



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO.

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

"FUNCIONES MATERIALES DE VISCOELASTICIDAD
LINEAL EN CIZALLA OSCILATORIA DE GELES
FORMADOS POR MEZCLAS DE
GELANA-CARRAGENINA"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA EN ALIMENTOS
P R E S E N T A :
MARIA GUADALUPE SOSA HERRERA

ASESOR: DR. ALBERTO TECANTE CORONEL

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

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

"Funciones materiales de viscoelasticidad lineal en cizalla oscilatoria
de geles formados por mezclas de gelatina-carragenina".

que presenta la pasante: María Guadalupe Sosa Herrera

con número de cuenta: 9256437-8 para obtener el TITULO de:
Ingeniería en Alimentos

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 9 de Julio de 1997

PRESIDENTE I.B.O. Norma B. Casas Alencaster

VOCAL Dr. Alberto Tocante Coronel

SECRETARIO Dra. Laura P. Martínez Padilla

PRIMER SUPLENTE M. en C. Ricardo P. Hernández García

SEGUNDO SUPLENTE I.Q. Gilberto A. Amaya Ventura

DEDICANDO A MIS PADRES :

**GLADYS NOEMI HERRERA CRUZ y
JESUS ANTONIO SOSA MARTINEZ**

Y A MIS HERMANDOS

JESUS ANTONIO Y VICTOR HUGO

Agradezco sinceramente al Dr. ALBERTO TECANTE CORONEL
por su confianza y por la dirección de este trabajo

Agradezco también a la Dra. L. PATRICIA MARTINEZ PADILLA
por su apoyo y sus aportaciones

A la I B O NORMA CASAS ALENCASTER, gracias por sus aportaciones

Al I A. FRANCISCO JAVIER LOPEZ MARTINEZ, gracias por su ayuda
y por todo su apoyo

Agradezco de manera especial a

Ana Cornejo Romero
Adriana Rodríguez Hernández
Arturo Chora Hernández
Juan Guzmán Calderón
Miguel Ángel Castillo Millán
Norberto Chavarria Hernández

INDICE

	Pág
Indice de Cuadros	3
Indice de Figuras	4
Nomenclatura	6
Resumen	8
Introduccion	9
Objetivos	10
CAPITULO 1 GENERALIDADES	
1 1 Hidocoloides	12
1 1 1 Origen y clasificacion	12
1 1 2 Estructura e interacciones	14
1 1 3 Propiedades funcionales	15
1 2 Geles	18
1 2 1 Caracterizacion reologica de geles	18
1 3 Hidocoloides formadores de gel	20
1 3 1 Carragenina	21
1 3 1 1 Obtencion	21
1 3 1 2 Estructura	22
1 3 1 3 Propiedades	24
1 3 1 4 Aplicaciones	26
1 3 2 Gelana	28
1 3 2 1 Obtención	28
1 3 2 2 Estructura y composición.	30
1 3 2 3 Propiedades	32
1 3 2 4 Aplicaciones	35

1.4 Viscoelasticidad	36
1.4.1 Modelos mecanicos	38
1.4.2 Pruebas de cizalla oscilatoria	42
CAPITULO 2. DESARROLLO METODOLOGICO	
2.1 Gelificacion de iota-carragenina y gelana	50
2.2 Funciones materiales de geles elaborados con mezclas de iota-carragenina y gelana	55
2.3 Planteamiento de ecuaciones	56
CAPITULO 3. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS	
3.1 Condiciones de gelificacion de iota-carragenina y gelana	60
3.1.1 Efecto de los iones en la formacion del gel	65
3.2 Funciones materiales de geles elaborados con mezclas de iota-carragenina y gelana	75
3.3 Prediccion del espectro mecanico de los geles a partir de una ecuacion constitutiva de viscoelasticidad lineal	83
Conclusiones	94
Bibliografia	95
Anexos	99

INDICE DE CUADROS

CUADRO	Pág
1 1 Clasificación de hidrocoloides	13
1 2 Funcionalidad de los hidrocoloides en productos alimenticios	16
1 3 Hidrocoloides formadores de gel	20
1 4 Principales propiedades de carrageninas	25
1 5 Aplicaciones de carragenina en sistemas con agua pura	27
1 6 Aplicaciones de carragenina en sistemas lácteos	28
1 7 Principales cationes presentes en la gelatina desacidada	31
1 8 Concentración óptima de iones metálicos para la gelificación de soluciones de gelatina	34
1 9 Aplicaciones de gelatina en alimentos	35
3 1 Zona de viscoelasticidad lineal de geles de gelatina y de iota-carragenina	63
3 2 Zona de viscoelasticidad lineal para geles de iota-carragenina	67
3 3 Zona de viscoelasticidad lineal de geles elaborados con mezclas de iota-carragenina y gelatina	75
3 4 Valores de η_0 para el modelo de predicción de G'	90
3 5 Valores de G para el modelo de predicción de G'	90
3 6 Valores de η_0 para el modelo de predicción de G''	91
3.7 Valores de G para el modelo de predicción de G''	93

INDICE DE FIGURAS

FIGURA	Pág.
1 1 Tipos de estructuras de polisacaridos	15
1 2 Volúmenes ocupados en soles por polisacaridos	17
1 3 Proceso de producción de carragenina	22
1 4 Estructura de las unidades repetidas de carrageninas	23
1 5 Mecanismo de gelificación de carrageninas	27
1 6 Proceso de recuperación de gelana	29
1 7 Estructura primaria de goma gelana	30
1 8 Posibles tipos de enlaces intermoleculares entre gelana y Ca^{2+}	34
1 9 Respuesta de un líquido y un sólido viscoelástico ante la aplicación de un esfuerzo	37
1 10 Modelos viscoelásticos lineales simples	39
1 11 Modelo generalizado de Maxwell	41
1 12 Respuesta del esfuerzo para un material viscoelástico bajo deformación oscilatoria	43
1 13 Respuesta del esfuerzo de un sólido elástico y de un fluido viscoso	45
2 1 Descripción del desarrollo metodológico	49
2 2 Respuesta típica a un barrido de deformación mostrando la región viscoelástica lineal	53
2 3 Cizalla oscilatoria de pequeña amplitud	56
3 1 Barrido de deformación para el gel de gelana	61
3 2 Barrido de deformación para el gel de ι -carragenina	62
3 3 Espectro mecánico de geles de gelana y de ι -carragenina	64
3 4 Espectro mecánico de los geles de ι -carragenina al 1 y 1.5 %	66
3 5 Espectro mecánico de gelana a 0.5% sin iones	69

3 6 Espectro mecánico de los geles de ι-carragenina al 1% con diferentes concentraciones en iones	71
3 7 Espectro mecánico de los geles de ι-carragenina al 1 5% con diferentes concentraciones en iones	72
3 8 Efecto de la concentración de iones sobre los módulos G' y G''	73
3 9 Barrido de deformación para gel de ι-carragenina 1 0% y gelatina 0 3%	76
3 10 Espectro mecánico de los geles elaborados con mezclas de ι-carragenina y gelatina	78
3 11 Espectro mecánico de los geles elaborados con mezclas de ι-carragenina y gelatina	79
3 12 Efecto de la concentración de gelatina	81
3 13 $\tan \delta$ en función de la frecuencia	82
3 14 Predicción de G' y G'' empleando 3 valores de λ .	84
3 15 Predicción de G'' para el gel formado por ι-carragenina 1 0% y gelatina a 0 1%	85
3 16 Predicción de G'' para el gel formado por ι-carragenina 1 0% y gelatina a 0 1%	86
3 17 Predicción de G' para la solución de gelatina a 0 5% sin iones	88
3 18 Predicción de G'' para la solución de gelatina a 0 5% sin iones	89
3 19 Módulo de rigidez, G' , y viscosidad η_k , en función de la concentración de gelatina presente en la mezcla	92

NOMENCLATURA

G = módulo de rigidez para la ecuación de Hooke, Pa

G' = módulo de almacenamiento, Pa

G'' = módulo de pérdida, Pa

G^* = módulo complejo, Pa

h = espacio entre placas, m

i = número complejo

J = capacitancia de fluencia (creep compliance), Pa⁻¹

M = factor para la velocidad de deformación, en el equipo, (s⁻¹ / %))

n = velocidad, min⁻¹

r = coordenada radial

R = radio de la placa, m

t = tiempo, s

t' = tiempo pasado, s

\bar{x} = media

LETRAS GRIEGAS

α = ángulo de cizalla, rad

γ = deformación relativa

γ_m = máxima amplitud de la deformación

$\dot{\gamma}$

$\dot{\gamma}$ = velocidad de deformación, s⁻¹

$\dot{\gamma}_j$

$\dot{\gamma}_j$ = velocidad de deformación en el plano perpendicular a i en la dirección de j , s⁻¹.

$\dot{\gamma}_{xy}$

$\dot{\gamma}_{xy}$ = velocidad de deformación en el plano perpendicular a x en la dirección de y , s⁻¹

δ = ángulo de desplazamiento o de fase, rad

η_0 = viscosidad a cero rapidez de cizalla, Pa s

η' = viscosidad dinámica, Pa s

η'' = componente de η^* fuera de fase, Pa s

η^* = viscosidad compleja, Pa s

λ_M = tiempo de relajación, s

μ = viscosidad para la ecuación de Newton, Pa s

σ = desviación estandar

$\dot{\tau}$ = derivada del esfuerzo cortante con respecto al tiempo, Pa s⁻¹

$\bar{\tau}$ = esfuerzo repentino, Pa

τ_{ij} = esfuerzo en el plano perpendicular a i en la dirección de j , Pa

τ_m = amplitud de la función del esfuerzo

τ_m^* = amplitud compleja de la función del esfuerzo

τ_{xy} = esfuerzo en el plano perpendicular a x en la dirección de y , Pa.

ω = velocidad angular, rad/s

SUBINDICES

E = elemento elastico

i = condición limite

k = condición limite

V = elemento viscoso

x = dirección del movimiento

y = dirección del movimiento

N = 1,2,3

RESUMEN

En el presente trabajo se analiza el comportamiento de las funciones materiales G' y G'' en un régimen de cizalla oscilatoria, de geles elaborados con mezclas de los hidrocoloides *iota-carragenina* y *gelana*.

En las mezclas, la concentración de *iota-carragenina* fue siempre constante e igual a 1.0 % (p/p) y la concentración de *gelana* varió en el intervalo de 0.1 a 0.5 % (p/p) máxima de 1.2

Se evaluó el comportamiento viscoelástico de los geles obtenidos, mediante el análisis de las funciones materiales G' y G'' y, más específicamente, mediante el análisis de los valores de la $\tan \delta$, a partir de lo cual se observó que se forman geles más elásticos cuando se emplean *gelana* y *carragenina* en proporciones de 1:10 y 1:5, las cuales corresponden a las concentraciones de 0.1 y 0.2 % de *gelana*, respectivamente, y a una concentración constante de *iota-carragenina* de 1%.

Finalmente, se usó una regresión no lineal para obtener los valores de η y G que permitieron el mejor ajuste del modelo generalizado de Maxwell con los datos experimentales de los módulos G' y G'' , para cada gel. El ajuste fue satisfactorio cuando se usaron cuatro elementos en paralelo correspondientes a los tiempos de relajación de 10, 1, 0.1 y 0.01 s.

INTRODUCCION

Los agentes gelificantes son aditivos alimentarios de naturaleza macromolecular capaces de formar geles a concentraciones relativamente bajas, destacando entre ellos la carrageninas y la gelana. Las primeras se obtienen de algas marinas, mientras que la gelana proviene de una fermentación bacteriana. El proceso de gelificación de estos hidrocoloides consiste en una asociación molecular que da lugar a una red tridimensional que presenta estabilidad mecánica, en cuya estructura queda atrapada la fase acuosa en la que se desarrolla el proceso.

En un trabajo previo (Rodríguez, 1996) se realizó un estudio del comportamiento viscoelástico de mezclas de iota-carragenina-gelana a diferentes proporciones y una concentración total de polisacárido en la mezcla de 0.5% (p/p) en presencia de 0.01M de CaCl_2 . Los resultados obtenidos mostraron que la gelana era el polisacárido dominante y que la iota-carragenina tenía un efecto de "diluyente", ya que los valores de los módulos G' y G'' de las mezclas fueron menores a los valores de los módulos de la gelana sola. A pesar del efecto diluyente de la iota-carragenina, al aumentar su proporción en la mezcla, esta favoreció el aumento de la elasticidad de los geles, de tal forma que los geles obtenidos presentaron características más elásticas que los geles con mayor contenido de gelana, pero los geles eran quebradizos.

Con base en este estudio, se decidió analizar el comportamiento viscoelástico de mezclas de iota-carragenina-gelana bajo condiciones en las cuales ambos polisacáridos forman geles firmes, en presencia de iones calcio.

OBJETIVOS**General**

Determinar las funciones materiales de geles preparados con mezclas de iota-carragenina-gelana, que permitan establecer las propiedades viscoelásticas en la zona de viscoelasticidad lineal

Particulares

1 Determinar el comportamiento de las funciones materiales, G' y G'' , en sistemas formados con diferentes proporciones de iota-carragenina y gelana en un medio ambiente que favorece la gelificación de ambos polisacáridos, para establecer la contribución de cada uno sobre el comportamiento viscoelástico de los geles obtenidos

2. Aplicar una ecuación constitutiva para el régimen de cizalla oscilatoria, que se ajuste al comportamiento viscoelástico lineal de los geles en estudio

CAPITULO 1

GENERALIDADES

1.1 HIDROCOLOIDES

1.2. GELES.

1.3 HIDROCOLOIDES FORMADORES DE GEL

1.4 VISCOELASTICIDAD

1.1 HIDROCOLOIDES

Los hidrocoloides son sustancias de alto peso molecular y solubles en agua, que bajo condiciones apropiadas pueden producir soluciones, suspensiones o geles. Se caracterizan por poseer propiedades coloidales como el movimiento Browniano y la dispersión de la luz y por su alta capacidad de absorción de agua (Whistler, 1993; Whitney, 1977).

En la industria de alimentos los hidrocoloides son empleados como aditivos que tienen la finalidad de corregir o minimizar defectos en los productos naturales, así como impartirles propiedades específicas y para elaborar nuevos productos o sistemas alimenticios.

Aunque el término hidrocoloide incluye tanto a polisacáridos como a proteínas, en algunos casos, la expresión se restringe a polisacáridos complejos de alto peso molecular, a los cuales se les asigna también el nombre de "gomas".

En este trabajo se consideran como hidrocoloides a polisacáridos de alto peso molecular, empleando de forma indistinta los términos polisacárido, goma e hidrocoloide.

Los hidrocoloides o polisacáridos de mayor aplicación son los de origen natural, tal como los almidones, la goma guar, la goma de algarrobo, la pectina, los alginatos, las carrageninas, la santana y la goma arábiga, entre otras. Recientemente se han introducido nuevos hidrocoloides para su aplicación en alimentos, como es el caso de la goma gelana, obtenida mediante una fermentación bacteriana. Cada uno de estos hidrocoloides posee propiedades específicas, determinadas por su composición y por la estructura espacial de sus unidades básicas.

1.1.1 ORIGEN Y CLASIFICACION

Todas las gomass o hidrocoloides de grado alimenticio son básicamente derivados de exudados, extractos, harinas, fermentación o biosíntesis, modificación química y síntesis química. Estos son clasificados generalmente en naturales, modificados y sintéticos, como se muestra en el Cuadro 1.1.

Las gomas naturales son derivados de plantas, de animales y de fermentaciones microbianas. Los hidrocoloides modificados son productos alterados químicamente con la finalidad de mejorar sus propiedades funcionales.

El tercer grupo, las gomas sintéticas, son polímeros que no tienen relación estructural con las gomas naturales y solo pocos de estos materiales son adecuados para uso en alimentos.

Cuadro 1.1. Clasificación de hidrocoloides (Glicksman, 1982)

<i>Natural</i>	<i>Natural modificada</i>	<i>Sintéticas</i>
Exudados de plantas	Derivados de celulosa	Polivinilpirrolidona (PVP)
Arábica	Carboximetilcelulosa	Polímeros de carboxivinil
Tragacanto	Metilcelulosa	Polímeros de óxido de polietileno
Karaya	Hidroxietilcelulosa	
Ghatti	Hidroxipropilcelulosa	
Hidroxipropilmetilcelulosa		
Extractos de algas marinas	Otros derivados	
Agar	Almidones modificados	
Alginatos	Pectina de bajo metoxil	
Carrageninas	Propilenglicol (alginato)	
Furcellaran		
Gomas de semillas		
Guar		
Algarrobo		
Psyllium		
Quince		
Tamarindo		
Gomas de cereales		
Almidones		
Cáscara de maíz		
Extractos de plantas		
Pectina		
Arabinogalactano		
Gomas de fermentación		
Dextrana		
Xantana		
Curdiana		

1.1.2 ESTRUCTURA E INTERACCIONES

a) Estructura

La estructura es uno de los factores que establecen la cantidad de interacciones que se pueden desarrollar entre la cadena del polisacárido y las moléculas adyacentes a él. Los hidrocoloides suelen presentar estructuras lineales o ramificadas, tal como se muestra en la Figura 1.1. Estas pueden ser totalmente lineales o presentar ramificaciones laterales. En algunos casos la estructura lineal contiene ramificaciones simples, como en el caso (b), o tiene diferentes puntos con ramificaciones cortas constituidas por una sola unidad de azúcar, (c), a estos últimos se les conoce como polisacáridos lineales sustituidos. En algunas estructuras se forman cadenas laterales a un lado de la cadena principal, las cuales a su vez son ramificadas para producir una estructura compleja, (d).

Para moléculas de polisacáridos fuertemente ramificados, el volumen efectivo (volumen hidratado) ocupado por el polisacárido disuelto es más pequeño que el ocupado por un polisacárido, del mismo peso molecular o inferior, extendido linealmente. Por lo tanto, los polisacáridos muy ramificados presentan menor viscosidad que los lineales del mismo peso molecular. No obstante, las moléculas lineales pueden enrollarse y ocupar volúmenes más pequeños.

En el caso de los polisacáridos ramificados, si las ramas están constituidas por unidades de un solo monosacárido (Fig. 1.1c), estas proyecciones cortas son capaces de inhibir el enrollamiento de la molécula y extenderse entonces en toda su longitud.

b) Interacciones

Las propiedades funcionales desarrolladas por los hidrocoloides son debidas a las interacciones que establecen con su entorno, el cual puede estar constituido por moléculas de agua, iones u otras macromoléculas. Estas interacciones se generan mediante enlaces de hidrógeno, enlaces iónicos o fuerzas de van der Waals, predominando en la mayoría de los casos los enlaces hidrógeno (Dea, 1993).

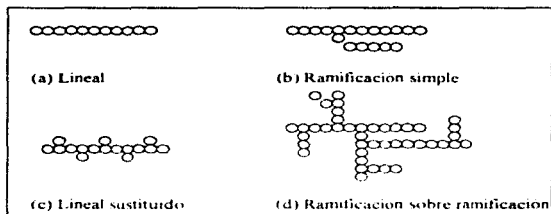


Figura 1.1. Tipos de estructuras de polisacáridos (Glicksman, 1982)

1.1.3 PROPIEDADES FUNCIONALES

La utilidad e importancia de los hidrocoloides se basa en sus propiedades funcionales. Estas propiedades se desarrollan cuando las moléculas de los polisacáridos son hidratadas o disueltas en agua para producir un efecto espesante o gelificante.

A pesar de que todos los hidrocoloides presentan la propiedad de impartir viscosidad o espesamiento a soluciones acuosas, solo unos pocos son capaces de formar gel, además del espesamiento y la gelificación los hidrocoloides tienen muchas propiedades funcionales secundarias que son útiles en el desarrollo de productos alimenticios (Cuadro 1.2). En algunos alimentos se aprovechan más de una de estas propiedades.

Hidratación y espesamiento

En el estado sólido todos los polisacáridos tienen regiones donde las moléculas o segmentos de cadenas están en un arreglo desorganizado en consecuencia, estas regiones amorfas tienen numerosas posiciones de enlaces de hidrógeno disponibles, los cuales pueden hidratarse fácilmente (Glicksman, 1982).

