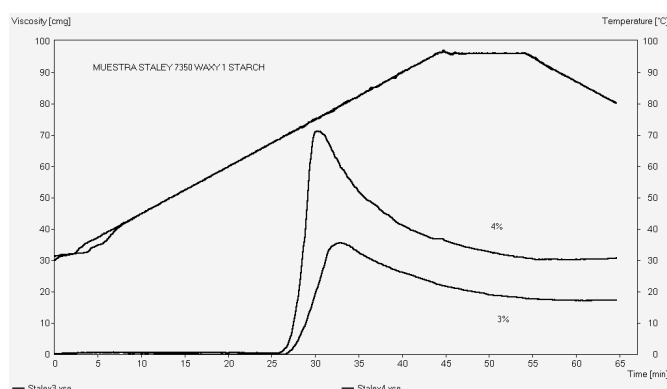


Figura III.1 Perfil de gelatinización Brabender del almidón Staley® 7530 Waxy No. 1. Curva superior: Cinética de calentamiento. Curvas inferiores: “viscosidad Brabender” de pastas con 3 y 4% de almidón.

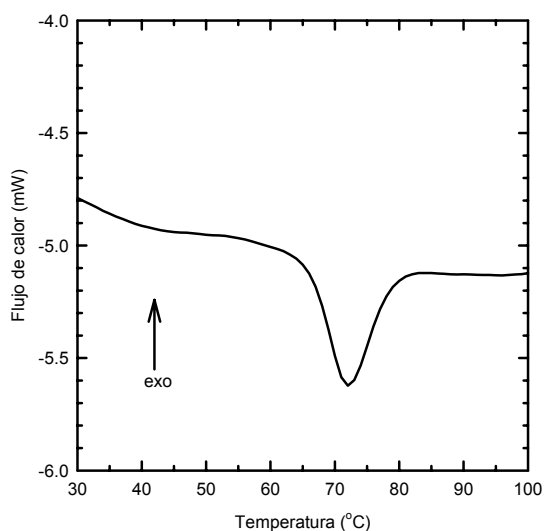


Figura III.2 Termograma de calorimetria diferencial de barrido de la gelatinización de almidón Staley® 7530 Waxy No. 1. La temperatura máxima es 71.7 °C.

III.4 PREPARACIÓN DE GELES DE GELANA

La gelana se dispersó lentamente a temperatura ambiente con agitación constante para evitar la formación de grumos e hidratarla de manera uniforme. Una vez dispersa e hidratada se calentó hasta 80 °C y se mantuvo así durante 30 minutos. Luego de este lapso se mantuvo la agitación y se adicionó CaCl₂ para tener una concentración final de 10 mmol/dm³. Terminado el calentamiento la solución se vació en moldes que se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente. Una vez formados los geles se procedió a almacenarlos para después efectuar las pruebas mecánicas y las observaciones en el microscopio.

III. 5 PREPARACION DE MEZCLAS

Se prepararon 300 g de mezcla gelana–almidón manteniendo constante la concentración de cloruro de calcio a 10 mmol/dm³. Las concentraciones de almidón fueron 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7% y las de gelana 0.1, 0.2 y 0.3%. Los geles se prepararon siguiendo el procedimiento anteriormente descrito. Las humedades de cada componente fueron determinadas por secado en horno a 105 °C durante 8 horas obteniéndose para el almidón una humedad de 11.65% (desv. est. = 0.33%, CV = 2.85%, N = 2) y para la gelana 10.77% (desv. est. = 0.5%, CV = 0.046%, N = 2). Los polisacáridos fueron dispersados en agua desionizada a temperatura ambiente (20 a 23 °C) en una parrilla con agitación magnética. Se adicionó primero la gelana lentamente para evitar la formación de grumos y para lograr su completa hidratación y dispersión. Una vez dispersada totalmente la gelana se adicionó de la misma forma el almidón. Una vez lograda la mezcla total de la gelana y el almidón en el agua desionizada, esta suspensión acuosa fue transferida a un tanque de cocción donde se calentó hasta 92 °C a 1.5 °C/min manteniendo una agitación constante de 70 rpm y se mantuvo a esa temperatura durante 10 minutos. Al cabo de este lapso, manteniendo la agitación y antes de empezar el enfriamiento, se adicionó CaCl₂ disuelto en agua desionizada a 92 °C. La cantidad de agua utilizada sirvió para reponer la que se evaporó durante el calentamiento (8 a 10 g). Una vez concluidos el calentamiento y la agitación las

mezclas se dejaron enfriar hasta 80 °C y se vaciaron en cilindros de plástico (diámetro interno 20mm; longitud 80 a 90 mm), evitando la formación de burbujas. Posteriormente los moldes se taparon con tapones de hule y película plástica y se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente. Entonces los geles se refrigeraron durante 48 horas y posteriormente se realizaron las pruebas de compresión y observación en el microscopio. Este tiempo de almacenamiento permite la completa formación del gel y permite que sus propiedades mecánicas lleguen a un estado de casi equilibrio (Guzmán Manjarres, 2001).

III.6 COMPRESIÓN UNIAXIAL LUBRICADA

Previamente a las pruebas de compresión, los geles se equilibraron a 25 °C y se cortaron con ayuda de un dispositivo mecánico diseñado especialmente para este fin. Este dispositivo ayuda a empujar suavemente el gel desmoldándolo así del cilindro plástico sin romper su estructura; de esta manera se pueden cortar los cilindros de gel con la longitud deseada (Guzmán Manjarres, 2001). En este estudio se utilizaron geles con longitudes de 20 mm. Las pruebas de compresión se realizaron en la máquina de pruebas mecánicas Sintech 1/S (MTS System Corporation, USA) con una celda de carga de 100 N y una placa circular de 3 cm de diámetro. La muestra se colocó sobre la placa metálica inferior, la cual fue previamente cubierta con una película de teflón y ésta a su vez, lubricada con aceite de parafina para evitar la fricción entre la muestra y la placa metálica. La placa metálica superior que comprimió las muestras fue preparada de la misma manera que la placa base sobre la que se colocaron los especímenes en estudio. Las condiciones de la compresión para todas las muestras fueron una velocidad de compresión de 20 mm/min y una deformación relativa de 50%. Por medio del software de la máquina de pruebas mecánicas se obtuvo la señal en tiempo real del comportamiento de las muestras durante su compresión. Las pruebas se realizaron al menos por triplicado.

III.7 TRATAMIENTO DE DATOS

Los datos primarios obtenidos de la máquina de pruebas mecánicas son fuerza (lbf) y tiempo (min). Con estos datos se calculó el esfuerzo normal verdadero, σ_v , en Pascales y la deformación relativa normal verdadera, ε_v , que es adimensional. Para ello fue necesario considerar que cuando la fuerza (F) o carga aplicada a cierto espécimen se divide entre el área transversal inicial (A) del material éste opone un esfuerzo normal, ecuación (1), y a su vez el espécimen sufre una deformación normal absoluta que se expresa en relación con su longitud inicial (ΔL) por medio de la ecuación, (2).

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

$$\Delta L = L_0 - L \quad (2)$$

donde L_0 es la longitud inicial del espécimen y L es la longitud del espécimen al tiempo t durante o en cualquier instante de la deformación. El esfuerzo normal nominal (σ) se calculó con la ecuación (3) y la deformación relativa nominal (ε) con la ecuación (4).

$$\sigma = \frac{F}{\pi R^2} \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (4)$$

donde R es el radio del espécimen. La deformación dada por la ecuación (4) es llamada deformación de ingeniería o deformación de Cauchy. El esfuerzo normal verdadero (σ_v) se calculó con la ecuación (6) y la deformación relativa normal de Hencky (ε_H) con la ecuación (8).

$$\sigma_v = \frac{\sigma(L_0 - \Delta L)}{L_0} = \sigma \left[1 - \frac{\Delta L}{L_0} \right] \quad (5)$$

$$\sigma_v = \sigma(1 - \varepsilon) \quad (6)$$

$$\varepsilon_H = -\ln\left[1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right] \quad (7)$$

$$\varepsilon_H = -\ln(1 - \varepsilon) \quad (8)$$

La deformación de Hencky (ecuación 8) es una medida más conveniente de la deformación porque toma en cuenta el cambio de área transversal durante la compresión. Sin embargo, está basada en la consideración de que el volumen del espécimen permanece constante durante la compresión.

III.8 REPRESENTACIONES GRÁFICAS

Con los datos expresados como esfuerzo normal verdadero y deformación relativa normal verdadera, se construyeron gráficas σ_v vs ε_v para cada espécimen de cada mezcla y posteriormente se determinaron los máximos de ruptura así como los valores del módulo de Young como se describe más adelante. Cabe señalar que en todos los casos la ruptura de los geles ocurrió antes de comprimirlos al 50% de su longitud original. Los datos tomados en consideración para observar el efecto de adición de otros polisacáridos a los geles de gelana fueron hasta justo después de ocurrida la ruptura de los mismos. Los datos registrados después de ocurrida la ruptura de los geles no nos proporcionan información útil con respecto a los objetivos del presente trabajo, por lo que no fueron tomados en consideración.

III.9 DETERMINACIÓN DE VALORES DE FRACTURA

Para la determinación del esfuerzo máximo se tomó directamente el punto máximo de la correspondiente gráfica σ_v vs ε_v . Para la determinación del módulo de Young se determinó la pendiente de la porción inicial de la curva esfuerzo verdadero vs deformación de Hencky. Se determinó el coeficiente de variación y la desviación estándar tanto para los valores máximos de ruptura como para los valores del módulo de Young.

III.10 EFECTO DE LA ADICIÓN DE ALMIDÓN A LOS GELES DE GELANA

Obtenidos los valores máximos, se construyeron gráficas de concentración de almidón contra esfuerzo de ruptura, deformación máxima de ruptura y módulo de Young. Se construyeron gráficas que incluyeron los resultados obtenidos tanto para las mezclas gelana-almidón, como para los geles de gelana sola, para así comparar y observar el efecto de la adición del almidón a la gelana. Posteriormente se decidió qué valores serían considerados para observar el efecto de la adición del almidón a los geles de gelana y así poder seleccionar las mezclas para ser observadas por microscopia.

III.11 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

Se usó la técnica de criofractura para la observación de las muestras. Esta técnica permite observar los especímenes sin necesidad de deshidratarlos y cubrirlos con oro. Esto minimiza la presencia de artificios, pero limita la resolución. Los geles fueron congelados con nitrógeno líquido (-180 °C) y una vez congelados fueron fracturados cuidadosamente y observados a un vacío de 4 a 7 Pa (0.03 a 0.05 mmHg) y una intensidad de 15 kV en un microscopio electrónico de barrido (Marca Jeol Scanning Microscope, modelo JSM-5410LV) con capacidad para captura electrónica de imágenes.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 SEÑAL PRIMARIA CARGA-TIEMPO

Los datos primarios registrados por la máquina de pruebas son fuerza (lbf) y tiempo (min). Las señales obtenidas típicas son como la mostrada en la Figura IV.1 en la cual se observa el comportamiento de un gel durante toda la compresión.

