



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

EFFECTO DE GLUCOMANANO DE KONJAC Y CLORURO DE  
SODIO EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS DE SISTEMAS  
ACUOSOS DE XANTANA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA EN ALIMENTOS

P R E S E N T A:

VALERIA CORONA ESPARZA

ASESORA: Dra. LAURA PATRICIA MARTÍNEZ PADILLA  
COASESORA: Dra. VIRGINIA AGUSTINA DELGADO REYES

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2016



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN  
ASUNTO: VOTO APROBATORIO

**M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE**

**ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO  
Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales  
de la FES Cuautitlán.**

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

**Efecto de glucomanano de konjac y cloruro de sodio en las propiedades reológicas de sistemas acuosos de xantana.**

Que presenta la pasante: Valeria Corona Esparza  
Con número de cuenta: 308161971 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería en Alimentos

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

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"**  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 18 de Noviembre de 2015.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

|                      | NOMBRE                                 | FIRMA |
|----------------------|----------------------------------------|-------|
| <b>PRESIDENTE</b>    | Dra. Laura Patricia Martínez Padilla   |       |
| <b>VOCAL</b>         | Dra. María Guadalupe Sosa Herrera      |       |
| <b>SECRETARIO</b>    | I.A. Fátima Abigail Galván Ballesteros |       |
| <b>1er. SUPLENTE</b> | I.A. Maritza Rocandio Pineda           |       |
| <b>2do. SUPLENTE</b> | I.A. Evangelina Hernández Granada      |       |

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

## AGRADECIMIENTOS

“La Sabiduría resplandece con brillo que no se empaña; los que la aman, la descubren fácilmente; y los que la buscan, la encuentran; ella misma se da a conocer a los que la desean”. Gracias por estar siempre conmigo.

Gracias a mi familia, que siempre han sido fuente de apoyo inagotable, por sus enseñanzas y su ejemplo de lucha constante por aquello que más se anhela.

A mis asesoras, la doctora Laura Patricia Martínez Padilla y la doctora Virginia Delgado Reyes, por su acompañamiento y guía desde el principio, quienes dedicaron su tiempo a conducirme durante esta investigación. A la doctora Guadalupe Sosa, por ser también una guía y apoyo en esta etapa tan importante en la vida académica, gracias por sus consejos y por compartir su conocimiento conmigo.

A la comunidad MSP, porque desde hace nueve años son parte esencial de mi vida, por ese amor que nos lleva a orar unos por otros aunque estemos en diferentes países. Gracias por ayudarme a ser quien soy, por su apoyo total en Chile, por cada momento compartido, por ser grandes amigos, por todo. Dios los siga bendiciendo.

“... Porque los progresos científicos más extraordinarios, las proezas técnicas más sorprendentes, el crecimiento económico más prodigioso, si no van acompañados por un auténtico progreso social y moral, se vuelven en definitiva contra el hombre.”

*Laudato Si'*, de S.S. Francisco a la FAO.

A la DGAPA-UNAM, Programa de apoyo a proyectos para la innovación y mejoramiento de la enseñanza, PAPIME PE101313 “Fortalecimiento de la enseñanza en la determinación de estabilidad de sistemas dispersos en el Taller Multidisciplinario de Reología y Textura en Alimentos”, por la beca recibida para el desarrollo de esta tesis.

Valeria Corona Esparza

## ÍNDICE

|                                                                                      | Página |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Índice de Cuadros                                                                    | II     |
| Índice de Figuras                                                                    | III    |
| RESUMEN                                                                              | IV     |
| INTRODUCCIÓN                                                                         | V      |
| I. ANTECEDENTES                                                                      | 1      |
| 1.1 Polisacáridos                                                                    | 1      |
| 1.1.1 Goma xantana                                                                   | 3      |
| 1.1.2 Glucomanano de konjac                                                          | 8      |
| 1.2 Interacción entre polisacáridos                                                  | 14     |
| 1.2.1 Interacciones con goma xantana                                                 | 17     |
| 1.2.2 Interacciones con glucomanano de konjac                                        | 19     |
| 1.3 Reología de polisacáridos                                                        | 20     |
| 1.3.1 Reología de la goma xantana                                                    | 22     |
| 1.3.2 Reología del glucomanano de konjac                                             | 26     |
| 1.3.3 Reología de mezclas                                                            | 29     |
| II. METODOLOGÍA                                                                      | 33     |
| 2.1 Objetivos                                                                        | 33     |
| 2.2 Materiales                                                                       | 33     |
| 2.3 Métodos                                                                          | 35     |
| 2.3.1 Determinación de densidad                                                      | 35     |
| 2.3.2 Determinación de pH                                                            | 36     |
| 2.3.3 Comportamiento al flujo                                                        | 36     |
| 2.3.4 Viscosidad de las mezclas                                                      | 37     |
| III. RESULTADOS                                                                      | 39     |
| 3.1 Densidad y pH                                                                    | 39     |
| 3.2 Comportamiento reológico                                                         | 41     |
| 3.2.1 Goma xantana-cloruro de sodio                                                  | 41     |
| 3.2.2 Glucomanano de konjac                                                          | 48     |
| 3.2.3 Mezcla goma xantana - glucomanano de konjac                                    | 54     |
| 3.2.4 Mezcla goma xantana - glucomanano de konjac - 2.5 mM NaCl                      | 57     |
| 3.3 Viscosidad de las mezclas                                                        | 60     |
| 3.3.1 Métodos de predicción por adición de concentración y por adición de viscosidad | 60     |
| 3.3.2 Índice de sinergismo viscoso                                                   | 65     |
| CONCLUSIONES                                                                         | 67     |
| REFERENCIAS                                                                          | 70     |

## ÍNDICE DE CUADROS

|                                                                                                                                                                                | Página |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 1.1 Obtención de polisacáridos                                                                                                                                                 | 1      |
| 1.2 Propiedades funcionales de la goma xantana y su aplicación                                                                                                                 | 6      |
| 1.3 Modelos reológicos                                                                                                                                                         | 22     |
| 2.1 Concentración de las disoluciones de estudio                                                                                                                               | 34     |
| 2.2 Protocolo de prueba de las curvas de flujo                                                                                                                                 | 37     |
| 3.1 Densidad y pH de los sistemas de polisacárido a 20 °C                                                                                                                      | 39     |
| 3.2 Densidad y pH de las disoluciones de goma xantana y glucomanano de konjac en mezcla, con y sin cloruro de sodio a 20°C                                                     | 41     |
| 3.3 Parámetros reológicos del modelo de Carreau-Yasuda para sistemas acuosos de goma xantana (velocidad de cizalla: 0.04- 1000 s <sup>-1</sup> )                               | 45     |
| 3.4 Parámetros reológicos del modelo de Carreau-Yasuda para sistemas acuosos de goma xantana con 2.5 mM NaCl (velocidad de cizalla: 0.04 - 1000 s <sup>-1</sup> )              | 47     |
| 3.5 Parámetros reológicos del modelo de Carreau-Yasuda para sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK)                                                                    | 50     |
| 3.6 Parámetros reológicos del modelo de Carreau-Yasuda para los sistemas acuosos solos y en mezcla                                                                             | 55     |
| 3.7 Parámetros reológicos del modelo de Carreau-Yasuda para los sistemas acuosos de mezcla con 2.5 mM NaCl                                                                     | 58     |
| 3.8 Valores obtenidos de la ecuación de viscosidad                                                                                                                             | 61     |
| 3.9 Viscosidad [Pa.s] calculada por el método de MAC, y experimental de las mezclas de goma xantana y glucomanano de konjac con y sin cloruro de sodio, a 95.4 s <sup>-1</sup> | 62     |
| 3.10 Viscosidad calculada por el método de MAV, y experimental de las mezclas de goma xantana y glucomanano de konjac con y sin cloruro de sodio                               | 64     |
| 3.11 Valores de índice de sinergismo viscoso para las mezclas con y sin cloruro de sodio                                                                                       | 66     |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                  | Página |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 1.1 Proceso de obtención de la goma xantana                                                                                                                                                                                                      | 3      |
| 1.2 Estructura química de la goma xantana                                                                                                                                                                                                        | 5      |
| 1.3 Proceso de obtención del glucomanano de konjac                                                                                                                                                                                               | 9      |
| 1.4 Estructura química del glucomanano de konjac                                                                                                                                                                                                 | 10     |
| 1.5 Proceso de gelificación del glucomanano de konjac                                                                                                                                                                                            | 13     |
| 1.6 Efecto alcalino sobre la cadena molecular de glucomanano de konjac                                                                                                                                                                           | 14     |
| 1.7 Representación del comportamiento reológico de un fluido no newtoniano, empleando el modelo de Carreau-Yasuda                                                                                                                                | 21     |
| 1.8 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla, de disoluciones de goma xantana con y sin cloruro de sodio                                                                                                                                 | 23     |
| 1.9 Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y módulo de pérdida ( $G''$ ) en función de la velocidad angular para a) Disoluciones de goma xantana 0.07% y 0.1% con y sin NaCl; b) Disoluciones de goma xantana 2% (adaptado de Fujiwara et al., 2000). | 25     |
| 1.10 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de disoluciones de glucomanano de konjac: asiático ( $\Delta$ ), europeo (O), americano ( $\square$ )                                                                                      | 27     |
| 1.11 Dependencia de los valores de módulo elástico $G'$ (negro) y viscoso $G''$ (claro), respecto de la velocidad angular para las dispersiones de glucomanano de konjac a) japonés; b) europeo y c) americano                                   | 28     |
| 1.12 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de mezclas de goma xantana y gelana, y goma xantana 0.05%                                                                                                                                  | 29     |
| 1.13 Viscosidad en función de la concentración                                                                                                                                                                                                   | 30     |
| 3.1 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla para sistemas acuosos de goma xantana a diferentes concentraciones con y sin NaCl                                                                                                           | 42     |
| 3.2 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla para sistemas acuosos de glucomanano de konjac                                                                                                                                              | 49     |
| 3.3 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla para los sistemas acuosos de goma xantana solos y con cloruro de sodio y de glucomanano de konjac                                                                                           | 53     |
| 3.4 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla para las disoluciones de mezcla de goma xantana y glucomanano de konjac                                                                                                                     | 54     |
| 3.5 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla para las disoluciones en mezcla de GX-GMK con NaCl                                                                                                                                          | 57     |
| 3.6 Viscosidad evaluada a $95.4 \text{ s}^{-1}$ en función de la concentración de mezcla de las disoluciones de goma xantana con y sin cloruro de sodio y de glucomanano de konjac                                                               | 61     |
| 3.7 Viscosidad calculada por el método de MAC y experimental (a $95.4 \text{ s}^{-1}$ ) en función de la concentración de las disoluciones de mezcla con y sin cloruro de sodio.                                                                 | 63     |
| 3.8 Viscosidad calculada por el método de MAV y MAC, y experimental (a $95.4 \text{ s}^{-1}$ ) en función de la concentración de las disoluciones de mezcla con y sin cloruro de sodio                                                           | 65     |

## RESUMEN

Se estudió el efecto del glucomanano de konjac (GMK) y cloruro de sodio en la reología de sistemas acuosos de goma xantana (GX), ya que se ha demostrado que el glucomanano de konjac, además de tener capacidad espesante tiene propiedades benéficas en la salud. Por ello se evaluaron las propiedades de flujo de mezclas de glucomanano de konjac y goma xantana, a una concentración total de 0.5%, en diferentes proporciones, con y sin cloruro de sodio (2.5 mM). Éstas se compararon con los sistemas de polisacáridos individuales a las concentraciones de mezcla. Para las pruebas se empleó un Reómetro Physica Anton Paar (modelo MCR301), con geometría de cono (75 mm de diámetro, ángulo de  $1^\circ$ ), a  $25^\circ\text{C}$ , en el intervalo de velocidad de cizalla de  $0.01 - 1000 \text{ s}^{-1}$ . Las disoluciones de glucomanano de konjac al 0.35% y 0.5% presentaron una zona de viscosidad constante ( $\eta_0$ ) en el intervalo de  $0.4 - 1.0 \text{ s}^{-1}$  de velocidad de cizalla, mientras que las disoluciones de goma xantana con y sin cloruro de sodio presentaron un comportamiento fluidificante en todo el intervalo de cizalla estudiado. El comportamiento reológico de las disoluciones de estudio se ajustó al modelo de Carreau-Yasuda. El glucomanano de konjac en las mezclas permitió que los valores de  $\eta_0$  y  $\eta_\infty$  aumentaran, la presencia de sales como el cloruro de sodio, también propició un incremento de  $\eta_0$  y  $\eta_\infty$  en las disoluciones de goma xantana mayores de 0.15% y en las mezclas, siendo esto más notable cuando hay 0.15% de goma xantana y 0.35% de glucomanano de konjac. Ambos componentes, provocaron que las mezclas conservaran el carácter fluidificante de las disoluciones de goma xantana. La existencia de sinergismo entre las mezclas se determinó como un aumento en la viscosidad de las mezclas, la cual fue calculada por diferentes métodos a una velocidad de cizalla constante ( $95.4 \text{ s}^{-1}$ ), se comparó con los datos experimentales, mismos que fueron mayores que la viscosidad calculada. Con ello se estableció que la presencia de glucomanano de konjac y cloruro de sodio permiten un aumento en la viscosidad de los sistemas acuosos de goma xantana.

## INTRODUCCIÓN

En la industria de alimentos comúnmente se utilizan mezclas de polisacáridos que permiten aumentar o desarrollar las propiedades funcionales necesarias para obtener productos con características específicas, cuando se obtiene el efecto deseado en las mezclas se denomina sinergismo. Tal es el caso de la goma xantana, que en mezcla con gomas como la de algarrobo se induce a la formación de geles (Phillips y Williams, 2009). La goma xantana es un polisacárido de alto peso molecular, ampliamente utilizado como aditivo principalmente por su capacidad espesante, en productos como aderezos, jarabes y jugos entre otros. La presencia de sales como el cloruro de sodio en disoluciones de goma xantana inducen a un cambio en la conformación estructural de la macromolécula, aumentando su dimensión y permitiendo una mayor capacidad de interacción con el medio (García-Ochoa *et al.*, 2000; Higiro *et al.*, 2007).

Además, el uso de aditivos con un enfoque más saludable ha ido en aumento debido a la necesidad de los consumidores de tener hábitos alimenticios que sean benéficos, por lo que se ha incrementado el desarrollo de investigaciones que lleven a utilizar aditivos naturales. Debido a esto, se ha estudiado el glucomanano de konjac, un polisacárido natural común en Asia, utilizado por sus propiedades benéficas a la salud como la capacidad de reducir el índice de glucemia en pacientes diabéticos, así como los lípidos en la sangre. Es un polisacárido con alto peso molecular que posee capacidad espesante, lo que lo hace atractivo como aditivo alimentario. Se ha reportado que la presencia de cloruro de sodio no influye en las propiedades del glucomanano de konjac, a menos que se realice tratamiento térmico y la cantidad de sales neutras sea elevada, lo que provoca la formación de geles muy débiles (González *et al.*, 2004; Álvarez-Manceñido *et al.*, 2008).

En el ámbito tecnológico, se ha demostrado que este polisacárido posee además de la capacidad espesante, propiedades como estabilizante y que cuando se somete a tratamiento térmico en pH alcalino, actúa como gelificante (Williams *et al.*,

2000; Álvarez-Manceño, 2007), se ha reportado también que en mezcla con la goma xantana forma geles termorreversibles a concentraciones equivalentes entre ambos polisacáridos (Álvarez-Manceño *et al.*, 2008; Ching *et al.*, 2012), sin embargo, no existen estudios en sistemas sin tratamiento térmico, en donde se forma un sistema acuoso, que permitan determinar la influencia del glucomanano de konjac en las propiedades reológicas de disoluciones de goma xantana. Por esta razón, se evaluó el efecto del glucomanano de konjac y cloruro de sodio en la capacidad espesante de sistemas acuosos de goma xantana, mediante la caracterización de las propiedades de flujo de los sistemas individuales y en mezcla.

Así mismo, se determinó la existencia de sinergismo entre los polisacáridos mediante la estimación de la viscosidad de las mezclas por diferentes métodos con base en la composición de las mezclas, para ello se consideraron los valores de viscosidad obtenidos experimentalmente de las disoluciones de polisacáridos individuales a una velocidad de cizalla constante, para obtener una viscosidad de mezcla calculada y se compararon con los datos experimentales de las mezclas.

## I. ANTECEDENTES

### 1.1 Polisacáridos

Los polisacáridos son macromoléculas constituidas por monosacáridos unidos. Cuando se trata de uniones del mismo monosacárido la estructura se define como homopolisacárido, como el glucógeno y la celulosa, y a la macromolécula constituida por diferentes monosacáridos se le conoce como heteropolisacárido, tal como la goma xantana. Estas macromoléculas poseen en su estructura principal cadenas de carbono que pueden contener en sus enlaces diversos grupos funcionales, la estructura de dichas macromoléculas puede ser lineal o ramificada, siendo en sí, una secuencia repetida de sus componentes unidos por enlaces glucosídicos (Badui, 2006).

Los polisacáridos son de alto peso molecular dependiendo de la fuente de obtención. Las fuentes principales son algas, plantas, árboles y por fermentación, como se muestra en el Cuadro 1.1.

Cuadro 1.1 Obtención de polisacáridos (Phillips y Williams, 2009).

| Fuente         |                   | Polisacáridos                                           |
|----------------|-------------------|---------------------------------------------------------|
| Botánico       | Árboles           | Celulosa                                                |
|                | Exudados de árbol | Goma arábica, goma karaya, goma ghatti, goma tracaganto |
|                | Plantas           | Almidón, pectina, celulosa                              |
|                | Semillas          | Goma guar, goma algarrobo, goma tara                    |
|                | Tubérculos        | Glucomanano de konjac                                   |
| Algas          | Rojas             | Agar, carragenina                                       |
|                | Café              | Alginato                                                |
| Microbiológico |                   | Xantana, dextrana, gelana, celulosa                     |
| Animal         |                   | Quitina, galactana, celulosa                            |

Las propiedades funcionales de cada polisacárido son consecuencia de su estructura química, por ejemplo, la capacidad espesante o gelificante se ve influenciada por diversos factores, como son los propios de la molécula (o intrínsecos) tales como el grado de ionización, peso molecular, estructura molecular (ramificación), o los factores extrínsecos, que son propios del medio, como temperatura o pH (Badui, 2006).

Una propiedad importante en los polisacáridos es la viscosidad de los sistemas acuosos que forman, la cual aumenta mientras mayor sea la capacidad de retención de agua, esto está ligado al peso molecular de dichos polisacáridos (Yaseen *et al.*, 2005) por lo que las aplicaciones en alimentos se relacionan principalmente a la propiedad espesante que presenten.

Cuando la interacción que se da entre las moléculas de agua y el polisacárido es baja, provoca que en la disolución predomine el carácter espesante sobre el gelificante, porque las moléculas se mueven aleatoriamente provocando un fenómeno conocido como “interpenetración” de las cadenas del polisacárido (Phillips y Williams, 2009).

Otras aplicaciones que pueden tener los polisacáridos son como agentes gelificantes, emulsionantes, agentes de suspensión o mejoradores de textura. En el caso de los polisacáridos que forman geles, éstos son capaces de retener agua sin que haya liberación del líquido, debido a las zonas de unión que se forman a través de la interacción física, ya sea por enlaces de hidrógeno, o asociación hidrófoba, permitiendo así, la formación de una red tridimensional (Phillips y Williams, 2009).

Dentro de los polisacáridos se encuentran las gomas, de las cuales la mayoría son heteropolisacáridos. Se denomina “gomas” a los productos de exudación de algunas plantas y árboles, pero también se les denomina así a polisacáridos de alto peso molecular que tienen capacidad espesante y/o gelificante (Yaseen *et al.*,

2005) u otras propiedades funcionales que permiten adecuarlas a productos de la industria de alimentos (Badui, 2006).

### 1.1.1 Goma xantana

La goma xantana es un heteropolisacárido ramificado de alto peso molecular, producida por fermentación de la bacteria *Xanthomonas campestris*, principalmente (Higiro *et al.*, 2007), tiene un peso molecular de  $3 \times 10^6$  Da (García-Ochoa *et al.*, 2000).

#### Obtención

El proceso de obtención de la goma xantana se muestra en la Figura 1.1.

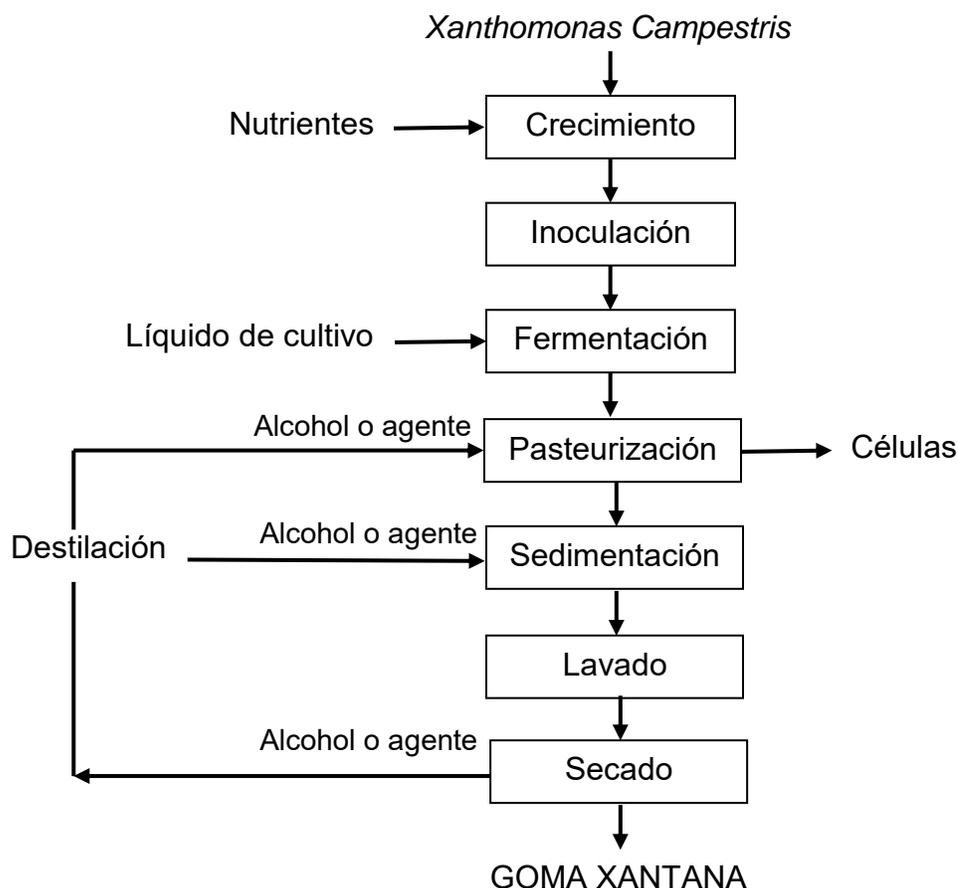


Figura 1.1 Proceso de obtención de la goma xantana (adaptado de García-Ochoa *et al.*, 2000).

La cepa microbiana seleccionada se conserva para su posible almacenamiento a largo plazo. Una cantidad de la cepa se utiliza para permitir el crecimiento en superficies sólidas o en medios líquidos para obtener el inóculo para grandes biorreactores. Después de la fermentación, el líquido de cultivo contiene goma xantana, células bacterianas y muchos otros productos químicos, por lo que su recuperación implica primero la eliminación de las células bacterianas por filtración o centrifugación (García-Ochoa *et al.*, 2000).

La posterior purificación puede incluir precipitación con disolventes no miscibles en agua como el isopropanol, etanol o acetona, la adición de ciertas sales, y ajustes de pH. Existe una relación directa de las variaciones de las condiciones de fermentación empleados con el peso molecular de la goma xantana obtenida en la producción (García-Ochoa *et al.*, 2000).

### **Estructura y composición química**

Su estructura principal consiste en unidades repetidas de pentasacáridos unidos constituidos por dos unidades de D-glucosa, dos de D-manosa y una de ácido D-glucorónico en una relación molar 2.8:2.0:2.0 (García-Ochoa *et al.*, 2000). La Figura 1.2, presenta la estructura química de la goma xantana.

Su cadena principal consiste en unidades de  $\beta$ -D-glucosa unidas en la posición 1 y 4 (García-Ochoa *et al.*, 2000). Las cadenas laterales consisten en un residuo de ácido D-glucorónico entre dos residuos de D-manosa, y son estas cadenas las que estabilizan la cadena principal y le confieren una estructura helicoidal (Higiro *et al.*, 2007). Además puede contener ácido pirúvico, lo que provoca que el polisacárido sea de tipo aniónico (García-Ochoa *et al.*, 2000; Ching *et al.*, 2012).