Cuadro 1.2. Funcionalidad de los hidrocoloides en productos alimenticios

<i>Función</i>	<i>Aplicación</i>
Adhesivo	Panes glaseados
Agente clarificador	Cerveza, vino
Agente de cubierta	Confitería
Agente de union	Embutidos
Agente de volumen	Alimentos dietéticos
Agente de suspensión	Lecche de chocolate
Agente encapsulante	Fijador de sabores en polvo
Agente espesante y gelificante	Relleno para pay, jamones
Agente floculante	Vino
Emulsificante	Aderezos
Estabilizador	Cerveza, mayonesa
Estabilizador de espuma	Cerveza, crema batida
Formador de película	Cubierta, tapas protectoras
Inhibidor de cristalización	Helado, jarabes de azúcar
Inhibidor de sinéresis	Queso, alimentos congelados

Fuente: Glicksman (1982)

Cuando un polisacárido soluble es puesto en un medio acuoso las abundantes moléculas del agua rápidamente penetran en las regiones amorfas y se enlazan a los sitios disponibles del polisacárido compitiendo con los enlaces intermoleculares, hasta reducirlos a un número despreciable. El estado intermedio en la disolución de la molécula del polímero representa un gel en estado transiente. Los polisacáridos solubles continúan la hidratación hasta que sus moléculas son completamente rodeadas de moléculas de agua parcialmente inmobilizadas y el polímero se encuentra monodisperso (Glicksman, 1982).

Las moléculas hidratadas y abiertas de los polisacáridos ocupan, aproximadamente, espacios esféricos cuando giran en solución (Figura 1.2). A menudo estas esferas móviles establecen contacto entre ellas y dan una viscosidad superior a la del agua sola, lo que representa un espesamiento del sistema líquido y una reducción de su velocidad de flujo.

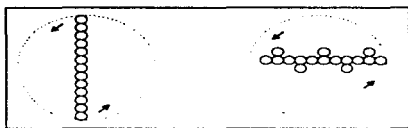


Figura 1.2. Volúmenes ocupados en soles por polisacáridos de cadenas de igual longitud, pero con diferente grado de ramificación (Fennema, 1985)

Gelificación

La gelificación es el fenómeno que involucra la asociación o entrecruzamiento de las cadenas de polisacáridos para formar una red tridimensional continua, la cual atrapa e inmoviliza el agua dentro de esta para formar una estructura firme y rígida que es resistente al flujo bajo presión (Glücksman, 1982)

El gel se forma debido a que las macromoléculas hidratadas gran, originando el deslizamiento de los agregados de agua y con ello su reorganización, lo cual provoca que la molécula del polisacárido adquiera una forma helicoidal que le permita asociarse con ella misma para componer rizos, helices o incluso dobles helices con otras macromoléculas helicoidales.

Cuando un número suficiente de moléculas de polisacáridos se encuentran unidas en diferentes puntos, surge un retículo tridimensional que retiene agua en cantidad importante provocando la formación del gel. La estabilidad del gel depende del tipo de enlaces que están involucrados en la formación de la red o retículo tridimensional. Si las fuerzas involucradas son solo fuerzas débiles del tipo van der Waals, los geles son inestables y débiles. Cuando los enlaces involucrados son enlaces de hidrógeno o enlaces de fuerza comparable, se encuentra una estructura estable. Finalmente, la presencia de enlaces covalentes entre unidades individuales en la red dan como resultado un gel firme.

La mayoría de los geles al envejecer suelen presentar el fenómeno conocido como **sinéresis**, el cual consiste en la liberación espontánea del agua atrapada en la red debido a la **contracción** que sufre el gel como resultado de la formación de enlaces adicionales entre los **elementos móviles** presentes en la estructura. Generalmente este fenómeno se lleva a cabo debido a **variaciones de la temperatura** (Whitney, 1977)

1.2 GELES

Los geles son sistemas formados por una red continua de macromoléculas interconectadas y entrelazadas en una estructura tridimensional en la que la fase líquida queda atrapada (Dickinson *et al.*, 1982, Morris, 1986)

La gelificación se origina por un entrelazamiento químico, mediante reacciones covalentes, o por entrelazamiento físico a través de interacciones polímero-polímero (geles físicos) La mayoría de los geles alimenticios pertenecen a este último tipo, cualquiera que sea el origen de las interacciones físicas

Aunque los geles son principalmente sólidos, estos exhiben propiedades tanto sólidas como líquidas. Dentro de las propiedades sólidas se les atribuye la rigidez y la respuesta elástica a la aplicación de un esfuerzo, y como propiedades líquidas destacan la presión de vapor, la compresibilidad y la conductividad eléctrica, entre otras

Como una clasificación reológica de un gel, de Gennes, 1979 (citado por Dickinson *et al.*, 1982), se distinguen dos tipos de comportamiento: gelificación fuerte y gelificación débil. Cuando los entrecruzamientos una vez formados permanecen intactos por un tiempo finito bajo esfuerzos finitos, el proceso de entrecruzamiento se describe como una gelificación fuerte. Se dice que un sistema exhibe gelificación débil cuando los entrecruzamientos no son fuertes y pueden romperse al someterlos a algún pequeño esfuerzo y el comportamiento a lo largo del tiempo tiende a ser como el de un líquido.

Generalmente una red física puede comportarse como un sólido a tiempos cortos (o altas frecuencias) de observación, mientras esta aparece como fluido viscoelástico a largos tiempos (o bajas frecuencias). De esta manera, las mediciones viscoelásticas son convenientes para la caracterización de un gel físico.

1.2.1 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE GELES

Con el fin de evaluar el comportamiento mecánico de los geles de hidrocoloides y de conocer las modificaciones que imponen al comportamiento del alimento al que se adicionan, se han desarrollado gran cantidad de métodos, entre los cuales se pueden distinguir dos grupos.

1) los empíricos, que brindan una información parcial, pero poseen un valor práctico a efectos comparativos, y 2) los fundamentales, que emplean técnicas reológicas

La mayoría de los aparatos de medida de carácter empírico se basan en la medida de la fuerza necesaria para lograr una determinada deformación en el producto o su ruptura. Uno de los parámetros más utilizados para tratar de definir las características mecánicas de los geles es la "fuerza del gel", la mayoría de los trabajos reportados sobre el tema incluyen su valor, relacionando en algunas ocasiones la estructura molecular de los geles con el valor de este parámetro

Los geles de hidocoloides tienen un comportamiento de características viscoelásticas, siendo las responsables de dicho comportamiento las redes que se forman en un medio acuoso, las cuales se ven influenciadas por una gran cantidad de factores (Dickinson *et al.*, 1982). La caracterización del comportamiento reológico de los sistemas viscoelásticos se basa en la aplicación de los modelos teóricos que explican los datos experimentales obtenidos con los métodos fundamentales. Estos métodos permiten estudiar las relaciones esfuerzo-deformación-tiempo y determinar los valores de los parámetros que las definen. Dentro de estos métodos destacan los estáticos y los dinámicos, los primeros comprendidos por pruebas de esfuerzos de relajación y pruebas de capacitancia de fluencia (creep compliance), mientras que los métodos dinámicos se refieren a pruebas en cizalla oscilatoria.

Las mediciones dinámicas clásicas son realizadas en un intervalo de frecuencias de 0.01 a 10 Hz las cuales corresponden al intervalo en la escala de tiempo de 10^{-1} a 100 s, mientras los métodos estáticos proporcionan información en una escala de tiempo desde 10 s hasta tiempos muy grandes. Para obtener tiempos muy pequeños (10^{-4} a 10^{-6}), en mediciones a altas frecuencias, se requiere utilizar métodos ultrasonicos.

Las interacciones intermoleculares se identifican como entrecruzamientos cuando la escala de tiempo de los experimentos es más corta que el tiempo de relajación de esas interacciones. Idealmente, una caracterización completa puede implicar que las mediciones se realicen en varios ciclos logarítmicos (de 6 a 10) de tiempo o de frecuencia para describir el espectro total de viscoelasticidad (Mitchell, 1980). Esto puede darse por la combinación de las diferentes técnicas, sin embargo, tales experimentos no se han reportado para geles alimenticios.

1.3 HIDROCOLOIDES FORMADORES DE GEL

Dentro de los hidrocoloides gelificantes que tienen mayor importancia en aplicaciones alimenticias se encuentran los extractos de algas marinas, como es el caso de las carrageninas y los alginatos, algunos polisacáridos extraídos de plantas, como la pectina, y polisacáridos de origen bacteriano como la gelatina. En el Cuadro 1.3 se resumen algunas de sus características más importantes.

Cuadro 1.3. Hidrocoloides formadores de gel

<i>Hidrocoloide</i>	<i>Solubilidad</i>	<i>Mecanismo de gelificación</i>	<i>Condiciones especiales</i>	<i>Textura y apariencia</i>	<i>Aplicaciones</i>
Agar	En caliente	Termico	Ninguna	Firme y quebradizo, claro	Came enlatada, helados
κ-Carragenina	En caliente	Termico	Requiere potasio para su gelificación	Quebradizo, claro	Postres, carnes enlatadas
ι-Carragenina	En caliente	Termico	Requiere calcio para su gelificación	Fragil y elastico, claro	Postres enlatados asepticamente
Furcellaran	En caliente	Termico	Requiere potasio para gelificación	Quebradizo y fragil, claro	Flan, pudines
Alginato de sodio	En frío	Quimico	Reacciona con calcio para formar gel	Quebradizo, claro	Jaleas, pudines de leche
Pectina	En caliente	Termico	Requiere azucar y acido para gelificar	Untable, claro	Mermeladas y jaleas
Pectina de bajo metoxilo	En frío	Quimico	Reacciona con calcio para formar gel	Quebradizo, claro	Fruta enlatada, postres
Goma arábica	En frío	Termico	Ninguna	Suave y masticable, claro	Dulces
Almidones	En caliente	Termico	Ninguna	Untable, opaco	Postres y pudines
Gelatina*	En caliente	Termico	A baja concentración requiere de iones para gelificar	Firme y quebradizo	Confitería, gelatinas, rellenos para pay

Fuente: Glicksman, 1982. * Sanderson, 1990

1.3.1 CARRAGENINA

Las carrageninas son polisacáridos solubles en agua extraídas de diferentes especies de algas marinas rojas de la clase *Rhodophyceae*. Estos hidrocoloides consisten principalmente de potasio, sodio, magnesio y calcio, ésteres sulfato de galactosa y copolímeros de 3,6-anhidro-galactosa. Los tres principales tipos de carragenina encontrados son Kappa- (κ), Iota- (ι) y lambda- (λ), las cuales se diferencian entre sí debido a su composición química y a la extensión de los grupos sulfato.

Las carrageninas tienen gran aplicación en la industria de alimentos debido a sus propiedades gelificantes (ι y κ carragenina) y espesantes (λ -carragenina). Los productos comerciales clasificados como carrageninas son frecuentemente diluidos con azúcares y mezclados con sales de grado alimenticio, con el propósito de estandarizar y para obtener las características espesantes o gelificantes deseadas (Stanley, 1990).

1.3.1.1 Obtención

El proceso de obtención de carragenina consiste de extracción, purificación, concentración, precipitación y secado (Glicksman, 1983, Stanley, 1990 y Therkelsen, 1993).

Después de su recolección, las algas se secan al sol o mecánicamente, posteriormente se lavan para retirar arena, suciedad y materia extraña.

Generalmente las carrageninas se extraen mediante cocción en una solución fuertemente alcalina a una temperatura cercana a la del punto de ebullición. Las algas se mantienen en este medio por un periodo de tiempo de 10 a 30 horas. La cantidad de alcali empleado, la temperatura y el tiempo de cocción son los factores que controlan las cantidades de 3,6-anhidro-D-galactosa que pueden producirse. Después de este tratamiento las algas pueden ser procesadas por cualquiera de las tres formas mostradas en la Figura 1.3. Las carrageninas de mejor calidad se obtienen por el método de precipitación con alcohol.

Los residuos de alga se separan del extracto por centrifugación o filtración y el extracto se purifica por filtración a través de sílica porosa o carbón activado para producir una solución con una concentración de 1 al 2% de carragenina.

Posteriormente la solución filtrada se concentra en evaporadores de vacío de múltiple efecto hasta una concentración final del 2-3%.

La carragenina se precipita de la solución por la adición de alcohol, generalmente 2-propanol, dando un coágulo de carragenina fibroso que se comprime para retirar la humedad residual, el alcohol es recuperado por destilación. Finalmente, la carragenina recuperada es secada empleando un secador a vacío o empleando un gas inerte. Después el producto seco es triturado hasta obtener el tamaño de partícula requerido.

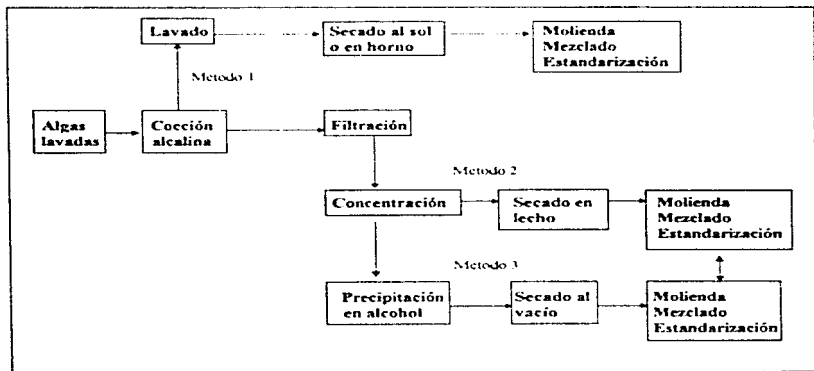


Figura 1.3. Proceso de producción de carragenina (Glicksman, 1983).

1.3.1.2 Estructura

La carragenina natural es una mezcla de polisacáridos, por lo tanto, cuando el término "unidades repetidas" es aplicado a las carrageninas, este se refiere sólo a la unidad del disacárido principal dentro de la estructura.

Se han definido tres fracciones mayoritarias de carragenina Kappa (κ), iota (ι) y lambda (λ), existen también tres fracciones de menor importancia mu (μ , precursor de κ), nu (ν , precursor de ι) y theta (θ , obtenida a partir de λ). Todas estas fracciones tienen la característica estructural común de estar constituidas por residuos de galactosa con enlaces alternos 1-3 y 1-4, los cuales son sulfatados en diferentes grados (Figura 1.4) (Morrano, 1977)

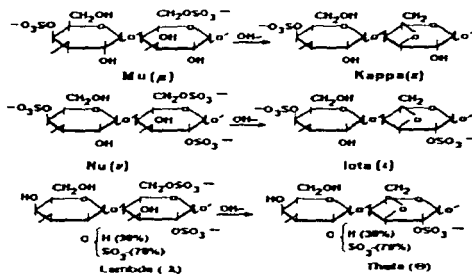


Figura 1.4 Estructura de las unidades repetidas de carrageninas (Glicksman, 1982)

Kappa carragenina esta constituida por

α (1-3)D-galactosa-4-sulfato y

β (1-4)3,6-anhidro-D-galactosa

Iota carragenina se encuentra constituida por

α (1-3)D-galactosa-4-sulfato y

β (1-4)3,6-anhidro-D-galactosa -2-sulfato

Mientras lambda carragenina esta constituida por:

α (1-3)D-galactosa-2-sulfato y

β (1-4)D-galactosa -2,6-disulfato

Debido a que la diferencia entre las estructuras de ι y κ carragenina es el grupo 2-sulfato en la unidad β (1-4)D-galactopiranosil, los dos tipos tienen diferente contenido en sulfatos, de manera que la κ -carragenina contiene 25-30% de sulfato (idealmente 23%) y el tipo ι -carragenina contiene 28-35% de sulfato (idealmente 37%).

Esto tiene como consecuencia un importante efecto sobre la sensibilidad hacia ciertos cationes, de tal forma que, cuando en ι -carragenina la cantidad de grupos 2-sulfato incrementa a valores aproximados del 25-50%, la sensibilidad al potasio disminuye y comienza a predominar la sensibilidad al calcio (Glücksman, 1983). Lambda carragenina difiere de kappa y iota carragenina por tener un residuo disulfatado β (1-4)-D-galactosa y no tener 4-sulfato en el residuo α (1-3)-D-galactosa.

Estudios de difracción de rayos X en ι y κ carragenina, muestran una estructura de doble hélice con tres espirales derechas, estabilizada por enlaces hidrogeno (Vanneste *et al.*, 1996).

1.3.1.3 Propiedades

Las propiedades básicas de los tres principales tipos de carragenina, κ , ι y λ , se resumen en el Cuadro 1.4. En el caso de kappa, las propiedades desérticas corresponden a la carragenina conteniendo aproximadamente 25 % de grupos ester sulfato.

Solubilidad

La carragenina es soluble en agua y en la mayoría de los solventes orgánicos. La solubilidad característica de carragenina en agua está influenciada por un número de factores importantes los cuales son: el tipo de carragenina, el contenido en iones, la temperatura y el pH.

En el Cuadro 1.4 se resumen algunas propiedades importantes de los tres principales tipos de carragenina, en diferentes medios de dispersión.

Todas las carrageninas son solubles en agua caliente, sin embargo, en agua fría, sólo las sales Na^+ de kappa y iota carragenina son solubles, mientras que las sales de otros cationes tales como K^+ y Ca^{++} no se disuelven completamente, pero tienen un límite a altas velocidades de agitación, dependiendo del tipo y el nivel de los cationes presentes.

El tipo lambda es completamente soluble en agua fría y es indiferente al tipo de cationes con los cuales se encuentre asociada

Cuadro 1.4. Principales propiedades de carrageninas (Moirano, 1977).

Propiedad	Kappa	Iota	Lambda
Solubilidad			
Agua caliente	Soluble a 70°C	Soluble a 70 °C	Soluble
Agua fría	Soluble la sal Na ⁺ . Las sales de K ⁺ , Ca ⁺⁺ son solubles con alta agitación	Soluble la sal Na ⁺ . La sal Ca ⁺⁺ produce dispersiones tixotropicas	Todas las sales son solubles
Leche caliente	Soluble	Soluble	Soluble
Leche fría	Insoluble	Insoluble	Dispersa produciendo espesamiento
Solucion de azúcar concentrada	Soluble en caliente	Dificultad para solubilizar	Soluble en caliente
Solucion de sal concentrada	Insoluble	Soluble en caliente	Soluble en caliente
Solvente organico	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Gelificación			
Efecto de cationes	Geles mas fuertes con K ⁺	Geles mas fuertes con Ca ⁺⁺	No gelifica
Tipo de gel	Fragil con sinéresis	Elastico sin sinéresis	No gelifica
Efecto de algarrobo	Sinergístico	Ninguno	Ninguno
Estabilidad			
pH neutro y alcalino	Estable	Estable	Estable
pH ácido (3-5)	Hidrolisis de la solución, gel estable	Hidrolisis de la solución, gel estable	Hidrolisis

Gelificación

A altas temperaturas, ι- y κ-carragenina existen en solución como espirales entrelazadas al azar, pero al enfriarse y con la presencia de ciertos cationes forman geles termorreversibles, mientras que λ-carragenina no gelifica

κ -Carragenina es sensible a los iones potasio y produce geles fuertes en su presencia, también muestra un inusual sinergismo cuando se combina con goma algarrobo, lo cual se aprecia marcadamente en la textura del gel, el cual cambia de quebradizo a elástico y existe una reducción en el grado de sinéresis. ι -Carragenina reacciona fuertemente en presencia de cationes calcio para formar geles elástico y frágiles los cuales no presentan sinéresis

Se han propuesto varios mecanismos que explican la formación de gel para el caso de ι - y κ -carragenina, sin embargo, uno de los más citados es el mecanismo propuesto por Rees (citado en Moirano, 1977, Ghicksman, 1982, Stanley, 1990, Lynch, 1996 y Vanneste, 1996) quien propone que la carragenina produce geles acuosos debido a la formación de una doble hélice, de acuerdo al siguiente mecanismo (Figura 1.5)

1 A una temperatura cercana al punto de fundición del gel, el polisacárido existe en solución formando espirales entrelazadas al azar llamadas "hebras desordenadas" ("random coil")

2 Al enfriarse, las cadenas del polisacárido se asocian formando dobles hélices, las cuales proveen de puntos de entrecruzamiento que derivarán en una red tridimensional continua, originando así un gel frágil, el cual se va haciendo más rígido conforme se asocian más hélices

3 Cuando estos agregados se hallan en número suficiente, el gel puede perder transparencia óptica y presentar tendencia a contraerse, como consecuencia de esto último, pierde líquido de sus espacios intersticiales, dando lugar al fenómeno de sinéresis

1.3.1.4. Aplicaciones

Las carrageninas son consideradas como aditivos alimenticios versátiles, porque además de sus propiedades espesantes y gelificantes, también son buenos agentes de suspensión y estabilización

Las aplicaciones alimenticias de la carragenina se clasifican de acuerdo a su empleo en leche o en agua, debido a que actúan de manera diferente en cada medio

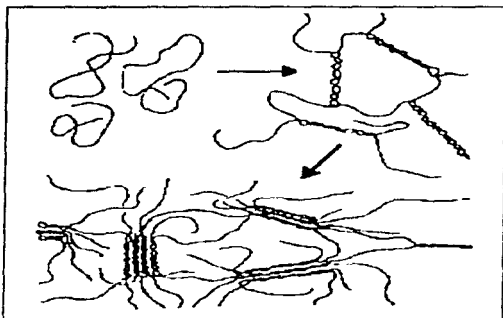


Figura 1.5 Mecanismo de gelificación de carrageninas propuesto por Rees, 1972 (citado por Glicksman, 1982)

A pesar de que la leche es un sistema acuoso, se hace una distinción debido a la característica única de la carragenina de reaccionar con los sistemas lácteos.

