



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**CINÉTICA DE GELIFICACIÓN DIRECTA
CON ALGINATO DE SODIO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA EN ALIMENTOS**

PRESENTA:

ELIZABETH CRESCENCIO SANTIAGO

ASESORA: I.Q. GUADALUPE FRANCO RODRÍGUEZ

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2015



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
AVANZADA DE
MÉXICO

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

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

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

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

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

Cinética de gelificación directa con alginato de sodio

Que presenta la pasante: Elizabeth Crescencio Santiago
Con número de cuenta: 305086749 para obtener el Título de: Ingeniera en Alimentos

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

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcallí, Méx. a 14 de Octubre de 2014.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	I.Q. Guadalupe Franco Rodríguez	
VOCAL	Dra. María de la Luz Zambrano Zaragoza	
SECRETARIO	M. en C. Víctor Manuel Avalos Avila	
1er. SUPLENTE	I.A. Virginia López García	
2do. SUPLENTE	M. en C. Jonathan Coria Hernández	

DEDICATORIA

Dedico ésta tesis a las dos personas más importantes para mí, mis padres, que con esfuerzo y sacrificios me permitieron culminar una gran etapa en mi vida, siempre estaré infinitamente agradecida por todo su apoyo y sobretodo el amor que me han brindado siempre. Los amo.

A mis hermanos de quienes he aprendido cosas importantes:

Esthela mi única hermana a quien recuerdo en cada instante de mi infancia, gracias a ella aprendí a ser más dedicada, gracias por ser una persona muy perseverante y optimista. Patricio, de él aprendí a desear alcanzar mis metas y lograrlas. De Luis aprendí a querer conocer más y más y de José a ser alegre y trabajadora. Gracias por todo su apoyo hermanos los quiero mucho.

A mis dos sobrinos, Victor y Melanie, mis pequeños amores, llenaron de alegría nuestro hogar desde su llegada.

A mis amigos que han estado presentes en las diferentes etapas de mi vida, en especial a Bety con quien compartí la mayor parte de la carrera y que fue un gran apoyo a lo largo de ella. Gracias amiga te quiero.

A los profesores que fueron parte de mi formación siempre y sobre todo a los que me guiaron en ésta hermosa carrera.

A la UNAM porque es un gran orgullo pertenecer a ésta gran institución.

Infinitas Gracias a todos quienes han sido parte de mi vida, y que han y siguen dejando huella en mí.

ÍNDICE GENERAL

Página

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 Hidrocoloides

1.1.1. Alginato

1.1.2. Origen

1.1.3. Estructura

1.1.4. Clasificación

1.1.5. Propiedades físicas

1.1.6. Propiedades funcionales

1.1.7. Aplicaciones

1.1.8. Esferificación

1.2 Cinética de gelificación

1.2.1. Velocidad de reacción

1.2.2. Orden de reacción y constante de velocidad

1.2.2.1. Reacciones de orden cero

1.2.2.2. Reacciones de primer orden

1.2.2.3. Reacciones de segundo orden

1.2.3. Tiempo de vida media

1.3 Titulaciones con EDTA

1.3.1. EDTA

1.3.2. Indicadores metalocrómicos

1.4 Fenómeno de adsorción

1.4.1. Tipos de adsorción

1.5 Análisis de perfil de textura

1.5.1. Propiedades mecánicas

1.6 Esfericidad y volumen

1.6.1. Programa imageJ^{MR}

1.7 Calorimetría

1.7.1. Análisis térmico diferencial (DTA)

1.7.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

1.7.3. Termogravimetría (TG)

CAPITULO 2. METODOLOGÍA

2.1 Objetivo general

2.1.1. Objetivo particular 1

2.1.2. Objetivo particular 2

2.1.3. Objetivo particular 3

2.2 Métodos

2.2.1. Esferificación directa

2.2.2. Cuantificación de calcio

2.2.3. Cinética de gelificación	40
2.2.3.1 Velocidad de reacción	40
2.2.3.2 Orden de reacción y constante de velocidad	40
2.2.3.3 Tiempo de vida media	40
2.2.4. Análisis de perfil de textura	41
2.2.5. Esfericidad y volumen	42
2.2.6. Calorimetría	42
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	44
3.1. Esferificación directa	44
3.2. Cuantificación de calcio	44
3.3. Cinética de gelificación	47
3.3.1. Velocidad de gelificación	48
3.3.2. Orden de reacción y constante de velocidad	49
3.3.3. Tiempo de vida media	51
3.4. Esfericidad y volumen	52
3.5. Análisis de perfil de textura	52
3.6. Calorimetría	55
3.6.1. Análisis térmico diferencial (DTA)	55
3.6.2. Termogravimetría (TG)	57
CONCLUSIONES	61
ANEXO 1. CUANTIFICACIÓN DE CALCIO	63
ANEXO 2. ORDEN DE REACCIÓN Y CONSTANTE DE VELOCIDAD	66
ANEXO 2. ESFERICIDAD Y VOLUMEN	69
BIBLIOGRAFÍA	74

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
1. Estructura del alginato	5
2. Tipos de bloques en alginato	5
3. Configuración “caja de huevos”	9
4. Curva típica de concentración en función del tiempo	14
5. Concentración en función del tiempo para reacción de orden cero	16
6. $\ln [A]$ en función del tiempo para reacción de primer orden	18
7. $1/[A]_t$ en función del tiempo para reacción de segundo orden	19
8. Estructura química del EDTA	21
9. Reacción Metal-EDTA en presencia de un indicador metalocrómico	22
10. Variación del color con el pH del negro de eriocromo T	23
11. Estructura química del negro de eriocromo T	23
12. Curva típica del TPA	25
13. Representación de la esfera y cono inscritos en el cilindro	28
14. Zonas de transición típicas en una curva de a) DTA y b) DSC	32
15. Principales tipos de curva termogravimétricas	33
16. Diagrama de proceso de esferificación	37
17. Texturómetro TA 500	41
18. Calorímetro SDT 2960 Simultaneus	43
19. Celdas de aluminio para la prueba de calorimetría	43
20. Titulación con EDTA e indicador negro de eriocromo T	44
21. Termograma para $[CaCl_2]=0.2M$ y volumen de esfera 0.5mL	56
22. Termograma para $[CaCl_2]=0.2M$ y volumen de esfera 1.5mL	57
23. Curva termogravimétrica para $[CaCl_2]=0.2M$ y volumen de esfera 0.5mL	58

24. Curva termogravimétrica para $[\text{CaCl}_2]=0.2\text{M}$ y volumen de esfera de 1.5mL	59
25. Calcio absorbido y calcio en solución a una concentración de 0.05M (A) 0.5mL, (B) 1mL y (C) 1.5mL.	63
26. Calcio absorbido y calcio en solución a una concentración de 0.1M (A) 0.5mL, (B) 1mL y (C) 1.5mL	64
27. Calcio absorbido y calcio en solución a una concentración de 0.2 M (A) 0.5 mL, (B) 1 mL y (C) 1.5 mL	65
28. $\text{Ln} [\text{Ca}^{2+}]$ en función del tiempo a una $[\text{CaCl}_2]=0.05\text{ M}$ (A) 0.5 mL, (B) 1 mL y (C) 1.5 mL	66
29. $\text{Ln} [\text{Ca}^{2+}]$ en función del tiempo a una $[\text{CaCl}_2]=0.1\text{ M}$ (A) 0.5 mL, (B) 1 mL y (C) 1.5 mL	67
30. $\text{Ln} [\text{Ca}^{2+}]$ en función del tiempo a una $[\text{CaCl}_2]=0.2\text{ M}$ (A) 0.5 mL, (B) 1 mL y (C) 1.5 mL	68

ÍNDICE DE CUADROS

	Página
1. Fuentes de alginato	4
2. Clasificación de alginatos	6
3. Propiedades de diferentes tipos de alginatos	8
4. Usos industriales de alginatos	11
5. Tipos de esferas en la cocina molecular	12
6. Definición de propiedades texturales y mecánicas	27
7. Principales técnicas de análisis térmico	30
8. Condiciones de elaboración de esferas para cinética, esfericidad y volumen	38
9. Condiciones de elaboración de esferas para textura	38
10. Condiciones de elaboración de esferas para calorimetría	38
11. Volumen de solución de CaCl_2 y dispersión de alginato de sodio	38
12. Condiciones de prueba para calorimetría	42
13. Mg de calcio en las soluciones de inmersión a los diferentes tiempos, concentración de CaCl_2 y volúmenes de esfera.	45
14. Mg de calcio absorbido a diferentes concentraciones de CaCl_2 y volúmenes de esfera en los tiempos evaluados	46
15. Velocidad (mg/min) en los tiempos evaluados para cada concentración de CaCl_2 y volúmenes de esfera.	48
16. Constantes de velocidad para las diferentes variables evaluadas	49
17. Tiempo de vida media expresado en minutos para las concentraciones de CaCl_2 y volúmenes de esfera evaluados	51
18. Dureza para $[\text{CaCl}_2]=0.05\text{M}$ a los distintos volúmenes de esfera	53
19. Dureza para $[\text{CaCl}_2]=0.1\text{M}$ a los distintos volúmenes de esfera	54
20. Dureza para $[\text{CaCl}_2]=0.2\text{ M}$ a los distintos tamaños de esfera	54
21. Comportamiento del peso en función de la temperatura a una $[\text{CaCl}_2]=0.2\text{ M}$ y tamaño de esfera de 0.5 mL obtenido del termograma.	59

22. Comportamiento del peso en función de la temperatura a una $[\text{CaCl}_2]=0.2 \text{ M}$ y tamaño de esfera de 1.5 mL obtenido del termograma.	60
23. Dimensiones de esferas de $[\text{CaCl}_2]=0.05\text{M}$ y volumen de 0.5 mL	69
24. Dimensiones de esferas de $[\text{CaCl}_2]=0.05\text{M}$ y volumen de 1 mL	69
25. Dimensiones de esferas de $[\text{CaCl}_2]=0.05\text{M}$ y volumen de 1.5 mL	70
26. Dimensiones de esferas de $[\text{CaCl}_2]=0.1\text{M}$ y volumen de 0.5 mL	70
27. Dimensiones de esferas de $[\text{CaCl}_2]=0.1\text{M}$ y volumen de 1 mL	71
28. Dimensiones de esferas de $[\text{CaCl}_2]=0.1\text{M}$ y volumen de 1.5 mL	71
29. Dimensiones de esferas de $[\text{CaCl}_2]=0.2\text{M}$ y volumen de 0.5 mL	72
30. Dimensiones de esferas de $[\text{CaCl}_2]=0.2\text{M}$ y volumen de 1 mL	72
31. Dimensiones de esferas de $[\text{CaCl}_2]=0.2\text{M}$ y volumen de 1.5 mL	73

RESUMEN

El presente trabajo pretende dar a conocer las características cinéticas de la gelificación conocida como esferificación directa, la cual ha ido en aumento en su utilización en diferentes industrias, principalmente la alimentaria.

El centro de estudio es el hidrocoloide por lo que no se utilizó algún otro alimento para la esferificación. Se utilizó una concentración constante de alginato de sodio al 2%, ya que éste no fue un factor a evaluar.

Se evaluó la concentración de cloruro de calcio en 0.05, 0.1 y 0.2 M, los volúmenes de esfera fueron de 0.5, 1, y 2 mL y los tiempos de residencia en la solución cálcica en intervalos de 15 minutos hasta 120 minutos.

Se podrá observar que el comportamiento cinético de dicha gelificación sigue una reacción de primer orden debido a la interacción de las moléculas involucradas, también se incluyen los parámetros importantes como la velocidad de reacción, la constante de velocidad y el tiempo de vida media, mismos que se evaluaron a través de las variables ya mencionadas con el objetivo de analizar su efecto en las características finales de las esferas obtenidas en dicha gelificación.

Dentro de las características evaluadas se encuentran las propiedades mecánicas, determinadas por medio de texturómetro, ya que son importantes para el consumidor pues suelen ser diferentes dependiendo del uso que se les dé, así por ejemplo puede requerirse una esfera con mayor dureza para la microencapsulación de principios activos que para su uso en cocina molecular, y esto se logra con la utilización de una concentración de CaCl_2 mayor en conjunto con una esfera de menor tamaño.

La apariencia física también atrae e influye en el consumidor, por lo que lograr formas lo más parecidas a esferas es importante, no se tuvo algún problema puesto que al evaluar los geles a través del programa ImageJ^{MR} se obtuvieron dimensiones que corresponden a esferas.

Por otra parte las propiedades calorimétricas son importantes en los geles elaborados, ya que conocemos su resistencia al calor y con ello posibles formas de conservación, sin que puedan aparecer cambios en su estructura que afecten al uso o al consumidor específicamente. Se lograron esferas que son resistentes a temperatura ambiente, es decir, no se observaron cambios internos importantes, lo mayoritariamente relevante es que sufren una obvia deshidratación a altas temperaturas con el paso del tiempo.

Ésta investigación además de ofrecer mayor información acerca del alginato de sodio y su comportamiento cinético en la esferificación directa también brinda información necesaria para la elaboración de esferas en sus distintas aplicaciones, las características finales dependen de factores diversos y de la combinación de ello

INTRODUCCIÓN

La utilización de diversos hidrocoloides es de gran relevancia en la industria farmacéutica, agrícola, cosmética y sobre todo alimenticia debido a las propiedades funcionales que se fundamentan en dos de sus características: la capacidad de alterar las propiedades de flujo del agua y la posibilidad de formar geles (García, 2004), es por ello que la búsqueda de alimentos innovadores con características agradables al consumidor conlleva al uso de éstos.

El alginato de sodio es un hidrocoloide no ramificado, cuyas unidades monoméricas son los ácidos urónicos, una de las unidades deriva de la D-manosa y se llama ácido D-manurónico (M) y la otra es un efímero en el carbono 5, el ácido L-gulurónico (G) (Seira, 2008). Las propiedades funcionales del alginato de sodio están fuertemente relacionadas con la composición y secuencia de los ácidos M y G, la longitud del polímero del ácido D-manurónico es su mayor rasgo estructural y contribuye a la formación de un gel (Reyes, 2010). Una de las principales características del alginato es la de formar geles en presencia de iones polivalentes como el calcio (Cubero *et al.*, 2002). Un gel se define como la formación de masas semisólidas que engloban agua dentro de una red o malla tridimensional (Cubero *et al.*, 2002).

El método de gelificación con este hidrocoloide es comúnmente llamado esferificación en la que un líquido mezclado con un alginato, se sumerge en un baño cálcico y provoca formas esféricas de diferentes texturas y consistencias (Corell *et al.*, 2007), existen dos formas de esferificación, la “inversa” en la que el alimento proporciona el calcio y la “directa” en donde es necesaria una fuente externa de calcio. La forma de esfera se logra gracias a la interacción de los iones calcio y la estructura del alginato de sodio (Cubero *et al.*, 2002). Hoy en día este método es frecuentemente utilizado sobre todo en la gastronomía molecular debido a que son atractivas las formas esféricas, y los sabores que son encapsulados son variados, por ello los consumidores son atraídos por los platillos elaborados con estas esferas, además de que éstos geles son de fácil elaboración; en la encapsulación de microorganismos es muy utilizado ya que sirve como protección del mismo (Reyes, 2010), también en la encapsulación de medicamentos ya que puede conservarse el principio activo. Estas aplicaciones son comunes, sin embargo las características deseadas en cada una son variadas, es por ello que el estudio de

la esferificación es importante para su posterior utilización, además de la ampliación de la información sobre este hidocoloide. Las características finales de estas esferas dependen de diferentes variables como la concentración de calcio y el tamaño de esfera debido a la absorción de calcio que se da en el proceso, esta absorción puede ser analizada a través del estudio de la cinética de gelificación. La cinética es el área de la fisicoquímica que se encarga del estudio de la velocidad a la que tiene lugar una reacción y los efectos de las condiciones del ambiente que la rodea (Keith *et al.*, 1997), la velocidad constituye una indicación de la cantidad de moles de reactivo o producto que reaccionan o se producen en cierto periodo (Ball, 2004). De esta manera se puede establecer una relación entre la cinética de gelificación y las propiedades físicas y mecánicas y así utilizarse en otras aplicaciones.

Una de las propiedades físicas importantes a evaluar es el volumen ya que forma parte de la aceptación del consumidor así como la textura la cual es una propiedad mecánica y es indispensable igualmente para el consumidor y en la aplicación destinada

En el caso de las propiedades térmicas de los geles, un análisis térmico es útil para la determinación de las temperaturas de transición, ya que el aumento de temperatura puede provocar transformaciones físicas y químicas en un material (Matteini, 2001), lo cual es importante en el procesamiento de las esferas para evitar que éstas lleguen a desintegrarse o perder propiedades características de un gel. Esto se lleva a cabo a través de una prueba de calorimetría diferencial de barrido (DSC), y se logra a través de cambios en el flujo de calor durante el calentamiento de una muestra en un intervalo de temperatura (Sandoval *et al.*, 2005).

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 HIDROCOLOIDES

Los hidrocoloides son polímeros de alto peso molecular que al dispersarse en agua dan lugar a soluciones espesantes y/o gelificantes, generalmente se aplica este término a sustancias de composición polisacárida y de forma coloquial se conocen como gomas (Cubero, 2002). Las aplicaciones de las gomas se fundamentan en dos de sus características más importantes: la capacidad de alterar las propiedades de flujo del agua y la posibilidad de formar geles (García, 2004). Como característica principal y común se puede destacar que actúan sobre el agua que se encuentra libre en el medio en el que se aplican, llegando a reducir su movilidad y aumentando así su viscosidad (Cubero, 2002).

Las gomas se pueden obtener de varias fuentes, entre las naturales destacan: los exudados de plantas (árabiga, tragacanto, karaya, ghatti, entre otros), los extractos de algas marinas (agar, alginatos, carrageninas, furcellaranas), las semillas (guar, tragacanto, psyllium), los cereales (almidones), los extractos de plantas (pectina, arabinogalactana), las de origen animal (gelatinas, albúminas, caseinatos), y las de origen microbiano (dextrana, xantana, etc.). Entre las semisintéticas se pueden citar las celulosas modificadas (CMC, MC, HEC, HPC, HPMC), los almidones modificados, la pectina de bajo metoxilo, y el alginato de propilenglicol. Entre las sintéticas destaca la polivinilpirrolidona (PVP), la única aprobada para su empleo en alimentos en Estados Unidos (García, 2004).

1.1.1 Alginato

1.1.1.1 Origen

Las algas marinas crecen en gran cantidad en los océanos de todo el mundo, entre ellas están las algas pardas que es la materia prima de los alginatos. El alginato fue extraído de las algas pardas por tratamiento en medio alcalino y por primera vez fue estudiado en el siglo XIX por el químico E.C Stanford que lo llamo “algín” (Seira, 2008). La producción comercial de alginato se inició en Estados Unidos en los años 20 siendo utilizado en la industria alimentaria desde mediados del siglo XX (Corell, 2007). De las muchas diferentes especies de algas

pardas, las más extensamente usadas son *Laminaria hyperborea spp.*, *Macrocystis pyrifera spp.* y *Ascophyllum nodosum spp.* (Nussinovitch, 1997)

Una de las algas más importantes de las cual se extraen grandes cantidades de alginato es la *Macrocystis pyrifera spp* debido a que cumple con dos de las principales características para ser considerada de importancia industrial: existen en cantidades abundantes y los alginatos extraídos se aplican en diversas industrias por sus propiedades (Seira, 2008). Se encuentra como un componente estructural de la pared celular del alga, el algin se da como una mezcla insoluble de sales de calcio, magnesio, sodio y potasio de ácido algínico, el cual es un polisacárido lineal de alto peso molecular (Rosas, 1994). Todas las algas contienen entre el 20 y 30% de alginato sobre su peso en seco (Seira, 2008).

Existen varias especies de algas pardas de las cuales se ha extraído comercialmente el algin variando para cada una de ellas el contenido del mismo (cuadro 1.) (Rosas, 1994).

Cuadro 1. Fuentes de Alginato

FAMILIA	ESPECIE	LUGAR DE RECOLECCIÓN	CONTENIDO DE AC. ALGÍNICO (% B.S.)
Fucáceas	<i>Ascophyllum nodosum spp</i>	Gran Bretaña, Noruega, Canadá	20-30
Laminariáceas	<i>Laminaria digitata e hiperborea spp</i>	Francia, Gran Bretaña, Noruega.	15-40
Alariáceas	<i>Eklonia máxima spp</i>	Japón	29.6-38
Lessoniáceas	<i>Macrocysus pyrifera spp</i>	California, Australia	13-24

Fuente: Rosas, 1994

1.1.1.2 Estructura

Los alginatos son polímeros lineales no ramificados cuyas unidades monoméricas son los ácidos urónicos (azúcares donde el grupo CH₂OH del carbono 6 ha sido reemplazado por un grupo-COOH). Como se muestra en la figura 1, una de las unidades deriva de la D-manosa y

se llama ácido D-manurónico (M) y la otra es un efimero en el carbono 5 el ácido L-gulurónico (G). (Seira, 2008).

