



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

Efecto del caseinato de sodio sobre la reología de
sistemas acuosos de glucomanano de konjac

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO EN ALIMENTOS

P R E S E N T A:

MIGUEL ÁNGEL MEDINA JAIMES



UNAM
CUAUTITLÁN

ASESORAS:

DRA. LAURA PATRICIA MARTÍNEZ PADILLA

DRA. MARÍA GUADALUPE SOSA HERRERA

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MÉXICO

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



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 CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: I.A. LAURA MARGARITA GARCÍA FIGUEROA
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

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

Efecto del caseinato de sodio sobre la reología de sistemas de glucomanano de konjac.

Que presenta el pasante: **Miguel Angel Medina Jaimes**
Con número de cuenta: 307279015 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería en Alimentos

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

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 19 de Agosto de 2016.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. Laura Patricia Martínez Padilla	
VOCAL	I.A. Miriam Edith Fuentes Romero	
SECRETARIO	I.A. Verónica Romero Arreola	
1er. SUPLENTE	M. en C. Enrique Fuentes Prado	
2do. SUPLENTE	I.A. Fátima Abigail Galván Ballesteros	

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

LMCF/cga

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

Gracias Dios por darme la oportunidad de vivir esta aventura llamada vida y por todos los días que me regalas un hermoso amanecer, ese amanecer que refleja tu grandeza y tu hermosura.

Gracias a mi familia la cual siempre me apoyo, confío en mí y me llenó de fuerzas para seguir adelante; gracias por mis amigos, que sin ellos la vida sería más difícil y aburrida, gracias a todas las personas cercanas que siempre me regalaron su hermosa amistad.

A mi padre Miguel Medina y a mi madre Maura Jaimes, les dedico este pequeño trabajo que refleja todo un esfuerzo. Gracias por ser los mejores papás del mundo; los que siempre luchan por darme lo mejor, gracias por la educación que me inculcaron, por aquellos regaños siempre a tiempo, por el cariño que demuestran día a día, por su preocupación por mi futuro y por mi felicidad; sé que sin ustedes no lo hubiera logrado. Los amo infinitamente.

A mi amada UNAM y a todos los profesores que influyeron en mi a lo largo de toda mi formación académica. Gracias por darme la oportunidad de ser un profesionista y una persona de bien.

A mis asesoras de tesis, a la **Dra. Patricia Martínez** y a la **Dra. Guadalupe Sosa**; gracias por todo su tiempo, apoyo y dedicación. A ustedes les agradezco nunca darse por vencidas y no dejarme dar por vencido. Fue un honor trabajar a su lado.

Gracias Dios mío por permitirme conocer a la mujer más hermosa y cariñosa de este mundo, la mujer que siempre me cuidó desde pequeño, aquella mujer con fuerzas inquebrantables arreglaba todo lo malo con un simple abrazo; gracias Dios por dejarme conocer y compartir 24 años de mi vida con mi abuelita Mena, que ahora está a tu lado siguiendo mis pasos para cuidarme. **Este trabajo te lo dedico mamá Mena.**

A mi hermana Ximena, por ser mi mejor amiga, mi confidente, mi protectora, un motor más en mi vida; flaca gracias a ti, todo esto fue posible. Gracias por regalarnos un hermoso sobrino junto con **Alejandro**. Alex, gracias por todas aquellas comidas en casa y desveladas jugando. **Matías**, esta tesis te la dedico; porque sé que llegarás a muy lejos, nunca dejes de luchar, de aprender y de seguir tus sueños. Los amo.

A mis hermanos Manuel Jaimes y Luz María. Manolo, gracias por todos tus buenos consejos y por siempre cuidarme, gracias por enseñarme a trabajar desde pequeño, por las risas y por las lecciones, eres un ejemplo a seguir. Lucy, eres una niña muy inteligente, gracias por tanto cariño; nunca dejes de perseguir lo que más te gusta en la vida. Los amo.

Gracias a mis abuelos Miguel Medina y María Cristina Perea por todo el amor y el apoyo que siempre me dan. Quiero disfrutar de su presencia el resto de mi vida. Los amo con toda mi alma, les dedico este trabajo.

A mis amigos de toda la vida que siempre han estado a mi lado para disfrutar los momentos de alegría y por brindarme una mano en las ocasiones de tristeza; ustedes saben cuánto me costó esto. Gracias **Alejandro Alvarado, Oscar Abundes, Gilberto y Gerardo Peralta, Jhoanly Miramón y Alejandro Mendoza;** los amigos como la sangre, cuando se está herido acuden sin que uno los llame.

A Sol, por ser la coincidencia más hermosa que he tenido, por el apoyo que siempre me has dado, por ser una mujer increíble a la cual no dejo de admirar. Gracias por todos los momentos increíbles que hemos pasado juntos, gracias por cuidarme, escucharme y apapacharme siempre, sé que esto va a durar muchos años más. Que bendición tan grande fue encontrarte en mi camino. Nunca lo hubiera logrado sin tu ayuda. Nosotros no dejamos y no abandonamos.

A la DGAPA UNAM por el apoyo económico recibido por el proyecto PAPIIT de investigación IN118214: “Propiedad reológicas y fisicoquímicas de biomoléculas funcionales de interés en la formación de sistemas coloidales alimenticios”.

Miguel Angel Medina Jaimes

ÍNDICE

	Página
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
1. ANTECEDENTES	4
1.1 Glucomanano de konjac	4
1.1.1 Obtención	6
1.1.2 Estructura química	7
1.1.3 Propiedades fisicoquímicas	8
1.1.4 Propiedades funcionales	9
1.2. Caseinato de sodio	13
1.2.1 Obtención	13
1.2.2 Estructura química	15
1.2.3 Propiedades funcionales	17
1.3 Reología	18
1.3.1 Reología de sólidos	22
1.3.2 Comportamiento fluido	23
1.3.3 Reología de materiales viscoelásticos	27
1.3.4 Reología del GMK	30
1.3.5 Reología de caseinato de sodio	33
1.4 Interacción polisacárido-proteína	34
1.3.1 Influencia del pH	37
1.3.2 Influencia de la temperatura, cizallamiento y presión	37
2. METODOLOGÍA	39
2.1 Objetivo general	39
2.2 Objetivos particulares	39
2.3 Materiales	39
2.4 Actividades preliminares	40
2.4.1 Humedad de biopolímeros	40
2.4.2 Preparación de sistemas acuosos	40

2.4.3 pH	40
2.5 Tamaño de partícula	41
2.6 Propiedades de flujo	42
2.7 Propiedades Viscoelásticas	43
3. RESULTADOS	45
3.1 pH	46
3.2 Tamaño de partícula	48
3.3 Propiedades viscoelásticas	53
3.4 Propiedades de flujo	57
3.4.1 Sistemas acuosos de caseinato de sodio	57
3.4.2. Sistemas acuosos de glucomanano de konjac	58
3.4.3. Sistemas acuosos de glucomanano de konjac en mezcla con caseinato de sodio	65
4. CONCLUSIONES	69
5. REFERENCIAS	71

ÍNDICE DE CUADROS Y FIGURAS

CUADROS

		Página
Cuadro 1.1	Contenido de carbohidratos (% en peso seco total) del tubérculo de diferentes especies de <i>Amorphophallus</i> .	5
Cuadro 1.2	Tipos de modelos reológicos.	26
Cuadro 2.1	Sistemas analizados y su respectiva nomenclatura.	45
Cuadro 2.2	Masa de cada materia para 100 g de muestra de GMK y CS.	46
Cuadro 2.3	Masa de cada materia para 100 g de muestra de GMK y CS para sistemas acuosos en mezcla.	46
Cuadro 3.1	Valores de pH para cada uno de los sistemas acuosos formados con glucomanano de konjac (GMK), caseinato de sodio (CS) y en mezcla.	47
Cuadro 3.2	Diámetro de partícula en sistemas acuosos de caseinato de sodio (CS), al 1 y 2% (m/m).	48
Cuadro 3.3	Diámetro de partícula en sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK) al 0.25, 0.5 y 0.75% en mezcla con caseinato de sodio (CS) al 1 y 2%.	52
Cuadro 3.4	Tiempo característico de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK) en mezcla con caseinato de sodio (CS).	56
Cuadro 3.5	Viscosidad de sistemas acuosos de caseinato de sodio (CS) 1 y 2% a 25 °C.	58
Cuadro 3.6	Parámetros del modelo de Carreau de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK) al 0.25, 0.5, 0.75 y 1%.	65
Cuadro 3.7	Parámetros del modelo de Carreau de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK) al 0.25, 0.5, 0.75 y 1% en mezcla con caseinato de sodio (SC) al 1 y 2%.	68

FIGURAS

		Página
Figura 1.1	Planta “ <i>Amorphophallus</i> ” Konjac.	4
Figura 1.2	Etapas del proceso de extracción de GMK de calidad comercial.	7
Figura 1.3	Estructura química del GMK.	8
Figura 1.4	Influencia del grado de acetilación (DS) sobre la capacidad de absorción de agua del GMK.	9
Figura 1.5	Esquema del mecanismo de gelificación de GMK.	12
Figura 1.6	Modelo estructural; micelas en caseína.	15
Figura 1.7	Resto macropéptido de caseína (MPC).	17
Figura 1.8	Esfuerzos típicos aplicados a un material.	20
Figura 1.9	Deformación de cizalla en una barra rectangular.	21
Figura 1.10	Clasificación reológica de los materiales.	22
Figura 1.11	Compresión uniaxial de una muestra cilíndrica.	23
Figura 1.12	Curvas de fluidos no newtonianos típicos independientes del tiempo de cizallamiento.	24
Figura 1.13	Curvas de fluidos típicos independientes del tiempo.	25
Figura 1.14	El esfuerzo en función de la deformación de en un líquido newtoniano, un líquido viscoelástico y un sólido perfectamente elástico en pruebas dinámicas.	30
Figura 1.15	Barrido de deformación, disoluciones de GMK al 0.5%, 1%, 2% (m/m).	32
Figura 1.16	Barrido de velocidad angular, disolución de GMK, al 1% (m/m).	32
Figura 1.17	Barrido de velocidad angular, disolución de goma gelana, al 1% (m/m).	33
Figura 1.18	Tipos de asociación entre proteína y polisacárido.	23
Figura 2.1	Gráfico de distribución de tamaño de partícula.	42
Figura 3.1	Distribución de tamaño de partícula de sistemas acuosos de caseinato de sodio (CS) al 1 y 2% (m/m).	49
Figura 3.2	Distribución de tamaño de partícula (sin ultrasonido), sistemas acuosos en mezcla, glucomanano de konjac (GMK) a 0.25, 0.5 y 0.75% – caseinato de sodio (CS) al 1% (m/m).	50
Figura 3.3	Distribución de tamaño de partícula (con ultrasonido), sistemas acuosos en mezcla, glucomanano de konjac (GMK) a 0.25, 0.5 y 0.75% – caseinato de sodio (CS) al 1% (m/m).	50

Figura 3.4	Distribución de tamaño de partícula (sin ultrasonido), sistemas acuosos en mezcla, glucomanano de konjac (GMK) 0.25, 0.5 y 0.75% – caseinato de sodio CS 2% (m/m).	51
Figura 3.5	Distribución de tamaño de partícula (con ultrasonido), sistemas acuosos en mezcla, glucomanano de konjac (GMK) 0.25, 0.5 y 0.75% – caseinato de sodio CS 2% (m/m).	51
Figura 3.6	Barrido de deformación de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK), zona de viscoelasticidad lineal.	53
Figura 3.7	Espectro mecánico de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK) a 25 °C.	54
Figura 3.8	Espectro mecánico de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK), en mezcla con caseinato de sodio (CS) al 1%, a 25 °C.	54
Figura 3.9	Espectro mecánico de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK), en mezcla con caseinato de sodio (CS) al 2%, a 25 °C.	55
Figura 3.10	Curva de flujo de sistemas acuosos de caseinato de sodio (CS); ascenso (A) y descenso (D).	57
Figura 3.11	Curva de flujo de sistemas acuosos de caseinato de sodio (CS) 1 y 2% a 25 °C.	58
Figura 3.12	(Intervalo 1) Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK).	59
Figura 3.13	Curvas de flujo de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK), ascenso (A) y descenso (D).	60
Figura 3.14	Curva de flujo, sistema acuoso de glucomanano de konjac al 1%, comportamiento tixotrópico.	61
Figura 3.15	Pre-cizallamiento constante del sistema acuoso de glucomanano de konjac (GMK) al 1% a 100 s ⁻¹ .	62
Figura 3.16	Curva de flujo después de cizallamiento constante (100 s ⁻¹) sistema acuoso de glucomanano de konjac (GMK) al 1%.	62
Figura 3.17	Ajuste reológico de sistemas acuosos de GMK (0.25, 0.5, 0.75%), modelo reológico de Carreau (línea continua).	64
Figura 3.18	Ajuste reológico de sistema acuoso de GMK 1%, modelo Carreau (línea continua).	64
Figura 3.19	Curva de flujo de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK) en mezcla con caseinato de sodio (CS) al 1%, ascenso (A) y descenso (D).	66
Figura 3.20	Curva de flujo de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK) en mezcla con caseinato de sodio (CS) al 2%, ascenso (A) y descenso (D).	66

Figura 3.21 Curva de viscosidad en función de la velocidad de cizalla de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK) al 0.25, 0.5, 0.75 y 1%, en mezcla con caseinato de sodio (CS) 1 y 2%. 67

RESUMEN

Se estudiaron sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK) solo y en mezcla con caseinato de sodio (CS). El polisacárido se utilizó a cuatro concentraciones (0.25, 0.5, 0.75 y 1%), sin condiciones gelificantes y la proteína a dos concentraciones (1 y 2%), formando así 12 sistemas, con la finalidad de obtener información sobre el uso de esta mezcla aplicada en dispersiones de alimentos. Se evaluó el efecto del CS sodio sobre el GMK por medio de las propiedades fisicoquímicas (tamaño de partícula) y reológicas (flujo en cizalla oscilatoria y viscoelasticidad) de los sistemas acuosos obtenidos. El análisis del tamaño de partícula con y sin la aplicación de ultrasonido de los sistemas acuosos presentó distribuciones bimodales, comparando así las modas de cada población y se observó un doble efecto, de agregación y una ligera disgregación de las partículas presentes. Los espectros mecánicos de los sistemas acuosos de GMK, mostraron que los módulos de almacenamiento y pérdida son dependientes de la frecuencia. A bajas frecuencias el módulo de pérdida (G'') predomina hasta el momento del cruce con el módulo de almacenamiento (comportamiento típico de sistemas acuosos macromoleculares). En las mezclas, se observaron diferencias en el punto cruce de los módulos, al presentarse a frecuencias más bajas en comparación a los sistemas acuosos de GMK solo. En el caso del comportamiento al flujo, la viscosidad aumentó en función de la velocidad de cizalla al incrementar la concentración de GMK en ambos casos, los sistemas acuosos solos y mezclas. La forma de la curva de flujo corresponde a la típica de polisacáridos lineales entrelazados con la presencia de una región newtoniana a velocidades de cizalla bajas (modelo Carreau). En las mezclas de los biopolímeros, la viscosidad constante a velocidad de cizalla baja disminuyó en comparación con los sistemas de GMK solos. A altas velocidades de cizallamiento, las curvas indican que el comportamiento fluidificante no se vio afectado por la adición de CS. Los parámetros del modelo de Carreau que presentaron las mezclas fueron más pequeños comparados con los parámetros reológicos de los sistemas acuosos de GMK solos, esto debido a la incompatibilidad que presentaron las dos macromoléculas al coexistir en un medio acuoso; ya que la viscosidad representa un parámetro físico de cada sistema, se llegó a la conclusión que la caída de la viscosidad fue el efecto de la adición del CS a los sistemas acuosos de GMK a causa de la interferencia de las partículas de éste entre las hebras del polisacárido.

INTRODUCCIÓN

El glucomanano de konjac es un polisacárido popular en China y Japón el cual se consume en forma de alimento procesado (fideos, pastas, mini perlas, entre otros), además de emplearse en la medicina tradicional oriental y en alimentos como aditivo. A este glucomanano se le conoce como un compuesto nutracéutico debido al efecto benéfico sobre la salud humana (Peiying, 2004). El konjac funciona como una fibra dietética soluble en agua y uno de sus principales usos nutracéuticos es ayudar a evitar la absorción de algunas grasas, lo cual deriva en la disminución del colesterol en la sangre, provocar saciedad, previene niveles altos de azúcar en la sangre; ordinariamente las personas ingieren la harina de konjac procesada en forma de cápsulas para beneficiar su salud (Alonso *et al.*, 2008). Desde 1980 este polisacárido se ha utilizado en la industria de alimentos por las propiedades que presenta (afinidad por el agua, espesante, formador de películas, estabilizador, entre otros), con el objetivo de desarrollar nuevos tipos de alimentos (Takigami, 2000). Algunos ejemplos de la aplicación del konjac como aditivo son: proporcionar elasticidad y fuerza a los tallarines de harina, evitar el envejecimiento en pasteles y galletas, aumentar la textura esponjosa del pan blanco, impedir la formación de cristales en helados, mantener la espuma de la cerveza por más tiempo, estabilizar suspensiones como jugo de carne con verduras, clarificante de bebidas alcohólicas y jugos de frutas, así como un efecto conservador debido a su capacidad para formar películas plásticas que cubren a diversos alimentos del agua y del oxígeno (Liu *et al.*, 1998; Mei *et al.*, 2011; Nguyen *et al.*, 2010; Peiying, 2004; Takigami, 2000).

Por otra parte, el caseinato de sodio es un compuesto proteínico extraído de la leche de gran valor nutricional, por aportar a la dieta ocho aminoácidos esenciales (Liang *et al.*, 2013); es sumamente popular en la industria de alimentos, debido a que presenta propiedades de estabilización, emulsificación, estabilidad térmica, entre otros (Dickinson, 1999). Este compuesto se emplea en diversos productos como: suplementos dietéticos, productos de panadería, helados, cremas de licor, sopas instantáneas, cremas batidas, productos cárnicos, coagulante y clarificante en bebidas alcohólicas (Dickinson, 2000). Hoy en día, existe un amplio interés en las proteínas de alto valor biológico, utilizando el caseinato de sodio complementa el valor nutricional de los productos alimenticios procesados.

Existen abundantes alimentos que pueden contener como parte de su formulación mezclas de proteínas y polisacáridos que impactan sobre su estructura (Ghosh y Bandyopadhyay, 2012), éstas se utilizan ampliamente en alimentos, debido a la funcionalidad que aportan y al papel esencial que desempeñan en la textura de los mismos (Chaobo *et al.*, 2000). Cabe mencionar que la estructura de un alimento procesado no depende únicamente de las propiedades de las biomoléculas individuales, sino también de la naturaleza y fuerza de las interacciones entre ellas (Kruif y Tuinier, 2001).

Actualmente, en la industria de alimentos existe un aumento en la demanda de nuevas mezclas entre proteínas y polisacáridos, no solamente por la funcionalidad que aportan a los sistemas dispersos, sino además por los beneficios a la salud que individualmente presentan cada uno de éstos (Mei *et al.*, 2011), por lo que el glucomanano de konjac se utiliza como nutracéutico y el caseinato de sodio es un emulsificante de un elevado valor nutrimental. Esta mezcla genera un gran interés al buscar diferentes propiedades funcionales aplicadas en alimentos debido a una interacción o un antagonismo entre estas dos biomoléculas, por lo anterior en este proyecto se busca obtener información sobre sistemas acuosos solos y en mezcla de los dos biopolímeros, mediante una caracterización de tamaño de partícula y pruebas reológicas (viscoelasticidad y pruebas de flujo) con la finalidad de establecer el efecto del caseinato de sodio sobre las disoluciones de glucomanano de konjac.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 Glucomanano de konjac

El konjac es una planta proveniente de la familia *Amorphophallus*, que es nativa del sudeste de Asia, principalmente de Japón, China y hasta el sur de Indonesia. Se le conoce también con otros nombres como: “lengua del diablo” o “planta de serpiente”. Esta planta posee un tallo alargado que nace desde la raíz y un tubérculo que tiene la función de almacenar nutrientes y llega a medir hasta 25 cm de diámetro. Su única flor de color púrpura es de hasta 1.3 m de ancho (Figura 1.1) (Chua *et al.*, 2010).



Figura 1.1.- Planta *Amorphophallus* konjac (Chua *et al.*, 2010).

Nueve especies de *Amorphophallus* se han utilizado como alimentos, medicinas, forraje y para la producción de vino. El más utilizado es el *Amorphophallus* konjac, con una antigüedad de miles de años. El uso actual de konjac en occidente se encuentra enfocado en las industrias de alimentos, en el desarrollo de los suplementos alimenticios o nutraceuticos, donde se utiliza la harina extraída del tubérculo de la planta, técnicamente conocida como glucomanano konjac (Peiying, 2004). El tubérculo de konjac contienen 49-60% (m/m) glucomanano, 10-30% (m/m) de almidón, 2.6-7% (m/m) elementos inorgánicos (aluminio, calcio, cromo, cobalto, hierro, magnesio, manganeso, fósforo, potasio, selenio, silicio, sodio, estaño y zinc), 5-14% (m/m) de proteína cruda, 3-5% (m/m) de azúcares solubles, 3.4 a 5.3%

(m/m) cenizas y una pequeña cantidad de alcaloides (trigonelina) y saponina en la base del tallo (Li *et al.*, 2005).

La composición de los tubérculos maduros varía según la especie, el origen y las condiciones de crecimiento (Cuadro 1.1). De las nueve especies de *Amorphophallus* cultivadas en China, *A. konjac* y *A. albus* tienen al glucomanano como su carbohidrato de almacenamiento principal (Liu *et al.*, 1998).

Cuadro 1.1.- Contenido de carbohidratos (% en peso seco total) del tubérculo de diferentes especies de *Amorphophallus* (Liu *et al.*, 1998).

Especie	% de glucomanano	% de almidón	% de azúcares simples
<i>A. konjac</i>	58.8	12.3	2.9
<i>A. albus</i>	59.3	11.5	1.5
<i>A. yuloenesis</i>	33.7	38.8	5.5
<i>A. kachinensi</i>	39.8	46.1	8.3
<i>A. krausei</i>	28.5	21.0	7.6

El glucomanano proveniente de la planta *A. konjac*, es un polisacárido soluble en agua, neutro, no iónico, de la familia “manano”, muy abundante en la naturaleza, concretamente en las maderas blandas (hemicelulosa), raíces, tubérculos y bulbos de plantas (Herranz *et al.*, 2013). En general, los polisacáridos se denominan con el nombre radical del monosacárido o monosacáridos constituyentes, seguido del sufijo “-ano”: glucanos, galactanos, mananos, arabinogalactanos. Por lo tanto, los monosacáridos que componen al glucomanano son glucosa (G) y manosa (M) (Arias, 2012). A partir de esta sección el glucomanano de konjac se abreviará con GMK.