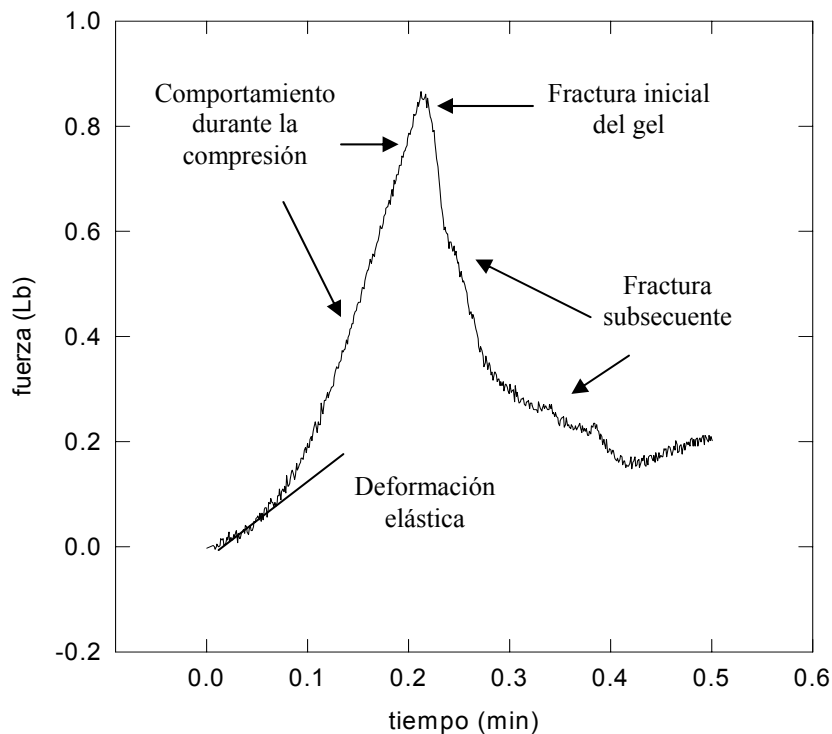


Figura IV.1 Señal típica carga-tiempo durante la compresión de un gel con 0.2% de gelana y 6% de almidón.

La zona inicial de la señal corresponde a la deformación elástica inicial del gel. Es en esta zona donde el esfuerzo y la deformación relativa son lineales tal como lo establece la ley de Hooke. El comportamiento elástico del gel se manifiesta en esta zona y de hecho la pendiente en la gráfica de esfuerzo vs deformación relativa es el módulo de elasticidad o módulo de Young (E). La siguiente parte de la señal corresponde al comportamiento del gel durante la compresión una vez que se ha excedido la zona donde el esfuerzo y la

deformación relativa tienen una relación lineal. En esta zona el material continúa deformándose, en general de manera no lineal, hasta alcanzar su límite máximo de elasticidad. En teoría, si se suspende el esfuerzo antes de alcanzar dicho máximo el material recuperará su forma inicial si es perfectamente elástico. En la práctica esto no necesariamente ocurre debido a que el material ha ido disipando energía durante su compresión, así que puede recuperar sólo parcialmente su forma original. Lo mismo sucede si el material es quebradizo ya que en este caso su estructura interna ha ido debilitándose y cediendo ante el esfuerzo aplicado. El máximo de la señal corresponde al momento en el cual ocurre la fractura del gel y el descenso subsecuente corresponde a su posterior fractura. El material se encuentra en un punto en el cual su estructura ha cedido y se ha colapsado de tal manera que incluso es posible apreciar dicho colapso a simple vista. En este momento ya no es posible que el material recupere su forma puesto que de hecho la ha perdido. Por ello, la señal más allá del punto máximo ya no tiene mucho valor dado que raras veces es repetible entre un espécimen y otro aún para un mismo lote de gel, puesto que la disgregación del material provocada por su fractura no ocurre de la misma manera para diferentes especímenes.

IV.2 PERFIL DE COMPRESIÓN Y FRACTURA DE LOS GELES DE GELANA

La Figura IV.2 muestra el comportamiento de compresión hasta la fractura de los geles de gelana sola. Las señales son bien definidas y para el gel con 0.3% de gelana se observa un cambio en la pendiente, que no se observa para las otras concentraciones, para una deformación de Hencky de aproximadamente 15%. Este cambio de pendiente previo a la fractura, observado en todos los especímenes con esta concentración de gelana, podría deberse a una fractura interna del gel que sin embargo, no fue apreciada visualmente durante la compresión.

Tanto el esfuerzo como la deformación de Hencky y el módulo de Young dependen de la concentración de gelana. El esfuerzo de fractura aumentó al aumentar la concentración de gelana. Este esfuerzo es una medida de la fragilidad del gel de tal forma que los geles más quebradizos tienen esfuerzos de fractura más pequeños. El esfuerzo de fractura casi se duplicó al aumentar la concentración de gelana de 0.1 a 0.2% (Cuadro A.1, Anexo A), pero al aumentar la concentración de 0.2% a 0.3% aumentó aproximadamente 3.5 veces. Esto

muestra que aunque el esfuerzo de fractura aumenta de manera definida, no lo hace de manera proporcional a la concentración de gelana.

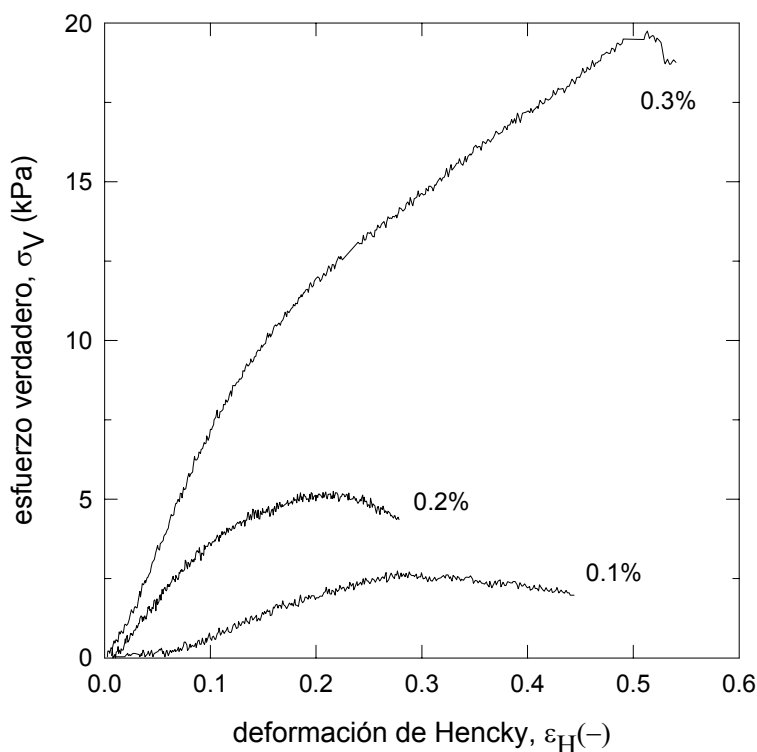


Figura IV.2 Esfuerzo y deformación de fractura de geles con 0.1, 0.2 y 0.3% de gelana y 10 mM de CaCl_2

Este patrón no fue observado en la deformación de Hencky a la fractura ya que los geles con 0.1 y 0.2% de gelana soportaron deformaciones de 21 y 27%, respectivamente (Cuadro A.2, Anexo A). No obstante, los geles con 0.3% de gelana mostraron deformaciones de fractura de aproximadamente 50%. Estas cifras indican que los geles con mayor concentración de gelana soportan una mayor deformación antes de fracturarse. De hecho para geles muy flexibles y elásticos, como los de κ -carragenina, se ha observado (Reyes García, 2002) que el esfuerzo aumenta de manera asintótica con la deformación de Hencky sin alcanzar un valor máximo aun para deformaciones de 70%. En el caso de gelana se ha reportado (Nakamura et al., 2001), que puede no ocurrir fractura sino únicamente aplanamiento con exudación masiva de disolvente para deformaciones de 90% cuando la velocidad de compresión está en el intervalo de 0.005 a 0.02 mm/min. En cuanto al módulo de Young los valores fueron de aproximadamente 10800 hasta 85000 Pa (Cuadro A.3,

Anexo A) para concentraciones de 0.1 y 0.3%, respectivamente. El módulo de Young es una medida de la rigidez o textura del gel y representa la habilidad de un material para soportar cambios de longitud, por lo tanto de forma, cuando ésta se modifica por extensión o por compresión. Vale la pena notar que incluso los geles con 0.1% de gelana tuvieron módulos de Young grandes. Por ejemplo, geles con 0.5% de κ -carragenina y 20 mM de KCl tienen módulos de Young de alrededor de 2000 Pa (Reyes García, 2002), lo que muestra la enorme rigidez de los geles de gelana incluso cuando el polisacárido se encuentra en bajas concentraciones. De las tres propiedades mecánicas examinadas el esfuerzo de fractura fue el que mostró un menor coeficiente de variación junto con el módulo de Young, mientras que la deformación de Hencky a la fractura fue menos repetible entre especímenes.

IV. 3 ESTRUCTURA DE LOS GELES DE GELANA

La Figura IV.3 muestra las imágenes de microscopía electrónica de los geles con 0.1 (a, b, c) y 0.3% (d, e, f) de gelana. Se aprecia la diferencia de estructura entre ambas concentraciones. Para gelana 0.1% se observa una red muy abierta con presencia de poros grandes, mientras que para 0.3% de gelana se observa una red más compacta e intrincada con predominancia de poros más pequeños.

De acuerdo con las pruebas mecánicas (Fig. IV.2) la estructura más compacta e intrincada en la cual predominan los poros más pequeños ofrece mayor resistencia a la fractura y soporta deformaciones mayores que la estructura con poros más grandes. Estas observaciones al microscopio electrónico muestran la influencia que tiene la estructura interna del gel en sus propiedades mecánicas. Esto puede explicarse por el hecho de que para una concentración mayor de gelana, la interacción de las dobles hélices a través de enlaces iónicos con el ión calcio conduce a la formación de una red tridimensional más compacta lo que produce poros de menor tamaño. Además de estas interacciones iónicas, las dobles hélices de gelana también son estabilizadas por puentes de hidrógeno. El resultado final es una estructura más estable.

El gel de gelana con menor concentración tiene una estructura más débil lo que resulta en un esfuerzo de fractura menor, mientras que el gel con mayor concentración tiene una estructura más compacta e intrincada que resulta en un esfuerzo de fractura mayor. El gran

número de poros podría ser también responsable de la flexibilidad del gel que soporta deformaciones mayores antes de fracturarse.