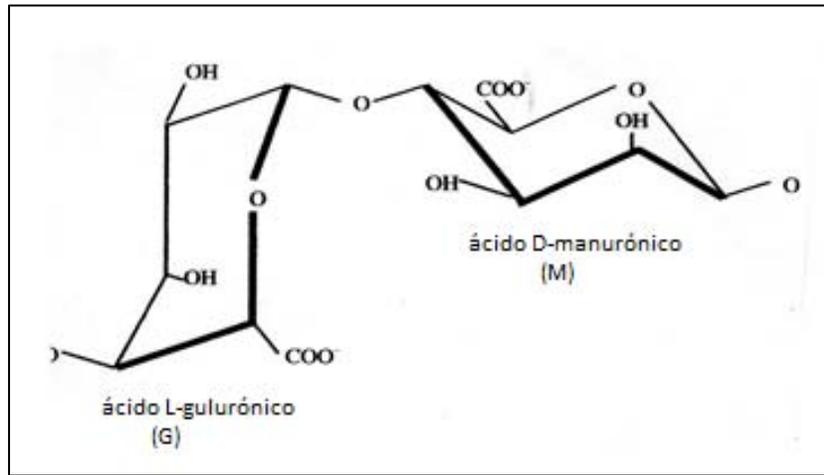


Figura 1. Estructura de alginato (Nussinovitch, 1997)

Los ácidos algínicos son copolímeros de ambos ácidos por formación de enlaces glucosídicos (1-4). Se encuentran en bloques de homopolímeros tanto L-gulurónico como D-manurónico y también heteropolímeros secuenciales (G-M) (Figura 2). Las regiones de bloques M corresponden a cadenas lineales mientras que los bloques G presentan una estructura en forma de bucle (Seira, 2008)

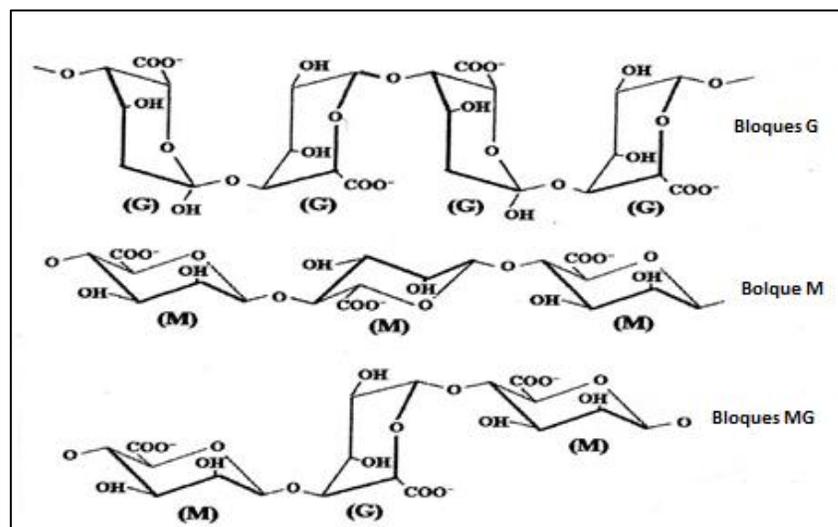


Figura 2. Tipos de bloques en alginato (Nussinovitch, 1997)

De acuerdo a los porcentajes de regiones M y G, que varían en las distintas especies de algas, serán las características de los geles de alginatos (Seira, 2008).

Se conocen alginatos de alto-M como de alto-G dependiendo de la relación cuantitativa entre los dos ácidos que forman la molécula de alginato. En general se encuentra:

- Alginatos de alto-M: Las cadenas son lineales y tienen la función de ayudar a dar conformación tridimensional aguantando a las cadenas G dando lugar a un tipo de gel dúctil, flexible, elástico y con poca sinéresis (Cubero, 2002).
- Alginatos de alto-G: las cadenas tienen una estructura en *zig-zag* y permiten una unión más fácil del calcio dándose la forma conocida como “caja de huevos” (Figura 3) que proporciona un gel consistente, rígido, quebradizo y con sinéresis (Cubero, 2002).

1.1.1.3 Clasificación

Los alginatos disponibles en el mercado se comercializan, en su mayoría, en forma de sales hidrosolubles, libres de celulosa, blanqueadas y purificadas (cuadro 2.) (Seira, 2008).

Cuadro 2. Clasificación de alginatos

Denominación Europea	Aditivo	Uso
E-400	Ácido alginico	Gelificante
E-401	Alginato de sodio	Gelificante
E-402	Alginato de potasio	Gelificante
E-403	Alginato de amonio	Gelificante
E-404	Alginato de calcio	Gelificante
E-405	Alginato de propilenglicol	Espesante

Fuente: Cubero, 2002

También se producen compuestos combinados como:

- Alginato de amonio-calcio
- Alginato de sodio-calcio

Los alginatos varían su solubilidad según su estructura y condiciones del medio (Cubero, 2002):

- El ácido algínico y las sales divalentes o trivalentes son insolubles. El alginato cálcico se puede llegar a dispersar en medio alcalino.
- Alginato sódico, potásico, amónico y de propilenglicol son solubles y pueden dar lugar a pastas en ausencia de iones calcio. En presencia de iones calcio forman geles.
- Los alginatos son solubles en los sistemas acuosos que tengan un nivel de pH cercano al neutro y tienden a la precipitación a pH ácido.
- Son solubles tanto a temperaturas altas como bajas.

1.1.1.4 Propiedades físicas

Los alginatos tienen una excelente estabilidad de almacenamiento a temperaturas moderadas ($\leq 24^{\circ}\text{C}$) pero a 32°C la estabilidad decrece para las sales y el propilenglicol tiende a ser insoluble.

El alginato, como polisacárido hidrofílico, absorbe humedad de la atmósfera, por lo tanto el contenido de humedad de equilibrio está relacionado con la humedad relativa del medio ambiente y su higroscopicidad (Rosas, 1994).

Las propiedades físicas típicas de un alginato de sodio refinado grado alimenticio se muestran en el cuadro 3.

Cuadro 3. Propiedades de diferentes tipos de alginatos

PROPIEDAD	ÁCIDO ALGÍNICO	ALGINATO DE SODIO	ALGINATO DE PROPILENGLICOL
Humedad (%)	7	13	13 max
Cenizas (%)	2	23	10 max
Color	Blanco	Marfil	Crema
Gravedad específica	---	1.59	1.46
Densidad (Kg/m ³)	---	875.01	540.03
Temperaturas (°C) de oscurecimiento	160	150	155
de carbonización	250	340-460	220
de calcinación	450	480	400
Calor de combustión (cal/g)	2.8	2.5	4.44

Fuente: Glicksman, 1969

1.1.1.5 Propiedades funcionales

La mayor ventaja de los alginatos es su comportamiento en solución acuosa. Una variedad de cationes se combina con los grupos carboxilos de alginatos, lo que se traduce en un cambio importante de sus propiedades y funcionalidad.

La conformación estructural es una de las características más importantes de los alginatos ya que reacciona con cationes polivalentes, como el calcio, que se ubica en los espacios formados entre los bloques de ácido gulurónico (Seira, 2008).

Viscosidad

La acción del calcio permite la unión de dos cadenas de polímero con lo que se consigue aumentar mucho el peso molecular y el volumen de las moléculas, aumentando la viscosidad (Seira, 2008).

La viscosidad depende de la longitud de las moléculas: cuanto mayor sea la longitud de las cadenas más alta será la viscosidad, al dispersarse en agua las moléculas se hidratan y aumentan la viscosidad. Las moléculas disueltas no son completamente flexibles, la rotación de los enlaces glucosídicos a lo largo de los bloques G se ve impedida dando lugar a un endurecimiento de la cadena, éstas soluciones son altamente viscosas (Seira, 2008).

Gelificación

Se define como gel a la formación de masas semisólidas que engloban agua dentro de una red o malla tridimensional (Cubero, 2002).

Todas las uniones de los diferentes bloques son 1-4 siendo los del ácido manurónico configuración β y las del gulurónico de configuración α . La reactividad con el calcio para la formación de los geles es una función directa de la longitud promedio de los bloques (G), por esta razón presentan una fuerte capacidad gelificante puesto que poseen grandes fracciones G-G (Seira, 2008).

Una de las características distintivas de los alginatos es su capacidad para formar geles en presencia de iones divalentes y polivalentes, siendo el calcio el más importante. Un ión calcio presenta dos cargas positivas capaces de combinar dos grupos funcionales COO^- libres de la molécula de alginato. Estos iones calcio forman puentes uniando dos cadenas de alginato alto-G, creando la estructura “caja de huevos” (Figura 3) (Cubero, 2002).

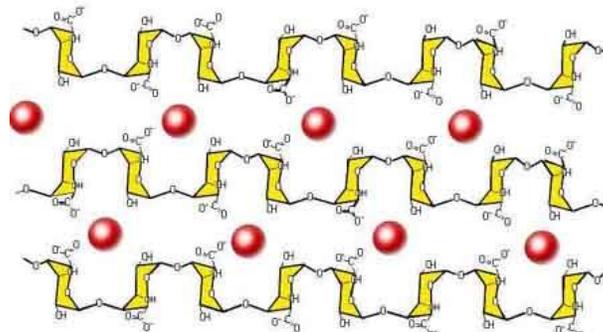


Figura 3. Configuración “caja de huevos” Fuente: Paredes, 2011.

La formación de geles de alginato es compleja ya que intervienen distintos componentes:

- Alginato: A mayor proporción de alginato en el producto, el gel será más firme pero puede dar lugar a texturas extrañas.
- Sal cálcica: Condiciona sensiblemente la consistencia y textura del gel que se forma, de manera que, cuando el calcio es abundante en el medio el gel será fuerte pero granuloso, y si es bajo, el gel será más débil o únicamente conseguirá un aumento de la viscosidad.
- Secuestrante: Si se aumenta su concentración en el medio a gelificar retarda la formación del gel. Por lo contrario si se disminuye la fuente secuestrante, interaccionarán rápidamente el calcio y el alginato.

La actividad o comportamiento del alginato de sodio se ve afectada en general por dos factores: (Cubero, 2002)

- 1) Temperatura: A temperatura alta no gelifican porque las cadenas tienen exceso de energía y no se alinean para formar un gel.
- 2) pH: A pH ácido aumenta la viscosidad y dependiendo de los iones de calcio disponibles, puede llegar a gelificar a pH =5.

1.1.1.6 Aplicaciones

Los alginatos tienen aplicaciones en diferentes industrias debido a sus propiedades funcionales (Cuadro 4.). Dada su estabilidad al calor los alginatos son utilizados en sistemas termorreversibles, pueden usarse como agentes gelificantes en helados o como estabilizadores en combinación con agentes secuestrantes. Sus propiedades de viscosidad son usadas en salsas, aderezos para carne, bebidas de leche y rellenos de pastelería. En jugos se utiliza alginato de propilenglicol debido a que este no precipita a bajos niveles de pH (Rosas, 1994).

Cuadro 4. Usos industriales de alginatos

Industria	Uso	Producto
Alimentos	Estabilizador de emulsiones Agente gelificante Espesante Estabilizador de espumas	Helado Postres tipo gelatina, rellenos de panificación, sustitutos de frutas y cubiertas de embutidos. Salsas y aderezos, Productos enlatados, congelados, deshidratados. Cerveza, vinos
Farmacéutica	Emulsificador y espesante Agente desintegrador Gel absorbente Agente se suspensión	Jabones, lociones y shampoos Tabletas Vendajes quirúrgicos Ungüentos y antibióticos
Agricultura	Agente de retención de agua	Acondicionador de suelos
Papel	Agente se suspensión	Corte y dimensionamiento de papel
Textil	Espesante, gelificante	Impresión de géneros
Otras industrias	Agente gelificante	Explosivos (geles de alginato-borato) Odontología (impresiones dentales) Juguetería (moldes para juguetes) Fotografía (endurecimiento de geles) Tratamiento de aguas (agente floculante) Biocatalizadores (inmovilización de enzimas y células)

Fuente: (García, 2004)

1.1.1.7 Esferificación

La esferificación es una técnica culinaria que se puso en práctica en el Bulli en el año 2003. Se trata de la gelificación controlada de un líquido mezclado con alginato, que sumergido en un baño de sal de calcio provoca formas esféricas de diferentes tamaños a los que se han llamado: caviar, huevos, ñoquis, ravioles, etc, como se muestra en el cuadro 5. (Corell et al, 2007).

Existen dos tipos de esferificación, la básica o directa y la indirecta o inversa:

Esferificación directa: Se añade alginato de sodio al producto que se desea gelificar, produciendo un líquido viscoso y denso, se sumerge en una solución de cloruro de calcio, produciéndose formas esféricas que tienen una textura semi-sólida en la superficie y líquida en el centro. Si se deja por mucho tiempo la esfera dentro de la solución de cloruro de calcio, este se llega a gelificar en su totalidad (Molina, 2011). Dependiendo del grado de acidez del producto se añade citrato de calcio con el fin de equilibrar el pH del alimento.

Esferificación Indirecta: El producto que se esferifica debe contener cloruro de calcio y se sumerge en la dispersión de alginato de sodio. Si el producto contiene calcio en su composición original (leche, yogurt, entre otros) no se agrega otra sal para lograr que gelifique la esfera. Por lo tanto el gel de alginato crece alrededor de la esfera pero por dentro permanece líquida (nunca se gelifica en su totalidad) (Molina, 2011).

Estas técnicas permiten obtener esferas de diferentes tamaños. En ambas técnicas las esferas se pueden manipular ya que son ligeramente flexibles, se pueden introducir elementos sólidos que quedarán en suspensión en el líquido por lo que se obtendrán dos sabores en una elaboración.

Cuadro 5. Tipos de esferas en la cocina molecular

Ravioles	Se sumerge una cantidad determinada de producto con sus pertinentes productos esferificantes, el tamaño es parecido a una cereza.
Ravioles rellenos	Se sumerge una cantidad determinada de producto con sus pertinentes productos esferificantes, pero a media formación de la esfera se añade en su interior un líquido que se cubre al añadir más producto gelificante.
Caviar	Se dejan caer pequeñas gotas (por medio de una jeringa) en una solución y se retira al momento.
Espaguetis líquidos	Con una jeringa, se realizan círculos en forma de espiral sin detener en ningún momento el líquido de producto. Dichos espirales no se llegan a pegar entre sí, debido a que gelifican al instante y sedimentan en el agua.

Fuente: Molina 2011

1.2 CINÉTICA DE GELIFICACIÓN

La cinética es el área de la fisicoquímica que se encarga del estudio de la velocidad a la que tiene lugar una reacción y los efectos de las condiciones del ambiente que la rodea; por lo que también tiene que ver con el estudio de los factores que determinan o controlan la rapidez de un cambio químico; tales como: la naturaleza de los reactivos o productos, concentración de las especies que reaccionan, el efecto de la temperatura, la presencia de agentes catalíticos, entre otros (Keith *et al.*, 1997).

Una comprensión adecuada de cualquier proceso requiere aportaciones tanto de la cinética como de la termodinámica (Molina, 2011). Así mientras la termodinámica permite conocer hasta donde se puede llegar en una reacción química, la cinética permite conocer con que velocidad se desarrolla, así como cuáles serán las contribuciones cuantitativas de cada uno de los factores que influyen en la velocidad. En los sistemas homogéneos las variables que influyen son la temperatura, la presión y la composición. En los sistemas heterogéneos el problema es más complejo ya que habrá además que considerar el transporte de materia entre fases y el modo en que contactan dichas fases (Izquierdo, 2004).

La cinética de gelificación del alginato puede ser afectada por la temperatura a la que ocurre la gelificación, así como por la concentración de alginato y concentración del ion. (Burey *et. al*, 2008).

1.2.1 Velocidad de reacción

En el curso de una reacción química, las concentraciones de todas las especies varían en tiempo, cambiando las propiedades del sistema. La velocidad de la reacción se calcula mediante el valor de cualquier propiedad adecuada que pueda relacionarse con la composición del sistema como una reacción del tiempo. (Castellan, 1998).

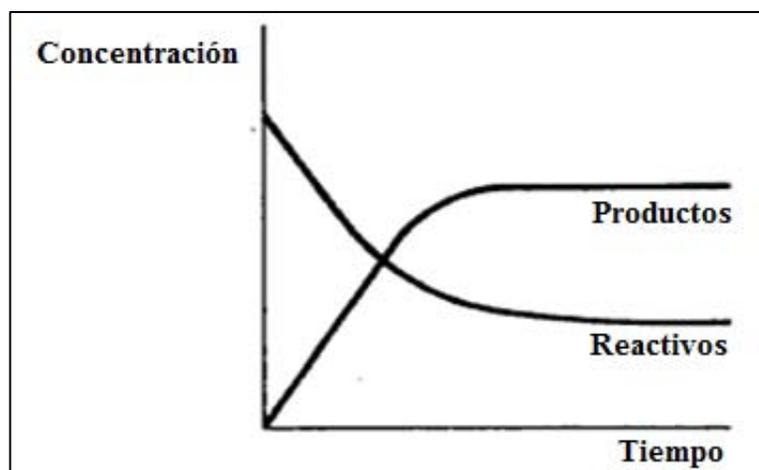


Figura 4. Curva típica concentración en función del tiempo. Fuente: Castellan, 1998.

La rapidez de una reacción constituye una indicación de la cantidad de moles de reactivo o producto que reaccionan o se producen en cierto periodo (Ball, 2004). En la figura 4 se puede observar la curva típica de concentración con respecto al tiempo en la que se aprecia que al transcurrir éste, los productos van aumentando su concentración y por lo contrario los reactivos disminuyen.

La velocidad de reacción se define como la disminución de concentración de uno de los reactivos en unidad de tiempo.

Esta definición puede expresarse empleando la notación del cálculo diferencial. “[A]” representa la concentración del reactivo “A”, medida al tiempo “t”, entonces la velocidad se define como (Latham, 1980):

$$V = -d[A]/dt \quad (1)$$

El signo negativo se coloca debido a que la concentración de reactivo disminuye al aumentar el tiempo.

En general una rapidez de reacción puede expresarse como un cambio en la cantidad de reactivo o producto entre un intervalo de tiempo. Matemáticamente se formula de la siguiente manera (Ball, 2004):

$$\text{rapidez} = \frac{\text{cambio en cantidad}}{\text{cambio en el tiempo}} = \frac{\Delta(\text{cantidad})}{\Delta(\text{tiempo})} \quad (2)$$

La rapidez de reacción puede expresarse numéricamente y, por lo general se refieren a la rapidez con determinado grado de avance de la reacción, casi siempre al principio. No obstante esta rapidez numérica es exacta solo para dicho punto. Si cambian las condiciones el valor numérico de la rapidez ya no resulta generalmente válida.

En la mayoría de las reacciones, la rapidez inicial se relaciona con las cantidades iniciales de algunos o todos los reactivos. Experimentalmente se encuentra que la rapidez inicial es proporcional a la concentración de algunos o todos los reactivos, elevada a algún exponente. Expresando matemáticamente para una reacción general ($aA + bB \rightarrow$ productos) se tiene (Ball, 2004):

$$\text{rapidez} \propto [A]^m * [B]^n \quad (3)$$

Con el fin de transformar esta proporcionalidad en igualdad, se introduce una constante de proporcionalidad “k”:

$$\text{rapidez} = k * [A]^m * [B]^n \quad (4)$$

La constante de proporcionalidad k es la constante de rapidez de la reacción y normalmente es independiente de las concentraciones exactas de A y B (Ball, 2004).

Para cualquier reacción en particular, el valor de k es constante a una temperatura y presión dadas, y resulta una medida cuantitativa de reactividad química (Latham, 1980)

La ecuación 4 recibe el nombre de ley de la rapidez de una reacción. Las leyes de la rapidez de una reacción deben determinarse experimentalmente, bajo diferentes condiciones de concentraciones iniciales.

1.2.2 Orden de reacción y constante de velocidad (k)

En la ecuación 3, las letras m y n reciben el nombre de órdenes, los cuales frecuentemente son números enteros, aunque en ocasiones especiales se encuentran como números

fraccionarios. Formalmente se definen como la suma de los exponentes de los términos de concentración que aparecen en la forma diferencial de la ley de velocidad (Latham, 1980).