El GMK se ha utilizado como un alimento funcional y se ha agregado a fideos, queso de soya o aperitivos. Generalmente en la cocina tradicional china se adiciona junto con óxido de calcio (CaO) en platillos de carne de res cocida, con el fin de formar un pastel. En la cocina japonesa el GMK se mezcla con limón y agua para formar un pastel gris gelatinoso, que es un ingrediente clave en los fideos japoneses “*Shirataki*” (Brown, 2000).

El GMK también se ha utilizado como un aditivo alimentario. Se generó gran interés debido a sus propiedades funcionales y al potencial que presenta como una fibra dietética. A las fibras alimentarias se les clasifica como solubles e insolubles y, se definen como los componentes endógenos provenientes de material vegetal que resisten la acción de las enzimas digestivas humanas (McCleary, 2003).

Actualmente debido a sus propiedades reológicas, el GMK se emplea como espesante de productos para las industrias de alimentos, bebidas, cosméticos y farmacéuticos. Desde 1994, GMK ha sido regulado y aprobado como un aditivo alimentario por los Estados Unidos de Norte América; la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) y el Departamento de Agricultura (USDA) lo aprobaron como agregado en productos cárnicos y avícolas. En Europa, al GMK se le ha dado un número de contrato E-425 por la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) (Takigami, 2000).

1.1.1 Obtención

El cultivo de la planta de konjac para la producción de GMK requiere un tiempo prolongado ya que los tubérculos únicamente adquieren un tamaño y un contenido de glucomanano suficiente después de ser replantados durante 3 o 4 años (Takigami *et al.*, 1997).

Para las aplicaciones comerciales que se le da al GMK, se requieren diferentes grados de pureza, en busca del más alto contenido de glucomanano que se utiliza en alimentos y con fines nutracéuticos (Fang y Wu, 2004). Tradicionalmente los agricultores, al obtener el GMK por secado al aire no obtienen un alto grado de pureza. Actualmente se produce comercialmente de la siguiente manera: lavado de las superficies externas del tubérculo de la planta para eliminar la suciedad y el suelo, seguido de un secado que se lleva a cabo en un secador de aire caliente, se puede utilizar dióxido de azufre como agente de blanqueo, para evitar el oscurecimiento de los tubérculos de konjac, éstos se pulverizan a continuación para producir GMK en bruto, el cual tiene un olor parecido a pescado y un sabor acre. La extracción a detalle se presenta en la Figura 1.2 (Chua *et al.*, 2010).

El GMK común (de calidad alimentaria), se produce mediante la eliminación de impurezas tales como almidón, proteínas, celulosa y azúcares de bajo peso molecular a partir de la pulverización en crudo de la harina, ya sea por tamizado o por precipitación con alcohol (Takigami *et al.*, 1997). Este último consiste en varios lavados de etanol para eliminar los

azúcares de bajo peso molecular tales como D-glucosa y D-fructosa en la harina, seguido por extracción acuosa a temperatura ambiente (Liu *et al.*, 1998).

Los procedimientos de extracción y purificación son cruciales, ya que pueden afectar a la calidad del GMK en términos de las propiedades físicoquímicas que a su vez están relacionadas a la funcionalidad que aporta a los alimentos (Li *et al.*, 2005).

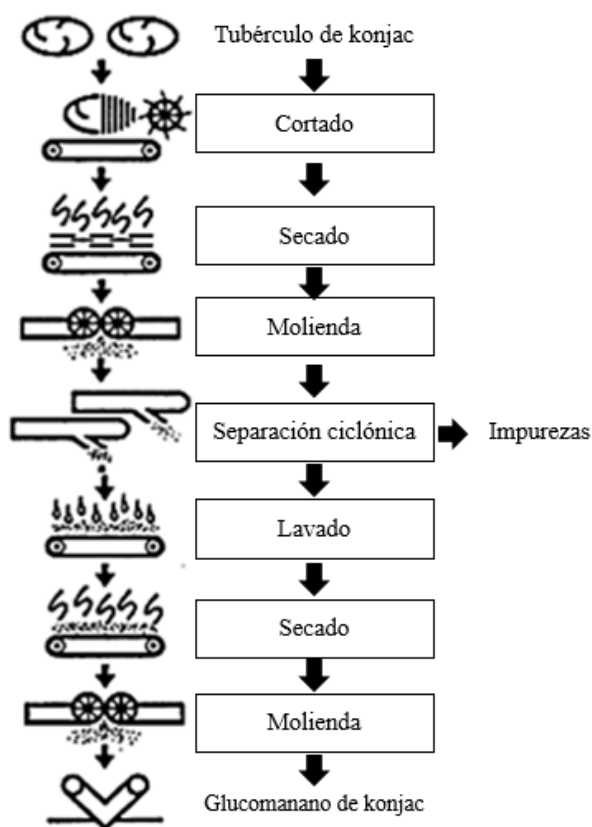


Figura 1.2.- Etapas del proceso de extracción de GMK de calidad comercial (Sugiyama *et al.*, 1972).

1.1.2 Estructura química

El GMK es un polisacárido soluble en agua, no iónico, compuesto por D-glucosa y D-manosa unidos mediante enlaces β -1,4 que forman la cadena principal, con ramificaciones de unidades de β -1,6-glucosilo. El grado de ramificación se estima en aproximadamente 3 por cada 32 unidades de azúcar. La relación que existe entre unidades de manosa y glucosa es de 1.6:1 relación molar y con existencia de grupos acetilo a lo largo de la cadena principal de GMK, que contribuyen a las propiedades de solubilidad; se encuentran de 9 a 19 unidades de

azúcar en la posición C-6 (Nishinari, 1992) (Figura 1.3). El peso molecular de GMK oscila de 200 a 2,000 kDa (Sugiyama *et al.*, 1972).

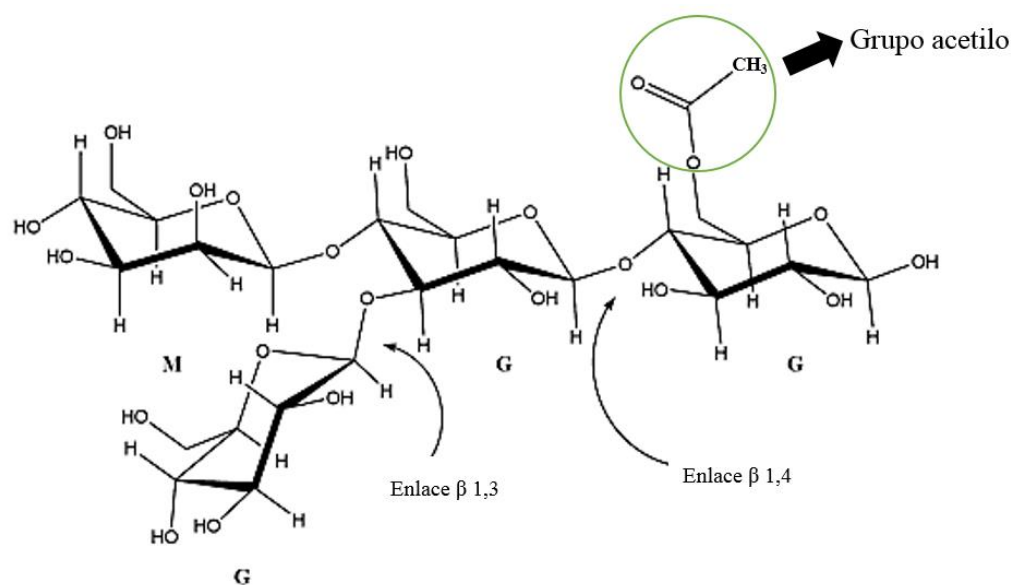


Figura 1.3.- Estructura química del GMK (Nishinari, 1992).

1.1.3 Propiedades fisicoquímicas

La solubilidad acuosa del GMK se debe a la presencia de las pequeñas cadenas laterales que dificultan la asociación intermolecular y mejoran la solvatación, pero sobre todo a la presencia de grupos acetilo. Aunque la molécula es hidrófila, su solubilidad en agua se puede reducir debido a la formación de enlaces hidrógeno fuertes después de los procesos de purificación o secado (Kishida *et al.*, 1978; Kohyama *et al.*, 1993).

Entre los parámetros que afectan a la solubilidad acuosa de GMK, el grado de acetilación también llamado, grado de sustitución por sus siglas en inglés (DS) es particularmente importante, ya que tiene influencia sobre su agregación, estabilidad térmica, absorción de agua y en las propiedades reológicas del polímero (Nishinari, 1992). El grado de acetilación se define como la presencia de un grupo acetilo por cada grupo de hexosa presente en el GMK, la presencia de éstos en el GMK explica la inhibición de la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares, afectando así su capacidad de absorción de agua, lo cual se puede confirmar en la Figura 1.4 (Gao y Nishinari, 2004).

El GMK se dispersa en agua a una temperatura de 20-25 °C y forma una solución altamente viscosa en un intervalo de pH entre 4.0 y 7.0 (Vanderbeek *et al.*, 2007). La solubilidad aumenta debido a la agitación mecánica (Ozu *et al.*, 1993). Tiene una alta capacidad de absorción de agua, 100 gramos de agua por gramo de muestra (Koroskenyi y McCarthy, 2001), y las dispersiones de GMK presentan alta viscosidad en comparación con otros polisacáridos ensayados; por ejemplo, el valor de viscosidad de una disolución de GMK al 1% m/m fue de 29500 mPa.s, a una velocidad de cizalla de 90 s^{-1} , en comparación con la goma xantana 8250 mPa.s, la goma guar 4250 mPa.s y la carboximetil celulosa 75 mPa.s (Yaseen *et al.*, 2005; Takigami, 2000; Wang *et al.*, 2012).

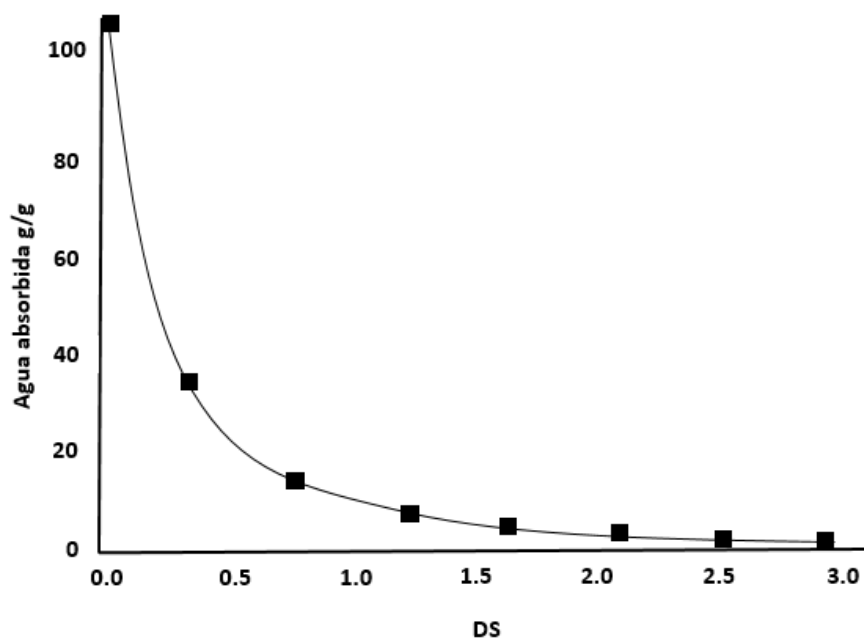


Figura 1.4.- Influencia del grado de acetilación (DS) sobre la capacidad de absorción de agua del GMK (Ozu *et al.*, 1993).

1.1.4 Propiedades funcionales

Los polisacáridos tienen múltiples y diversas funciones en la textura de sistemas alimenticios. En términos generales, se pueden categorizar como espesantes, gelificantes, formadores de películas y pocos como emulsionantes y espumantes, entre otros (Gao y Nishinari, 2004; Kishida *et al.*, 1978; Kohyama *et al.*, 1993). Se ha reportado que el GMK presenta alta viscosidad en sistemas acuosos, su aplicación en la industria alimenticia es generalmente por

las propiedades que presenta; afinidad por el agua, espesante, formador de películas, estabilizante, espesante entre otros (Takigami, 2000). Sin embargo, el GMK no sólo es atractivo por las propiedades espesantes o de flujo; además, se puede utilizar para reemplazar grasas, como sustituto de proteínas (gluten), auxiliar de carbohidratos digestibles como agente de volumen, entre otros (Huang *et al.*, 2002).

- **Espesamiento**

El espesamiento de algunos sistemas alimenticios se debe principalmente a la presencia de hidrocoloides a concentraciones menores del 1%. Los polisacáridos son moléculas muy polares debido a la abundancia de grupos $-OH$ y la presencia de otros grupos polares iónicos como $-COOH$ o $-SO_4$, presentes también en polisacáridos aniónicos; por lo tanto presentan su funcionalidad cuando existe agua presente y no funcionan en disolventes orgánicos. Existen características únicas en la estructura de cada polímero que contribuyen a sus propiedades espesantes. Una de ellas es la conformación estructural; las conformaciones que adoptan los polisacáridos dependen de los residuos de azúcar que componen la molécula y los enlaces glucosídicos que unen a estos, los biopolímeros se componen de azúcares simples con grupos hidroxilos que generan enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua durante la disolución. Los enlaces de hidrógeno presentes pueden ser de dos tipos, intramoleculares (ayudan a estabilizar las conformaciones) e intermoleculares (crean redes que atrapan e inmovilizan el agua resultando en espesamiento o gelificación) (Xuegang *et al.* 2013).

Los polisacáridos se agrupan en lineales y ramificados, los hidrocoloides lineales pueden asumir conformaciones que van desde una hélice doble hasta una hélice séxtuple, lo que determina como se extiende el polisacárido y la cantidad de las cadenas poliméricas que pueden asociarse entre sí. Cuanto más extendida es la hélice, como es el caso de los polisacáridos que forman hélices dobles como el glucomanano de konjac, los galactomananos y los derivados de celulosa, se crea una mejor red gracias a la asociación interpolímero y por lo tanto existe un mayor espesamiento. Sin embargo, los polisacáridos lineales tienen otras características estructurales, tales como diferentes pesos moleculares, la presencia de grupos iónicos y grupos estéricos, que reducen o limitan la asociación interpolímero, que afectan su propiedad espesante (Nieto, 2014).

Existe una razón para que un sistema acuoso del GMK al 1% m/m presente alta viscosidad (25 Pa.s, a 25 °C y 20 RPM) en comparación con otros polisacáridos no gelificantes a la misma concentración; el GMK tiene un alto peso molecular, es neutro y forma dos hélices que se extienden y por lo tanto tiene un elevado volumen hidrodinámico. La ausencia de carga en la superficie del polisacárido, también permite mejores asociaciones intermoleculares para formar redes que capturan agua (Takigami, 2000).

- **Gelificación**

El proceso de gelificación del GMK está influenciado por diferentes variables; grado de acetilación, peso molecular, la concentración, temperatura y la concentración de compuestos alcalinos (CaO, NaOH, KOH, Al(OH)₃). A menor grado de acetilación, el número de enlaces hidrógeno aumenta debido a que la acetilación impide la agregación del GMK; el peso molecular es directamente proporcional con el número de zonas de unión y con la longitud de las cadenas de conexión. El aumento de la concentración de GMK, se deriva en un incremento en el número de moléculas y la proximidad entre ellas, mientras que el aumento de la temperatura genera una menor formación de enlaces hidrógeno (Huang *et al.*, 2002).

El proceso de desacetilación y la formación de enlaces de hidrógeno es directamente proporcional a la concentración de compuestos alcalinos empleada, esto no sólo se debe a la mejora de las interacciones entre las cadenas de GMK, también se debe a la formación de enlaces de hidrógeno en las zonas de unión en donde se requiere energía (Alonso *et al.*, 2008).

El proceso de gelificación se produce debido a la interacción de los restos ácidos (H⁺), que presenta el grupo acetilo (COO⁻) en la molécula de GMK con compuestos alcalinos (OH⁻) (Huang *et al.*, 2002). Esta interacción induce cambios estructurales en las moléculas de GMK, que facilitan el establecimiento de enlaces de hidrógeno y las interacciones hidrofóbicas entre las cadenas de GMK, lo que lleva a la formación de una estructura de gel (Figura 5.5) (Gao y Nishinari 2004).

- **Emulsificante**

Por sí solo el GMK no tiene la capacidad de estabilizar emulsiones, a menos que se modifique su estructura, así lo reporta Meng *et al* (2014), que durante su investigación se modificó la

estructura molecular de GMK, añadiendo anhídrido octenil succínico (AOS) en un proceso asistido por microondas, dando como resultado glucomanano de konjac octenil succinato (GMKOS) el cual combina características hidrófobas del GMK y las propiedades estéricas del AOS. El GMKOS es un polisacárido estabilizante modificado, que presenta mejores propiedades emulsificantes y una mayor capacidad de estabilidad. Al comparar al GMK y al GMKOS en una mezcla de agua destilada y aceite de germen de maíz (1:1), a una concentración de 0.5% (m/m); se observó que el GMK tiene una capacidad de emulsificación más baja que el GMKOS (25.75% y 100% respectivamente). En un periodo de 90 días, la emulsión con 0.5% de GMKOS tenía un porcentaje de estabilidad del 98.14%, mientras que el sistema con la misma concentración de KGM tenía una estabilidad del 11.5%.

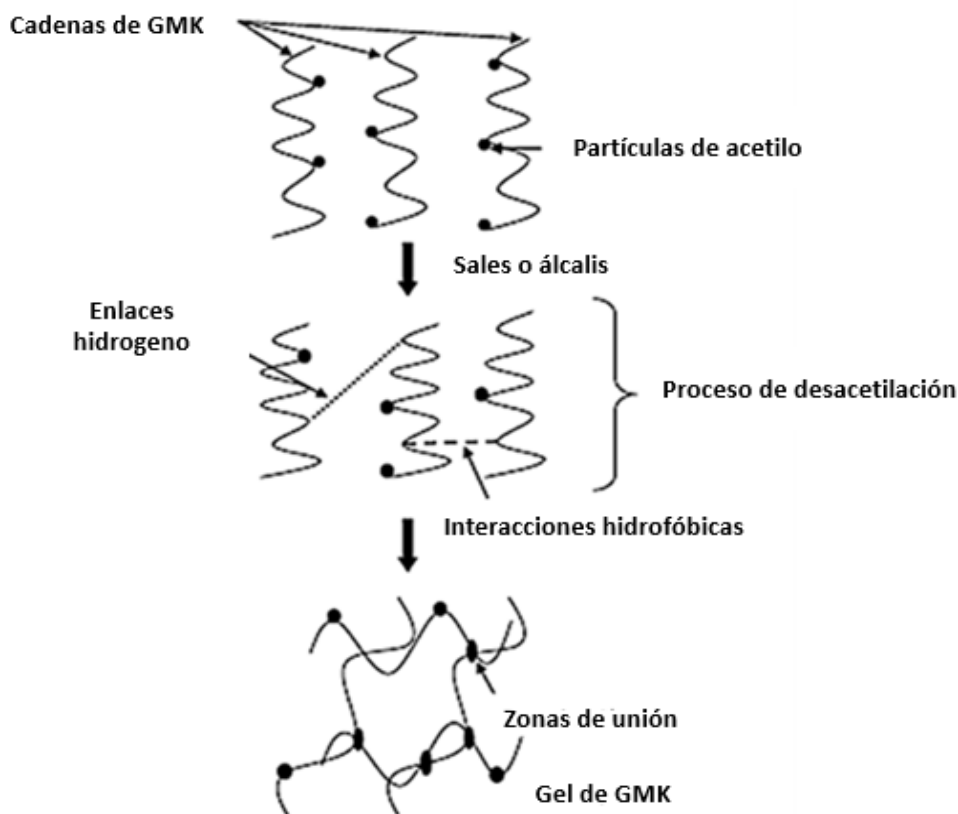


Figura 1.5.- Esquema del mecanismo de gelificación de GMK (Huang *et al.*, 2002).

1.2 Caseinato de sodio

La leche bovina es un sistema fisicoquímico que contiene aproximadamente 3.5% en peso de proteínas; las proteínas se dividen en dos fracciones principales dependiendo de su solubilidad. Dentro de éstas se encuentran las caseínas, que son fosfoglicoproteínas que se encuentran asociadas al calcio en la fase soluble que comprenden aproximadamente el 80% del nitrógeno total en la leche, son insolubles en sus puntos isoeléctricos (aproximadamente a pH de 4.6) a temperaturas mayores de 8 °C y precipitan de la leche bajo estas condiciones; mientras que el resto de las proteínas (20% del nitrógeno total) sigue siendo soluble en el suero. Las caseínas no precipitan por acción del calor y contienen tanto residuos de carbohidratos como de fosfatos, están compuestas principalmente de cuatro tipos diferentes de cadenas de aminoácidos: α_1 , α_2 , β y κ (Dickinson, 2000).

Una vez que la caseína precipita de la leche, se añaden compuestos alcalinos tal como NaOH, Ca(OH)_2 , KOH; para la fabricación de caseinato de sodio, calcio y potasio respectivamente. El caseinato de sodio (CS) es un compuesto soluble que se destina como materia prima a la industria de alimentos. Una de las diferencias fundamentales entre el caseinato de sodio y otros tipos de caseinato, es que el primero es soluble en agua mientras que los caseinatos de calcio o potasio no lo son, de esta manera tiene un campo de aplicación más amplio y utilidades diferentes (Liang *et al.*, 2013).