Cuadro 1.5 Aplicaciones de carragenina en sistemas con agua pura (Stanley, 1990)

<i>Uso</i>	<i>Función</i>	<i>Tipo de carragenina</i>	<i>Nivel de uso (%)</i>
Postre de gel	Gelificación	$\kappa + \iota$	0.5-1.0
Jaleas de baja caloria	Gelificación	$\kappa + \iota$	0.5-1.0
Alimento para mascotas enlatado	Estabilización de grasa, espesante, gelificación	$\kappa +$ algarrobo	0.5-1.0
Geles de pescado	Gelificación	$\kappa + \iota$	0.5-1.0
Jarabes	Suspensión, cuerpo	$\kappa + \lambda$	0.3-0.5
Bebidas de fruta en polvo y concentradas	Cuerpo y efectos de pulpa	$\kappa + \lambda$ en sales de Na ⁺ y k	0.1-0.2
Productos condimentados	Cuerpo	κ	0.2-0.5
Imitación de leche	Estabilización de grasa	ι, λ	0.5
Imitación de crema para café	Estabilización de emulsión	λ	0.1-0.2
Batidos (artificiales)	Estabilización de emulsión	κ, ι	0.1-0.3
Pudines (no lácteos)	Estabilización de emulsión	κ	0.1-0.3

Cuadro 1.6. Aplicaciones de carragenina en sistemas lácteos (Stanley, 1990)

Uso	Función	Tipo de carragenina	Nivel de uso (%)
Flanes cocidos	Gelificación	$\kappa, \kappa + 1$	0.2-0.3
Pudines y rellenos para pay	Gelatinización	κ	0.1-0.2
Crema batida	Estabilización	λ	0.05-0.15
Yogur	Suspensión de fruta	κ	0.2-0.5
Malteada de leche	Cuerpo	$\kappa, 1$	0.025-0.035
Chocolate	Suspensión	κ	0.01-0.035
Leche evaporada	Estabilización de emulsión	κ	0.005-0.015
Formulaciones infantiles	Estabilización de grasa y proteínas	κ	0.02-0.04
Helados	Control de la fundición	κ	0.01-0.03
Leche pasteurizada	Estabilización de emulsión	$\kappa, 1$	0.025-0.035
Desayunos instantáneos	Suspensión, cuerpo	λ	0.1-0.2

Las carrageninas también tienen aplicación en productos no alimenticios, como es el caso de la pasta dentífrica, shampoos, películas fotográficas y medios microbiológicos

1.3.2 GELANA

La gelana es un heteropolisacárido aniónico de origen microbiano y de alto peso molecular, estimado entre 0.5 a 1.0×10^6 daltons (Baird, 1991). Es un agente gelificante descubierto en 1978 cuyo uso en alimentos en los Estados Unidos de Norteamérica fue aprobado en 1990. Actualmente se permite su uso como aditivo alimentario en muchos países de América, Europa y Asia. La gelana se usa en una gran variedad de productos alimenticios reemplazando a hidrocoloides como el agar, los alginatos, las carrageninas, las pectinas y los almidones, en concentraciones considerablemente más bajas.

1.3.2.1 Obtención

La gelana es producida por la bacteria *Pseudomonas elodea*. Se produce cuando este organismo es inoculado en un medio de fermentación cuidadosamente formulado. El medio contiene una fuente de carbono, típicamente glucosa, una fuente de nitrógeno y sales inorgánicas (Sanderson, 1990).

Una vez inoculada la bacteria en el medio, éste se coloca en tanques de fermentación bajo condiciones estériles, manteniendo un estricto control de la aereación, la agitación, la temperatura y el pH (Sanderson, 1990). Cuando la fermentación esta completa, el caldo viscoso obtenido se pasteuriza para matar las células viables y después recuperar el polisacárido en cualquiera de sus dos formas: nativa (completamente acilada) o desacilada de acuerdo al proceso mostrado en la Figura 1.6.

La forma nativa o cruda se precipita directamente del caldo de fermentación por adición de isopropanol al 99%, tiene un alto contenido de grupos acilo y por ello se le llama también gelana de alto acilo o acilada. La segunda forma se obtiene al someter la nativa a un proceso químico de desacilación. En este proceso el caldo se calienta primero a 90-95°C y después se enfría a 80°C. El pH se ajusta a 10 con hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH) y se mantiene a estas condiciones por 10 a 15 minutos. Posteriormente se neutraliza hasta pH 7 con ácido sulfúrico (H_2SO_4). El producto se precipita con isopropanol, obteniéndose de esta manera la gelana de bajo acilo o desacilada (Sanderson, 1990).

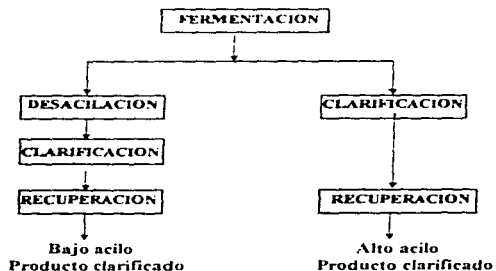


Figura 1.6. Proceso de obtención de gelana (Sanderson, 1990)

En América del Norte la compañía Kelco produce y comercializa dos presentaciones, ambas son productos de bajo acilo. La marca Gelrite es gelatina usada para reemplazar al agar en medios microbiológicos y aplicaciones relacionadas. La marca Kelcogel es gelatina grado alimenticio y esta disponible en varios grados de acuerdo al tipo de alimento en el cual se aplica.

1.3.2.2 Estructura y composición

La gelatina ya sea de alto o bajo acilo esta compuesta por un tetrasacárido que constituye la unidad repetitiva que forma la estructura primaria (Figura 1.7)

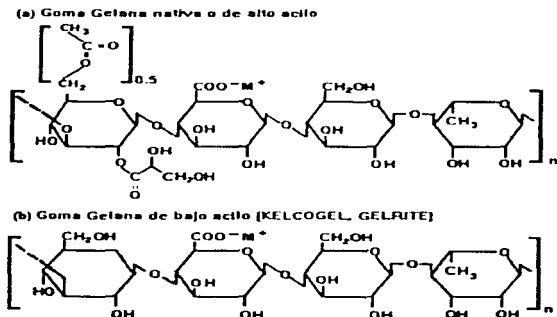


Figura 1.7. Estructura primaria de goma gelatina

La unidad contiene una relación molar de 2:1:1 de D-glucosa, L-ramnosa y ácido D-glucurónico. La estructura primaria es una secuencia lineal repetitiva de este tetrasacárido en el cual hay un grupo carboxilo, presente por cada dos unidades de tetrasacárido, y los sustituyentes acilo en la gelatina nativa según se muestra en la Figura 1.7 (a y b). Estudios de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y de rotación específica sugieren la presencia de tres enlaces beta y uno alfa en el tetrasacárido (Sanderson, 1990).

Estudios de difracción de rayos X de la gelatina desacidada muestran que en el estado sólido el polisacárido tiene un arreglo que involucra dos hélices izquierdas de tres espirales organizadas de manera paralela con doble entrelazamiento, con una repetición axial de 2.82 nm (Attwood *et al.*, 1986; Sutherland, 1994).

La forma molecular en el estado sólido es generalmente un indicador de la asociación molecular en solución. La conformación helicoidal también está presente en soluciones acuosas diluidas de gelatina con bajas concentraciones de sal.

Las presentaciones disponibles en el mercado Kelcogel y Gelrite son una mezcla de sales, en la que predomina la sal de potasio. Sin embargo, también contienen iones de sodio, calcio y magnesio. La concentración típica de los cationes que están en mayor cantidad, determinada por Absorción Atómica y Flamometría, se muestra en el Cuadro 1.7.

Cuadro 1.7. Principales cationes presentes en la gelatina desacidada (Martínez, 1996)

<i>Catión</i>	<i>Contenido (mmol/g)</i>
Ca ²⁺	0.154
Mg ²⁺	0.124
Na ⁺	0.423
K ⁺	0.690

1.3.2.3 Propiedades

Solubilidad

La gelana es parcialmente soluble en agua fría (25°C) y completamente soluble en agua desionizada a temperatura ambiente, se hidrata por calentamiento de la dispersión acuosa a una temperatura mínima de 70°C. En agua potable, la temperatura de hidratación depende de la concentración y del tipo de iones presentes en solución, de tal forma que los iones de calcio suelen inhibir más la hidratación que los iones de sodio (Kelco, 1994).

En muchos sistemas, la hidratación de la gelana no ocurre por simple dispersión de la goma en agua, seguida de calentamiento. En este caso, la hidratación es posible con la adición de algún secuestrante como la sal disódica de EDTA o el citrato de sodio. Estos secuestrantes capturan al ion divalente que impide la hidratación ya sea que provenga de la goma o del medio acuoso (Tecante y Choplin, 1994).

Cuando el secuestrante es adicionado a una solución conteniendo iones de calcio, se presenta el siguiente equilibrio:



por lo que, conforme la concentración de calcio disuelto se incrementa, se requiere más secuestrante para llevar los iones de calcio a un equilibrio.

Gelificación

Una vez hidratada la gelana, el siguiente paso es la formación del gel. El gel de gelana desacidada se obtiene generalmente por el enfriamiento de la solución caliente y con la presencia de ciertos cationes, los cuales afectan sus propiedades físicas. En agua desionizada y a bajas concentraciones, normalmente menores a 0.5%, la gelana no gelifica, aún después de sufrir un calentamiento y un enfriamiento. El mismo efecto se presenta cuando se utiliza agua potable, sin embargo, si la dureza del agua natural es alta, la concentración de iones puede ser suficiente para inducir la formación del gel.

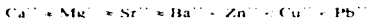
En algunos productos, la adición de secuestrante es útil para controlar la reactividad de los iones del agua dura, esto modifica la cinética de formación del gel durante el enfriamiento, lo que permite obtener un gel con textura y punto de fusión apropiados.

La gelificación de soluciones de gelatina puede ocurrir por la incorporación de un catión a la doble hélice de la gelatina, este fenómeno está influenciado por el tipo y la concentración de la sal involucrada.

Los cationes monovalentes que más influyen en la fuerza del gel son los siguientes (Papageorgiou *et al.*, 1994)



Esto significa que los iones hidrónico y cesio producen geles más fuertes que los iones potasio, sodio, litio y tetrametil amonio. Lo mismo ocurre con cationes divalentes, que forman geles a más bajas concentraciones que los monovalentes, entre los cuales destacan los siguientes



La interacción de la gelatina con los diferentes cationes, indica que este es un polisacárido versátil que puede utilizarse como agente gelificante y/o texturizante en una amplia variedad de productos alimenticios estructurados. Los cationes más empleados en la elaboración de geles de gelatina desacidada son sodio, potasio, calcio y magnesio, estos, según su concentración alteran las propiedades del gel.

Las concentraciones de calcio o magnesio necesarias para inducir la formación del gel son del orden de 0.01-0.02 mol/L. Los iones monovalentes tales como sodio o potasio también inducen la gelificación, pero a concentraciones del orden de 0.2-0.3 mol/L. (Tang *et al.*, 1995) Los intervalos de concentración molar de los iones metálicos requeridos para producir geles se resumen en el Cuadro 1.8

Cuadro 1.8. Concentración óptima de iones metálicos para la gelificación de soluciones de gelana (Petitt, 1986).

Ion metálico	Intervalo de concentración (mol/L)
Magnesio	0.016 - 0.022
Calcio	0.008 - 0.013
Sodio	0.21 - 0.35
Potasio	0.27 - 0.35

El mecanismo exacto de cómo la gelana forma geles aun no se conoce, sin embargo, se cree que la formación del gel ocurre debido a la asociación inducida por iones, de las dobles hélices que la molécula presenta en el estado solido, sugiriéndose una gran similitud con el mecanismo de gelificación de la carragenina (Sanderson *et al.*, 1989, Kang *et al.*, 1993)

En presencia de CaCl_2 , se establece un enlace intermolecular entre el ion Ca^{2+} y los átomos de oxígeno del grupo carboxil de los residuos D-glucosil de la molécula de gelana (Figura 1.8). Los enlaces intermoleculares de los iones Ca^{2+} , así como los puentes de hidrógeno intra e intermoleculares y las fuerzas de van der Waals, propician la gelificación de las soluciones de gelana (Tako *et al.*, 1989)

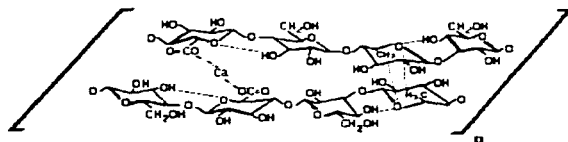


Figura 1.8. Posibles tipos de enlaces intermoleculares entre gelana e iones Ca^{2+} , en medio acuoso.

— — — Puentes de hidrógeno van der Waals — — — fuerza iónica

1.3.2.4 Aplicaciones

Debido a su alta eficiencia, versátil textura y compatibilidad con otros ingredientes, la gelatina puede ser usada en una gran variedad de productos alimenticios, además de tener aplicaciones a nivel industrial y como medio de inoculación para el desarrollo de células microbianas

En alimentos, la gelatina se puede usar en diversos sistemas para proporcionar cuerpo y suavidad, y no solamente en productos que requieren de una estructura altamente compleja como en los geles

En el Cuadro 1.9 se resumen las principales aplicaciones de gelatina en la industria de alimentos. Los niveles de uso en estos sistemas generalmente se encuentran en el intervalo de 0.02% en helados, por ejemplo, hasta 0.4% para formar geles firmes, como dulces gelificados y gomas duras

Cuadro 1.9. Aplicaciones de gelatina en alimentos (Sanderson, 1990)

<i>Área</i>	<i>Productos típicos</i>
Confitería	Almidón gelificado, rellenos, malvaviscos, pectinas gelificadas
Mermeladas y jaleas	Jaleas bajas en calorías, jaleas de imitación, relleno para panadería, mermelada
Alimentos procesados	Pays con fruta, en vegetales y carnes procesadas
Geles en agua	Gelatinas, aspics (gelatinas de carne o de tomate)
Rellenos para pay y pudines	Postres instantáneos, pudines precocidos, rellenos para pays
Alimento para mascotas	Carne enlatada en trozos y comida gelificada en lata
Tapas y cubiertas	Cubiertas de panadería
Productos lácteos	Helados, leche gelificada, malteadas, yoghurt

Las aplicaciones industriales de gelatina incluyen la preparación de geles desodorantes, cápsulas de gelatina suave, películas fotográficas y microcápsulas, en las cuales el polisacárido produce una buena funcionalidad a concentraciones bajas.

1.4 VISCOELASTICIDAD

La viscoelasticidad es la existencia simultanea de propiedades viscosas y elásticas en una material

Un material viscoelástico es aquel que al estar sometido a un pequeño esfuerzo, ya sea cortante, compresional o extensional, se comporta con las características tanto de un sólido como de un líquido

Todos los materiales sólidos exhiben características que tradicionalmente se asocian a los líquidos, excepto el sólido ideal, también llamado sólido elástico o sólido de Hooke, el cual, por definición es capaz de recuperar su forma original al dejar de ser sometido a la acción de un esfuerzo, cualquiera que sea la magnitud de este último. En este sólido el esfuerzo es proporcional a la deformación y la constante de proporcionalidad se denomina módulo elástico o incluso a veces módulo de rigidez. De igual modo, existe un líquido que, también por definición, carece de cualquiera de las propiedades típicas de los sólidos, conocido como líquido puramente viscoso o newtoniano. En este caso el esfuerzo es proporcional a la velocidad de deformación y su constante de proporcionalidad es la viscosidad.

Tanto el sólido de Hooke, como el líquido de Newton representan casos límite del comportamiento viscoelástico.

En los productos viscoelásticos los componentes elástico y viscoso se manifiestan simultáneamente bajo las condiciones operacionales, y sus características varían desde líquidos viscosos con propiedades elásticas (tipo Maxwell) hasta las de los sólidos elásticos con propiedades viscosas (tipo Kelvin-Voigt).

Los líquidos viscosos con comportamiento elástico, llamados líquidos viscoelásticos, pueden visualizarse como una dispersión de componentes elásticos de una red formada en una disolución, mientras que los sólidos elásticos con comportamiento viscoso, conocidos como sólidos viscoelásticos, pueden ser considerados como una red elástica tridimensional que tiende a degradarse con menor o mayor facilidad.

En la Figura 1.9 es posible apreciar el cambio de la deformación con respecto al tiempo para un líquido y un sólido viscoelásticos al ser sometidos a una fuerza de cizalla constante.

Al aplicar la fuerza, ambos materiales sufren una deformación inicial elástica rápida la cual se va haciendo mas lenta conforme aumenta el tiempo, al dejar de aplicar esta fuerza existe una recuperación elástica casi instantanea, seguida de una recuperacion retardada. En ambos casos, el material nunca recupera por completo su forma original, por lo que se registra una deformación permanente

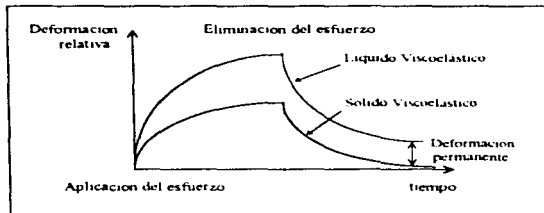


Figura 1.9. Respuesta de un líquido y un sólido viscoelástico ante la aplicación de un esfuerzo

Dentro de los materiales viscoelásticos se encuentran los lineales y los no lineales. Los primeros presentan una relación constante entre el esfuerzo y la deformación. En los segundos sus propiedades dependen tanto del tiempo, como de la magnitud del esfuerzo aplicado, y no presentan relaciones lineales entre el esfuerzo y la deformación, sin embargo, estos materiales bajo deformaciones o esfuerzos muy pequeños muestran un comportamiento viscoelástico lineal.

Viscoelasticidad lineal

La viscoelasticidad lineal es observada cuando la deformación encontrada por los materiales es suficientemente pequeña, para que el material no modifique significativamente su estado de equilibrio. Una característica del comportamiento lineal es que las propiedades reológicas medidas son independientes de la magnitud de la deformación o el esfuerzo aplicado y las relaciones entre el esfuerzo, la deformación y su dependencia con el tiempo son descritas generalmente por ecuaciones constitutivas o ecuaciones reológicas de estado (Anexo 1)

En la teoría de la viscoelasticidad lineal las ecuaciones diferenciales son lineales y los coeficientes de las diferenciales de tiempo son constantes. Estas constantes representan los parámetros del material tal como la viscosidad y el módulo elástico y no se permite que cambien cuando cambian variables como la deformación relativa o la rapidez de deformación relativa (Barnes *et al.*, 1989).