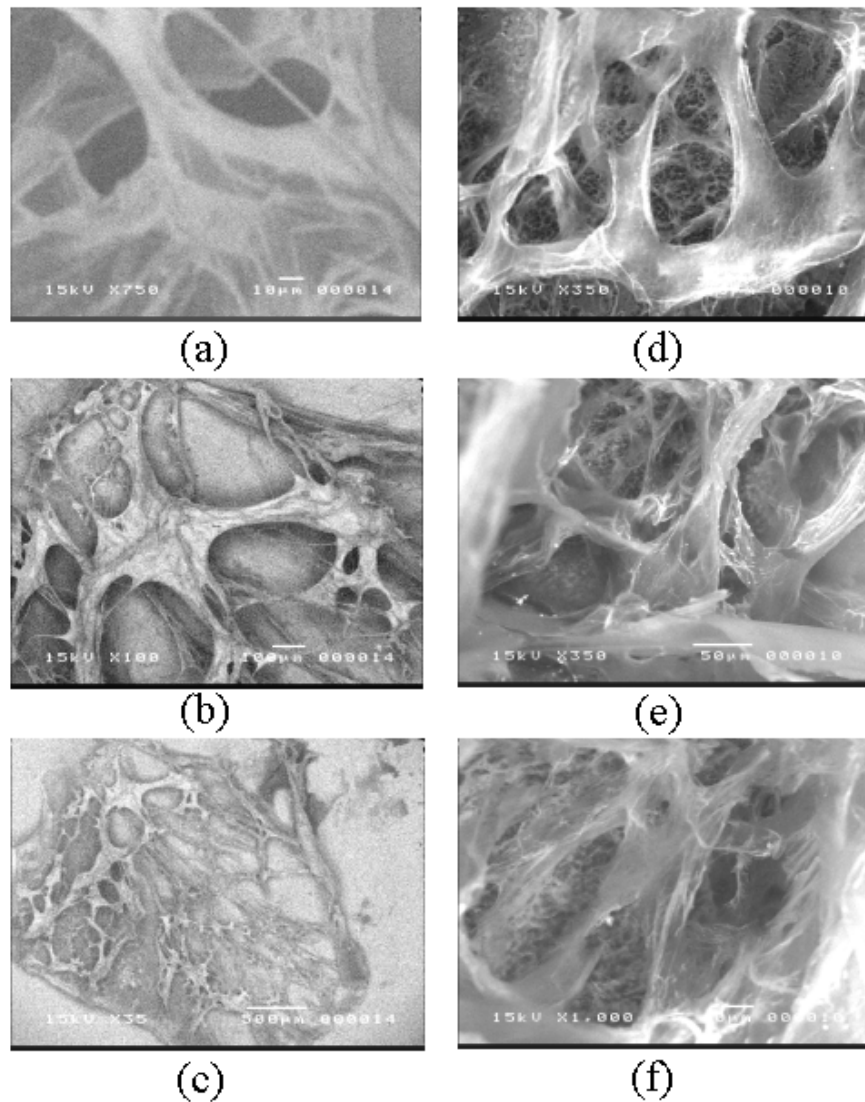


Figura IV.3 Micrografías de geles con 0.1% (a, b, c) y 0.3% (d, e, f) de gelatina con 10 mM de CaCl_2 .

IV.4 ESTRUCTURA DE LAS PASTAS DE ALMIDÓN

El almidón usado en este estudio no forma geles, sino pastas espesas al cocerlo. Por ello no es posible examinar su comportamiento bajo compresión. Sin embargo, sí es posible observar su estructura bajo el microscopio electrónico. La Figura IV.4 muestra la estructura de una pasta con 1% de almidón. Las estructuras que se observan son muy diferentes de las

formadas por la gelana. Algunos gránulos se hincharon sin romperse debido a la cocción (b y d), mientras que la mayoría se desintegró formando “halos” o “fantasmas” (a y d). La superficie de los gránulos no es lisa sino ondulada (e).

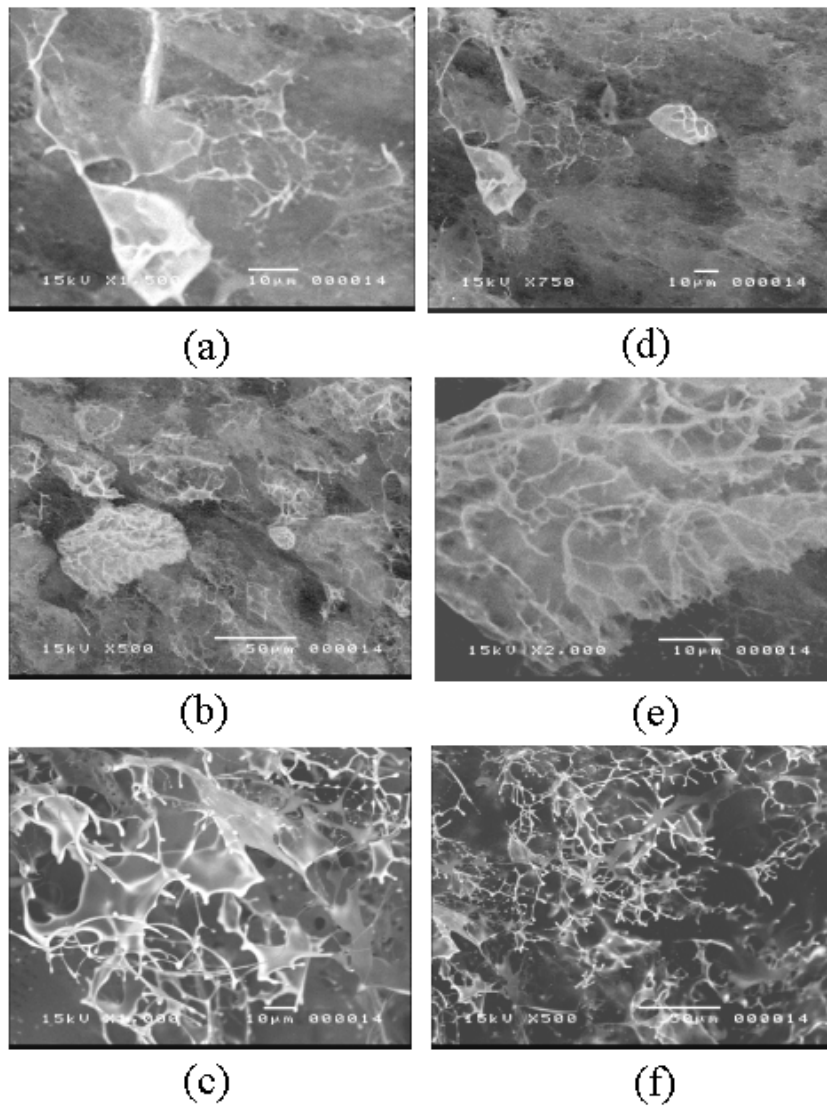


Figura IV.4 Micrografías de pastas con 1% de almidón.

Además se observan claramente estructuras filamentosas (c y f) conectadas con gránulos total o parcialmente desintegrados. Tales fibras parecen formarse a partir de los gránulos desintegrados. Considerando que el almidón usado en este estudio es ceroso y que este tipo de almidón se caracteriza por una ausencia casi total de amilosa ($< 1\%$), es razonable pensar que dichos filamentos son de amilopectina. Además este tipo de almidón no forma

geles o redes tridimensionales. Las imágenes mostradas en la Figura IV.4 permiten postular que las pastas de este almidón son sistemas coloidales donde coexisten algunos gránulos hinchados con gránulos reventados y que ambos están inmersos en una fase continua de amilopectina. Esta observación concuerda con las características de espesante del almidón usado en este estudio y con el perfil de cocción Brabender (Figura III.1). Este perfil muestra que conforme el almidón se acerca a la zona donde ocurre la gelatinización la “viscosidad” empieza a aumentar hasta llegar a un máximo y luego decrece durante el periodo isotérmico a 92 °C. La gelatinización del gránulo de almidón conduce a una serie de transformaciones. Al incrementar la temperatura los enlaces de hidrógeno intermoleculares que mantienen la integridad estructural de la amilopectina y su arreglo cristalino en estado sólido se destruyen y las moléculas de agua solvatan los grupos hidroxilo expuestos y el gránulo se hincha gradualmente. Como consecuencia de la destrucción de los enlaces de hidrógeno al seguir calentarse el gránulo, éste se hidrata expandiéndose rápidamente y los fragmentos de la amilopectina se separan lateralmente y se difunden en el medio acuoso. Debido al alto peso molecular de la amilopectina este polisacárido tiene dificultades para formar redes tridimensionales que conduzcan a la producción de un sistema autosostenible y por ello es imposible disponer de especímenes que puedan someterse a pruebas de compresión uniaxial. Este comportamiento es consistente con las observaciones bajo el microscopio ya que podemos pensar que la ruptura de gránulos y la presencia de amilopectina en la fase continua son ambos responsables de la disminución de viscosidad que se observa en la Fig III.1. En almidones de maíz ceroso entrecruzados (cross-linked) químicamente no se observa esta disminución de “viscosidad” Brabender (Tecante y Doublier, 1999) ya que la reticulación química le confiere a los gránulos una gran resistencia a tratamientos termomecánicos como el que usado aquí para cocer el almidón, de tal forma que los gránulos se hinchan pero no se rompen. Otra diferencia estriba en la solubilidad del almidón ya que mientras el almidón ceroso no modificado como el usado en este trabajo tiene una solubilidad de aproximadamente 14 a 42%, dependiendo de la concentración (1 a 7%) (Rodríguez Hernández, 2004), el almidón ceroso modificado químicamente tiene una solubilidad no mayor de 2% (Tecante y Doublier, 1999). Por ello, es posible afirmar que los filamentos observados en las imágenes de microscopía

electrónica son de amilopectina, cuya estructura puede estar estabilizada por puentes de hidrógeno intermoleculares incrementados al enfriar y almacenar los geles.

IV. 5 PERFIL DE COMPRESIÓN Y FRACTURA DE LAS MEZCLAS GELANA-ALMIDÓN

La Figura IV.5 muestra los resultados para las mezclas gelana-almidón y sus respectivos geles de gelana sola. Al aumentar la concentración de gelana sola, el esfuerzo de fractura y la deformación de fractura aumentan (A, D y G). Sin embargo, sus propiedades mecánicas se ven modificadas al mezclarla con el almidón. Al adicionar el almidón de maíz ceroso no modificado, el cual no forma geles sino solo es espesante, a un fuerte formador de geles como la gelana, se observa primero una disminución en el esfuerzo de fractura para una concentración de almidón de 1% (B, E y H) seguida por un aumento de dicho esfuerzo al aumentar la concentración de almidón en la mezcla hasta 7% (C, F e I).