1.2.1 Obtención

La caseína se obtiene a partir de leche descremada, con el propósito de minimizar los posibles defectos de sabor debido al deterioro de los lípidos, ésta se precipita por la acidificación de la leche a un pH de 4.6. Existen dos métodos de acidificación; por inyección de ácido (HCl) o por la adición de dióxido de carbono (el CO_2 se añade bajo presión) a la leche a 30 °C, posteriormente se mezcla la leche a 10 °C, en una resina de intercambio catiónico que permita el intercambio de cationes en la leche, con la finalidad que resulte una leche acidificada a pH 2.0; a continuación se da la separación de la leche acidificada y la resina; posteriormente se mezcla la leche acidificada con leche sin tratar para lograr una mezcla con el pH deseado. En este punto, se produce la inoculación de la leche, por medio de cultivos iniciadores e incubación a 30 °C para producir ácido láctico a partir de lactosa presente en la leche, con lo

cual las caseínas coagulan debido al punto isoeléctrico de las proteínas. Esto da como resultado la ruptura de la caseína kappa a paracaseína kappa y de glicopéptidos solubles; por consiguiente las micelas de caseína modificadas se vuelven susceptibles al calcio presente en el suero de la leche y coagulan a temperaturas superiores a 20 °C; la coagulación continúa al formar un cuajo que se puede separar fácilmente del suero a temperaturas entre 50 °C y 60 °C, esta separación se da por movimiento vibratorio, empleando pantallas de malla de acero inoxidable o centrifugas horizontales. Después de separar el cuajo del suero de leche, a éste se le eliminan las impurezas (lactosa, sales y proteínas de suero de leche) por medio de agua potable. El siguiente proceso es un secado para reducir la cantidad de agua en el cuajo hasta llegar a un 12% de humedad. Las caseínas obtenidas se mezclan para conseguir un contenido de humedad homogéneo y por último se lleva a cabo una molienda, con el propósito de disminuir el tamaño de partícula (Dickinson, 2000).

Las caseínas ácidas obtenidas, generalmente referidas como fosfocaseínas, tienen características físicas similares a las micelas de caseína nativas en la leche. Las caseínas ácidas no son solubles cuando se vuelven a dispersar en agua, pero se pueden solubilizar mediante la adición de un álcali como NaOH, KOH, Ca(OH)₂ o NH₃OH para producir caseinato de sodio, potasio, calcio y amonio, respectivamente.

El CS, es el caseinato soluble en agua más usado en aplicaciones de alimentos. Para su preparación comercial, la caseína ácida húmeda se mezcla con agua a una temperatura de 40 °C a una concentración de sólidos de aproximadamente 25% m/m. Posteriormente se hace pasar por un molino coloidal y la suspensión resultante se mezcla con NaOH para ajustar el pH a 6.86. El resultado es una suspensión viscosa que se agita vigorosamente y se calienta a 75 °C en una serie de tanques para completar la solubilización, a continuación, se calienta a más de 95 °C en un intercambiador de calor de placas; el último proceso consiste en un secado por aspersión (Dickinson, 2000). Generalmente se realiza una pasteurización para reducir al mínimo el pardeamiento de Maillard y minimizar la producción de malos sabores. A pesar de que las temperaturas altas empleadas en la pasteurización aceleran los efectos negativos de la reacción de Maillard, si esta operación se aplica de manera moderada (baja temperatura y menor tiempo) se puede disminuir la biodisponibilidad de los azúcares

reductores y de los grupos aminos libres, que son potenciales reactivos de la reacción de Maillard.

1.2.2 Estructura química

El CS es una mezcla soluble de diferentes tipos de caseínas (α -s₁, α -s₂, β y κ), cada uno con una masa molar de aproximadamente 2×10^4 g/mol; en una proporción en peso aproximada de 4:1:4:1 respectivamente (Dickinson, 1999).

En la leche, las caseínas están presentes en la forma de asociaciones coloidales esféricas, semiesféricas o micelas, que tienen un tamaño desde 30 a 600 nm, con pesos moleculares que alcanzan hasta 10^8 Da (Figura 1.6) (Dalglish, 2010).

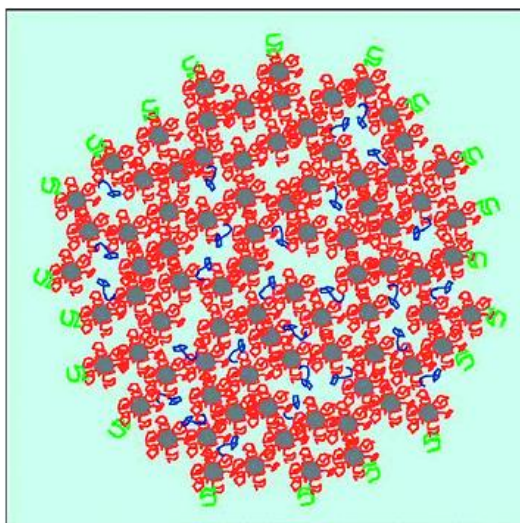


Figura 1.6.- Modelo estructural; micelas en caseína (Dalglish, 2010).

Las caseínas son propensas a la asociación debido a las regiones de alta hidrofobicidad y a la distribución de cargas, derivada de la secuencia de aminoácidos, la fosforilación y la glicosilación. El arreglo micelar contiene cantidades considerables de agua (3 a 4 g de H₂O por g de proteína), que puede ser un factor importante en la definición de sus estructuras internas (Leman y Kinsella, 1989).

Las micelas de caseína se encuentran unidas en la leche con alrededor de 10^{14} a 10^{16} micelas por cada mililitro de leche y separadas dos diámetros una de la otra. Estas partículas son estables y altamente hidratadas que constituyen conjuntos coloidales compuestos

principalmente de la mezcla de fosfoproteínas (caseínas) junto con fosfato de calcio inorgánico, que es esencial para la estructura adecuada. Dichas micelas se componen de un sinnúmero de moléculas (una partícula típica contiene más de 20000 moléculas individuales de proteínas junto con fosfato, calcio, magnesio, sodio, potasio y citrato). A las pequeñas partículas de fosfato de calcio que componen la estructura se les refiere como “nano racimos”. La estructura de las micelas es formada por la interacción de “nano racimos” con serinas, fosfatos y las fracciones de caseína α -s y β (Dalglish, 2010).

El tamaño medio de las micelas se determina por la proporción de la caseína κ , en la mezcla con las otras caseínas, la cantidad de caseína κ es inversamente proporcional a su tamaño, esto sugiere que este tipo de caseína se encuentra en la superficie de las micelas, por el contrario, la proporción de beta caseína aumenta con el tamaño de la caseína micelar, lo que sugiere que se encuentra en el interior de la micela (Dalglish, 2010). Cada micela se estabiliza por la acción de la caseína κ , que se encuentra en gran medida en la superficie de éstas y que sobresale de la superficie en forma de flagelos. Los enlaces de hidrógeno, interacciones hidrófobas e interacciones electrostáticas son muy importantes para mantener la estructura de las micelas, por otra parte, la unión de calcio con las regiones cargadas de las proteínas modula las interacciones hidrofóbicas entre las proteínas y entre las submicelas, el calcio coloidal crea puentes entre sales de fosfato que contribuyen a la estabilidad de éstas. La acidificación solubiliza el calcio coloidal, esto altera la estructura de las micelas y reduce la carga de las proteínas provocando la agregación y precipitación de las caseínas (Dickinson, 2000).

La presencia de la caseína κ en la superficie micelar determina muchas de las propiedades, especialmente de estabilidad frente a la agregación. Aunque puede no cubrir completamente la superficie, donde otras caseínas pueden estar presentes, parece estabilizar las partículas mediante la extensión del resto macropéptido de caseína (MPC). El MPC (Figura 1.10) es la parte más hidrófila de la molécula de caseína κ , esta parte de la caseína tiene suficientes aminoácidos hidrófilos para interactuar bien con agua y para sobresalir 5-10 nm desde la superficie de la micela (Dalglish, 2010).

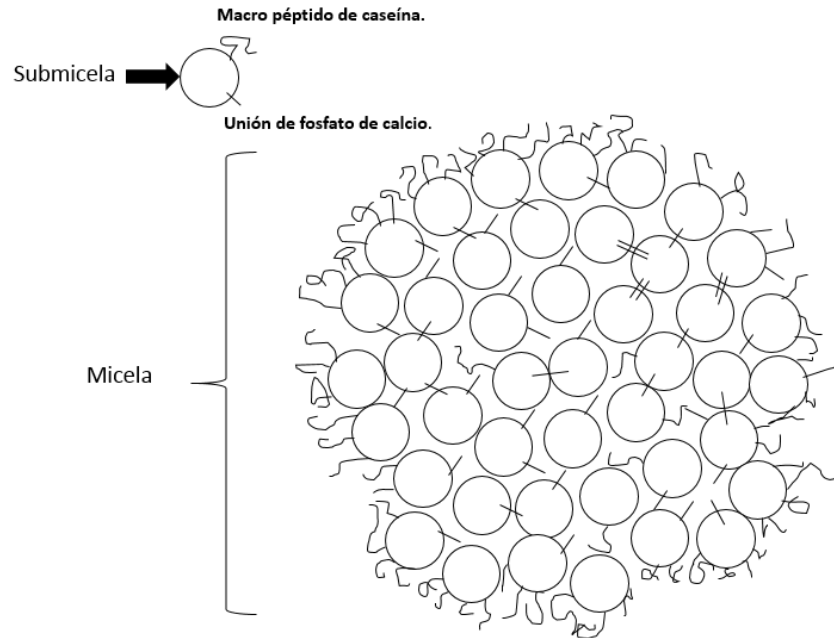


Figura 1.7.- Resto macropéptido de caseína (MPC) (Dalgleish, 2010).

1.2.3 Propiedades funcionales

El CS se utiliza como estabilizante de emulsiones, coloide protector o como recubrimiento comestible. También se emplea como clarificante y adhesivo por su propiedad de absorber su peso en agua o grasa, se utiliza en aplicaciones en las que no debe disolverse para no competir por el agua cuando se añade poca, un ejemplo es en repostería (Dickinson, 2000). Este caseinato es uno de los ingredientes más versátiles en la industria láctea debido a su solubilidad en agua (dependiendo del pH), naturaleza anfifílica, resistencia al calor y capacidad de retención de agua. Frecuentemente es aplicado en emulsiones debido a que las caseínas fosforiladas que lo forman, estabilizan las gotas de aceite contra la coalescencia a través de repulsión electrostática y estérica (Dickinson *et al.*, 1998). Las caseínas contienen en la superficie de su estructura grupos hidrófilos e hidrófobos en distintas secuencias y proporciones, estos grupos se adsorben rápidamente en la interfase aceite-agua durante la emulsión, proporcionando de este modo estabilidad a largo plazo debido a una combinación de los efectos antes mencionados. El CS puede adsorberse en la interfase aceite-agua en una concentración máxima de 3 mg/m^2 (Dickinson *et al.*, 1998).

Durante la elaboración de emulsiones aceite en agua, el caseinato de sodio cumple dos funciones principales: disminuir la tensión interfacial aceite-agua y conferir estabilidad coloidal a las gotas recién formadas. Los valores de tensión interfacial para sistemas acuosos de CS muestran valores entre 8 y 22 mN m⁻¹, similares a los reportados para tensoactivos de bajo peso molecular, dependiendo del tipo de aceite empleado como fase no polar. La alta estabilidad coloidal de las emulsiones preparadas con CS y en general con proteínas, es una de sus mejores características funcionales. Las emulsiones elaboradas con CS bajo las condiciones adecuadas de proceso (pH, temperatura, presión de homogeneización, fuerza iónica) pueden presentar estabilidad a la floculación y a la coalescencia por un año o más (Dickinson y Golding, 1997).

La capacidad emulsificante de los caseinatos está determinada por el estado de agregación de las caseínas que lo conforman, el cual puede ser modificado por cambios en pH, concentración de iones calcio, temperatura y concentración de proteína, entre otros factores fisicoquímicos. La adición de iones calcio en sistemas de CS propicia la interacción intermolecular de las caseínas debido a la presencia de grupos fosforilados en las proteínas, los cuales producen fuertes enlaces iónicos con estos iones divalentes (Dickinson *et al.*, 1987).

Dickinson (1999) reporta que debe de existir un equilibrio de la concentración de CS que se añade a las emulsiones; cuando la concentración es baja, no existen las suficientes proteínas para saturar completamente la interfase aceite-agua durante la emulsificación, por lo que la emulsión presentará inestabilidad y no reducirá la floculación. A la inversa, a altas concentraciones de CS, la presencia en exceso de proteína en la forma de pequeños agregados (sub-micelas) puede llevar a una inestabilidad de la emulsión causada por la floculación. Lo que da la estabilidad óptima, es una concentración intermedia de CS, lo suficiente para permitir la cobertura de saturación de la interfase agua-aceite, pero sin ningún exceso de proteína, que permanezca en la fase acuosa después de la emulsificación.

1.3 Reología

La reología se define como el estudio de la deformación y el flujo de la materia, esta definición se le atribuye al químico y catedrático estadounidense Eugene C. Bingham en 1928

(Steffe, 1992; Lapasin y Prichl, 1995). Hoy en día la reología se establece como la ciencia que estudia la manera en que los materiales responden a la aplicación del esfuerzo y la deformación en función del tiempo (Steffe, 1992).

Esta ciencia se enfoca preferentemente en la deformación de los cuerpos aparentemente continuos, pero con frecuencia abarca también la fricción entre sólidos. Aplicada en alimentos ofrece muchas áreas de interés, debido a la naturaleza de los componentes presentes en éstos (agua, biopolímeros, azúcares, iones, entre otros). Los biopolímeros son considerados macromoléculas, como polisacáridos, proteínas y lípidos, provenientes de numerosas fuentes tanto vegetales como animales y en conjunto con el agua, proporcionan propiedades funcionales que la reología estudia (Rao, 2007).

Todos los materiales se encuentran dentro de una escala entre un comportamiento sólido o fluido, en términos científicos los sólidos tienen un comportamiento elástico mientras que los fluidos uno viscoso. Sin embargo, ningún material es totalmente elástico o totalmente viscoso, pero si una combinación de ambos (viscoelásticos). Dependiendo de sus propiedades, los materiales pueden llegar a clasificarse como sólidos viscoelásticos o fluidos viscoelásticos.

Al estudiar el flujo y la deformación de la materia, es necesario entender las diferentes variables involucradas en la reología como la deformación, el esfuerzo y la velocidad de deformación. El comportamiento reológico de los materiales sólidos y fluidos es diferente al aplicar un esfuerzo, ya que la relación con la deformación es diferente para cada uno de ellos. El esfuerzo (σ) se considera como la relación que existe entre la fuerza (F) y el área (A) sobre la cual se aplica (Ec. 1.1), se expresa en unidades de N/m^2 y que puede ser de distintos tipos: tensión, compresión o cizalla.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1.1)$$

La aplicación de esfuerzo en un material, debe de contener magnitud, dirección y sentido de la acción. La dirección se debe de fijar considerando las coordenadas de un plano cartesiano (x_1, x_2, x_3). La fuerza contiene tres componentes: uno normal y dos en el plano de la superficie del punto sobre el cual actúa la fuerza (Steffe, 1992).

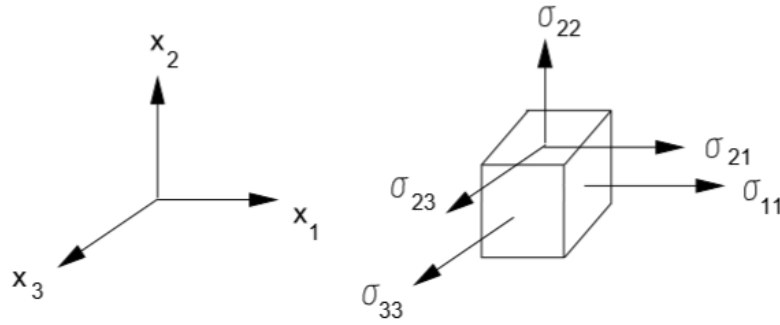


Figura 1.8.- Esfuerzos típicos aplicados a un material (Steffe, 1992).

El esfuerzo se compone de nueve factores, resumido en una matriz de orden tres (Ec. 1.2), el esfuerzo es indicado por σ_{ij} , donde el primer subíndice se refiere a la orientación de la cara sobre la que actúa la fuerza y el segundo subíndice a la dirección de la fuerza. Los esfuerzos normales (σ_{11} , σ_{22} , σ_{33}) se consideran positivos cuando actúan hacia el exterior (aquellos que actúa para crear un esfuerzo de tensión) y negativo cuando actúan hacia el interior (creando un esfuerzo de compresión), existen también los esfuerzos denominados de cizalla (σ_{21} , σ_{12}).

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (1.2)$$

La deformación es una variable relacionada con el esfuerzo, por eso son necesarias para entender el estudio de la reología. La deformación (γ) se define como el cambio de tamaño o forma de un material debido a un esfuerzo aplicado sobre el mismo. La deformación de un material se puede dar en una o varias direcciones, por ejemplo, un sólido se puede comprimir o extender, aplicando la fuerza en una misma dirección (esfuerzo normal). La deformación que se encuentra comúnmente en reología es la de cizalla simple o corte, ésta es la que surge de la aplicación de una fuerza tangencial o perpendicular al eje x, mientras que la superficie inferior se mantiene inmóvil creando así una variación en la longitud (δL) en el espesor deformado (h). El ángulo de cizalla o deformación, γ , se puede calcular como:

$$\gamma = \frac{\delta L}{h} \quad (1.3)$$

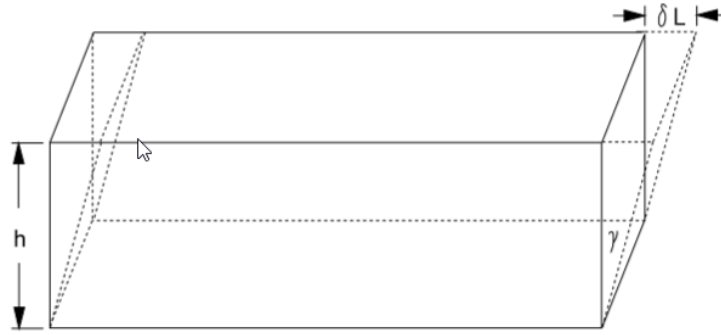


Figura 1.9.- Deformación de cizalla en una barra rectangular (Steffe, 1992).

La velocidad de deformación bajo cizalla o velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$), se define como la variación de la deformación dividida entre el tiempo que tarda en producirse, es decir, es la velocidad de cambio de la deformación y se expresa en unidades de s^{-1} (Ec. 1.4).

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (1.4)$$

La velocidad de cizalla, se ejemplifica más fácilmente cuando se imagina un fluido contenido entre dos placas paralelas de un espesor definido (h) (Figura 1.12), el esfuerzo de cizalla que se aplica sobre la placa superior, genera una velocidad constante (u), mientras que la placa inferior se mantiene fija. Esto genera un perfil de velocidad del flujo descrito, llamado flujo bajo cizalla simple estacionaria y depende de la cantidad de movimiento de la placa superior hacia la placa que me mantiene estática, en otras palabras, dependerá de la viscosidad del fluido. En este caso la $\dot{\gamma}$ se puede también definir por el gradiente de velocidad (Δu) entre el espesor de separación (h) de las placas (Ec. 1.5). Este concepto sólo se aplica para flujos laminares contenidos entre dos placas (Steffe, 1992; Rao, 2007).

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\delta L}{h} \right) = \frac{\Delta u}{h} \quad (1.5)$$

Las relaciones que se establecen entre el esfuerzo y la deformación de un material, son llamadas ecuaciones constitutivas o reológicas, o funciones materiales, y permiten predecir el tipo de comportamiento para producir una deformación dada, dependiendo qué tan

complejo sea el material estas ecuaciones pueden incluir el tiempo como variable (Steffe, 1992).

En la Figura 1.10 se presenta una clasificación general entre los materiales sólidos, ya sea que su comportamiento sea como un sólido de Hooke o no Hookeano y líquidos, los cuales pueden presentar comportamiento newtoniano o no newtoniano.

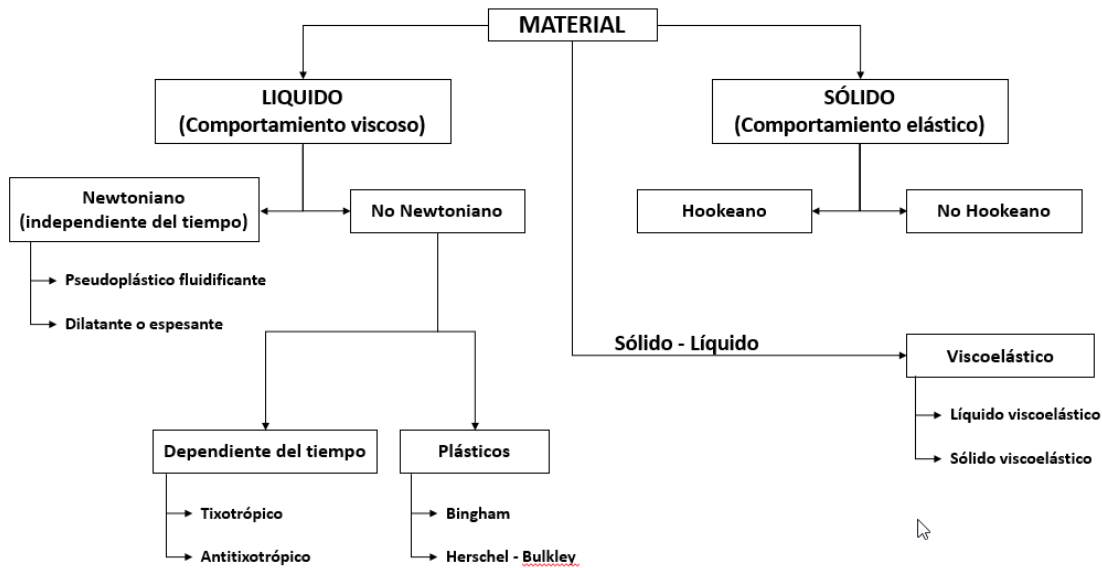


Figura 1.10.- Clasificación reológica de los materiales (Steffe, 1992).

1.3.1 Reología de sólidos

Un sólido ideal es un material que se deforma proporcionalmente cuando se le aplica un esfuerzo de cizalla o tangencial hasta alcanzar una deformación de cizalla total. Cuando el esfuerzo de cizalla es removido, el material recupera su forma original. La relación resultante entre el esfuerzo de cizalla y la deformación de cizalla es una línea recta desde el origen, la elasticidad del material obedece la ley de Hooke (Ec. 1.6). La relación está formada por esfuerzo de cizalla y deformación de cizalla como:

$$\sigma_{12} = G\gamma \quad (1.6)$$

Donde G se denomina módulo de Hooke y γ se define como la deformación de cizalla, los sólidos de Hooke no tienen la capacidad para fluir, así es que son linealmente elásticos.

Entonces, un sólido se deforma bajo compresión uniaxial (Figura 1.11). Un ejemplo de una figura cilíndrica, la compresión uniaxial puede llegar a cambiar la longitud y el radio de dicho material, deformándose en dos direcciones.