1.4.1 MODELOS MECANICOS

Existen arreglos que permiten la descripción de las propiedades reológicas de los hidrocoloides y de sus mezclas, tal es el caso de los modelos mecánicos de Maxwell y de Kelvin los cuales representan modelos viscoelásticos lineales simples, y cuyo uso es válido sólo cuando los datos experimentales son obtenidos dentro del intervalo de viscoelasticidad lineal.

Estos modelos mecánicos, compuestos de resortes (springs) y amortiguadores (dashpots) son empleados en la conceptualización de modelos reológicos. El resorte representa un elemento sólido ideal que obedece a la ley de Hooke

$$\tau = G\gamma_s \quad (1.1)$$

y el amortiguador representa a un elemento fluido ideal que obedece la ley de Newton

$$\tau = \eta \dot{\gamma}_s \quad (1.2)$$

El resorte y el amortiguador pueden ser conectados de varias formas para representar el comportamiento de materiales viscoelásticos, acoplados en serie representan esencialmente un líquido cuyo modelo suele denominarse modelo de Maxwell (Fig. 1 10a), y en paralelo representan un sólido el cual se conoce como modelo Kelvin-Voigt (Fig. 1 10b).

Ambos modelos pueden acoplarse a su vez en serie para dar otro modelo cuyas características puede representar el comportamiento viscoelástico de diversos productos alimenticios, el llamado modelo de Burgers.

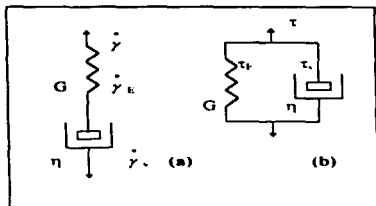


Figura 1.10 Modelos viscoelásticos lineales simples:
(a) Modelo de Maxwell; (b) Modelo de Kelvin.

Modelo de Maxwell

El modelo de Maxwell está constituido de un resorte y un amortiguador acoplados en serie (Fig. 1.10a) y representa el líquido viscoelástico ideal, en el que la aplicación de la menor fuerza producirá un flujo.

Para el caso del modelo de Maxwell las deformaciones o las velocidades de deformación son aditivas, esto es, que la deformación o velocidad de deformación es igual a la suma de la deformación en el resorte y la deformación en el amortiguador.

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 \quad (1.3a)$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_1 + \dot{\gamma}_2 \quad (1.3b)$$

Introduciendo las ecuaciones 1.1 y 1.2, que corresponden a la ecuación de Hooke y de Newton, respectivamente, en la ecuación 1.3b, se obtiene

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{\eta} \quad (1.4)$$

reordenando la ecuación tenemos

$$\tau + \lambda_M \dot{\tau} = \eta \dot{\gamma} \quad (1.5)$$

donde $\dot{\tau}$ es la derivada del esfuerzo con respecto al tiempo y λ_M es el tiempo de relajación, también conocido como el tiempo característico del fluido de Maxwell, el cual se define como

$$\lambda_M = \frac{\eta}{G} \quad (1.6)$$

Considerando un experimento en el cual se aplica una deformación de corte, γ_0 . Cuando la deformación es constante $\dot{\gamma} = 0$, la ecuación 1.5 queda

$$\tau + \lambda_M \frac{d\tau}{dt} = 0 \quad (1.7)$$

la ecuación anterior puede integrarse utilizando como condiciones iniciales $\tau = \tau_0$ a $t = 0$, obteniéndose, después de evaluar la integral

$$\tau = f(t) = \tau_0 \exp\left(-\frac{t}{\lambda_M}\right) \quad (1.8)$$

La ecuación 1.8 describe la relajación gradual del esfuerzo después de que se aplicó una deformación repentina. Con esta relación es posible determinar el tiempo de relajación λ , el cual es el tiempo necesario para que el esfuerzo aplicado llegue a $1/e$ (aproximadamente 36.8%) de su valor inicial.

Algunos comportamientos más complejos pueden ser representados mediante un modelo generalizado de Maxwell, el cual consiste de varios elementos de Maxwell conectados en paralelo.

Cuando este sistema es sometido a una deformación constante, el esfuerzo total es el resultado de la suma de los esfuerzos individuales en cada elemento, donde cada elemento de Maxwell puede tener un tiempo de relajación diferente.

Este concepto se puede generalizar para determinar el espectro de relajación en una gran variedad de materiales viscoelásticos (Ferry, 1980)

La forma de la dependencia de la frecuencia de $G'(\omega)$ o $G''(\omega)$ puede ser imitada por el comportamiento de un modelo mecánico con un suficiente número de elementos elásticos (resortes) y elementos viscosos (amortiguadores). Un ejemplo se muestra en la Figura 1.11

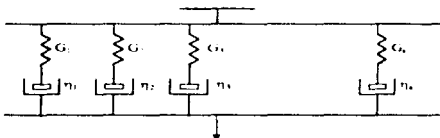


Figura 1.11 Modelo generalizado de Maxwell

Cada elemento elástico es asignado a una rigidez analoga al modulo de rigidez G , y cada amortiguador es asignado a una resistencia analoga a la contribucion de la viscosidad

La ecuación constitutiva correspondiente es

$$\tau(t) = \sum_{k=1}^n \tau_k(t), \quad \tau_k = \lambda_k \frac{d\gamma}{dt} + \eta_k \dot{\gamma} \quad (1.9)$$

$$\tau(t) = - \int_{-\infty}^t \left\{ \sum_{k=1}^n \frac{\eta_k}{\lambda_k} \exp[-(t-t')/\lambda_k] \right\} \dot{\gamma}(t') dt' \quad (1.10)$$

en la cual la cantidad entre llaves corresponde a la funcion memoria

Para un liquido todas las viscosidades en el modelo de Maxwell son finitas y para un sólido una de las viscosidades en el modelo de Maxwell es infinita (Ferry, 1980)

Modelo de Kelvin

El modelo de Kelvin resulta de la combinacion en paralelo de un resorte y un amortiguador (Fig 1.10b) En este modelo, el esfuerzo total es igual a la suma de los esfuerzos de cada elemento:

$$\tau = \tau_E + \tau_v \quad (1.11)$$

Introduciendo las ecuaciones 1.1 y 1.2 en la ecuación 1.11 obtenemos el llamado "modelo de Kelvin", también conocido como "modelo de Voigt"

$$\tau = G\gamma + \eta\dot{\gamma} \quad (1.12)$$

Si un esfuerzo $\bar{\tau}$, es repentinamente aplicado, a un $t = 0$, permaneciendo después constante, se obtiene, a partir de la ecuación 1.12

$$\gamma = (\bar{\tau}/G) [1 - \exp(-t/\lambda_k)] \quad (1.13)$$

donde λ_k es la relación η/G y representa un tiempo constante llamado "tiempo de retardación", el cual controla la velocidad de crecimiento de la deformación cuando es aplicado un esfuerzo

1.4.2 PRUEBAS DE CIZALLA OSCILATORIA

Existen varios tipos de pruebas a las que se puede someter un alimento para evaluar sus propiedades viscoelásticas, estas se dividen en dos grandes categorías: métodos estáticos y dinámicos. Los métodos estáticos involucran las pruebas de capacitancia de fluencia (creep compliance) y las de esfuerzos de relajación, mientras que las pruebas dinámicas involucran la aplicación de una deformación oscilatoria.

En una prueba dinámica la muestra se somete a un movimiento oscilatorio sinusoidal causando algunos niveles de esfuerzos que son transmitidos a través del material. Estas son llamadas pruebas oscilatorias de pequeña amplitud, debido a que se emplean pequeñas deformaciones con el fin de mantener un comportamiento viscoelástico lineal.

En estas pruebas se aplica una deformación o un esfuerzo, el cual varía continuamente de forma sinusoidal y se mide la respuesta del material a esta variación de la deformación o el esfuerzo.

En la Figura 1.12 se muestra la respuesta del esfuerzo para un material viscoelástico el cual es sometido a una pequeña deformación.

Las dos variables que se controlan en este tipo de mediciones son la frecuencia, ω , y la máxima amplitud de deformación, γ_0 . Las respuestas que se miden son la amplitud máxima del esfuerzo, τ_0 (no se debe confundir con el esfuerzo de cedencia), y la diferencia de fase entre la deformación aplicada y el esfuerzo, δ (Fig. 1.12). Este experimento también se puede realizar de manera inversa, donde un esfuerzo sinusoidal es aplicado y se mide la deformación. En cada caso, los parámetros medidos son los mismos.

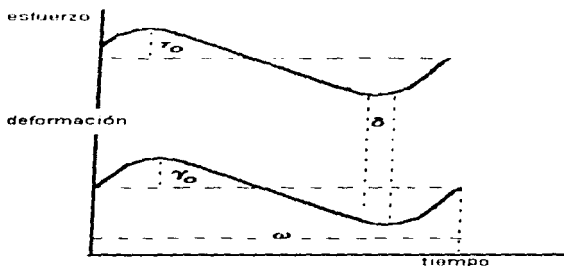


Figura 1.12 Respuesta del esfuerzo para un material viscoelástico bajo deformación oscilatoria.

En un material elástico ideal, el esfuerzo se encuentra en fase con la deformación aplicada ($\delta = 0$), y la relación entre ambos, a la máxima amplitud es

$$\tau_0 = G'(\omega) \gamma_0 \quad (1.14)$$

donde G' representa el módulo elástico dinámico, llamado módulo de almacenamiento y depende de la frecuencia de la deformación aplicada

Para un líquido ideal, el esfuerzo se encuentra 90° fuera de fase con respecto a la deformación aplicada y la relación entre ambos a la máxima amplitud es

$$\tau_0 = G''(\omega) \gamma_0 \quad (1.15)$$

donde G'' representa el módulo dinámico de pérdida, el cual también depende de la frecuencia de la deformación aplicada

En el caso de los materiales viscoelásticos, los cuales presentan características de sólidos (elásticos) y de líquidos (viscosos), muestran valores de desplazamiento de fase entre 0 y 90° . Cuando la deformación γ , varía con el tiempo de acuerdo a la relación

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (1.16)$$

el esfuerzo correspondiente, τ , puede ser representado como la suma de los componentes elástico y viscoso que son en fase con la deformación γ , 90° fuera de fase con la deformación, obteniendo la relación general

$$\tau = \gamma_0 (G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t) \quad (1.17)$$

cuyo equivalente es

$$\tau = \gamma_0 (\eta'(\omega) \cos \omega t + \eta''(\omega) \sin \omega t) \quad (1.18)$$

De esta forma se definen los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') para un material viscoelástico

$$G'(\omega) = \left(\frac{\tau_0}{\gamma_0} \right) \cos \omega t \quad (1.19)$$

$$G''(\omega) = \left(\frac{\tau_0}{\gamma_0} \right) \sin \omega t \quad (1.20)$$

el primero es una medida de la energía almacenada por ciclo y el segundo es una medida de la energía disipada como calor. Por lo tanto, para un sólido perfectamente elástico, toda la energía es almacenada, G'' es cero y el esfuerzo y la deformación están en fase (Fig. 1.13). En contraste, para un líquido con propiedades no elásticas toda la energía es disipada como calor, G' es cero y el esfuerzo y la deformación se encuentran fuera de fase por 90° (Fig. 1.13).

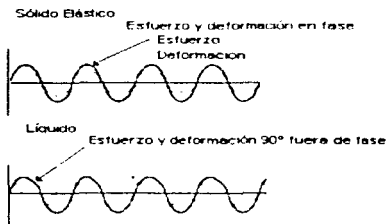


Figura 1.13 Respuesta del esfuerzo de un sólido elástico y un líquido viscoso.

Generalmente, la variación sinusoidal de la deformación es expresada como una cantidad compleja, por lo tanto, el módulo también es complejo y la relación entre el esfuerzo y la deformación queda definida como

$$\tau_0^* = G^*(\omega)\gamma_0^* \quad (1.21)$$

donde G^* es el módulo complejo, el cual incluye la información completa de las propiedades viscoelásticas del material bajo una deformación controlada. Este módulo es representado como:

$$G^* = G' + iG'' \quad (1.22)$$

El valor absoluto de G^* está dado como

$$|G^*| = \tau_0/\gamma_0 = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (1.23)$$

esto corresponde a una resolución vectorial de los componentes en el plano complejo

Una alternativa a los módulos complejos es la viscosidad compleja $\eta^*(\omega)$ la cual es definida como

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (1.24)$$

con

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (1.25)$$

y

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (1.26)$$

Otra función importante empleada para describir el comportamiento viscoelástico es la tangente de la fase de desplazamiento (llamada tangente delta), la cual es también una función de la frecuencia

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} = \frac{\eta'}{\eta''} \quad (1.27)$$

Este parámetro adimensional es una medida de la relación de la energía perdida y la energía almacenada en un ciclo de deformación. Con base en observaciones sobre diferentes sistemas poliméricos, se ha establecido un intervalo numérico para la $\tan \delta$: para soluciones diluidas se reportan valores muy altos, para polímeros amorfos los valores oscilan entre 0.2 y 0.3 y, para geles los valores son bajos, cercanos a 0.01 (Steffe, 1992)

Es importante enfatizar que si G' es mucho más grande que G'' , el material se esta comportando como un sólido en el cual las deformaciones pueden ser esencialmente elasticas o recuperables, sin embargo, si G'' es mucho mas grande que G' la energia empleada para deformar el material es disipada viscosamente

Una solución, un gel y una solución concentrada muestran distinto comportamiento frente a un barrido de frecuencia. En una solución diluida, G'' es mas grande que G' sobre todo el intervalo de frecuencias utilizado, para soluciones concentradas, las curvas de G'' y G' se interceptan exactamente a la mitad del intervalo de frecuencias mostrando una clara tendencia hacia el comportamiento de un sólido a altas frecuencias, en un gel, G' es significativamente mayor que G'' durante todo el intervalo de frecuencias

CAPITULO 2

DESARROLLO METODOLOGICO

2.1 GELIFICACION DE I-CARRAGENINA Y GELANA.

2.2 FUNCIONES MATERIALES DE GELES ELABORADOS
CON MEZCLAS DE I-CARRAGENINA Y GELANA.

2.3 PLANTEAMIENTO DE ECUACIONES.

En este capítulo se presenta la descripción del desarrollo experimental que consiste en el establecimiento de las condiciones de gelificación de λ -carragenina y gelatina, seguido de la determinación de las propiedades dinámicas de los geles formados por mezclas de ambos

Aunado a esto, se realiza un desarrollo teórico donde se plantean las ecuaciones necesarias para el establecimiento de una ecuación constitutiva que describa las funciones materiales de los geles en estudio

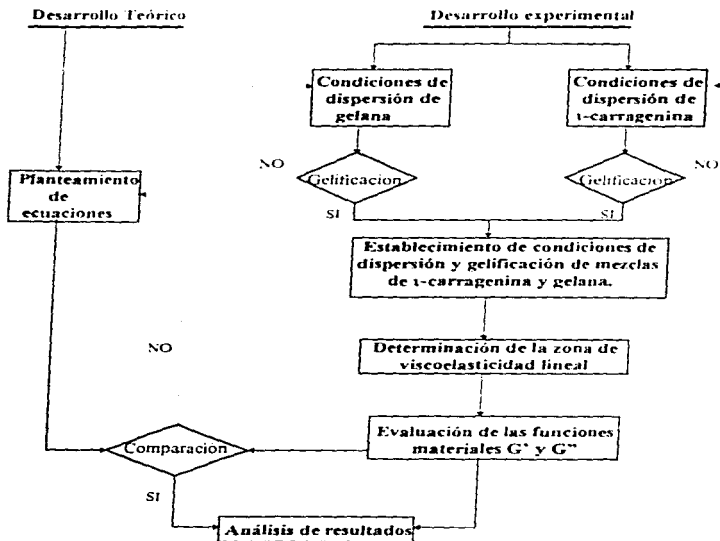


Figura 2.1 Descripción del desarrollo metodológico

2.1 GELIFICACION DE λ -CARRAGENINA Y GELANA.

Justificación

La propiedad funcional mas importante de la gelana y la λ -carragenina es la gelificación, y debido a que ambos polisacáridos requieren la presencia de iones calcio para gelificar a bajas concentraciones, se buscó la formación de geles con mezclas de ambos

Para poder establecer la concentración de cada polisacárido al realizar las mezclas, fue necesario conocer las condiciones de gelificación de cada goma por separado, así como las características de los geles obtenidos

Objetivo

Establecer las condiciones de gelificación y la concentración de cada polisacárido para la elaboración de geles a partir de mezclas de λ -carragenina y gelana

Actividades

1. Dispersión de gelana con y sin la presencia de iones
2. Dispersión de carragenina a diferentes concentraciones de polisacárido y de iones
3. Obtención del espectro mecánico dinámico mediante pruebas de cizalla oscilatoria (medición de funciones materiales G' y G'')
4. Establecimiento de condiciones de gelificación

Equipo

Reómetro Haake (Rotovisco RV 20 CV 20 N), geometría de placas paralelas (PQ20) con diámetro de 19.25 mm, con placa inferior oscilando

Baño con termostato que permite controlar temperaturas desde -20 a 150°C , con precisión de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

El material a estudiar se colocó en el espacio entre las placas ($\Delta h = 3$ mm). Las funciones materiales G' (Pa), G'' (Pa) y la frecuencia (rad/s) se obtienen directamente.

Para las pruebas dinámicas, la deformación es constante y se puede variar fácilmente con un pequeño cambio en la distancia entre las placas. Esto permite preestablecer los valores límite de deformación

Ecuaciones

En las pruebas dinámicas el sensor oscila alrededor de un punto cero imaginario, a una amplitud y frecuencia controladas. La deformación presente es un coseno, de acuerdo a la siguiente ecuación

$$\gamma = \gamma_0 \cos(\omega t)$$

donde γ = deformación y γ_0 = amplitud máxima de la deformación

$$\gamma = \frac{1}{12} \cdot M \cdot \text{deflección}$$

$$M = \frac{\pi \cdot n \cdot R}{30 \cdot 100 \cdot \Delta h}$$

donde los factores numéricos 12, 30 y 100 son constantes del equipo y son específicos para el sistema de placas paralelas

La respuesta del material a la deformación aplicada es expresada como

$$\tau = \tau_0 \cos(\omega t + \delta)$$

Con estas ecuaciones se derivan todas las expresiones para el cálculo de los módulos (ver sección 1.4.2)

Polisacáridos empleados

Gelana, grado alimenticio (Kelcogel, Kelco, EE UU) y

γ-Carragenina, grado alimenticio (Genuvisco J Copenhagen Pectin, Suecia).

Niveles de variación**Gelatina**

Concentración 0.5%

Concentración de iones 0.01M de CaCl₂

***κ*-Carragenina**

Concentraciones 0.5, 1.0 y 1.5%

Concentración de iones 0.01, 0.02, 0.05 y 0.1 M de CaCl₂

Parámetros constantes

Temperatura de medición

Tamaño de muestra (geles en forma de disco de 3 mm de espesor y 19.8 mm de diámetro)

2.1.1 PREPARACION DEL GEL

Los geles se prepararon de acuerdo al procedimiento propuesto por Rodríguez (1997) el cual se describe a continuación

1. Dispersión de los polisacáridos en agua desionizada, a temperatura ambiente y con agitación continua durante 40 minutos, empleando agitador magnético
2. Calentamiento gradual de la dispersión hasta alcanzar una temperatura de 75 °C
3. Adición de iones previamente disueltos en agua de compensación a 75 °C, (la cantidad de agua está en función a las pérdidas por evaporación) y agitación de la solución durante 2 minutos más
4. Llenado de la solución caliente en moldes cilíndricos de 19.8 mm de diámetro, los cuales se enfriaron a una temperatura de 25 °C
5. Almacenamiento a temperatura de refrigeración durante 48 horas

Para realizar el corte de los geles se empleó el instrumento presentado en el Anexo 3

2.1.2 DETERMINACION DE LA ZONA DE VISCOELASTICIDAD LINEAL

Para determinar los límites de viscoelasticidad lineal de los geles se realizó un barrido de deformación en un sistema de cizalla oscilatoria de pequeña amplitud, a $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$, y a 3 diferentes frecuencias 0.463, 1.0 y 2.16 Hz. Los intervalos de deformación empleados fueron de 1% y $\pm 15\%$.