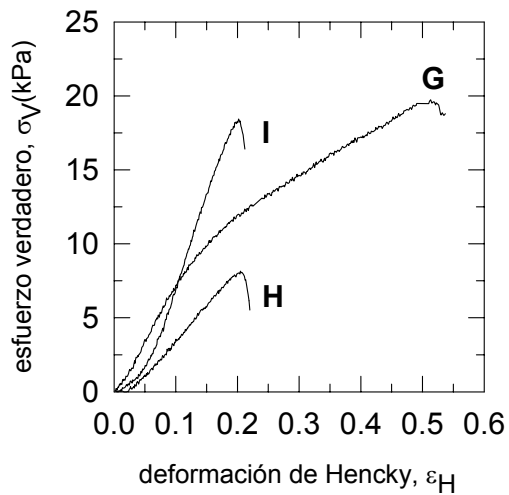
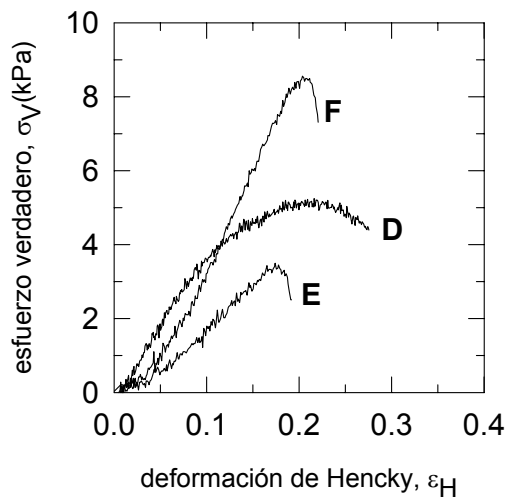
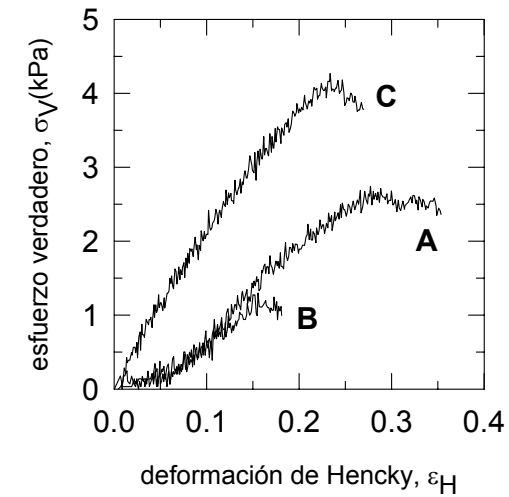


Figura IV.5 Efecto de la adición de almidón sobre el esfuerzo y la deformación de Hencky de geles de gelatina. Superior: 0.1% gelatina (A) y sus mezclas con 1% (B) y 7% (C) de almidón. Centro: 0.2% gelatina (D) y sus mezclas con 1% (E) y 7% (F) de almidón. Inferior: 0.3% gelatina (G) y sus mezclas con 1% (H) y 7% (I) de almidón.

Este comportamiento se observó para todas las concentraciones de gelana. Por ejemplo, para las mezclas con 0.2% de gelana, el gel con 7% de almidón tuvo un esfuerzo de fractura de 8560 Pa (Cuadro A.1, Anexo A), mientras que el esfuerzo de fractura del gel con 1% de almidón fue 3414 Pa. Este último fue sin embargo inferior al esfuerzo de fractura de la gelana sola (5319 Pa). Estos resultados indican que concentraciones de hasta 7% del polímero espesante hacen que el gel aumente su firmeza por sobre aquel con gelana sola únicamente. Este efecto fue, sin embargo, menos intenso en los geles con 0.3% de gelana.

La deformación de fractura mostró también cambios significativos por la presencia de almidón. Ya sea bajas o altas concentraciones de almidón resultaron en una disminución de la deformación de fractura respecto de los geles de gelana sola. La deformación de fractura de las mezclas se situó entre 13 y 24%, mientras que la de la gelana sola entre 21 y 52%. Esto muestra que al aumentar la concentración de almidón en la mezcla se reduce la capacidad de deformación de los geles ya que éstos se fracturan a una menor deformación de Hencky. Estructuralmente esta tendencia se explicaría por la presencia predominante del almidón como espesante y no de la gelana como gelificante. Físicamente el comportamiento del gel en las pruebas de compresión se puede explicar por la ocupación del almidón en los poros de la red de gelana, ya que la estructura se hace más compacta o dispersa dependiendo las concentraciones de ambos polisacáridos.

IV.6 ESTRUCTURA DE LAS MEZCLAS ALMIDÓN-GELANA

La Figura IV.6 muestra la estructura de las mezclas con 2% de almidón y 0.1% de gelana. Para esta combinación es posible apreciar cómo los gránulos de almidón hinchados, rodeados de las filamentos de amilopectina, están embebidos por una “película” tenue formada por la gelana (a, c y d). También se aprecian los filamentos rodeados por la misma película (b). La estructura porosa de los geles con 0.1% de gelana (a, b y c) ya no se observa. Ahora el almidón llena los espacios vacíos dejando una estructura irregular pero con menos poros. En algunas zonas se concentran los gránulos tanto hinchados como rotos y en otras los filamentos de amilopectina. En esta mezcla la gelana sirve como soporte del sistema coloidal que a su vez ocupa los grandes espacios que resultan de la baja concentración de gelana.

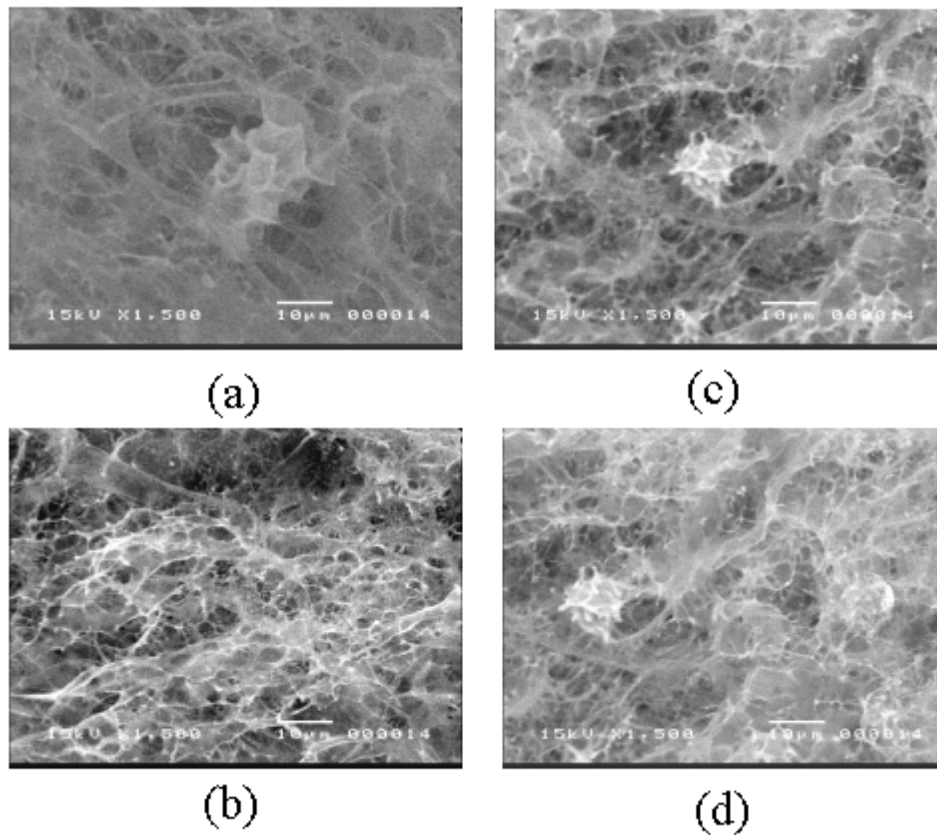


Figura IV.6 Micrografías de mezclas almidón (2%) con gelana (0.1%).

La Figura IV.7 muestra la estructura de las mezclas con 3% de almidón y 0.1% de gelana. Para esta combinación es posible observar todavía algunos gránulos de almidón hinchados, rodeados por una estructura filamentosa de amilopectina interconectada por la gelana siempre por una “película” tenue debido a la baja concentración de este polímero (a). También se observan gránulos rotos con los filamentos rodeados por la misma película (b, c y d). Debido al aumento de la concentración de almidón se observa una estructura cada vez menos porosa y más densa. Esta mezcla puede describirse como una estructura más compacta con la red de gelana embebiendo gránulos de almidón hinchados y filamentos rodeando gránulos colapsados con mayor ocupación del almidón en estos poros.

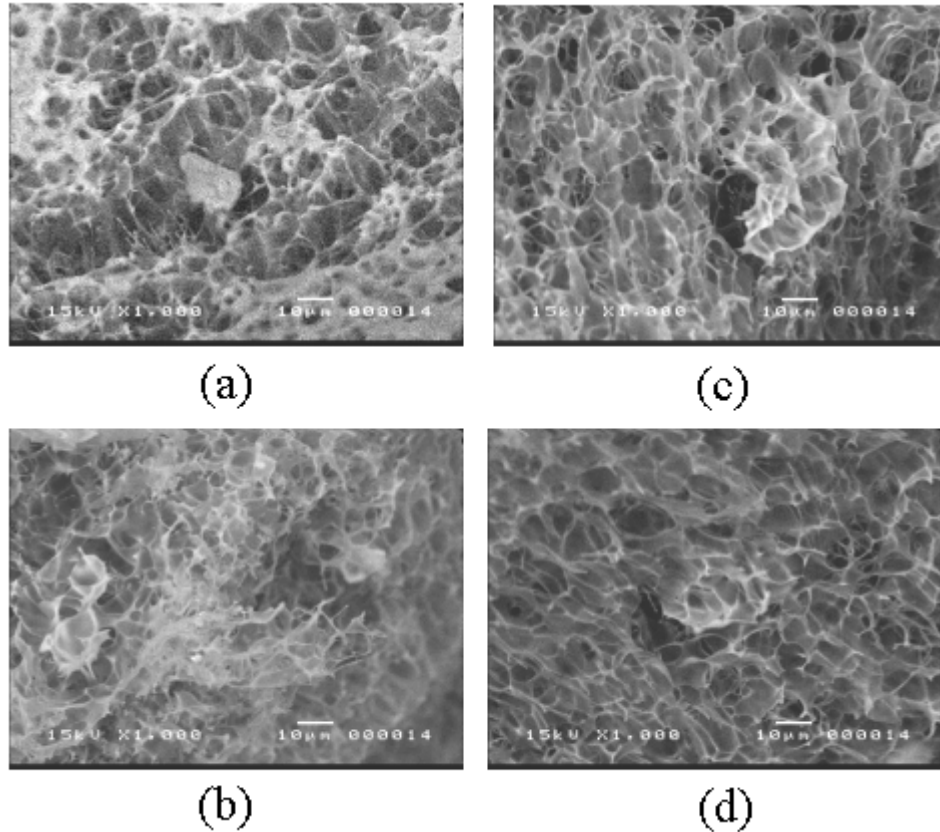


Figura IV.7 Micrografías de mezclas almidón (3%) con gelana (0.1%).