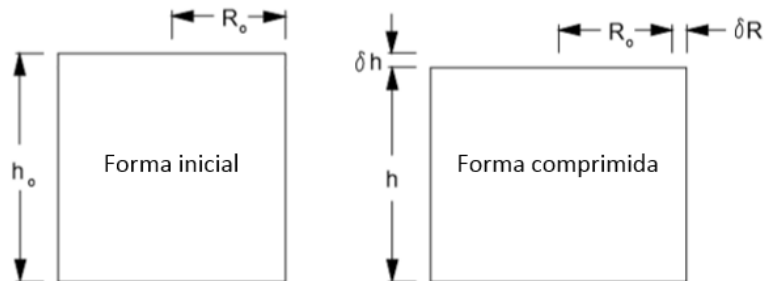


Figura 1.11.- Compresión uniaxial de una muestra cilíndrica (Steffe, 1992).

Una gran mayoría de alimentos tienen estructura naturalmente sólida, pero no un comportamiento linealmente elástico; más bien, en alimentos se presentan comportamientos del tipo elástico no lineal y elastoplástico (mantequilla o margarina). Éstos cuando son sometidos a esfuerzos pequeños (> 1 Pa) o deformación (menor a 5%), al aplicar un esfuerzo mayor, se pueden producir fracturas o fluir (Steffe, 1992).

1.3.2 Comportamiento fluido

Los líquidos pueden ser estudiados al someterlos a una $\dot{\gamma}$ constante o variable, el comportamiento al flujo de cualquier fluido puede ser descrito por medio de un diagrama en donde se relaciona $\dot{\gamma}$ y σ . La $\dot{\gamma}$ cumple la función de variable independiente y σ cumple como variable dependiente, aunque existen experimentos en donde se controla σ y se mide $\dot{\gamma}$.

- **Fluidos newtonianos**

El fluido ideal o newtoniano es aquel en el que la relación entre el esfuerzo de cizalla (σ) en función de la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$), es una línea recta que parte del origen este comportamiento se rige por la ley de Newton, definido por la siguiente ecuación (Steffe, 1992):

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1.7)$$

Donde σ es el esfuerzo de cizalla (Pa), $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla (s^{-1}) y η representa la viscosidad (Pa.s). Los alimentos típicos con un comportamiento newtoniano, son aquellos que contienen compuestos de bajo peso molecular (por ejemplo, azúcares). El agua, jarabes de azúcar, la mayoría de las mieles, bebidas carbonatadas, aceites comestibles, jugos filtrados y leche; son ejemplos de alimentos newtonianos (Rao, 2007).

- **Fluidos no newtonianos**

Los alimentos que no siguen las características anteriores son considerados como no newtonianos, lo que significa que la relación entre $\dot{\gamma}$ y σ no es directamente proporcional o el gráfico no inicia en el origen, y son independientes del tiempo de cizallamiento, como se muestra en la Figura 1.12.

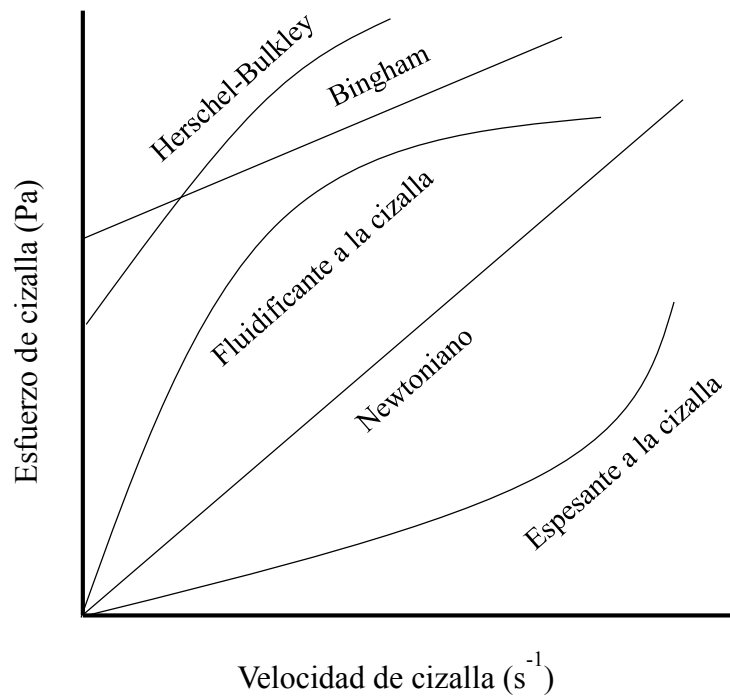


Figura 1.12.- Curvas de fluidos no newtonianos típicos independientes del tiempo de cizallamiento (Steffe, 1992).

El comportamiento fluidificante es muy común en los subproductos de frutas y hortalizas (néctares, pulpas, concentrados), polímeros fundidos, así como los productos cosméticos y de tocador. Estos materiales por lo general se ajustan a una función potencial de σ o η en función de $\dot{\gamma}$, en donde se observa claramente la disminución de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla. Durante el flujo, estos materiales pueden presentar tres regiones distintas (Figura 1.13): una región de comportamiento newtoniano donde a la viscosidad se le denomina viscosidad límite a velocidad de cizalla cero (η_0), que es constante con el cambio de velocidades de cizalla; posteriormente una región media, donde η disminuye al incrementar $\dot{\gamma}$ y una región newtoniana superior, donde la pendiente de la curva (η_∞), llamado la viscosidad límite en la velocidad de cizallamiento infinita, es constante con el cambio de velocidades de cizalla. La región newtoniana inferior puede ser relevante en problemas relativos a tipos de bajas velocidades de cizalla tales como los relacionados con la sedimentación de partículas finas en los fluidos. Este comportamiento ha sido ajustado al modelo de Cross o de Carreau, frecuentemente.

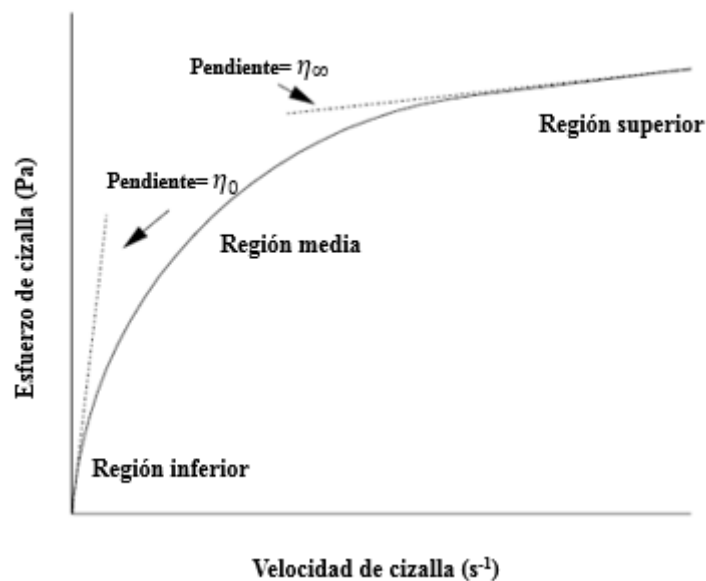


Figura 1.13.- Curvas de fluidos típicos independientes del tiempo (Steffe, 1992).

Otros modelos como el Herschel-Bulkley o Bingham, presentan una característica importante, la presencia de un esfuerzo de cedencia (σ_0), que representa un esfuerzo necesario finito para lograr fluir. Por debajo del esfuerzo de cedencia el material exhibe

características sólidas como almacenar la energía cuando se aplican pequeñas deformaciones. Numerosos factores influyen en la selección del modelo reológico que se usa para describir el comportamiento de flujo de un fluido particular.

Existen muchos modelos reológicos además del de Ostwald-de Waele (fluido potencia), constituido por un coeficiente de consistencia, K ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$) y un índice de comportamiento al flujo (n); plástico Bingham, fluido newtoniano después de sobrepasar σ_0 y Herschel-Bulkley, fluido de la potencia después σ_0 , que se han utilizado para representar el comportamiento de flujo no newtoniano de fluidos. Algunos de ellos se resumen en el Cuadro 1.2.

Cuadro 1.2.- Tipos de modelos reológicos (Steffe, 1992; Rao, 2007).

MODELO	ECUACIÓN	
Oswald-de Waele	$\sigma = K\dot{\gamma}^n$ $0 < n < 1$ Fluidificante a la cizalla $1 < n < \infty$ Espesante a la cizalla	(1.8)
Casson	$\sigma^{0.5} = (\sigma_0)^{0.5} + K_1(\dot{\gamma})^{0.5}$	(1.9)
Casson modificado	$\sigma^{0.5} = (\sigma_0)^{0.5} + K_1(\dot{\gamma})^{n_1}$	(1.10)
Herschel-Bulkley generalizado	$\dot{\gamma} = K_1\sigma + K_2(\sigma)^{n_1}$	(1.11)
Carreau	$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)[1 + (K_1\dot{\gamma})^2]^{(n-1)/2}$	(1.12)
Cross	$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + K_1(\dot{\gamma})^n}$	(1.13)

El material puede mostrar un comportamiento reológico dependiente del tiempo de cizallamiento; se pueden clasificar como tixotrópicos, donde la viscosidad disminuye con respecto al tiempo de cizallamiento, o anti tixotrópicos, donde la viscosidad se incrementa con respecto al tiempo. En el caso de los fluidos tixotrópicos en reposo, las partículas o moléculas de estos materiales o alimentos están unidos entre sí por fuerzas débiles. Cuando las fuerzas hidrodinámicas durante cizallamiento son suficientemente altas, los vínculos entre las partículas se rompen y dan como resultado una reducción en el tamaño de las unidades

estructurales que a su vez ofrecen menor resistencia al flujo durante el cizallamiento (Steffe, 1992).

Cuando se realiza un gráfico de $\dot{\gamma}$ en función del σ y la curva de ascenso y descenso no coinciden, quedando por arriba los datos de ascenso y abajo los de descenso, se trata de un fluido tixotrópico. La repetición de los experimentos se traducirá en un fenómeno llamado histéresis, lo que define que no se encuentra en estado estacionario. En el comportamiento antitixotrópico, los valores de descenso quedan sobre los de descenso (Steffe, 1992).

1.3.3 Reología de materiales viscoelásticos

Existen materiales que pueden llegar a exhibir un comportamiento que es parcialmente elástico y parcialmente viscoso, es decir que presenta simultáneamente comportamiento de sólido y de fluido, estos materiales llevan el nombre de viscoelásticos. Como se mencionó anteriormente, la teoría clásica de la elasticidad considera las propiedades mecánicas de los sólidos elásticos de acuerdo con la ley de Hooke y la teoría hidrodinámica trata las propiedades de los líquidos viscosos, de acuerdo con la ley de Newton. Estas dos categorías son modelos ideales, el comportamiento de muchos sólidos se aproxima a la ley de Hooke (comportamiento elástico) en infinitesimales deformaciones y el de muchos líquidos se aproxima a la ley de Newton (comportamiento viscoso) para velocidades de cizalla bajas.

Los materiales viscoelásticos se caracterizan en la zona de viscoelasticidad lineal, cuando la deformación que sufren los materiales no es lo suficientemente grande para que se modifique la estructura significativamente. Una característica del comportamiento lineal es que las propiedades reológicas evaluadas son independientes de la magnitud de la deformación o el esfuerzo aplicado y las relaciones entre el esfuerzo, la deformación y su dependencia con el tiempo son descritas generalmente por ecuaciones lineales. Estas constantes representan funciones materiales propias de cada sustancia tal como el módulo elástico y el módulo viscoso, y no se modifican cuando cambian variables como la deformación o la velocidad de cizalla (Steffe, 1992). Al aplicar una deformación excesiva en las pruebas, se puede sobrepasar fácilmente al intervalo lineal y llegar a la zona no lineal.

El tipo de cizalla a la que se someten los materiales viscoelásticos en un reómetro, es una variable muy importante en el estudio de la viscoelasticidad. Los métodos estáticos involucran las pruebas de fluencia y los de relajación de esfuerzos, mientras que los dinámicos involucran la aplicación de un esfuerzo o una deformación oscilatoria (Rao, 2007).

En los ensayos de cizalla oscilatoria, los materiales se someten a una pequeña deformación sinusoidal oscilante $\gamma(t)$ en un tiempo t según la Ec. 1.14.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1.14)$$

Donde, γ_0 es la amplitud de la deformación y ω la velocidad angular. La deformación aplicada genera dos resultados del esfuerzo medido en el material viscoelástico: un componente elástico en fase de acuerdo con la deformación y a 90° fuera de fase, un componente viscoso. Para evaluar el comportamiento viscoso en la Ec. 1.14 se debe de mostrar la velocidad de deformación $\dot{\gamma}(t)$ que serán $\pi/2$ radianes desfasados de la deformación (Rao, 2007).

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) \quad (1.15)$$

Para la deformación dentro del rango viscoelástico lineal, la siguiente ecuación expresa el esfuerzo generado σ en términos de un módulo elástico o de almacenamiento (G') y un módulo viscoso o de pérdida (G'').

$$\sigma = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (1.16)$$

Para un material viscoelástico el esfuerzo resultante es de manera sinusoidal, pero mostrando un retardo de δ radianes cuando se compara con la deformación. El ángulo de fase δ cubre un intervalo de 0 a $\pi/2$ a medida que aumenta el componente viscoso, la Ec. 1.17 expresa la variación sinusoidal del esfuerzo resultante.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (1.17)$$

Las expresiones que definen el comportamiento viscoelástico se derivan de las ecuaciones Ec. 1.18 y Ec. 1.19:

$$G' = \left[\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right] \cos \delta \quad (1.18)$$

$$G'' = \left[\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right] \sin \delta \quad (1.19)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (1.20)$$

Donde $\tan \delta$ es la tangente de pérdida, relación entre la energía disipada y la almacenada por ciclo de deformación. G' expresa la magnitud de la energía que se almacena en el material por ciclo de deformación y G'' es la medida de la energía que se pierde o se disipa de forma viscosa por ciclo de deformación. Por lo tanto, en un sólido perfectamente elástico toda la energía se almacena, es decir G'' es cero y el esfuerzo junto con la deformación se encontrarán en fase Figura 1.14.

Por el contrario, para un líquido sin propiedades elásticas toda la energía se disipa en forma de calor, es decir, G' es cero y el esfuerzo y la deformación estarán fuera de fase por 90° Figura 1.18. Para un alimento, las magnitudes de G' y G'' son influenciados por la frecuencia y el esfuerzo aplicado, así como la temperatura. Estas funciones viscoelásticas desempeñan un papel importante en la reología de polisacáridos estructurados (Rao, 2007).

Este tipo de pruebas no destructivas proporcionan datos adecuados para el seguimiento del proceso de gelificación de distintos biopolímeros y de la estructura del gel, realizándolas en la región viscoelástica lineal.

Normalmente se lleva a cabo un barrido de frecuencia en el que G' y G'' se determinan en función de la frecuencia o de ω , a una temperatura dada; en materiales fluidos se observa que los módulos G' y G'' aumentan con el incremento de la frecuencia. En materiales sólidos, se pueden distinguir "geles verdaderos" cuando el reordenamiento molecular dentro de la red

del polímero es muy reducido, de modo que G' es mayor que G'' a lo largo del intervalo de estudio, y es casi independiente de ω . A diferencia de los denominados "geles débiles", en donde los módulos dinámicos presentan alta dependencia a la frecuencia o un comportamiento característico de fluido.

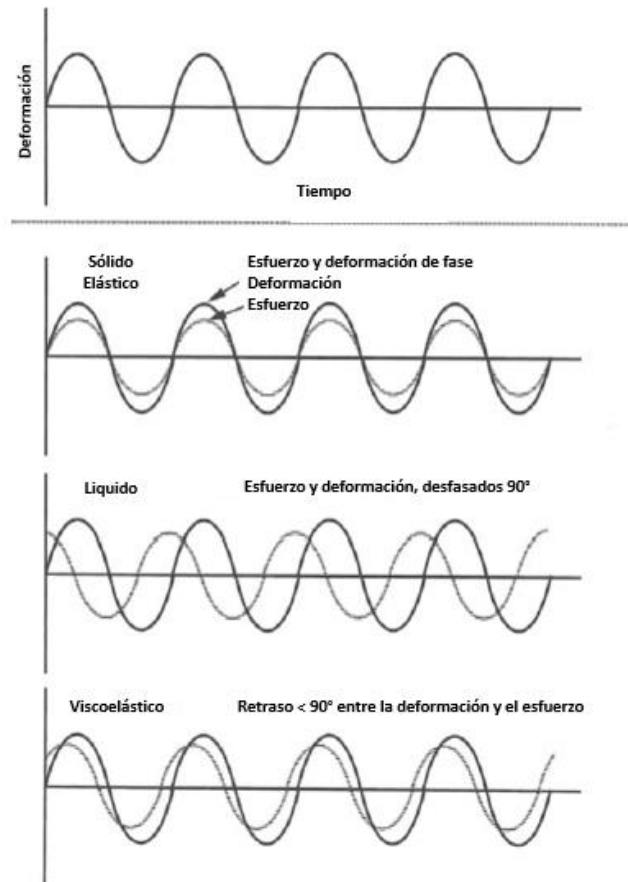


Figura 1.14.- El esfuerzo en función de la deformación de en un líquido newtoniano, un líquido viscoelástico y un sólido perfectamente elástico en pruebas dinámicas (Rao, 2007).

1.3.4 Reología del GMK

En un estudio realizado por Wang et al. (2012) se evaluó el comportamiento al flujo del glucomanano de konjac a distintas concentraciones (0.55, 0.70, 0.85, 1.00, 1.15, 1.30, 1.45, 1.60% m/m); se demostró que la viscosidad disminuye significativamente al aumentar, esto indica un comportamiento típico de un material fluidificante a la cizalla. A concentraciones más altas, el comportamiento fluidificante es más notable. A concentraciones por debajo de 0.55% la viscosidad no se ve afectada por la $\dot{\gamma}$, mostrando comportamiento característico de

fluidos newtonianos. Se evaluó el índice de consistencia (K) y el índice de comportamiento al flujo (n), el cual es característico de un fluido de la potencia, se observó que, al aumentar la concentración de la solución de GMK, K aumenta y n disminuye. A concentración de 0.10% el valor de K es muy pequeño y el valor de n es muy cercano al de un fluido newtoniano. Los mismos autores hacen referencia al efecto de la temperatura (25, 35, 45, 55, 65, 75 y 85 °C) aplicada a disoluciones de concentración de 1% de GMK. Se presentó también un comportamiento fluidificante a la cizalla. A mayor temperatura de la disolución, la viscosidad se vio menos afectada por la $\dot{\gamma}$.

Por otra parte, Xuegang *et al.* (2013) realizaron un estudio del comportamiento viscoelástico de disoluciones de konjac al 0.5, 1.0 y 2.0% (m/m). Por medio de barridos de deformación y de frecuencia al analizar el módulo de almacenamiento y pérdida; G' y G'' respectivamente. En los barridos de deformación (0.01% - 100%), se observó que la zona de viscoelasticidad lineal estaba comprendida entre 0.2 y 100% de deformación (Figura 1.15) y en los barridos de ω (0.01 – 100 rad/s) se reportó, que al aumentar la concentración y la frecuencia, el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') muestran un crecimiento y el punto de cruce se desplaza a la frecuencia más baja; este comportamiento los autores se lo atribuyen al enredo y desenredo de la estructura del GMK, durante el periodo de oscilación los enredos de las cadenas moleculares son simples de desenredar, por lo tanto G'' superó a G' y se comportó como un fluido viscoso, pero a altas frecuencias las cadenas moleculares soportaron el desenredo debido al corto periodo de oscilación y el comportamiento que mostró fue como la de un sólido elástico, superando G' a G'' . Los espectros mecánicos coinciden con los característicos reportados para soluciones de polisacáridos concentrados (Lapasin y Pricl, 1995).

Mei *et al.* (2011) también estudiaron las propiedades viscoelásticas de disoluciones acuosas de GMK en mezcla con goma gelana en distintas proporciones (1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1), hasta una concentración de 1%; añadiendo cationes (Ca^{2+}). El barrido de ω (0.1-100 rad/s) se realizó en la región viscoelástica lineal y mostró que el módulo de almacenamiento y el de pérdida aumentan ligeramente al aumentar ω , lo que sugiere una dependencia de la frecuencia de ambos módulos. El GMK y la goma gelana mostraron barridos típicos de soluciones de polisacáridos concentrados: en donde existe un cruce entre G' y G'' . Se

observó que el módulo viscoso (G'') era mayor a velocidades angulares más bajas y en la velocidad angular de cruce 82 rad/s, éste se situó por debajo del módulo elástico (G') como se observa en la Figura 1.16. El cruce de los módulos se desplaza a ω más altas con el aumento de contenido de GMK.

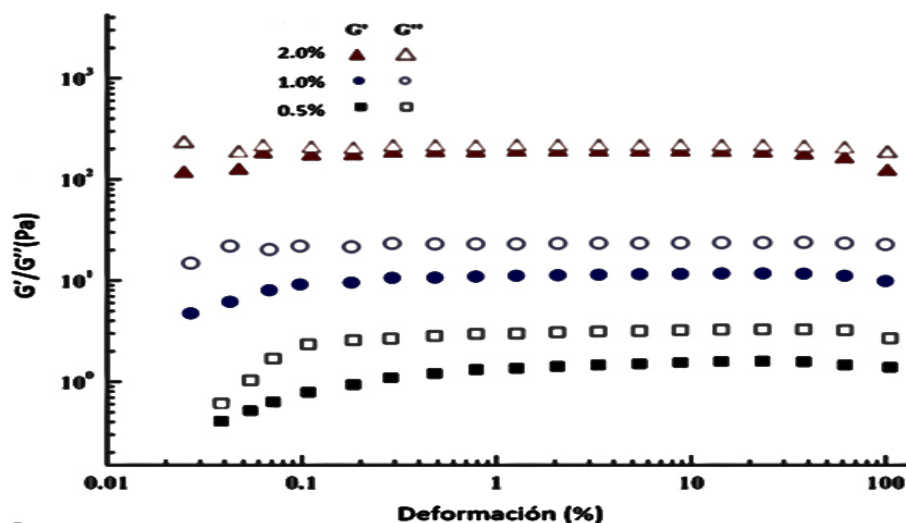


Figura 1.15.- Barrido de deformación, disoluciones de GMK al 0.5%, 1%, 2% (m/m) (Xuegang *et al.* 2013).