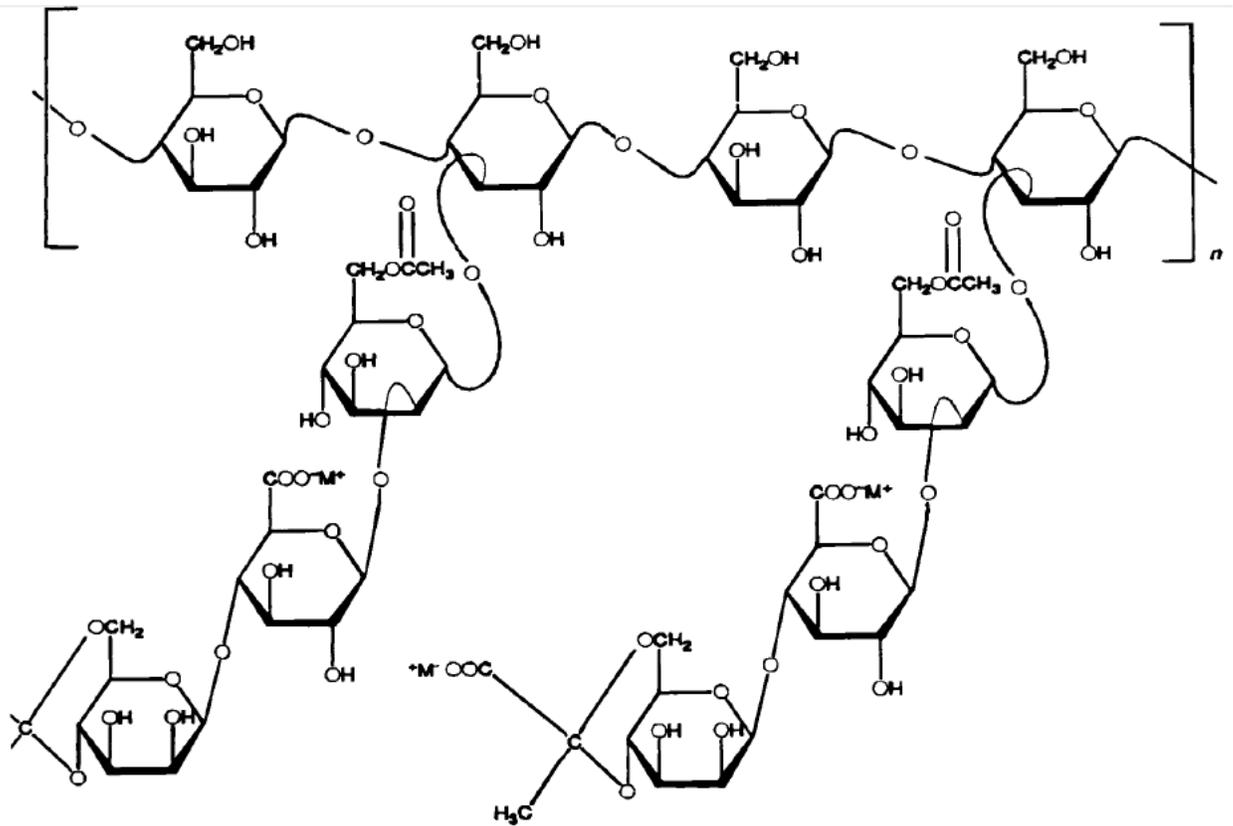


Figura 1.2 Estructura química de la goma xantana (adaptado de García-Ochoa *et al.*, 2000).

### Propiedades funcionales

La goma xantana se ha utilizado en una amplia variedad de alimentos por sus diversas propiedades funcionales, en el Cuadro 1.2 se presentan algunos de los usos actuales de este polisacárido.

### Solubilidad

La molécula de xantana posee dos conformaciones, hélice y espiral, dependiendo de la temperatura de disolución a la que se someta ya que es soluble tanto en agua fría como en caliente, se hidrata rápidamente una vez que está dispersada y facilita la retención de agua (García-Ochoa *et al.*, 2000), esto permite producir soluciones altamente viscosas a bajas concentraciones, logrando tener así, aplicación en la industria de alimentos (Phillips y Williams, 2009).

Cuadro 1.2 Propiedades funcionales de la goma xantana y su aplicación  
(García-Ochoa *et al.*, 2000).

| <b>Función</b>                         | <b>Aplicación</b>              | <b>Concentración (% p/p)</b> |
|----------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Espesante                              | Salsas, mermeladas,<br>jarabes | 0.05-0.2                     |
| Estabilizante                          | Productos lácteos              | 0.05-0.2                     |
| Emulsificante, agente<br>de suspensión | Aderezos                       | 0.1-0.5                      |
| Facilita el bombeo                     | Productos horneados            | 0.2-0.5                      |

Sin tratamiento térmico, en disoluciones acuosas la goma xantana mantiene una estructura rígida con la conformación ordenada como cadena de doble hélice; mientras que bajo tratamiento térmico, la conformación de la goma xantana pasa por una transición de orden-desorden y adquiere una conformación de espiral (Ching *et al.*, 2012).

Estudios realizados demuestran que a 25 °C, la cadena principal de xantana está parcialmente ordenada, en la forma de una hélice rota al azar, la cual se encuentra ampliamente extendida debido a las repulsiones electrostáticas de los grupos cargados en las cadenas laterales, como el piruvato; por ello las moléculas se pueden asociar a través de enlaces de hidrógeno para formar un material débilmente estructurado (Khouryieh *et al.*, 2007).

### **Espesante**

La capacidad espesante de las disoluciones de goma xantana está relacionada con la viscosidad que desarrolla; sin embargo, existen diversos factores que modifican la viscosidad de las disoluciones de goma xantana, como la temperatura, la concentración del polisacárido, la presencia de sales y el pH (García-Ochoa *et al.*, 2000).

La viscosidad de las disoluciones de goma xantana tiende a disminuir cuando hay un aumento en la temperatura por encima de 60 °C, este comportamiento está asociado a los cambios conformacionales de la molécula de xantana que pasa de

un estado de orden a uno de desorden, cuando la temperatura es entre 40-60 °C, existe una liberación de las cadenas laterales, seguida de una disminución progresiva de la rigidez de la cadena D-glucosa (García-Ochoa *et al.*, 2000).

La concentración del polisacárido en la disolución es un factor importante, cuando hay un aumento de ésta, la viscosidad incrementa debido a los enlaces intermoleculares que provocan que las dimensiones de la macromolécula aumenten; además la presencia de sales, como el cloruro de sodio permite también que la viscosidad incremente (García-Ochoa *et al.*, 2000). Se ha demostrado que añadir 0.1% de dicha sal en las disoluciones de goma xantana, permite que se presente una zona de viscosidad constante, independientemente de la concentración de polisacárido (Phillips y Williams, 2009). Sin embargo, cuando la concentración de polisacárido es menor a 0.25% (Phillips y Williams, 2009), la viscosidad disminuye si se le añade cloruro de sodio; esto se debe a que se reducen las dimensiones moleculares que resultan en un disminución de las fuerzas electrostáticas intermoleculares existentes (Brunchi *et al.*, 2014). Cuando la concentración de polisacárido aumenta, añadirle una pequeña cantidad de cloruro de sodio en comparación con la concentración del polisacárido, permite que la viscosidad aumente (García-Ochoa *et al.*, 2000).

La goma xantana se considera sensible a los cambios de pH pero estable a su vez. Cuando el valor de pH está por debajo de 4, las disoluciones muestran una reducción en su viscosidad. Debido a que la goma xantana es de tipo aniónico, se espera que la viscosidad sea sensible al pH, ya que los cambios en éste se traducen en cambios en la densidad de carga de la goma xantana, y esto a su vez influye en las asociaciones entre las moléculas del polisacárido (Phillips y Williams, 2009).

### **Gelificante**

Cuando las disoluciones de goma xantana se someten a tratamiento térmico, la conformación de doble hélice se modifica quedando extendida (Shen *et al.*, 2010),

permitiendo que al enfriarse se lleve a cabo la formación de una red tridimensional producida por entrelazamiento y reticulación de las cadenas de goma xantana (Fujiwara *et al.*, 2000). Ya sea por enfriamiento o por adición de sales al medio, dichas cadenas tienen una transformación conformacional reversible, y adopta una estructura rígida ordenada (Álvarez-Manceñido, 2007). Se ha reportado que el proceso de gelificación de la goma xantana ocurre en presencia de sales trivalentes, como iones de cromo y aluminio (Nolte *et al.*, 1992). En investigaciones realizadas se ha demostrado que se requiere de tratamiento térmico de aproximadamente 95 °C durante 30 minutos (Williams *et al.*, 1991), para poder formar una red tridimensional, pero que esto se logra con mayor efectividad cuando se mezcla con otros polisacáridos.

El mecanismo por el cual se produce esta reticulación entre cadenas varía. La gelificación puede implicar una estructura de tipo jerárquico, la más común de las cuales es la agregación de enlaces entre cadenas principales en “zonas de unión”, que forman la base para la formación de la característica red tridimensional de un gel (Brunchi *et al.*, 2014).

### **1.1.2 Glucomanano de konjac**

#### **Obtención**

El glucomanano de konjac es un polisacárido natural de alto peso molecular presente en el tubérculo de la planta *Amorphophallus konjac*, perteneciente a la familia *Araceae* conocida comúnmente como konjac.

El proceso de obtención del glucomanano de konjac se presenta en la Figura 1.3, el cual se inicia con el corte de los tubérculos, posteriormente se somete a un secado, pulverización y separación de las partículas que no contienen el polisacárido. Lo obtenido se somete a un lavado para eliminar las impurezas, un posterior secado y pulverizado hasta obtener el polisacárido.

El cultivo de esta planta para la obtención del polisacárido requiere un tiempo prolongado ya que los tubérculos únicamente adquieren un tamaño y una concentración en glucomanano de konjac suficientes después de ser replantados durante tres o cuatro años, por lo que la disposición de las células que contienen dicho polisacárido determina la complejidad del proceso necesario para su extracción (Álvarez-Manceñido, 2007). Esta fibra soluble tiene una extraordinaria capacidad de retención de agua, formando soluciones muy viscosas cuando se disuelve en ésta (Álvarez-Manceñido *et al.*, 2006).

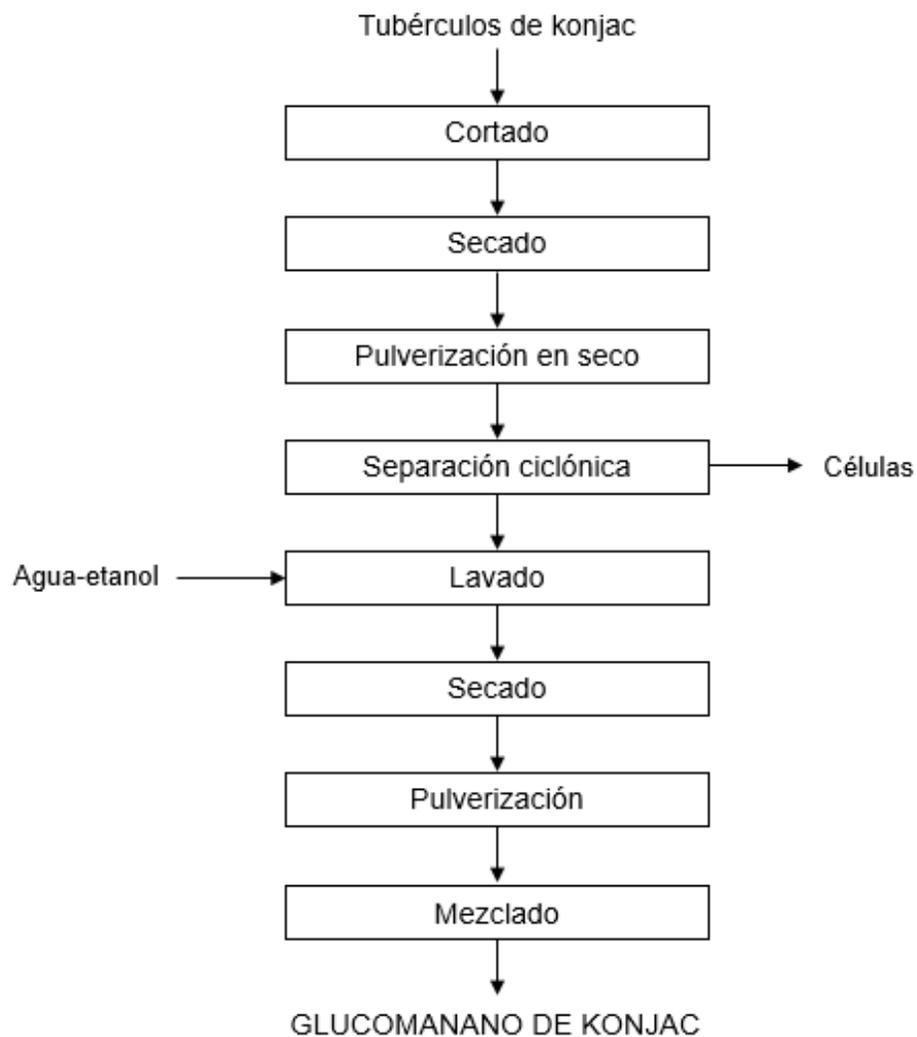


Figura 1.3 Proceso de obtención del glucomanano de konjac (adaptado de Álvarez-Manceñido, 2007).

## Estructura y composición química

El glucomanano de konjac es un polisacárido de elevado peso molecular, entre  $2 \times 10^5$  y  $2 \times 10^6$  Da, dependiendo de la especie de konjac y el proceso de obtención (Konjac Foods, 2015); es no iónico, está compuesto por unidades de glucosa y manosa unidas aleatoriamente mediante enlaces glucosídicos  $\beta$  (1-4) con una relación molar 1:1.6 (Wang *et al.*, 2012). No obstante, se han obtenido glucomananos de konjac para los que la relación glucosa:manosa es muy próxima a dos (Nishinari, 2000). La Figura 1.4 muestra la estructura del glucomanano de konjac.

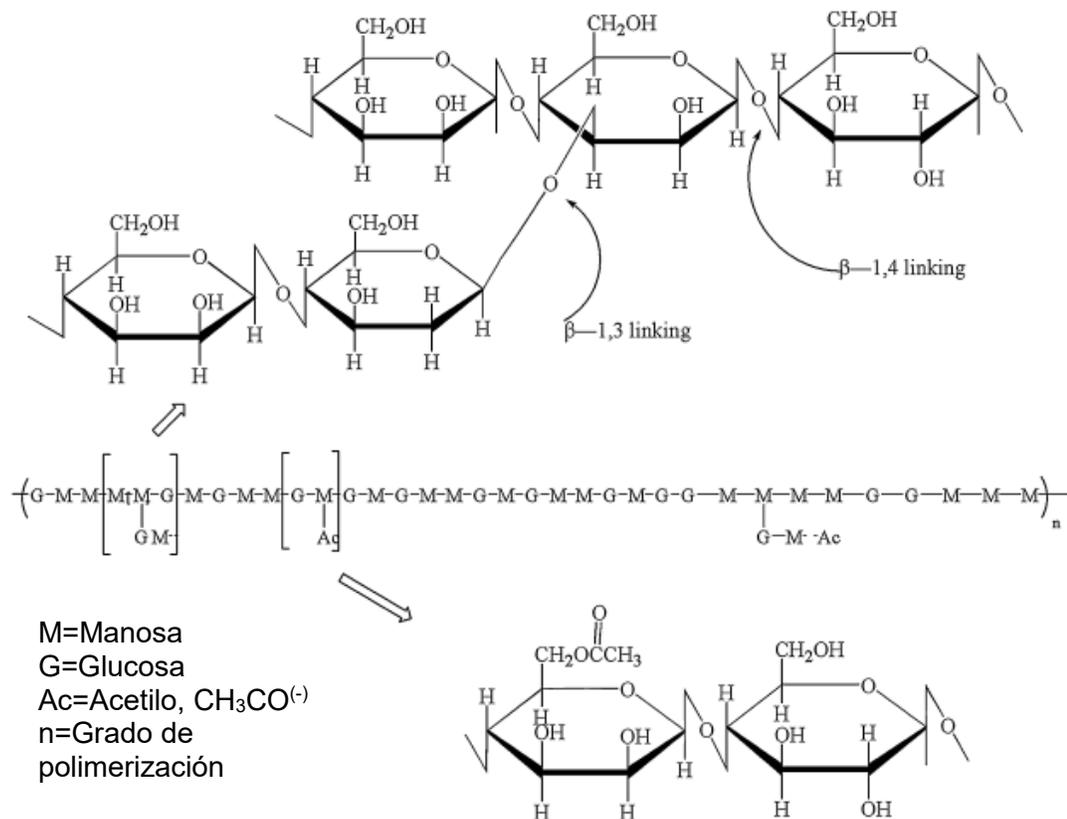


Figura 1.4 Estructura química del glucomanano de konjac (adaptado de Zhang *et al.*, 2014).

La macromolécula de glucomanano de konjac contiene grupos acetilo aleatoriamente distribuidos en la posición C-6 de las unidades monosacáridicas con una frecuencia variable de aproximadamente uno cada 19 residuos (Zhang *et al.*, 2014). Es una molécula prácticamente lineal con pequeñas ramificaciones (2-3

unidades) en el carbono 3 de la manosa, unidas mediante enlaces  $\beta$  (1-3) (Álvarez-Manceñido, 2007).

## **Propiedades funcionales**

### **Solubilidad**

El glucomanano de konjac posee funciones como la capacidad de formar disoluciones altamente viscosas debido a su buena interacción con el agua. Es altamente soluble en agua fría o caliente formando soluciones viscosas en un tiempo de 20 a 30 minutos (Konjac Foods, 2015).

Los  $\beta$  (1-4) mananos y glucano (celulosa) son insolubles en agua por las asociaciones de puenteo entre la cadena. Sin embargo, el polisacárido posee solubilidad en agua por la presencia de las pequeñas cadenas laterales que contienen grupos acetilo que dificultan la asociación intermolecular y mejoran la solvatación (Álvarez-Manceñido, 2007). En investigaciones realizadas se señala que la solubilidad se debe a la presencia de estos grupos (5-10%, dependiendo de la fuente), puesto que inhiben la formación de los puentes intermoleculares de la cadena de polisacárido (Shen *et al.*, 2010); entre más fuerte es el enlace entre las moléculas del polisacárido, más difícil es que se disuelva en el agua (Zhang *et al.*, 2014).

El mecanismo a través del cual los grupos acetilo promueven la solubilidad es desconocido; sin embargo, se ha demostrado que la velocidad de disolución del glucomanano de konjac en medio acuoso es mayor cuando se incrementa el grado de acetilación (Nishinari y Gao, 2004). El glucomanano de konjac tiene capacidad espesante y gelificante, por lo que es un polisacárido que está en estudio en la industria de alimentos de los países occidentales.

### **Espesante**

El glucomanano de konjac es un polisacárido natural comúnmente utilizado por su capacidad espesante en la industria de alimentos (Álvarez-Manceñido *et al.*,

2008). En disoluciones al 1% tienen viscosidades entre 20-40 Pa.s, determinándose a temperatura de 30 °C (Konjac Foods, 2015). Yaseen *et al.* (2004), reportaron que el glucomanano de konjac exhibe los valores más altos de viscosidad a 0.5% y 50 s<sup>-1</sup> de velocidad de cizalla, de todos los polisacáridos que evaluaron en las mismas condiciones, los cuales fueron carragenina ( $\kappa$ ,  $\iota$ ,  $\lambda$ ), celulosa microcristalina, goma arábica, carboximetilcelulosa, goma xantana, goma algarrobo, goma guar, pectina y metilcelulosa.

Al glucomanano de konjac, también se le conoce como fibra soluble, la cual tiene la capacidad de formar disoluciones muy viscosas, mejor que cualquier otra fibra soluble (Álvarez-Manceñido *et al.*, 2008)

### **Gelificante**

El glucomanano de konjac no puede formar geles debido a que su grupo acetilo evita que las cadenas largas del polisacárido se acerquen entre sí; sin embargo, cuando hay un tratamiento térmico (90 °C durante 1h) y se utiliza un pH entre 9-10, el cual se logra mediante la adición de agentes alcalinos, se puede obtener un gel que se comporte estable (Williams *et al.*, 2000; Álvarez-Manceñido, 2007).

Cuando las disoluciones de glucomanano de konjac se someten a tratamiento térmico y posterior a ello se añade un álcali, se lleva a cabo el proceso de desacetilación provocando que se genere un gel térmicamente irreversible, donde los segmentos desacetilados del glucomanano de konjac se unen y se agregan, lo que da lugar a la formación de una red tridimensional (Ching *et al.*, 2012). Con base en determinaciones reológicas se propuso el esquema del proceso de gelificación que se muestra en la Figura 1.5.

Debido a la desacetilación provocada por la presencia del álcali, hay una disminución de su solubilidad en agua, como se muestra en la Figura 1.6, puesto que se lleva a cabo una autoagregación debido a la carga negativa que ahora

tiene la cadena molecular; lo que provoca que exista una competencia entre el efecto inductivo del álcali y la hidratación de la molécula (Nishinari, 2000).

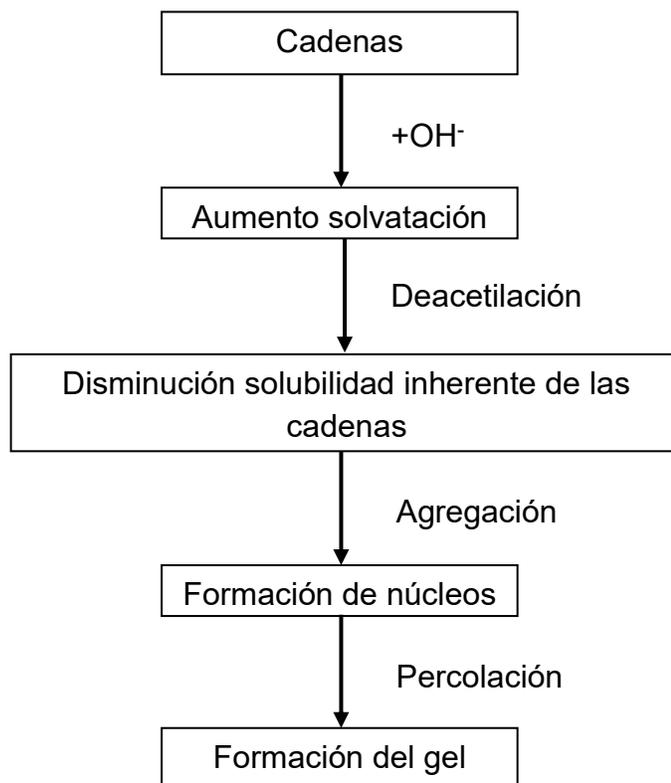


Figura 1.5 Proceso de gelificación del glucomanano de konjac (adaptado de Williams *et al.*, 2000).

A diferencia de la goma xantana; el glucomanano de konjac no forma agregados, pues la presencia de grupos acetilo permiten que las interacciones se lleven a cabo con el medio dispersante, más que entre los componentes del polisacárido, cuando los grupos inhibidos son eliminados por la presencia de un álcali, la formación de agregados de la macromolécula provoca que se lleve a cabo el proceso de gelificación (Shatwell y Sutherland, 1991).

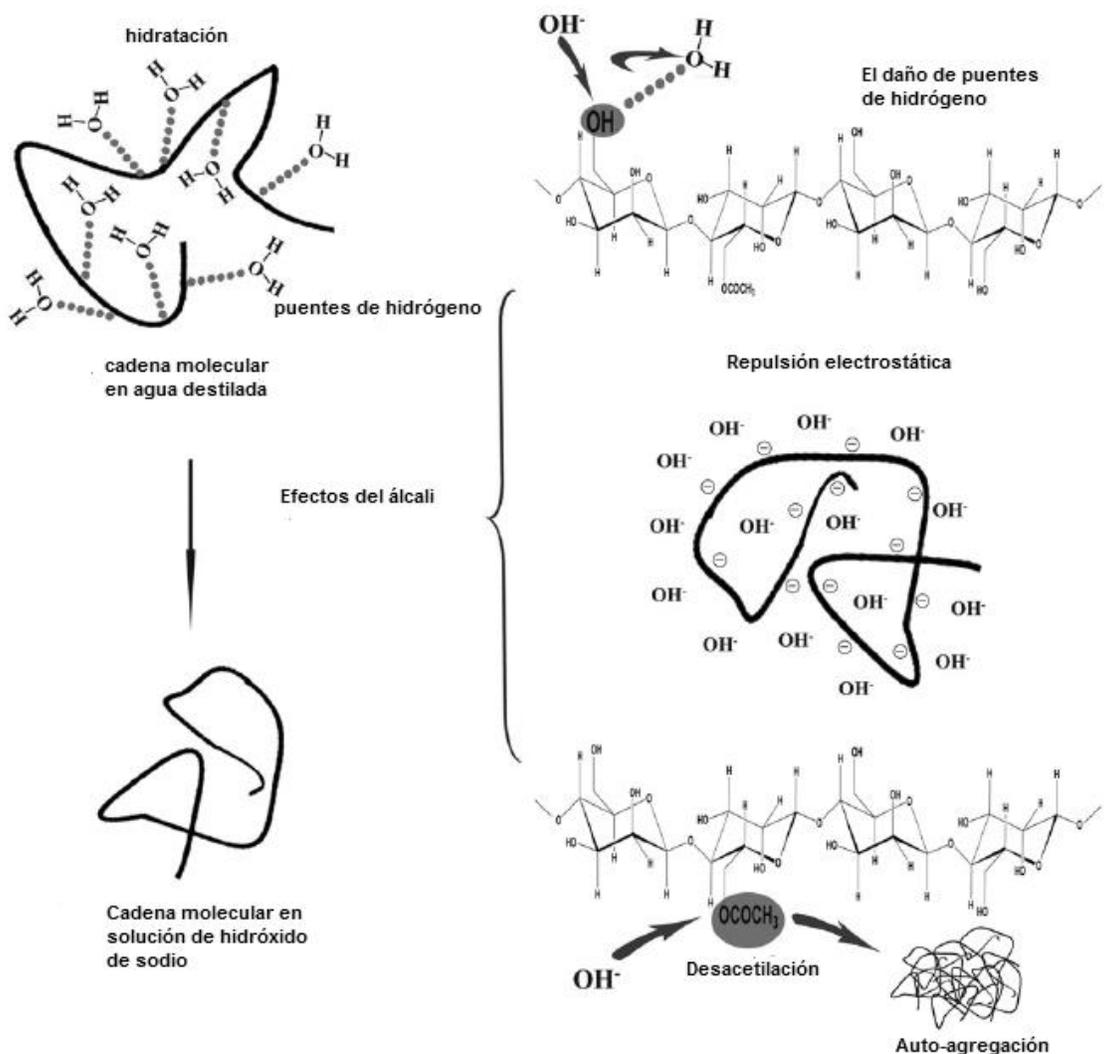


Figura 1.6 Efecto alcalino sobre la cadena molecular de glucomanano de konjac (Nishinari, 2000).