La Figura IV.8 muestra la estructura de las mezclas con 5% de almidón y 0.1% de gelana. Para esta combinación se puede observar una red bien definida, más densa e interconectada sin grandes espacios vacíos con prácticamente escasa presencia de gránulos hinchados (a, b, c y d). Esta mezcla puede describirse como una estructura muy cerrada y compacta que llena prácticamente todo el volumen de la muestra. Una situación similar se observa para las mezclas con 7% de almidón y 0.1% de gelana (imágenes no mostradas). El resultado de la adición de almidón a la gelana es un reforzamiento de la red de este polímero lo que explica el aumento de la fuerza de los geles y su mayor capacidad de deformación. Es posible postular que la red formada es flexible y resistente.

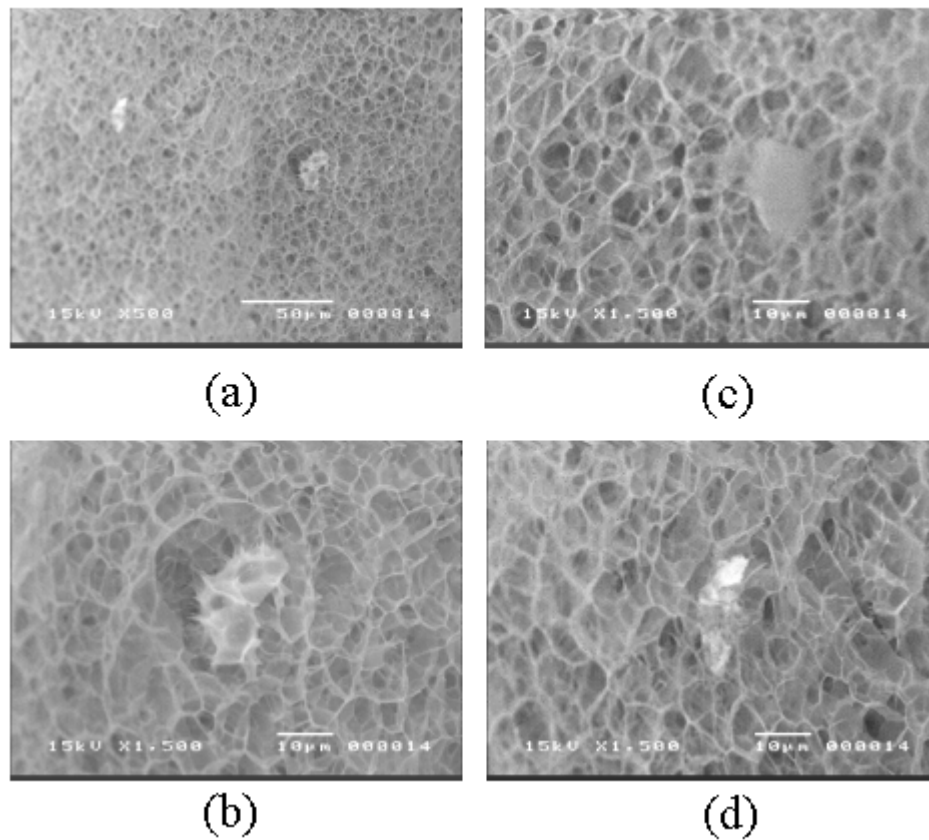


Figura IV.8 Micrografías de mezclas almidón (5%) con gelatina (0.1%).

La Figura IV.9 muestra las mezclas con 1% de almidón y 0.3% de gelatina. Se observa la coexistencia de gránulos colapsados con filamentos de amilopectina sostenidos por una red de gelatina (a) que aparece nuevamente como una película tenue. Algunos gránulos conservan parte de su integridad y de ellos parecen “salir” numerosos filamentos que forman una estructura muy porosa al quedar rodeados por la red de gelatina que tiene una apariencia compacta pero que no muestra el aspecto de la red de gelatina sola mostrada en la Figura IV.3 (d, e y f). Asimismo, esta mezcla tampoco se parece a la de una pasta con 1% de almidón únicamente (Figura IV.4). La combinación de almidón y gelatina en estas concentraciones produce una red reforzada. Sin embargo, la concentración de gelatina es aun muy baja como para formar una red estructuralmente fuerte.

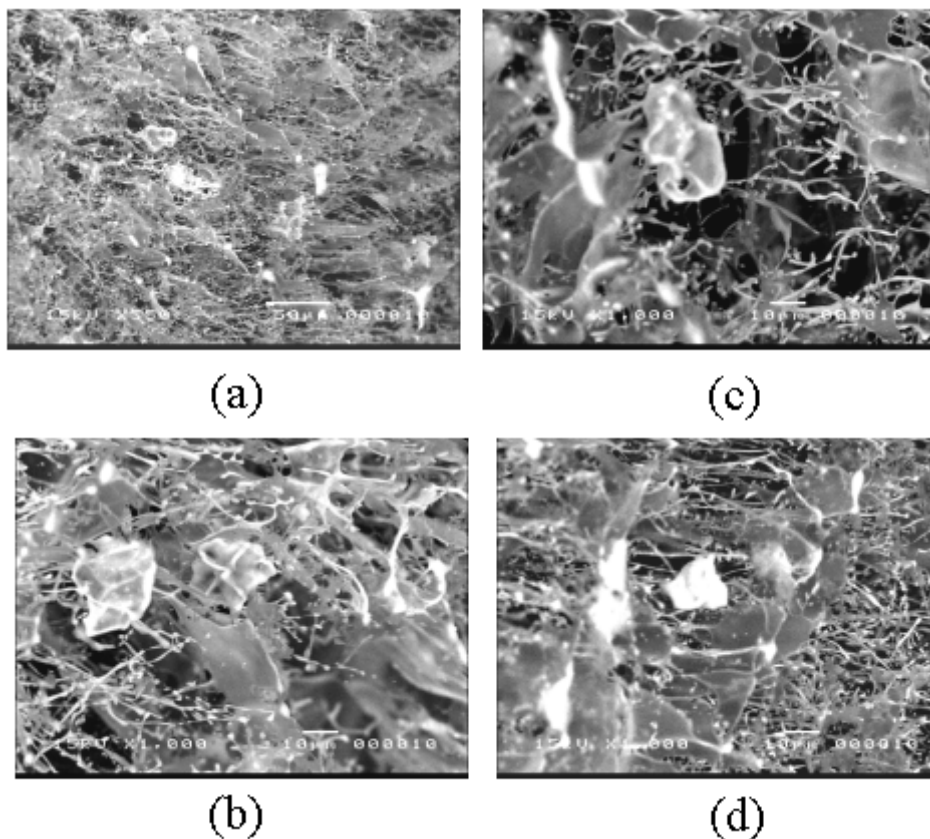


Figura IV.9 Micrografías de mezclas almidón (1%) con gelatina (0.3%).

La Figura IV.10 muestra la estructura de los geles con 0.3% de gelatina con 2 y 3% de almidón. El aumento en la concentración de almidón produce una red más compacta (a y d) en la cual se observan gránulos aún presentes inmersos en la red que se forma por la asociación de los filamentos de amilopectina con la gelatina que aparece como actúa como “ligante” atrapando los filamentos (b, c, e y f).

La Figura IV.11 muestra la estructura de los geles con 0.3% y 5% de almidón. Es posible observar la presencia de una red mucho más cerrada en la cual la gelatina sirve como “ligante” de los filamentos de amilopectina y los gránulos de almidón. Además de una especie de “velo” que cubre al almidón, es posible observar que los filamentos de amilopectina quedan recubiertos de gelatina con lo cual existe un reforzamiento de la red. Esto explicaría el aumento del esfuerzo de fractura en las mezclas gelatina-almidón.

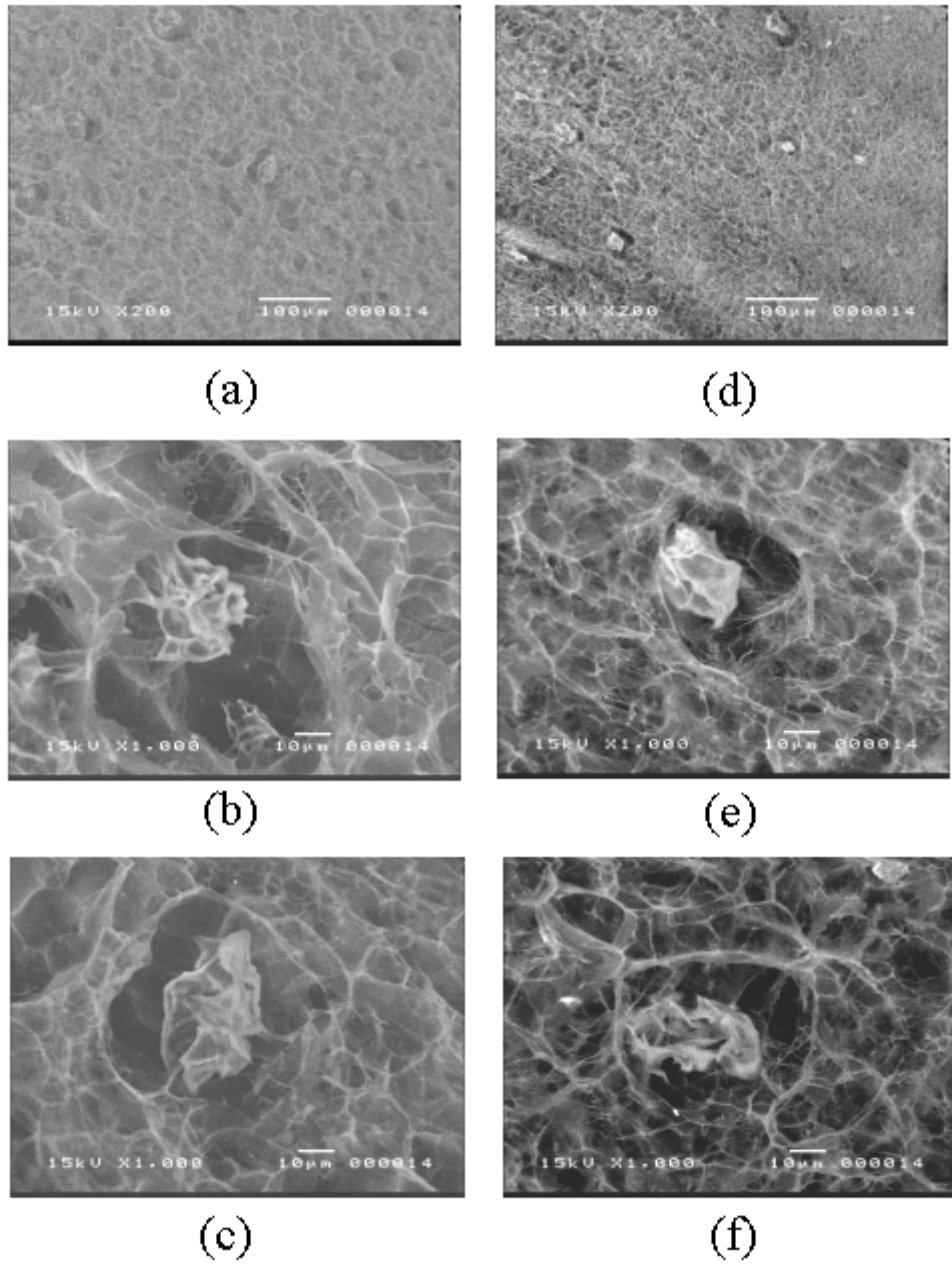


Figura IV.10 Micrografías de geles de gelana 0.3% con almidón 2% (a, b, c) y 3% (d, e, f).