Procedimiento

- 1 Desmoldado de los geles y corte en forma de discos de 3mm de altura
- 2 Colocación de la muestra entre las placas del reómetro las cuales fueron previamente cubiertas con arena fina (malla 100) para evitar deslizamientos
- 3 Establecimiento de la frecuencia y los intervalos de deformación, así como de la temperatura ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)
- 4 Obtención de gráficos de los módulos G' y G'' en función de la deformación
- 5 Determinación de la zona de viscoelasticidad lineal de acuerdo a la figura 2.2
- 6 Selección de los valores de deformación correspondientes a la zona de viscoelasticidad lineal

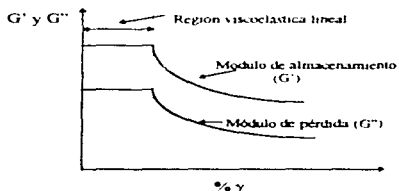


Figura 2.2. Respuesta típica a un barrido de deformación mostrando la región viscoelástica lineal (Steffe, 1992).

2.1.3 MEDICIÓN DE LAS FUNCIONES MATERIALES G' Y G''

El espectro mecánico de los geles se obtuvo mediante un barrido de frecuencias, en un intervalo de $0.217 \text{ Hz} < \omega < 3.13 \text{ Hz}$, a una deformación constante, seleccionada a partir del barrido de deformación. Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

Procedimiento

1. Desmoldado de los geles y corte en forma de discos de 3 mm de altura
2. Colocación de la muestra entre las placas del reómetro, las cuales fueron previamente cubiertas con arena fina (malla 100) para evitar deslizamientos
3. Establecimiento de los intervalos de frecuencia y el porcentaje de deformación, así como la temperatura (25°C)
4. Obtención de las gráficas de los módulos, G' y G'' en función de la frecuencia

Tratamiento estadístico

Medidas de tendencia central (media \bar{X}) y desviación estándar (σ), representadas mediante barras de error vertical, aplicadas a los valores de G' y G'' para cada frecuencia, entre las repeticiones realizadas.

2.2 FUNCIONES MATERIALES DE GELES ELABORADOS CON MEZCLAS DE ι -CARRAGENINA Y GELANA

Objetivo

Determinar las funciones materiales G' y G'' en geles formados con diferentes proporciones de ι -carragenina y gelana

Actividades

- 1 Preparación de los geles (según la descripción anterior)
- 2 Establecimiento de la zona de viscoelasticidad lineal
- 3 Medición de las funciones materiales G' y G''

Equipo

Reómetro Haake, geometría placas paralelas (ver descripción en la sección anterior)

Tratamiento estadístico

Medidas de tendencia central media (\bar{X}) y desviación estándar (σ), representadas mediante barras de error vertical, aplicadas a los valores de G' y G'' para cada frecuencia, entre las repeticiones realizadas

2.3 PLANTEAMIENTO DE ECUACIONES

En un experimento en cizalla oscilatoria de pequeña amplitud, donde el material se encuentra entre dos placas paralelas, y la placa inferior oscila con una frecuencia ω sobre el plano x (Fig 2.3), el gradiente de velocidad está cambiando con el tiempo de la siguiente forma

$$\dot{\gamma}_x(t) = \dot{\gamma}_{o,x} \cos \omega t \quad (2.1)$$

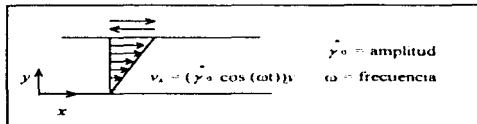


Figura 2.3. Cizalla oscilatoria de pequeña amplitud.

Sustituyendo el gradiente de velocidad en la ecuación general de viscoelasticidad lineal (ver Anexo 1)

$$\tau_{xx}(t) = \int_0^t G(t-t') \dot{\gamma}_{o,x} \cos \omega t' dt' \quad (2.2)$$

realizando el cambio de variable $s = (t - t')$ Conforme s tiende a infinito, el valor de la función $G(t - t')$ decrece hasta cero.

$$\tau_{xx} = \dot{\gamma}_{o,x} \int_0^{\infty} G(s) \cos \omega(t-s) ds \quad (2.3)$$

reordenando

$$\tau_{yx} = \left[\int_0^{\bar{s}} G(s) \cos \omega s \, ds \right] \dot{\gamma}_{o,yx} \cos \omega t - \left[\int_0^{\bar{s}} G(s) \sin \omega s \, ds \right] \dot{\gamma}_{o,yx} \sin \omega t \quad (2.4)$$

Tomando en cuenta las definiciones de $\eta'(\omega)$ y $\eta''(\omega)$, provenientes de la ecuación (1.19)

$$\eta'(\omega) = \frac{r_o}{\gamma_o} \cos \omega t \quad (2.5)$$

$$\eta''(\omega) = \frac{r_o}{\gamma_o} \sin \omega t \quad (2.6)$$

Aplicando las definiciones anteriores en la ecuación (2.4) se obtiene

$$\eta'(\omega) = \int_0^{\bar{s}} G(s) \cos \omega s \, ds \quad (2.7)$$

$$\eta''(\omega) = \int_0^{\bar{s}} G(s) \sin \omega s \, ds \quad (2.8)$$

Con base en las ecuaciones (1.26) y (1.27) es posible obtener

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\bar{s}} G(s) \sin \omega s \, ds \quad (2.9)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\bar{s}} G(s) \cos \omega s \, ds \quad (2.10)$$

Empleando el modelo de Maxwell generalizado (ver sección 1.4.1), ecuación (1.10), para representar el módulo de relajación, y sustituyéndolo en las ecuaciones (2.9) y (2.10)

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} \left\{ \sum_{i=1}^n \frac{\eta_i}{\lambda_i} \exp[-(t-t')/\lambda_i] \right\} \sin \omega s \, ds \quad (2.11)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} \left\{ \sum_{i=1}^n \frac{\eta_i}{\lambda_i} \exp[-(t-t')/\lambda_i] \right\} \cos \omega s \, ds \quad (2.12)$$

resolviendo las integrales (Anexo 4), finalmente se obtiene

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^n \frac{\eta_i \lambda_i \omega^2}{1 + (\lambda_i \omega)^2} \quad \text{o, alternativamente,} \quad G'(\omega) = \sum_{i=1}^n \frac{G_i (\omega \lambda_i)^2}{1 + (\omega \lambda_i)^2} \quad (2.13)$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^n \frac{\eta_i \omega}{1 + (\lambda_i \omega)^2} \quad \text{o, alternativamente,} \quad G''(\omega) = \sum_{i=1}^n \frac{G_i \omega \lambda_i}{1 + (\omega \lambda_i)^2} \quad (2.14)$$

Las ecuaciones 2.13 y 2.14 son las que permiten predecir los valores de las funciones materiales G' y G'' a partir de los parámetros λ y η , o G para los datos experimentales

Los tiempos de relajación, λ , se seleccionaron de tal forma que, para el tiempo de relajación más largo se cumple con la siguiente condición (Bird *et al.*, 1987)

$$\lambda_{\max} \omega_{\max} = 1,$$

mientras que para el tiempo de relajación más corto se establece que

$$\lambda_{\min} \omega_{\max} = 1$$

Los valores de viscosidad, η , o del módulo de rigidez, G , correspondientes a cada valor de λ se obtuvieron mediante una regresión no lineal que permitió determinar el modelo de mejor ajuste con los datos experimentales, para cada tipo de gel

CAPITULO 3

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

- 3.1 CONDICIONES DE GELIFICACION DE I-CARRAGENINA Y GELANA.
- 3.2 FUNCIONES MATERIALES DE GELES ELABORADOS CON MEZCLAS DE I-CARRAGENINA Y GELANA.
- 3.3 PREDICCIÓN DEL ESPECTRO MECANICO DE GELES A PARTIR DE UNA ECUACION CONSTITUTIVA DE VISCOELASTICIDAD LINEAL.

3.1 CONDICIONES DE GELIFICACION DE ι -CARRAGENINA Y GELANA

a) Zona de viscoelasticidad lineal.

Previo a la determinación de las funciones materiales de los geles de ι -carragenina y gelana, se estableció la zona de viscoelasticidad lineal para cada uno de ellos a partir de un barrido de deformación a tres diferentes frecuencias.

En las Figuras 3.1 y 3.2 se presenta el barrido de deformación de los geles de ι -carragenina a 1% (p/p) y gelana a 0.5% (p/p) en presencia de 0.01M de CaCl_2 , evaluados a las frecuencias de 0.463 Hz (2.91 rad/s), 1Hz (6.28 rad/s) y 2.16 Hz (13.6 rad/s). Ambas exhiben una zona de viscoelasticidad lineal, en la cual los módulos G' y G'' son independientes de la deformación.

Para el caso del gel de gelana a 0.5% (p/p) con 0.01M de CaCl_2 , la zona de viscoelasticidad lineal se extendió hasta un valor aproximado de 2.3% de deformación, donde el módulo de almacenamiento, G' , fue independiente de la deformación, al igual que el módulo de pérdida G'' . Existen altos valores de G'' , debido a que casi toda la energía almacenada se libera entre cada ciclo de oscilación.

En el gel de ι -carragenina a 1% (p/p) con 0.01M de CaCl_2 , el módulo de almacenamiento, G' , exhibió poca dependencia de la deformación durante todo el intervalo empleado, sin embargo, el módulo de pérdida, G'' , presentó valores con signo negativo a bajas deformaciones. Estos valores negativos en el módulo de pérdida se atribuyeron al predominio de la parte elástica sobre la parte viscosa del sistema, es decir, que a bajas deformaciones la energía disipada como calor es despreciable comparada con la energía almacenada. El módulo G'' es más estable a $\gamma > 10\%$, sin embargo los valores presentan gran dispersión debida quizá al fenómeno de sinéresis, por abajo de esta deformación no hay buena señal, debida a las limitaciones del equipo, y por lo tanto los datos no son válidos. Esto se debe seguramente a que los geles de ι -carragenina son mucho más "débiles", es decir, menos rígidos que los de gelana, lo cual queda demostrado al comparar las escalas de los módulos empleadas en cada gráfico.

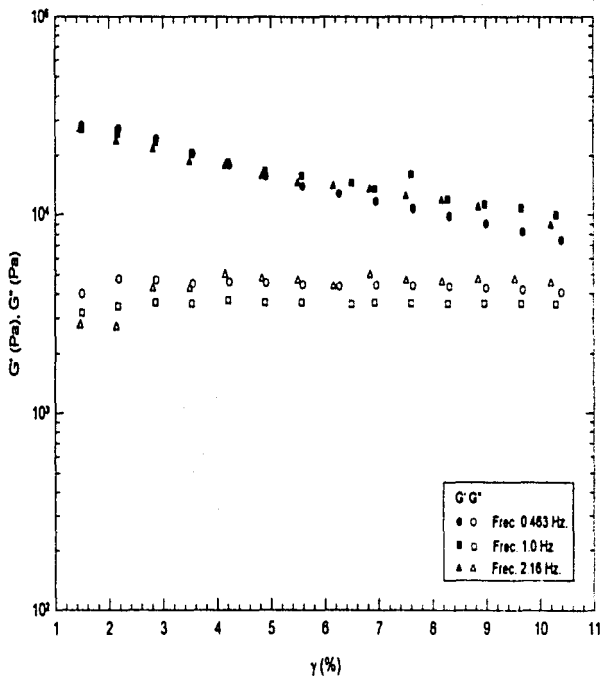


Figura 3.1 Barrido de deformación para el gel de gelatina 0.5% (p/p) con 0.01M CaCl_2 .

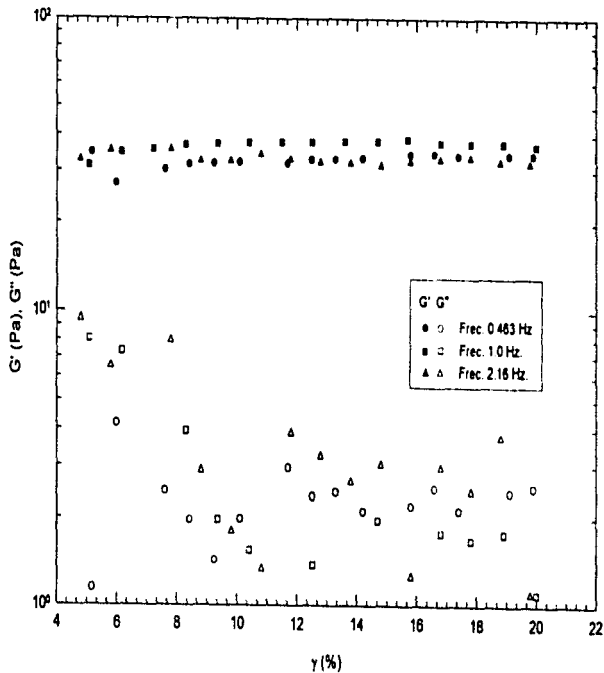


Figura 3.2 Barrido de deformación para el gel de *i*-caragenina 1.0% (p/p) con 0.01M CaCl_2 .

El comportamiento de los módulos G' y G'' en el barrido de deformación de los geles de ι -carragenina a concentraciones de 0.5 y 1.5% (p/p), con 0.01M de CaCl_2 (no mostrados en la figura) fue similar al presentado por el gel de ι -carragenina a 1.0% (p/p)

Cuadro 3.1 Zonas de viscoelasticidad lineal de geles de gelatina y de ι -carragenina

Muestra	Zona de viscoelasticidad lineal γ (%)
Gelatina 0.5%, 0.01M CaCl_2	1.5 - 2.3
ι -Carragenina 0.5%, 0.01M CaCl_2	10 - 15
ι -Carragenina 1.0%, 0.01M CaCl_2	8 - 10
ι -Carragenina 1.5%, 0.01M CaCl_2	8 - 12

b) Determinación del espectro mecánico.

En la Figura 3.3 se presentan los espectros mecánicos para los geles de gelatina a 0.5% (p/p) y de ι -carragenina a concentración de 0.5% (p/p), ambos en presencia de iones (0.01M CaCl_2)

El gel de gelatina presentó una apariencia física firme y los módulos G' y G'' mostraron una débil dependencia con la frecuencia, los valores de G' se mantuvieron por encima de los valores de G'' durante todo el intervalo de frecuencias empleado ($G' > G''$), la diferencia entre los valores fue de un ciclo logarítmico. Este comportamiento es característico de un gel "fuerte" (Mitchell, 1980, Ross-Murphy, 1995), lo cual indica que el comportamiento predominante es el sólido más que el líquido, por lo tanto, casi toda la energía "elástica" se recupera en cada ciclo de deformación.

La ι -carragenina a una concentración de 0.5% y en presencia de 0.01M de CaCl_2 , forma un gel "débil" o "suave", lo cual justifica los bajos valores que presenta el módulo elástico, de alrededor de 7 Pascales. A pesar de los bajos valores del módulo elástico, el espectro mecánico del sistema corresponde a la descripción de un gel "fuerte", esto refleja la existencia de una red tridimensional del mismo tipo que se presenta en los geles "verdaderos" o "fuertes" (Doublier, *et al*, 1992)

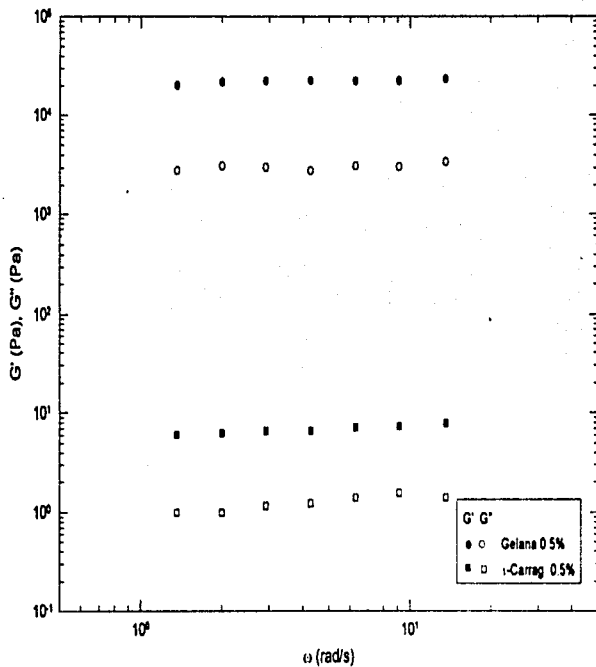


Figura 3.3 Espectro mecánico de gelatina 0.5% y de ι-carragenina 0.5% en presencia de 0.01 M de CaCl_2 .

Debido a la dificultad para trabajar con este sistema poco firme, el cual tiende a fluir fácilmente, se descartó para pruebas posteriores y se prepararon geles empleando mayores concentraciones de κ -carragenina

En la Figura 3.4 se presenta el espectro mecánico de los módulos G' y G'' para los geles de κ -carragenina a 1.0 y 1.5% (p/p) con 0.01M de CaCl₂. Estos geles presentaron una apariencia física firme y su espectro mecánico corresponde al de un gel "verdadero"

Los módulos G' y G'' se caracterizan por tener una débil dependencia de la frecuencia, a través del intervalo estudiado, y G'' presentó valores considerablemente menores con respecto a los valores presentados por G'

A pesar de que los geles de κ -carragenina a 1.0 y 1.5% y de gelatina a 0.5% son firmes y presentan un espectro mecánico característico de un gel, sus valores del módulo de almacenamiento, G' , son muy diferentes entre sí, encontrándose que para los geles de κ -carragenina a 1 y 1.5%, los valores promedio de G' fueron menores a 100 Pascales, alrededor de 35 y 98 Pascales, respectivamente, mientras que el valor promedio del módulo para gelatina a 0.5% fue de alrededor de 23000 Pascales. Esto nos permite señalar que la gelatina forma geles más rígidos que la κ -carragenina, a pesar de las altas concentraciones empleadas de esta última

3.1.1 EFECTO DE LOS IONES EN LA FORMACION DEL GEL

Como parte final del análisis de las condiciones de gelificación de los componentes individuales, κ -carragenina y gelatina, se estudió el efecto de los iones sobre las propiedades mecánicas de los geles

Para el caso de gelatina no fue necesario variar la concentración de iones, debido a que la concentración inicialmente empleada fue la adecuada para obtener la formación de un gel rígido (Rodríguez, 1997), razón por la cual sólo se estudió el sistema de gelatina con y sin la adición de iones.

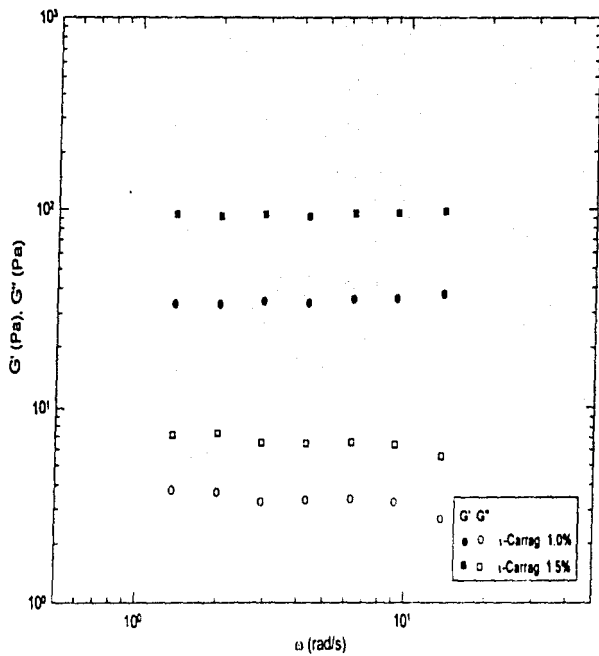


Figura 3.4 Espectro mecánico de geles de γ -carragenina a 1.0 y 1.5% en presencia de 0.01 M de CaCl_2 .

a) Zona de viscoelasticidad lineal

Los geles de ι -carragenina a las concentraciones de 1.0 y 1.5% (p/p), con diferentes concentraciones de iones presentaron un comportamiento similar al gel de ι -carragenina al 1.0% con 0.01M de CaCl_2 , en un barrido de deformación (Figura 3.2), y las zonas de viscoelasticidad para dichos geles se resumen en el Cuadro 3.2

Cuadro 3.2. Zona de viscoelasticidad lineal para geles de ι -carragenina

Gel	Zona de viscoelasticidad lineal γ (%)
ι -Carragenina 1% sin iones	8-15
ι -Carragenina 1%, 0.02M CaCl_2	10-15
ι -Carragenina 1%, 0.05M CaCl_2	6-15
ι -Carragenina 1%, 0.10M CaCl_2	8-15

Los geles de ι -carragenina a 1.5% y con diferentes concentraciones de iones presentaron zonas de viscoelasticidad lineal en un intervalo de deformación promedio de 8 a 15% al igual que los geles de ι -carragenina a 1.0%, por lo cual no se consideró necesario presentar estos resultados en el Cuadro 3.2

Para el caso de gelatina a concentración de 0.5% (p/p) en ausencia de iones, el sistema obtenido fue evaluado en un reómetro de esfuerzos controlados con una geometría de cilindros concéntricos de doble gap, en el cual se obtuvo un comportamiento lineal en un intervalo de esfuerzos de 5.4×10^2 a 7.8×10^2 Pascales

b) Determinación del espectro mecánico.