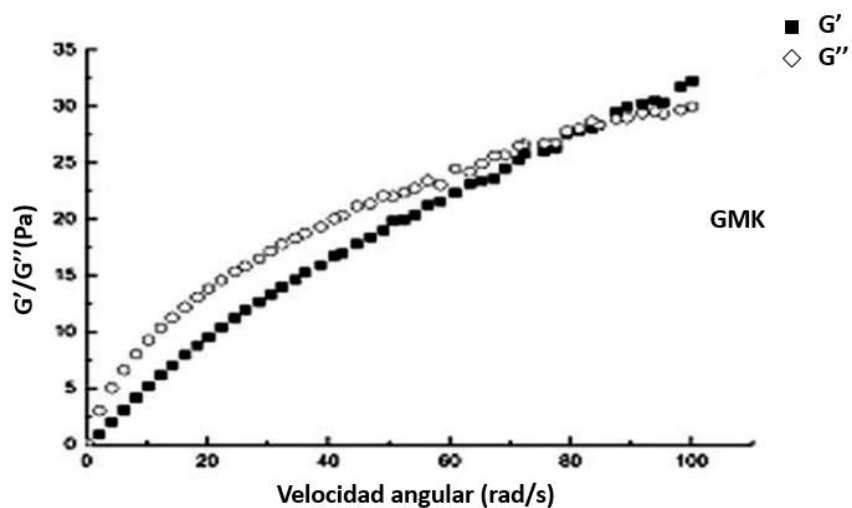


Figura 1.16.- Barrido de velocidad angular, disolución de GMK, al 1% (m/m) (Mei *et al.*, 2011).

A diferencia de la disolución de GMK, la goma gelana a concentración de 1% mostró el punto de cruce de G' y G'' a una velocidad angular de 12 rad/s. En la Figura 1.17, se observa que la goma gelana tiene un mayor comportamiento elástico. Se llegó a la conclusión que con el aumento de la proporción de goma de gelana en las mezclas, hay una tendencia a que los sistemas tengan un comportamiento similar al sólido.

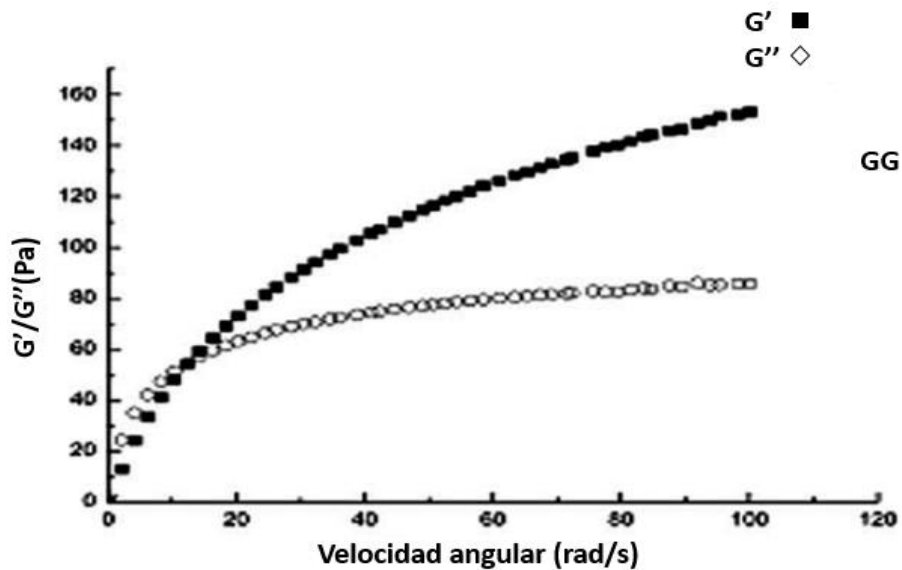


Figura 1.17.- Barrido de velocidad angular, disolución de goma gelana, al 1% (m/m) (Mei *et al.*, 2011).

1.3.5 Reología de caseinato de sodio

Fichtali *et al.* (1993) estudiaron el efecto de la temperatura en el comportamiento reológico de sistemas acuosos de caseinato de sodio a 3 diferentes concentraciones (10, 13 y 16%) y 5 temperaturas (25, 35, 45, 55, 65 °C). Tres modelos reológicos fueron utilizados para analizar cada sistema: Bingham, Casson y potencia. El modelo que se ajustó mejor a los datos fue el de Bingham (variante del fluido newtoniano con presencia de un esfuerzo inicial). Los sistemas que presentaron mayor esfuerzo de cedencia fueron 13% a 13 °C, 16% a 25 °C y 16% a 35 °C; con 13.61 Pa, 13.88 Pa y 11.79 Pa, respectivamente. El efecto de la temperatura se evaluó por medio de la energía de activación; ésta fue directamente proporcional al contenido de sólidos de los sistemas. Esto implica que se requiere más energía de cizallamiento para concentraciones más altas de caseinato de sodio.

Loveday *et al.*, 2010 realizaron un estudio sobre la reología de dispersiones de caseinato de sodio concentradas (18 a 40%). Las dispersiones de caseinato de sodio se ajustaron al modelo de Cross modificado (Ec. 1.21).

$$\eta = \frac{\eta_0}{(1 + \alpha_c \dot{\gamma})^m} \quad (1.21)$$

Se observó que la concentración de caseinato de sodio fue la principal variable que afectó la η_0 . También se reporta un comportamiento fluidificante a la cizalla de las dispersiones a concentraciones y $\dot{\gamma}$ altas. Los valores de η_0 que se reportaron variaron de 15%, 1.28 Pa.s; 20%, 73 Pa.s; 25%, 7.29 kPa.s; 29%, 25.9 kPa.s; y 31.6%, 39.2 kPa.s.

1.4 Interacción polisacárido-proteína

Las proteínas y polisacáridos son componentes claves en alimentos naturales y procesados, por lo tanto, las interacciones entre estos biopolímeros son de suma importancia para las propiedades macroscópicas de los productos alimenticios tales como flujo, estabilidad, textura y la sensación en la boca. Estas características se presentan gracias al comportamiento espesante o gelificante derivadas de la naturaleza de cada hidrocoloide. Los sistemas que forman las mezclas entre polisacáridos y proteínas son importantes en la industria alimenticia por tres diferentes razones (Hill *et al.*, 1998):

1. La estructura reológica y las propiedades fisicoquímicas que confieren a los diferentes alimentos las proteínas y polisacáridos.
2. Por investigaciones llevadas a cabo en el campo de las interacciones proteína-polisacárido que han desarrollado nuevos métodos enfocados a las biomoléculas y para el procesamiento de alimentos.
3. Para entender las propiedades funcionales de las macromoléculas alimenticias y los mecanismos de formación de las estructuras en los alimentos.

En la mezcla de dos biopolímeros, por ejemplo, en una solución de polisacárido y proteína, se pueden observar diferentes posibilidades de asociación como se representa en la Figura 1.18. La interacción de dos biopolímeros puede ser segregativa (los biopolímeros se repelen entre sí y se indican como incompatible) o asociativa (los biopolímeros se atraen entre sí).

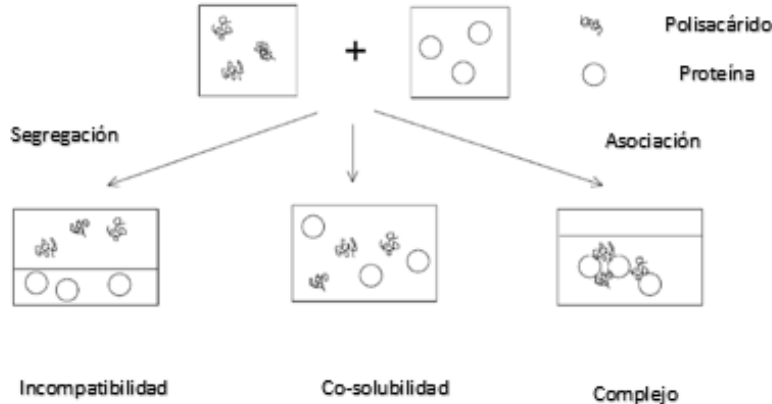


Figura 1.18.- Tipos de asociación entre proteína y polisacárido (Kruif & Tuinier, 2001).

Específicamente en la mezcla de disoluciones acuosas de proteínas y polisacáridos pueden ocurrir tres resultados diferentes (Hill *et al.*, 1998).

- Un sistema líquido de dos fases puede obtenerse, en el que los dos componentes macromoleculares conviven en dos diferentes fases. Esto es debido a la compatibilidad termodinámica limitada de proteínas y polisacáridos en medios acuosos.
- Se puede obtener un sistema de dos fases donde ambos componentes macromoleculares se encuentren en la misma fase. Este fenómeno se atribuye a la formación de un complejo electrostático, insoluble y aniónico polisacárido-proteína.
- Se pueden obtener sistemas homogéneos estables en el que los dos componentes macromoleculares existen como complejos solubles.

Estos tres casos se pueden encontrar cuando se añade un polisacárido o una proteína a sistemas alimenticios. A causa de las interacciones entre los biopolímeros y sus propiedades funcionales, la estructura molecular de los alimentos puede ser alterada (Hill *et al.*, 1998). Al revisar el papel individual de las proteínas, los polisacáridos y en conjunto las mezclas de proteína-polisacárido, pueden clasificarse como afines o no afines (Cooper *et al.*, 2005).

Cuando se presentan mezclas de polisacáridos y proteínas en soluciones muy diluidas, el sistema es estable, idealmente cuando todos los tipos de interacciones son equivalentes dentro

de la mezcla, las proteínas y polisacáridos se distribuyen de manera uniforme en el disolvente, es decir, cada macromolécula ignora la presencia de la otra, ya que la entropía de mezclado domina y las proteínas y polisacáridos son co-solubles. Al aumentar la concentración de los biopolímeros el sistema puede volverse inestable, dependiendo del tipo de interacción, como regla básica de mezcla de biopolímeros; éstas tienden a segregarse (Tolstoguzov, 1991).

La segregación se presenta cuando las biomoléculas exhiben una alta afinidad por el disolvente y ejercen interacciones de repulsión entre sí, la mezcla generalmente se separa en dos fases, una fase está enriquecida con el polisacárido y otra está enriquecida con la proteína, se debe a un comportamiento de incompatibilidad termodinámica y es a menudo el resultado de los efectos de un fuerte volumen de exclusión (Burgess, 1990).

La siguiente fase de separación se produce cuando la proteína y el polisacárido ejercen fuertes interacciones atractivas entre sí. En la mayoría de los casos, estas interacciones son electrostáticas y los biopolímeros se asocian para formar complejos. Estos complejos generan una red tridimensional debido a la carga de neutralización. Debido a que los complejos permanecen altamente hidratados, forman una dispersión de pequeñas gotas de líquido concentrado en el seno de biopolímero (llamados coacervados) que tienden a fundirse con el fin de minimizar su energía libre en la interface. En ese caso, la fase de mezcla se separa en un nivel macroscópico, siendo una fase muy concentrada en los dos biopolímeros (llamada fase de coacervado) y el otro estando compuestas principalmente por el disolvente. Este fenómeno de separación de fases se conoce como coacervación compleja (Kruif y Tuinier, 2001).

Las mezclas de polisacárido-proteína no afines, son muy comunes en la industria de alimentos. Estos dos ingredientes cumplen tareas nutricionales, en primer lugar, el objetivo es proporcionar una dieta calórica equilibrada para mantener la salud y el bienestar de las personas que los consumen. Además, contribuyen de manera importante a la estructura, textura y estabilidad de los productos terminados (Dickinson, 2006).

En sistemas afines, las proteínas y polisacáridos se pueden encontrar en el mismo entorno fisiológico e interactúan específicamente, por el contrario, cuando la proteína se presenta como no afín, las mezclas con polisacáridos abarcan todos los pares que no están

necesariamente interaccionando de forma específica. Se pueden encontrar distintas propiedades físico-químicas en las mezclas de polisacárido-proteína, teniendo en cuenta la diferencia en composición elemental de cada biomolécula; las proteínas con una estructura de cientos de aminoácidos y los polisacáridos con esqueletos principales de azúcares con posibles ramificaciones (Moss *et al.*, 1997).

1.4.1 Influencia del pH

El pH tiene una importancia primordial en el control de la interacción electrostática entre proteínas y polisacáridos, ya que se controla directamente el grado de ionización de los grupos cargados de estos dos biopolímeros. Para cada par de proteínas-polisacárido, existe un valor de pH en el que el número de cargas de signo opuesto realizadas por las dos macromoléculas es máximo y equivalente. Este pH se conoce como el pH de equivalencia eléctrica, donde la intensidad de la atracción electrostática entre los dos biopolímeros es la más alta. En el pH de equivalencia eléctrica, el rendimiento de la formación de complejos electrostáticos es máxima, así como el volumen de fase de coacervado. El pH de equivalencia eléctrica se determina midiendo el potencial zeta de los dos biopolímeros, el pH de equivalencia eléctrica se encuentra generalmente por debajo del punto isoeléctrico de la proteína (Moss *et al.*, 1997).

1.4.2 Influencia de la temperatura, cizallamiento y presión

Se sabe que la temperatura no solo afecta la conformación de proteínas y polisacáridos, sino también favorece varias interacciones no electrostáticas. A baja temperatura es, en principio, favorable a la unión de moléculas de hidrógeno, mientras que a temperaturas más altas son favorables las interacciones hidrófobas. Se ha demostrado la importancia que tiene la temperatura en el desarrollo de interacciones hidrófobas en sistemas de polisacárido-proteína, en algunos casos la unión electrostática entre macromoléculas era imposible a menos que se presentaran fuertes interacciones hidrofóbicas generadas por acción térmica (Zhang *et al.*, 2007).

En un trabajo reciente, Kayitmazer *et al.* (2007) demostró que la temperatura también podría afectar a la estructura de los polisacáridos. Por lo tanto, en dicho trabajo se comparó el efecto de la temperatura (12 y 25 °C) en dos diferentes mezclas proteína-polisacárido, en albúmina

de suero bovino (ASB)/quitosano y ASB/poli cloruro de dialildimetilamonio (PCLDDA). Se obtuvieron diferentes propiedades reológicas de las mezclas, probablemente debido al hecho de que la temperatura tenía un efecto más fuerte en la flexibilidad del quitosano, pero no en la del PCLDDA.

Aplicar presión al sistema, es otro parámetro para controlar la formación de complejos entre polisacáridos y proteínas, esto con el fin de desnaturalizar las proteínas parcialmente. Por ejemplo, Galazka *et al.* (1999) informaron de la formación de complejos de ovoalbúmina y sulfato de dextrano, después de un tratamiento a alta presión (600 MPa), durante 20 minutos, debido a fuerzas electrostáticas. Este tipo de complejos que presentan fuerzas electrostáticas debido a un tratamiento de alta presión también se observó cuando la ovoalbúmina se mezcló con carragenina.

Otro parámetro físico importante que influye en el fenómeno de coacervación es el cizallamiento. Resultados de estudios llevados a cabo, informaron algunas tendencias; cuando se aplicó cizalla a mezclas de polisacárido-proteína (por debajo de 1000 rpm), el tamaño de los coacervados fue generalmente disminuyendo con el aumento de la velocidad de cizalla (Tirkkonen *et al.*, 1994). Esto debido a la degradación de los coacervados por efecto de la desestabilización por el movimiento mecánico, en el caso de emulsiones, se conduce a la fragmentación de la fase de coacervado en gotas más pequeñas. Para mayores velocidades de cizalla (3500 rpm), se informó un aumento en el tamaño del coacervado, probablemente debido a que un flujo turbulento favorece la re-coalescencia de los coacervados (Sanchez y Paquin, 1997).

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

2.1 Objetivo general

Establecer el efecto del caseinato de sodio sobre las propiedades reológicas mediante cizalla rotacional y oscilatoria, así como en el tamaño de partícula por dispersión de luz láser, de sistemas acuosos de glucomanano de konjac.

2.2 Objetivos particulares

1. Determinar la distribución del tamaño de partícula de sistemas acuosos de glucomanano de konjac en mezcla con caseinato de sodio por medio de dispersión de luz láser, estableciendo su efecto en el comportamiento reológico.
2. Determinar las propiedades viscoelásticas de sistemas acuosos de glucomanano de konjac y caseinato de sodio, solos y en mezcla mediante pruebas de cizalla oscilatoria, cuantificando el efecto del caseinato de sodio en la macroestructura del glucomanano de konjac.
3. Determinar las propiedades de flujo de sistemas acuosos de glucomanano de konjac y caseinato de sodio, solos y en mezcla mediante pruebas de cizalla simple, cuantificando el efecto del caseinato de sodio.

2.3 Materiales

Los hidrocoloides utilizados fueron glucomanano de konjac de alta viscosidad (Ticagel, lote No. 25934, Tic gums de México) y caseinato de sodio (Lactonat EN, lote No. 61038, Lactoprot, Alemania). Los sistemas acuosos se prepararon en agua purificada sin sodio (E-pura, Pepsico, México)

Se prepararon 6 sistemas acuosos de cada biopolímero y 8 mezclas entre ellos, con un total de 14 muestras. El nivel de variación en los sistemas acuosos de GMK fue de cuatro concentraciones (0.25, 0.5, 0.75 y 1% m/m) y en el caso del CS únicamente dos concentraciones (1 y 2% m/m).

2.4 Actividades preliminares

2.4.1 Humedad de los biopolímeros

La determinación de humedad fue realizada mediante una termobalanza Ohaus, modelo AdventurerPro AV313C, Suiza. Se utilizaron los valores del porcentaje de humedad para realizar los cálculos en base seca. La termobalanza cuenta con distintos programas precargados entre los cuales se puede elegir. El programa A60 es uno de ellos, basándose en la pérdida de peso por unidad de tiempo, el programa finaliza automáticamente la prueba al no detectar menos de 1 mg de pérdida de masa de agua por 60 segundos a una temperatura de 140 °C.

2.4.2 Preparación de sistemas acuosos

Los sistemas acuosos de biopolímeros solos y en mezcla se realizaron hidratándolos en agua purificada con agitación, por medio de un dispersor de hélice modelo RW 20 digital, marca Ika, Alemania. Los sistemas acuosos de CS se hidrataron a una velocidad de 200 rpm por 1 hora, las disoluciones de GMK a concentraciones bajas (0.25 y 0.5%) a una velocidad de 500 rpm durante 3 horas y las disoluciones a concentraciones altas (0.75 y 1%) de GMK a 1500 rpm durante 5 horas. La temperatura de hidratación fue 25 °C. En las mezclas de GMK y CS se hidrató primero el polisacárido y posteriormente se añadió la proteína.

Los sistemas se refrigeraron durante 24 horas, asegurando así la hidratación total de los biopolímeros. En las disoluciones de GMK al 0.75 y 1%, se generaron burbujas, las cuales se eliminaron manteniendo las muestras a una temperatura de 25 °C durante 5 horas. Posteriormente, se refrigeraron nuevamente por 24 horas para la caracterización reológica.

2.4.3 pH

Se realizó la medición del pH de todos los sistemas con el propósito de definir en qué intervalo se encontraban. Para las determinaciones se utilizó un potenciómetro modelo pH 120, marca Conductonic, México. El instrumento se calibró con soluciones amortiguadoras de pH 5 y 7, valor cercano al de las disoluciones. Las mediciones se realizaron a temperatura de 25 °C.

2.5 Tamaño de partícula

Se realizó el estudio de tamaño de partícula en un granulómetro modelo 930, marca Cilas, Francia. El principio de operación está basado en la difracción de una fuente de luz láser por las muestras bajo análisis. Un haz de luz láser, atraviesa la muestra que se quiere medir y detrás de ella, un sensor capta la distribución de intensidad generada por la dispersión. Una vez llegados a este punto, debe indicarse que el colectivo de partículas que se quiere medir debe estar suficientemente diluido y que no puede formar grumos o aglomerados. La distribución de la intensidad medida muestra un sistema con numerosos anillos concéntricos cuya separación está en relación con el tamaño de las partículas. Las partículas grandes generan anillos muy cercanos, mientras que las partículas pequeñas dan lugar a anillos muy separados. De esta manera, el tamaño de las partículas se puede calcular a partir de la distancia entre los distintos anillos. El ultrasonido es una herramienta que se utiliza para destruir aglomerados y crear condiciones donde las partículas primarias se encuentren con la distancia suficiente entre ellas para que pueden ser detectadas como partículas individuales (Cilas, 2004).

Se utilizó el análisis de vía húmeda; éste consiste en la dispersión de la muestra en un líquido (agua) a través de una celda, con un sistema de recirculación de medición la cual es atravesada por el láser. Las disoluciones deben de presentar un porcentaje de oscuración de entre 10 y 15, con un máximo de 30 para que el equipo pueda presentar resultados.

Se realizó esta prueba únicamente a los sistemas acuosos de GMK en mezcla con CS, debido a que el GMK, no presenta oscuración. Las corridas se realizaron sin ultrasonido y con ultrasonido durante la prueba. Las únicas concentraciones de GMK analizadas fueron 0.25, 0.5 y 0.75%; con la finalidad de prevenir una falla en el equipo a causa de la alta viscosidad del GMK a 1%.

Secuencia de cálculo:

1. Al obtener los valores se elaboró un gráfico de la densidad de población en función del diámetro de partícula (Figura 2.1).

2. Se determinó el promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de los valores obtenidos de las modas presentadas.

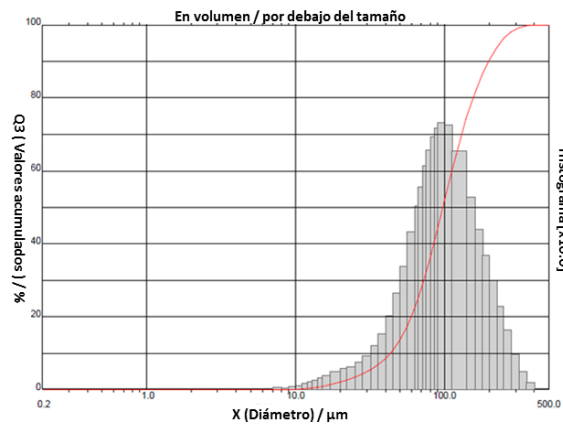


Figura 2.1.- Gráfico representativo de distribución de tamaño de partícula.

2.6 Propiedades de flujo

Se realizaron pruebas de cizalla estacionaria en un reómetro modelo MCR-301, marca Anton-Paar, Austria, utilizando un cono de 75 mm de diámetro y un ángulo de 1° .