Los geles con 7% de almidón mostraron una estructura aún más cerrada (imágenes no mostradas) en la cual se aprecian gránulos prácticamente cubiertos o “enterrados” por la red de gelana con amilopectina.

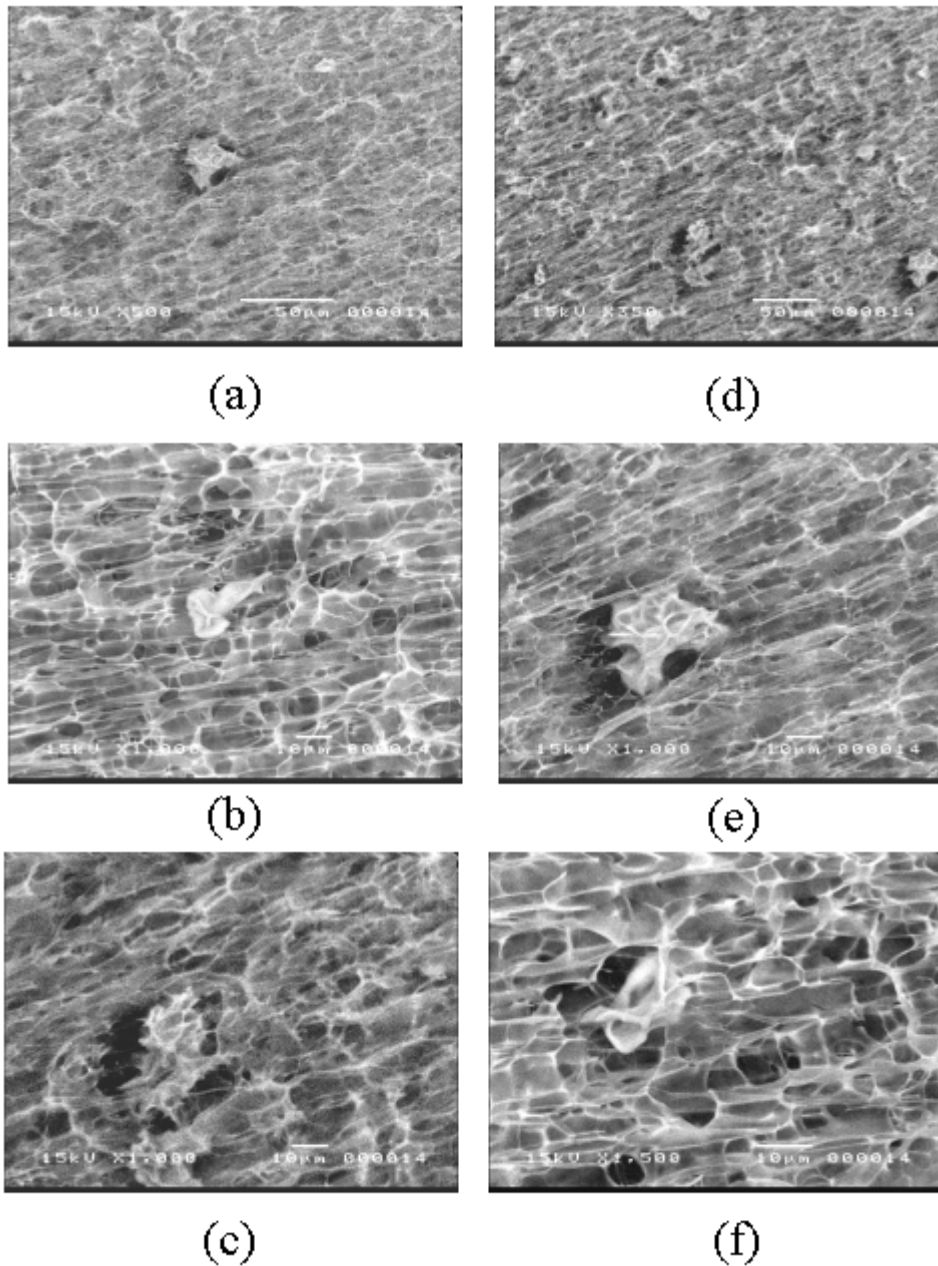


Figura IV.11 Micrografías de geles de gelana 0.3% con almidón 5%.

En general, la estructura de la gelana que se observa en las micrografías depende de la concentración de ésta en el medio, ya que a mayor concentración su estructura es más compacta con poros pequeños, mientras que para bajas concentraciones de gelana, los poros se observan de mayor tamaño y sus redes dan una apariencia menos densa. Para ambas concentraciones los poros se encuentran parcialmente ocupados por gránulos de almidón

enteros o colapsados (según si hay almidón presente en el medio) y o con filamentos de la amilopectina proveniente de los gránulos.

En las micrografías se pueden observar filamentos, gránulos enteros o colapsados de amilopectina y redes de gelana que coexisten en el sistema. Los grupos carboxilo de la gelana interactúan con los cationes Ca^{2+} los cuales junto con el medio acuoso promueven la formación de la red de gelana. Por otro lado los grupos hidroxilo del almidón interactúan con el medio acuoso. Estudios de reología y estructura usando deformación oscilatoria de baja amplitud y microscopía confocal de barrido láser, respectivamente, (Rodríguez-Hernández 2004; Rodríguez-Hernández et al., 2005) sugieren que la disminución de los módulos reológicos observada en mezclas de gelana con almidón de maíz céreo como el usado aquí, es debida a dos factores. Primero una interferencia en la formación de la red de gelana provocada por la presencia de gránulos ya sea enteros o parcialmente rotos que interrumpen la interconectividad de la red y segundo una probable separación de fases entre el amilopectina y la gelana que están en el medio acuoso. El primer factor implicaría una falta de interacción entre amilopectina y gelana debido al hecho de que esta última se agrega presumiblemente por su alta sensibilidad a la presencia de iones como el calcio y eso le impide interactuar, por ejemplo adsorberse, con los gránulos. El segundo factor es de naturaleza termodinámica ya que tiene que ver con la compatibilidad o incompatibilidad entre polímeros y está regulado tanto por factores entrópicos como entálpicos. Estos dos factores combinados, interferencia e incompatibilidad termodinámica, podrían explicar la notable disminución del esfuerzo de fractura de los geles de gelana en presencia de almidón, así como los cambios en el módulo de Young. Sin embargo, la preponderancia de uno de los factores sobre el otro, permanece sin resolver.

IV.7 PROPIEDADES MECÁNICAS DE TODOS LOS GELES

IV.7.1 ESFUERZO DE FRACTURA

En la Figura IV.12 se muestra el efecto que tiene la concentración de almidón sobre el esfuerzo de ruptura en las mezclas con gelana.

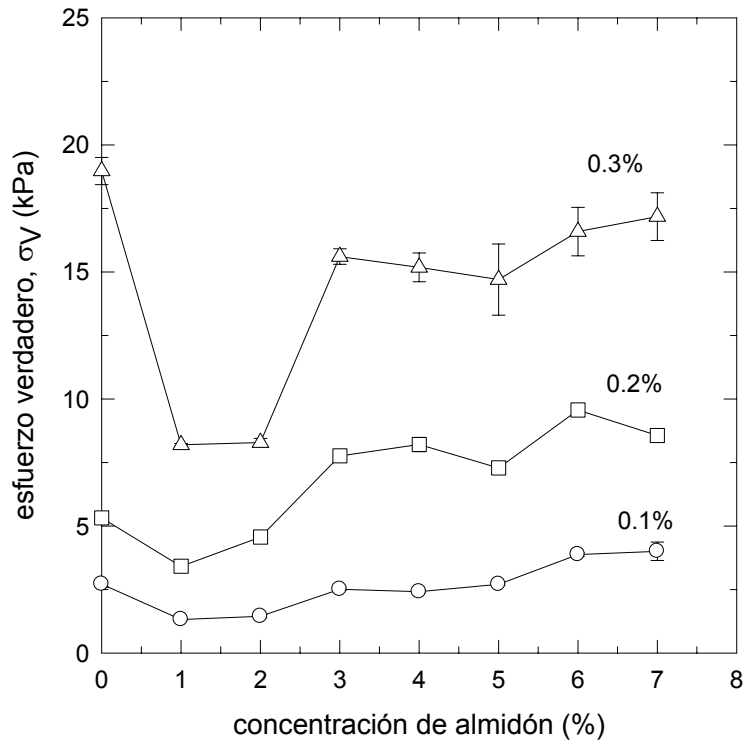


Figura IV.12 Esfuerzo de fractura de geles gelana-almidón para distintas concentraciones de almidón. Las cifras sobre las curvas indican la concentración de gelana.

En las mezclas con 0.1 y 0.2% de gelana la presencia de 1 y 2% de almidón produjo esfuerzos de fractura inferiores a los de gelana sola (Cuadro A.1, Anexo A). Concentraciones de almidón superiores a 2% produjeron esfuerzos de fractura iguales o superiores a los de la gelana sola. Este efecto fue aproximadamente el mismo tanto en los geles con 0.1 como con 0.2% de gelana. Por ejemplo, en los primeros, el esfuerzo de fractura con 7% de almidón fue casi 1.5 veces superior al observado para gelana sola, mientras que en los segundos el incremento fue de 1.6 veces. En las mezclas con 0.3% de gelana también se observó una disminución del esfuerzo de fractura al agregar 1 y 2 % de almidón y un aumento subsecuente de dicho esfuerzo al incrementar la concentración de

almidón hasta 7%. Sin embargo, a pesar de este incremento, el esfuerzo de fractura de gelana sola fue siempre mayor que el de sus mezclas con almidón. Esto significa que al aumentar la concentración de gelana hay un menor reforzamiento del almidón.