## 1.2 Interacción entre polisacáridos

En la industria de alimentos, generalmente se utilizan mezclas de biopolímeros que permitan crear productos alimenticios con la estructura y características deseadas (Norton y Frith, 2001). Sin embargo, estas mezclas pueden resultar en una incompatibilidad entre los biopolímeros; esta incompatibilidad puede mostrarse en una separación de las fases por incompatibilidad termodinámica, o en una coacervación compleja, en donde los biopolímeros se asocian excluyendo el medio disolvente (Turgeon *et al.*, 2003). La principal diferencia entre estos dos

mecanismos es que la incompatibilidad termodinámica está predominantemente impulsada de manera entrópica, mientras que la coacervación compleja está impulsada tanto entrópicamente como por la entalpía (De Kruif y Tuinier, 2001).

Aquellos que están impulsados entálpicamente son generalmente mezclas de biopolímeros solubles que exhiben diferentes afinidades hacia el disolvente debido a su composición química. Mientras que los impulsados entrópicamente, son provocados por una diferencia en la conformación de las macromoléculas (Turgeon *et al.*, 2003).

Se ha reportado que en disoluciones diluidas el sistema de biopolímeros en mezcla permanece estable debido a que la entropía de la mezcla domina, por lo que los biopolímeros son cosolubles. A medida que incrementa la concentración de éstos en el sistema, éste se vuelve inestable, dependiendo del tipo de interacción (Polyakov *et al.*, 1997).

Para polímeros con estructura similar, la inestabilidad se atribuye a la diferencia de energía de interacción entre los segmentos del polímero. Sin embargo, para polímeros con diferente forma y estructura, la segregación conduce a una reducción de la concentración del polímero que está cercano a las moléculas del otro (Turgeon *et al.*, 2003).

En una disolución de polisacáridos, existen fuerzas de atracción, o repulsión. Las fuerzas generadas por segmentos contiguos se describen como fuerzas de corto alcance, siendo éstas más repulsivas que atractivas. Las fuerzas de largo alcance, son generadas por interacciones entre distintos segmentos, y tienden a ser más atractivas que repulsivas. La acción de ambas fuerzas, se le conoce como efecto de volumen excluido, describiendo el parámetro  $V_{ex}$ , el cual se afirma que es la única interacción importante entre polímeros sin carga. Este efecto, es positivo cuando la carga neta es repulsiva, y es negativo cuando la carga neta es atractiva (Walter, 1998).

La incompatibilidad termodinámica sucede entonces, cuando hay una repulsión entre los biopolímeros. En ella, la interacción de uno de éstos con el solvente, es favorecida, y perjudicando por tanto la interacción entre ambos polisacáridos, con ello hay una separación de fases en las que en cada una hay una abundancia de alguno de los biopolímeros. En el segundo caso de separación, la interacción predominante ocurre entre los biopolímeros, esto sucede cuando ambos biopolímeros tienen carga opuesta (Doublier *et al.*, 2000).

El mayor interés en las interacciones entre polisacáridos es el efecto sinérgico. Una característica de los polisacáridos provenientes de plantas (como el glucomanano de konjac) es la unión 1→4, que permite que la estructura de polisacáridos con ese tipo de enlace, sea de tipo ordenada, en forma de cintas extendidas (Liang *et al.*, 2011). Éstas, son uniones de tipo zigzag, son estructuras muy compactas, con ello se previene la penetración de algún solvente y llega a haber insolubilidad en agua (Qi y Steve, 2005). Por su parte, otros polisacáridos, como la goma xantana, pueden someterse a una transición termorreversible de orden-desorden bajo condiciones de hidratación, por lo que al enlazarse con polisacáridos de uniones 1→4, se genera un nuevo sistema (Liang *et al.*, 2011).

Cuando dos biopolímeros diferentes se presentan en una disolución, las interacciones entálpicas entre los segmentos de cadena del mismo tipo son más favorables que las interacciones de un polímero con el otro, inhibiendo así la interpenetración de diferentes cadenas. Dicha incompatibilidad termodinámica y los efectos de exclusión pueden provocar cambios en las propiedades de los polímeros individuales. Un ejemplo, es cuando un biopolímero puede someterse a una transición de orden-desorden térmicamente reversible, y la presencia de un segundo biopolímero provoca que se adopte una conformación compacta ordenada. Los efectos de exclusión son fuertemente dependientes de la concentración, volviéndose indetectable en disoluciones diluidas donde las cadenas individuales están ampliamente separadas, pero incrementándose este efecto cuando la concentración del biopolímero aumenta. Además, a

concentraciones suficientemente altas, las mezclas pueden presentarse espontáneamente en dos fases líquidas coexistentes, cada una enriquecida de un componente y empobrecida del otro (Goycoolea *et al.*, 1995).

### **1.2.1 Interacciones con goma xantana**

La goma xantana en mezcla con la goma algarrobo forma geles menos firmes en comparación con la mezcla de glucomanano de konjac (Konjac Foods, 2015). En bajas concentraciones (>0.1%), cuando la goma xantana está en mezcla con la goma gelana forma geles fluidos (Martínez-Padilla *et al.*, 2004), y en mezcla con la goma guar hay una fuerte interacción a bajas concentraciones de sal (2 mM de cloruro de sodio) (Khouryieh *et al.*, 2007).

Por otro lado, la goma xantana en mezcla con la goma gelana, puede actuar como encapsulante de microorganismos en productos lácteos como el yogur, ya que protege al producto de la luz, oxígeno y de los cambios en pH principalmente. Además, puede encapsular vitaminas, minerales, pigmentos, antioxidantes y aceites esenciales, así como enzimas (Lakkis, 2007).

Goycoolea *et al.* (1995), reportaron que en mezclas de goma xantana y goma algarrobo, en proporción 7:3, la resistencia (esfuerzo de cizalla), es más alta, que la que tienen los constituyentes por separado, y que la viscosidad máxima en las mezclas, sucede cuando las proporciones son muy similares. Además, la ausencia de cualquier contribución significativa a la viscosidad a partir de la incompatibilidad termodinámica no específica entre cadenas diferentes, se confirma directamente por los estudios comparativos de mezclas binarias que no muestran evidencia de interacción sinérgica a mayores concentraciones.

En un estudio realizado por Abdulmola *et al.* (1995), sobre el efecto de la goma xantana en el almidón de maíz waxy, encontraron que la presencia de la goma aumenta las propiedades elásticas de las disoluciones de almidón (G'), explicando que probablemente es debido a las interacciones de adhesividad entre los

gránulos y la goma xantana. Las concentraciones utilizadas fueron de 0.25% y 0.5%. Las cadenas de polímeros pueden inducir a una asociación (floculación) de las partículas coloidales por dos mecanismos, por puenteo o por depleción. La floculación por puenteo implica que las cadenas se adhieren a la interfase de las partículas individuales y forma un enlace entre ellos. En cuanto a la depleción, ésta se centra en el volumen hidrodinámico de las cadenas de polímero, las cuales serán más grandes para moléculas rígidas. Reportaron que la explicación más utilizada es la de la depleción.

Wang *et al.* (2001), reportaron que en mezclas de goma xantana con almidón waxy en proporciones 20:80, 40:60, 60:40 y 80:20, en 90% de dimetil sulfóxido y 10% de agua, no hay evidencia que indique la presencia de fuerzas específicas de atracción entre las moléculas que fomenten la agregación de las moléculas en las mezclas, concluyendo que ambos polisacáridos son atraídos entre sí. Reportaron que aunque hay atracción, no existe sinergismo entre ambos polisacáridos.

Por su parte, Christianson *et al.* (1981), reportaron que la viscosidad de almidón de trigo, aumenta con la adición de polisacáridos como la goma xantana, debido a la asociación entre ambos polímeros, la cual contribuye a este aumento en la viscosidad. La concentración de estudio fue de 5.64% de almidón y 0.45% de goma xantana, la temperatura de calentamiento de la mezcla fue de 94 °C por 15 minutos. Reportaron también que las asociaciones entre amilosa y xantana, reducen la tasa de digestión amilolítica de los solubles. Además, estas asociaciones estables debido a la presencia de goma xantana, tuvieron un efecto en la retrogradación del almidón y cambios en las propiedades físicas del gel.

La incompatibilidad entre la goma xantana y los galactomananos se ha estudiado para su uso en la industria de alimentos. Kovac (1973), reportó que la fuerza del gel que se forma entre estos dos polisacáridos, depende de la proporción de los mismos, encontrando que la máxima fuerza de gel se presenta en la proporción 6:4 a 4:6, lo que indica que hay un número igual de zonas de unión disponibles en

cada molécula de polímero. Siendo así, esta mezcla se utiliza para modificar la textura, para pudines de chocolate instantáneos, para gelatina de tomate (aspic), enlatada, entre otros.

### **1.2.2 Interacciones con glucomanano de konjac**

El glucomanano de konjac actúa sinérgicamente con carragenina, goma xantana, goma algarrobo y almidón. Por ejemplo, la adición de 0.02-0.03% de glucomanano de konjac a 1% de goma xantana elevará su viscosidad por 2-3 veces con tratamiento térmico (Konjac Foods, 2015). Como resultado de su alta viscosidad, el glucomanano de konjac se añade generalmente a otras disoluciones de polisacáridos para aumentar la viscosidad de los sistemas de mezcla y mejorar la calidad de los alimentos (Liang *et al.*, 2011).

Una forma en que se pueden formar geles con glucomanano de konjac, es cuando se usa en combinación con goma xantana, en donde se producen uniones heterotípicas entre el glucomanano y la xantana, lo que da lugar a una conformación estructural que resulta termodinámicamente más estable (Fitzsimons *et al.*, 2008). Dicha gelificación, se ve influenciada por la temperatura después de que se haya formado el gel, presentándose en estado sólido a temperatura ambiente y menor a 40 °C. Se comportará en estado semi-sólido a líquido en temperaturas que superen los 50 °C; y al descender la temperatura se reanudará en estado sólido (Álvarez-Manceñido, 2007).

Como agente encapsulante, a pesar de que el alginato ha sido adecuado para la encapsulación, el gel resultante presenta sensibilidad a niveles de pH extremos, además de que hay formación de matrices porosas, lo que influye en la liberación y protección de ciertos compuestos; por lo que se ha empleado en mezcla con glucomanano de konjac, para la protección de proteínas, vitaminas, extractos, sabores y aromas, ya que se ha demostrado que dichos compuestos encapsulados pueden mantener sus actividades funcionales durante el procesamiento y almacenaje de los alimentos (Lupo-Pasin *et al.*, 2012).

En otra investigación, se realizaron perlas de liberación controlada de alginato en mezcla con quitosano y se comparó con la mezcla de estos dos más glucomanano de konjac; se utilizó albúmina sérica bovina e insulina como proteínas para la evaluación in vitro. Las perlas se trataron con ácido clorhídrico 0.1 N durante cuatro horas y también en soluciones buffer con pH de 7.4. Se encontró que la mezcla de los tres polisacáridos en solución alcalina, permitió la liberación de la proteína en un lapso de tres horas, mientras que en la mezcla sin glucomanano de konjac, el tiempo fue de una hora; pero cuando las perlas estaban en solución ácida había una mayor filtración de las proteínas en las perlas que contienen glucomanano de konjac. Se reportó además que la hinchazón de las perlas con glucomanano de konjac era mayor que las de aquellas que sólo contenían alginato y quitosano, cuando estaban en solución ácida, pero que tenían el efecto contrario en solución alcalina, concluyendo así, que la difusión de la proteína se relaciona con las propiedades de hidratación del glucomanano de konjac (Wang y Zhmin, 2002).

En la investigación realizada por Goycoolea *et al.*, (1995), se reportó que las mezclas de glucomanano de konjac con pectina o alginato en su estructura rígida, presentan una viscosidad muy similar a la de los polisacáridos individuales, en todas las proporciones de mezcla utilizadas, incluyendo aquella en la que la proporción era igual. Con ello se demostró que la conformación rígida de algunas cadenas de polisacáridos no es suficiente por sí misma, para permitir uniones heterotípicas con otros polisacáridos, como las cadenas de glucomanano de konjac.

### **1.3 Reología de polisacáridos**

La reología de polisacáridos se puede determinar mediante la estimación de parámetros reológicos porque indican el tipo de comportamiento que presenta cada dispersión. Estos comportamientos están definidos por ecuaciones matemáticas y los valores de los parámetros de la ecuación que represente al flujo, son las propiedades de flujo. Dichos parámetros son determinados en

equipos computarizados, como el caso del reómetro empleado en el presente estudio, que permiten aplicar diferentes intervalos de velocidad de cizalla, o de deformación, según sea el caso. Se realizan gráficas del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla. La curva resultante se ajusta a la ecuación que defina mejor su comportamiento, determinándose así, el tipo de fluido.

Otra de las gráficas que se realizan es la de viscosidad en función de la velocidad de cizalla, que muestra si el material es fluidificante a la cizalla y si presenta zona de viscosidad constante, como se muestra en la Figura 1.7, que es una gráfica correspondiente al modelo de Carreau-Yasuda, en donde se presentan los parámetros de viscosidad a altas y bajas velocidades de cizalla. El comportamiento de la curva de esta gráfica suele determinarse mediante modelos reológicos, los cuales se presentan en el Cuadro 1.3.

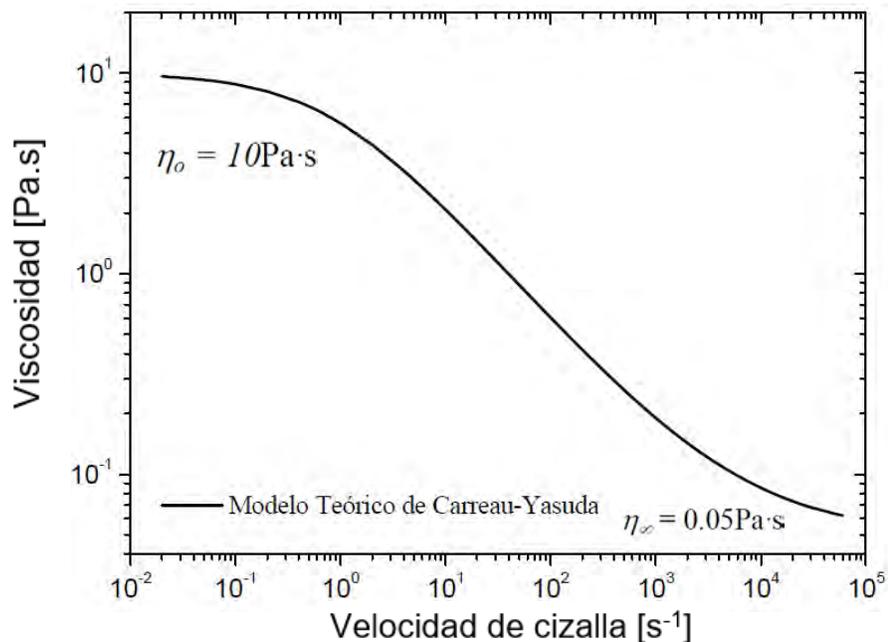


Figura 1.7 Representación del comportamiento reológico de un fluido no newtoniano, empleando el modelo de Carreau-Yasuda (Méndez-Sánchez *et al.*, 2010).

Cuadro 1.3 Modelos reológicos (Steffe, 1996).

|                |                                                                                                       |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ellis          | $\frac{\eta_0}{\sigma} = 1 + \left( \frac{\sigma}{\sigma_{1/2}} \right)^{\alpha-1}$                   |
| Sisko          | $\eta = \eta_{\infty} + K\dot{\gamma}^{n-1}$                                                          |
| Carreau        | $\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{[1 + (\lambda_c \dot{\gamma})^2]^{(1-n)/2}}$                          |
| Carreau-Yasuda | $\eta = [(\eta_0 - \eta_{\infty}) \times (1 + (\lambda_c \dot{\gamma})^a)^{(n-1)/a}] + \eta_{\infty}$ |
| Cross          | $\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{[1 + (\lambda \dot{\gamma})^n]}$      |

Donde  $\sigma$  es el esfuerzo de cizalla [Pa],  $\eta_0$  corresponde a la viscosidad [Pa.s] constante que se observa a bajas velocidades de cizalla,  $\eta_{\infty}$  es la viscosidad evaluada a las altas velocidades de cizalla [Pa.s],  $K$  es el índice de consistencia,  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de cizalla [ $s^{-1}$ ],  $\lambda$  es el tiempo característico [s],  $a$  es un parámetro adimensional que en el modelo de Carreau corresponde a un valor de 2, y  $n$  es el índice de comportamiento al flujo, parámetro correspondiente a la Ley de la Potencia (Méndez-Sánchez *et al.*, 2010).

### 1.3.1 Reología de la goma xantana

La goma xantana se considera no newtoniana, de carácter fluidificante a velocidades de cizalla altas, la viscosidad inicial se reconstruye inmediatamente. No hay histéresis evidente, por lo que el adelgazamiento a la cizalla y la recuperación son instantáneos (García-Ochoa *et al.*, 2000), estas características permiten que el producto final posea un alto grado de mezclado, bombeado y vertido. Sin embargo, las disoluciones de xantana exhiben un esfuerzo de cedencia que se debe superar para que la solución fluya (Sharma *et al.*, 2006).

El comportamiento fluidificante a la cizalla en las disoluciones de goma xantana puede explicarse por el estado conformacional de las moléculas del polisacárido. Existen dominios de las cadenas de goma de xantana asociados en reposo o en baja velocidad de cizalla aplicada, que se estabilizan por puentes de hidrógeno

formando agregados que se rompen al aumentar la velocidad de cizalla (Higiro *et al.*, 2007). La alta viscosidad a bajo cizallamiento permite que la goma xantana pueda prevenir la sedimentación de partículas o el fenómeno de cremado, además, su carácter fluidificante asegura que el producto fluya fácilmente a partir del envase después de la agitación. Esto explica sus numerosas aplicaciones en las salsas y aderezos para ensaladas (Phillips y Williams, 2009).

Martínez-Padilla *et al.* (2004), estudiaron el comportamiento al flujo de disoluciones de goma xantana, con y sin cloruro de sodio (Figura 1.8), donde se demostró que presentan una viscosidad constante a bajas velocidades de cizalla,  $\eta_0$ , (entre  $0.1-0.3 \text{ s}^{-1}$ ), después de ello se presenta un comportamiento fluidificante que se puede ajustar a la Ley de la Potencia. En general, a mayor concentración de goma xantana en el sistema, se obtiene un valor mayor de  $\eta_0$ , manteniendo el mismo comportamiento fluidificante.

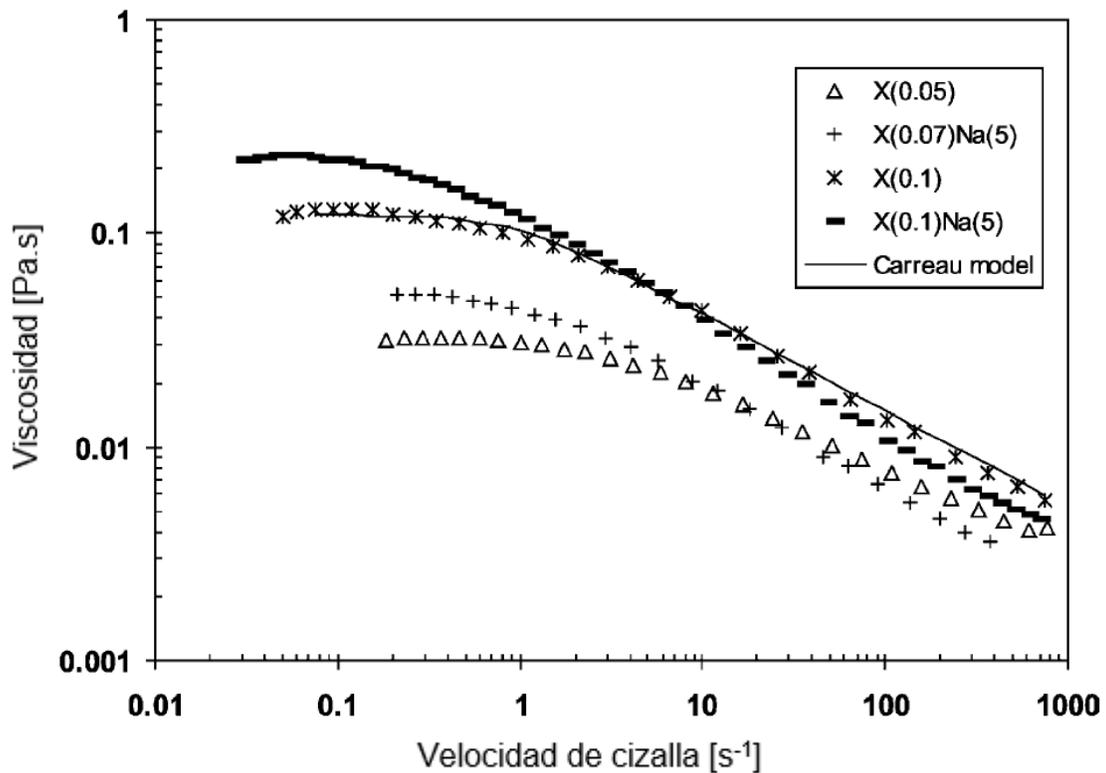


Figura 1.8 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla, de disoluciones de goma xantana con y sin cloruro de sodio (adaptado de Martínez-Padilla *et al.*, 2004).

Con la adición de cloruro de sodio al 0.1% de goma xantana, el comportamiento de viscosidad constante es más prolongado y hay un comportamiento fluidificante más definido, en comparación con las muestras que no tenían cloruro de sodio (Martínez-Padilla *et al.*, 2004). El modelo al que se ajustaron los datos obtenidos en la investigación realizada, fue el de Carreau, el cual está definido por la Ec. 1:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{[1+(\lambda_c \dot{\gamma})^2]^{(1-n)/2}} \quad (1)$$

Que describe la variación de la viscosidad con respecto de la velocidad de cizalla, prediciendo así el comportamiento de las disoluciones. Donde  $\eta$  es la viscosidad [Pa.s] la cual varía en función de la velocidad de cizalla;  $\eta_0$  es la viscosidad medida en las bajas velocidades de cizalla y que hace referencia a un comportamiento newtoniano por ser una viscosidad constante;  $\lambda_c$  es el tiempo característico, recíproco de la velocidad de cizalla crítica, calculada a partir de la intersección entre la región en donde la viscosidad desciende y la región de viscosidad constante en la curva de flujo (Martínez-Padilla *et al.*, 2004).

### **Propiedades viscoelásticas**

Comúnmente, las disoluciones de polisacáridos poseen propiedades viscoelásticas, es decir que a diferencia de los fluidos newtonianos, estos materiales exhiben simultáneamente, un comportamiento similar a un fluido (viscoso) y a un sólido (elástico) (Steffe, 1996). En la Figura 1.9 se presenta el comportamiento viscoelástico de disoluciones de goma xantana de diferentes concentraciones.

Cuando se realiza una caracterización reológica de los materiales viscoelásticos para determinar el comportamiento predominante bajo condiciones específicas, se utilizan parámetros como el módulo de almacenamiento  $G'$  y el módulo de pérdida  $G''$ , que hacen referencia al carácter elástico y viscoso respectivamente (Steffe, 1996).