Considerando una ley de rapidez con un solo componente para la descripción de las diferentes leyes de rapidez, se presenta la ecuación 5.

$$\text{rapidez} = k * [A]^n \quad (5)$$

1.2.2.1 Reacciones de orden cero

Estas reacciones son poco comunes, por ejemplo ocurre en la conversión en acetaldehído del alcohol etílico ingerido en el cuerpo. El análisis es similar en todas las reacciones. La ecuación 6 muestra la ley de rapidez para orden cero (Ball, 2004).

$$\frac{d[A]}{dt} = k * [A]^0 = k \quad (6)$$

Es decir la rapidez de desaparición de A es igual a la constante de este orden. La gráfica de la concentración de reactivo en función del tiempo es una recta (Figura 5).

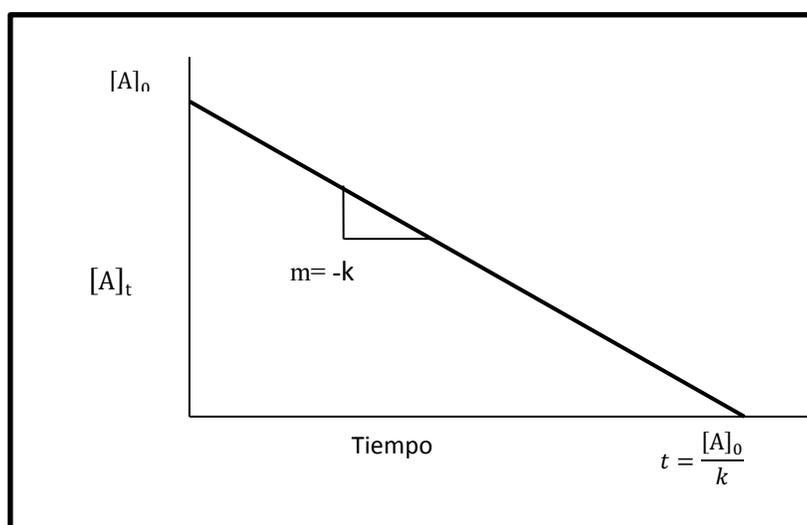


Figura 5. Concentración en función del tiempo para una reacción de orden cero. Fuente: Ball, 2004

La recta es característica para una reacción de orden cero. Constituye la única gráfica (en el caso de leyes de rapidez simples) que tiene intersección con el eje x como se aprecia en la figura 5.

1.2.2.2 Reacciones de primer orden

Una reacción de *primer orden* es aquella cuya cinética se rige por una ley de rapidez de reacción en la que el orden es 1 (Ball, 2004); es decir,

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^1 \quad (7)$$

Todos los procesos radiactivos espontáneos y varios procesos químicos son reacciones de primer orden. Aislando los términos de la especie A en un lado y las demás del otro lado se tiene (Ball, 2004):

$$-\frac{d[A]}{[A]} = -k * dt \quad (8)$$

El exponente uno, no se coloca, pues es obvia su presencia. Integrando la ecuación suponiendo que a tiempo inicial t_i , la cantidad de A se representa como $[A]_i$ y en determinado tiempo final t_f , se representa como $[A]_f$ (Ball, 2004) se tiene:

$$\ln \frac{[A]_i}{[A]_f} = k(t_f - t_i) \quad (9)$$

Normalmente cuando se mide un proceso, el tiempo inicial se iguala a cero y el tiempo final es el transcurrido. Al utilizar $[A]_0$ para indicar la cantidad inicial del reactivo A en el tiempo cero y $[A]_t$ para la cantidad en cierto tiempo t, se escribe de la siguiente manera:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = k * t \quad (10)$$

Donde t representa el tiempo transcurrido. Esta ecuación recibe el nombre de forma integrada de una ley de rapidez de primer orden, ya que constituye la ecuación básica que

relaciona la forma en que varía la concentración de **A** con el tiempo. Otra forma de representar esta ecuación consiste en expresarla en logaritmos por lo tanto:

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt \quad (11)$$

Esta ecuación tiene la forma de una recta $y = mx+b$, donde y es el $\ln [A]_t$, la pendiente m es $-k$, x es el tiempo t y la intersección con el eje y , $b = \ln [A]_0$. La gráfica de los logaritmos en función del tiempo será una recta como la de la figura 6 y se tendrá una pendiente $-k$ (Ball, 2004).

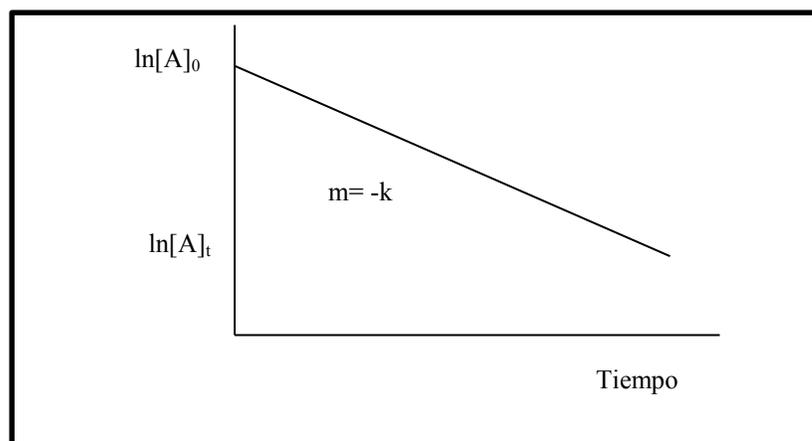


Figura 6. $\ln [A]$ en función del tiempo para reacción de primer orden. Fuente: Ball, 2004.

1.2.2.3 Reacciones de segundo orden

Una reacción de *segundo orden* se define mediante la ley de rapidez

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad (12)$$

Siguiendo el mismo procedimiento que para la ley de rapidez de primer orden. Se agrupan las variables de **A** en un miembro y las del tiempo en otro.

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k * dt \quad (13)$$

Al integrar ambos miembros de la ecuación entre los límites final e inicial, obtenemos la ley de rapidez de una reacción de segundo orden de forma integrada.

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = k * t \quad (14)$$

Reformulando para obtener la ecuación de una recta, se tiene:

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (15)$$

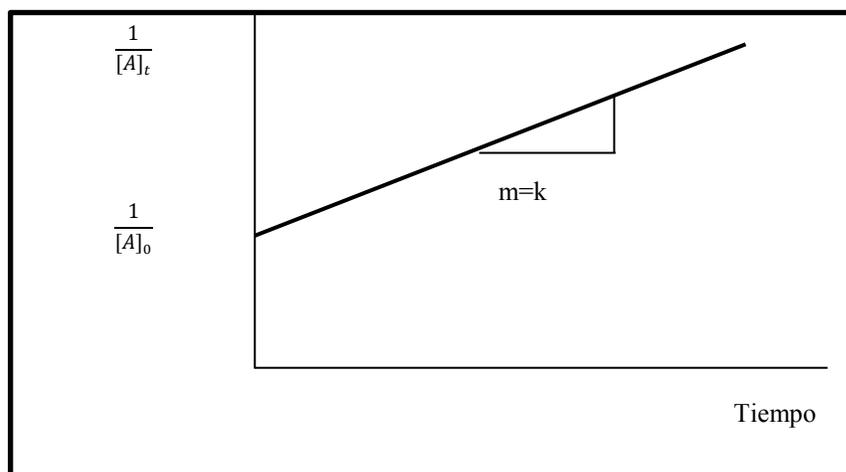


Figura 7. $1/[A]_t$ en función del tiempo para reacción de segundo orden. Fuente: Ball, 2004

En esta ecuación de línea recta, y es $1/[A]_t$ la pendiente es k y la intersección con el eje y, b, es $1/[A]_0$, el inverso de la cantidad inicial de la especie **A**. Lo anterior es característico de una reacción de segundo orden ya que en ninguna otra reacción da como resultado una recta cuando se gráfica $1/[A]_t$ en función del tiempo, como lo muestra la figura 7 (Ball, 2004).

Existen otros ejemplos de leyes de rapidez simples, y las integraciones de dichas leyes de rapidez obedecen el mismo procedimiento utilizado en las leyes de rapidez integradas para reacciones de primer y segundo orden, (Ball, 2004).

1.2.3 Tiempo de vida media

En algunos casos resulta conveniente definir la velocidad de una reacción química estableciendo el tiempo consumido para que la reacción se dé en un 50%, esto se conoce como vida media. Se utiliza para describir la velocidad de desintegración radiactiva, en la cual, la vida media es independiente de la cantidad de material presente. Para otros órdenes de reacción la vida media depende de la concentración inicial, así como de la constante de velocidad.

Reacción de orden cero: La vida media depende de la cantidad inicial

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2*k} \quad (16)$$

Reacción de primer orden: La vida media de una reacción de primer orden es el tiempo necesario para que reaccione la mitad de la cantidad original. La ecuación para este término es:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (17)$$

Reacciones de segundo orden: Solo en las reacciones de primer orden la vida media es independiente de la cantidad inicial y una característica de la reacción. En el caso de otro orden de reacción, puede definirse una vida media, pero siempre se incluirá la cantidad inicial en la expresión. Por ejemplo, en reacciones de segundo orden la vida media puede definirse como: $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k*[A]_0} \quad (18)$$

La ecuación 18 muestra que conforme crece la cantidad inicial $[A]_0$, disminuye el tiempo que se requiere para que la mitad de reactivo reaccione.

1.3 TITULACIONES CON EDTA

1.3.1 EDTA

El ácido etilendiaminotetraacético es comúnmente abreviado como EDTA (Skoog, 1996), y su estructura es la que se muestra en la figura 8.

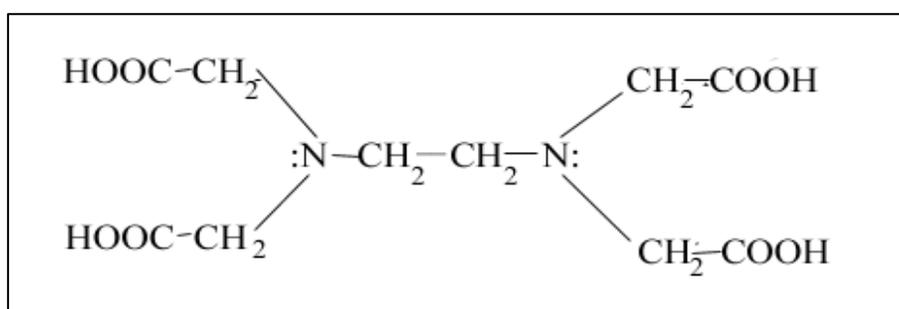


Figura 8. Estructura química del EDTA. Fuente: Skoog, 1996

El EDTA puede ser obtenido con alta pureza en la forma de ácido (se representa H_4Y) o en la forma de sal disódica dihidratada ($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$) (Ospina, 2010).

La molécula de EDTA tiene seis puntos potenciales de enlace con un ion metálico: los cuatro grupos carboxílicos y los dos grupos amino, siendo así un ligando hexadentado.

Este compuesto forma complejos estables de estequiometría 1:1 con un gran número de iones metálicos en solución acuosa. Este reactivo es importante no solo porque forma quelatos con todos los cationes sino también porque la mayoría de estos quelatos son tan estables que pueden servir de base de métodos de valoración. Esta estabilidad se debe a la capacidad de la molécula del reactivo de enlazarse por varios puntos del catión (Skoog, 1997).

1.3.2 Indicadores metalocrómicos

El punto final de una titulación con EDTA se puede determinar por medio de un indicador metalocrómico. Este tipo de indicadores forma complejos metálicos de diferente color al del colorante libre, contienen grupos ácidos y básicos y muchos muestran propiedades ácido-base. Para lograr un funcionamiento satisfactorio de un indicador metalocrómico, es necesario fijar un intervalo de pH apropiado mediante la utilización de soluciones tampón (Ospina, 2010).

El punto final en la titulación de un ion metálico (M) con EDTA en presencia de un indicador metalocrómico (Ind) considera la siguiente reacción (Ospina, 2010):

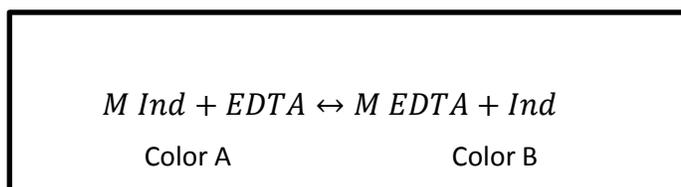


Figura 9. Reacción Metal-EDTA en presencia de un indicador metalocrómico Fuente: Ospina, 2010.

Al empezar la valoración del ion metálico con EDTA se añade una pequeña cantidad del indicador y toma el color **A** por formación del complejo M-Ind. Al añadir el valorante EDTA se forma el complejo M-EDTA hasta que se agota el ion metálico libre. Al añadir un ligero exceso de EDTA ocurre la reacción de desplazamiento anterior y se produce el cambio de color (Ospina, 2010).

Uno de los indicadores metalocrómicos mas empleados es el negro de eriocromo T (Figura 10), que forma complejos coloreados con Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} y otros iones metálicos. A este indicador se le puede simbolizar como H_3Ind tiene distintos colores a diferentes valores de pH:

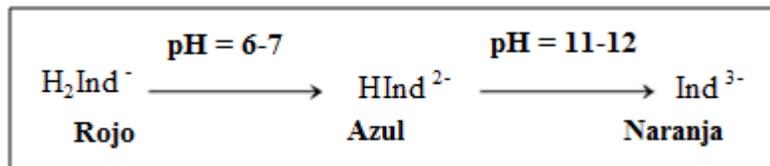


Figura 10. Variación del color con el pH del negro de eriocromo T. Fuente: Ospina, 2010

Durante una titulación directa con EDTA empleando negro de eriocromo (figura 11), inicialmente la mayor parte del metal está presente en forma libre y solo una pequeña porción está combinada con el indicador añadido, produciéndose una coloración roja. Al agregar EDTA, este se combina progresivamente con el ion metálico libre. Cuando todo el metal ha formado un complejo, la siguiente gota de solución de EDTA toma el metal del complejo del indicador y se observa el color azul, lo cual señala el punto final de la titulación. La figura 10 muestra el cambio de color mencionado. (Ospina, 2010).

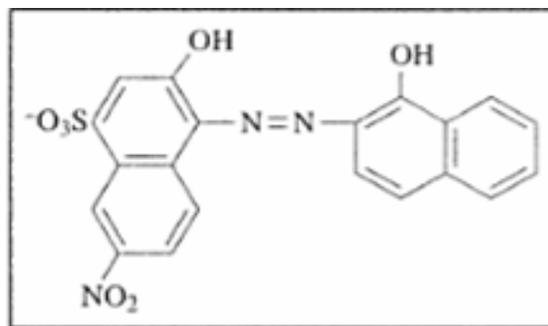


Figura 11. Estructura química del negro de eriocromo T. Fuente: Skoog, 1996.

1.4 FENÓMENO DE ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso de equilibrio que consiste en la capacidad de algunos sólidos para hacer que ciertas sustancias específicas de una solución se concentren en la superficie de estos sólidos, la diferencia con la absorción es que esta última implica la acumulación de la sustancia absorbida en todo el volumen del absorbente, no solo en la superficie. (Molina, 2011).

1.4.1 Tipos de adsorción

El grado de solubilidad de una sustancia disuelta es uno de los factores que determina la intensidad de la primera fuerza impulsora que tiene que ver con la afinidad del soluto con el disolvente, cuanto mayor es la solubilidad más fuerte es el enlace soluto-disolvente e inferior es el grado de adsorción (Molina, 2011).

La segunda fuerza impulsora para la adsorción proviene de la afinidad específica del soluto por un sólido. Se diferencian tres tipos (Seira, 2008).

a) Química: Se da cuando el adsorbente (fase sólida que adsorbe) y el adsorbato (sustancia que se adsorbe) se unen mediante enlaces químicos. La interacción química entre ambas especies hace que el proceso sea en la mayoría de los casos un proceso irreversible.

En la adsorción química es necesaria la energía de activación para que se inicie el cambio químico, por ello suele ocurrir a temperaturas más elevadas que la adsorción física.

b) Física: Es un fenómeno fácilmente reversible, es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción de las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida. Estas fuerzas son las llamadas “fuerzas de Van der Waals”. Las moléculas están libres para trasladarse dentro de la interfase. Este tipo de adsorción es la más frecuente y suele predominar a temperaturas bajas.

c) Intercambio iónico: Es resultado de la atracción electrostática de los iones de una sustancia que se concentra en la superficie del sólido. La carga del ión es el factor que determina la adsorción por intercambio iónico.

1.5 ANÁLISIS DE PERFIL DE TEXTURA

La textura es un componente fundamental de la percepción sensorial del alimento directamente relacionado con su estructura (Reyes 2010). Se le puede considerar como una propiedad mecánica de los alimentos que puede ser percibida por el tacto. (Ibarz, 2000).

Durante el proceso de elaboración y consumo de los alimentos, los sistemas, como los geles, están sujetos a deformaciones, pueden provocar que el alimento se rompa o fracture. Para experimentos de deformación grande, se utilizan dispositivos tales como los instrumentos de ensayo de compresión y tensión, como lo son los analizadores de textura. Éstos a menudo miden los esfuerzos y la deformación de los sistemas completamente gelificados que tienen relevancia en las propiedades finales del material. Se pueden agrupar los métodos en tres tipos: fundamentales, imitativos y empíricos (Molina, 2010).

Métodos imitativos: La textura de un gel se obtiene mediante el análisis de la curva fuerza/deformación generada por la compresión de una muestra de gel utilizando un analizador de textura conocido como análisis de perfiles de textura (TPA por sus siglas en inglés Texture Profile Analysis) desarrollada originalmente por *General Foods* en 1960 (Molina, 2011).

El Análisis de perfil de textura es un experimento que involucra dos o más ciclos de compresión de una muestra entre dos superficies paralelas, y en el que se obtiene gráficamente la fuerza aplicada frente al desplazamiento, evaluándose el área por debajo de la curva de cada uno de los dos ciclos (Ibarz, 2000).

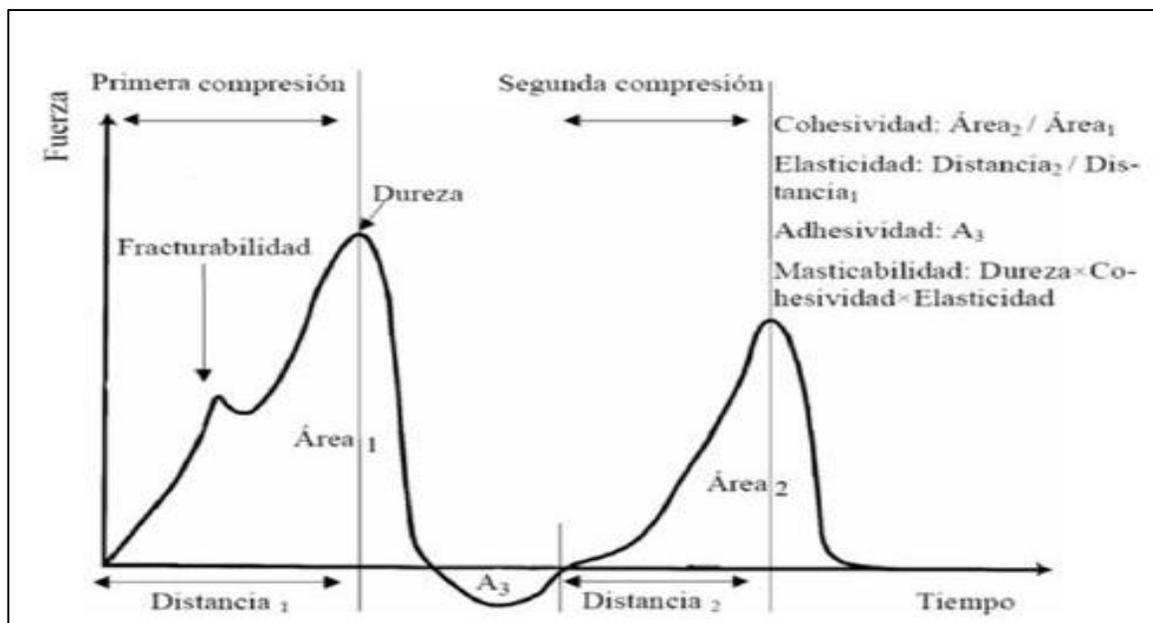


Figura 12. Curva típica del TPA. Reyes, 2010

Este análisis es ampliamente utilizado debido a que a partir de la curva fuerza-tiempo (Figura 12) se obtienen ocho características texturales, cinco primarias y tres calculadas o secundarias que han mostrado buena correlación con los atributos sensoriales de textura respectivos, esto es posible porque en el ATP se imitan las condiciones a las que se somete el alimento durante su ingestión, donde una muestra es sometida a compresión en dos ciclos consecutivos (Reyes, 2010).