La mezcla con 0.1% de gelana y 7% de almidón tuvo el coeficiente de variación más grande (9.08%) de todos los sistemas examinados (Cuadro A.1, Anexo A). Esto significa que fue difícil obtener comportamientos completamente repetibles entre especímenes. Esta situación se explica por el hecho de que la concentración de gelana es muy baja y en consecuencia el gel formado, aunque no se colapsa por su propio peso, no es muy fuerte. En general para el resto de las mezclas el comportamiento fue bastante repetible por lo que sus coeficientes de variación no son mayores de 7%. Esta repetibilidad, que consideramos aceptable, también indica que la preparación que involucra un tratamiento termo-mecánico fue homogénea y produjo geles con esfuerzos de fractura muy repetibles.

IV.7.2 DEFORMACION DE FRACTURA

La Figura IV.13 muestra la deformación de fractura de los geles. En general la determinación de esta propiedad mecánica fue más complicada debido a la menor repetibilidad entre los especímenes de una misma muestra y por ello los coeficientes de variación son grandes (Cuadro A.2, Anexo A). En los geles con 0.1% de gelana la deformación de fractura de los geles con 1 a 5% de almidón fue inferior a los de gelana sola y estuvo en el intervalo de 13 a 19%. Los geles con 7% de almidón también mostraron deformaciones de fractura inferiores a los de gelana sola, pero del orden de 24%. Los geles con 6% de almidón fueron los únicos con deformaciones de fractura superiores a los de gelana sola, pero mostraron el coeficiente de variación muy grande (18.8%) de todas las muestras examinadas.

Los geles con 0.2% de gelana mostraron la misma tendencia para concentraciones de almidón entre 1 a 4% con deformaciones de fractura en el intervalo de 16 a 19%, mientras que para concentraciones de almidón entre 5 a 7% la deformación de fractura fue superior a la de los geles de gelana sola (21.3%) y se ubicaron en el intervalo de 22 a 24%. No obstante los geles con 5% de almidón tuvieron el coeficiente de variación más grande de todos (35.6%) (Cuadro A.2, Anexo A).

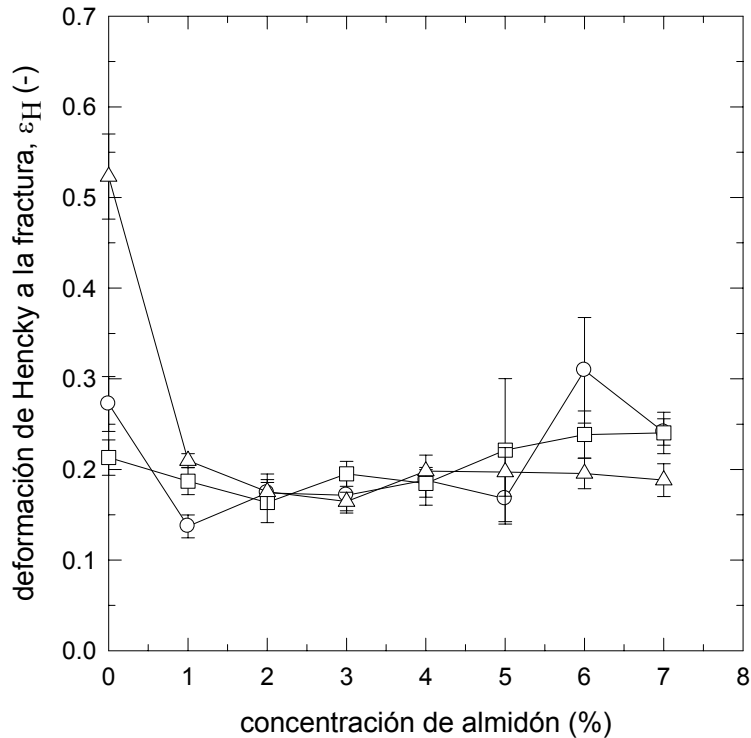


Figura IV.13 Deformación de Hencky a la fractura de geles gelatina-almidón para distintas concentraciones de almidón. Gelatina 0.1% (círculos), gelatina 0.2% (cuadros) y gelatina 0.3% triángulos.

Los geles con 0.3% de gelatina mostraron un comportamiento más definido y repetible con los coeficientes de variación más bajos de todas las mezclas examinadas. Para concentraciones de almidón entre 1 a 7% el intervalo de deformación de fractura fue de 16 a 21% y en ningún caso fueron superiores a los de gelatina sola (52.3%). Salvo comportamientos excepcionales como los ya mencionados es posible afirmar que la adición de almidón sitúa la deformación de fractura de los geles en un intervalo que va de 15 a 20% de deformación.

IV.7.3 MÓDULO DE YOUNG

La Figura IV.14 muestra el efecto de la concentración de almidón sobre el módulo de Young. La escala logarítmica en las ordenadas muestra el amplio intervalo de módulos de Young de los geles examinados. Los geles con 0.1% de gelatina fueron los menos rígidos y en general para concentraciones de almidón inferiores de 4% es claro que al aumentar la concentración de gelatina, para una concentración constante de almidón, el módulo de Young aumentó, es decir, el aumento en la concentración de gelatina incrementa la rigidez

de los geles. En el caso de los geles con 0.2 y 0.3% de gelana y concentraciones de almidón de 5 a 7% la rigidez es aproximadamente la misma con módulos de Young en el intervalo de 12 a 18 kPa (Cuadro A.3, Anexo A). La tendencia para esos geles es una disminución en del módulo de Young con el aumento de la concentración de gelana. Excepto en los geles con 0.1% de gelana y 7% de almidón, los módulos de Young de las mezclas son inferiores a los de gelana sola, lo que significa que aunque el aumento de concentración de gelana incrementa la rigidez, el aumento de concentración de almidón la disminuye. Esta disminución de la rigidez con el incremento de la concentración de almidón se acentúa en los geles con 0.3% de gelana que 85 kPa disminuye hasta 26.7 kPa en la mezcla con 1.0% de almidón y a partir de esta concentración el módulo disminuye en menor grado.

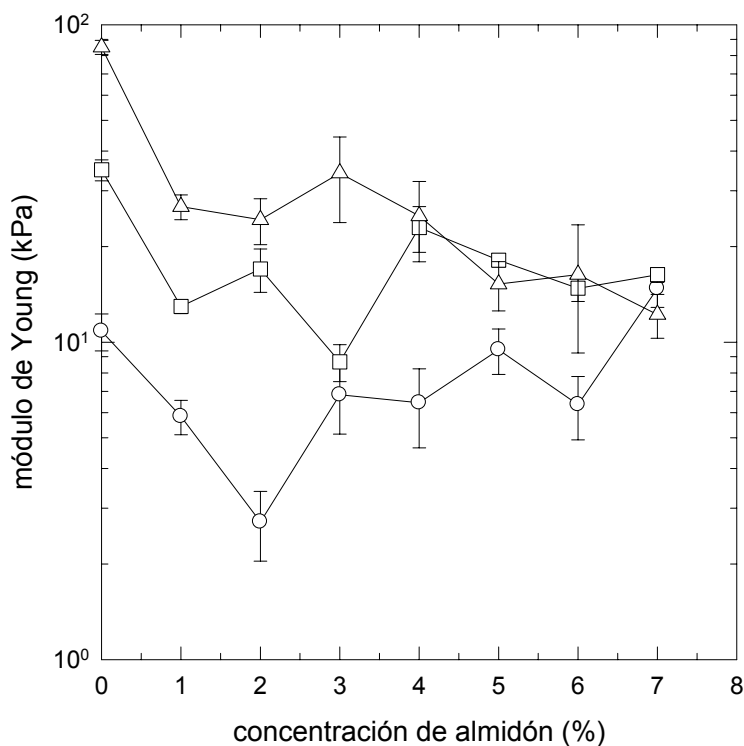


Figura IV.14 Módulos de Young de geles gelana-almidón para distintas concentraciones de almidón. Gelana 0.1% (círculos), gelana 0.2% (cuadros), gelana 0.3% (triángulos).

En el Cuadro A.3 (Anexo A) los valores del coeficiente de variación obtenidos para el módulo de Young en casi todas las mezclas indican un comportamiento con una amplia dispersión. Esta variación se ve afectada por las regresiones polinomiales que propagan la dispersión de los resultados. Otro factor que afecta la determinación de este coeficiente es

el determinar con exactitud el límite lineal, es decir, en qué momento aparece la curvatura que se muestra en la Figura IV.1. Un valor grande de módulo de Young indica una mayor rigidez. Claramente los geles con 0.3% de gelana fueron los más rígidos. Vale la pena hacer notar que los módulos de Young de los geles de gelana sola fueron los más grandes y que la adición de almidón provocó una disminución notable de dichos módulos.

CONCLUSIONES

Los ensayos por compresión uniaxial lubricada permitieron estudiar el comportamiento mecánico y las propiedades de fractura de los geles de gelana solos y con almidón de maíz ceroso no reticulado. Experimentalmente, se observó que la adición de almidón a los geles de gelana modifica sus propiedades mecánicas y tiene un efecto significativo en la obtención de una amplia variedad de texturas.

Los geles de gelana solos son rígidos a la fuerza aplicada, aumentan su esfuerzo de ruptura al aumentar la concentración de este hidrocoloide lo que estructuralmente se explica por la red bien definida que forma este polisacárido. En dicha estructura hay poros que a mayor concentración son más pequeños y a menor concentración son más grandes. Físicamente los geles de gelana sin almidón presentan una apariencia casi transparente pero con la adición de almidón se vuelven opacos. Al ir adicionando almidón el comportamiento de los geles de gelana se ve modificado. Bajas concentraciones de almidón disminuyen la resistencia a la compresión, pero dicha resistencia tiene una tendencia ascendente al incrementar la concentración de almidón en la mezcla, es decir, el esfuerzo de fractura va aumentando con el aumento de la concentración de ambos polisacáridos.

La deformación de fractura resultó relativamente constante en intervalos de concentración de almidón entre 1 a 5% y. no obstante, no es tan repetible como el esfuerzo de fractura.

La adición de almidón a la gelana provocó una disminución drástica en el Módulo de Young, haciendo que los geles compuestos disminuyeran su zona de deformación elástica inicial y se hicieran menos rígidos con la incorporación de almidón.