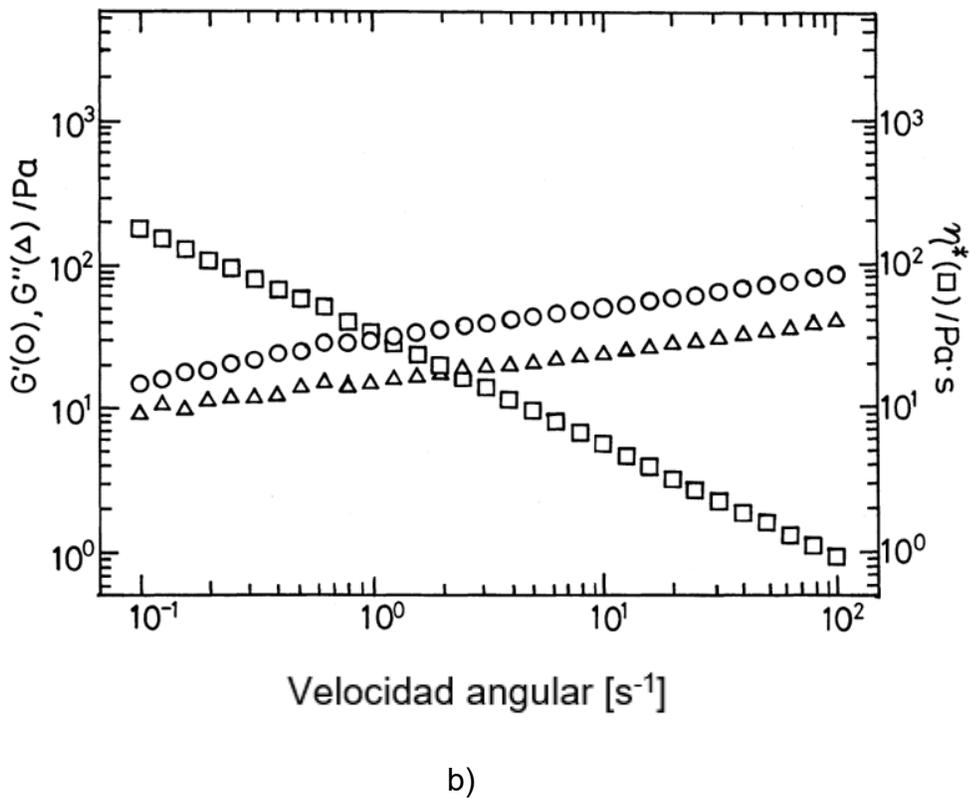
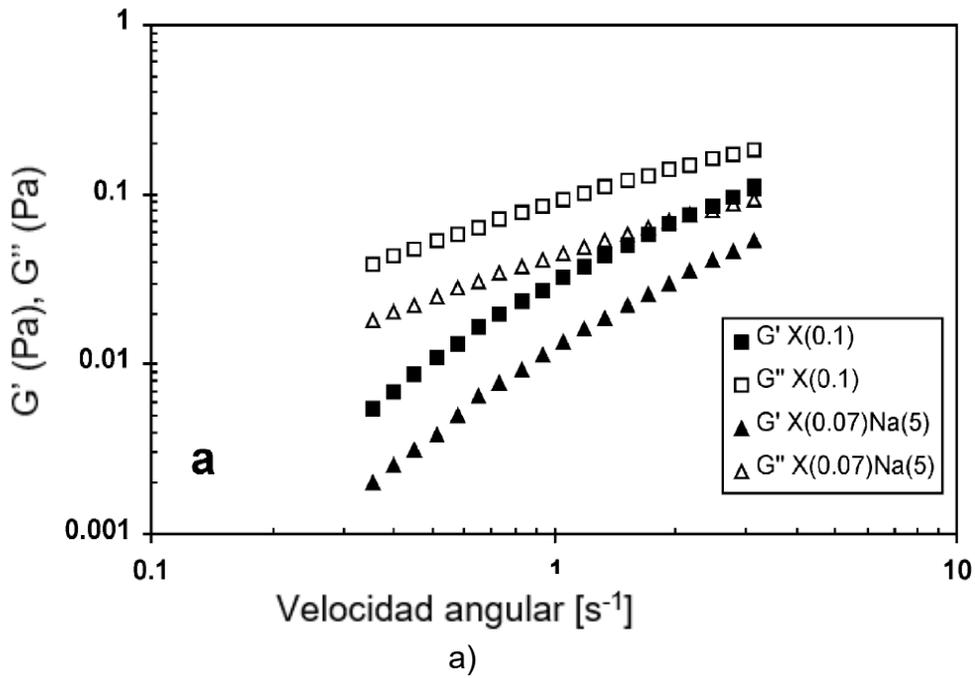


Figura 1.9 Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y módulo de pérdida ( $G''$ ) en función de la velocidad angular para a) Disoluciones de goma xantana 0.07% y 0.1% con y sin NaCl (adaptado de Martínez-Padilla *et al.*, 2004); b) Disoluciones de goma xantana 2% (adaptado de Fujiwara *et al.*, 2000).

Realizando una comparación de ambos gráficos, se puede determinar que a bajas concentraciones predomina el carácter viscoso, en tanto que cuando se aumenta la concentración predomina el carácter elástico. Además, cuando aumenta la velocidad angular, se puede distinguir un acercamiento entre los módulos elástico y viscoso en las disoluciones de baja concentración (0.07% con cloruro de sodio, y 0.1%); mientras que en la disolución al 2%, este acercamiento es más notorio cuando disminuye la frecuencia angular. Por lo que se determina que, cuando la concentración de xantana es alta (2%), el carácter elástico predomina más sobre el carácter viscoso en las altas frecuencias angulares, y cuando la concentración de xantana es baja (0.1%), el carácter viscoso predomina más sobre el carácter elástico en las bajas frecuencias angulares.

### **1.3.2 Reología del glucomanano de konjac**

Los sistemas elaborados con glucomanano de konjac también presentan un comportamiento no newtoniano tipo fluidificante, con viscosidad constante a bajas velocidades de cizalla,  $\eta_0$ , como se puede observar en la Figura 1.10.

Wang *et al.* (2012), reportaron que las disoluciones de glucomanano de konjac tienen una viscosidad que disminuye cuando aumenta la velocidad de cizalla a 25 °C, indicando el carácter fluidificante; y que este es más notable en las concentraciones altas. Cuando la concentración de éste disminuye, la viscosidad es poco afectada por la velocidad de cizalla, mostrando un comportamiento newtoniano. Álvarez-Manceñido *et al.* (2008), determinaron el comportamiento reológico de disoluciones de glucomanano de konjac de diferente origen a una concentración de 0.5% concluyendo que el polisacárido de origen americano era de menor calidad debido a que a una misma concentración presentó un comportamiento newtoniano a diferencia del de origen asiático o europeo; reportaron que el origen involucra diferencias desde la forma de cultivo, riego, y cosecha del tubérculo y que esto tiene impacto en las diferencias de peso molecular, el grado de acetilación y la calidad de cada polisacárido obtenido.

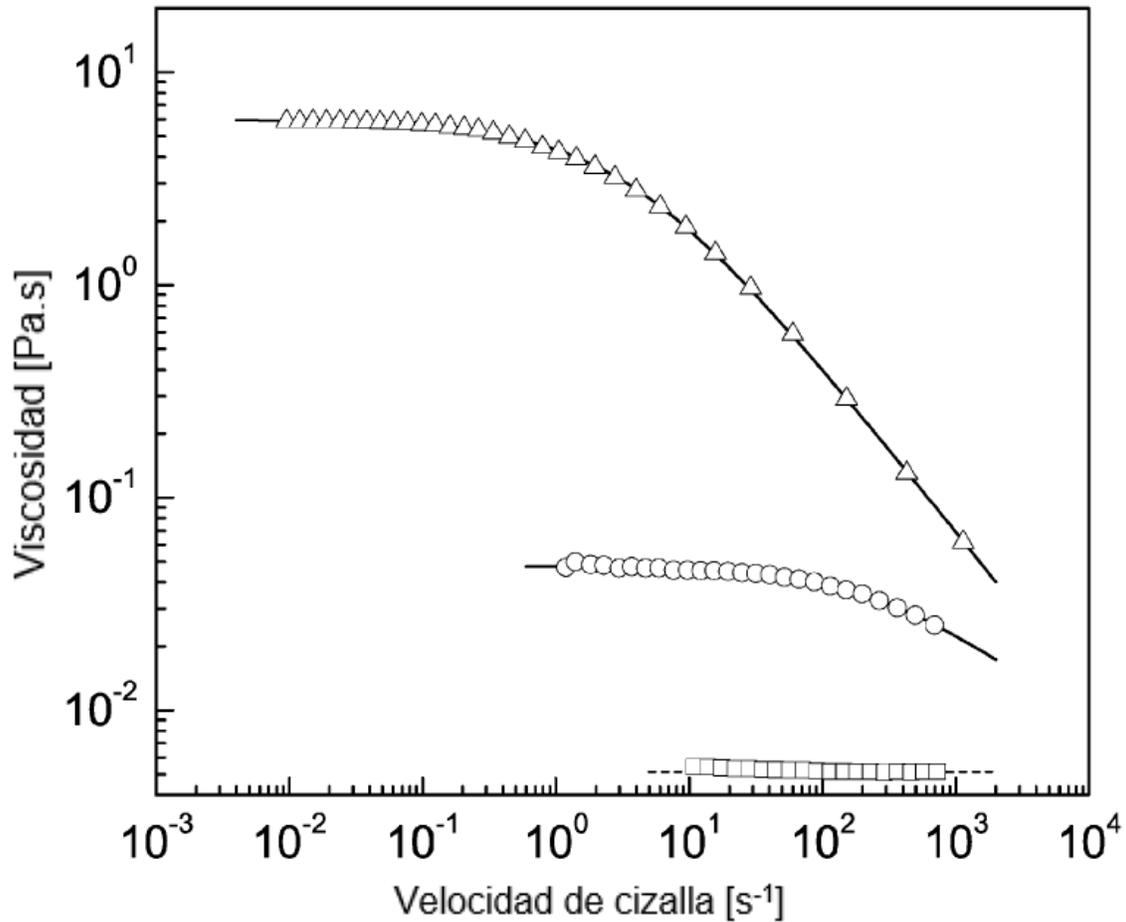


Figura 1.10 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de disoluciones de glucomanano de konjac: asiático ( $\Delta$ ), europeo (O), americano ( $\square$ ), (adaptado de Álvarez-Manceñido *et al.*, 2008).

El comportamiento fluidificante es común en polímeros termoplásticos (Dave *et al.*, 1998) como el glucomanano de konjac, en el cual, la viscosidad de los sistemas está en función del grado de acetilación del polisacárido, lo que está relacionado con su hidrosolubilidad y por tanto con su comportamiento reológico.

### Propiedades viscoelásticas

Las propiedades viscoelásticas del glucomanano de konjac han sido determinadas, incluyendo la fuente de obtención por continente del polisacárido, como se observa en la Figura 1.11.

Álvarez-Manceñido (2007) encontró que cuando el origen del glucomanano de konjac es asiático, en un intervalo de velocidad angular alto, predomina el módulo elástico y que el comportamiento obtenido es similar al obtenido por Nishinari (2000). En el caso del glucomanano de konjac de origen europeo, los valores de  $G'$  y  $G''$  son menores que en el de origen japonés, además, no se pudo detectar el módulo elástico cuando la concentración es de 0.5%, sin embargo a medida que aumenta la concentración, el valor del módulo elástico incrementa presentando mayor carácter viscoelástico en altas velocidades angulares.

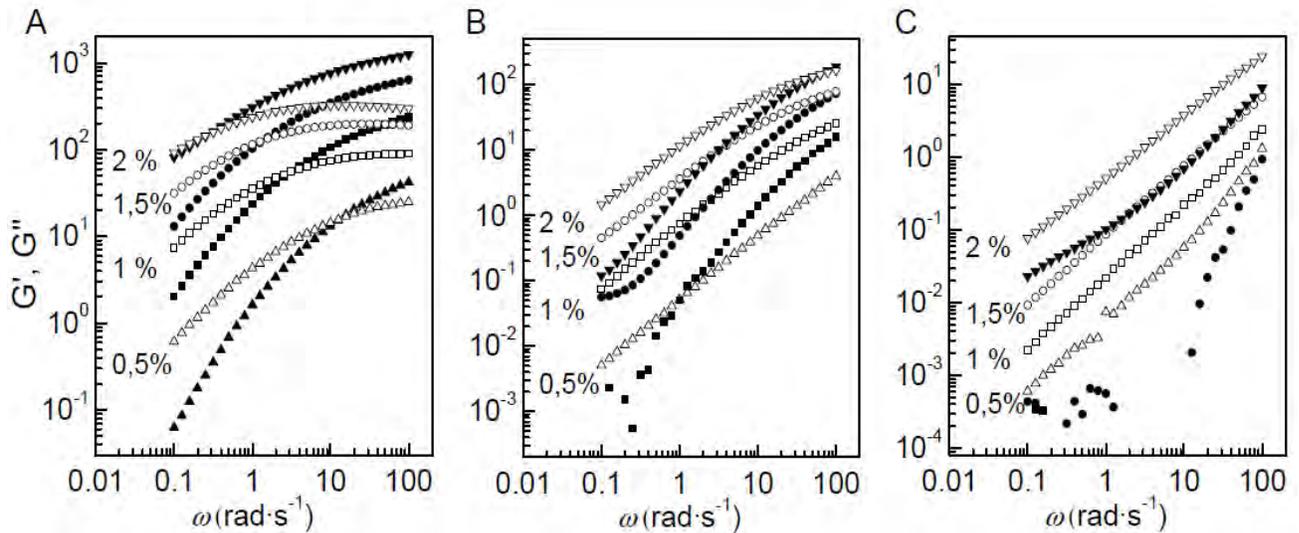


Figura 1.11 Dependencia de los valores de módulo elástico  $G'$  (negro) y viscoso  $G''$  (claro), respecto de la velocidad angular para las dispersiones de glucomanano de konjac a) japonés; b) europeo y c) americano (Álvarez-Manceñido, 2007).

En la Figura 1.11 se observa que el glucomanano de konjac americano presenta valores de  $G'$  y  $G''$  inferiores a las muestras de origen europeo y por tanto, asiático, y el módulo elástico sólo aparece en las concentraciones más elevadas estudiadas (1.5-2%); sin embargo, el carácter viscoso es el que predomina en las condiciones evaluadas. Por lo que el carácter viscoso o elástico, va a prevalecer dependiendo del origen del tubérculo de donde se obtuvo el polisacárido.

Todo incremento en el peso molecular del polisacárido se acompaña de un aumento en el valor del módulo elástico. Este comportamiento, similar al descrito

por otros polisacáridos se justifica por la mayor probabilidad de formación de zonas de unión entre cadenas poliméricas al aumentar la longitud de éstas (Álvarez-Manceñido, 2007).

### 1.3.3 Reología de mezclas

Se han realizado diversas investigaciones de las propiedades reológicas en mezclas de polisacáridos, principalmente de la viscosidad, con el fin de determinar el sinergismo existente entre éstos.

Martínez-Padilla *et al.* (2004), determinaron el comportamiento reológico de sistemas en mezcla de goma xantana y gelana (Figura 1.12), de concentración total 0.1% a diferentes proporciones. Los resultados obtenidos en las pruebas de flujo mostraron que la disolución que contenía mismas proporciones de polisacáridos presentaba un comportamiento muy similar al de la disolución de goma xantana de concentración 0.05%; sin embargo, cuando la goma xantana se encontraba en mayor proporción (70%-30%) con respecto de la goma gelana, la disolución presentaba mayor viscosidad en el intervalo de velocidad de cizalla evaluado, aunque en este caso, no se determinó  $\eta_0$ .

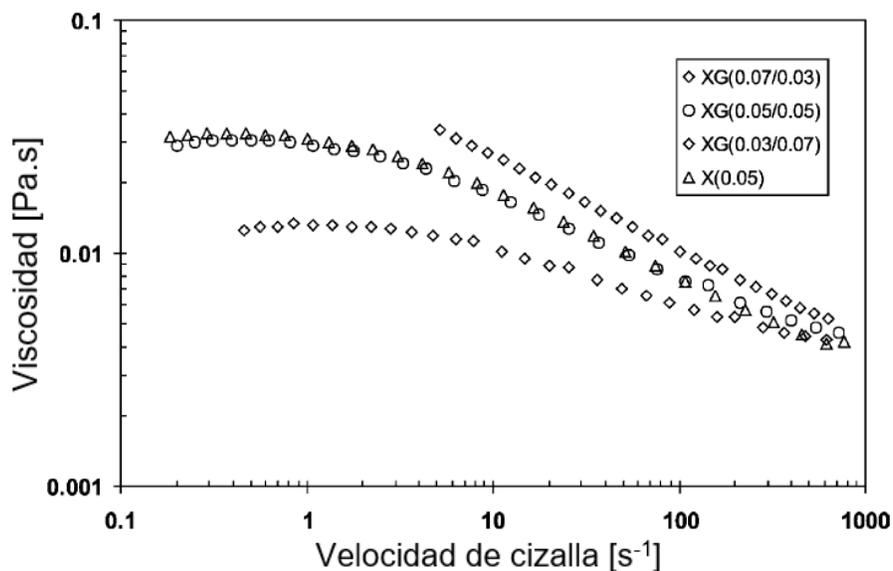


Figura 1.12 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de mezclas de goma xantana y gelana, y goma xantana 0.05% (Martínez-Padilla *et al.*, 2004).

Para la determinación del sinergismo existente en una mezcla de polisacáridos, se han empleado diferentes métodos matemáticos que establezcan que la unión de dos o más polisacáridos favorece al desarrollo de su viscosidad. Algunos métodos empleados son, el método de adición de concentración (MAC), y de adición de viscosidad (MAV), además del índice de sinergismo viscoso propuesto por Liang *et al.* (2011).

Liang *et al.* (2011), realizaron mezclas de glucomanano de konjac con otros hidrocoloides, entre ellos, la goma guar, y reportaron que la viscosidad obtenida experimentalmente de la mezcla con esta goma fue muy similar a la viscosidad calculada por MAC; sin embargo, con el MAV, los valores de viscosidad experimental fueron mayores que los calculados, esto se muestra en la Figura 1.13.

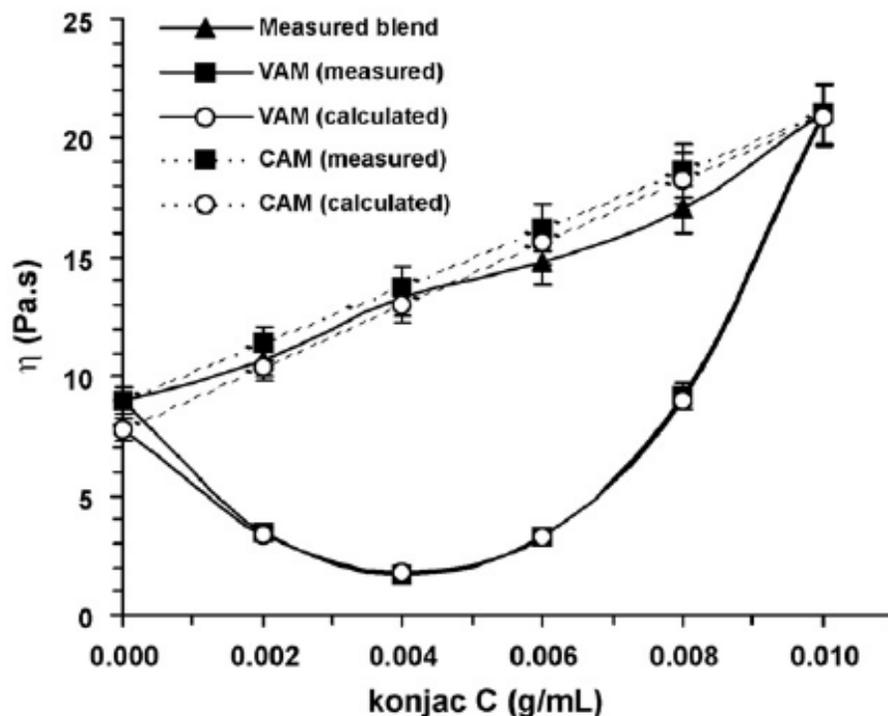


Figura 1.13 Viscosidad en función de la concentración (Liang *et al.*, 2011).

### **Métodos de adición de concentración y de adición de viscosidad.**

En el método de adición de concentración (MAC), se define que la viscosidad de una disolución con dos polisacáridos en mezcla ( $\eta_c$ ), se determina mediante la Ec. 2 (Liang *et al.*, 2011):

$$\eta_c = \chi \alpha_1 C_1^{\beta_1} + (1-\chi) \alpha_2 C_2^{\beta_2} \quad (2)$$

En tanto, el método de adición de viscosidad (MAV), se determina mediante la Ec. 3 (Liang *et al.*, 2011):

$$\eta_v = \alpha_1 (\chi C_1)^{\beta_1} + \alpha_2 (\chi C_2)^{\beta_2} \quad (3)$$

Que hacen referencia a la suma de la concentración de las disoluciones de los polisacáridos individuales, cada una multiplicada por la fracción del polisacárido ( $\chi$ ) presente en la mezcla. Previamente se debe determinar el efecto de la concentración del polisacárido en la viscosidad, donde generalmente sigue un comportamiento tipo potencia ( $\alpha_1 C_1^{\beta_1}$ ). Donde  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  son los coeficientes de viscosidad de los polisacáridos individuales y  $\beta_1$  y  $\beta_2$  son los índices (exponentes) de viscosidad de cada polisacárido respectivamente,  $C_1$  y  $C_2$  es la concentración de mezcla de los polisacáridos.

Si existe sinergismo entre los polisacáridos, los valores de viscosidad obtenidos experimentalmente deben ser mayores que los obtenidos de con el MAC. La Figura 1.13 muestra las curvas con los valores de viscosidad obtenidos experimentalmente en el estudio de Liang *et al.* (2011), y las curvas obtenidas por el método de MAC y el de MAV, que se refiere al método de adición de viscosidad.

### **Índice de sinergismo viscoso**

Cuando la mezcla entre polisacáridos presenta una viscosidad mayor a la proporcionada de manera individual, se considera sinergismo, el cual puede ser determinado por el índice de sinergismo viscoso, este valor puede ser calculado mediante la Ec. 4 (Hernández *et al.*, 2001):

$$I_v = \frac{\eta_{i+j}}{\eta_i + \eta_j} \quad (4)$$

Donde  $i$  y  $j$ , representan a los dos polisacáridos presentes en la mezcla. Las dispersiones individuales y en mezcla están preparadas a la misma concentración.

De acuerdo con la Ec. 4,  $I_v$  siempre tendrá valores positivos. Sin embargo, si sus valores están entre 0 y 0.5, el fenómeno presentado se denominará antagonismo, debido a que la viscosidad de la mezcla será menor que la suma de la viscosidad de sus dos componentes y menor también que la viscosidad de cada uno. Si su valor es igual a 0.5, y la viscosidad de los polisacáridos individuales es la misma, a la misma concentración, el fenómeno se denomina de “no interacción”. Y si su valor está entre 0.5 y 1, existe sinergismo en la mezcla, puesto que la viscosidad de la misma, es mayor que la viscosidad de cada polisacárido individual. Cuando su valor es mayor a 1, la viscosidad de la mezcla es mayor que la suma de la viscosidad de los polisacáridos individuales (Hernández *et al.*, 2001).

## II. METODOLOGÍA

### 2.1 Objetivos

#### Objetivo general

Evaluar el efecto del glucomanano de konjac y cloruro de sodio sobre la capacidad espesante de sistemas acuosos de xantana, mediante la caracterización de las propiedades de flujo de los sistemas de polisacáridos individuales y en mezcla, determinando así, el uso del glucomanano de konjac como espesante complementario de la goma xantana.

#### Objetivos particulares

- Determinar las propiedades de flujo de sistemas acuosos de goma xantana, con y sin cloruro de sodio, y de glucomanano de konjac mediante cizalla rotacional, estableciendo el modelo reológico.
- Determinar el efecto del glucomanano de konjac en las propiedades de flujo de los sistemas acuosos de xantana con y sin cloruro de sodio, mediante cizalla rotacional, estableciendo el modelo reológico.
- Establecer la existencia de un efecto sinérgico en las mezclas, aplicando métodos de estimación de viscosidad basados en la composición de la mezcla.

### 2.2 Materiales

Para el desarrollo experimental se utilizó goma xantana (GX) marca Keltrol, glucomanano de konjac (GMK) marca Alfadelta, NaCl de Productos Químicos Monterrey con una pureza de 99.5%, y agua marca Epura (Pepsico), libre de minerales.

### Preparación de las muestras

A los polisacáridos se les determinó la humedad utilizando una termobalanza marca OHAUS, modelo MB45 (Suiza). Las condiciones de prueba fueron 110 °C y 60 s, esto se realizó para obtener la concentración (base seca) de las disoluciones mediante los cálculos de balance de materia, y con ello determinar la cantidad de polisacárido necesario en cada concentración a evaluar. La goma xantana presentó una humedad de  $10.12 \pm 0.09$  %, y el glucomanano de konjac de  $7.2 \pm 0.23$  %.