El principio de operación del reómetro MCR-301, se basa en la transferencia de cantidad de movimiento en la muestra contenida entre el cono y la placa. En este caso, se transfiere la cantidad de movimiento desde el centro del cono que rota hacia la placa en la que está contenida la muestra. Los datos se obtienen al medir el torque del motor requerido para mover los dispositivos y se transforman en esfuerzo de cizalla. La velocidad de rotación se transforma en velocidad de cizalla con la constante de proporcionalidad respectiva, que dependen de cada dispositivo (Martínez-Padilla, 2012).

Para los sistemas acuosos de CS, se aplicaron dos intervalos, controlando la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) con un intervalo de $100\text{-}300\text{ s}^{-1}$ (ascenso) y $300\text{-}100\text{ s}^{-1}$ (descenso).

En el caso de los sistemas acuosos de GMK y las mezclas con CS, se aplicaron dos programas de medida y cada uno formado con cuatro etapas. El primer programa (programa A), fue aplicado a las concentraciones de GMK 0.25, 0.5 y 0.75%. En la primera etapa del programa A, se incrementó el esfuerzo de cizalla (σ) de 1 a 25 Pa, para la de determinación de esfuerzo de cedencia o viscosidad constante en la zona de baja velocidad de cizalla. En la segunda etapa se dejó reposar (durante 50 segundos). Posteriormente en las etapas 3 y 4, se varió la

velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) obteniendo dos curvas; denominadas curvas de ascenso (de 0.01-100 s^{-1}) y descenso (100-0.01 s^{-1}). Para el programa B, aplicado a concentraciones de GMK al 1%; en la primera etapa, se incrementó el esfuerzo de cizalla (σ) de 1 a 65 Pa, para la determinación de esfuerzo de cedencia. La segunda etapa de diez puntos a velocidad de cizalla constante 100 s^{-1} . En las etapas 3 y 4, se varió la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) para obtener las curvas de flujo; ascenso (100-0.01 s^{-1}) y descenso (0.01-100 s^{-1}). Durante las pruebas cada punto tuvo una duración de diez segundos y todas se realizaron a una temperatura de 25 °C.

Secuencia de cálculo:

1. Al obtener los valores de la etapa 1, se efectuó un gráfico de viscosidad (η) en función de la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$).
2. Para las etapas tres y cuatro se realizaron curvas de flujo donde el σ se representó en función de $\dot{\gamma}$, permitiendo modelar el comportamiento al flujo.
3. Se realizaron diferentes tipos de regresiones a los datos obtenidos con el fin de ajustarlos a un modelo reológico, por medio del coeficiente de correlación (r^2) y desviación estándar de la curva predicha con los datos experimentales y así obtener los parámetros reológicos correspondientes.

2.7 Propiedades viscoelásticas

Las pruebas dinámicas también se llevaron a cabo en el reómetro modelo MCR-301, marca Anton-Paar, utilizando un cono y placa CP75-1. Únicamente se realizaron estas pruebas a los sistemas acuosos de GMK solo y en mezcla con CS.

El principio de operación del reómetro MCR-301 para la determinación de propiedades viscoelásticas, se basa en mantener la deformación constante (dentro de la zona de viscoelasticidad lineal) en forma sinusoidal, variando la frecuencia de oscilación y se midiendo el esfuerzo de cizalla resultante. Dependiendo del ángulo de desfase (δ) entre las curvas sinusoidales del esfuerzo de cizalla oscilatorio y la respectiva deformación de cizalla oscilatoria medida, el material puede presentar un comportamiento puramente elástico si no se desfasa ($\delta=0^\circ$), si se desfasa 90° , el comportamiento es de un líquido puro ($\delta=\pi/2$) o intermedio de ambos, si el material es viscoelástico ($0 < \delta < \pi/2$) (Martínez-Padilla, 2012; Steffe, 1992).

En el programa que se utilizó, se programaron 2 intervalos de medida; primero se realizó un barrido de deformación desde 0.01% a 0.1%, manteniendo constante la velocidad angular a 10 s^{-1} obteniendo 10 puntos, con el fin de determinar la zona de viscoelasticidad lineal. Posteriormente en el intervalo 2 se realizó un barrido de velocidad angular con 20 puntos de medida en donde se mantuvo constante el porcentaje de deformación a 0.05%, dentro de la zona de viscoelasticidad lineal y la velocidad angular se varió desde 0.1-100 s^{-1} . Todas las pruebas se realizaron a una temperatura de 25 °C.

Secuencia de cálculo:

1. Al obtener los valores del primer intervalo, se efectuó un gráfico de los módulos (G' y G'') en función de la deformación, con la finalidad de ubicar la zona de viscoelasticidad lineal.
2. Para el segundo intervalo se realizó el grafico de los módulos en función de la frecuencia y se determinó el punto de cruce cuando lo había.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

A continuación, se muestran los sistemas analizados con su respectiva nomenclatura usada a lo largo de la discusión de resultados. La humedad que presentó el GMK fue de 7.88 ± 0.21 y la del CS fue de 6.96 ± 0.20 .

Cuadro 2.1.- Sistemas analizados y su respectiva nomenclatura.

Sistema	GMK (%)	CS (%)	Nomenclatura
1	0.25	-	GMK0.25
2	0.50	-	GMK0.5
3	0.75	-	GMK0.75
4	1.00	-	GMK1
5	-	1	CS1
6	-	2	CS2
7	0.25	1	GMK0.25CS1
8	0.50	1	GMK0.5CS1
9	0.75	1	GMK0.75CS1
10	1.00	1	GMK1CS1
11	0.25	2	GMK0.25CS2
12	0.5	2	GMK0.5CS2
13	0.75	2	GMK0.75CS2
14	1.00	2	GMK1CS2

En los cuadros 2.2 y 2.3 se presenta la cantidad de gramos que se utilizaron de cada material para la preparación de 100 gramos de muestra para los sistemas acuosos independientes como para las mezclas.

Cuadro 2.2.- Masa de cada materia para 100 g de muestra de GMK y CS.

Concentración de GMK (%)	GMK (g)	H ₂ O (g)	Concentración de CS	CS (g)	H ₂ O (g)
0.25	0.27	99.73	1%	1.07	98.93
0.5	0.54	99.46	2%	2.14	97.86
0.75	0.81	99.19			
1	1.08	98.92			

Cuadro 2.3.- Masa de cada materia para 100 g de muestra de GMK y CS para sistemas acuosos en mezcla.

Sistema	GMK (g)	CS (g)	H ₂ O (g)
GMK0.25CS1	0.27	1.07	98.66
GMK0.25CS2	0.27	2.14	97.59
GMK0.5CS1	0.54	1.07	98.39
GMK0.5CS2	0.54	2.14	97.32
GMK0.75CS1	0.81	1.07	98.12
GMK0.75CS2	0.81	2.14	97.05
GMK1CS1	1.08	1.07	97.85
GMK1CS2	1.08	2.14	96.78

3.1 pH

El pH es una variable importante en los sistemas acuosos donde se encuentran involucrados proteínas y polisacáridos, debido a que los compuestos que generan acidez o alcalinidad influyen directamente en el comportamiento y estructura de estos biopolímeros. En el Cuadro 3.1 se presentan los resultados de pH para cada sistema acuoso de biopolímero en forma individual y sus mezclas.

Cuadro 3.1.- Valores de pH para cada uno de los sistemas acuosos formados con glucomanano de konjac (GMK), caseinato de sodio (CS) y en mezcla.

Sistema	GMK (%)	CS (%)	pH Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de variación (%)
1	0.25	-	6.5	0.01	0.2
2	0.50	-	6.6	0.01	0.2
3	0.75	-	6.7	0.13	2.0
4	1.00	-	5.9	0.02	0.4
5	-	1	6.7	0.02	0.4
6	-	2	6.9	0.01	0.1
7	0.25	1	6.6	0.02	0.4
8	0.50	1	6.5	0.01	0.1
9	0.75	1	6.5	0.02	0.4
10	1.00	1	6.4	0.03	0.5
11	0.25	2	7.0	0.01	0.2
12	0.5	2	6.9	0.01	0.2
13	0.75	2	6.6	0.02	0.3
14	1.00	2	6.8	0.01	0.2

Los sistemas presentaron un pH dentro del intervalo 5.9 a 7.0. En los sistemas acuosos de GMK se observó un ligero aumento del pH en función de la concentración, sin embargo, a la concentración de 1% del polisacárido el valor de pH disminuyó, esto puede ser debido a que una alta viscosidad del sistema no permitió una lectura óptima en el electrodo. Se debe recordar que al añadir un compuesto alcalino como NaOH o KOH a un sistema acuoso en donde se encuentre GMK, se produce un aumento en el pH afectando la solubilidad y favoreciendo la auto agregación de la cadena del polisacárido, debido a que el grado de expansión de las cadenas moleculares se hace más pequeño (Xuegang et al., 2013).

Por otro lado, el descenso del pH disminuyó la carga eléctrica de las micelas del CS, lo que deriva en la disminución del poder secuestrante del calcio de las caseínas α y β , el cual se

solubiliza con el fósforo produciéndose un desplazamiento de estos minerales hacia la fase acuosa. La pérdida del calcio y el fosfato se acompaña con la desintegración de las micelas. Cuando se llega al punto isoeléctrico del CS (4.6), se produce la neutralización completa de la carga eléctrica y la pérdida de la capa de hidratación, lo que determina su insolubilización (Del Castillo y Mestres, 2004).

Los sistemas acuosos de GMK en mezcla con CS, mostraron valores de pH cercanos a 6.5 sin una variación significativa, esto demostró que se encuentran en un pH cercano al neutro por lo que el análisis de flujo en cizalla estacionaria y viscoelasticidad se realizó a este pH.

3.2 Tamaño de partícula

En la Figura 3.1 se muestra la gráfica de distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de CS (1 y 2%) con ultrasonido y en ausencia de éste. Se observan dos tipos de histogramas: monomodal y bimodal, con una población y dos poblaciones no muy bien definidas. Al realizar el análisis del tamaño de partícula de los sistemas acuosos de CS, se decidió comparar la moda de cada población. Cuando las partículas de un material en un medio líquido se someten a tratamientos con ultrasonido, diferentes efectos físicos y químicos pueden presentarse, en la Figura 3.1 se aprecia la formación de agregados y una ligera disgregación de los complejos micelares de caseína que existen en el sistema.

En el Cuadro 3.2, se presentan los resultados del tamaño de partícula de los sistemas acuosos de CS, al aplicar ultrasonido durante la prueba, se generó un histograma bimodal en donde se apreció el efecto de agregación de partículas y disgregación de otras. Los agregados micelares se deben probablemente a la asociación entre las partes hidrófobas de las caseínas presentes en la molécula de CS (Dalglish, 2010).

Cuadro 3.2.- Diámetro de partícula en sistemas acuosos de caseinato de sodio (CS), al 1 y 2% (m/m).

Concentración	Sin ultrasonido / Monomodal		Con ultrasonido / Bimodal		
	Moda 1 (µm)	Obscuración	Moda 1 (µm)	Moda 2 (µm)	Obscuración
1 % CS	100	3%	56	224	0%
2 % CS	90	4%	66	180	1%

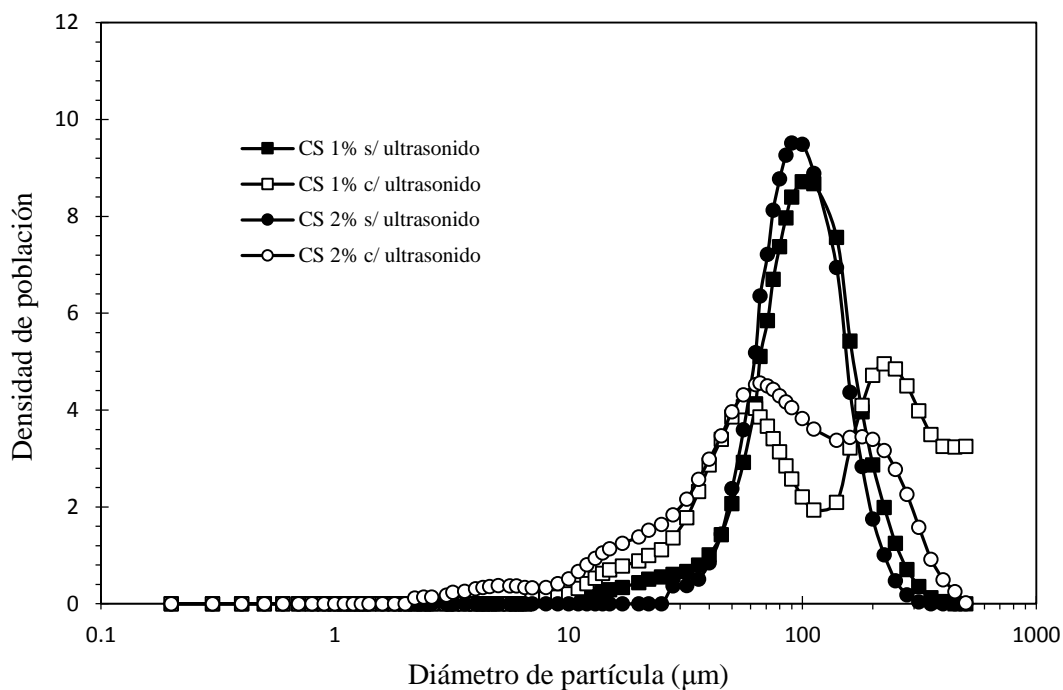


Figura 3.1.- Distribución de tamaño de partícula de sistemas acuosos de caseinato de sodio (CS) al 1 y 2% (m/m).

Posteriormente en las Figuras 3.2 y 3.3 se muestran las distribuciones de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de GMK a las concentraciones de 0.25, 0.5 y 75% en mezcla con CS al 1%; con y sin ultrasonido. En la Figura 3.2 se presentan los sistemas sin ultrasonido, en donde se aprecia que en la mezcla a concentración de 0.5 y 0.75% GMK – 1% CS existe un mayor tamaño de partícula presentando valores arriba de 500 μm , esto puede ser causado por la concentración del polisacárido y las asociaciones micelares del CS. Al realizar la prueba con ultrasonido, se presentó agregación por parte de las partículas, esto se observa en la Figura 3.3.

En la Figura 3.4 se muestra la distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de GMK a las concentraciones 0.25, 0.5 y 75%, en mezcla con CS al 2% sin ultrasonido. A comparación de los sistemas con CS al 1%, no se presentaron valores mayores a 500 μm . Al realizar la prueba con ultrasonido a los sistemas de GMK en mezcla con la concentración de 2% de CS (Figura 3.5), se presentó disgregación de partículas en el sistema de 0.25% de

GMK y 2% de CS, y agregación de partículas en los sistemas 0.5, 0.75% de GMK en mezcla con 2% CS; en estos dos últimos con histogramas bimodales.

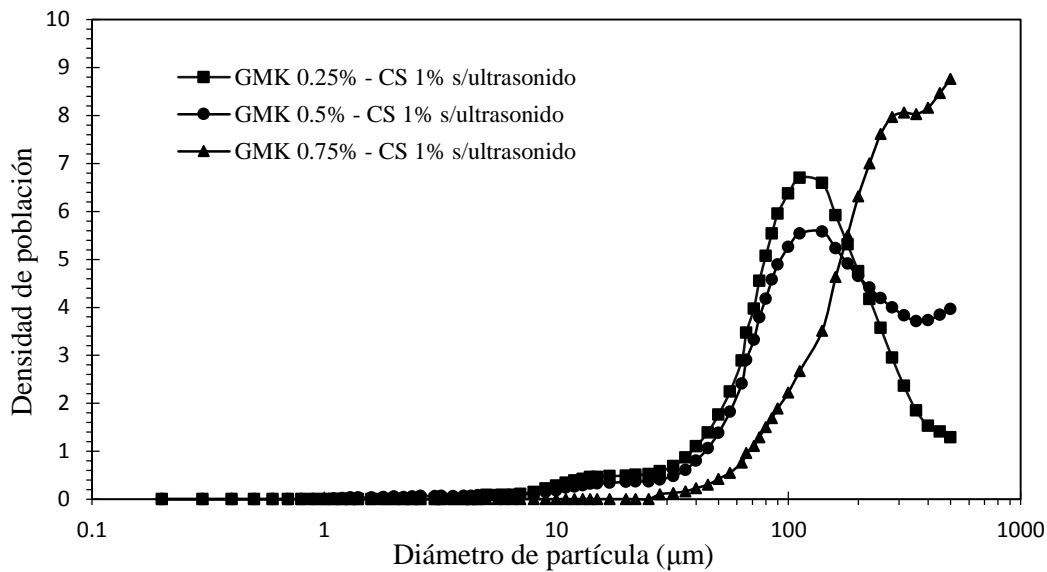


Figura 3.2.- Distribución de tamaño de partícula (sin ultrasonido), sistemas acuosos en mezcla, glucomanano de konjac (GMK) a 0.25, 0.5 y 0.75% – caseinato de sodio (CS) al 1% (m/m).

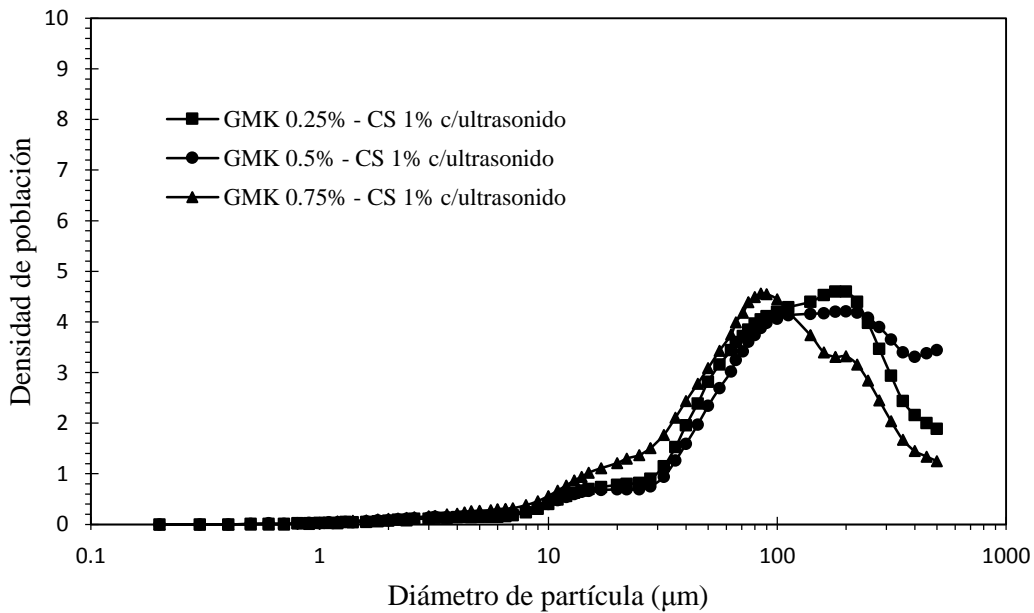


Figura 3.3.- Distribución de tamaño de partícula (con ultrasonido), sistemas acuosos en mezcla, glucomanano de konjac (GMK) a 0.25, 0.5 y 0.75% – caseinato de sodio (CS) al 1% (m/m).

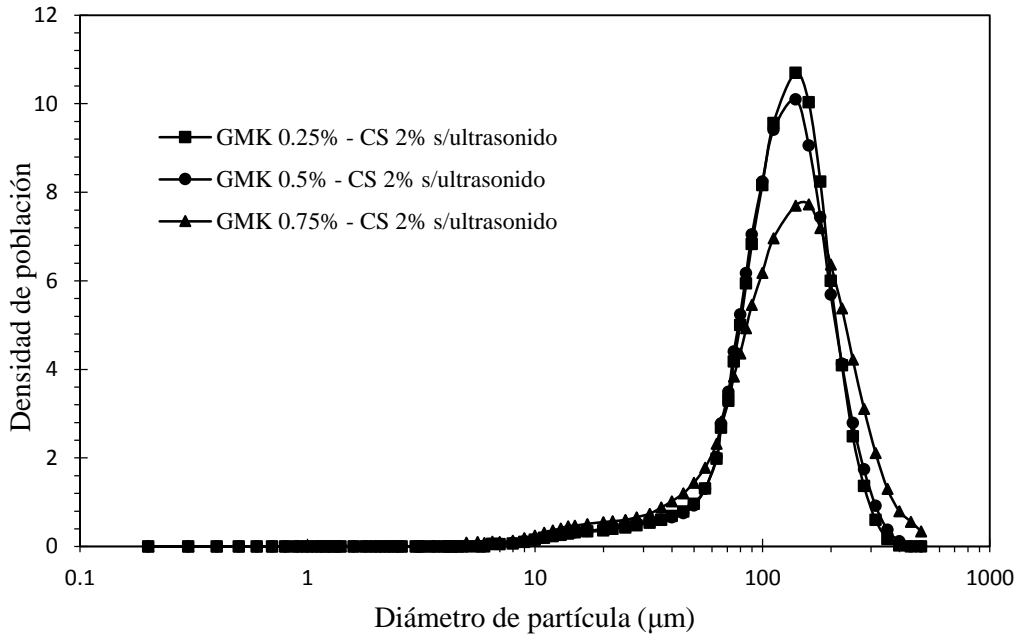


Figura 3.4.- Distribución de tamaño de partícula (sin ultrasonido), sistemas acuosos en mezcla, glucomanano de konjac (GMK) 0.25, 0.5 y 0.75% – caseinato de sodio CS 2% (m/m).