1.5.1 Propiedades mecánicas

Son un grupo de características mecánicas que surgen del arreglo macro y microestructural de sus componentes, este arreglo está relacionado con la deformación, la desintegración y el flujo del material bajo una fuerza, y se miden objetivamente a través de funciones de masa, tiempo y distancia (Lobato et al, 2000 citado en Reyes, 2010). En el cuadro 6 se muestra la definición de las propiedades texturales.

- a) Atributos geométricos son aquellos relacionados con la forma o la orientación de las partículas del alimento, como la granulosidad, cristalinidad, porosidad y fibrosidad entre otros.
- b) Atributos de composición aparentemente indican la presencia de algún componente del alimento, como serían la humedad, grasosidad, harinosidad, etc.
- c) Atributos mecánicos son aquellos que indican el comportamiento mecánico del alimento ante la deformación y pueden a su vez dividirse en primarios y secundarios (Reyes, 2010).

Cuadro 6. Definición de propiedades texturales y mecánicas

PROPIEDAD	CARACTERÍSTICAS
Primarios	
Dureza	Fuerza necesaria para alcanzar una deformación determinada.
Cohesividad	Grado máximo de deformación de un material antes de romperse.
Elasticidad	Proporción a la que un material deformado regresa a su condición inicial después de retirar la fuerza deformante.
Adhesividad	Trabajo necesario para vencer las fuerzas de atracción entre la superficie del alimento y la superficie de los otros materiales con el que el alimento entre en contacto.
Secundarios	
Fracturabilidad	Fuerza con la cual se fractura un material. Relacionada con los parámetros de dureza y cohesividad.
Masticabilidad	Energía requerida para masticar un alimento hasta que esté listo para ser deglutido.
Gomosidad	Energía requerida para desintegrar un alimento semisólido a un estado listo para deglutirlo.

Fuente: Reyes, 2010

1.6 ESFERICIDAD Y VOLUMEN

Una esfera se define geoméricamente como un conjunto de puntos del espacio que equidistan de un punto fijo llamado centro de la esfera (Tsijli, 2006).

Volumen

El volumen de una esfera es la reunión de la superficie esférica y su interior. Arquímedes descubrió que el volumen del cilindro es igual a la suma de los volúmenes de la esfera y el cono inscritos (Navarro, 2008) como se representa en la figura 13.

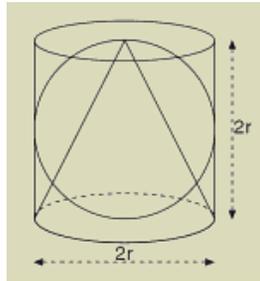


Figura 13. Representación de la esfera y cono inscritos en el cilindro. Fuente: Navarro, 2008

El volumen de un cilindro de radio “r” está dado por:

$$V = 2\pi r^3 \quad (19)$$

Y el de un cono está dado por:

$$V = \frac{2}{3}\pi r^3 \quad (20)$$

El cono y el cilindro son de bases iguales a un círculo máximo de la esfera, obteniendo de la resta de los volúmenes de estos, la ecuación para el volumen de una esfera es:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (21)$$

Área

El área como lo precisó Arquímedes, es de dos tercios con respecto al área del cilindro (Molina, 2011), por lo tanto:

$$A = \frac{2}{3}(2r * 2\pi r + 2\pi r^2) \quad (22)$$

En donde $2r * 2\pi r$ representa el área del cilindro, ya que es un rectángulo y $2\pi r^2$ es la suma de las áreas de las dos partes circulares (Molina, 2011). Por lo tanto el área de la esfera está dada por:

$$A = \frac{2}{3}(4\pi r^2 + 2\pi r^2) \quad (23)$$

$$A = \frac{2}{3}(6\pi r^2) \quad (24)$$

$$A = 4\pi r^2 \quad (25)$$

1.6.1 Programa Image J^{MR}

El image J^{MR} es una herramienta muy interesante para el procesamiento de imágenes, esta ventaja se debe a su rapidez y arquitectura basada en *plug-ins*. Inspirado en el popular NIH Image^{MR}, ofrece un panel de funciones muy sofisticado que va desde la calorimetría, análisis de contornos, filtros de imágenes, cálculo de áreas, ángulos a distancias entre píxeles e histogramas de densidad (Molina, 2011). Se pueden hacer operaciones muy sencillas sobre imágenes como ajustar el contraste, transformar una imagen a color en una imagen blanco y negro. Además se puede utilizar Image J^{MR} para efectuar operaciones más sofisticadas sobre las imágenes como por ejemplo resaltar algunos detalles y ocultar otros (difusión.df.uba.ar/conectarigualdad/imageJ.pdf)

Calcula con gran facilidad valores de los píxeles, así como áreas específicas, previa detección de contornos, Image J^{MR} puede trabajar con un número ilimitado de imágenes simultáneamente (Equipo Softonic, 2010). Realiza transformaciones geométricas, tales como la escala, rotación y giros. La imagen puede ser ampliada hasta 32:1 y reducirse a 1:32. Todas las funciones de análisis de procesamiento están disponibles en cualquier factor de ampliación (Ferreira, 2011).

La calibración espacial está disponible para proporcionar medidas del mundo real, dimensiones en unidades tales como milímetros.

1.7 CALORIMETRÍA

Un análisis térmico comprende el estudio de la evolución de las propiedades de una muestra o compuesto cuando es sometida a un calentamiento a altas temperaturas, ejemplos de dicho análisis se muestran en el cuadro 7.

Cuadro 7. Principales técnicas de análisis térmico

Propiedad	Técnica	Abreviación
Masa	Termogravimetría	TG
Temperatura	Análisis térmico diferencial	DTA
Entalpía	Calorimetría diferencial de barrido	DSC
Dimensiones	Termodilatometría	
Propiedades mecánicas	Análisis termomecánico	TMA
Propiedades ópticas	Termomicroscopía	
Propiedades magnéticas	Termomagnetometría	TM
Propiedades eléctricas	Termoelectrometría	
Propiedades acústicas	Termosonometría	TS
Evolución de gas radioactivo	Análisis térmico de emanación	ETA
Evolución de partículas	Análisis de termopartículas	TPA

Fuente: www.uco.es/~iq2sagrl/TranspATG.pdf

El aumento de la temperatura puede provocar transformaciones físicas y químicas en un material, transformaciones que irán acompañadas de la absorción o emisión de energía, y en la mayor parte de los casos, del aumento o disminución de su peso.

Las variaciones tanto de energía como de peso que se producen durante las transformaciones físicas o químicas inducidas por un aumento de temperatura son siempre

reproducibles, lo que puede constituir un principio físico para la caracterización analítica de las sustancias. Los métodos de medición de estas variaciones constituyen un preciso método para el estudio de todas las transformaciones físicas y químicas que se producen con el empleo de calor (Matteini, 2001).

1.7.1 Análisis térmico diferencial (DTA)

Está basado en la medida de los cambios térmicos que ocurren en una sustancia, ya sea por reacciones químicas o por transformaciones físicas, se calienta una muestra a la vez que un material de referencia, a una velocidad uniforme y se representa en función de la temperatura, la diferencia de temperaturas entre las dos sustancias (Vincent, 2006).

La evolución térmica de la muestra hace que su temperatura se adelante o se atrase con respecto a la del material de referencia, que es inerte, y se obtienen unos diagramas que muestran unos cambios positivos o negativos, escalones, etc., según los tipos de transformaciones endotérmicas o exotérmicas del proceso (Vincent, 2006).

La diferencia de temperaturas ΔT entre la muestra T_m y la de referencia T_r se representa frente a la temperatura de la muestra para obtener una curva típica de DTA, también denominada “termograma diferencial”. En la figura 14a se muestra un termograma en donde se aprecian cuatro tipos de transiciones, la primera (I) corresponde a una transición característica de materiales poliméricos amorfos vitrificados en los que se produce un cambio en la capacidad calorífica del material al ser calentado; el segundo tipo (II) representa un cambio característico de procesos endotérmicos; la tercera transición (III) es propia de reacciones químicas endotérmicas de disociación o de descomposición y deshidratación; la cuarta transición (IV) es propia de procesos exotérmicos (Sierra, 2010).

1.7.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los métodos calorimétricos se han aplicado extensivamente en el estudio de la estructura y las transiciones de fase en sistemas alimenticios complejos. El propósito de los equipos térmicos diferenciales es registrar la diferencia entre el cambio de entalpía que ocurre en una muestra y un material inerte de referencia cuando ambos se calientan.

En el análisis DSC por sus siglas en inglés, la muestra y la referencia se calientan independientemente por lo que se puede medir directamente la diferencia. Ésta técnica mide las diferencias en la cantidad de calor aportado a una muestra y una sustancia de referencia en función de la temperatura de la muestra estando las dos sometidas a un programa de temperatura controlado. La principal diferencia con el DTA es que éste registra diferencias de temperatura mientras que el DSC mide diferencias de energía. Las curvas son similares en ambas técnicas, en el DSC se representa el flujo de calor frente a la temperatura (Sierra, 2010). En la figura 14b se muestran los dos picos correspondientes a procesos exotérmicos y endotérmicos.

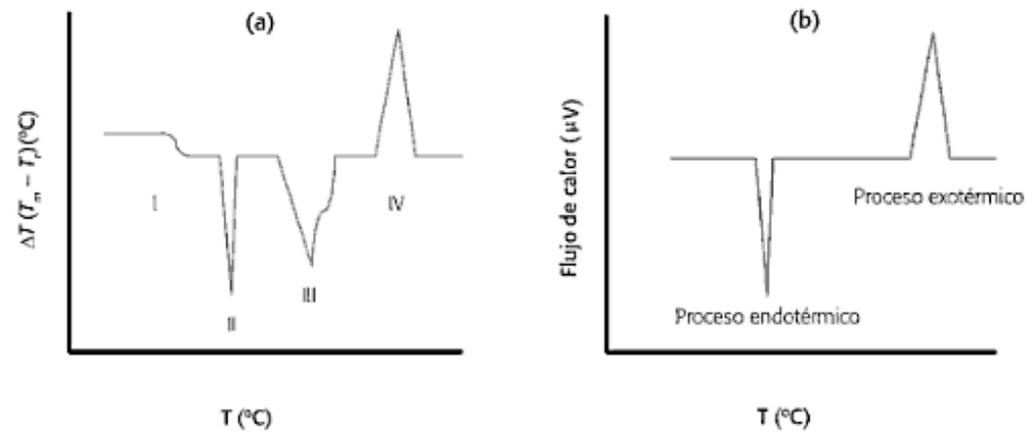


Figura 14. Zonas de transición típicas en una curva de (a) DTA y (b) DSC. (Fuente: Sierra, 2010).

1.7.3 Termogravimetría (TGA)

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada a una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta la temperatura. La representación de la masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica (Skoog, 2008).

Las curvas termogravimétricas son características de un compuesto o de un material dado debido a la secuencia única de las transiciones físicas y las reacciones químicas que ocurren sobre intervalos definidos de temperatura. Las velocidades de estos procesos

térmicamente inducidos, son con frecuencia, una función de la estructura molecular. Los cambios de peso resultan de la formación y el rompimiento de los enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas. Estos procesos pueden dar lugar a la formación de productos volátiles o de reacción que conlleva al cambio de peso de la muestra (Wilches, 2007).

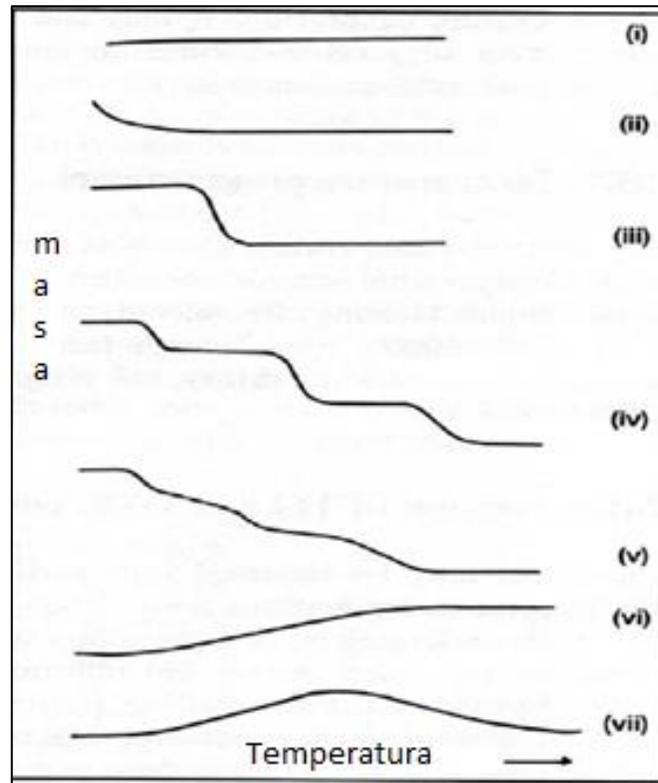


Figura 15. Principales tipos de curvas termogravimétricas (www.uco.es/~iq2sagrl/TranspATG.pdf)

La figura 15 muestra las diferentes curvas obtenidas de un análisis termogravimétrico, los cuales varían dependiendo la composición del material evaluado.

Tipo i: La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el intervalo de temperatura mostrado, pudiera ocurrir reacciones de tipo: transición de fase, fusión, polimerización.

Tipo ii: Una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción y secado.

Tipo iii: Descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.

Tipo iv: Descomposición multietapa con intermedios relativamente estables.

Tipo v: Descomposición multietapa pero los productos intermedios no son estables y se obtiene poca información estequiométrica.

Tipo vi: Ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.

Tipo vii: El producto de una reacción de oxidación se descompone a temperaturas elevadas.

CAPITULO 2. METODOLOGÍA

JUSTIFICACIÓN

Debido a que la innovación de productos alimenticios ha ido en aumento, existe la necesidad de la utilización de aditivos que ofrezcan nuevas características como textura y sabor, entre otras, es por ello que la utilización de diversos hidrocoloides para lograr características agradables al consumidor tiene una gran importancia.

El alginato de sodio es un hidrocoloide muy utilizado en diferentes industrias, y la de alimentos no es la excepción, gracias a sus características funcionales que permiten la elaboración de diversos productos. La gelificación es una de sus propiedades funcionales más importantes, ésta es conocida como esferificación, que regularmente se utiliza en la cocina molecular, aunque en los últimos años se ha venido utilizando para la encapsulación de principios activos y microorganismos.

Si bien es cierto que el alginato de sodio ha sido ampliamente estudiado, la cinética de la gelificación con este hidrocoloide tiene pocos registros de información, por ello que el estudio de la cinética de gelificación es de gran importancia ya que intervienen factores como la concentración de calcio, el tamaño de esfera y tiempos de residencia en solución cálcica en las características finales de las esferas, que dependiendo de la aplicación varían. Por lo que la presente investigación ampliará el estudio del alginato de sodio y servirá como apoyo para las diferentes aplicaciones.

2.1. OBJETIVO GENERAL: Evaluar el efecto de la variación de volumen de esfera y concentración molar de calcio en la cinética de gelificación directa y las propiedades físicas, térmicas y mecánicas de esferas de gel con alginato de sodio por medio de las pruebas correspondientes.

2.1.1 Objetivo particular 1: Determinar la cinética de gelificación directa con alginato de sodio variando la concentración de cloruro de calcio y volumen de esfera, a través de la cuantificación de calcio con titulaciones EDTA.

2.1.2 Objetivo particular 2: Determinar las propiedades mecánicas y físicas de esferas de gel a través del Análisis de Perfil de Textura y la utilización de un programa respectivamente para relacionarlas con la variación del volumen de esfera y la concentración de calcio en la gelificación.

2.1.3 Objetivo particular 3: Determinar el comportamiento térmico de las esferas de gel con alginato de sodio por medio de pruebas DSC Y TGA para el análisis de la gelificación directa.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Esferificación directa

Se sumergieron diferentes volúmenes de dispersión de alginato de sodio a una concentración constante de 2%, en soluciones de cloruro de calcio de varias concentraciones, con ayuda de una jeringa. En la figura 17 se muestra el diagrama para la elaboración de las esferas. En cada volumen de solución de CaCl_2 se sumergió aproximadamente un volumen de 10 mL (10 esferas) para volumen de esfera de 0.5 y 1 mL y para el caso de 1.5 mL se utilizó un volumen de 10.5 mL (7 esferas). Las condiciones de elaboración de esferas para los diferentes análisis se presentan en el cuadro 7, 8 y 9.

Se pesaron 10 mL de dispersión de alginato de sodio (correspondientes a las diez esferas), se obtuvo un peso de 9.80 g; haciendo una relación entre la dispersión preparada se obtuvo que en 9.80 g hay 0.196 g de alginato de sodio. Mientras que para el caso de las esferas de volumen de 1.5 mL se tienen 0.206 g de alginato de sodio. Esto se realizó con el fin de determinar el calcio absorbido por cierta cantidad de la dispersión alginato de sodio.



Figura 16. Diagrama de proceso de esferificación. Fuente: Molina, 2011

Cuadro 8. Condiciones de elaboración de esferas para cinética, esfericidad y volumen

Tiempos de inmersión en la solución de CaCl ₂ (min)	[CaCl ₂] (M)	Volumen de esfera (mL)		
15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120	0.05	0.5	1	1.5
	0.1			
	0.2			

Cuadro 9. Condiciones de elaboración de esferas para análisis de perfil de textura

Tiempo de inmersión en la solución de CaCl ₂ (min)	[CaCl ₂] (M)	Volumen de esfera (mL)		
120	0.05	0.5	1	1.5
	0.1			
	0.2			

Cuadro 10. Condiciones de elaboración de esferas para calorimetría.

Tiempo de inmersión en la solución de CaCl ₂ (min)	[CaCl ₂] (M)	Volumen de esfera (mL)	
15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120	0.2M	0.5	1.5

En el cuadro 11, se presentan las cantidades de solución de inmersión y de dispersión utilizadas.

Cuadro 11. Volumen de solución CaCl₂ y dispersión de alginato de sodio

Volumen de esfera (mL)	Volumen de CaCl ₂ (mL)	Cantidad de dispersión de alginato de sodio (mL)
0.5	30	10
1	30	10
1.5	31.5	10.5

2.2.2 Cuantificación de calcio

Una vez transcurridos los tiempos de inmersión establecidos, se lavaron las esferas con el fin de retirar los iones calcio que no reaccionaron, después se escurrieron y se dejaron reposar a temperatura ambiente y por último se almacenaron (como lo indica el diagrama de la figura 16).

La determinación de calcio se efectuó por medio de titulaciones con EDTA, que consistió en la toma de alícuotas de cinco mililitros de la solución de CaCl_2 después de los tiempos de inmersión establecidos, las cuales se colocaron en matraces erlenmeyer de 25 mL a los que se le agregó indicador negro de eriocromo T con la ayuda de una espátula y nueve gotas de solución amortiguadora amonio-amoniaco de $\text{pH} = 10$ (Para que la titulación se lleve a cabo el pH debe ser de 9-10, el cual se midió con un potenciómetro) para posteriormente ser titulada con una solución de EDTA a concentración: 0.05, 0.1 y 0.2 M de acuerdo a la concentración de la solución de CaCl_2 utilizada en dicha muestra (Ospina, 2010). Se realizó por triplicado para fines estadísticos.

Finalmente conociendo la concentración inicial y final de la solución de CaCl_2 se procedió a realizar los cálculos por medio de una hoja de Excel para determinar la cantidad de calcio (Ca^{2+}) absorbido por el alginato de sodio y el presente en la solución de inmersión utilizando las ecuaciones 26 y 27.

$$\text{mg Ca en solución} = (\text{Vol2}) ([\text{EDTA}])(\text{PM Ca}) \quad (26)$$

$$\text{mg Ca absorbidos} = \text{mg Ca1} - \text{mg Ca2} \quad (27)$$

Se trazaron curvas de tiempo en función de la concentración de calcio (mg de Ca en solución y mg de Ca absorbido), para el análisis del comportamiento del calcio en la gelificación en ambos sistemas.