En el Cuadro 2.1 se presentan los sistemas acuosos que se elaboraron, las concentraciones de estudio fueron 0.15%, 0.25% y 0.35% y en mezcla se manejaron proporciones de GX-GMK: 30-70, 50-50, 70-30 a la concentración total de 0.5%. La concentración de NaCl fue de 2.5 mM.

Cuadro 2.1 Concentración de las disoluciones de estudio.

| Sistema acuoso | GMK (%) | GX (%) | Mezcla (%) | Mezcla + NaCl |
|----------------|---------|--------|------------|---------------|
| 1              | 0.15    | -      | -          | -             |
| 2              | 0.25    | -      | -          | -             |
| 3              | 0.35    | -      | -          | -             |
| 4              | 0.5     | -      | -          | -             |
| 5              | -       | 0.15   | -          | -             |
| 6              | -       | 0.25   | -          | -             |
| 7              | -       | 0.35   | -          | -             |
| 8              | -       | 0.5    | -          | -             |
| 9              | -       | 0.15   | -          | 2.5 mM        |
| 10             | -       | 0.25   | -          |               |
| 11             | -       | 0.35   | -          |               |
| 12             | -       | 0.5    | -          |               |
| 13             | 0.15    | 0.35   | 0.5        | -             |
| 14             | 0.25    | 0.25   |            | -             |
| 15             | 0.35    | 0.15   |            | -             |
| 16             | 0.15    | 0.35   | 0.5        | 2.5 mM        |
| 17             | 0.25    | 0.25   |            |               |
| 18             | 0.35    | 0.15   |            |               |

Las disoluciones de ambos polisacáridos se realizaron al doble de la concentración requerida para posteriormente ser mezcladas en partes iguales y obtener la concentración final deseada. Se utilizó un agitador IKA modelo RW20 (Alemania); con una velocidad de agitación entre 200-1200 rpm, para asegurar una disolución homogénea, además de evitar que existan burbujas de aire contenidas en las disoluciones cuando se somete a altas velocidades de agitación. El tiempo de mezclado fue entre 15 y 25 minutos (GMK), a temperatura ambiente. La adición de 2.5 mM de NaCl se realizó en la disolución de GX, una vez que ésta estuvo dispersada en el medio acuoso.

## **2.3. Métodos**

### **2.3.1 Determinación de densidad**

Se realizó la medición de la densidad a las disoluciones elaboradas para tener un control de las mismas. Se utilizó un densímetro Anton Paar, modelo DMA 500, (Austria). La temperatura de prueba fue de 20°C.

#### **Principio de operación**

La prueba se realiza mediante un tubo en forma de U excitado electrónicamente, Un tubo de metal o vidrio en forma de U, es sometido a un proceso, en forma electromagnética de oscilación armónica. El período de oscilación depende de la densidad de la muestra que contiene el tubo. Por consiguiente, mediante la medición del período de oscilación es posible calcular la densidad o los valores relativos a la densidad con precisión (Anton Paar, 2015).

#### **Tratamiento de datos**

Se realizaron tres repeticiones de la prueba de densidad por cada disolución de las cuales se obtuvo el promedio, desviación estándar y coeficiente de variación (%).

### **2.3.2 Determinación de pH**

También se realizó la determinación de pH para control de las muestras. Se utilizó un conductímetro, marca Conductronic, modelo YSI 120. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente.

#### **Principio de operación**

Para la determinación se utiliza la diferencia de un potencial eléctrico entre dos disoluciones de diferente pH. El agua reacciona por la disociación electrolítica de sus elementos iones  $H^+$  o iones  $OH^-$ , la concentración de éstos en el agua determina la alcalinidad, acidez o neutralidad de las soluciones acuosas. Cuanto más grande es la concentración de iones hidrógeno, más bajo es el pH de una solución. Todas las soluciones ácidas contienen algunos iones hidroxilo y todas las soluciones alcalinas contienen algunos iones de hidrógeno (Petrucci *et al.*, 2002).

#### **Tratamiento de datos**

Se realizaron tres repeticiones de las cuales se obtuvo promedio, desviación estándar y coeficiente de variación (%).

### **2.3.3 Comportamiento al flujo**

El comportamiento al flujo de las disoluciones de estudio se determinó en un reómetro Physica Anton Paar, modelo MCR 301 (Austria). Las pruebas se realizaron utilizando el programa "Rheoplus". El dispositivo de medición para este estudio fue de cono placa de 75 mm de diámetro y  $1^\circ$  de ángulo.

#### **Principio de operación**

Se transfiere la cantidad de movimiento desde el cono, que rota hacia la placa en la que está contenida la muestra. Se mide el par de torsión o torque del motor, requerido para mover el cono o placa y se transforma a esfuerzo de cizalla por una constante específica para cada rotor. La velocidad de rotación se transforma en velocidad de cizalla con la constante de proporcionalidad respectiva, que también

depende de las dimensiones del cono o placa rota utilizados. La viscosidad, que es una medida de la resistencia a transferir cantidad de movimiento, se calcula a través del cociente del esfuerzo de cizalla entre la velocidad de cizalla (Martínez-Padilla, 2012).

El Cuadro 2.2 presenta las condiciones de prueba que se aplicaron en todas las disoluciones para obtener las curvas de flujo. Se realizaron curvas de ascenso-descenso desde una velocidad de cizalla de  $0.01 \text{ s}^{-1}$ , hasta  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

Cuadro 2.2 Protocolo de prueba de las curvas de flujo.

|                      |                                                        |
|----------------------|--------------------------------------------------------|
| Geometría            | cono-placa CP 75-1                                     |
| Temperatura          | 25 °C                                                  |
| Velocidad de cizalla | 0.01-1000 $\text{s}^{-1}$<br>1000-0.01 $\text{s}^{-1}$ |
| Puntos               | 50                                                     |
| Tiempo por punto     | 10 s                                                   |

### Tratamiento de datos

Se realizaron 3 repeticiones por cada disolución, se obtuvo el promedio, desviación estándar y coeficiente de variación (%) de los parámetros del modelo reológico al que se ajustaron los datos experimentales.

#### 2.3.4 Viscosidad de las mezclas

Para la predicción de la viscosidad de las mezclas y verificar si existe sinergismo, se aplicaron dos métodos matemáticos propuestos por Liang *et al.* (2011), y se calculó el índice de sinergismo (Hernández *et al.*, 2001).

Considerando que los polisacáridos pueden presentar comportamiento no newtoniano, se realizó una comparación de la viscosidad a una velocidad de cizalla definida ( $95.4 \text{ s}^{-1}$ ), y se trazó un gráfico de la viscosidad en función de la concentración.

Se estimó la dependencia de la viscosidad con la concentración para ambos polisacáridos, la cual fue de tipo potencial, de donde se obtuvieron los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$ , mediante la Ec. 5:

$$\eta = \alpha C^\beta \quad (5)$$

Con estos parámetros se predijo la viscosidad de las mezclas por el método de adición de concentración (Ec. 2) y el de adición de viscosidad (Ec. 3) (Liang *et al.*, 2011). Asimismo se calculó el índice de sinergismo viscoso (Ec. 4).

### III. RESULTADOS

#### 3.1 Densidad y pH

En el Cuadro 3.1 se muestra el promedio de los valores de densidad y pH de los sistemas de goma xantana, con y sin cloruro de sodio a 2.5 mM, y de glucomanano de konjac, así como la desviación estándar y el coeficiente de variación (%).

Cuadro 3.1 Densidad y pH de los sistemas de polisacárido a 20 °C.

|                                   | C p/p [%]   | Densidad [g/cm <sup>3</sup> ] |                       |          | pH         |                       |          |
|-----------------------------------|-------------|-------------------------------|-----------------------|----------|------------|-----------------------|----------|
|                                   |             | $\bar{x}$                     | Desviación Estándar   | C.V. [%] | $\bar{x}$  | Desviación Estándar   | C.V. [%] |
| <b>GX</b>                         | <b>0.15</b> | <b>0.9987</b>                 | 0                     | 0        | <b>5.9</b> | 0.02                  | 0.3      |
|                                   | <b>0.25</b> | <b>0.9992</b>                 | 0                     | 0        | <b>5.3</b> | 5.7x10 <sup>-03</sup> | <0.1     |
|                                   | <b>0.35</b> | <b>0.9995</b>                 | 5.7x10 <sup>-05</sup> | <0.1     | <b>5.0</b> | 0                     | 0        |
|                                   | <b>0.5</b>  | <b>1.0001</b>                 | 1.0x10 <sup>-04</sup> | <0.1     | <b>5.0</b> | 5.7x10 <sup>-03</sup> | <0.1     |
| <b>GX<br/>2.5<br/>mM<br/>NaCl</b> | <b>0.15</b> | <b>0.9989</b>                 | 5.7x10 <sup>-05</sup> | <0.1     | <b>6.0</b> | 0.04                  | 0.6      |
|                                   | <b>0.25</b> | <b>0.9994</b>                 | 0                     | 0        | <b>5.6</b> | 0.02                  | <0.1     |
|                                   | <b>0.35</b> | <b>0.9997</b>                 | 5.7x10 <sup>-05</sup> | <0.1     | <b>5.2</b> | 0.06                  | 1.2      |
|                                   | <b>0.5</b>  | <b>1.0001</b>                 | 5.7x10 <sup>-05</sup> | <0.1     | <b>5.0</b> | 0                     | 0        |
| <b>GMK</b>                        | <b>0.15</b> | <b>0.9990</b>                 | 0                     | 0        | <b>6.5</b> | 5.7x10 <sup>-03</sup> | 0.1      |
|                                   | <b>0.25</b> | <b>0.9992</b>                 | 5.7x10 <sup>-05</sup> | <0.1     | <b>6.2</b> | 0                     | 0        |
|                                   | <b>0.35</b> | <b>0.9994</b>                 | 5.7x10 <sup>-05</sup> | <0.1     | <b>6.0</b> | 5.7x10 <sup>-03</sup> | 0.1      |
|                                   | <b>0.5</b>  | <b>0.9997</b>                 | 5.7x10 <sup>-05</sup> | <0.1     | <b>5.9</b> | 0.01                  | <0.1     |

La variación de los datos obtenidos de pH y densidad en cada muestra, es menos del 2%; además, el cloruro de sodio en las disoluciones de goma xantana no provocó un cambio en los valores de densidad, esto puede ser debido a que la concentración de NaCl fue muy baja en comparación con la concentración del polisacárido.

En la determinación de pH, las disoluciones de goma xantana presentan niveles entre 6.0 y 5.0, los cuales disminuyen a medida que se aumenta la concentración. En la composición de la goma xantana se encuentra el ácido D-glucorónico, que posee un grupo carboxilo, el cual es un grupo funcional que confiere niveles ácidos a la disolución. Con base en la teoría de Bronsted-Lowry esto sucede porque el grupo carboxilo tiene la capacidad de donar un protón en un intercambio ácido-base por el grupo hidroxilo que contiene, donde el agua es el receptor de protones, tal interacción establece un equilibrio entre el ácido, el agua, el ion carboxilato y el ion hidronio formados (Petrucci *et al.*, 2002).

A su vez, las disoluciones de glucomanano de konjac muestran valores de pH entre 6.5 y 5.9, que también disminuyen cuando aumenta la concentración. El glucomanano de konjac tiene en su composición D-manosa y D-glucosa (Nishinari, 2000) (como la goma xantana), que son componentes que contienen grupos hidroxilo, y que en interacción con el agua forman iones hidronio permitiendo que la disolución presente estos valores de pH, sin embargo, como se observa en el Cuadro 3.1, las disoluciones de glucomanano de konjac tienen en general, valores de pH más altos que las disoluciones de goma xantana.

Uno de los factores es la presencia del ácido D-glucorónico en la goma xantana, lo que otorga un pH más ácido; además, el peso molecular de cada polisacárido también determina el cambio en los valores de pH entre cada polisacárido, ya que al tener un mayor peso molecular, aumenta la cantidad de grupos hidroxilo disponibles.

En el Cuadro 3.2 se presentan los valores de densidad y pH de las disoluciones de mezcla con y sin cloruro de sodio. Los valores de densidad de las mezclas y de las disoluciones de los polisacáridos individuales cuando su concentración es 0.5%, están entre 0.9997-1.0001 g/cm<sup>3</sup>, a 20 °C.

Cuadro 3.2 Densidad y pH de las disoluciones de goma xantana y glucomanano de konjac en mezcla, con y sin cloruro de sodio a 20°C.

| Disolución               | Cp/p [%]    | Densidad [g/cm <sup>3</sup> ] |                       |          | pH        |                     |          |
|--------------------------|-------------|-------------------------------|-----------------------|----------|-----------|---------------------|----------|
|                          |             | $\bar{x}$                     | Desviación Estándar   | C.V. [%] | $\bar{x}$ | Desviación Estándar | C.V. [%] |
| GX-GMK                   | 0.15 – 0.35 | 0.9999                        | 5.7x10 <sup>-05</sup> | <0.1     | 6.5       | 0.22                | 3.5      |
|                          | 0.25 - 0.25 | 0.9998                        | 1.0x10 <sup>-04</sup> | <0.1     | 5.1       | 0.03                | <0.1     |
|                          | 0.35 -0.15  | 1.000                         | 1.0x10 <sup>-04</sup> | <0.1     | 6.2       | 0.01                | 0.2      |
| GX-GMK<br>2.5 mM<br>NaCl | 0.15 – 0.35 | 1.0002                        | 5.7x10 <sup>-05</sup> | <0.1     | 6.5       | 0.22                | 3.5      |
|                          | 0.25 – 0.25 | 1.0002                        | 0                     | 0        | 5.1       | 0.03                | <0.1     |
|                          | 0.35 - 0.15 | 1.0001                        | 5.7x10 <sup>-05</sup> | <0.1     | 5.1       | 0.05                | 1.02     |

Chang (1999), asegura que la densidad que presenta una disolución es proporcional a la concentración de la misma, siendo una magnitud que indica la cantidad de masa por unidad de volumen de una sustancia; en tanto que la concentración indica la relación de una sustancia disuelta en otra; ambas características se vinculan de tal forma que al cambiar la concentración, cambia la densidad de manera directa., el pH es una medida de la cantidad de iones hidronio presentes en un medio y que se ve influenciado por la presencia de grupos funcionales provenientes de, por ejemplo, polisacáridos (Badui, 2006). Por esta razón, para tener un control en las disoluciones elaboradas se realizó la determinación de densidad y de pH.

## 3.2 Comportamiento reológico

### 3.2.1 Goma xantana-cloruro de sodio

Se evaluó el comportamiento al flujo de los sistemas de goma xantana a las concentraciones en que se utiliza en las mezclas. En la Figura 3.1 se presenta la viscosidad en función de la velocidad de cizalla a las diferentes concentraciones de las disoluciones de xantana sola y con NaCl.

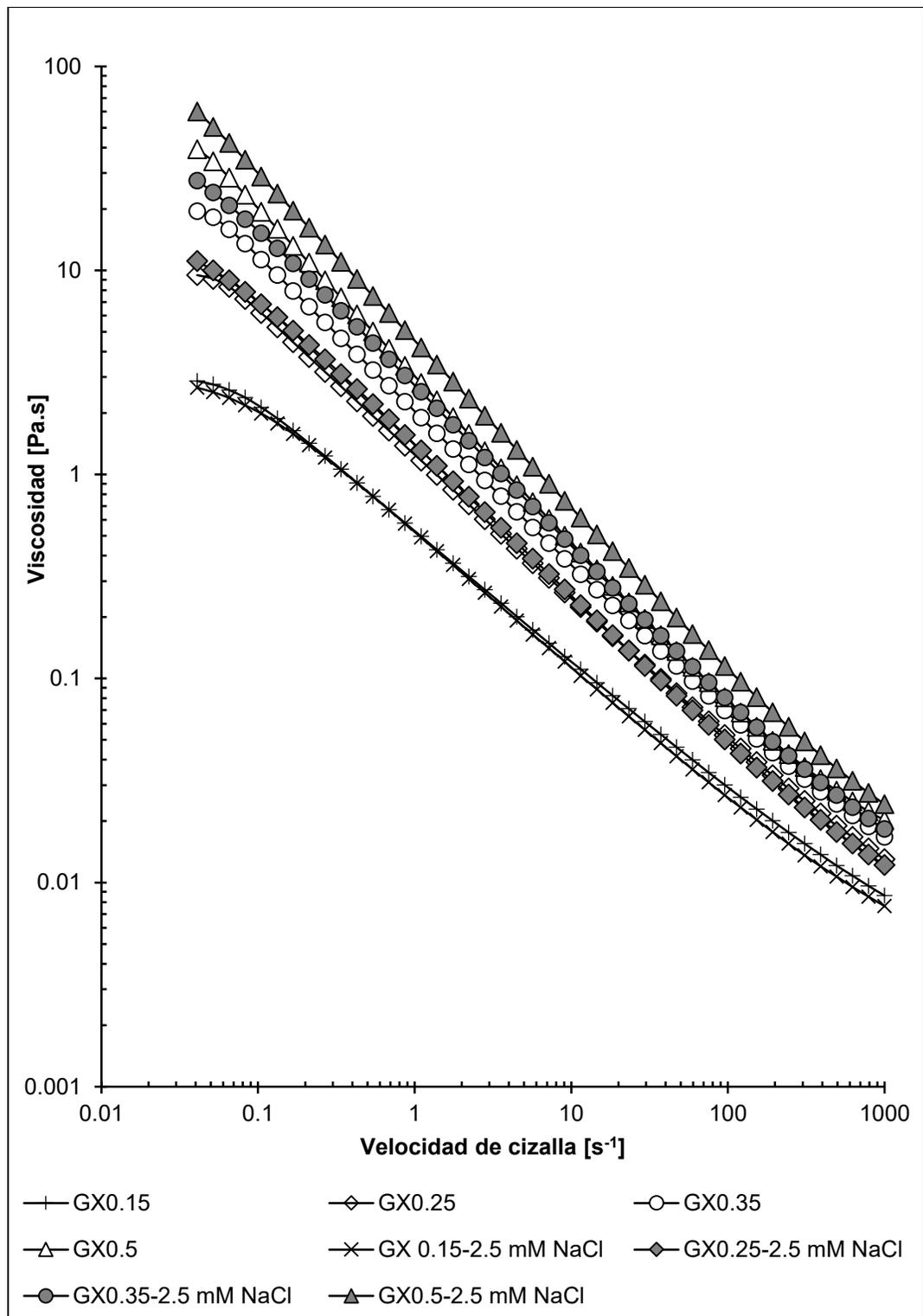


Figura 3.1 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla para sistemas acuosos de goma xantana a diferentes concentraciones con y sin NaCl.

Los materiales fluidificantes muestran una disminución de la viscosidad al incrementar la velocidad de cizalla (Steffe, 1996), este comportamiento se presenta en las disoluciones de estudio.

Al aumentar la concentración de goma xantana, la viscosidad de las disoluciones se desarrolla. Este comportamiento proviene de la capacidad de las moléculas de xantana de formar agregados intermoleculares entrelazados mediante enlaces de hidrógeno en disoluciones acuosas, sin embargo, estos agregados se rompen en función de la velocidad de cizalla aplicada, provocando el carácter fluidificante (Sworn, 2000). El aumento en la viscosidad de las disoluciones de estudio en función de la concentración, es más evidente en un intervalo de velocidades de cizalla entre  $0.1-1 \text{ s}^{-1}$  puesto que hay menos rupturas de enlaces en la disolución que cuando la velocidad de cizalla aumenta. En diversas investigaciones se ha caracterizado el comportamiento reológico de la goma xantana como altamente fluidificante a la cizalla, y su viscosidad se recupera instantáneamente una vez que se deja de aplicar una velocidad de cizalla (Sworn, 2000).

La presencia de sales como la utilizada en este estudio inducen un cambio en la conformación de la macromolécula (Higiro *et al.*, 2007). La goma xantana en disolución a temperatura ambiente tiene una conformación estructural parcialmente desordenada, pero altamente extendida debido a la repulsión electrostática de los grupos cargados de las cadenas laterales, debido a esto las moléculas se pueden alinear y asociar por puentes de hidrógeno para formar una estructura débil (Khouryieh *et al.*, 2007). Con la presencia de sales, la cadena pasa por una transición de orden-desorden, esto permite que la cadena de doble hélice del polisacárido se estabilice, porque las cadenas laterales de trisacáridos cargadas colapsan sobre la cadena principal y estabilizan la conformación ordenada (Ching *et al.*, 2012). Tal cambio en la conformación permite que la viscosidad de las disoluciones de este estudio, de concentración 0.25% ( $<10 \text{ s}^{-1}$  de velocidad de cizalla), 0.35% y 0.5% aumente. Sin embargo, en el caso de las disoluciones de goma xantana 0.15%, la viscosidad tendió a disminuir ligeramente

con la presencia de cloruro de sodio. Se ha reportado que este comportamiento está en función de la concentración del polisacárido en la disolución y no así de la concentración de la sal (Sworn, 2000). Cuando la concentración del polisacárido es baja, la viscosidad disminuye si se le añade una cantidad mínima de sal a la disolución, este efecto se ha atribuido a la reducción de las dimensiones moleculares como consecuencia de la modificación en la conformación estructural, debido a que las sales promueve la interacción entre las moléculas, resultando en una disminución de las fuerzas electrostáticas intermoleculares; y cuando la concentración de xantana es alta, la viscosidad aumenta con la adición de sal (García-Ochoa *et al.*, 2000). Sharma *et al.* (2006), también mostraron que a una concentración debajo de 0.15% de la goma xantana, añadir un electrólito como el cloruro de sodio, reduce la viscosidad ligeramente; en tanto que a concentraciones mayores, el electrolito tiene el efecto opuesto, esto se ha atribuido al aumento en las interacciones existentes entre las moléculas del polisacárido.

A las curvas de flujo obtenidas, se les realizó un ajuste al modelo reológico que presentara un mayor coeficiente de determinación, y una menor desviación estándar de la curva de ajuste con los datos experimentales (software del instrumento), en el intervalo de velocidad de cizalla de 0.04-1000 s<sup>-1</sup>. Se seleccionó el modelo de Carreau-Yasuda, definido por la ecuación del Cuadro 1.3 y se calculó el promedio de los parámetros del modelo de las 3 repeticiones de cada disolución.

En el Cuadro 3.3 se presenta el promedio de los parámetros de las tres repeticiones que se realizaron de cada disolución de goma xantana sin cloruro de sodio. Con el aumento de la concentración de goma xantana en los sistemas acuosos, incrementó el valor de los parámetros reológicos del modelo de ajuste, a excepción de “n”, la cual disminuye. Sin embargo, el aumento en el valor de  $\eta_0$  es mayor que el que presenta  $\eta_\infty$  entre cada disolución de goma xantana, esto puede deberse a que en las bajas velocidades de cizalla, la ruptura de la estructura es menor en esas condiciones de cizallamiento y por tanto la diferencia con la

concentración es más notable en comparación con la que se da en las altas velocidades de cizalla, en donde es posible que ya no haya más ruptura y las cadenas de goma xantana estén más separadas, provocando que los cambios en la viscosidad sean mínimos entre cada disolución de goma xantana y la variación con la viscosidad sea menor.

Cuadro 3.3 Parámetros reológicos del modelo de Carreau-Yasuda para sistemas acuosos de goma xantana (velocidad de cizalla: 0.04- 1000 s<sup>-1</sup>).

|                     | Parámetro           | $\eta_0$ [Pa.s] | $\eta_\infty$ [Pa.s]  | $\lambda$ [s] | a           | n                      |
|---------------------|---------------------|-----------------|-----------------------|---------------|-------------|------------------------|
| <b>GX<br/>0.15%</b> | $\bar{x}$           | <b>2.99</b>     | <b>0.0025</b>         | <b>15.40</b>  | <b>2.7</b>  | <b>0.35</b>            |
|                     | Desviación Estándar | 0.3             | 1.8x10 <sup>-04</sup> | 1.5           | 0.24        | 7.5 x10 <sup>-03</sup> |
|                     | C.V. [%]            | 9.7             | 7.1                   | 9.8           | 9.2         | 2.1                    |
| <b>GX<br/>0.25%</b> | $\bar{x}$           | <b>9.92</b>     | <b>0.0039</b>         | <b>17.99</b>  | <b>5.57</b> | <b>0.29</b>            |
|                     | Desviación Estándar | 0.2             | 7.9x10 <sup>-05</sup> | 0.2           | 0.48        | 2.2 x10 <sup>-03</sup> |
|                     | C.V. [%]            | 2.2             | 2.0                   | 1.0           | 8.6         | 0.76                   |
| <b>GX<br/>0.35%</b> | $\bar{x}$           | <b>19.95</b>    | <b>0.0059</b>         | <b>20.27</b>  | <b>6.89</b> | <b>0.24</b>            |
|                     | Desviación Estándar | 0.48            | 6.3x10 <sup>-05</sup> | 0.22          | 0.18        | 1.9 x10 <sup>-03</sup> |
|                     | C.V. [%]            | 2.4             | 1                     | 1.1           | 2.7         | 0.8                    |
| <b>GX<br/>0.5%</b>  | $\bar{x}$           | <b>43.16</b>    | <b>0.010</b>          | <b>25.10</b>  | <b>8.11</b> | <b>0.17</b>            |
|                     | Desviación Estándar | 2.8             | 2.7x10 <sup>-04</sup> | 0.98          | 0           | 4.2 x10 <sup>-03</sup> |
|                     | C.V. [%]            | 6.6             | 2.6                   | 3.9           | 0           | 2.4                    |

El tiempo característico hace referencia al tiempo estructural, o el tiempo necesario para que el sistema adapte su estructura a la nueva estructura de equilibrio suscitada por un cambio en la velocidad de cizalla aplicada (Zhang *et al.*, 2001). Este parámetro incrementó a medida que aumentó la concentración de goma xantana en las disoluciones. Cuando la concentración aumenta hay más interacciones entre las macromoléculas de la goma xantana y el agua, provocando que se requiera de mayor tiempo para que el sistema se adapte a la nueva estructura debido al cizallamiento.