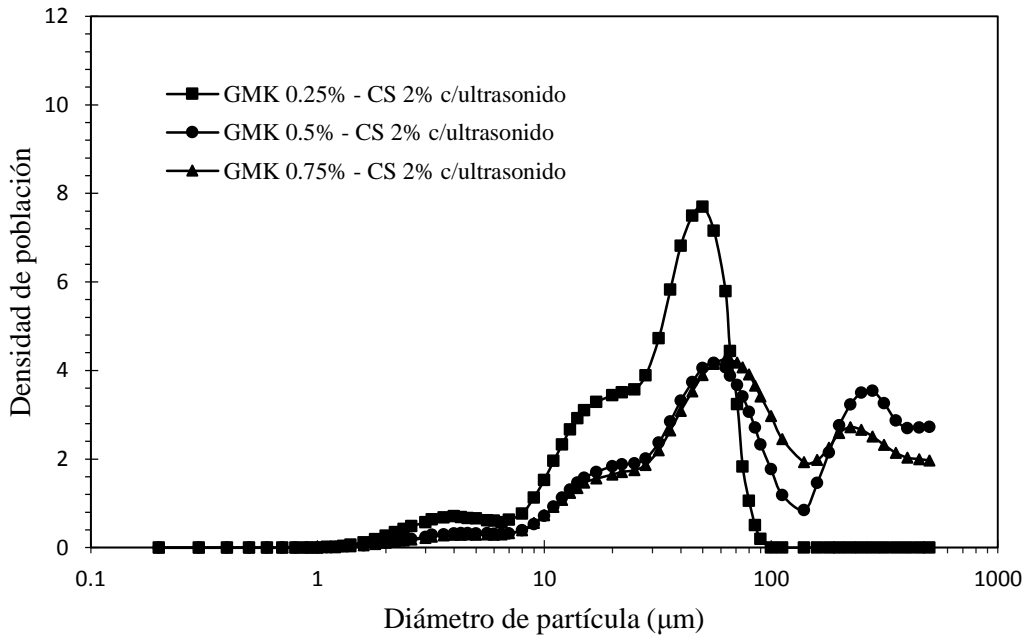


Figura 3.5.- Distribución de tamaño de partícula (con ultrasonido), sistemas acuosos en mezcla, glucomanano de konjac (GMK) 0.25, 0.5 y 0.75% – caseinato de sodio CS 2% (m/m).

En el Cuadro 3.3 se muestra un resumen de los resultados obtenidos del tamaño de partícula, en donde se realizó el análisis a partir de las modas que presentaron los histogramas. En las corridas sin ultrasonido se observa que la concentración de GMK es un factor determinante en el tamaño de partícula de los sistemas acuosos en mezcla; particularmente en el caso de la corrida 0.75GMK1CS, se observa una tendencia hacia valores mayores de 500 μm , sin embargo, en los sistemas acuosos que contienen 2% de CS no se observa un aumento considerable del tamaño de partícula. Al aplicar ultrasonido durante las pruebas, se presentó un efecto de agregación de las partículas; específicamente, se observa que en los sistemas de GMK al 0.25 y 0.5% en mezcla con CS 1% sufren agregación al aumentar el tamaño de partícula de 112 μm a 180 μm y de 150 μm a 200 μm , respectivamente. Las corridas 5 y 6, en donde la concentración de CS es de 2%, los sistemas acuosos presentaron diagramas bimodales en donde se aprecia disgregación y a la vez agregación de algunas partículas. En las corridas 3 y 4, se presentó el efecto de disgregación a causa del ultrasonido.

El tamaño de partícula que presentaron las mezclas de GMK con CS, se puede explicar debido al peso molecular del polisacárido (200 a 2,000 kDa) como lo reporta Sugiyama *et al.* (1972); y a la forma que presentan las hebras de GMK a causa del radio hidrodinámico. La agregación que se presentó al aplicar ultrasonido a los sistemas acuosos, se puede explicar cómo la asociación de las micelas del CS y las hebras de polisacárido en un área determinada. Es importante mencionar que se obtuvieron valores de la mitad del porcentaje de obscuración requerido para la prueba, por lo que estos datos deberán de tomarse con cautela.

Cuadro 3.3.- Diámetro de partícula en sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK) al 0.25, 0.5 y 0.75% en mezcla con caseinato de sodio (CS) al 1 y 2%.

Corrida	Sistema	Sin ultrasonido		Con ultrasonido		
		Moda 1 (μm)	Obscuración	Moda 1 (μm)	Moda 2 (μm)	Obscuración
1	GMK0.25CS1	112	2%	180	-	2%
2	GMK0.5CS1	150	3%	200	-	3%
3	GMK0.75CS1	315	4%	85	-	1%
4	GMK0.25CS2	140	3%	50	-	0%
5	GMK0.5CS2	140	3%	56	280	1%
6	GMK0.75CS2	160	3%	63	224	1%

3.3 Propiedades viscoelásticas

El estudio de las propiedades viscoelásticas se realizó únicamente a los sistemas acuosos de GMK y a sus mezclas con CS, dejando fuera a los sistemas acuosos de CS, ya que no se desarrollan propiedades elásticas. En la Figura 3.6 se presenta el barrido de deformación de los sistemas acuosos de GMK, en donde se aprecia la zona de viscoelasticidad lineal, este barrido se utiliza para determinar los límites del comportamiento viscoelástico, en la región lineal, las propiedades reológicas no dependen del esfuerzo o la deformación aplicada (Steffe, 1992).

Al dispersarse en agua, el GMK a las concentraciones de 0.75 y 1%; los sistemas acuosos presentaron una apariencia viscosa, debido al entrecruzamiento de las cadenas que conforman al polisacárido (Mei *et al.*, 2011). La zona de viscoelasticidad lineal se encontró dentro del intervalo de deformación 0.01-0.1% en todos los sistemas acuosos de GMK solo y en mezcla con el CS. En las Figuras 3.7, 3.8 y 3.9 se presentan los barridos de frecuencia, en donde se observa el comportamiento de los módulos G' y G'' , almacenamiento y pérdida respectivamente.

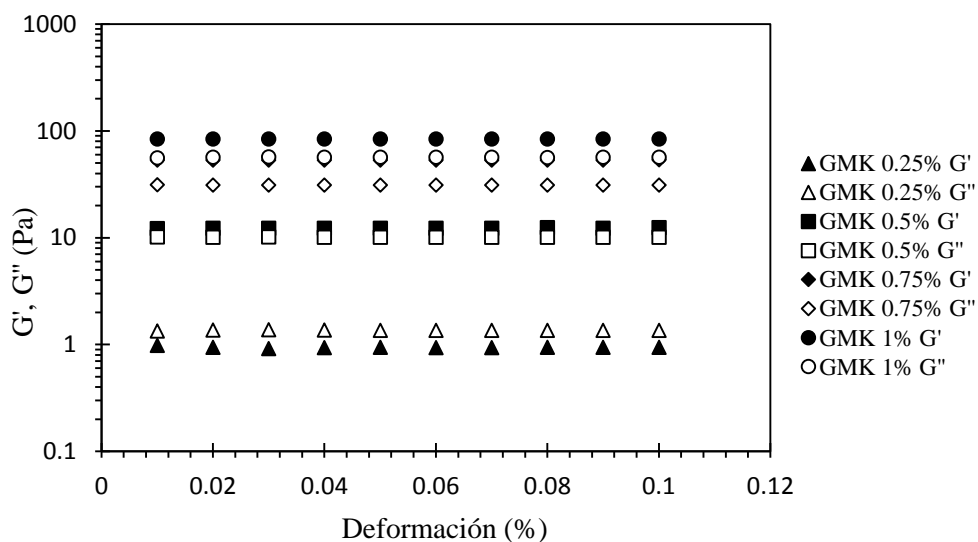


Figura 3.6.- Barrido de deformación de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK), zona de viscoelasticidad lineal.

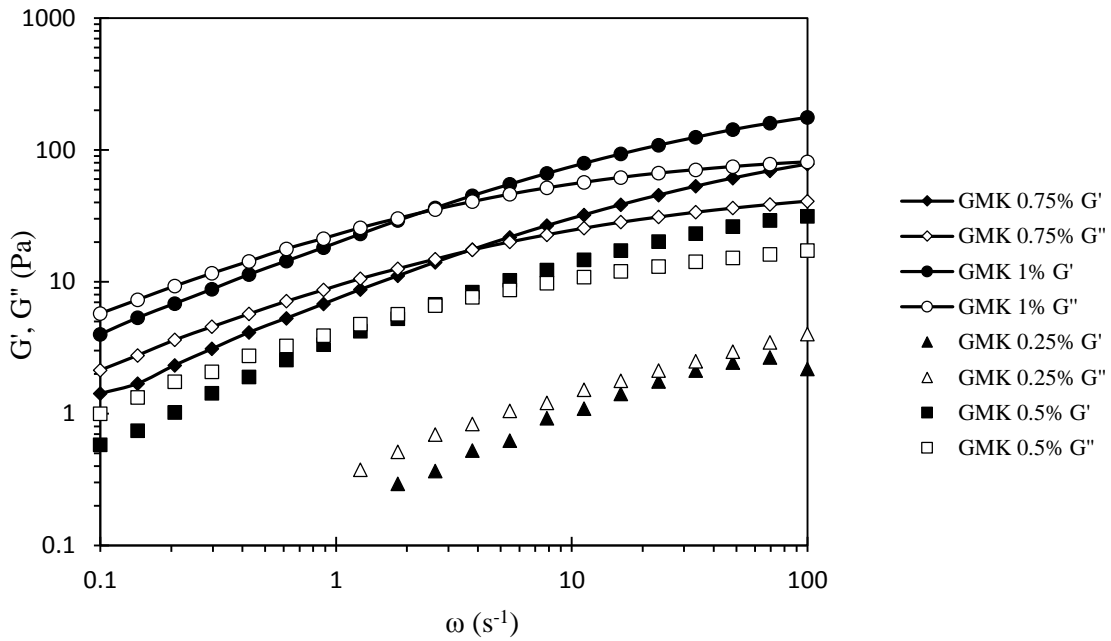


Figura 3.7.- Espectro mecánico de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK) a 25 °C.

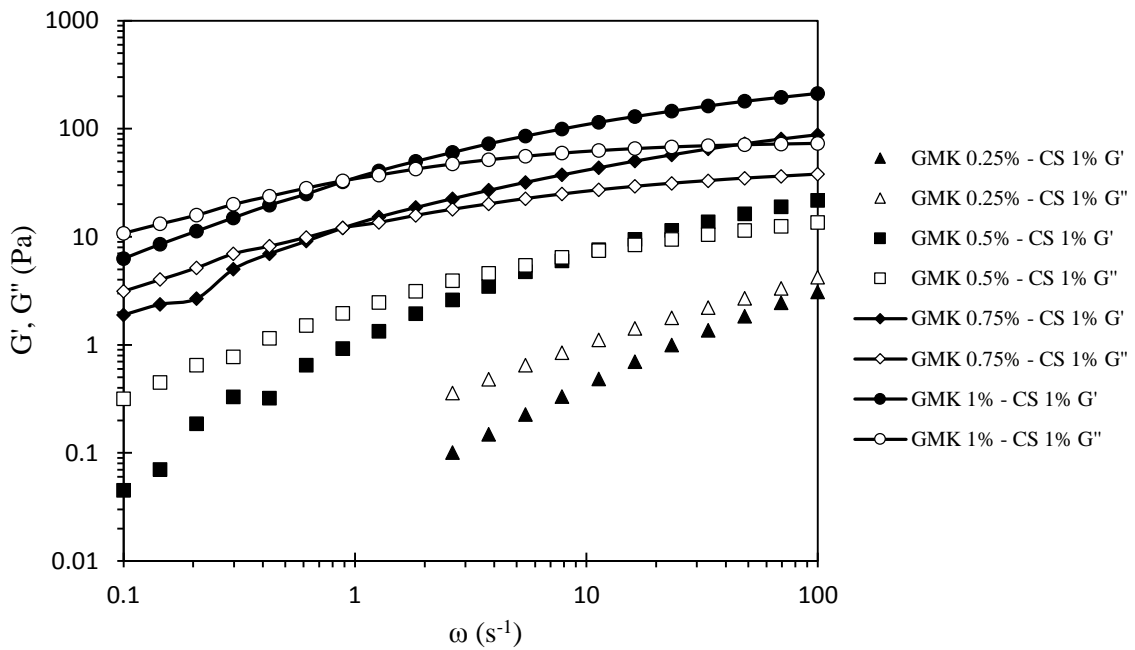


Figura 3.8.- Espectro mecánico de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK), en mezcla con caseinato de sodio (CS) al 1% a 25 °C.

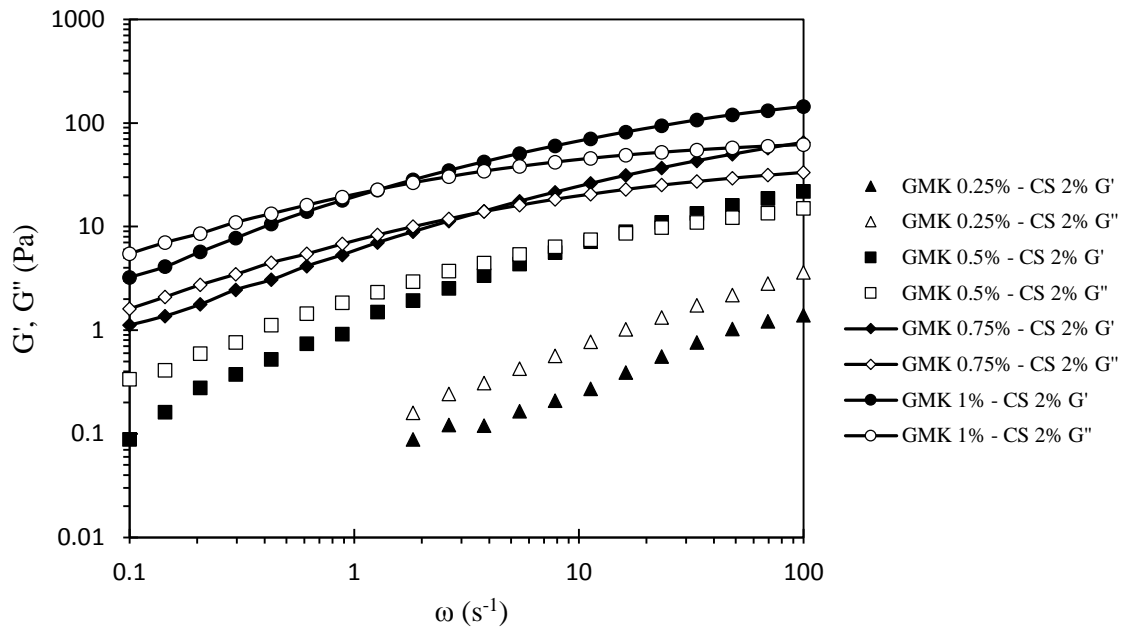


Figura 3.9.- Espectro mecánico de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK), en mezcla con caseinato de sodio (CS) al 2%, a 25 °C.

En los espectros mecánicos de los sistemas acuosos de GMK solo y en mezcla con CS, se observa que a concentración de 0.25 % de GMK, el valor del módulo de pérdida, G'' , es mayor que el de almacenamiento, G' , pero se aproximan entre sí a las frecuencias más altas; esto sugiere que el comportamiento predominante es el líquido más que el sólido, el módulo viscoso está asociado con la energía disipada por el material.

Para las concentraciones de GMK 0.5, 0.75 y 1%, solo y en mezcla con CS, el comportamiento que se observó en los espectros mecánicos fue similar al descrito para una disolución concentrada como lo reporta Steffe (1992) debido a que las curvas de G' y G'' se cortan en el intervalo de frecuencia entre 1 y 12 s^{-1} , mostrando una clara tendencia al carácter sólido a frecuencias más altas. El punto de cruce entre los módulos ocurre cuando G' y G'' son iguales, la frecuencia de cruce es un valor útil que mediante su inverso ($1/\omega$), permite determinar un tiempo característico de cada sistema; a mayor tiempo característico el comportamiento es más sólido, mientras que a menor tiempo el comportamiento tiende a líquido; en el Cuadro 3.4 se presenta el tiempo característico de los sistemas acuosos, los

valores de tiempo más altos los presentan los sistemas GMK0.75CS1 y GMK1CS1, mientras que al aumentar la concentración de CS a 2%, el valor de tiempo característico disminuye (Cuadro 3.4). Entre más cantidad de GMK, el punto de cruce se encuentra a frecuencias más bajas y esto también se presenta en el aumento de la concentración de CS del 1 al 2%.

Cuadro 3.4.- Tiempo característico de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK) en mezcla con caseinato de sodio (CS).

Sistema	Frecuencia de cruce (s⁻¹)	Tiempo característico (s)
GMK0.5	2.64 ± 0.15	0.37 ± 0.02
GMK0.75	3.79 ± 0.65	0.26 ± 0.06
GMK1	1.83 ± 0.06	0.54 ± 0.01
GMK0.5CS1	11.3 ± 0.56	0.08 ± 0.00
GMK0.75CS1	0.88 ± 0.14	1.12 ± 0.26
GMK1CS1	0.88 ± 0.15	1.12 ± 0.15
GMK0.5CS2	12.07 ± 0.21	0.08 ± 0.00
GMK0.75CS2	3.79 ± 0.14	0.26 ± 0.01
GMK1CS2	1.27 ± 0.16	0.78 ± 0.12

A pesar de que la apariencia de los sistemas acuosos a las concentraciones mayores (0.5, 0.75 y 1%) fue similar a la de un gel, el análisis viscoelástico de los materiales mostró que no se trata de un gel verdadero si no de una disolución macromolecular concentrada con base en las gráficas presentadas por Steffe (1992). El espesamiento se genera debido a los enlaces hidrógeno, interacción física, enlaces químicos y alto peso molecular que se presentan entre el polisacárido y el agua (Steffe, 1992).

Los sistemas acuosos a concentración de 0.5% de GMK solos y en mezcla con CS, son las únicas corridas que presentaron un aumento en la frecuencia de cruce al aumentar el CS, lo que se podría entender como una concentración límite para que el comportamiento viscoelástico cambie a uno más fluido en presencia del CS, como el exhibido por las concentraciones a 0.75 y 1.0% de GMK. Por otra parte, el efecto que presenta el aumento de la concentración de CS de 1 a 2%, es que la frecuencia de cruce sea mayor y, por tanto, se refleje como un tiempo característico menor a concentración de 2% de CS.

3.4 Propiedades de flujo

3.4.1 Sistemas acuosos de caseinato de sodio

Los sistemas acuosos de caseinato de sodio a 1 y 2%, mostraron independencia con el tiempo de cizallamiento y baja viscosidad (Figura 3.10), se utilizaron los datos de la curva de ascenso de la velocidad de cizalla para comparar el esfuerzo de cizalla.

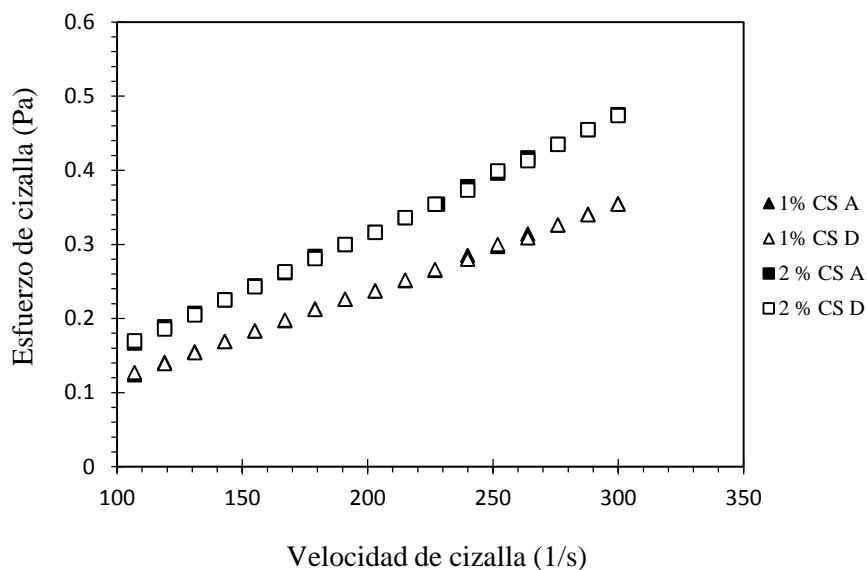


Figura 3.10.- Curva de flujo de sistemas acuosos de caseinato de sodio (CS); ascenso de $\dot{\gamma}$ y descenso de $\dot{\gamma}$.

La forma que presentan las curvas de flujo de los sistemas acuosos de CS es característica de un fluido newtoniano, debido a que existe una relación lineal entre el esfuerzo de cizalla (σ) y la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$), por lo que la pendiente de la recta representa la viscosidad (Steffe, 1992). Cuando la caseína se encuentra en una disolución similar al suero de leche, pero con poco calcio iónico (sistema acuoso), se forman pequeños agregados de forma esférica llamadas submicelas, éstas miden de 12-15 μm de diámetro y cada agregado contiene de 20 a 25 moléculas de caseína (Dickinson, 1999). El comportamiento newtoniano se debe principalmente a tres razones, peso molecular del CS, bajas concentraciones de dicho biopolímero y a los restos insolubles que se encuentran en el sistema acuoso (Rao, 2007). Probablemente, en los sistemas acuosos de CS la mayoría de las partes hidrofóbicas de las moléculas están encerradas en el centro de las submicelas, mientras que muchos de los grupos

cargados están en la capa exterior más hidrofílica (Del Castillo y Mestres, 2004). En la Figura 3.11 se presenta la gráfica de viscosidad en función de la velocidad de cizalla de los sistemas acuosos de CS al 1 y 2%; y se puede observar que la viscosidad es constante dentro del intervalo de velocidad de cizalla comprendido entre 100 y 300 s⁻¹. En el Cuadro 3.5 se muestra un resumen de la viscosidad de los sistemas acuoso de CS.

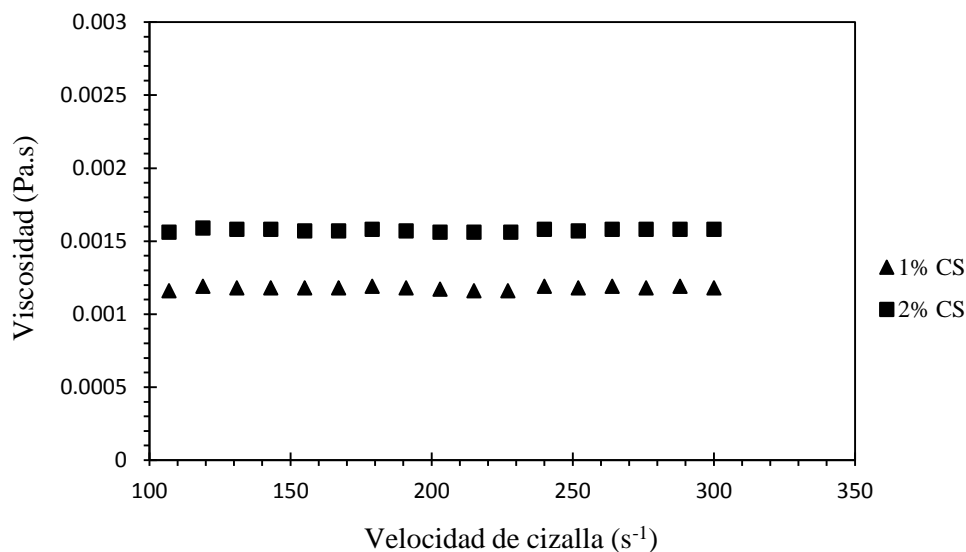


Figura 3.11.- Curva de flujo de sistemas acuosos de caseinato de sodio (CS) 1 y 2% a 25 °C.