Gelana

Al evaluar el efecto de los iones sobre la formación del gel, se obtuvo que la gelana a la concentración de 0.5% en ausencia de iones no forma gel, obteniéndose una solución cuyo comportamiento viscoelástico corresponde al de una solución polimérica diluida (Ferry, 1980). Como se puede observar en la Figura 3.5, los valores del módulo de pérdida G'' son mayores que los del módulo de almacenamiento G' , ($G' < G''$), a través del intervalo de frecuencias empleado y ambos módulos, G' y G'' , son dependientes de la misma. Esta dependencia con la frecuencia se ve reflejada en un aumento continuo de los valores de los módulos, de tal forma que el módulo de almacenamiento, G' , aumenta más rápido que el módulo de pérdida, G'' , de acuerdo con las siguientes relaciones de proporcionalidad $G' \propto \omega^2$ y $G'' \propto \omega^1$. Para el caso del módulo de pérdida, que representa la parte líquida de la solución viscoelástica, la constante de proporcionalidad corresponde a la viscosidad Newtoniana (Ferry, 1980).

El módulo de almacenamiento G' se aproxima a cero con la disminución de la frecuencia, esto significa que el ángulo de fase entre el esfuerzo y la deformación se aproxima a 90° , es decir, se acerca al comportamiento de un líquido viscoso, para el cual la energía almacenada por ciclo es despreciable comparada con la energía disipada como calor.

1-Carragenina

Los geles de 1-carragenina a concentración de 1.0 y 1.5% sin iones (Figuras 3.6 y 3.7, respectivamente) presentaron un espectro mecánico con tendencia similar a los obtenidos en presencia de 0.01M de CaCl_2 , por lo que se realizaron pruebas aumentando la concentración de iones, presentándose el mismo efecto sobre ambas concentraciones de la 1-carragenina.

En la Figuras 3.6 y 3.7 se presenta el espectro mecánico de los geles de 1-carragenina a 1.0 y 1.5% respectivamente, con diferentes concentraciones de iones (sin iones, 0.01, 0.02, 0.05 y 0.1 M de CaCl_2).

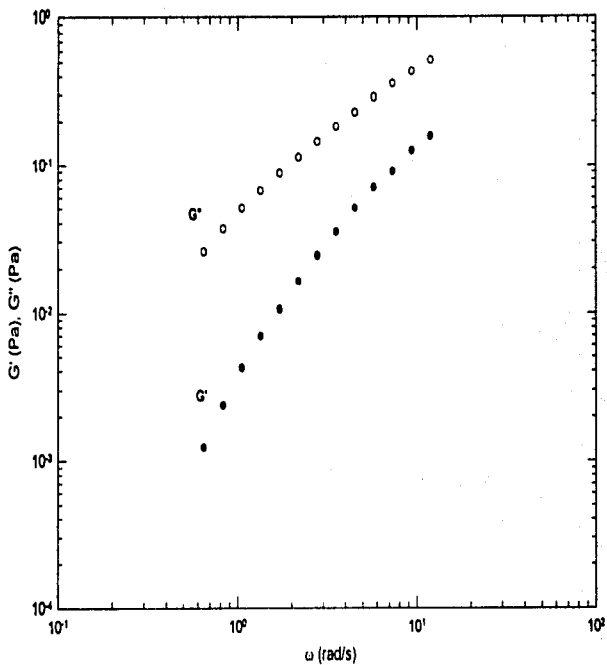


Figura 3.5 Espectro mecánico de gelatina 0.5 % (p/p) sin iones.

Al analizar estadísticamente los valores de los espectros obtenidos en las Figuras 3.6 y 3.7 mediante análisis de varianza, se obtuvo que los valores de los módulos de almacenamiento G' son significativamente dependientes de la frecuencia debido a que tienden a aumentar conforme aumenta la frecuencia. Sin embargo, los valores de G'' no son significativamente dependientes de la frecuencia de acuerdo con el análisis estadístico, este resultado se atribuye a que al tratar los valores de G'' de manera global, estos no presentan ninguna tendencia en particular.

Al analizar el efecto de los iones mediante el mismo análisis estadístico se encontró que estos tienen un efecto significativo sobre los valores de ambos módulos (G' y G''), tanto en el gel de *t*-carragenina a 1.0% como en el de 1.5%.

Para establecer los niveles de concentración en los cuales se presentan diferencias significativas se aplicó la prueba de Tukey de donde se obtuvo para ambos geles de *t*-carragenina, que entre los valores del módulo de almacenamiento, G' , a las diferentes concentraciones de iones empleadas no existen diferencias, mientras que el módulo de pérdida, G'' , presentó diferencias solo entre las concentraciones de 0.02 y 0.1 M de CaCl_2 .

Debido a que estos resultados no son evidentes en las Figuras 3.6 y 3.7, se determinaron los valores del coeficiente de variación de los módulos G' y G'' , en todo el intervalo de frecuencias y se graficaron los valores de G' y G'' para las diferentes concentraciones empleadas, a una sola frecuencia (Figura 3.8). La frecuencia seleccionada fue de 4.27 rad/s que es la frecuencia intermedia del intervalo de frecuencias empleado.

Con base en los coeficientes de variación se obtuvo que, para *t*-carragenina a 1.0% (p/p), los valores de los módulos dinámicos, G' y G'' , del gel preparado sin iones tienen un coeficiente de variación promedio mayor del 10% (11.29%) con respecto a la menor concentración de iones empleada (0.01 M CaCl_2), lo que significa que la presencia de iones sí afecta significativamente las propiedades del gel.

Los geles de *t*-carragenina a 1.0% (p/p), preparados en presencia de iones, con concentraciones de 0.01, 0.02, 0.05 y 0.1 M de CaCl_2 , tuvieron un coeficiente de variación promedio entre sí menor del 10% (8.86%), con lo cual se establece que la concentración de iones no presenta un efecto significativo sobre los valores de los módulos.

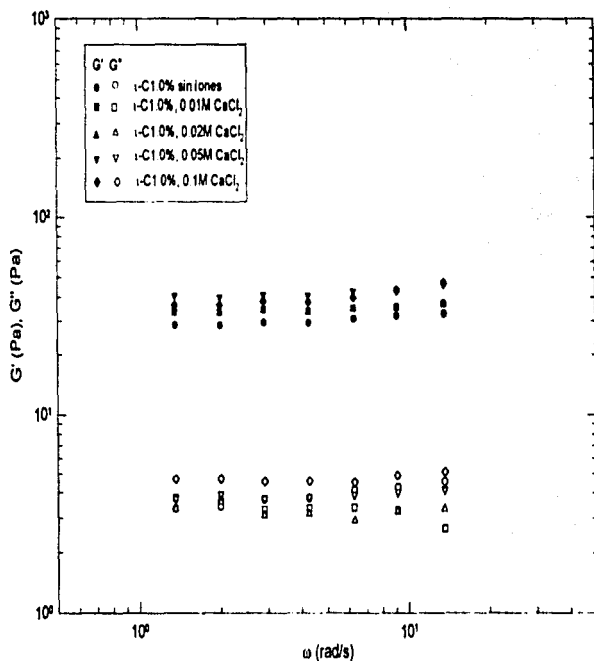


Figura 3.6 Espectro mecánico de geles de ι -Carragena a 1.0% con diferentes concentraciones de iones.

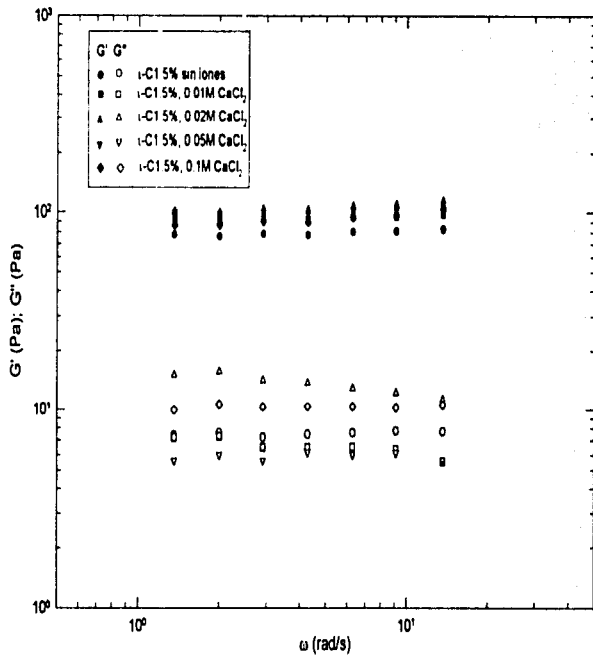


Figura 3.7 Espectro mecánico de geles de i-Carragenina a 1 5% con diferentes concentraciones de iones

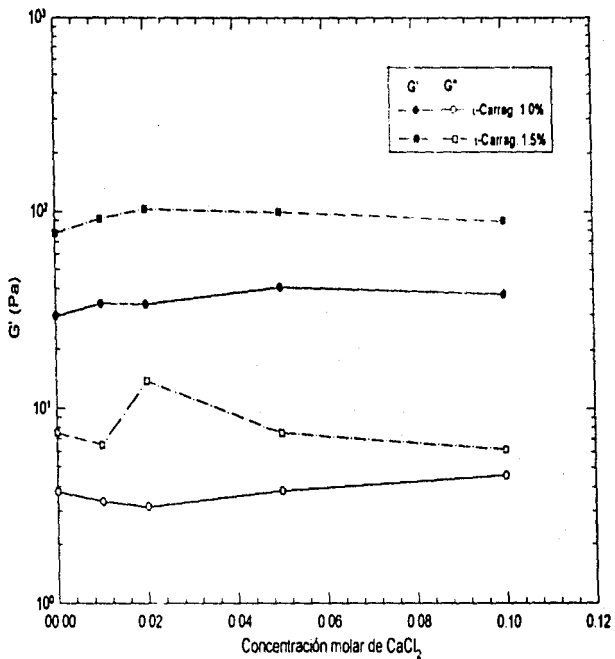


Figura 3.8. Efecto de la concentración de iones sobre los módulo G' y G'' , a una frecuencia de 4.27 rad/s.

Esto se hace evidente al analizar las curvas de la Figura 3.8, en donde se observa un cambio entre los valores de G' y G'' del gel sin iones (valores sobre el eje de la ordenada) y la primer concentración de CaCl_2 empleada (0.01 M). A partir de este último punto, los cambios son más pequeños, los cuales en promedio son de 8-86%.

Los geles de κ -carragenina a 1.5% (p/p) presentaron el mismo comportamiento que los de κ -carragenina a 1.0% (p/p), en cuanto al módulo de almacenamiento G' . Si embargo, los valores del módulo de pérdida, G'' , para los geles de κ -carragenina a 1.5% con diferentes concentraciones de iones, presentaron diferencias significativas entre ellos, estas diferencias se pueden apreciar claramente en la Figura 3.8.

A pesar del efecto de los iones sobre el módulo G'' , esto no altera el comportamiento global de los geles, debido a la diferencia de magnitudes entre ambos módulos, encontrándose que para G' varían de 76 a 109 Pascales, mientras que los de G'' varían de 7 a 15 Pascales.

3.1.2 CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos anteriormente se lograron establecer las condiciones de gelificación de la gelatina y de la κ -carragenina. Las concentraciones establecidas para la elaboración de los geles a partir de la mezcla de ambos fueron 1.0% (p/p) de κ -carragenina y concentraciones de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5% (p/p) de gelatina.

Se seleccionó la concentración de 1.0% (p/p) de κ -carragenina con iones a una concentración de 0.01M de CaCl_2 , debido a que esta fue la concentración mínima a la cual se obtuvo un gel firme. Se decidió variar la concentración de gelatina debido a que esta forma geles aun a bajas concentraciones de iones, favoreciéndose de esta forma su empleo a intervalos de concentración bajos.

3.2 FUNCIONES MATERIALES DE LOS GELES ELABORADOS CON MEZCLAS DE ι -CARRAGENINA Y GELANA.

Zona de viscoelasticidad lineal

Para determinar la zona de viscoelasticidad lineal de los geles elaborados con las mezclas de ι -carragenina y gelana, se realizo un barrido de deformacion empleando tres frecuencias diferentes para cada gel.

En la Figura 3.9 se presenta el barrido de deformacion del gel elaborado con 1 0% (p.p) de ι -carragenina y 0.3% de gelana (p.p), en el cual se representa la tendencia general del comportamiento de los geles obtenidos a partir de la mezcla de ambos polisacaridos. De la misma figura, se puede observar que a las diferentes concentraciones de gelana, el gel obtenido tiene un comportamiento similar a la de los geles elaborados unicamente con ι -carragenina, es decir, el modulo G' presenta poca dependencia de la deformacion, mientras que el modulo G'' a bajos valores de deformacion presenta valores con signo negativo, sin embargo, la zona de viscoelasticidad lineal vario en funcion de la concentracion de gelana, de tal forma que la presencia de gelana desplazo la zona de viscoelasticidad lineal hacia menores porcentajes de deformacion, como se presenta en el Cuadro 3.3.

Cuadro 3.3 Zona de viscoelasticidad lineal de geles elaborados con mezclas de ι -carragenina y gelana

<i>Gel</i>	<i>Zona de viscoelasticidad lineal γ (%)</i>
ι -Carragenina 1%, Gelana 0.1%	6 - 8
ι -Carragenina 1%, Gelana 0.2%	5 - 7
ι -Carragenina 1%, Gelana 0.3%	5 - 7
ι -Carragenina 1%, Gelana 0.4%	4 - 5
ι -Carragenina 1%, Gelana 0.5%	2 - 4

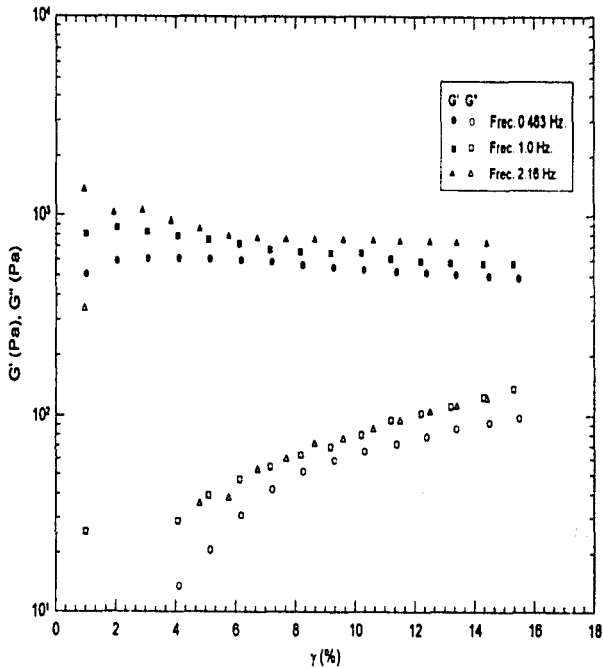


Figura 3.9 Barrido de deformación para el gel de κ -Carragenina 1.0% (p/p) y gelatina 0.3% (p/p) con 0.01M de CaCl_2 .

Evaluación de las funciones materiales G' y G''

En las Figuras 3 10 y 3 11 se presentan los valores de los modulus G' y G'' para los geles elaborados con mezclas de ι -carragema-gelana, de donde se distingue que el modulo G' es poco dependiente de la frecuencia para todos los geles, y ademas sus valores son mayores a los valores de G'' , lo cual es caracteristico de un gel (Mitchell, 1980)

En los geles elaborados con las mezclas de ι -carragema-gelana a concentraciones de 0.1 y 0.5% (Figura 3 10), se observa que G' aumenta ligeramente con la frecuencia, mientras que G'' muestra una dependencia considerable de la misma. Es tambien evidente que la concentracion de gelana tiene un gran efecto sobre las caracteristicas del gel, debido a que no solo contribuye al aumento en los valores de los modulus, pues tambien modifica las propiedades elasticas de los geles.

Para el caso de los geles con concentraciones de gelana de 0.2, 0.3 y 0.4% (Figura 3 10), estos presentaron comportamientos similares de G' , con valores muy similares entre si, los cuales estan entre 980 y 1400 Pascales, presentando entre ellos un coeficiente de variacion menor al 10%. En estos geles el comportamiento de G'' es mas dependiente de la frecuencia que el comportamiento del modulo de almacenamiento G' , siendo mayor su dependencia conforme aumenta la frecuencia.

Las variaciones presentes a frecuencias mayores de 10 rad/s en el comportamiento de los modulus de los geles estudiados son debidas a limitaciones propias del equipo (Anexo 2).

Para observar el efecto de la presencia de gelana en las propiedades del gel, se analizaron los valores promedio a traves del intervalo de frecuencia, del modulo de almacenamiento como una funcion de la concentracion de gelana presente en el sistema. La desviacion de los datos con respecto a la frecuencia esta representada por las barras de error.

Como se presenta en la Figura 3 12, cuando se combina una pequena cantidad de gelana tal como 0.1% y 0.2% con ι -carragema al 1%, se observa un incremento continuo en el valor promedio del modulo G' desde un valor de 35 hasta 1030 Pascales, este incremento es debido a las interacciones inter e intramoleculares que presenta la gelana, destacando las asociaciones entre el calcio y el acido D-glucuronico (Tako *et al.*, 1989).

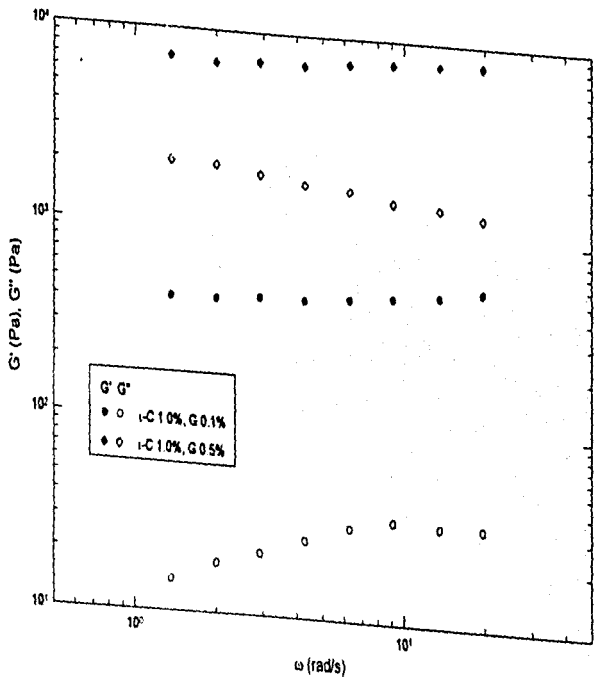


Figura 3.10 Espectro mecánico de los gels elaborados con mezclas de ι -carragenina y gelatina en presencia de 0.01 M de CaCl_2 .