El índice de comportamiento al flujo disminuyó al aumentar la concentración de goma xantana, el cual, de acuerdo al modelo de la Ley de la Potencia, si su valor es 1 el sistema es de tipo newtoniano, si su valor es menor que 1, el sistema es fluidificante a la cizalla, y si es mayor a la unidad, es espesante a la cizalla (Steffe, 1996). El valor de “n” de las disoluciones de goma xantana indica que es altamente fluidificante (0.35-0.17). El valor disminuye al aumentar la concentración, implicando que hay más enlaces que se están rompiendo al incrementar la velocidad de cizalla.

Álvarez-Manceñido *et al.* (2008) reportaron en una disolución de goma xantana al 0.5%, una  $\eta_0$  de 32.25 Pa.s con el modelo de Cross, y el obtenido en este estudio fue de 43.16 Pa.s a la misma concentración con el modelo de Carreau-Yasuda; diversos factores intervienen en la diferencia de valores, como las características de la muestra (PM, pureza, entre otros) y el modelo de ajuste.

En el Cuadro 3.4 se muestran los valores de los parámetros para las disoluciones de goma xantana con cloruro de sodio. Comparando los valores de los parámetros reológicos del modelo de ajuste de los sistemas de goma xantana con cloruro de sodio que se muestran en el Cuadro 3.4, con los que no tienen cloruro de sodio del Cuadro 3.3, a la concentración de 0.5% de goma xantana sin cloruro de sodio se presenta un valor de  $\eta_0$  de 43.16 Pa.s, mientras que cuando hay cloruro de sodio su valor es de 105 Pa.s. Este mismo comportamiento lo presentan las disoluciones de 0.25% y 0.35%, por lo que entonces una baja concentración de cloruro de sodio, en este caso, 2.5 mM, provoca un aumento en los valores de viscosidad a bajas velocidades de cizalla de poco más del doble en éstas disoluciones, debido a la exposición de la macromolécula que permite mayor interacción con el medio y por tanto valores más altos en viscosidad.

Cuadro 3.4 Parámetros reológicos del modelo de Carreau-Yasuda para sistemas acuosos de goma xantana con 2.5 mM NaCl (velocidad de cizalla: 0.04 - 1000 s<sup>-1</sup>).

|                                                 | Parámetro           | $\eta_0$ [Pa.s] | $\eta_\infty$ [Pa.s]   | $\lambda$ [s]          | a           | n                      |
|-------------------------------------------------|---------------------|-----------------|------------------------|------------------------|-------------|------------------------|
| <b>GX 0.15%</b><br><b>2.5 mM</b><br><b>NaCl</b> | $\bar{x}$           | <b>3.12</b>     | <b>0.0027</b>          | <b>13.64</b>           | <b>1.70</b> | <b>0.32</b>            |
|                                                 | Desviación Estándar | 0.19            | 5.6 x10 <sup>-05</sup> | 0.99                   | 0.15        | 3.1 x10 <sup>-03</sup> |
|                                                 | C.V. [%]            | 6.2             | 2.0                    | 7.3                    | 9.0         | 0.9                    |
| <b>GX 0.25%</b><br><b>2.5 mM</b><br><b>NaCl</b> | $\bar{x}$           | <b>18.07</b>    | <b>0.0043</b>          | <b>28.22</b>           | <b>1.34</b> | <b>0.25</b>            |
|                                                 | Desviación Estándar | 1.80            | 9.7 x10 <sup>-05</sup> | 2.5                    | 0.15        | 5.7 x10 <sup>-03</sup> |
|                                                 | C.V. [%]            | 9.9             | 2.2                    | 9.0                    | 7.50        | 0.23                   |
| <b>GX 0.35%</b><br><b>2.5 mM</b><br><b>NaCl</b> | $\bar{x}$           | <b>57.97</b>    | <b>0.0067</b>          | <b>47.45</b>           | <b>1.29</b> | <b>0.21</b>            |
|                                                 | Desviación Estándar | 0.88            | 1.1 x10 <sup>-04</sup> | 5.7 x10 <sup>-04</sup> | 0.06        | 1.7 x10 <sup>-03</sup> |
|                                                 | C.V. [%]            | 1.5             | 1.6                    | <0.1                   | 4.5         | 0.8                    |
| <b>GX 0.5%</b><br><b>2.5 mM</b><br><b>NaCl</b>  | $\bar{x}$           | <b>105.00</b>   | <b>0.0086</b>          | <b>47.45</b>           | <b>2.23</b> | <b>0.18</b>            |
|                                                 | Desviación Estándar | 4.74            | 3.1 x10 <sup>-04</sup> | 7.1 x10 <sup>-04</sup> | 0.16        | 3.8 x10 <sup>-03</sup> |
|                                                 | C.V. [%]            | 4.5             | 3.5                    | <0.1                   | 7.4         | 2.1                    |

Sin embargo, esto no sucede en la disolución de goma xantana 0.15% con cloruro de sodio; debido a que hay una disminución de las dimensiones moleculares, lo que impide que las fuerzas electrostáticas por la presencia del cloruro de sodio provoquen un incremento en la viscosidad como sucede con las disoluciones de concentraciones más altas (García-Ochoa *et al.*, 2000).

En las dos concentraciones más altas utilizadas en este estudio, el tiempo característico es el mismo cuando hay cloruro de sodio, este comportamiento indica que la presencia de sal tiene un efecto similar en la conformación estructural que se adquiere y que por tanto el tiempo en alcanzar el equilibrio cuando se aplica una velocidad de cizalla, es el mismo.

El índice de comportamiento al flujo de las disoluciones de goma xantana con cloruro de sodio también disminuye al incrementar la concentración de goma xantana; sin embargo, sus valores son menores que cuando no hay cloruro de sodio, lo que implica que hay una mayor ruptura de enlaces formados en la disolución con cloruro de sodio cuando se aplica una velocidad de cizalla determinada, provocando que las disoluciones sean más fluidificantes.

### **3.2.2 Glucomanano de konjac**

La Figura 3.2 presenta el comportamiento reológico de los sistemas acuosos de glucomanano de konjac a las concentraciones de mezcla.

Las curvas de flujo se realizaron en el intervalo de velocidad de cizalla de 0.01-1000  $s^{-1}$ , sin embargo para el ajuste al modelo reológico se presentan dos intervalos de velocidad de cizalla en las disoluciones a las menores concentraciones estudiadas de glucomanano de konjac de este estudio. Se ajustó el modelo a un intervalo de velocidad de cizalla de 29-1000  $s^{-1}$  para las bajas concentraciones (0.15% y 0.25%) y de 0.04-1000  $s^{-1}$  para las concentraciones mayores (0.35% y 0.5%).

Las disoluciones de glucomanano de konjac de 0.35% y 0.5% de concentración presentan un comportamiento fluidificante en el intervalo de velocidad de cizalla 0.04-1000  $s^{-1}$ . Se ha reportado que este carácter es más notable cuando la concentración de glucomanano de konjac aumenta (Wang *et al.*, 2012), y que dicho carácter fluidificante se muestra después de una región inicial de comportamiento newtoniano a bajas velocidades de cizalla, principalmente cuando la concentración está por arriba de 0.25% (Álvarez-Manceñido *et al.*, 2008).

A velocidades de cizalla por debajo de 4  $s^{-1}$  se presenta una zona de viscosidad constante visible en las disoluciones de 0.35% y 0.5%, que se puede definir como  $\eta_0$ , y que tiene un valor de 0.5 Pa.s para la disolución al 0.35% y de 3 Pa.s aproximadamente para la disolución al 0.5%.

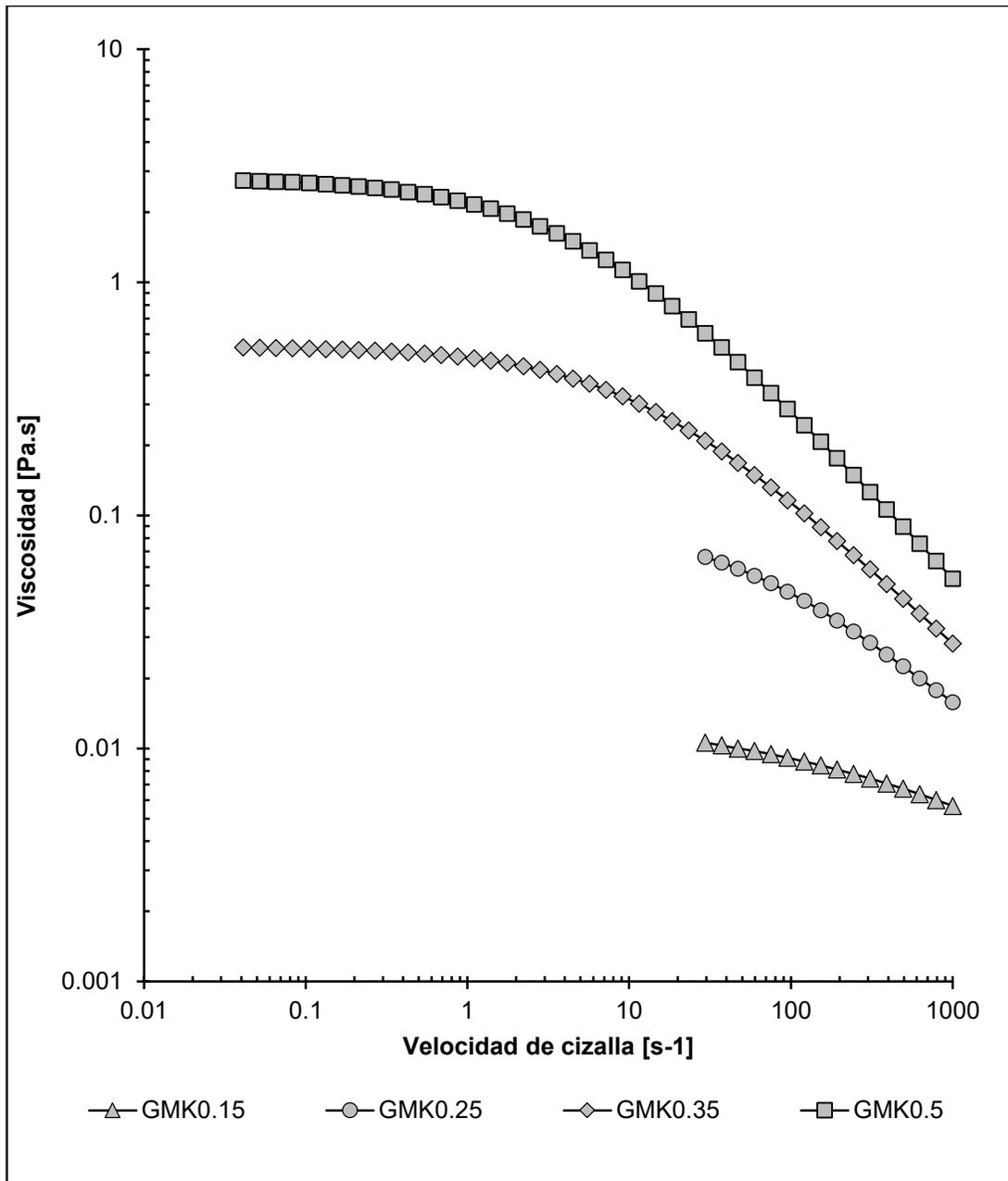


Figura 3.2 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla para sistemas acuosos de glucomanano de konjac.

La zona de viscosidad constante hace referencia a que la disolución tiene un comportamiento muy parecido a un fluido newtoniano a bajas velocidades de cizalla. Este comportamiento también se ha reportado en la evaluación del comportamiento reológico de glucomanano de konjac de diferente peso molecular (Álvarez-Manceñido *et al.*, 2008).

El modelo empleado para las disoluciones de glucomanano de konjac también fue Carreau-Yasuda, por tener un mejor ajuste a los datos experimentales, reflejado en el valor de la desviación estándar. En el Cuadro 3.5 se presentan los valores promedio de los parámetros de Carreau-Yasuda para las disoluciones de glucomanano de konjac.

Cuadro 3.5 Parámetros reológicos del modelo de Carreau-Yasuda para sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK).

|                      | Parámetro           | $\eta_0$ [Pa.s]      | $\eta_\infty$ [Pa.s]                    | $\lambda$ [s]        | a                    | n                    |
|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| <b>GMK<br/>0.15%</b> | $\bar{x}$           | <b>0.016</b>         | <b><math>8.1 \times 10^{-10}</math></b> | <b>0.0056</b>        | <b>0.87</b>          | <b>0.60</b>          |
|                      | Desviación Estándar | $1.1 \times 10^{-3}$ | $1.1 \times 10^{-11}$                   | $2.5 \times 10^{-4}$ | 0.03                 | 0.03                 |
|                      | C.V. [%]            | 6.8                  | 1.33                                    | 4.5                  | 3.0                  | 5.4                  |
| <b>GMK<br/>0.25%</b> | $\bar{x}$           | <b>0.120</b>         | <b><math>2.8 \times 10^{-9}</math></b>  | <b>0.0185</b>        | <b>0.86</b>          | <b>0.42</b>          |
|                      | Desviación Estándar | $8.7 \times 10^{-3}$ | $1.6 \times 10^{-10}$                   | $1.0 \times 10^{-3}$ | 0.09                 | 0.04                 |
|                      | C.V. [%]            | 7.2                  | 5.8                                     | 5.6                  | 9                    | 9.8                  |
| <b>GMK<br/>0.35%</b> | $\bar{x}$           | <b>0.529</b>         | <b><math>3.4 \times 10^{-9}</math></b>  | <b>0.0858</b>        | <b>0.80</b>          | <b>0.35</b>          |
|                      | Desviación Estándar | 0.05                 | $1.1 \times 10^{-10}$                   | $3.1 \times 10^{-3}$ | $1.5 \times 10^{-3}$ | $4.6 \times 10^{-3}$ |
|                      | C.V. [%]            | 9.8                  | 3.2                                     | 3.6                  | 0.2                  | 1.3                  |
| <b>GMK<br/>0.5%</b>  | $\bar{x}$           | <b>2.815</b>         | <b><math>6.4 \times 10^9</math></b>     | <b>0.2007</b>        | <b>0.76</b>          | <b>0.25</b>          |
|                      | Desviación Estándar | 0.04                 | 2.9                                     | $8.9 \times 10^{-3}$ | $8.8 \times 10^{-3}$ | $2.7 \times 10^{-3}$ |
|                      | C.V. [%]            | 1.7                  | 0.5                                     | 4.5                  | 1.2                  | 1.1                  |

La zona de viscosidad constante no es visible gráficamente en las disoluciones de 0.15% y 0.25% debido a las fluctuaciones que se presentaron en velocidades de cizalla menores a  $29.5 \text{ s}^{-1}$ , aunque también se definieron valores de  $\eta_0$  con el modelo de Carreau-Yasuda para estas disoluciones.

El valor de  $\eta_0$  para la disolución de glucomanano de konjac a 0.5% fue de 2.81 Pa.s mientras que el valor para el mismo parámetro en la disolución de goma xantana 0.15% sin cloruro de sodio es de 2.99 Pa.s lo que puede verse en la Figura 3.3, donde a bajas velocidades de cizalla, las disoluciones de goma xantana presentan mayor viscosidad que las de glucomanano de konjac. Este parámetro tiene el mismo comportamiento que en las disoluciones de goma xantana, es decir, aumenta a medida que incrementa la concentración de polisacárido en el sistema.

Álvarez-Manceñido *et al.* (2008) determinaron que el valor obtenido de  $\eta_0$  para sistemas de glucomanano de konjac al 0.5% de origen europeo, es de 0.103 Pa.s con el modelo de Cross a 25°C, en este estudio el valor de dicho parámetro es de 2.8 Pa.s a la misma temperatura. La variación entre ambos resultados es debido a diversos factores como el modelo de ajuste y la fuente del glucomanano de konjac (PM, pureza, entre otros).

Comparando los valores de  $\eta_0$  para las disoluciones de goma xantana con y sin cloruro de sodio con los valores obtenidos para las disoluciones de glucomanano de konjac, los de este último son menores, esto indica que la viscosidad medida a las bajas velocidades de cizalla es menor en las disoluciones de glucomanano de konjac que en las de goma xantana, lo cual se puede observar en la Figura 3.3. Esto mismo sucede con los valores de  $\eta_\infty$ , que es la viscosidad medida a las altas velocidades de cizalla, lo que significa que la viscosidad de las disoluciones de glucomanano de konjac es menor a las altas velocidades de cizalla, en la gráfica se observa que la viscosidad de la disolución de este polisacárido es mayor que la viscosidad de la goma xantana en las mayores velocidades de cizalla a la misma concentración, el parámetro  $\eta_\infty$  comúnmente se utiliza en velocidades que alcanzan hasta  $10^5 \text{ s}^{-1}$  (Méndez-Sánchez *et al.*, 2010), por lo que este efecto será más notable en intervalos de velocidad mayores a los utilizados en este estudio

Factores como el peso molecular, la conformación estructural que se adquiere en disolución y la composición química de ambos polisacáridos, son determinantes en el comportamiento de las disoluciones de cada uno.

El tiempo característico de las disoluciones de glucomanano de konjac también fue menor que el obtenido con goma xantana, debido a que, como se dijo, la conformación que adquiere la estructura de cada polisacárido al estar en disolución es diferente. Los enlaces formados entre los componentes de la goma xantana requieren de un mayor tiempo para reacomodarse cuando se aplica una velocidad de cizalla que los enlaces formados entre los grupos hidroxilo del glucomanano de konjac y el agua.

El índice de comportamiento al flujo fue mayor en las disoluciones de glucomanano de konjac que de xantana, o xantana con cloruro de sodio, esto indica que las disoluciones de xantana con y sin cloruro de sodio fueron más fluidificantes que las disoluciones de glucomanano de konjac.

En la Figura 3.3 se presentan las curvas de flujo de las disoluciones de goma xantana con y sin cloruro de sodio y de glucomanano de konjac, a las concentraciones de mezcla.

Las disoluciones de glucomanano de konjac 0.15% desarrollan una viscosidad menor que las disoluciones de goma xantana con y sin cloruro de sodio a la misma concentración de polisacárido. Sin embargo, cuando la concentración de las disoluciones de glucomanano de konjac aumenta, se observó que su viscosidad es mayor en las altas velocidades de cizalla ( $200-1000 \text{ s}^{-1}$ ) que las de goma xantana con o sin cloruro de sodio, y a una velocidad de cizalla por debajo de  $200 \text{ s}^{-1}$ , las disoluciones de goma xantana tienen una mayor viscosidad que las de glucomanano de konjac; por lo que el comportamiento fluidificante es más notable en las disoluciones de goma xantana y la zona de viscosidad constante está más definida en las disoluciones de glucomanano de konjac.

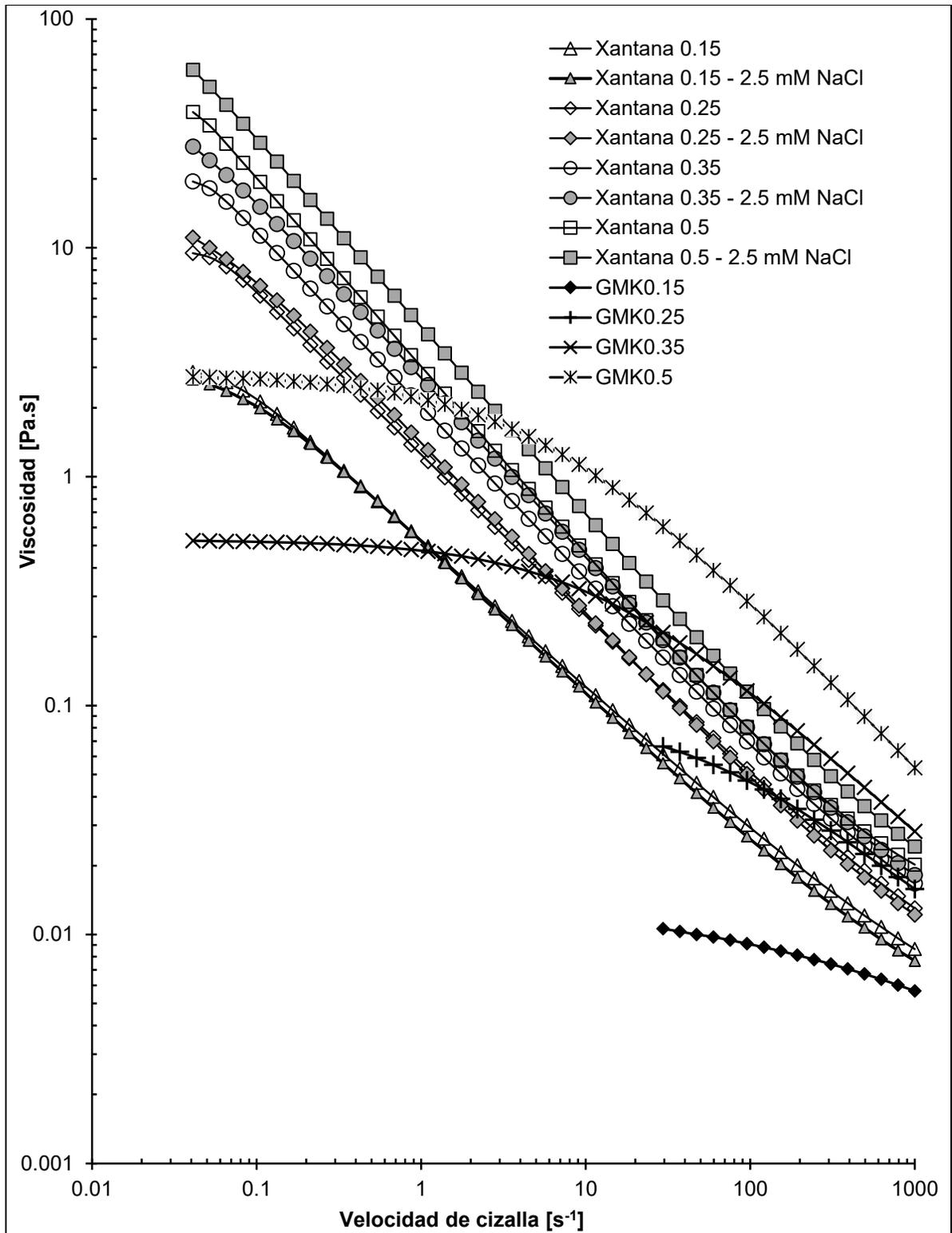


Figura 3.3 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla para los sistemas acuosos de goma xantana solos y con cloruro de sodio y de glucomanano de konjac.

### 3.2.3 Mezcla goma xantana - glucomanano de konjac

En la Figura 3.4 se presenta la viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las disoluciones de mezcla de goma xantana y glucomanano de konjac.