Los resultados de este estudio muestran la amplia gama de texturas, expresadas a través de propiedades mecánicas de fractura, que la gelana es capaz de ofrecer cuando se la combina con almidón de maíz no modificado. Este tipo de mezclas pueden ocurrir en sistemas en los cuales se requiera un control sobre la rigidez del gel, por ejemplo, postres, coberturas, rellenos para panadería e incluso productos untables no quebradizos, así, para identificar posibles aplicaciones en la formulación de diversos alimentos habría que correlacionar las mediciones obtenidas con mediciones sensoriales y evaluar la interacción con otros componentes de los sistemas alimenticios como acidulantes y otros.

ANEXO A

Cuadro A.1 Esfuerzos de fractura promedio de geles de gelana sola y sus mezclas con almidón.

Almidón (%)	Gelana 0.1%	Gelana 0.2%	Gelana 0.3%
	σ_V (Pa)	σ_V (Pa)	σ_V (Pa)
0.0	2713 ± 113.8 c.v. = 4.19%	5319 ± 115.5 c.v. = 2.17%	18971 ± 538.0 c.v. = 2.83%
1.0	1318 ± 2259 c.v. = 1.71%	3414 ± 45.77 c.v. = 1.35%	8191 ± 55.00 c.v. = 0.67%
2.0	1446 ± 65.11 c.v. = 4.50%	4562 ± 87.24 c.v. = 1.91%	8282 ± 168.0 c.v. = 2.03%
3.0	2510 ± 56.30 c.v. = 2.24%	7759 ± 149.1 c.v. = 1.92%	15603 ± 306.0 c.v. = 1.96%
4.0	2412 ± 48.62 c.v. = 2.02%	8209 ± 280.5 c.v. = 3.42%	15177 ± 566.0 c.v. = 3.73%
5.0	2705 ± 48.29 c.v. = 1.79%	7281 ± 91.54 c.v. = 1.26%	14984 ± 1018 c.v. = 6.79%
6.0	3875 ± 68.34 c.v. = 1.76%	9565 ± 92.88 c.v. = 0.97%	16585 ± 954.0 c.v. = 5.75%
7.0	4004 ± 363.6 c.v. = 9.08%	8560 ± 224.0 c.v. = 2.62%	17175 ± 936.0 c.v. = 5.45%

Cuadro A.2 Deformación de fractura promedio de geles de gelana sola y sus mezclas con almidón.

Almidón (%)	Gelana 0.1%	Gelana 0.2%	Gelana 0.3%
	$\varepsilon_v(-)$	$\varepsilon_v(-)$	$\varepsilon_v(-)$
0	0.272 ± 0.030 c.v. = 11.1%	0.213 ± 0.020 c.v. = 9.16%	0.5231 ± 0.047 c.v. = 8.96%
1	0.137 ± 0.013 c.v. = 9.23%	0.187 ± 0.015 c.v. = 7.91%	0.210 ± 0.008 c.v. = 3.61%
2	0.174 ± 0.015 c.v. = 8.39%	0.164 ± 0.022 c.v. = 13.6%	0.175 ± 0.020 c.v. = 11.2%
3	0.172 ± 0.020 c.v. = 11.4%	0.195 ± 0.014 c.v. = 7.08%	0.165 ± 0.010 c.v. = 6.26%
4	0.188 ± 0.028 c.v. = 14.7%	0.185 ± 0.015 c.v. = 8.28%	0.198 ± 0.004 c.v. = 2.03%
5	0.168 ± 0.028 c.v. = 16.7%	0.221 ± 0.080 c.v. = 35.6%	0.197 ± 0.027 c.v. = 13.6%
6	0.309 ± 0.058 c.v. = 18.8%	0.238 ± 0.026 c.v. = 10.9%	0.196 ± 0.017 c.v. = 8.63%
7	0.241 ± 0.015 c.v. = 6.03%	0.240 ± 0.023 c.v. = 9.54%	0.188 ± 0.018 c.v. = 9.58%

Cuadro A.3 Módulos de Young promedio de geles de gelana sola y sus mezclas con almidón.

Almidón (%)	Gelana 0.1%	Gelana 0.2%	Gelana 0.3%
	E (Pa)	E (Pa)	E (Pa)
0	10833 ± 1443 c.v. = 13.3%	34899 ± 2634 c.v. = 7.55%	85000 ± 4330 c.v. = 5.09%
1	5835 ± 721 c.v. = 12.4%	12961 ± 651.3 c.v. = 5.03%	26719 ± 2406 c.v. = 9.00%
2	2715 ± 672 c.v. = 24.7%	17000 ± 2646 c.v. = 15.6%	24302 ± 3999 c.v. = 16.5%
3	6825 ± 1689 c.v. = 24.7%	8667 ± 1155 c.v. = 13.3%	34074 ± 10264 c.v. = 30.1%
4	6444 ± 1800 c.v. = 27.9%	22956 ± 3771 c.v. = 16.4%	25000 ± 7071 c.v. = 28.3%
5	9464 ± 1547 c.v. = 16.3%	18125 ± 884 c.v. = 4.88%	15238 ± 2694 c.v. = 17.7%
6	6358 ± 1435 c.v. = 22.6%	14778 ± 1347 c.v. = 9.12%	16333 ± 7095 c.v. = 43.4%
7	14757 ± 1885 c.v. = 12.8%	16309 ± 883 c.v. = 5.41%	12222 ± 1925 c.v. = 15.8%

BIBLIOGRAFIA

Bagley, E.B., Christianson, D.D. y Wolf W.J. (1985). Fractional effects in compressional deformation of gelatin and starch gels and comparison of material response in simple shear, torsion and lubricated uniaxial compression. *J. Rheol.*, 29(1), 103-108.

Belitz H.D. y Grosh, W. (1999). *Química de los Alimentos*. Editorial Acribia, España.

Bowers, J. (1992). *Food Theory and Applications*. 2nd. Ed. Chemistry and Technology. Watson, S.A y Ramstad, P.E. (eds.) American Association of Cereal Chemists, Inc. USA.

Colonna, P., Buleon, A. y Mercier, C. (1981). *Pisum sativum* and *Vicia faba* carbohydrates: structural studies of starches. *J. Food Sci.* 46, 88-93.

Christianson, D.D., Casiraghi, E.M. y Bagley, E.B. (1986). Deformation and fracture of wheat, corn and raice starch gels in lubricated and bonded uniaxial compression. *Carbohydr. Polym.* 6, 335-348.

Christianson, D.D. y Bagley, E.B. (1989). Uniaxial compressional testing of starch/hydrocolloid gels: Effect of storage time and temperature. En *Gums and Stabilizers for the Food Industries*. Vol. 5, Phillips, G.O., Williams, P.A. y Wedlock, D.J. (eds), The Royal Society of Chemistry, Wales U.K, pp. 103-109.

Dziezak, J.D. (1990). Gellan gum receives FDA aproval. *Food Technol.* Nov., 88-90.

Guzmán Manjares, S.P. (2001). *Compresión Uniaxial de geles de gelana: Efecto de la adición de iota-carragenina y xantana*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM.

Hood, L.F. (1992). Current Concepts of Starch Structure. En *Food Carbohydrates*. Lineback, R.D. e Inglett, G.E. (eds). The Avi Publishing Company, Wesport, Connecticut , pp. 217-235.

Hulleman, S.H.D., Janssen, F.H.P. y Feil, H. (1998). The role of water during plasticization of native starches. *Polymer*, 30(10), 2043-2048.

http://aaps3.fao.org/jecfa/additive_specs/foodad-q.jsp

Loisel, C., Tecante, A., Cantoni, P. y Doublier, J.L. (2000). Effect of temperature on the rheological properties of starch/carrageenan mixtures. En *Gums and Stabilizers for the Food Industries*. Vol. 10, Phillips, G.O., Williams, P.A. y Wedlock, D.J. (eds), The Royal Society of Chemistry, Wales U.K, pp. 181-187.

Mao, R., Tang, J. y Swanson, B.G., (2000). Texture properties of high and low acyl mixed gellan gels. *Carbohydr. Polym.*, 41, 331-338.

Mao, R., Tang, J. y Swanson B.G. (2001). Water holding capacity and microstructure of gellan gels. *Carbohydr. Polym.*, 46, 365-371.

Reyes García, A.L. (2002). Comportamiento mecánico y estructura de geles de gelana y κ -carragenina con almidón de maíz cerosos reticulado químicamente. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM.

Rodríguez-Hernández, A.I., Tecante, A. y Doublier, J.L. (2000). Viscoelastic behavior of waxy maize starch-gellan mixtures under small amplitude oscillatory shear. En *Proceedings of the International Congress on Engineering and Food (ICEF 8)*, Welti-Chanes, J., Barbosa-Cánovas, G.V. and Aguilera, J.M. (ed.), pp. 509-514, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster PA, USA.

Rodríguez-Hernández, A.I., (2004). Reología y estructura de mezclas formadas por los polisacáridos almidón de maíz cerosos y gelana. Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM.

Rodríguez-Hernández, A.I., Durand, S., Garnier, C., Tecante, A. y Doublier, J.L. (2005). Rheology-structure properties of waxy maize starch-gellan mixtures. *Food Hydrocoll.* (aceptado).

Sanderson, G.R., (1990). Gellan gum. En *Food Gels*. Harris, P. (ed), Elsevier Applied Science, London-New York, pp.201-232.

Smith, P.S., (1992). Starch Derivatives and Their Use in Foods. En *Food Carbohydrates*. Lineback, R.D. e Inglett, G.E. (eds). The Avi Publishing Company, Westport, Connecticut, pp. 217-235.

Sosa-Herrera, M.G., Tecante, A. y Doublier, J.L. (2000). Steady and small deformation rheology of crosslinked waxy maize starch-gellan paste and co-gels. En *Proceedings of the International Congress on Engineering and Food (ICEF 8)*, Welti-Chanes, J., Barbosa-Cánovas, G.V. and Aguilera, J.M. (ed.), pp. 514-518, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster PA, USA.

Sworn, G, y Kasapis, S. (1998). Effect of conformation and molecular weight of co-solute on the mechanical properties of gellan gum gels. *Food Hydrocoll.*, 12, 283-290.

Tang, J., Tung, M.A. y Zeng, Y. (1995). Mechanical properties of gellan gels in relation to divalent cations. *J. Food Sci.*, 60(4), 748-752.

Tang, J., Tung, M.A., Lelievre, J. y Zeng, Y. (1997). Stress-strain relationships for gellan gels in tension, compression and torsion. *J. Food Eng.*, 31, 511-529.

Tang, J., Tung, M.A. y Zeng, Y. (1998). Characterization of gellan gels using stress relaxation. *J. Food Eng.*, 38, 279-295.

Tang, J., Mao, R., Tung, M.A. y Swanson, B.G. (2001). Gelling temperature, gel clarity and texture of gellan gels containing fructose or sucrose. *Carbohydr. Polym.*, 44, 197-209.

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

Whistler, R.L. y BeMiller, J.N. (1993). *Industrial Gums*, 3rd ed., Academic Press, NY.