2.2.3 Cinética de gelificación

Para el análisis de la cinética de gelificación se determinaron los diferentes parámetros cinéticos, principalmente a través del trazo de curvas.

2.3.3.1 Velocidad de reacción

Para la determinación de la velocidad se utilizó la ecuación 28, en donde se sustituyeron los datos de los miligramos absorbidos, por lo que la velocidad presentada es de la absorción de Calcio por las esferas de alginato. Esto se realizó para cada combinación de las variables evaluadas, es decir, $[\text{CaCl}_2]$ -volumen de esfera (cuadro 8).

$$\text{velocidad media} = \frac{\Delta\text{Ca}}{\Delta t} = \frac{(\text{Ca}_{\text{final}} - \text{Ca}_{\text{inicial}})}{(t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}})} \quad (28)$$

2.3.3.2 Orden de reacción y constante de velocidad k

Para la determinación del orden de reacción se graficaron los logaritmos naturales de la concentración de calcio de la solución de inmersión en función de los tiempos evaluados. De esta gráfica se obtuvo la ecuación que representa una línea recta (ecuación 27) de la cual también se obtuvo la pendiente k (ver figura 5). La ecuación que representa una reacción de primer orden es la ya establecida ecuación 10.

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt \quad (11)$$

$$Y = b + mx \quad (29)$$

2.3.3.3 Tiempo de vida media

Para la determinación del tiempo de vida media se utilizó el valor de la constante de velocidad determinada en cada caso, sustituyéndolo en la ecuación 17 ya presentada para una reacción de primer orden.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (17)$$

2.2.4 Análisis de perfil de textura

La dureza fue determinada a través de un análisis de perfil de textura con un texturómetro Texture Analyser TA 500 (Figura 17), en donde se colocó la muestra sobre un papel filtro y se realizó un experimento de compresión con una geometría cilíndrica de 1/8" a temperatura ambiente (24±1).



Figura 17. Texturómetro TA 500

Las esferas para esta prueba fueron elaboradas a las diferentes concentraciones y diferentes volúmenes de esfera, en donde el tiempo de residencia en la solución cálcica fue de dos horas (cuadro 9).

De la curva de fuerza en función del tiempo obtenida de esta prueba de TPA se obtuvo el valor para dureza, que es la fuerza máxima que tiene lugar en cualquier tiempo durante el primer ciclo de compresión. Se refiere a la fuerza requerida para comprimir un alimento en la boca por lo que se expresa en unidades de fuerza. El experimento se realizó por triplicado para fines estadísticos (ANOVA).

2.2.5 Esfericidad y volumen

Se tomaron fotos de todas las muestras de esferas elaboradas a las condiciones mostradas en el cuadro 8, con una cámara digital Panasonic de 12 Megapíxeles modelo DMC-FX100. Las esferas fueron colocadas en un fondo negro y al lado se trazó una línea de dimensiones conocidas.

El programa utilizado fue el Image J^{MR}, en donde se analizó cada una de las fotos para obtener el volumen y esfericidad. Se procedió antes con la calibración del programa para obtener los resultados en las unidades deseadas.

Del programa se obtuvo el área, el perímetro y el valor de circularidad de cada esfera. Para obtener el volumen se utilizó la ecuación 25. Se tomaron tres fotos de la misma esfera, teniendo valores por triplicado para fines estadísticos.

2.2.6 Calorimetría (DTA y TGA)

Se utilizó el equipo SDT 2960 Simultaneous (Figura 18), para las pruebas de DTA Y TGA. Las muestras evaluadas se elaboraron a las condiciones presentadas en el cuadro 10. Se trituro la muestra hasta partículas pequeñas, y se colocó en una capsula de aluminio como las que se muestran en la figura 19, también se colocó una celda de referencia.

Se indicó en el Software las condiciones de trabajo (cuadro 12) y se procedió a correr la prueba, esto para cada una de las muestras a analizar. Posteriormente se obtienen las gráficas correspondientes a cada prueba.

Cuadro 12. Condiciones de prueba para calorimetría

Temperatura	30-150°C
Velocidad de calentamiento	5°C / minuto

De la prueba de DTA se obtiene una gráfica de ΔT en función de la temperatura como la que se muestra en la figura 14a. y de la prueba TG se obtiene una gráfica del peso en función de la temperatura como la de la figura 14b.

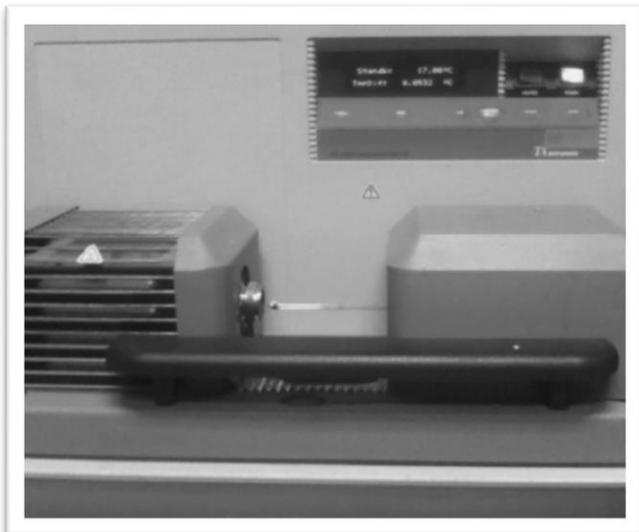


Figura 18. Calorimetro SDT 2960 Simultaneous



Figura 19. Celdas de aluminio para la prueba de calorimetría

CAPITULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 ESFERIFICACIÓN DIRECTA

La esferificación se lleva a cabo gracias a la interacción de los grupos carboxilos de este hidrocoloide y los iones calcio. Cabe mencionar que se han utilizado otros hidrocoloides para lograr estas formas esféricas.

El catión metálico (Ca) tiene un tamaño menor que las moléculas del polímero lo que conlleva a que el catión se difunda entre las cadenas del alginato en sitios de unión desocupados. Así, una vez que se añade a la solución cálcica poco a poco la dispersión de alginato, se forma de manera instantánea una membrana capsular alrededor, y ésta crecerá a lo largo de la dirección de flujo de los iones Ca^{2+} (Blandino, 1999)

3.2 CUANTIFICACIÓN DE CALCIO

Se realizó la titulación correspondiente para la determinación de la concentración de calcio. La figura 20 muestra el cambio de color en la titulación con EDTA.

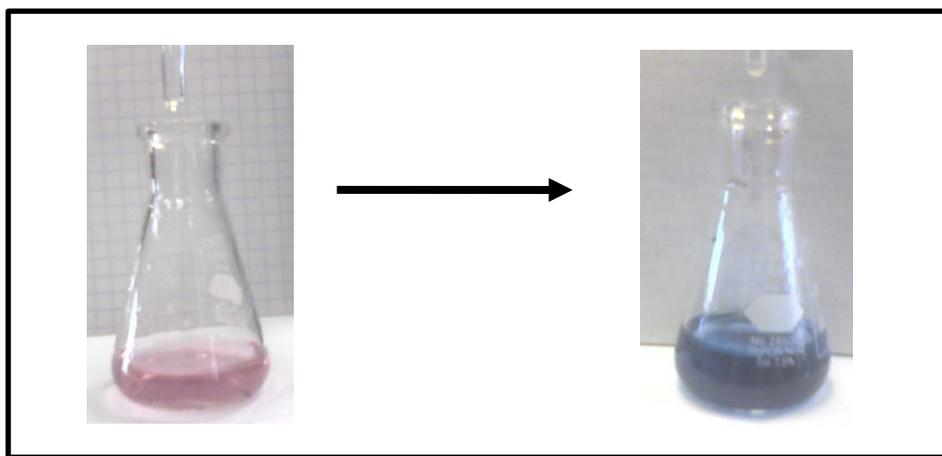


Figura 20. Titulación con EDTA e indicador negro de eriocromo T

Cuadro 13. Mg de calcio en las soluciones de inmersión a los diferentes tiempos, concentración de CaCl₂ y volúmenes de esfera.

Tiempo (min)	Concentración de cloruro de calcio								
	0.05 M			0.1 M			0.2 M		
	Volumen de esfera (mL)								
	0.5	1	1.5	0.5	1	1.5	0.5	1	1.5
0	40.641	38.717	45.956	83.699	89.699	97.366	155.110	155.110	171.008
15	36.312	34.268	40.375	75.511	80.080	88.629	146.981	148.280	166.501
30	33.908	31.503	38.115	70.942	75.511	82.569	142.172	141.883	160.744
45	31.864	28.136	35.792	67.334	71.182	79.135	138.372	136.112	155.290
60	29.218	26.453	33.760	64.208	67.094	73.807	130.677	131.302	149.937
75	27.415	23.928	31.550	60.841	63.246	69.060	126.733	126.637	145.796
90	24.649	22.485	29.543	57.715	60.120	65.752	123.607	123.462	143.170
105	23.447	21.162	28.015	54.829	56.753	63.682	119.807	120.336	139.617
120	22.605	19.479	26.134	51.703	53.387	59.136	116.344	115.911	136.756

En el cuadro 13 se presentan los mg de calcio en la solución de inmersión para cada tiempo, tamaño de esfera y concentración de CaCl₂. Por diferencia se obtuvieron los miligramos de calcio absorbidos por las esferas de alginato (cuadro 14) con la ecuación 27, considerando los mg en el tiempo cero, como la concentración inicial.

Cuadro 14. Mg de calcio absorbido a diferentes concentraciones de CaCl₂ y volúmenes de esfera, en los tiempos evaluados.

Tiempo (min)	Concentración de cloruro de calcio								
	0.05 M			0.1 M			0.2 M		
	Volumen de esfera (mL)								
	0.5	1	1.5	0.5	1	1.5	0.5	1	1.5
15	4.329	4.449	5.580	8.176	9.619	11.087	8.128	6.830	4.507
30	6.733	7.214	7.840	12.745	14.188	14.797	12.938	13.226	10.264
45	8.778	10.581	10.163	16.353	18.517	18.865	16.737	18.998	15.718
60	11.423	12.264	12.196	19.479	22.603	23.559	24.433	23.808	21.071
75	13.226	14.790	14.405	22.846	26.453	28.306	28.377	28.473	25.213
90	15.992	16.232	16.413	25.972	29.579	31.614	31.503	31.647	27.839
105	17.194	17.555	17.940	28.858	32.946	33.684	35.302	34.773	31.391
120	18.036	19.238	19.822	31.984	36.312	38.229	38.765	39.198	34.252

En las gráficas (Anexo 1) se observa el comportamiento que sigue la concentración de calcio tanto en las esferas como en la solución de inmersión, en donde la absorción aumenta a través del tiempo y consecuentemente en la solución de inmersión disminuye el calcio debido a que las esferas de alginato lo van absorbiendo para su formación y textura.

En el cuadro 14 se muestra la cantidad en mg de calcio absorbido, comparado en el tiempo final de 120 minutos, se tiene que la menor absorción se da con la menor concentración (0.05 M) y una mayor absorción a mayor concentración (0.2 M), aunque cabe mencionar que no hay diferencia significativa para las concentraciones de 0.1 y 0.2 M, esto debido a que al tener una mayor concentración de calcio en la solución de inmersión provoca que la gelificación se lleve con mayor rapidez, influyendo el hecho de no contar con agentes secuestrantes, y con ello que la absorción sea menor debido a la resistencia de difusión, puesto que existen mayores iones disponibles para la interacción y se logra una gelificación más estable. En cuanto a los tamaños, en general, aumenta la absorción al aumentar el tamaño, la excepción ocurre a la concentración más alta, debido a lo ya mencionado la mayor disposición de iones, lo que produce una resistencia por la rápida

gelificación y por lo tanto a un volumen mayor se logra una gelificación más fuerte desde el comienzo, por lo que la absorción se realiza más lentamente, es decir, a esta concentración, al aumentar el tamaño disminuye la absorción.

Al revisar la literatura se encuentra el mismo comportamiento para el caso de la utilización de otros hidrocoloides u iones e incluso de la esferificación inversa. Comparando con un método más preciso como el de la espectroscopía de absorción atómica se encuentra que mientras más tiempo continúe en contacto la esfera con la solución cálcica se atrapan más iones Ca^{2+} mismo que contribuyen a la formación de la matriz. (Flores, 2010)

En general un mayor espacio requiere de más concentración de calcio para que pueda distribuirse en toda la esfera y requiere de más tiempo para que los iones calcio logren combinarse en su mayoría.

3.3 CINÉTICA DE GELIFICACIÓN

La cinética de gelificación del alginato de sodio es importante en el estudio de este hidrocoloide debido a sus múltiples aplicaciones ya que se requieren de distintas condiciones y por lo tanto conocer acerca de su comportamiento cinético y la influencia de las éstas de elaboración.

En el inicio del proceso de formación del gel, todos los sitios de unión de las cadenas de alginato están desocupados, por lo que pueden unirse los iones calcio rápidamente, sin embargo cuando se van difundiendo se ocupan la mayoría de estos sitios y no hay ninguna oportunidad para los iones de Ca^{2+} , hasta que alcanzan sitios de unión disponibles en la zona de gelificación. Así, los iones calcio deben difundirse a través de la película de gel para reaccionar con el alginato de sodio durante la formación de cápsulas. Esto significa que el máximo crecimiento de la película de gel es realizado dentro de los primeros minutos del proceso, donde la resistencia a la difusión causada por la película de gel no es significativa (Blandino, 1999). Es por ello que la evaluación de los tiempos en este proceso es importante, ya que permite entender como es el comportamiento después de los primeros minutos de gelificación.

3.3.1 Velocidad de gelificación

Los datos de absorción de calcio en los tiempos evaluados fueron sustituidos en la ecuación 28 para la determinación de la velocidad para cada combinación de variables concentración CaCl₂-volumen de esfera. Los valores se presentan en el cuadro 15.

Cuadro 15. Velocidad (mg/min) en los tiempos evaluados para cada concentración de CaCl₂ y volúmenes de esfera.

Tiempo (min)	Concentración de cloruro de calcio								
	0.05 M			0.1 M			0.2 M		
	Volumen de esfera (mL)								
	0.5	1	1.5	0.5	1	1.5	0.5	1	1.5
0-15	0.6252	0.5531	0.4684	1.0100	1.0100	0.9191	0.9844	0.4553	0.3005
15-30	0.3727	0.3888	0.3093	0.6252	0.6493	0.5900	0.6541	0.4409	0.3421
30-45	0.3153	0.3126	0.2298	0.4436	0.4970	0.4719	0.5824	0.4222	0.3493
45-60	0.2725	0.2385	0.2174	0.3808	0.4008	0.4044	0.4932	0.3968	0.3512
60-75	0.2293	0.2116	0.2033	0.3463	0.3687	0.3623	0.4051	0.3796	0.3362
75-90	0.1991	0.1870	0.1787	0.3019	0.3233	0.3358	0.3774	0.3516	0.3093
90-105	0.1775	0.1681	0.1616	0.2657	0.2886	0.3076	0.3513	0.3312	0.2990
105-120	0.1603	0.1541	0.1524	0.2525	0.2625	0.2906	0.3208	0.3267	0.2854

La velocidad con la que se absorbe el calcio va disminuyendo a través del tiempo, ya que en un inicio los iones calcio y los grupos carboxilos son abundantes y se logra una rápida interacción entre ellos, al transcurrir el tiempo hay menos disponibilidad de ambos y la velocidad disminuye, influyendo también la resistencia de difusión que se va generando con el tiempo (Flores, 2010).

En general ocurre lo antes descrito como se muestra en el cuadro 15, sin embargo existe un caso en el que esta tendencia no es así, ya que para una concentración de 0.2 M y esfera de 1.5 mL la velocidad al inicio aumenta y después disminuye, esto debido probablemente a que se lleva a cabo primero una adsorción y con ello una resistencia a la difusión de los iones en la dispersión, debido a que la disposición de iones calcio es alta y reaccionan rápidamente alrededor de toda la superficie de la esfera de mayor tamaño evaluada, provocando en un inicio el aumento de la velocidad mostrado y con el transcurso del tiempo la velocidad decae por lo anteriormente descrito en los otros casos.

Es importante mencionar que las esferas, de concentración y volumen mayor, al fracturarlas manualmente se percibe que el centro sigue siendo aún líquido, debido a la adsorción que se llevó a cabo y que provocó que no se llegara a gelificar completamente en el tiempo evaluado de 2 horas (Molina, 2011). La aplicación es el factor que determinaría las características finales de las esferas, es decir, si se requiere mayor dureza podría dejarse más tiempo en solución.

3.3.2 Orden de reacción y constante de velocidad (k)

Para la determinación de las constantes de velocidad de reacción se graficaron los Ln de $[Ca^{2+}]$ en función del tiempo para cada caso (Anexo 2), de éstas gráficas también se obtuvo el orden de reacción. Los valores de k se presentan en el cuadro 16.

Cuadro 16. Constantes de velocidad para las diferentes variables evaluadas.

Volumen de esfera	0.05M	0.1M	0.2M
0.5 mL	0.296 s ⁻¹	0.227 s ⁻¹	0.142 s ⁻¹
1 mL	0.335 s ⁻¹	0.245 s ⁻¹	0.143 s ⁻¹
1.5 mL	0.266 s ⁻¹	0.234 s ⁻¹	0.115 s ⁻¹

Los gráficos de Ln [Ca] vs tiempo (Anexo 2) muestran que la gelificación corresponde a una reacción de primer orden, puesto que se obtiene una línea recta con los datos obtenidos, lo que concuerda con lo descrito por Blandino (1999), quien menciona que éste

tipo de gelificación da por resultado una reacción de primer orden por la interacción de las moléculas en cuestión.

De las mismas gráficas se obtiene también la constante de velocidad que es igual a la pendiente negativa. La constante de velocidad es una constante de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y la concentración de los reactivos. En el cuadro 16 se muestran los valores de la constante, se observa un mayor valor para una concentración de CaCl_2 de 0.05 M y esfera de 1 mL, mientras que la menor se da a una concentración de 0.2 M y esfera 1.5 mL. En general se encuentra que a mayor concentración menor valor de la constante de velocidad y viceversa, esto debido a que a mayor disposición de iones Ca^{++} para interactuar, la velocidad aumenta.

Teóricamente el valor de la constante de velocidad debe ser el mismo en todos los casos, puesto que no existe una variación en la temperatura ni presión, parámetros que influyen en k ya que éstos permanecieron constantes; los valores del cuadro 16 muestran que esto no ocurre, debido al fenómeno de adsorción que se presenta en la esferificación, que es principalmente influenciado en la variación de los tamaños de las esferas. Se puede observar que el valor de la constante en las tres diferentes concentraciones es mayor en esferas de 1 mL, se puede explicar éste hecho debido a que a este tamaño se logra una mejor interacción de las moléculas y iones involucrados comparado en los otros tamaños; pues en un menor tamaño hay poco espacio y por lo tanto menor interacción y la velocidad no es alta, y a un mayor volumen, al presentarse el fenómeno de adsorción, hay una resistencia a la difusividad y una velocidad baja, por lo que a un volumen intermedio se logra una buena interacción y con ello el valor de la constante es más alto. .

Según Blandino (1999) estas interacciones son debidas a la relación que existe entre la difusividad de iones calcio y la concentración de alginato de calcio en la zona de gelificación. Además de que es necesario considerar el aumento de resistencia a la difusión causada por la formación de un gel de membrana más gruesa, que es lo que precisamente ocurrió y por lo que se presentó una adsorción en alguno de los casos.

3.3.3 Tiempo de vida media

El tiempo de vida media representa el tiempo necesario para reducir a la mitad la concentración inicial, en este caso la concentración de Ca^{2+} . En el cuadro 17 se presentan los valores para este parámetro.

Cuadro 17. Tiempo de vida media expresado en minutos, para las concentraciones de CaCl_2 y volúmenes de esfera evaluados.

Volumen de esfera	Concentracion de cloruro de calcio		
	0.05M	0.1M	0.2M
0.5mL	140.31	183.37	292.47
1mL	124.01	169.47	291.24
1.5mL	156.47	188.07	362.90

El tiempo que tarda en reducirse a la mitad la cantidad de calcio, es decir el tiempo de vida media, es mayor cuando la concentración de CaCl_2 es mayor y viceversa, como se observa en el cuadro 17, es obvia la razón por la que sucede esto, puesto que al tener mayor cantidad de iones presentes en la solución que puedan ser absorbidos se necesita mayor tiempo para que se absorba una mayor cantidad.