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

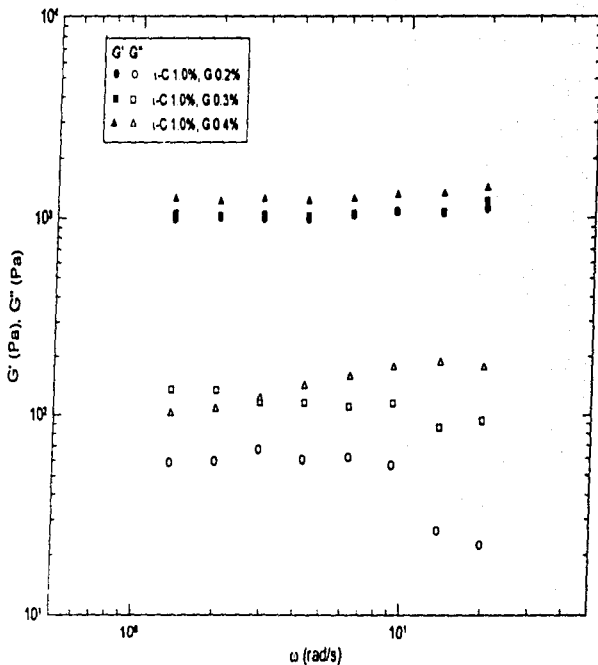


Figura 3.11 Espectro mecánico de los geles elaborados con mezclas de 1-carragenina y gelatina en presencia de 0.01 M de CaCl_2 .

Al incrementar la concentración de gelatina en la mezcla desde 0.2% hasta 0.4%, no se apreció un cambio significativo en los valores del módulo, lo cual probablemente se debe a que bajo estas condiciones tanto la gelatina como la carragenina compiten equitativamente en la formación de enlaces con el medio. Posteriormente, al aumentar la concentración de gelatina hasta un valor de 0.5%, se observó un incremento mayor en el valor de G' que el observado a concentraciones menores (0.2, 0.3 y 0.4) y relativamente cercanos a los obtenidos con gelatina sola a concentración de 0.5% con 0.01M de CaCl_2 . Este incremento se atribuye a que las interacciones entre la gelatina y el medio predominan sobre las posibles interacciones entre la ι -carragenina y el medio.

Otro factor importante que determina el comportamiento viscoelástico de los geles elaborados a partir de mezclas de ι -carragenina y gelatina es el valor de la $\tan \delta$ (Figura 3.13), el cual establece la tendencia que presenta el material hacia cualquiera de los dos comportamientos ideales: sólido elástico o líquido viscoso.

La $\tan \delta$ del gel elaborado con la mezcla de ι -carragenina a 1.0% y gelatina a 0.5% presentó una gran dependencia de la frecuencia, comportándose relativamente más elástico a altas frecuencias y menos elástico a bajas frecuencias.

Los geles obtenidos con las mezclas de ι -carragenina 1.0% y gelatina a 0.1 y 0.2% presentaron el comportamiento de un material sólido elástico, como lo demuestran sus bajos valores de la $\tan \delta$, lo que significa que el ángulo de fase entre el esfuerzo y la deformación se aproxima a 0° , es decir, que la energía disipada como calor por ciclo de deformación, es despreciable. Las características elásticas de estos geles se atribuyeron solo a las interacciones presentes entre ι -carragenina y gelatina, debido a que la presencia de los iones calcio solo contribuye con la rigidez del gel, como lo demuestra el efecto de los iones observado en cada uno de los componentes simples, así como el análisis de los valores de la $\tan \delta$ del gel obtenido de cada polisacárido, los cuales muestran poca dependencia de la frecuencia y valores mayores a los presentados por los geles obtenidos a partir de la mezcla de ι -carragenina a 1.0% y de gelatina a concentraciones de 0.1 y 0.2%.

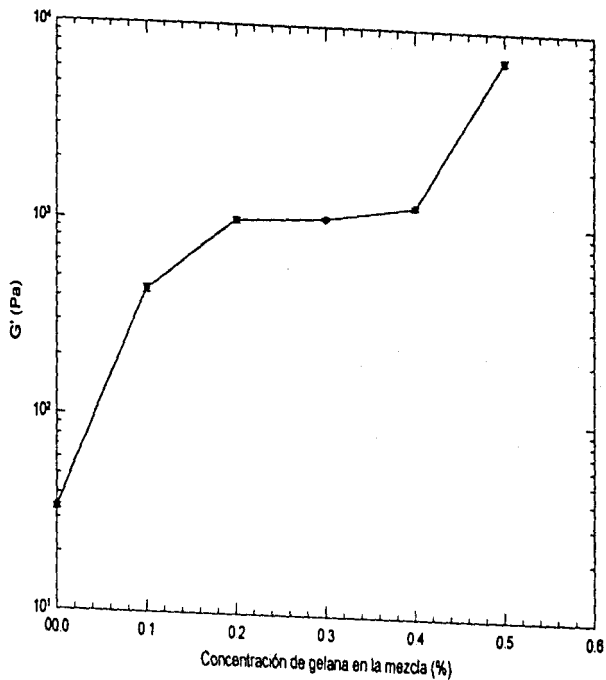


Figura 3.12 Efecto de la concentración de gelatina en la mezcla con una concentración constante de κ -carragenina al 1.0%, sobre el módulo elástico G'

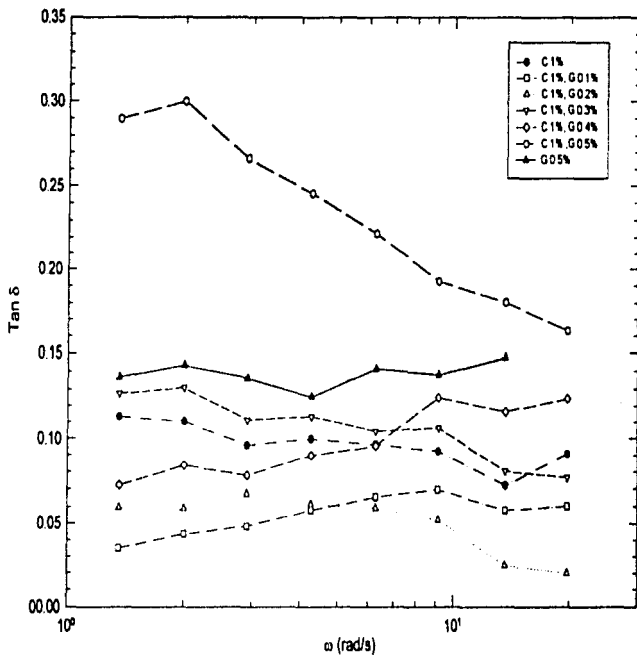


Figura 3.13 $\tan \delta$ en función de la frecuencia.

3.3 PREDICCIÓN DEL ESPECTRO MECÁNICO DE GELES A PARTIR DE UNA ECUACIÓN CONSTITUTIVA DE VISCOELASTICIDAD LINEAL

Los tiempos de relajación establecidos de acuerdo a las frecuencias máxima (13.6 rad/s) y mínima (1.36 rad/s) empleadas fueron 1.01 y 0.01 s. A partir de estos valores λ con las ecuaciones 2.13 y 2.14 se hizo la predicción de los valores de G' y G'' , obteniéndose los resultados presentes en la Figura 3.14, donde se muestra una comparación entre los datos obtenidos experimentalmente y los obtenidos a partir de la ecuación, para el gel formado por κ -carragenina y gelatina a concentraciones de 1.0 y 0.1%, respectivamente. En esta figura se observa que, para el caso de G' , el modelo de predicción empleado, constituido por tres valores de λ y tres valores de η , no predice totalmente el comportamiento del gel en el intervalo de frecuencias empleado, debido a que a bajas frecuencias los datos obtenidos a partir de la ecuación de predicción, quedan por debajo de los datos obtenidos experimentalmente, esto significa que para que se lleve a cabo una mejor predicción a bajas frecuencias, se requiere el empleo de mayores tiempos de relajación.

De esta forma, los valores de λ seleccionados fueron 10, 1.01 y 0.01 s, con los cuales se obtuvieron las predicciones para G' y G'' presentadas en las Figuras 3.15 y 3.16, respectivamente. En estas figuras también se presentan las curvas obtenidas para G' y G'' con cada uno de los valores de λ , esto con la finalidad de establecer la contribución de cada uno de los elementos del modelo generalizado de Maxwell empleado.

Como se puede observar en la Figura 3.15, en la predicción de los valores de G' el elemento de Maxwell que tiene una mayor contribución sobre el valor del módulo es el constituido por $\lambda=10$, sin embargo, esto no significa que la contribución del resto de los elementos pueda ser despreciada, ya que, como es posible observar en la misma figura, los elementos de Maxwell constituidos por $\lambda=0.1$ y $\lambda=0.01$ tienen una importante contribución sobre el modelo de predicción, a altas frecuencias, mientras que a menores frecuencias, es posible distinguir el efecto del elemento de Maxwell constituido por $\lambda=1$.

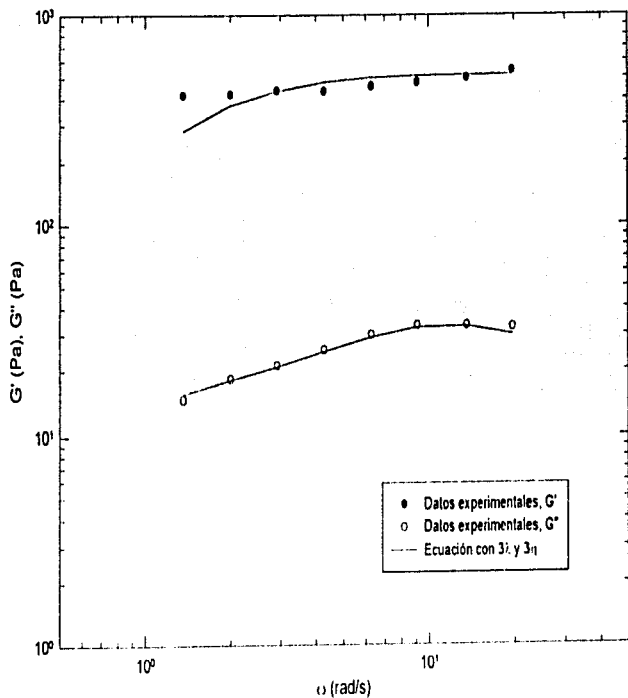


Figura 3.14 Predicción de G' y G'' mediante una ecuación constitutiva, empleando 3 valores de λ y 3 valores para η_1 , para el gel formado por γ -Carragenina 1%, Gelatina 0.1% y 0.01M de CaCl_2 .

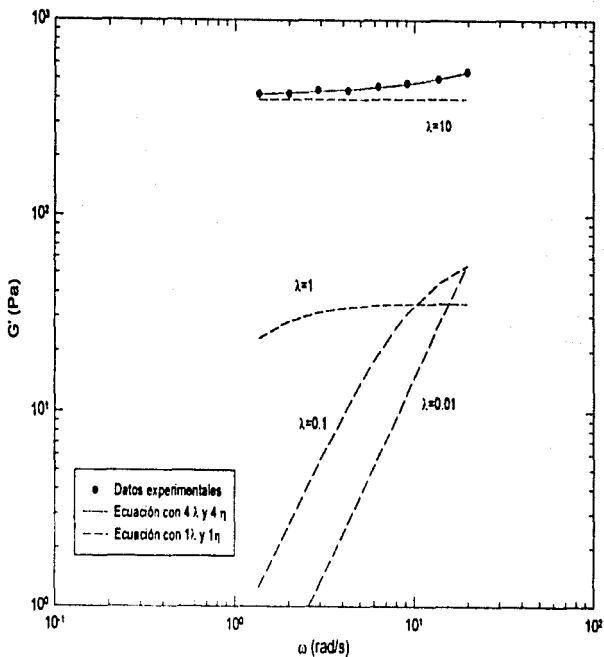


Figura 3.15 Predicción de G' mediante una ecuación constitutiva para el gel formado por ι -Carragenina 1%, Gelana 0.1% y 0.01M CaCl_2 .

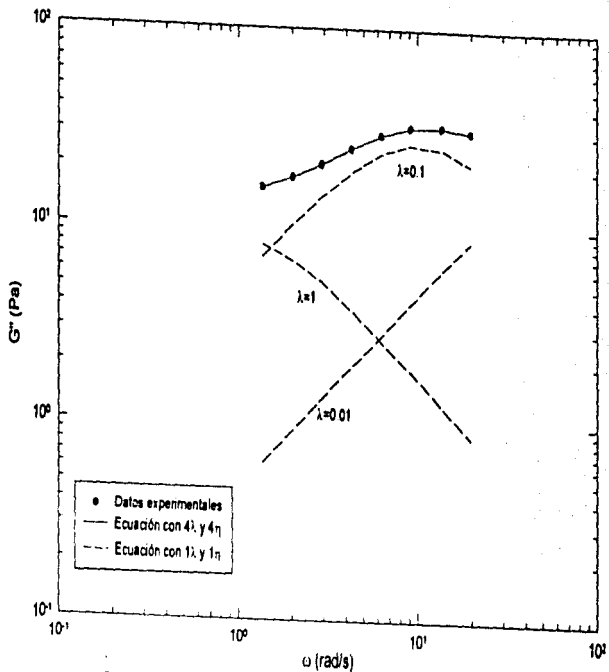


Figura 3.16 Predicción de G' mediante una ecuación constitutiva para un gel formado por 1-Carragenina 1%, Gelana 0.1% y 0.01M CaCl_2 .

En el caso de G'' (Figura 3.16) se aprecia que el elemento constituido por $\lambda=0.1$ es el que presenta una mayor contribución sobre la predicción del espectro de este módulo, sin embargo, este solo elemento no predice adecuadamente este espectro, por lo que se hace evidente la contribución de los elementos constituidos por $\lambda=1$, para bajas frecuencias, y $\lambda=0.01$, para frecuencias mayores. Para el resto de los geles no presentados en las gráficas, se observó la misma situación en cuanto al modelo de predicción y la contribución de cada elemento de Maxwell con diferentes tiempos de relajación.

Con fines de comparación se presenta la predicción del espectro de $G' + G''$ para la solución de gelatina a 0.5% (p/p) sin iones, empleando tiempos de relajación de 10, 1, 0.1 y 0.01 s, los resultados se presentan en Figuras 3.17 y 3.18. En estas fue posible observar que para predecir el espectro mecánico de sistemas con mayor tendencia al comportamiento viscoso (solución de gelatina 0.5% sin iones), los tiempos de relajación que tienen una mayor contribución sobre el espectro mecánico, son más bajos, comparados con los tiempos de relajación empleados en los sistemas con tendencia al comportamiento sólido, tal como los geles.

Se observa también, que para la predicción de los módulos, a bajas frecuencias, son requeridos mayores tiempos de relajación, aunque quizá menores a 10s, por las razones mencionadas anteriormente.

En los Cuadros 3.4 y 3.5 se reportan los valores de la viscosidad, η_v , y del módulo de rigidez, G' , para los modelos de predicción del módulo de almacenamiento, G' , de los diferentes sistemas evaluados.

Como es posible observar en el Cuadro 3.4, para el caso de $\lambda=10$, que es el elemento que tiene una mayor contribución sobre la predicción de G' , se observa que los valores de viscosidad correspondientes aumentan progresivamente conforme se incrementa la concentración de gelatina en la mezcla.

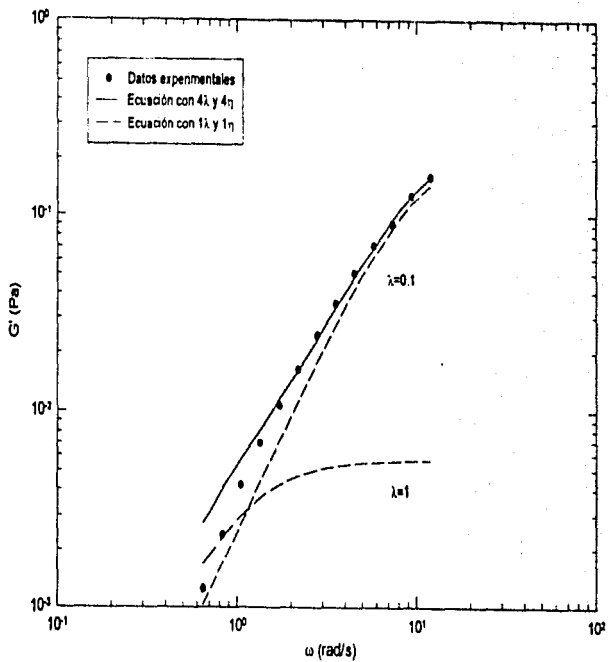


Figura 3.17 Predicción de G' para la solución de gelatina a 0.5% sin iones.

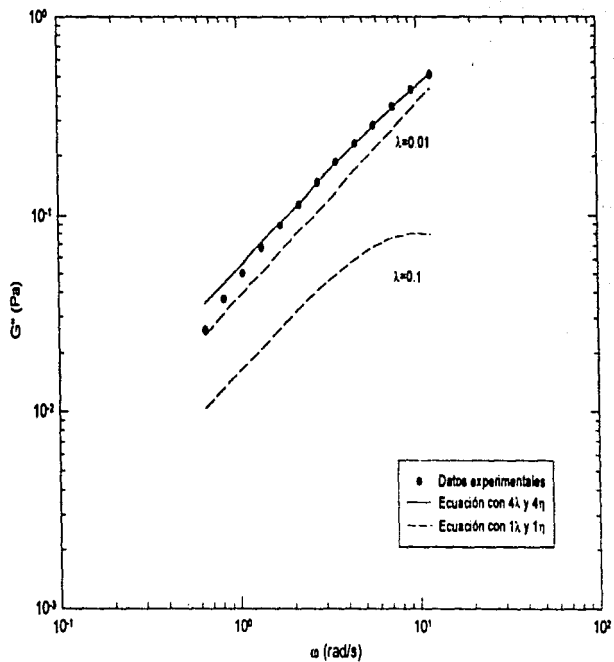


Figura 3.18 Predicción de G' para la solución de gelatina a 0.5% sin iones.

Cuadro 3.4 Valores de η_s para el modelo de predicción de G'

λ (s)	η_s (Pa s)							
	<i>C' 1%</i> con iones	<i>C' 1%</i> G 0.1%	<i>C' 1%</i> G 0.2%	<i>C' 1%</i> G 0.3%	<i>C' 1%</i> G 0.4%	<i>C' 1%</i> G 0.5%	<i>G 0.5%</i> con iones	<i>G 0.5%</i> sin iones
10	329	3950	9870	10330	12200	69450	239000	4.68e ¹⁰
1	0.745	35.2	4.01e ⁻⁷	2.07e ⁻⁶	1.39e ⁻⁶	8.55e ⁻⁶	921	5.67e ⁻¹
0.1	0.293	6.84	13.3	2.14e ⁻⁷	4.99	127	9.42e ⁻⁶	0.0247
0.01	0.773	14.6	3.11	43.4	42.95	7.83e ⁻⁷	542	6.39e ⁻¹
G'(Pa)	35.11	449.36	1030	1070	1271	7247	22150	

Cuadro 3.5 Valores de G para el modelo de predicción de G'

λ (s)	G (Pa)							
	<i>C' 1%</i> con iones	<i>C' 1%</i> G 0.1%	<i>C' 1%</i> G 0.2%	<i>C' 1%</i> G 0.3%	<i>C' 1%</i> G 0.4%	<i>C' 1%</i> G 0.5%	<i>G 0.5%</i> con iones	<i>G 0.5%</i> sin iones
10	32.9	395	987	1033	1220	6945	23900	4.68e ¹¹
1	0.745	35.2	4.01e ⁻⁷	1.85e ⁻⁶	1.24e ⁻⁶	8.55e ⁻⁶	921	5.66e ⁻¹
0.1	2.93	68.48	133	2.14e ⁻⁶	49.9	1277	9.42e-5	0.2468
0.01	77.3	1469.54	311	4349	4295	7.83e ⁻¹	54267	0.6396
G'(Pa)	35.11	449.36	1030	1070	1271	7247	22150	

En el mismo cuadro se puede observar, los valores de η para la gelatina sin iones, son bajos, esto es debido a que este sistema no es un gel, sino una solución diluida, de acuerdo a la descripción presentada por Ferry, 1980, y por lo tanto, el tiempo de relajación que tiene mayor efecto es el correspondiente a 0.01 s.

Como es de esperarse η tiende a infinito para materiales solidos. Nótese como para un gel muy rígido como gelatina 0.5% con iones, $\eta_s = 2 \times 10^7$ Pa s. Por el contrario, para gelatina 0.5% sin iones y $\lambda = 0.01$ s donde el comportamiento viscoso domina, $\eta_s = 6.4 \times 10^{-1}$ Pa s.