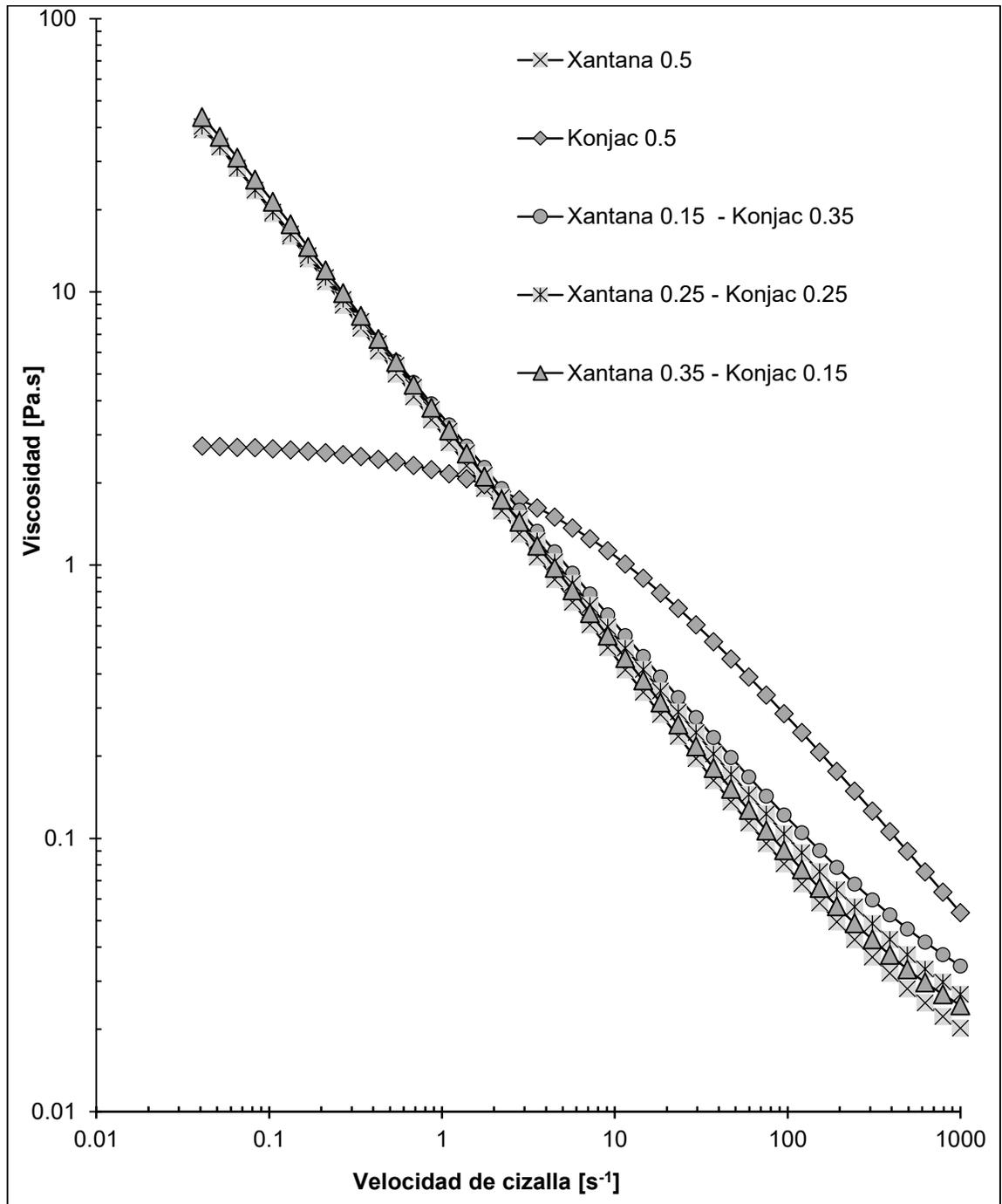


Figura 3.4 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla para las disoluciones de mezcla de goma xantana y glucomanano de konjac.

Las disoluciones de mezcla de este estudio muestran un comportamiento fluidificante característico de la disolución de goma xantana sola aún si en la mezcla el glucomanano de konjac se presenta en mayor concentración. Sin embargo, en las altas velocidades de cizalla el cambio en la viscosidad debido a la proporción de los polisacáridos en mezcla es más evidente (Figura 3.4). La mezcla GX0.15%-GMK0.35% es la que presentó una viscosidad mayor en las altas velocidades de cizalla que el resto de las mezclas y que la disolución de goma xantana 0.5%.

Se realizó el ajuste al modelo de Carreau-Yasuda, en un intervalo de 0.04 - 1000 s<sup>-1</sup>. En el Cuadro 3.6 se presentan a manera de comparación, los parámetros del modelo de Carreau-Yasuda de las disoluciones de GX0.5%, GMK0.5% y las mezclas.

Cuadro 3.6 Parámetros reológicos del modelo de Carreau-Yasuda para los sistemas acuosos solos y en mezcla.

|                                   | Parámetro           | $\eta_0$ [Pa.s] | $\eta_\infty$ [Pa.s]        | $\lambda$ [s]         | a           | n                     |
|-----------------------------------|---------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------|-------------|-----------------------|
| <b>GX 0.5%</b>                    | $\bar{x}$           | <b>43.16</b>    | <b>0.010</b>                | <b>25.10</b>          | <b>8.11</b> | <b>0.17</b>           |
| <b>GMK 0.5%</b>                   | $\bar{x}$           | <b>2.82</b>     | <b>6.4x10<sup>-09</sup></b> | <b>0.2007</b>         | <b>0.76</b> | <b>0.25</b>           |
| <b>GX 0.35%<br/>GMK<br/>0.15%</b> | $\bar{x}$           | <b>81.17</b>    | <b>0.014</b>                | <b>47.45</b>          | <b>2.29</b> | <b>0.17</b>           |
|                                   | Desviación Estándar | 0.63            | 2.5x10 <sup>-03</sup>       | 5.7x10 <sup>-04</sup> | 0.03        | 1.7x10 <sup>-03</sup> |
|                                   | C.V. [%]            | 0.8             | 1.8                         | <0.1                  | 1.6         | 1.0                   |
| <b>GX 0.25%<br/>GMK<br/>0.25%</b> | $\bar{x}$           | <b>69.66</b>    | <b>0.012</b>                | <b>47.45</b>          | <b>3.28</b> | <b>0.21</b>           |
|                                   | Desviación Estándar | 0.66            | 2.8x10 <sup>-04</sup>       | 1.1x10 <sup>-03</sup> | 0.20        | 3.0x10 <sup>-03</sup> |
|                                   | C.V. [%]            | 0.9             | 2.2                         | <0.1                  | 6.2         | 1.4                   |
| <b>GX 0.15%<br/>GMK<br/>0.35%</b> | $\bar{x}$           | <b>64.12</b>    | <b>0.017</b>                | <b>47.45</b>          | <b>8.11</b> | <b>0.22</b>           |
|                                   | Desviación Estándar | 4.45            | 8.5x10 <sup>-04</sup>       | 0.003                 | 0           | 0.019                 |
|                                   | C.V. [%]            | 6.9             | 4.8                         | <0.1                  | 0           | 8.8                   |

$\eta_0$  aumentó con la presencia de glucomanano de konjac a diferente proporción de mezcla, llegando a aumentar hasta un 88% en el caso de la mezcla GX0.35%-GMK0.15% y que va disminuyendo a medida que la concentración de glucomanano de konjac incrementa. En cuanto a  $\eta_{\infty}$ , en la disolución de GX0.15%-GMK0.35% presentó el valor más alto, seguido de la disolución GX0.35%-GMK0.15%, es decir, no tiene un comportamiento directo en función de la concentración de los polisacáridos en disolución.

El tiempo característico fue el mismo entre cada disolución de mezcla, esto quiere decir que, la proporción en que se encuentren los polisacáridos en mezcla no es determinante en este parámetro.

El índice de comportamiento al flujo incrementó cuando disminuyó la concentración de goma xantana, implicando así que el carácter fluidificante disminuya con la concentración de glucomanano de konjac presente en la mezcla.

En términos de este carácter fluidificante, el glucomanano de konjac en mezcla con goma xantana permite conservar el comportamiento de la goma xantana en las tres proporciones utilizadas, teniendo el índice de comportamiento al flujo valores entre 0.17-0.22.

Las mezclas presentan un comportamiento al flujo similar a las disoluciones de goma xantana, esto implica que, la xantana puede ser mezclada en proporción menor con el glucomanano de konjac, para la aplicación en sistemas con una concentración total de 0.5%, ya que a mayor concentración hay una inminente separación de fases. En mezcla, el glucomanano de konjac no muestra un efecto en la viscosidad a bajas velocidades de cizalla, a pesar de que cuando se encuentra solo en disolución tiene una viscosidad mucho más baja; este hecho permite que las mezclas se puedan emplear en productos donde se requiere que no exista sedimentación de partículas o agregación, además, la presencia del glucomanano de konjac aporta propiedades que benefician a la salud. Por lo que

no interfieren las asociaciones de ambos polisacáridos, manifestándose como un fenómeno excluyente, el cual provoca que a mayor concentración, provoca una separación de fases.

### 3.2.4 Mezcla goma xantana - glucomanano de konjac - 2.5 mM NaCl

En la Figura 3.5 se presentan las disoluciones de mezcla y cloruro de sodio, así como la disolución de xantana con esta sal.

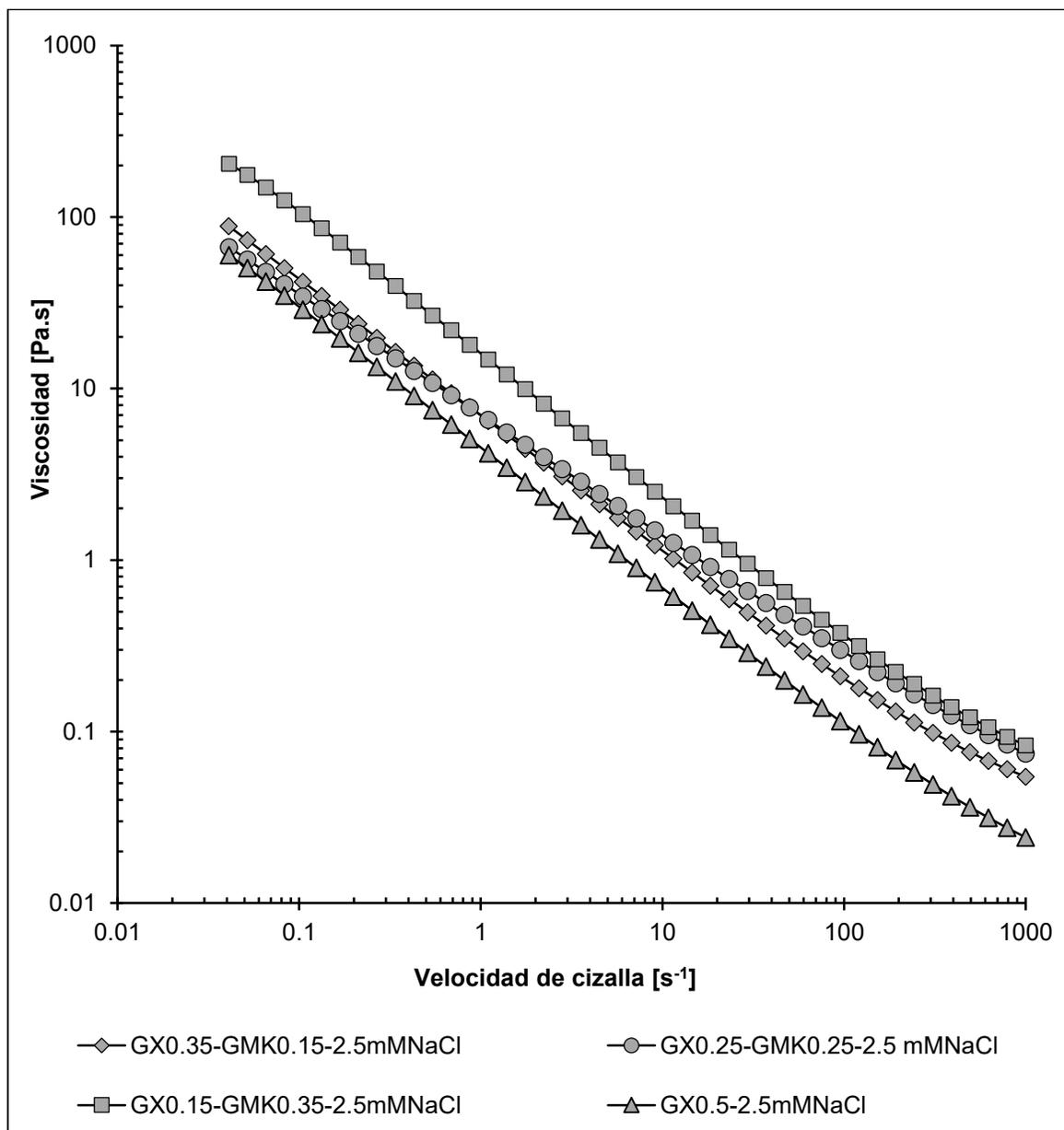


Figura 3.5 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla para las disoluciones en mezcla de GX-GMK con NaCl.

Las mezclas con cloruro de sodio también presentan el comportamiento fluidificante característico de la goma xantana, sin embargo, presentan un aumento en la viscosidad, que es más notable en las altas velocidades de cizalla.

En el Cuadro 3.7 se presentan los parámetros reológicos del modelo de Carreau-Yasuda para los sistemas acuosos de mezcla con 2.5 mM de NaCl.

Cuadro 3.7 Parámetros reológicos del modelo de Carreau-Yasuda para los sistemas acuosos de mezcla con 2.5 mM NaCl.

|                                               | Parámetro           | $\eta_0$ [Pa.s] | $\eta_\infty$ [Pa.s]  | $\lambda$ [s]         | a           | n                     |
|-----------------------------------------------|---------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|-------------|-----------------------|
| <b>GX 0.35%</b><br><b>GMK</b><br><b>0.15%</b> | $\bar{x}$           | <b>146.5</b>    | <b>0.02</b>           | <b>47.45</b>          | <b>8.11</b> | <b>0.21</b>           |
|                                               | Desviación Estándar | 7.4             | $1.1 \times 10^{-03}$ | $5.7 \times 10^{-04}$ | 0           | $7.7 \times 10^{-03}$ |
|                                               | C.V. [%]            | 5.1             | 4.5                   | <0.1                  | 0           | 3.7                   |
| <b>GX 0.25%</b><br><b>GMK</b><br><b>0.25%</b> | $\bar{x}$           | <b>109.86</b>   | <b>0.02</b>           | <b>47.45</b>          | <b>8.11</b> | <b>0.29</b>           |
|                                               | Desviación Estándar | 6.8             | $1.9 \times 10^{-03}$ | $5.7 \times 10^{-03}$ | 0           | $7.7 \times 10^{-03}$ |
|                                               | C.V. [%]            | 6.2             | 8.8                   | $1.2 \times 10^{-03}$ | 0           | 2.6                   |
| <b>GX0.15%</b><br><b>GMK</b><br><b>0.35%</b>  | $\bar{x}$           | <b>424.01</b>   | <b>0.04</b>           | <b>47.49</b>          | <b>0.84</b> | <b>0.14</b>           |
|                                               | Desviación Estándar | 19.1            | $4.8 \times 10^{-03}$ | 0.06                  | 0.02        | $7.7 \times 10^{-03}$ |
|                                               | C.V. [%]            | 4.5             | 9.0                   | 0.12                  | 3.2         | 5.3                   |

Los valores de  $\eta_0$  y  $\eta_\infty$  presentados en el Cuadro 3.7 indican que la disolución GX0.15%-GMK0.35% con 2.5 mM tuvo una viscosidad mayor que las otras disoluciones. Puesto que la goma xantana tiene mayor peso molecular que el glucomanano de konjac, la cantidad de grupos disponibles de la goma xantana para formar enlaces es mayor, por lo que a mayor concentración de glucomanano de konjac en la mezcla, incrementan los enlaces formados entre ambos polisacáridos. Estos grupos disponibles de la goma xantana aumentan con la

presencia de cloruro de sodio debido a que provocan que la cadena se extienda, modificando su conformación estructural. Sin embargo, al observar que la mezcla con mayor contenido de glucomanano de konjac fue la que presentó mayor viscosidad en cada velocidad de cizalla evaluada, es probable asumir que se favorece la interacción de la goma xantana con el mismo, dejando de lado el fenómeno excluyente observado en las mezclas sin cloruro de sodio.

Se observó que el cloruro de sodio tiene poco efecto sobre la viscosidad del glucomanano de konjac en concentraciones menores de 0.25% (ligera disminución) y sin efecto en concentraciones mayores (datos no mostrados), por lo que se descarta un efecto de los iones sodio sobre la conformación estructural de dicho polisacárido.

El tiempo característico de las mezclas con cloruro de sodio fue el mismo, y al comparar estos valores con los obtenidos en las mezclas sin cloruro de sodio se observa que el tiempo tiene el mismo valor de 47.4 s. Esto puede deberse a la formación de una estructura definida que llega a ser independiente de la proporción de los polisacáridos en la mezcla y que al someterse a una cizalla, el tiempo requerido por tanto es el mismo. El índice de comportamiento al flujo presentado en el Cuadro 3.7 muestra un valor entre 0.21-0.14, lo que indica que las mezclas con cloruro de sodio, no sólo presentan una mayor viscosidad, sino que también son más fluidificantes.

La disolución GX0.15%-GMK0.35%-2.5 mM NaCl presentó el valor más bajo de “n” obtenido hasta el momento, 0.14, por lo que es la disolución más fluidificante en este estudio y por lo tanto puede utilizarse en productos donde la concentración de goma xantana requiera de un carácter fluidificante similar. El parámetro “a” en las mezclas, fue igual al obtenido en la disolución de goma xantana a 0.5%, excepto en la mezcla que contenía más glucomano de konjac (0.35%), siendo en este caso el valor del exponente “a”, más cercano al de la disolución de glucomanano de konjac (0.25 y 0.35%).

### **3.3 Viscosidad de las mezclas**

#### **3.3.1 Métodos de predicción por adición de concentración y por adición de viscosidad**

Para determinar si la viscosidad aumentó al mezclarse ambos polisacáridos, con y sin cloruro de sodio, se realizaron los cálculos para obtener la viscosidad de la mezcla por el método de adición de concentración (MAC) y de adición de viscosidad (MAV), mediante las Ec. 2 y 3, respectivamente. La viscosidad obtenida para la mezcla por los métodos debe ser menor que la viscosidad experimental obtenida.

De los datos obtenidos en las pruebas de flujo, se seleccionó la viscosidad de las disoluciones de polisacáridos individuales a la proporción de mezcla, a una velocidad de cizalla de  $95.4 \text{ s}^{-1}$ . Se realizó la determinación a dicha velocidad debido a que las muestras de 0.15% y 0.25% de glucomanano de konjac presentan fluctuaciones en velocidades bajas de cizalla. Con los valores de viscosidad se graficó la misma en función de la concentración de mezcla de cada polisacárido (0.15%, 0.25% y 0.35%), y se aplicó un ajuste tipo potencia, que se define por la Ec. 5.

En la Figura 3.6 se muestra la viscosidad de las disoluciones de goma xantana y glucomanano de konjac en función de la concentración.

Cuando la concentración fue 0.15%, la disolución de glucomanano de konjac presentó la viscosidad más baja obtenida; y que, cuando se añadió cloruro de sodio a las disoluciones de goma xantana con concentración igual o menor a 0.25%, la viscosidad disminuyó.

La disolución de glucomanano de konjac presentó el valor más alto de viscosidad a una concentración de 0.35%, a la velocidad de cizalla determinada, como se observa en la Figura 3.6. Esto puede deberse a la conformación estructural adoptada del polisacárido en disolución a esa velocidad de cizalla.

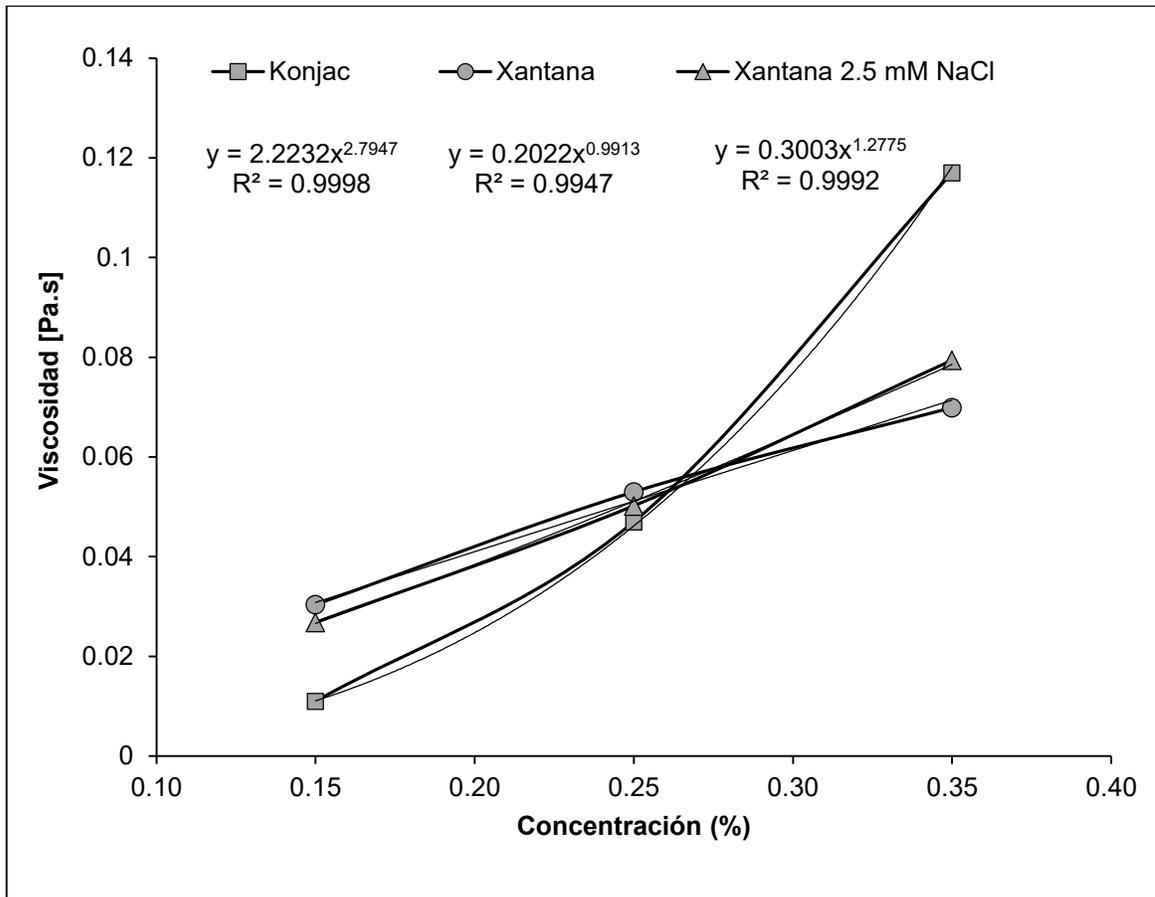


Figura 3.6 Viscosidad evaluada a  $95.4 \text{ s}^{-1}$  en función de la concentración de mezcla de las disoluciones de goma xantana con y sin cloruro de sodio y de glucomanano de konjac.

En el Cuadro 3.8 se presentan los valores de las constantes de la relación tipo potencia de las disoluciones de goma xantana y glucomanano de konjac.

Cuadro 3.8 Valores obtenidos de la ecuación de viscosidad.

| Disolución       | $\alpha$ | $\beta$ |
|------------------|----------|---------|
| GMK              | 2.22     | 2.79    |
| GX               | 0.20     | 0.99    |
| GX – 2.5 mM NaCl | 0.30     | 1.27    |

Con los valores del Cuadro 3.8 se obtuvo la viscosidad de la mezcla con la Ec. (2). Los datos de la viscosidad calculados y obtenidos experimentalmente se presentan en el Cuadro 3.9.

Cuadro 3.9 Viscosidad [Pa.s] calculada por el método de MAC, y experimental de las mezclas de goma xantana y glucomanano de konjac con y sin cloruro de sodio, a  $95.4 \text{ s}^{-1}$ .

| [C] GX-GMK      | Experimental | Calculado |
|-----------------|--------------|-----------|
| 0.35-0.15       | 0.093        | 0.053     |
| 0.25-0.25       | 0.104        | 0.048     |
| 0.15-0.35       | 0.111        | 0.092     |
| [C]-2.5 mM NaCl | Experimental | Calculado |
| 0.35-0.15       | 0.21         | 0.058     |
| 0.25-0.25       | 0.29         | 0.049     |
| 0.15-0.35       | 0.36         | 0.09      |

Con los datos del Cuadro 3.9, se graficó la viscosidad en función de la concentración para las mezclas con y sin cloruro de sodio. En la Figura 3.7 se presenta la viscosidad de las mezclas en función de la concentración de xantana que está presente en cada mezcla.

Se observa que la viscosidad obtenida por el método de MAC es muy parecida entre las mezclas con y sin cloruro de sodio, y que cuando la mezcla tiene la misma proporción de los polisacáridos la viscosidad es menor en comparación a cuando uno de los componentes está presente en mayor proporción.

Esta misma tendencia se presenta en  $\eta_0$  del Cuadro 3.7, puesto que el valor de éste parámetro cuando la mezcla es GX 0.25% - GMK 0.25% es menor que cuando en la mezcla predomina el glucomanano de konjac o la goma xantana.