En el caso de los volúmenes de esfera ocurre la misma relación mencionada en el análisis de la constante de velocidad, puesto que en las diferentes concentraciones a un volumen de esfera de 1 mL se tiene un menor tiempo de vida media, considerando que con dicho volumen se logra una mejor interacción, y por lo tanto el tiempo requerido para disminuir a la mitad de la concentración es menor.

El tiempo de vida media en una reacción de primer orden depende de la constante de velocidad, lo que facilita el cálculo del tiempo necesario en que ocurra una reacción dada (Izquierdo et al, 2004), en este caso de la reacción de los iones calcio.

3.4 ESFERICIDAD Y VOLUMEN

La forma de un alimento es importante en la aceptación del producto por los consumidores, en el caso de geles con alginato son atractivas sus formas esféricas, de ahí la importancia de la evaluación de éste parámetro.

En el caso de la circularidad el valor de 1 refleja la forma esférica por lo que entre más cercano a este valor mayor es su parecido a una esfera. Se obtuvo (Anexo 3) que en todos los casos se obtuvo valores mayores a 0.9 cumpliéndose el objetivo de formar esferas, en menor o mayor grado a las diferentes condiciones, como lo menciona Molina (2011).

El volumen para cada muestra evaluada es variable en los diferentes tiempos de inmersión, pues se observan incrementos y decrementos sin que estos sigan un orden o un comportamiento claro. Esto no es más que el resultado de la variación en el análisis, puesto que las esferas que se evaluaron en el tiempo de 15 min no fueron las mismas para el tiempo de 120 min.

Al aumentar la concentración de cloruro de calcio aumenta el volumen, ya que al tener también una concentración relativamente alta de alginato de sodio, aumenta la interacción entre ellos. El incremento de la concentración de alginato de sodio aumenta el volumen de la membrana a un cierto tiempo de gelificación, este efecto se debe al elevado número de moléculas del polímero por unidad de volumen y al incremento de enlaces de iones calcio. Esto da como resultado un mayor volumen en la esfera (Blandino, et al., 1999).

Según Blandino (1999), la concentración es una parte determinante en el volumen, mientras que los tiempos de inmersión y el tamaño de la esfera no afectan directamente en este parámetro.

3.5 ANÁLISIS DE PERFIL DE TEXTURA

El TPA simula el proceso de una mordida, con lo que se puede evaluar la textura, en particular la dureza. El tiempo que tardo en realizarse la prueba de TPA está dado en segundos, mientras que la fuerza en kgf.

El comportamiento de la fractura y la obtención de geles en alimentos es una marca importante en la calidad, que afecta a aspectos tales como: 1) propiedades de uso: facilidad de corte y difusión y 2) manejo de propiedades de almacenamiento (Dickinson, 1991 citado en Molina 2011), de ahí la importancia de la determinación de la dureza.

La dureza es la fuerza máxima para alcanzar una deformación y es el pico máximo en el primer ciclo de compresión en el TPA. Al entrar en contacto con los iones calcio, el alginato forma un gel instantáneamente. Los iones se siguen difundiendo en el alginato, logrando que el gel se vaya endureciendo con el tiempo (Pedroza, 2002), es decir, va adquiriendo mayor dureza.

En el cuadro 18 se observa que conforme aumenta el volumen menor es la dureza en la esfera, es decir, sigue un comportamiento inverso.

Cuadro 18. Dureza para $[CaCl_2]= 0.05$ M a los distintos volúmenes de esfera

Muestra	Dureza(kgf)		
	0.5 mL	1 mL	1.5 mL
1	0.5488	0.4119	0.1431
2	0.5446	0.4214	0.1568
3	0.6396	0.4303	0.1280
Promedio	0.5777	0.4212	0.1426
Desv. Estándar	0.0438	0.0092	0.0144

El mismo comportamiento siguen las esferas elaboradas a una concentración de $CaCl_2$ de 0.1 M (cuadro 19), a un mayor volumen, menor es la dureza y viceversa.

Cuadro 19. Dureza para $[CaCl_2]= 0.1$ M a los distintos volúmenes de esfera

Muestra	Dureza(kgf)		
	0.5 mL	1 mL	1.5 mL
1	0.6116	0.2052	0.1418
2	0.5911	0.1706	0.1581
3	0.6354	0.1956	0.1814
Promedio	0.6127	0.1904	0.1604
Desv. Estándar	0.222	0.0178	0.0199

El cuadro 20 muestra que la dureza a una concentración de $CaCl_2$ 0.2 M y volumen de 1.5 mL es mayor que para una esfera de 1 mL, debido a la alta cantidad de moléculas que reaccionan y forman un gel más rígido a éstas condiciones.

Cuadro 20. Dureza para $[CaCl_2]= 0.2$ M a los distintos volúmenes de esfera

Muestra	Dureza(kgf)		
	0.5 mL	1 mL	1.5 mL
1	0.9418	0.1078	0.1526
2	0.8569	0.1134	0.2295
3	0.5651	0.1246	0.1706
Promedio	0.7879	0.1186	0.1842
Desv. Estándar	0.1976	0.0141	0.0402

Se puede observar que en general a mayor volumen de esfera la dureza es menor y viceversa, a menor volumen mayor dureza ya que al tener una esfera más grande se dispone de mayor espacio de distribución de los iones calcio, por lo que la dureza es menor en un espacio mayor.

El volumen tiene un efecto importante sobre la fractura. En un objeto grande existe mayor volumen relativo de área de grieta en el cual se almacena el exceso de energía de deformación (Molina, 2011).

Con respecto a la concentración de cloruro de calcio se sigue una relación directa ya que a mayor concentración, la dureza es mayor y a menor concentración, menor dureza; esto debido a que cuando la concentración de $CaCl_2$ es alta existe mayor cantidad de iones calcio que interaccionan con la estructura del polisacárido, por lo que la esfera tiende a ser más dura.

Al llevarse a cabo una reacción de primer orden en donde los reactivos se consumen a la par que los productos aumentan, la dureza de dichas esferas tiene una relación directa con el consumo de los iones calcio puesto que una mayor dureza se presenta cuando se ha consumido mayor cantidad de estos iones como ya se mencionó.

3.6 CALORIMETRÍA

Se llevó a cabo la prueba de calorimetría para la obtención de las curvas correspondientes para DTA y TG para las esferas elaboradas a las condiciones del cuadro 10.

El estudio de calorimetría en geles de alginato de sodio tiene el objeto de conocer el comportamiento de estas esferas al ser sometidas a altas temperaturas, es decir, de su estabilidad, importante en el tratamiento y almacenamiento.

3.6.1 Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Las figuras 21 y 22 son la representación del análisis térmico diferencial, en donde se presenta la temperatura en función del diferencial de temperatura, cada una de las curvas corresponde a la combinación de las variables tiempo y volúmenes de esfera evaluados. La temperatura de la muestra se rezaga con respecto a la de referencia, esto se refleja en los cambios de las curvas, lo cual indica que se trata de procesos endotérmicos, debido a que se requiere de energía para que se lleve a cabo la reacción, es decir es necesaria la aplicación de energía para que las esferas se deshidraten.

Para el caso de esferas de 0.5 mL se observan dos curvas que salen del orden de las demás, estas son a los tiempos de 30 y 120 minutos, debido a que al principio y al final del proceso de gelificación existe poca estabilidad en su estructura a un menor tamaño de esfera, aunque al tiempo de 15 minutos parezca no ser inestable.

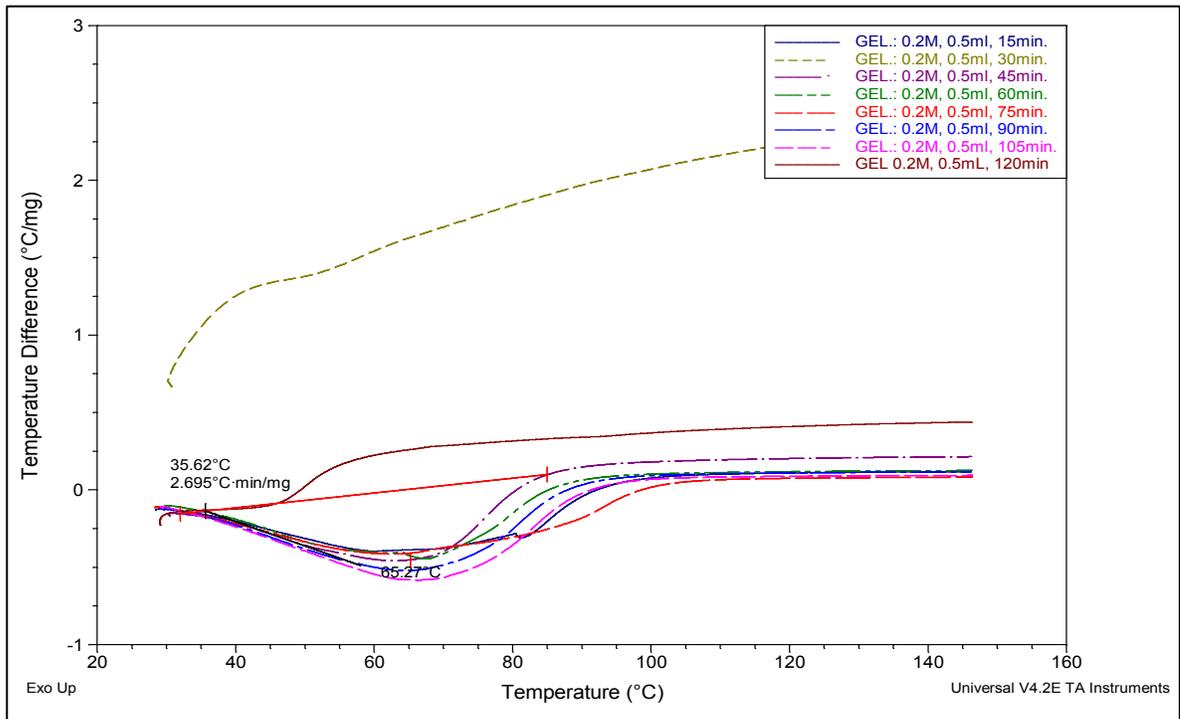


Figura 21. Termograma para $[CaCl_2] = 0.2\text{ M}$ y volumen de esfera 0.5 mL

Las temperaturas de inicio del cambio de fase o desequilibrio de la muestra en general van de 30 a 36 y las finales de 63 a 69°C , es decir en estos intervalos de temperaturas sufren cambios las esferas de alginato. Estas temperaturas se observan en donde las curvas se desvían de la línea base tanto al inicio como al final.

El gráfico para esferas de 1.5 mL no muestra curvas que salgan de comportamiento; las temperaturas de inicio van de 31 a 42°C y las finales varían de 54 a 64°C . En ambos gráficos las temperaturas de inicio y final representan el intervalo de temperatura a la que se lleva a cabo una deshidratación principalmente de la muestra, ya que el agua es el principal componente de las esferas en ambos casos.

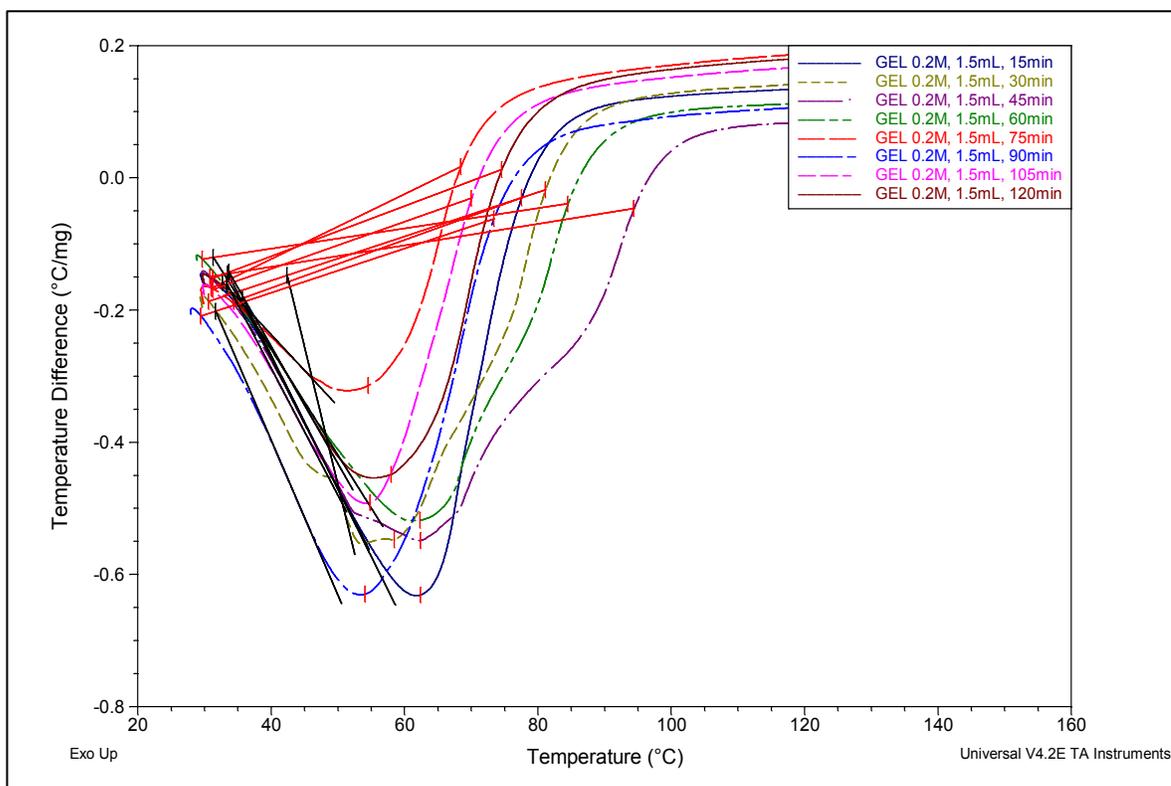


Figura 22. Termograma para $[CaCl_2] = 0.2 \text{ M}$ y volumen de esfera 1.5 mL

En general en los gráficos se observa que la inestabilidad que se presenta en algunas curvas es debida a la variación en la requisición de energía necesaria para romper los enlaces de cada esfera puesto que los tiempos de residencia en la solución cálcica son diferentes en cada esfera evaluada.

3.6.2 Termogravimetría (TGA)

La termogravimetría determina el comportamiento del peso con respecto al aumento de la temperatura. La pérdida de peso en las muestras sometidas a la prueba de TGA es debida a la deshidratación que se da gracias a que uno de los componentes es el agua.

El porcentaje de pérdida de peso en los dos tamaños de esfera varía en los diferentes tiempos de inmersión evaluados, en general se ve un comportamiento de menor pérdida de

peso conforme aumenta el tiempo de gelificación debido a que se van haciendo más fuertes los enlaces.

Las figuras 23 y 24 muestran las curvas de termogravimetría que representan el comportamiento de los pesos de las muestras en función de la temperatura. Al comparar los dos volúmenes, existe una mayor pérdida a un mayor volumen, debido a que existe mayor disponibilidad de materia que se pueda evaporar, puesto que en estas condiciones la esfera no es completamente sólida. Al tener un mayor volumen existe mayor disposición de moléculas para interactuar lo que provoca que no llegue a gelificar en su totalidad.

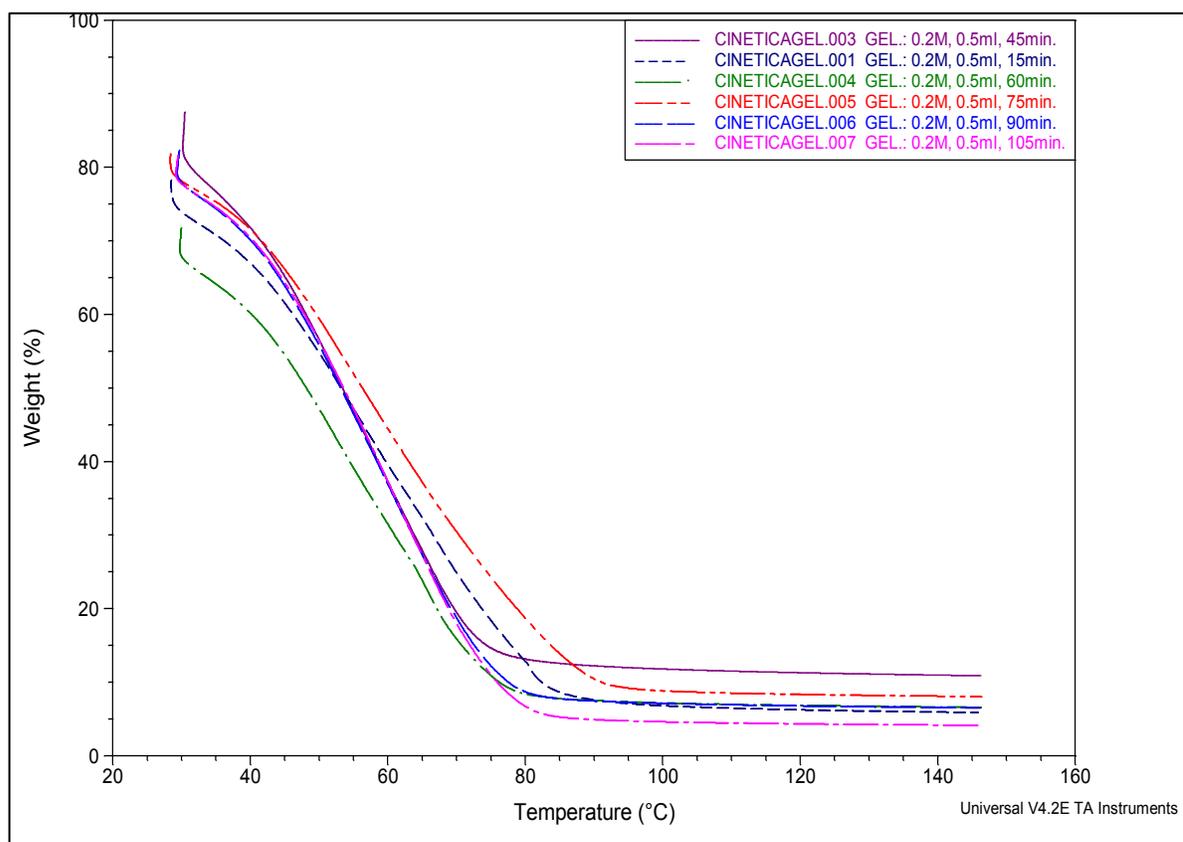


Figura 23. Curva termogravimétrica para $[\text{CaCl}_2] = 0.2\text{M}$ y volumen de esfera de 0.5 mL

Cuadro 21. Comportamiento del peso en función de la temperatura a una $[\text{CaCl}_2] = 0.2 \text{ M}$ y volumen de esfera de 0.5 mL obtenido del termograma.

Tiempo (min)	Temperatura inicial	Peso inicial (%)	Temperatura final	Peso final (%)	Peso perdido (%)
15	35.09	76.58	80.06	13.13	63.45
45	35.09	70.72	85.06	8.613	62.11
60	35.09	64.08	77.46	9.260	54.82
75	40.09	71.46	90.05	10.43	61.03
90	40.09	70.00	75.26	11.93	58.07
105	40.09	70.32	75.06	10.89	59.43

A un volumen de 0.5 mL las temperaturas a las que ocurre la deshidratación oscilan entre 35 y 90°C , y para el caso de esferas de 1.5 mL se da entre 35 y 86°C , observándose así una mayor necesidad de temperatura para lograr dicha deshidratación en un menor volumen, debido a que existe mayor rigidez en estas muestras, aunque no es una diferencia significativa.