Al analizar los modulus de rigidez, G' , correspondientes a los tiempos de relajacion establecidos, fue posible observar que para todos los geles (Cuadro 3.5), este presenta un comportamiento similar al del modulo de almacenamiento, G' , con respecto a la presencia de gelatina en la mezcla (Figura 3.19). Esto sucede cuando se toman en cuenta los valores de G' para el tiempo de relajacion que presenta una mayor contribucion en la prediccion del espectro mecanico, que, para el caso de los geles en estudio fue de $\lambda = 10$.

En los Cuadros 3.6 y 3.7 se reportan los valores de la viscosidad, η_s , y del modulo de rigidez, G' , para los modelos de prediccion del modulo de perdida, G'' , de los diferentes sistemas evaluados.

Cuadro 3.6. Valores de η_s para el modelo de prediccion de G''

λ (s)	η_s (Pa s)							
	$G''_{1\%}$ con iones	$G''_{1\%}$ sin iones	$G''_{2\%}$ con iones	$G''_{2\%}$ sin iones	$G''_{4\%}$ con iones	$G''_{4\%}$ sin iones	$G''_{5\%}$ con iones	$G''_{5\%}$ sin iones
10	$2.11e^{10}$	$1.61e^8$	$1.71e^8$	$5.62e^8$	907	$1.39e^{-1}$	$3.11e^3$	$1.01e^4$
1	6.92	16.9	122	247	115	3930	3230	$3.49e^9$
0.1	0.365	5.25	6.97	14.9	1.68	206	862	$1.78e^{10}$
0.01	0.0742	0.457	$2.53e^8$	0.741	5.36	1.18	$8.01e^{-7}$	0.127

Para el modulo de perdida, G'' , de los geles en estudio, los valores de η y G' para los tiempos de relajacion de $\lambda = 1$ y $\lambda = 0.1$ tuvieron un comportamiento similar al del modulo, cuando se adicionaron diferentes concentraciones de gelatina en la mezcla, sin embargo, los valores de la viscosidad y del modulo de rigidez no se aproximan a los valores presentados por G' , debido a que se requiere de la combinacion de los cuatro elementos de Maxwell para realizar la prediccion de dichos valores.

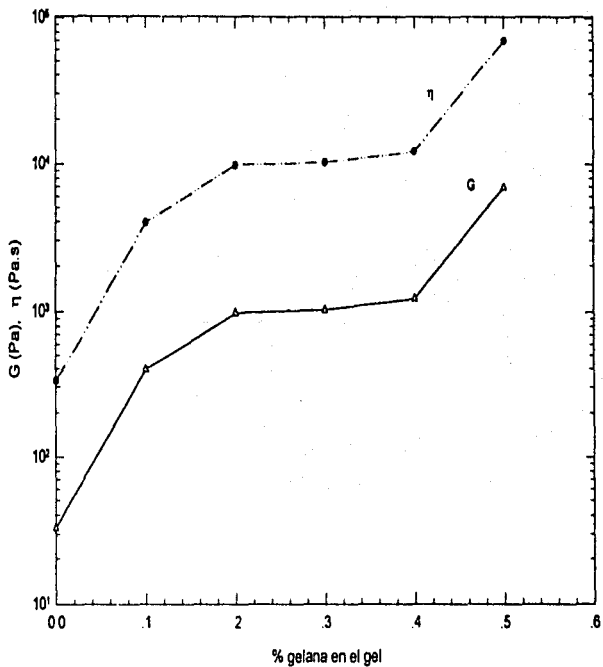


Figura 3.19. Módulo de rigidez, G , y viscosidad η , en función de la concentración de gelatina presente en la mezcla Para $\lambda=10$

Cuadro 3.7. Valores de G para el modelo de predicción de G*

λ (s)	G (Pa)							
	$C' 1\%$ <i>con times</i>	$C' 1\%$ <i>G 0.1%</i>	$C' 1\%$ <i>G 0.2%</i>	$C' 1\%$ <i>G 0.3%</i>	$C' 1\%$ <i>G 0.4%</i>	$C' 1\%$ <i>G 0.5%</i>	$G 0.5\%$ <i>con times</i>	$G 0.5\%$ <i>sin times</i>
10	2.10^{9e}	$1.5e^{2e}$	$1.706e^{3e}$	$5.22e^{4e}$	88.039	1.2979	3.11e ⁵	$1.01e^{4e}$
1	6.92	16.9	122	247.19	115.93	3930	3230	$3.39e^{4e}$
0.1	3.65	52.5	69.76	149.69	168	2064	8620	$1.78e^{4e}$
0.01	7.42	45.8	$2.53e^4$	74.1	536.38	1180	$8.01e^{4e}$	0.127

A diferencia de los geles, la solución de gelana, en la cual se obtiene una mayor contribución en la predicción del modulo a cortos tiempos, presenta a un tiempo de relajación de 0.01 s, un valor de η , de 0.127 Pa s, el cual puede corresponder a un valor aproximado de la viscosidad del sistema, debido a que este tiempo de relajacion es el que mayor contribución tiene sobre el espectro de predicción

CONCLUSIONES

Los geles de κ -carragenina mantienen su estructura cuando son empleadas concentraciones mayores de 1.0% . Estos geles presentan cambios en su rigidez cuando se adicionan iones al sistema, es decir, el modulo G' aumenta en presencia de iones. Sin embargo, la cantidad en la cual se encuentren presentes no tiene efecto sobre dicha propiedad, ya que se pueden emplear bajas ($\sim 0.01M$) y altas ($\sim 0.1M$) concentraciones de iones, obteniéndose geles cuyos valores de G' son muy semejantes entre si.

Las soluciones de gelatina a bajas concentraciones ($\sim 0.5\%$) requieren de la presencia de iones, en baja concentracion, para gelificar.

La adición de gelatina en los geles elaborados con mezclas de κ -carragenina-gelatina vuelve al sistema más sensible a la deformación debido al aumento en la rigidez del gel. Sin embargo, para las proporciones 1:5 y 1:10 el gel es más elástico.

Las funciones materiales G' y G'' fueron estimadas mediante el modelo generalizado de Maxwell al emplear 4 valores de λ y de η o G , encontrándose una diferencia entre los datos teóricos y los experimentales de alrededor del 1% , lo cual indica que este modelo se puede utilizar para predecir las funciones materiales de geles en un régimen de cizalla oscilatoria.

Para el líquido viscoelástico, todas las viscosidades del modelo de Maxwell son finitas y los tiempos de relajación que describen el sistema son menores a $1s$.

En el caso de los geles (sólido viscoelástico), al menos una de las viscosidades en el modelo de Maxwell es infinita, y los tiempos de relajación que describen mejor el comportamiento de los materiales son mayores de $1s$. El valor del modulo de rigidez, G' , correspondiente al tiempo de relajación que tiene una mayor contribución sobre el espectro de predicción, es similar al valor del modulo de almacenamiento G' .

BIBLIOGRAFIA

- ATTWOOL, P. T., ATKINS, E. D. T., UPSTILL, C., MILES, M. J. y MORRIS, V. J. (1986) Gellan gum. An x-ray fiber diffraction study. En *Gums and Stabilizers for the Food Industry 3* (G. O. Phillips, D. J. Wedlock y P. Williams, eds) Elsevier Applied Science Publishers, New York pp 135-145
- BAIRD, J. K., TALASHK, T. A. y CHANG, H. (1991) Gellan gum: effect of composition on gel properties. En *Gums and Stabilizers for the Food Industry 6*, (G. O. Phillips, D. J. Wedlock y P. Williams, eds) Elsevier Applied Science Publishers, New York pp 479-487
- BARNES, H. A., HUTTON, J. F. y WALTERS, K. (1989) *An Introduction to Rheology*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam
- BIRD, R. B., ARMSTRONG, R. C. y HASSAGER, O. (1987) *Dynamics of polymeric liquids*. John Wiley & Sons, Inc. New York
- DEA, I. C. M. (1993) Conformational Origins of Polysaccharide Solution and Gel Properties. En *Industrial Gums*, (R. L. Whistler y J. N. BeMiller, eds) Academic Press, Inc., 3a ed. San Diego, California pp 21-52
- DICKINSON, E. y STAINSBY, G. (1982) *Colloids in Food*. Elsevier Applied Science Publishers, New York
- DOUBLIER, J. L., LAUNAY, B. y CUVELIER, G. (1992) Viscoelastic Properties of Food Gels. En *Viscoelastic Properties of Foods* (M. A. Rao y J. F. Steffe, eds) Elsevier Applied Science, England, pp 371-434
- FENNEMA, O. R. (1985) *Introducción a la ciencia de alimentos*. Editorial Reverte, España

FERRY, J D (1980) *Viscoelastic Properties of Polymers* 3th de John Wiley & Sons, New York

GLICKSMAN, M (1982) *Food Hydrocolloids* Volume I CRC Press, Inc Florida

GLICKSMAN, M (1983) *Food Hydrocolloids* Volume II CRC Press, Inc Florida

KANG, K S y PETTITT, D J (1993) Xanthan, Gellan, Wellan and Rhamsan En *Industrial gums* (Whistler R L, et al, eds) Academic Press Sn Diego, California pp 371-380

KELCO, Inc (1994) Gellan gum Boletín técnico

KOKINI, J L, WANG, C-F, HUANG, H y SHRIMANKER, S (1995) Constitutive Models of Foods *J Texture Stud* 26, 421-455

LYNCH, M G y MULVIHILL, D M (1996) Rheology of κ -carrageenan gels containing caseins *Food Hydrocoll* 10 (2), 151-157

MARTINEZ, G (1996) Comunicación personal FES-Cuautitlan

MITCHELL, J R (1980) The rheology of gels *J Texture Stud* 11, 315-337

MOIRANO, A L (1977) Sulfated Seaweed Polysaccharides En *Food Colloids* (H D Graham, ed) The AVI Publishing company, Inc Westport, Connecticut

MORRIS, V J (1986) Gelation of Polysaccharides En *Functional properties of food macromolecules*, (J R Mitchell, y D A Ledward, eds) Elsevier Applied Science Publishers New York pp 121-170

PAPAGEORGIOU, M, KASAPIS, S y RICHARDSON, R K (1994) Steric exclusion phenomena in gellan/gelatin systems I Physical properties of single and binary gels *Food Hydrocoll* 8 (2), 97-112

PETTITT, D J (1986) Recent developments-future trends. En *Gums and stabilizers for the food industry 3*. (G O Phillips, D J Wedlock y P Williams, eds) Elsevier Applied Science Publishers New York pp 451-463

RODRIGUEZ, A I (1997) Propiedades reológicas dinámicas de geles formados por mezclas de Gelana- ι -Carragenina y Gelana-Xantana. Tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM

RODRIGUEZ, A I y TECANTE, A (1996) Dynamic rheological properties of gels formed by gellan-xanthan and gellan-carrageenan blend. En Proc XIIth Int Cong Rheol (Alt-Kadt, A, Dealy, J M, James, D F y William, M C eds), pp 789-790

ROSS-MURPHY, S B (1995) Rheological characterization of gels. *J Texture Stud* 26, 391-400

ROSS-MURPHY, S B (1995) Structure-property relationships in food biopolymer gels and solutions. *J Rheol*, 39 (6), 1451-1463

SANDERSON, G R (1990) Gellan. En *Food gels* (Harris P, ed) Elsevier Applied Food Science New York pp 201-232

SANDERSON, G R, BELL, V L y ORTEGA, D (1989) A comparison of Gellan Gum, Agar, κ -Carrageenan and Algin. *Cereal foods world* Vol 34, no 12, 991-998

STANLEY, N F (1990) Carrageenans. En *Food gels* (Harris P, ed) Elsevier Applied Food Science. New York pp 79-119

- STEFFE, J F (1992) *Rheological Methods in Food process Engineering* Freeman Press, New York
- SUTHERLAND, Y W (1994) Structure-function relationships in microbial exopolisaccharides *Biotech Adv* , vol 12, 393-448
- TAKO, M, SAKAE, A y NAKAMURA, S (1989) Rheological properties of gellan gum in aqueous media *Agric Biol Chem* 53 (3) 771-776
- TANG, J, TUNG, M A y ZENG, Y (1995) Mechanical properties of gellan gels in relation to divalent cations *J Food Sci* 60 (4), 748-752
- TECANTE, A y CHOPLIN, L (1994) Rheology of concentrated gellan systems En *Progress and Trends in Rheology IV* (Gallegos C , ed) pp 443-445, Steinkopff Verlag, Germany
- THERKELSEN, G R (1993) Carrageenan En *Industrial gums* (Whistler R L , et al, eds) Academic Press Sn Diego, California pp 371-380
- VANNESTE, K , SLOOTMAEKERS, D y REYNAERS, H (1996) Light scattering studies of the dilute solutions behaviour of κ -, ι - y λ -carrageenan *Food hydrocoll* 10 (1), 99-107
- WHISTLER, R. L (1993) Introduction to Industrial Gums En *Industrial Gums*, (R. L Whistler y J N BeMiller, eds) Academic Press, Inc , 3a ed San Diego, California pp 1-19
- WHITNEY, R (1977) Chemistry of Colloid Substances General Principles. En *Food colloids*, (H. D. Graham, de) AVI Publishing company Westport, Connecticut pp 1-65

ANEXO I

Modelo constitutivo de viscoelasticidad lineal

Un modelo constitutivo de viscoelasticidad lineal es una ecuación que describe todos los componentes del esfuerzo y la deformación en todos los tipos de comportamiento lineal. En el desarrollo de la ecuación general de viscoelasticidad lineal es empleado el principio de superposición de Boltzman, el cual asume que para un material viscoelástico lineal, es posible adicionar los esfuerzos resultantes de las deformaciones aplicadas, a diferentes tiempos (Kokini, 1995)

$$\tau(t) = \sum_{i=1}^N G(t-t_i) \dot{\gamma}(t_i) \quad (t > t_i) \quad (1)$$

donde $\dot{\gamma}(t_i)$ es el incremento de la deformación aplicada en el tiempo t_i , y $G(t-t_i)$ es una función del tiempo la cual relaciona el comportamiento esfuerzo-deformación

Haciendo uso de la forma integral de la ecuación (1), se obtiene la siguiente relación

$$\tau(t) = \int_0^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') \quad (2)$$

Si la deformación de corte es reemplazada por el tensor de deformación y el esfuerzo de corte es reemplazado por el tensor de esfuerzo, es posible obtener la siguiente forma del principio de superposición

$$\tau_{ij}(t) = \int_0^t G(t-t') \dot{\gamma}_{ij}(t') \quad (3)$$

Esta ecuación representa la ecuación general de viscoelasticidad lineal

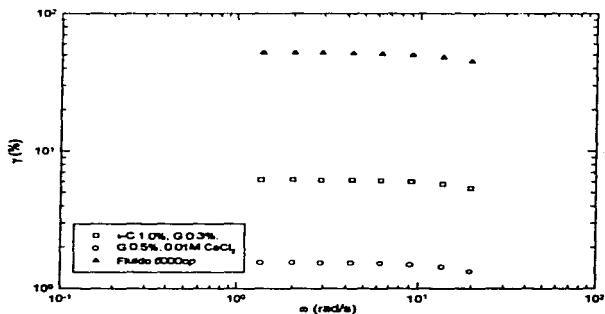
Para relacionar cuantitativamente todos los componentes del esfuerzo con todos los componentes de la deformación y la velocidad de deformación, es necesario determinar el módulo de relajación $G(t)$ en un experimento apropiado

ANEXO 2

Comportamiento de la deformación frente a un barrido de frecuencias

Para analizar la respuesta de la deformación, la cual debe ser constante en un barrido de frecuencias, se utilizaron tres diferentes muestras un fluido Newtoniano de alta viscosidad (6000 cp), un gel de gelatina a 0.5%, en presencia de 0.01M de CaCl_2 y un gel elaborado con la mezcla de γ -carragenina al 1.0% y gelatina a 0.3% con 0.01M de CaCl_2 .

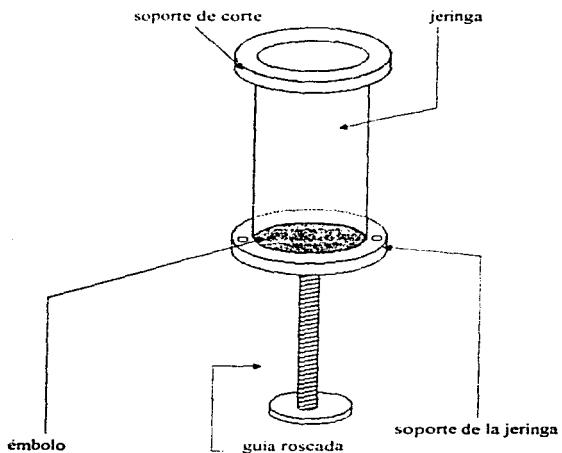
En esta pruebas fue posible observar que a las frecuencias de 13.6 y 19.7 rad/s, la deformación deja de ser constante, presentando una disminución en su valor. Esto implica una variación en los valores de los módulos G' y G'' obtenidos durante la experimentación.



Comportamiento de la deformación en un barrido de frecuencias

ANEXO 3

Representación esquemática del adaptador¹ empleado para el corte de los geles, el cual está constituido por las siguientes partes



¹ Este adaptador fue diseñado en el laboratorio L-313, conjunto "E", Facultad de Química.

ANEXO 4

Solución del modelo generalizado de Maxwell para el sistema de cizalla oscilatoria

$$\text{Modelo de Maxwell} \quad \tau + \lambda \frac{\delta \tau}{\delta t} = \eta \dot{\gamma}$$

$$\text{Sistema de cizalla oscilatoria (cinemática)} \quad \begin{aligned} 1) \gamma &= \gamma_0 \cos \omega t \\ 2) \dot{\gamma} &= -\gamma_0 \omega \sin \omega t \\ 3) \ddot{\gamma} &= -\gamma_0 \omega^2 \cos \omega t \end{aligned}$$

$$\frac{\tau}{\lambda} + \frac{\delta \tau}{\delta t} = \frac{\eta}{\lambda} \dot{\gamma}$$

$$\frac{\tau}{\lambda} e^{\lambda t} + \frac{\delta \tau}{\delta t} e^{\lambda t} = \frac{\eta}{\lambda} \dot{\gamma} e^{\lambda t}$$

$$\frac{\delta}{\delta t} (\tau e^{\lambda t}) = \frac{\eta}{\lambda} \dot{\gamma} e^{\lambda t}$$

$$\int \delta (\tau e^{\lambda t}) = \int \frac{\eta}{\lambda} \dot{\gamma} e^{\lambda t} \delta t$$

$$\tau e^{\lambda t} = \int \frac{\eta}{\lambda} \dot{\gamma} e^{\lambda t} \delta t$$

$$\tau = e^{-\lambda t} \int \frac{\eta}{\lambda} \dot{\gamma} e^{\lambda t} \delta t$$

Al resolver la integral por partes, se obtiene

$$\tau = \lambda e^{-\lambda t} \dot{\gamma} + \lambda \omega^2 \int e^{-\lambda t} \dot{\gamma} dt$$

nuevamente se resuelve la integral por partes, se obtiene

$$\tau = e^{-\lambda t} \left[\frac{\eta}{\lambda} \left(\lambda e^{-\lambda t} (\dot{\gamma} + \lambda \omega^2 \gamma) \right) \right]$$

sustituyendo γ y $\dot{\gamma}$ en la ecuación anterior, se obtiene

$$\tau = \frac{\eta(-\dot{\gamma} \cdot \omega \operatorname{sen} \omega t + \lambda \omega^2 \gamma \cdot \cos \omega t)}{(1 + \lambda^2 \omega^2)}$$

$$\tau = \frac{\eta \omega \dot{\gamma}}{1 + \lambda^2 \omega^2} (\lambda \omega \cos \omega t - \operatorname{sen} \omega t)$$

Si $\operatorname{sen} \omega t = 0$, entonces

$$G' = \cos \omega t$$

$$G' = \frac{\eta \omega^2 \lambda}{1 + \lambda^2 \omega^2}$$

Si $\cos \omega t = 0$, entonces

$$G'' = \operatorname{sen} \omega t$$

$$G'' = \frac{\eta \omega}{1 + \lambda^2 \omega^2}$$

Del principio de superposición de Boltzman (Anexo 1)

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^n \frac{\eta \lambda_i \omega^2}{1 + (\lambda_i \omega)^2}$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^n \frac{\eta \omega}{1 + (\lambda_i \omega)^2}$$