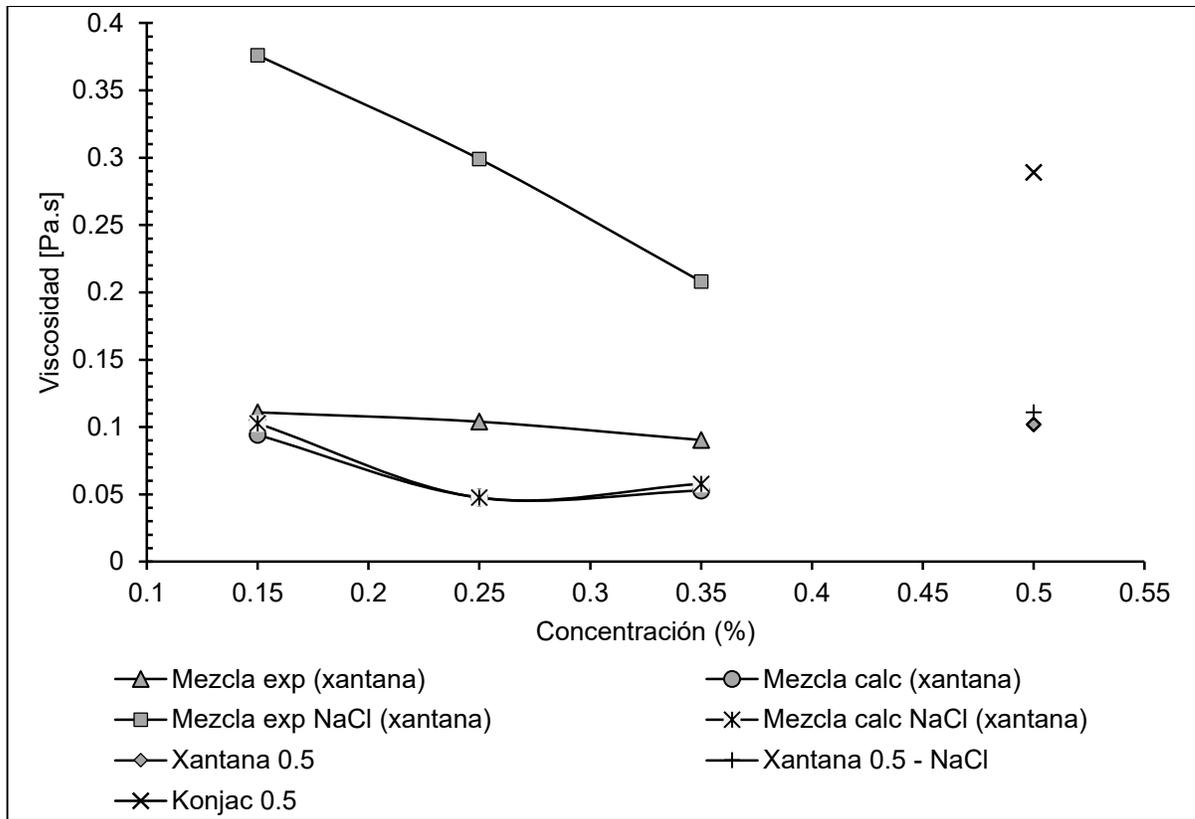


Figura 3.7 Viscosidad calculada por el método de MAC y experimental (a  $95.4 \text{ s}^{-1}$ ) en función de la concentración de las disoluciones de mezcla con y sin cloruro de sodio.

Otro de los métodos utilizados para la determinación del sinergismo en las mezclas, fue el método de adición de viscosidad (MAV), el cual utiliza los mismos parámetros que el método de MAC, sin embargo, la viscosidad de la mezcla se obtiene con la Ec. (3).

Los valores que se presentaron en el Cuadro 3.8 se emplearon en el cálculo para determinar la viscosidad mínima que deberían tener las mezclas para que se defina un sinergismo entre las mezclas. Los valores de la viscosidad calculada aparecen en el Cuadro 3.10.

Cuadro 3.10 Viscosidad calculada por el método de MAV, y experimental de las mezclas de goma xantana y glucomanano de konjac con y sin cloruro de sodio  $95.4 \text{ s}^{-1}$ .

| GX-GMK    | Experimental | Calculado | GX-GMK-NaCl | Experimental | Calculado |
|-----------|--------------|-----------|-------------|--------------|-----------|
| 0.35-0.15 | 0.093        | 0.050     | 0.35-0.15   | 0.21         | 0.049     |
| 0.25-0.25 | 0.104        | 0.032     | 0.25-0.25   | 0.29         | 0.027     |
| 0.15-0.35 | 0.111        | 0.053     | 0.15-0.35   | 0.36         | 0.050     |

Al comparar los datos de viscosidad calculada por el método de MAC y de MAV, se observa que los valores obtenidos por MAV son menores que los obtenidos por MAC. Es decir, que los valores obtenidos por MAV muestran que para que las interacciones entre ambos polisacáridos favorezcan la viscosidad, se requiere obtener una viscosidad mínima en comparación con el MAC. Esto se muestra en la Figura 3.8.

Para definir el efecto en la viscosidad al mezclar goma xantana y glucomanano de konjac, la viscosidad experimental a la velocidad de cizalla establecida, debe ser mayor que la viscosidad calculada por el método de MAC. La viscosidad obtenida experimentalmente de la mezcla GX0.15%-GMK0.35% sin cloruro de sodio tiene un valor muy parecido a la viscosidad de GX 0.5 con cloruro de sodio, por lo que la sustitución parcial de la goma xantana es posible cuando se mezcla con glucomanano de konjac.

En el caso de las mezclas con cloruro de sodio, la viscosidad experimental también fue mayor que la calculada. Además, la mezcla GX 0.15%-GMK0.35% con 2.5 mM de cloruro de sodio muestra una viscosidad más alta que la disolución de glucomanano de konjac a la concentración de 0.5%, por lo que la mezcla con cloruro de sodio en la que predomina el glucomanano de konjac desarrolla una viscosidad mayor que el resto de las disoluciones que fueron estudiadas.

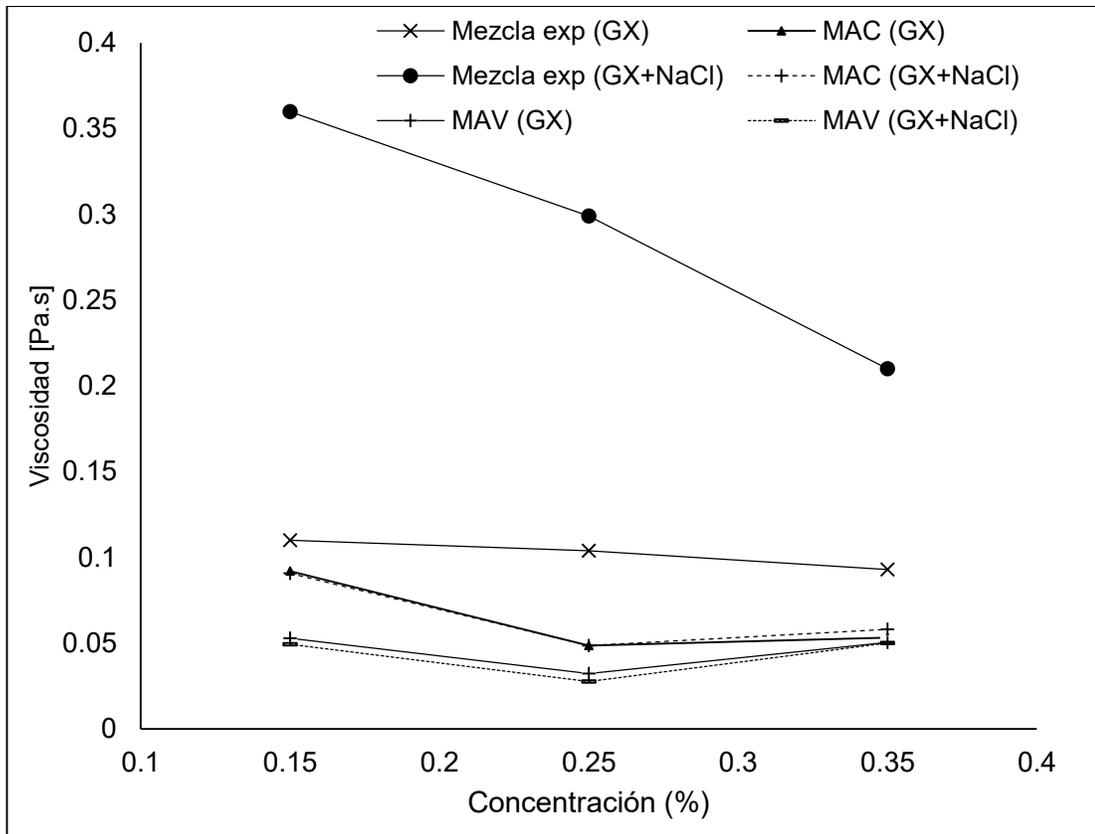


Figura 3.8 Viscosidad calculada por el método de MAV y MAC, y experimental (a  $95.4 \text{ s}^{-1}$ ) en función de la concentración de las disoluciones de mezcla con y sin cloruro de sodio.

### 3.3.2 Índice de sinergismo viscoso

El índice de sinergismo viscoso, es la relación que existe entre la viscosidad de la mezcla y la suma de las viscosidades de los polisacáridos individuales a la proporción de la misma. Este valor define si en las mezclas realizadas se ha provocado un sinergismo, dependiendo del valor del índice.

El Cuadro 3.11 muestra el índice de sinergismo viscoso para las mezclas con y sin cloruro de sodio, este índice también se evaluó a la velocidad de  $95.4 \text{ s}^{-1}$ . En la investigación realizada por Hernández *et al.* (2001), se reportó que las mezclas cuyo valor de índice de sinergismo viscoso esté entre 0.5-1.0, presentan sinergismo, puesto que la viscosidad de la misma, es mayor que la viscosidad de

cada polisacárido individual, por lo que la viscosidad se potencializa. La mezcla que presentó el valor entre este intervalo fue la de GX0.35%-GMK0.15%.

Cuando el índice es mayor a 1.0, se habla de un sinergismo fuerte entre los polisacáridos, en el Cuadro 3.11 se observa que la viscosidad de la mezcla, es mayor que la suma de la viscosidad de los polisacáridos individuales. Siendo así, las mezclas que presentaron un mayor efecto sinérgico fueron las mezclas que contenían 2.5 mM de NaCl.

Cuadro 3.11 Valores de índice de sinergismo viscoso para las mezclas con y sin cloruro de sodio.

| Mezcla GX-GMK           | Índice de sinergismo viscoso |
|-------------------------|------------------------------|
| 0.15-0.35               | 1.12                         |
| 0.25-0.25               | 1.03                         |
| 0.35-0.15               | 0.75                         |
| 0.15-0.35 + 2.5 mM NaCl | 2.3                          |
| 0.25-0.25 + 2.5 mM NaCl | 3.0                          |
| 0.35-0.15 + 2.5 mM NaCl | 2.6                          |

## CONCLUSIONES

Las disoluciones de goma xantana con cloruro de sodio conservan el carácter fluidificante de las disoluciones de goma xantana sin esta sal, en el intervalo de velocidad de cizalla de estudio. Al realizar la comparación con las muestras sin cloruro de sodio, la viscosidad global en las disoluciones a la concentración 0.35% y 0.5% aumentó. Sin embargo, en la concentración de 0.25% disminuyó en las altas velocidades de cizalla ( $>100 \text{ s}^{-1}$ ) y la de 0.15% disminuyó en todo el intervalo.

Las disoluciones de goma xantana sin cloruro de sodio presentaron valores de  $\eta_0$  de 2.99-43.16 Pa.s, mientras que al añadirle 2.5 mM de NaCl, los valores están entre 3.13-105 Pa.s. Esta tendencia también se presenta en  $\eta_\infty$ , sin embargo, la presencia de cloruro de sodio en la disolución de goma xantana a 0.15% provoca una disminución en su viscosidad, atribuido en la literatura a la disminución de las fuerzas electrostáticas intermoleculares, que influyen en la conformación estructural. El índice de comportamiento al flujo en las disoluciones de goma xantana con y sin cloruro de sodio se mantiene en un intervalo entre 0.35-0.17, mostrando el valor más bajo cuando la concentración de goma xantana aumenta en la disolución.

Las disoluciones de glucomanano de konjac también fueron fluidificantes en un intervalo de velocidad de cizalla de  $4\text{-}1000 \text{ s}^{-1}$  en las concentraciones de 0.35% y 0.5%, y en las velocidades más bajas, se presenta una zona amplia de viscosidad constante, 0.5 Pa.s para la disolución al 0.35% y 3 Pa.s aproximadamente para la disolución al 0.5%. Los parámetros del modelo de Carreau-Yasuda mostraron el mismo comportamiento que en las disoluciones de goma xantana, es decir, aumentaron con la concentración, a excepción del índice de comportamiento al flujo, el cual disminuyó, presentándose en un intervalo entre 0.60-0.25, indicando que estas disoluciones son menos fluidificantes que las de goma xantana.

Las mezclas de goma xantana y glucomanano de konjac con y sin cloruro de sodio presentaron un comportamiento fluidificante similar a la disolución de goma xantana sola; además, la viscosidad de las mezclas sin cloruro de sodio en el intervalo de cizalla evaluado fue muy similar al de la goma xantana sola al 0.5%, en tanto que las de las mezclas con cloruro de sodio presentaron una viscosidad mayor que la de la disolución de goma xantana 0.5% con cloruro de sodio. En la mezclas, se aumentaron los valores de  $\eta_0$  y  $\eta_\infty$  y el índice de comportamiento al flujo disminuyó, además el tiempo característico, aumentó en relación a la disolución de goma xantana al 0.5%, pero se conserva entre los valores de las mezclas, esto tiene que ver con la conformación estructural que adquieren al estar en mezcla.

Cuando a las mezclas se le añade 2.5 mM de NaCl, la viscosidad en el intervalo de velocidad de cizalla evaluada aumentó, lo que se representa en los valores de los parámetros del modelo de Carreau-Yasuda. Con el MAC y el MAV se demostró que la mezcla que presentó una mayor viscosidad a  $95.4 \text{ s}^{-1}$  fue la de goma xantana 0.15% - glucomanano de konjac 0.35% y 2.5 mM de NaCl.

El índice de sinergismo viscoso confirmó el efecto sinérgico en las mezclas, siendo el de mayor valor, el de la disolución de goma xantana 0.15% - glucomanano de konjac 0.35% y 2.5 mM de NaCl. Con base en los datos calculados del índice de sinergismo viscoso, y la viscosidad experimental obtenida, la cual fue mayor que la viscosidad calculada por los métodos de MAC y de MAV a  $95.4 \text{ s}^{-1}$ , se concluye que el glucomanano de konjac se puede emplear como espesante complementario de goma xantana, además, la presencia de 2.5 mM de NaCl favorece que la viscosidad se incremente.

Las mezclas presentan un comportamiento al flujo similar a las disoluciones de goma xantana, esto implica que, la xantana puede ser mezclada en proporción menor con el glucomanano de konjac, para la aplicación en sistemas con una, concentración total de 0.5%, ya que a mayor concentración habrá una inminente

separación de fases. En mezcla, el glucomanano de konjac no muestra un efecto en la viscosidad a bajas velocidades de cizalla, a pesar de que cuando se encuentra solo en disolución tiene una zona de viscosidad constante bien definida y mucho más baja que la disolución de la goma xantana; este hecho permite que las mezclas se puedan emplear en productos donde se requiere que no exista sedimentación de partículas o agregación, y que sean altamente fluidificantes.

Además, el uso del glucomanano de konjac en mezcla es una propuesta innovadora cuando se desea conservar las características que provee la goma xantana, aportando propiedades que benefician a la salud.

## REFERENCIAS

- Abdulmola, N. A., Hember, M. W. N., Richardson, R. K., Morris, E. R. 1996. Effect of xanthan on the small-deformation rheology of crosslinked and uncrosslinked waxy maize starch. *Carbohydrate Polymers*, 31, 65-78.
- Álvarez-Manceñido, F. J., Braeckmans, K., De Smedt, S. C., Demeester, J., Landin M., Martínez, P. R. 2006. Characterization of diffusion of macromolecules in konjac glucomannan solutions and gels by fluorescence recovery after photobleaching technique. *International Journal of Pharmaceutics*, 316, 37-46.
- Álvarez-Manceñido, F. J. 2007. *Evaluación del glucomanano de konjac como excipiente base en formas de dosificación sólidas de liberación modificada. Tesis de doctorado de Farmacia y Tecnología Farmacéutica.* Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, España.
- Álvarez-Manceñido, F. J., Landin M., Lacik I., Martínez P. R. 2008. Konjac glucomannan and konjac glucomannan/xanthan gum mixtures as excipients for controlled drug delivery systems. Diffusion of small drugs. *International Journal of Pharmaceutics*, 349, 11-18.
- Badui, D. S. 2006. *Química de los Alimentos.* D.F., México. 4ª ed. Pearson Educación.
- Brunchi, C. E., Morariu, S., Bercea, M. 2014. Intrinsic viscosity and conformational parameters of xanthan in aqueous solutions: salt addition effect. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 122, 512-519.
- Chang, R. 1999. *Química.* D. F., México. 6ª ed. McGraw-Hill.
- Ching F. M., Worasaung, K., Yuan, C., Cheng, H. C. 2012. On the interaction between konjac glucomannan and xanthan in mixed gels: An analysis based on the cascade model. *Carbohydrate Polymers*, 89, 98-103.
- Dave, V., Sheth, M., McCarthy, S. P., Ratto, J. A., Kaplan, D. L. 1998. Liquid crystalline, rheological and thermal properties of konjac glucomannan. *Polymer*, 39, 1139-1148.

- De Kruif, C. G., Tuinier, R. 2001. Polysaccharide protein interactions. *Food Hydrocolloids*, 15, 555–563.
- Doublier, J. L., Garnier, C., Renard, D., Sanchez, C. 2000. Protein-polysaccharide interactions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5, 202-204.
- Fitzsimons, M. S., Tobin, T. J., Morris, R. E. 2008. Synergistic binding of konjac glucomannan to xanthan on mixing at room temperature. *Food Hydrocolloids*, 22, 36-46.
- Fujiwara, J., Iwanami, T., Takahashi, M., Tanaka, R., Hatakeyama, T., Hatakeyama, H. 2000. Structural change of xanthan gum association in aqueous solutions. *Thermochemical Acta*, 352-353, 241-246.
- García-Ochoa, F., Santos, V. E., Casas, E., Gómez, E. 2000. Xanthan gum: production, recovery, and properties. *Biotechnology Advances*, 18, 549–579.
- González-Canga, A., Fernández, M. N., Sahagún A. M., García, V. J. J., Díez, L. M. J., Calle, P. Á. P., Castro, R. L. J., Sierra, V. M. 2004. Glucomanano de konjac: propiedades y aplicaciones terapéuticas. *Nutrición Hospitalaria*, 19, 45-50.
- Goycoolea, F. M., Morris, E. R., Gidley, M. J. 1995. Screening for synergistic interactions in dilute polysaccharides solutions. *Carbohydrate Polymers*, 28, 351-358.
- Hernandez, M. J., Dolz, J., Dolz, M., Delegido, J., Pellicer, J. 2001. Viscous synergism in carrageenans ( $\iota$  and  $\kappa$ ) and locust bean gum mixtures: influence of adding sodium carboxymethylcellulose. *Food Science and Technology International*, 7, 383–391.
- Higiro, J., Herald T. J., Alva S., Bean S. 2007. Rheological study of xanthan and locust bean gum interaction in dilute solution: Effect of salt. *Food Research International*, 40, 435-447.
- Khouryieh, H. A., Herald, T. J., Aramouni, F., Alavi, S. 2007. Intrinsic viscosity and viscoelastic properties of xanthan/guar mixtures in dilute solutions: Effect of salt concentration. *Food Research International*, 40, 883-893.

- Kovacs, P. 1973. Useful incompatibility of xanthan gum with galactomannans. *Food Technology*, 27 (3), 26-29.
- Lakkis M. J. 2007. Encapsulation and controlled release technologies in food systems. Reino Unido. Wiley-Blackwell.
- Liang, S., Li, B., Dingm Y., Xu, B. I. Chen, J., Zhu, B., Ma, M. H., Kennedy, J. F., Knill, C. J. 2011. Comparative investigation of the molecular interactions in konjac gum/hydrocolloid blends: concentration addition method (CAM) versus viscosity addition method (VAM). *Carbohydrate Polymers*, 83, 1062-1067.
- Lupo-Pasin, B., González, A. C., Maestro, C. A. 2012. Microencapsulación con alginato en alimentos, técnicas y aplicaciones. *Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 3, 130-151.
- Martínez-Padilla, L. P., López, A. F., Tecante, A. 2004. Steady and oscillatory shear behavior of fluid gels formed by binary mixtures of xanthan and gellan. *Food Hydrocolloids*, 18, 471-481.
- Martínez-Padilla, L. P. 2012. Guía Rápida del Reómetro MCR 301, Physica, Anton Paar. Documento interno, LAPRYFAL, FESC-UNAM.
- Méndez-Sánchez, A. F., Pérez, T, L., Paniagua, M. A. M. 2010. Determinación de la viscosidad de fluidos newtonianos y no newtonianos (una revisión del viscosímetro de Couette). *Latin American Journal of Physics Education*, 4,(1).
- Nishinari, K. 2000. Konjac glucomannan. En: *Novel Macromolecules in Food Systems*, (G. Doxastakis, V. Kiosseoglou, eds), Pp. 309-330. Thessaloniki, Grecia, Elsevier Applied Science Publishers.
- Nishinari, K., Gao, S. J. 2004. Effect of degree of acetylation on gelation of konjac glucomannan. *Biomacromolecules*, 5, 175-185.
- Nolte, H., John, S., Smidsrod, O., & Stokke, B. T. 1992. Gelation of xanthan with trivalent metal ions. *Carbohydrate Polymers*, 18, 243–251.
- Norton, I. T., Frith, W. J. 2001. Microstructure design in mixed biopolymer composites. *Food Hydrocolloids*, 15, 543–553.

- Petrucci, R. H., Harwood, W. S., Herring, F. G. 2002. General Chemistry. 8<sup>a</sup> ed. Prentice-Hall. Pp 666.
- Phillips, G. O., Williams, P. A. 2009. Handbook of Hydrocolloids. EUA. 1<sup>a</sup> ed. Woodhead Publishing Limited.
- Polyakov, V. I., Grinberg, V. Y., Tolstohuzov, V. B. 1997. Thermodynamic incompatibility of proteins. *Food Hydrocolloids*, 11, 171.
- Qi, W., Steve, W. C. 2005. Understanding the conformation of polysaccharides. En: Food Carbohydrates. Chemistry, Physical Properties, and Applications (Steve, W. C.), CRC Press.
- Sharma, B. R., Narres, L., Dhuldhoya, N. C., Comerciante S. U., Comerciante Lucid Colloids Limited, U. C. 2006. La goma xantana en la industria alimentaria. *Food Promotion Chronicle*, 15, 27-30.
- Shatwell, P. K., Sutherland, W. I. 1991. Influence of acetyl substituent on the interaction of xanthan with plant polysaccharides – III xanthan-konjac mannan systems. *Carbohydrate Polymers*, 14, 131-147.
- Shen, D., Wan, C., Gao, S. 2010. Molecular weight effects on gelation and rheological properties of konjac glucomannan–xanthan mixtures. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 48, 313-321.
- Steffe, F. J. 1996. Rheological Methods in Food Process Engineering. EUA. 2<sup>a</sup> ed. Freeman Press.
- Sworn, G. 2000. Xanthan gum. En: Phillips, G. O., Williams, P. A. (eds), Handbook of Hydrocolloids. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Reino Unido. 103-115.
- Turgeon, S. L., Beaulieu, M., Schmitt, C., Sanchez, C. 2003. Protein-polisaccharide interactions: phase-ordering kinetics, thermodynamic and structural aspects. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8, 401-414.
- Walter, R. H. 1998. Polysaccharide Dispersions: Chemistry and Technology in Food. EUA. Academic Press.
- Wang, F., Sun, Z. Wang, Y. J., 2001. Study of xanthan gum/waxy corn starch interaction in solution by viscometry. *Food Hydrocolloids*, 15, 575-581.

- Wang, K., Zhmin, H. 2002. Alginate-konjac glucomannan-chitosan beads as controlled release matrix. *International Journal of Pharmaceutics*, 244(1-2), 117-126.
- Wang, C., Xu, M., LV, W., Qiu, P., Gong, Y., Li, D., 2012. Study on rheological behavior of konjac glucomannan. *Physics Procedia*, 33, 25-30
- Williams, P. A., Day, D. H., Langdon, M. L., Phillips, G. O., Nishinari, K. 1991. Synergistic interaction of xanthan gum with glucomannans and galactomannans. *Food Hydrocolloids*, 4 (6), 489-493.
- Williams, M. A. K., Foster, T. J., Martin, D. R., Norton, I. T., Yoshimura, M., Nishinari, K. 2000. A molecular description of the gelation mechanism of konjac mannan. *Biomacromolecules*, 1, 440-450.
- Yaseen, E. I., Herald, T. J., Aramouni, F. M., Alavi, S. 2005. Rheological properties of selected gum solutions. *Food Research International*, 38, 111-119.
- Zhang, H., Yoshimura, M., Nishinari, K., Williams, M. A. K., Foster, T. J., Norton, I. T. 2001. Gelation behaviour of konjac glucomannan with different molecular weights. *Biopolymers*, 59, 38-50.
- Zhang, C., Ji, D. C., Feng, Q. Y. 2014. Konjac glucomannan, a promising polysaccharide for OCDDS. *Carbohydrate Polymers*, 104, 175-181.

### **Internet**

- Anton Paar. Densímetro: DMA 500. Consultado el 10 de abril de 2015. Disponible en <http://www.anton-paar.com/mx-es>
- Konjac Foods. Konjac glucomannan: la fibra soluble de mayor viscosidad. Consultado 29 enero de 2015. Disponible en <http://www.konjacfoods.com/spanish.htm>