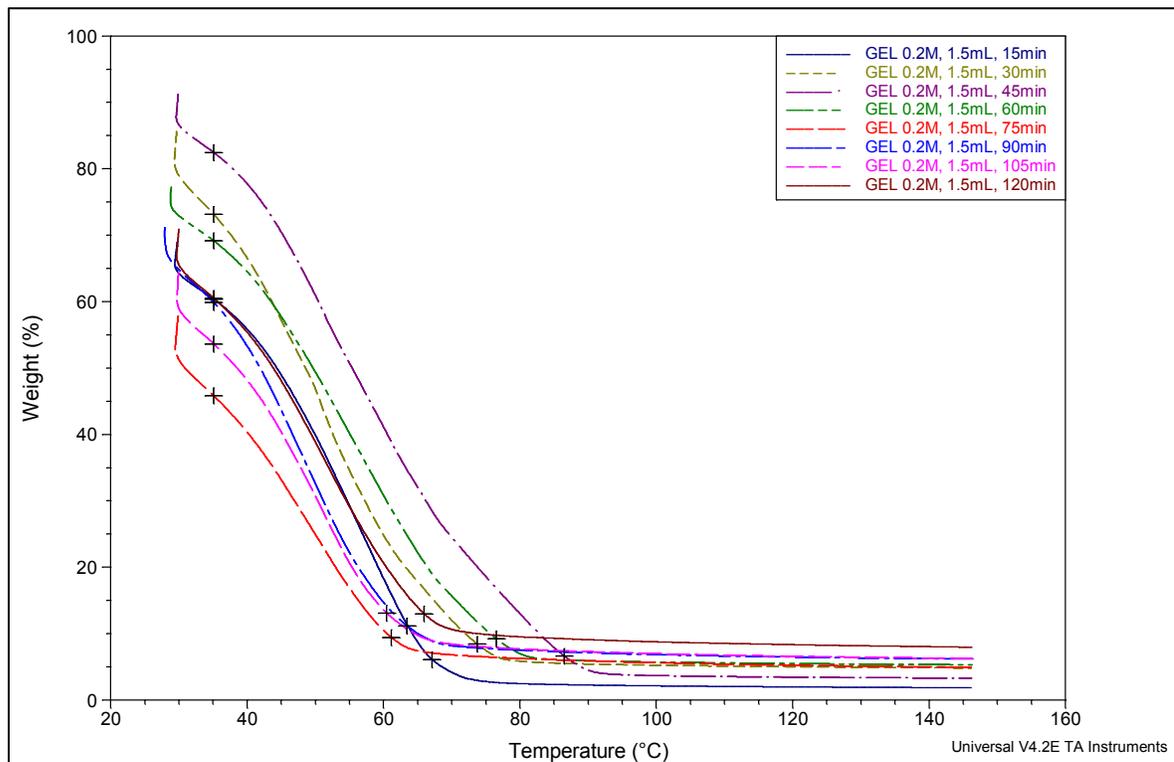


Figura 24. Curva termogravimétrica para $[\text{CaCl}_2] = 0.2 \text{ M}$ y volumen de esfera de 1.5 mL

Cuadro 22. Comportamiento del peso en función de la temperatura a una $[\text{CaCl}_2] = 0.2$ M y volumen de esfera de 1.5 mL obtenido del termograma.

Tiempo (min)	Temperatura inicial	Peso inicial (%)	Temperatura final	Peso final (%)	Peso perdido (%)
15	35.09	59.86	67.10	6.084	53.78
30	35.09	73.14	73.73	8.413	64.73
45	35.09	82.45	86.50	6.602	75.85
60	35.09	69.15	76.55	9.203	59.95
75	35.09	55.81	61.12	9.410	46.40
90	35.09	60.36	63.45	11.14	49.22
105	35.09	53.61	60.46	13.08	40.53
120	35.09	60.50	65.93	12.99	47.51

El comportamiento descrito entonces para el caso de calorimetría es, que cuanto más rígida es la esfera mayor temperatura es requerida para lograr la deshidratación, la cual se da por la composición de dichas esferas. En lo que respecta al hidrocóide, se puede decir que no hay cambios en su estructura basado en la interpretación de las gráficas obtenidas y las presentadas en la literatura, como se observa en la figura 15. Lo cual nos indica que solo se presentó una deshidratación.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se obtuvo un análisis acerca de la esferificación directa con alginato de sodio, permitiendo determinar la cinética que sigue este tipo de gelificación y su relación con las características físicas, térmicas y mecánicas, evaluando el efecto de la variación de la concentración de CaCl_2 y el volumen de esfera.

Los resultados permitieron cumplir con los objetivos:

-Se obtuvo una cinética de primer orden, puesto que los datos evaluados dan por resultado una gráfica lineal similar a la de las reacciones de primer orden. Esto debido a que existe una relación directa entre el tiempo y la concentración.

Como parte de la cinética se determinó que la velocidad con la que se lleva a cabo la gelificación va disminuyendo con el tiempo debido a que la disposición de moléculas e iones para interactuar también disminuye. Se observa en algunos casos el fenómeno de adsorción ya que la gelificación presentada hace que haya resistencia a la difusividad. Éste fenómeno también afecta a la constante de velocidad otro parámetro cinético determinado, ya que se esperaría un mismo valor para los diferentes casos, no obstante, no ocurre esto por lo ya mencionado.

-Las características de las esferas elaboradas fueron aceptables ya que la esfericidad se logró en los diferentes tamaños en un menor o mayor grado, es decir, se obtuvieron geometrías muy similares a una esfera, lo cual era lo esperado. En el caso de la dureza, ésta depende del volumen y concentración de iones de las esferas, ya que a mayor volumen es menor la dureza obtenida y viceversa, debido a que una esfera más grande requiere de mayores enlaces para generar mayor dureza. En el caso de la concentración de iones calcio se sigue una relación directa, pues a mayor concentración, mayor dureza.

-En cuanto a calorimetría, se puede decir que las esferas son termoestables a temperaturas aceptables en las condiciones evaluadas, puesto que no se observó ningún cambio en las muestras que denoten cambios internos. Se observa pérdida de peso con la aplicación de calor debido a la evaporación que se produce puesto que el principal componente de las

esferas es el agua. Sin embargo está perdida es mínima, a menos de que las esferas sean expuestas a temperaturas más altas a la temperatura ambiente.

ANEXO 1. CUANTIFICACIÓN DE CALCIO

Las siguientes gráficas representan el consumo de calcio por las esferas y la disminución del mismo en la solución de inmersión a las diferentes condiciones a las que se evaluaron los geles.

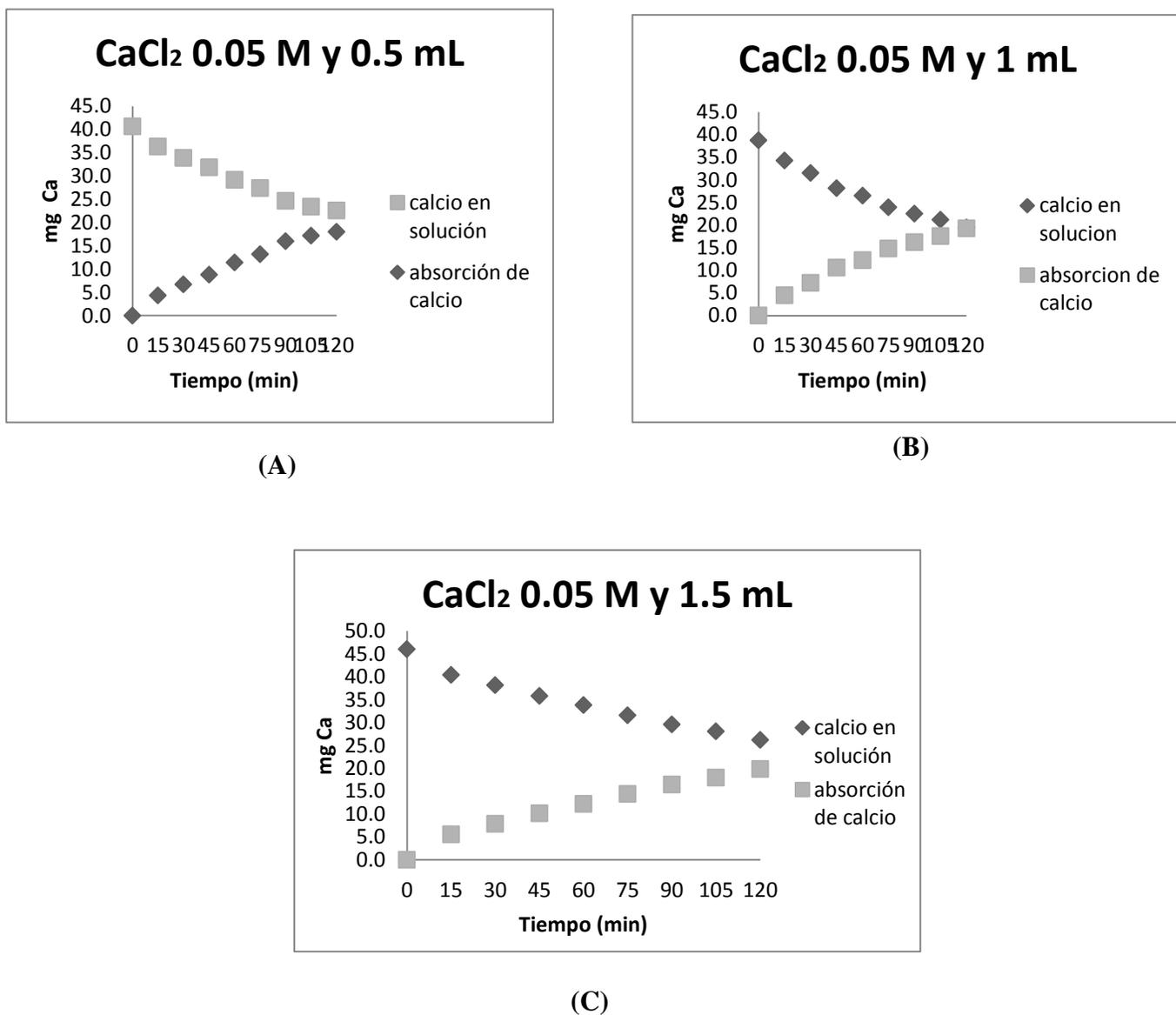
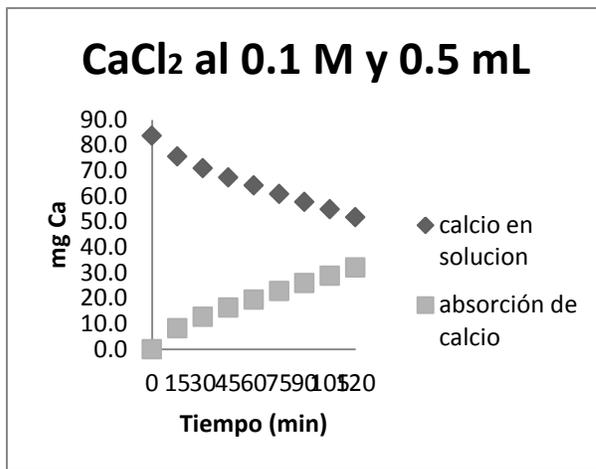
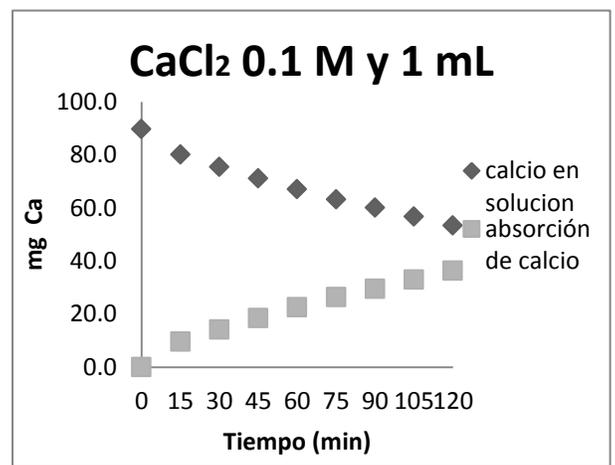


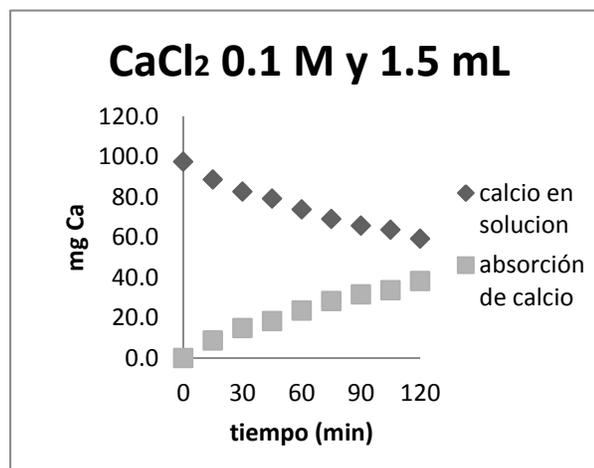
Figura 25. Calcio absorbido y calcio en solución a una concentración de 0.05M A) 0.5 mL, B) 1 mL y C) 1.5 mL.



(A)

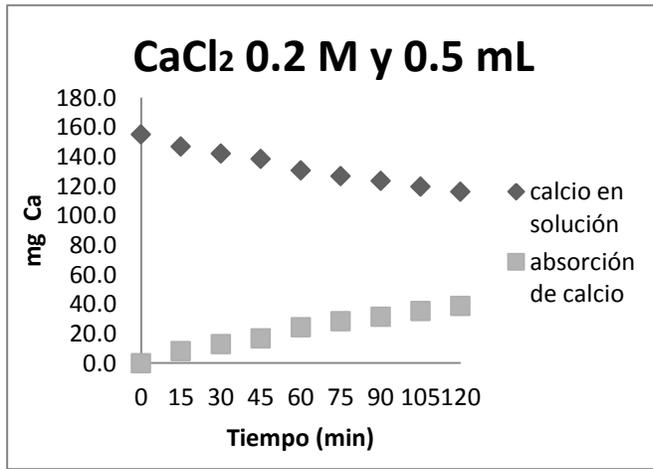


(B)

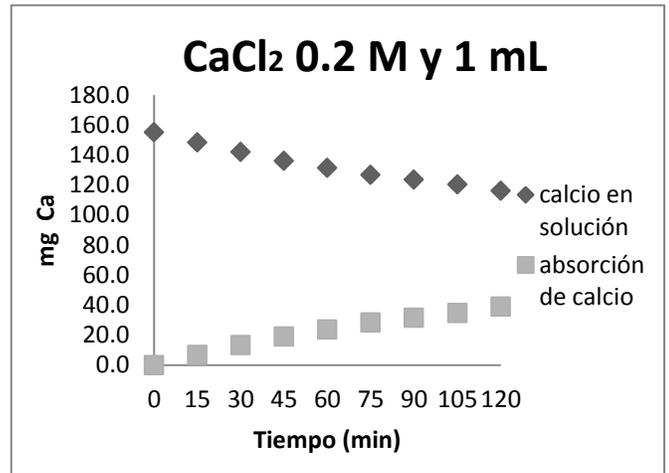


(C)

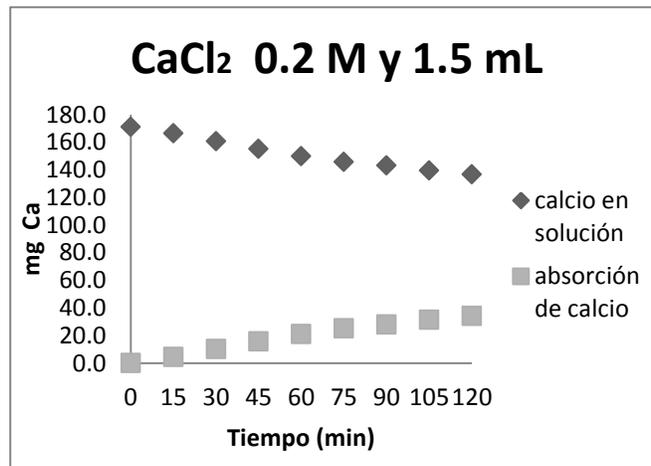
Figura 26. Calcio absorbido y calcio en solución a una concentración de 0.1 M a los diferentes volúmenes A) 0.5 mL, B) 1 mL y C) 1.5 mL.



(A)



(B)



(C)

Figura 27. Calcio absorbido y calcio en solución a una concentración de 0.2 M a los diferentes volúmenes A) 0.5 mL, B) 1 mL y C) 1.5 mL.

ANEXO 2. ORDEN DE REACCIÓN Y CONSTANTE DE VELOCIDAD

A continuación se presentan los gráficos obtenidos para la determinación del orden de reacción y la constante de velocidad.

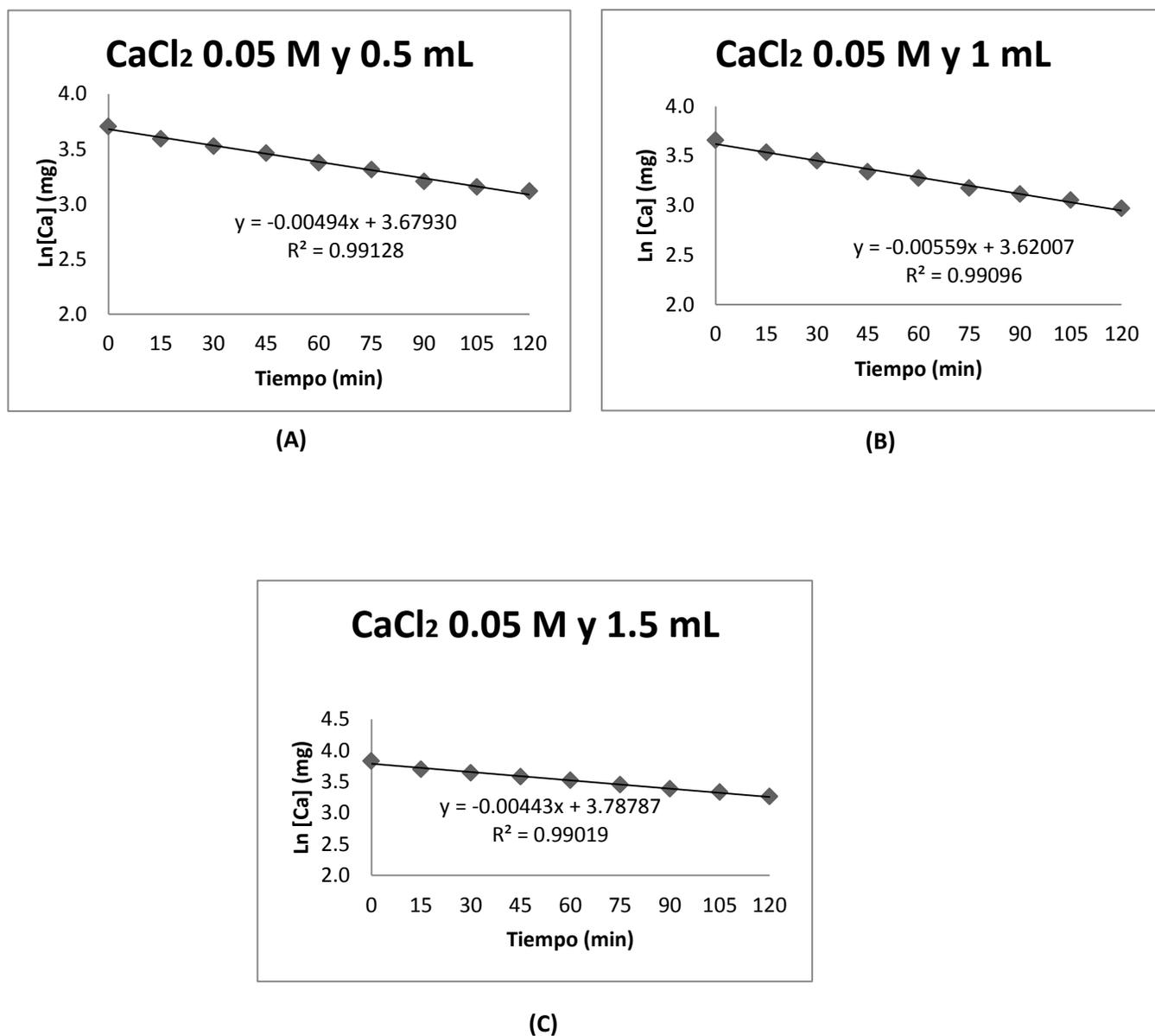
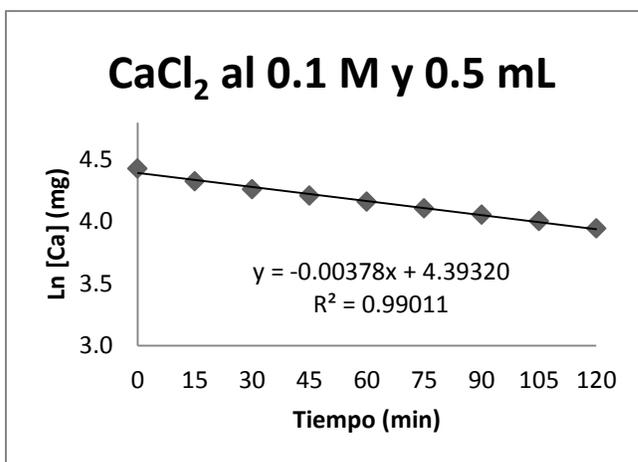
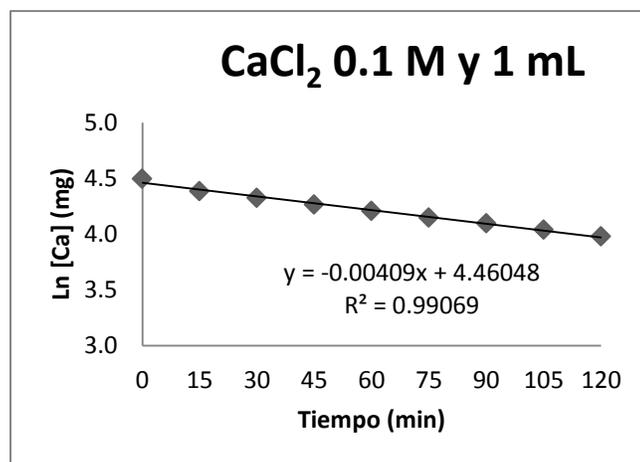


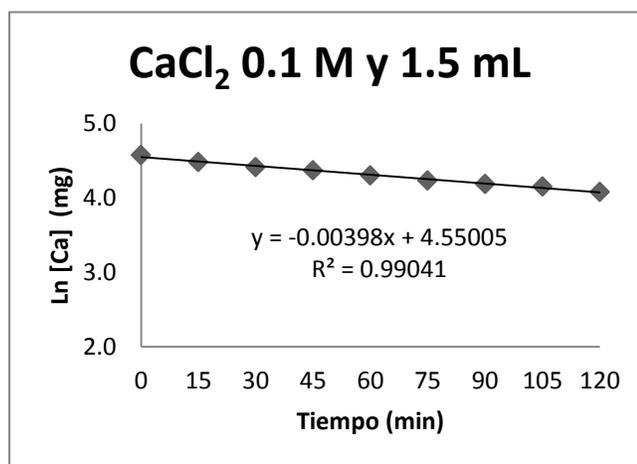
Figura 28. Ln [Ca²⁺] en función del tiempo a una [CaCl₂]=0.05 M (A) 0.5 mL (B) 1 mL y (C) 1.5 mL.



(A)



(B)



(C)

Figura 29. Ln [Ca²⁺] en función del tiempo a una [CaCl₂]=0.1 M (A) 0.5 mL (B) 1 mL y (C) 1.5 mL.

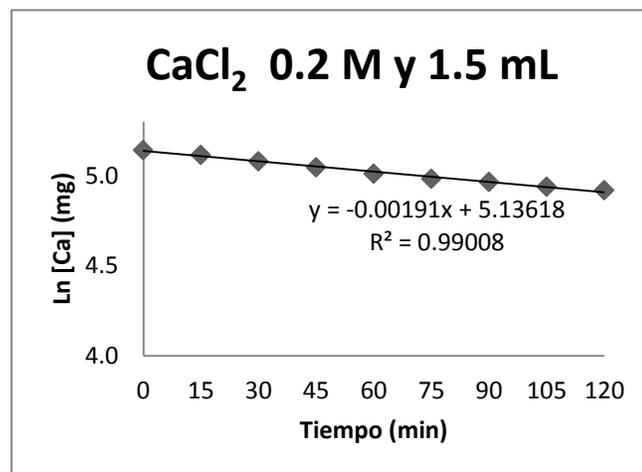
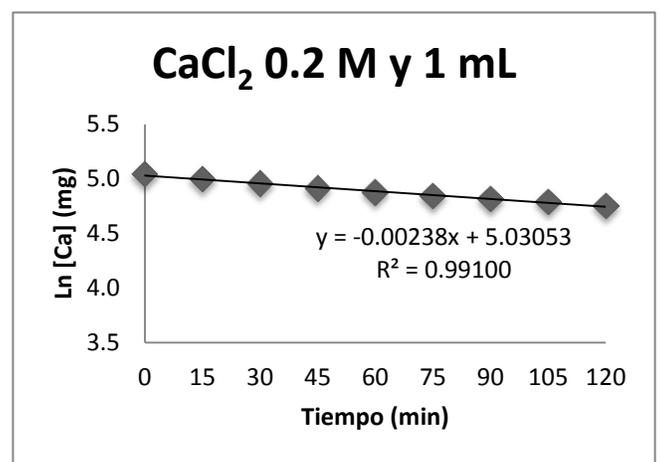
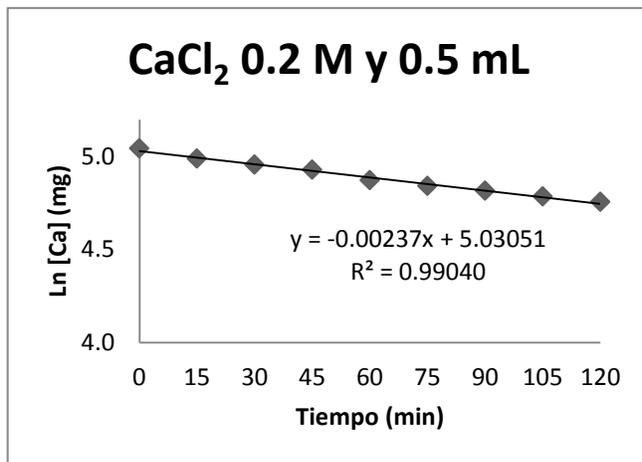


Figura 30. Ln [Ca²⁺] en función del tiempo a una [CaCl₂]=0.2 M (A) 0.5 mL (B) 1 mL y (C) 1.5 mL.

ANEXO 3. ESERICIDAD Y VOLUMEN

Las dimensiones obtenidas de las esferas evaluadas se presentan a continuación.

Cuadro 23. Dimensiones para esferas de $[\text{CaCl}_2] = 0.05 \text{ M}$ y volumen de 0.5 mL

Tiempo (min)	Área (mm^2)	Circularidad	Perímetro (mm)	Diámetro (mm)	radio (mm)	Volumen (mm^3)
15	294.98	0.999	30.440	9.690	4.845	476.40
30	354.58	0.937	33.376	10.624	5.312	627.85
45	299.01	0.932	30.649	9.756	4.878	486.20
60	304.19	0.928	30.913	9.840	4.920	498.87
75	291.95	0.917	30.284	9.640	4.820	469.06
90	324.55	0.929	31.931	10.164	5.082	549.78
105	292.79	0.932	30.328	9.654	4.827	471.11
120	337.05	0.923	32.541	10.358	5.179	581.87

Cuadro 24. Dimensiones para esferas de $[\text{CaCl}_2] = 0.05 \text{ M}$ y volumen de 1 mL

Tiempo (min)	Área (mm^2)	Circularidad	Perímetro (mm)	Diámetro (mm)	radio (mm)	Volumen (mm^3)
15	560.24	0.910	41.953	13.354	6.677	1246.90
30	698.78	0.913	46.853	14.914	7.457	1736.92
45	564.44	0.908	42.109	13.404	6.702	1260.96
60	483.20	0.930	45.245	14.402	7.201	1564.10
75	503.20	0.917	39.759	12.656	6.328	1061.42
90	548.55	0.921	41.513	13.214	6.607	1208.10
105	576.80	0.926	42.568	13.550	6.775	1302.62
120	540.78	0.961	41.218	13.120	6.560	1182.49

Cuadro 25. Dimensiones de esferas de $[\text{CaCl}_2] = 0.05 \text{ M}$ y volumen de 1.5 mL

Tiempo (min)	Área (mm²)	Circularidad	Perímetro (mm)	Diámetro (mm)	radio (mm)	Volumen (mm³)
15	746.41	0.931	48.424	15.414	7.707	1917.54
30	767.874	0.927	49.116	15.634	7.817	2000.82
45	700.09	0.919	46.898	14.928	7.464	1741.82
60	732.92	0.919	47.985	15.274	7.637	1865.76
75	809.08	0.932	50.416	16.048	8.024	2164.02
90	693.35	0.930	46.671	14.856	7.428	1716.73
105	761.01	0.919	48.895	15.564	7.782	1974.07
120	791.83	0.960	49.875	15.876	7.938	2095.18

Cuadro 26. Dimensiones de esferas de $[\text{CaCl}_2] = 0.1 \text{ M}$ y volumen de 0.5 mL

Tiempo (min)	Área (mm²)	Circularidad	Perímetro (mm)	Diámetro (mm)	radio (mm)	Volumen (mm³)
15	291.22	0.937	30.247	9.628	4.814	467.31
30	274.88	0.901	29.386	9.354	4.677	428.53
45	241.41	0.966	27.539	8.766	4.383	352.70
60	298.64	0.937	30.630	9.750	4.875	485.30
75	274.29	0.936	29.355	9.344	4.672	427.17
90	294.86	0.976	30.435	9.688	4.844	476.10
105	266.71	0.927	28.947	9.214	4.607	409.58
120	236.37	0.951	27.250	8.674	4.337	341.70

Cuadro 27. Dimensiones para esferas de $[\text{CaCl}_2]= 0.1 \text{ M}$ y volumen de 1 mL

Tiempo (min)	Área (mm²)	Circularidad	Perímetro (mm)	Diámetro (mm)	radio (mm)	Volumen (mm³)
15	519.55	0.933	40.401	12.860	6.430	1113.58
30	566.63	0.937	42.191	13.430	6.715	1268.31
45	583.46	0.963	36.530	11.628	5.814	823.21
60	451.33	0.908	37.655	11.986	5.993	901.61
75	355.79	0.927	33.433	10.642	5.321	631.06
90	465.76	0.930	38.252	12.176	6.088	945.17
105	462.40	0.954	38.114	12.132	6.066	934.97
120	463.46	0.934	38.157	12.146	6.073	938.21

Cuadro 28. Dimensiones para esferas de $[\text{CaCl}_2]= 0.1 \text{ M}$ y volumen de 1.5 mL

Tiempo (min)	Área (mm²)	Circularidad	Perímetro (mm)	Diámetro (mm)	radio (mm)	Volumen (mm³)
15	732.34	0.934	47.966	15.268	7.634	1863.56
30	511.36	0.949	43.825	13.950	6.975	1421.42
45	580.72	0.929	42.713	13.596	6.798	1315.92
60	546.89	0.926	41.450	13.194	6.597	1202.61
75	670.76	0.928	45.904	14.612	7.306	1633.53
90	690.55	0.935	46.577	14.826	7.413	1706.35
105	613.99	0.929	43.636	13.980	6.990	1430.61
120	647.65	0.918	45.106	14.358	7.179	1549.81

Cuadro 29. Dimensiones para esferas de $[\text{CaCl}_2]= 0.2 \text{ M}$ y volumen de 0.5 mL

Tiempo (min)	Área (mm²)	Circularidad	Perímetro (mm)	Diámetro (mm)	radio (mm)	Volumen (mm³)
15	244.39	0.929	27.709	8.820	4.410	359.26
30	201.46	0.920	25.158	8.008	4.004	268.88
45	213.93	0.923	25.924	8.252	4.126	294.22
60	236.57	0.922	27.262	8.678	4.339	342.18
75	235.17	0.927	27.181	8.652	4.326	339.11
90	245.83	0.944	27.790	8.846	4.423	362.44
105	230.09	0.950	26.885	8.558	4.279	328.18
120	287.00	0.914	30.027	9.558	4.779	457.19

Cuadro 30. Dimensiones para esferas de $[\text{CaCl}_2]= 0.2 \text{ M}$ y volumen de 1 mL

Tiempo (min)	Área (mm²)	Circularidad	Perímetro (mm)	Diámetro (mm)	radio (mm)	Volumen (mm³)
15	472.35	0.921	38.522	12.262	6.131	965.34
30	409.86	0.927	35.883	11.422	5.711	780.23
45	365.89	0.906	33.904	10.792	5.396	658.11
60	394.50	0.929	35.204	11.206	5.603	736.80
75	392.81	0.928	35.129	11.182	5.591	732.07
90	414.32	0.927	36.078	11.484	5.742	793.00
105	424.33	0.924	36.511	11.622	5.811	821.94
120	445.03	0.912	37.391	11.902	5.951	882.79

Cuadro 31. Dimensiones para esferas de $[\text{CaCl}_2]= 0.2 \text{ M}$ y volumen de 1.5 mL

Tiempo (min)	Área (mm²)	Circularidad	Perímetro (mm)	Diámetro (mm)	radio (mm)	Volumen (mm³)
15	584.14	0.922	42.838	13.636	6.818	1327.58
30	502.57	0.928	39.731	12.647	6.324	1059.41
45	526.69	0.909	40.674	12.947	6.474	1136.59
60	450.73	0.923	37.629	11.978	5.989	899.81
75	586.37	0.912	42.920	13.662	6.831	1335.18
90	489.93	0.911	39.232	12.488	6.244	1019.71
105	571.20	0.933	42.364	13.485	6.742	1238.67
120	604.89	0.922	43.596	13.877	6.938	1398.91

BIBLIOGRAFÍA

- Anzaldúa M. A. (1994). La Evaluación Sensorial de los Alimentos en la Teoría y la Práctica. Zaragoza, España: Acribia. p. 198.
- Ball, W, D, (2004), *Fisicoquímica*, México: Thomson
- Billiaderis, C.G. (1992). Structures and phase transitions of starch in foods systems. Food Technology.
- Blandino, A., Macias, M., Cantero, D, (1999). Formation of calcium alginate gel capsules: influence of sodium alginate and Ca² concentration on gelation kinetics. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 88,686-689.
- Bourne, M. C. (2002) Food texture and viscosity: Concept and measurement (2nd ed.). New York, NY: Academic Press. p. 148
- Burey, P., Bhandari, B.R., Howes, T., Gidey, J, 2008. Partículas hidrocoloides de gel: formación, caracterización y aplicación. *Critical Reviews in food science and nutrition*, 48,361-377.
- Castellan,G, (1998),*Fisicoquímica*, Addison-Wesley Longman, México.
- Corell, P., García-Segovia, P., Sapiña, F., Farré, I., Castells, P., Martínez-Monzó, J, (2007), Efecto del ion calcio sobre las propiedades texturales de esferas de alginato aplicadas a cocina, *Alimentaria*, 388, 79-83.
- Cubero, Nuria., Monferrer, Albert., Villalta, Jordi, (2002). Aditivos alimentarios. España: Mundi prensa.
- Dickinson, E, (1991). Food polymers, gels and colloids. The Royal Society of Chemistry. Cambridge.

- Draget, K.L. (2000). Alginates, In: Handbook of Hydrocolloids, Phillips, G.O. and Williams, P.A., Eds., CRC, Press, Boca Raton.
- Euston, S., Finninga, S., Hirst, R, (2000), Aggregation kinetics of heated whey protein-stabilized emulsions. Food Hydrocolloids, 14, 155-161.
- Ferreira, Tiago., Rosband, Wayne, (2011), image J, User guide, PDF
- Flores, Castaños, Oscar, (2010), Determinación de iones Ca^{++} mediante el método de espectroscopía de absorción atómica (A.A) en capsulas de alginato, Tesis de licenciatura de Químico Farmacéutico Biólogo, Universidad Veracruzana, Facultad de ciencias Químicas.
- García, Garibay, M., Quintero, Ramírez., López, Munguía, A, (2004). *Bioteología Alimentaria*, México: Limusa.
- Glicksman, M., (1969), Gum technology in the food industry, Academic Press London.
- Hoefler, A.C. (2004). Hydrocolloids: Practical guides for the food industry. Ed American Association of Cereal Chemists, USA.
- Ibarz, Ribas, A, (2000), Métodos experimentales en la ingeniería alimentaria, España: Acribia.
- Izquierdo, José Felipe., Cunill, Fidel., Tejera, Javier., Ibarra, Monserrat., Fité, Carles., (2004) Cinética de las reacciones Químicas, Ediciones Universidad de Barcelona, Barcelona, España.
- Keith J, L., Meiser, H, J., (1997), Fisicoquímica, México: Continental
- Laidler, K., (1997), Fisicoquímica, Continental, México.
- Latham, J, L., Burgess, A, Z, (1980). Elementos de cinética de reacciones, El manual moderno, México D.F.

- Lehmann, H. (1992). Geometría analítica. McGraw Hill. México.
- Lobato Calleros C., Aguirre Mandujano E. y Vernon Carter E.J. (2000). Viscoelastic properties of white fresh cheese filled with sodium caseinate. *Journal Texture Studies*. 31:379-390.
- Matteini, Mauro., Moles, Arcangelo, (2001). *Ciencia y Restauración, Método de investigación*, NEREA, Sevilla.
- McKenna, B, (2003), *Semi-solid foods*. Woodhead Publishing Limited, England.
- Molina, Meneses, Aline., (2011), *Estudio de la cinética de gelificación de esferas de yogurt en alginato de sodio*, Tesis de licenciatura en ingeniería de alimentos, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.
- Navarro, de Zuñillaga, Javier, (2008), *Forma y representación, Un análisis geométrico*, AKAL Bellas artes, España.
- Nussinovitch, A., (1997), *Hydrocolloid Applications, Gum technology in the food and other industries*, Blackie Academic Professional, Londres.
- Ospina, Gustavo Adolfo., Gómez., García de Ossa, John Jairo., Martínez Yepes, Pedro Nel (2010), *Gravimetría y volumetría, Fundamentación Experimental en Química Analítica*, Ediciones Elizcom, Colombia.
- Pedroza, Islas, Ruth, 2002. *Alimentos microencapsulados: Particularidades de los procesos para la microencapsulación de alimentos para larvas de especies acuícolas*, Memorias del VI Simposium internacional de nutrición acuícola, pp 438-447, Mexico, D.F.

- Reyes, Ocampo, J, (2010). Protección de *Lactobacillus rhamnosus* en cápsulas de alginato de centro líquido. Tesis de maestría de Biotecnología, Universidad Nacional Metropolitana, México, D.F.
- Rosas, Mendoza, Marta Elvia., (1994), Caracterización reológica de geles de alginato, Tesis de licenciatura de ingeniería en alimentos, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán
- Rosenthal, A, (2001), Textura de los alimentos, Acribia, España.
- Sandoval, Aldana, A., Rodríguez, Sandoval, E., Fernández, Quintero, A, (2005). Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización de las modificaciones del almidón. Dyna, 72, 146, 45-53.
- Seira, Ibáñez, J., (2008), Adsorción de boro mediante perlas de alginato. Proyecto de fin de carrera de licenciatura de Química Industrial, Universidad Politécnica de Cataluña, Cataluña, España.
- Sierra, Alonso, Isabel., Pérez Quintanilla, Daniel., Gómez, Ruiz, Santiago., Morante, Zaecero, Sonia, (2010). Análisis Instrumental, Algunas herramientas de enseñanza-aprendizaje adaptadas al espacio europeo de educación superior. España
- Skoog, Douglas, A., West, Donald, M., Holler, F, James, (1996), Fundamentos de Química Analítica, 4ta edición, Reverté, Barcelona.
- Skoog, Douglas, A., Holler, F, James., Crouch, Stanley R, (2008), Principios de análisis instrumental, 6ta edición, Cengage Learning editores, México
- Tsjili, Teodora, (2006), Geometría Euclídea II, Editorial Universidad Estatal a distancia, Costa Rica.
- Vincent, Vela, María Cinta., Álvarez, Blanco, Silvia., Zaragoza, Carbonell, José Luis, (2006), Ciencia y Tecnología de polímeros, Editorial Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.

- Wilches, Zúñiga, Mauricio., Ruiz, Monsalve, Luis Fernando., Hernández, Maldiviesco Mauricio, (2007), Bioingeniería VI, Fundamentos de instrumentación para la química clínica y las radiaciones ionizantes, editorial Universidad de Antioquia, Colombia.

Páginas

- Calvo, M, Bioquímica de los alimentos (en línea) Universidad de Zaragoza, Facultad de Veterinaria. <<http://milksci.unizar.es>> (Consultado: 23 junio de 2012).
- Equipo Softonic., ImageJ. (2010). URL:<http://imagen.softonic.com> (consultado 15 de febrero de 2014)
- Gastronab., Gastronomía molecular y su definición en la ciencia. URL: <http://gastronlab.com/2010/01/esferas-de-yogurt.html> (2010).(consultado 24 de noviembre de 2013)
- Kunik, Dario. Introducción al programa imageJ. PDF. (difusion.df.uba.ar/conectarigualdad/imageJ.pdf) (consultado 12 de agosto de 2013)
- López, Enrique A. PDF Neurociencia (audiolab.usal.es/documentos/docencia/master%2FNeurociencia.pdf.) (consultado 12 de agosto de 2013)
- Técnicas esferificación., Gourmetología. (2010). URL: www.gourmetol.com/es/tecnicas (esferificación). (consultado 04 de septiembre de 2013)
- Tema 6, TG y DTA, PDF, (www.ucu.es/iq2sagrl/TranspATG.pdf.) (consultado 11 de marzo de 2013)