Cuadro 3.5.- Viscosidad de sistemas acuosos de caseinato de sodio (CS) 1 y 2% a 25 °C.

Sistema	Viscosidad (Pa.s)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	Coefficiente de correlación (r ²)
CS1	1.2 x 10 ⁻³ (± 0)	100-300	0.999
CS2	1.6 x 10 ⁻³ (± 5.77 x 10 ⁻⁵)	100-300	0.999

3.4.2. Sistemas acuosos de glucomanano de konjac

En la etapa 1 del programa A (incremento del esfuerzo de cizalla de 1 a 25 Pa) que se aplicó para el estudio de las propiedades de flujo bajo cizalla estacionaria, los sistemas acuosos de

GMK a concentración de 0.25, 0.5 y 0.75% presentaron una pequeña zona de viscosidad constante a bajas velocidades de cizalla con una región fluidificante (Figura 3.12).

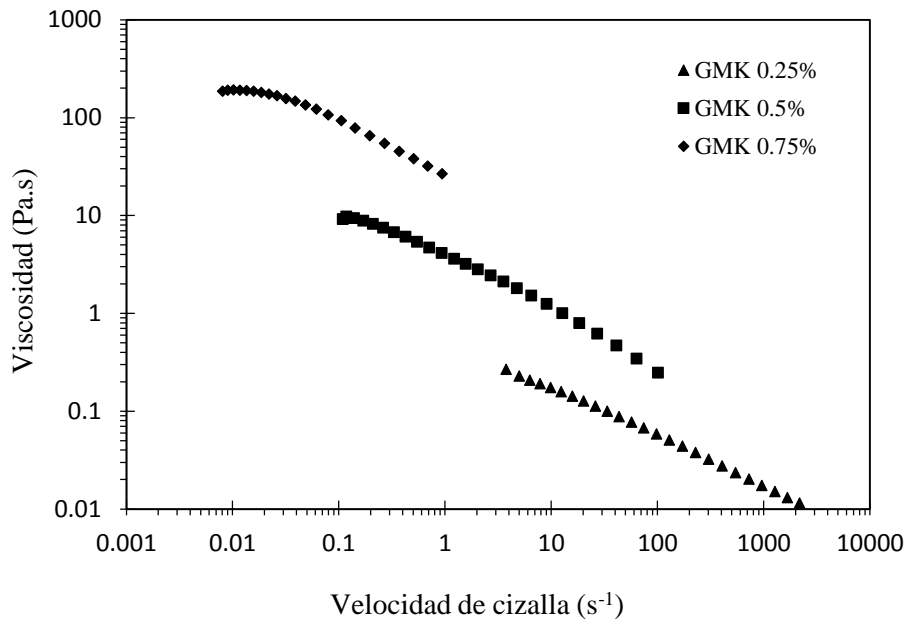


Figura 3.12.- Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK) a 0.25, 0.5 y 0.75%.

Los resultados obtenidos concuerdan con los reportados para GMK en Wang et al., 2012; Yaseen *et al.*, 2005.

En la curva de viscosidad, se observó que la viscosidad (η) disminuyó al aumentar la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$), este comportamiento es característico de un material fluidificante a la cizalla; sin embargo, al no presentarse una relación totalmente lineal en una escala logarítmica, se percibe que el modelo reológico es más complejo que el de la potencia. Este comportamiento se puede denotar como “comportamiento estructural” y tiene una explicación microscópica relacionada con la ordenación que se produce en el interior del fluido como consecuencia de la aplicación de la cizalla (Rao, 2007).

En la Figura 3.13 se presentan las curvas de flujo características de los sistemas acuosos de GMK a concentraciones 0.25, 0.5, 0.75% a 25 °C, obtenidas después de aplicar las etapas 3

y 4 (ascenso y descenso de velocidad de cizalla). Se observó que las curvas de flujo coincidieron y no mostraron dependencia con el tiempo de cizallamiento, por lo tanto, se encontraban en equilibrio estructural. La forma de estas curvas es característica de un material no newtoniano del tipo fluidificante, ya que la relación entre el esfuerzo de cizalla (σ) y la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) no es lineal.

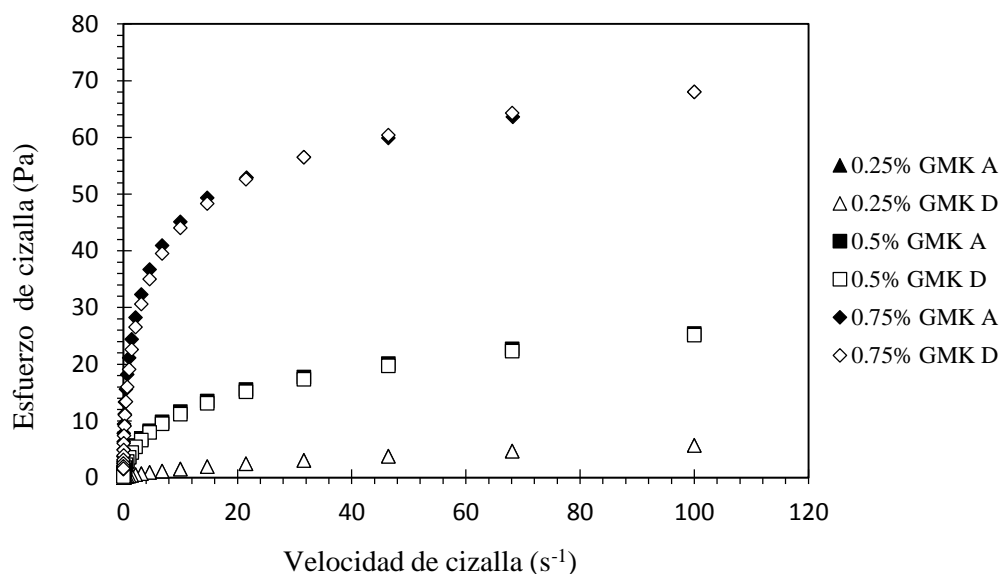


Figura 3.13.- Curvas de flujo de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK), ascenso de $\dot{\gamma}$ y descenso de $\dot{\gamma}$.

Por otra parte, en la curva de flujo del sistema acuoso de GMK al 1% se aprecia que las curvas de ascenso y descenso no coinciden presentando así ligera dependencia con el tiempo de cizallamiento (Figura 3.14). Se dice que los sistemas dependientes con el tiempo de cizallamiento presentan un comportamiento tixotrópico, esto se debe a que las macromoléculas se encuentran unidas entre sí por fuerzas débiles y al presentarse una fuerza hidrodinámica alta durante el cizallamiento, los vínculos entre las partículas se rompen como resultado de una reducción en el tamaño de las unidades estructurales que a su vez ofrecen una menor resistencia a fluir (Rao, 2007).

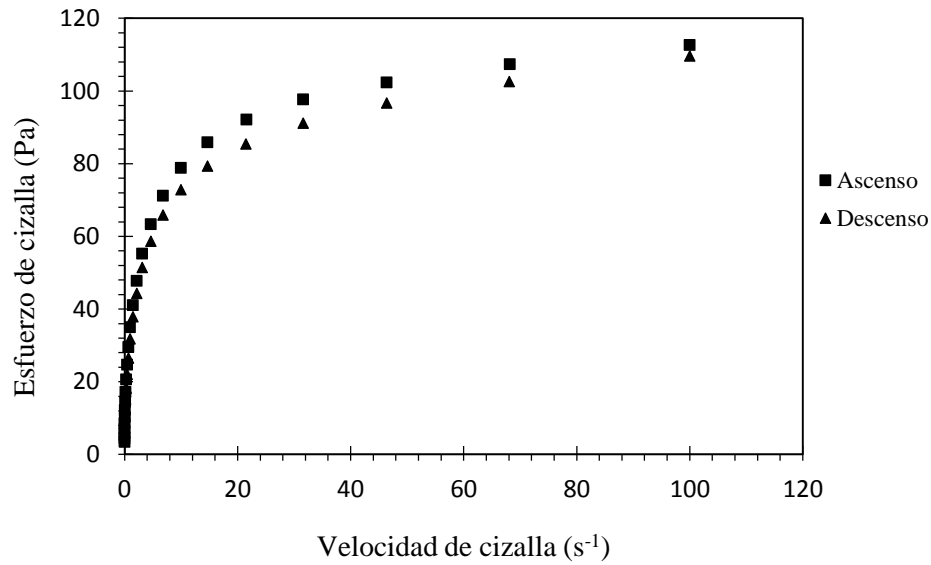


Figura 3.14.- Curva de flujo, sistema acuoso de glucomanano de konjac al 1%, a 25 °C

Con el fin de evaluar el comportamiento del sistema acuoso de GMK al 1% en condiciones estacionarias, las muestras se analizaron con el programa B, en donde se aplicó un pre-cizallamiento constante a 100 s⁻¹ durante 100 segundos (Figura 3.15) y se observó que después de 70 segundos, el material ya no era dependiente del tiempo de cizallamiento. Después del cizallamiento a 100 s⁻¹, se determinó la curva de flujo de 100-0.01 s⁻¹ y de 0.01-100 s⁻¹.

La Figura 3.16 muestra la curva de flujo del sistema acuoso de GMK al 1%, en donde se observó que las curvas de descenso y ascenso coincidieron sin presentar dependencia con el tiempo de cizallamiento y por lo tanto se encuentra en equilibrio estructural. El sistema acuoso al 1% de GMK también presentó un comportamiento no newtoniano, al igual que los sistemas acuosos a concentraciones de 0.25, 0.5 y 0.75%.

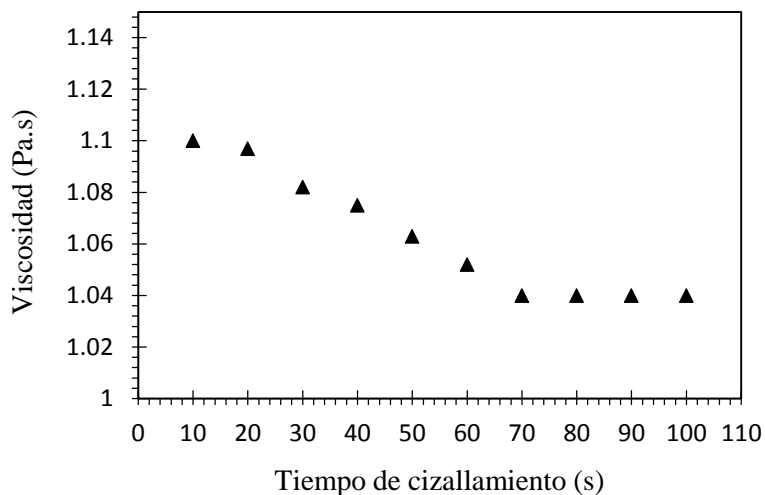


Figura 3.15.- Pre-cizallamiento constante del sistema acuoso de glucomanano de konjac (GMK) al 1% a 100 s^{-1} .

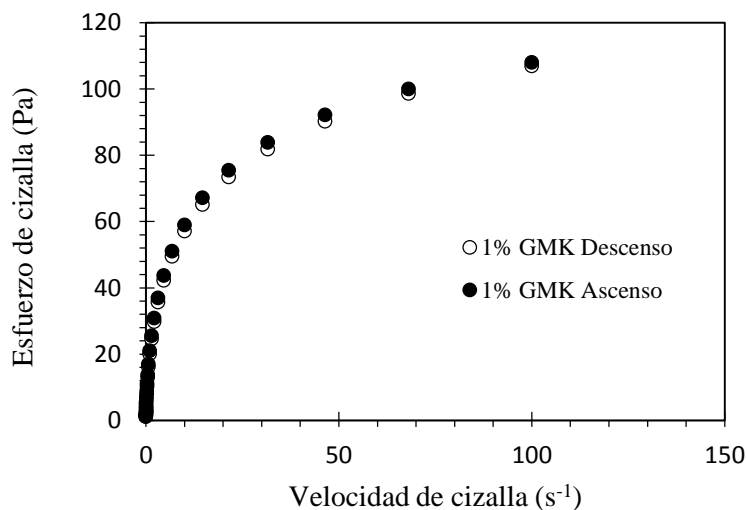


Figura 3.16.- Curva de flujo después de cizallamiento constante (100 s^{-1}) sistema acuoso de glucomanano de konjac (GMK) al 1%.

Las curvas de viscosidad en función de la velocidad de cizalla de los sistemas acuosos de GMK, se ajustaron a distintos modelos reológicos buscando obtener un coeficiente de correlación (r^2) cercano a la unidad y una desviación estándar baja. El modelo reológico que se ajustó mejor en este caso fue el de Carreau (Ec. 3.1), que describe la dependencia de la

viscosidad en función de la velocidad de cizalla de dispersiones acuosas de polímeros en alimentos:

$$\eta = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{(1 + (\lambda * \dot{\gamma})^2)^p} + \eta_\infty \quad (3.1)$$

Donde η es la viscosidad en función de la velocidad de cizalla contante (Pa.s), $\dot{\gamma}$ representa la velocidad de cizalla (s^{-1}), η_0 es la viscosidad constante a velocidad de cizalla baja (Pa.s), η_∞ es la viscosidad constante a altas velocidades de cizalla (Pa.s), el parámetro “ λ ” es una constante relacionada con el tiempo característico (asociado a la relajación), y “ p ” una constante relacionada con el índice de comportamiento al flujo (n) (Rao, 2007).

Debido a que η_∞ presenta valores muy bajos en dispersiones de polímeros presentes en alimentos, es difícil de determinar experimentalmente Rao (2007) reporta que generalmente el parámetro η_∞ se descarta en el modelo de Carreau como en el de Cross, sobre todo cuando el valor es inferior a la viscosidad del solvente (por ejemplo, agua) por esta razón se consideró despreciable en el ajuste de los datos experimentales.

Las Figuras 3.16 y 3.17 muestran el ajuste realizado al modelo de Carreau a los sistemas acuosos de GMK (0.25, 0.5, 0.75 y 1%), donde se observa que este modelo permite un buen ajuste de los resultados experimentales; los cuales se resumen en el Cuadro 3.6.

El parámetro η_0 presentó un aumento directamente proporcional a la concentración del polisacárido; esto a causa de las interacciones intermoleculares, los polisacáridos que presentan enlaces β -1,4 como el GMK, adoptan configuraciones de hebras extendidas y, por tanto, se presentan valores elevados de viscosidad a velocidad de cizalla baja (η_0) a consecuencia del entrecruzamiento de las cadenas o hebras poliméricas (Lapasin y Pricl, 1995). Normalmente los sistemas concentrados de polisacáridos exhiben comportamiento fluidificante a la cizalla y la viscosidad disminuye a consecuencia del rompimiento de las hebras (Gao y Nishinari, 2004; Lapasin y Pricl, 1995; Mei *et al.*, 2011).

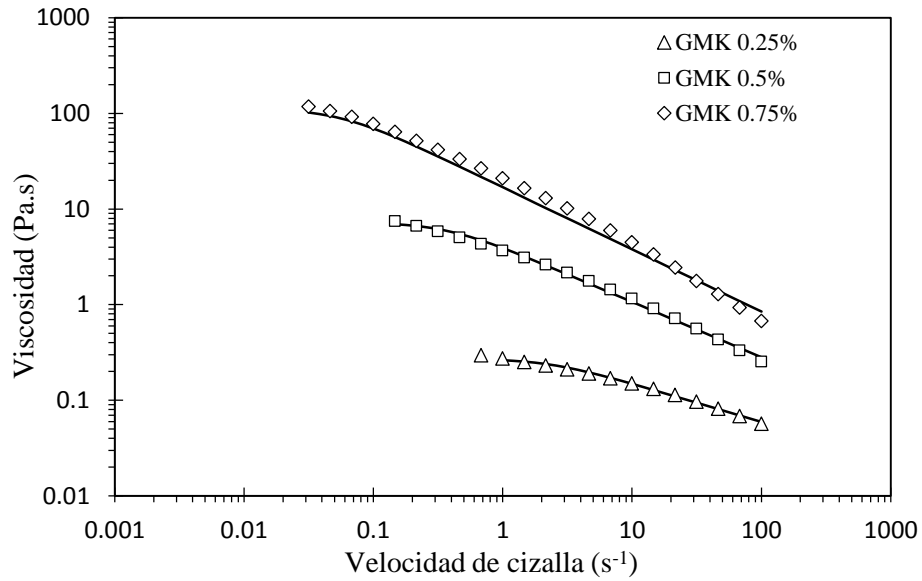


Figura 3.17.- Viscosidad de sistemas acuosos de GMK (0.25, 0.5, 0.75%), ajuste al modelo reológico de Carreau (línea continua).

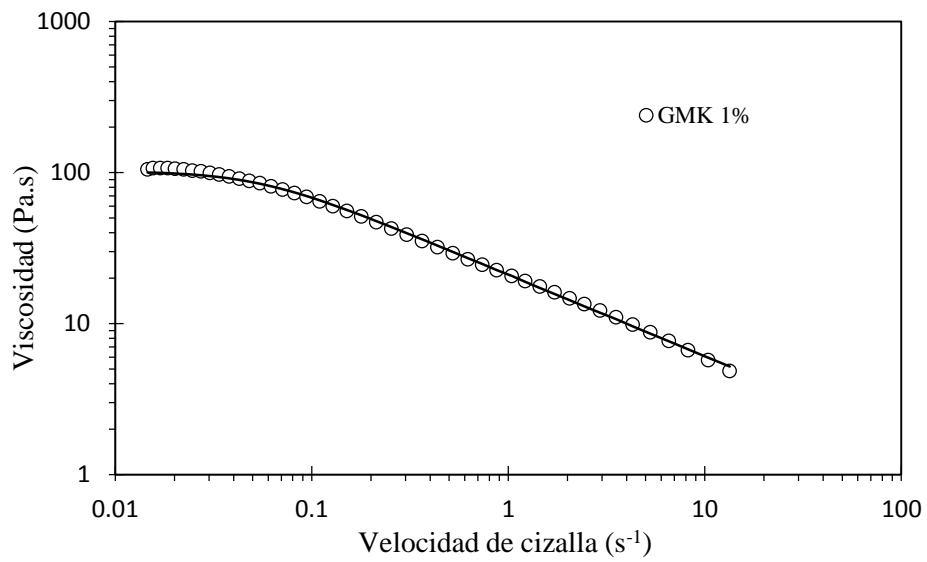


Figura 3.18.- Viscosidad del sistema acuoso de GMK 1%, ajuste al modelo Carreau (línea continua).

Cuadro 3.6.- Parámetros del modelo de Carreau de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK) al 0.25, 0.5, 0.75 y 1%.

Sistema	Modelo	Parámetros reológicos			$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)
		η_0 (Pa.s)	λ (s)	p	
GMK0.25	Carreau	0.28 (± 0.017)	0.48 (± 0.057)	0.20 (± 0.001)	(0.68-100)
GMK0.5	Carreau	7.45 (± 0.298)	2.91 (± 0.318)	0.28 (± 0.002)	(0.14-100)
GMK0.75	Carreau	39.14 (± 1.583)	9.47 (± 0.613)	0.28 (± 0.005)	(0.031-100)
GMK1	Carreau	101.87 (± 3.020)	17.56 (± 0.919)	0.26 (± 0.005)	(0.014-10)

3.4.3. Sistemas acuosos de glucomanano de konjac en mezcla con caseinato de sodio

Las curvas de flujo de los sistemas acuosos de GMK (0.25, 0.5, 0.75, 1%) en mezcla con CS (1 y 2%) obtenidas después de aplicar velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) no mostraron un comportamiento tixotrópico (Figura 3.19 y 3.20). Al igual que los sistemas acuosos solo de GMK, se observó que las mezclas de este polisacárido con CS exhiben una disminución de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla, presentando también un comportamiento fluidificante a la cizalla puesto que la relación entre el esfuerzo de cizalla (σ) y la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) no fue lineal. El comportamiento de los sistemas se describe por el modelo reológico de Carreau, al igual que los sistemas acuosos únicamente con GMK.

Al comparar las curvas de viscosidad entre las mezclas de GMK y CS al 1 y 2% (Figura 3.21), se observa el predominio de las propiedades reológicas del polisacárido sobre las de la proteína, ya que la forma de la curva es similar a la de la dispersión acuosa del GMK.

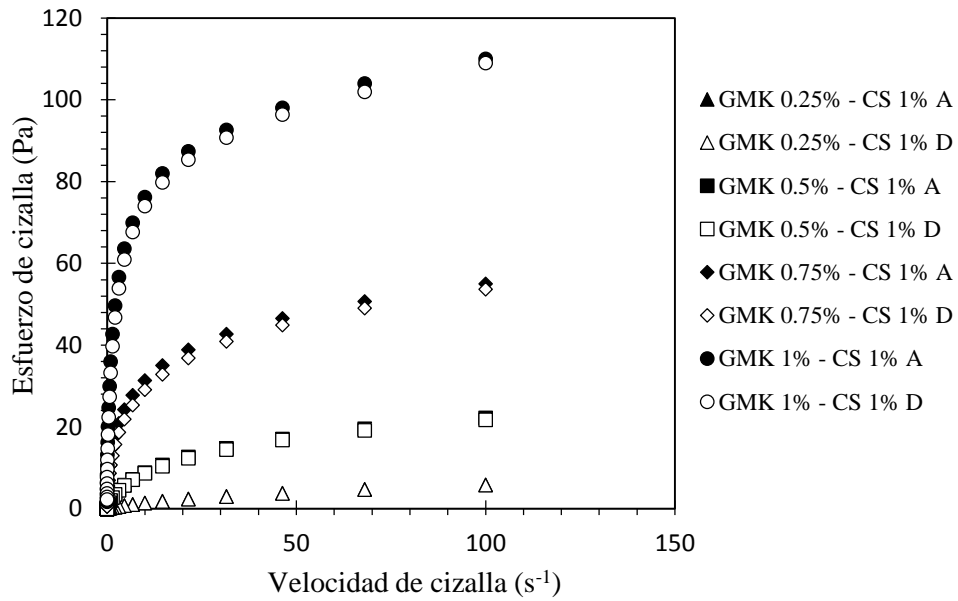


Figura 3.19.- Curva de flujo de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK) en mezcla con caseinato de sodio (CS) al 1%, ascenso y descenso de $\dot{\gamma}$.

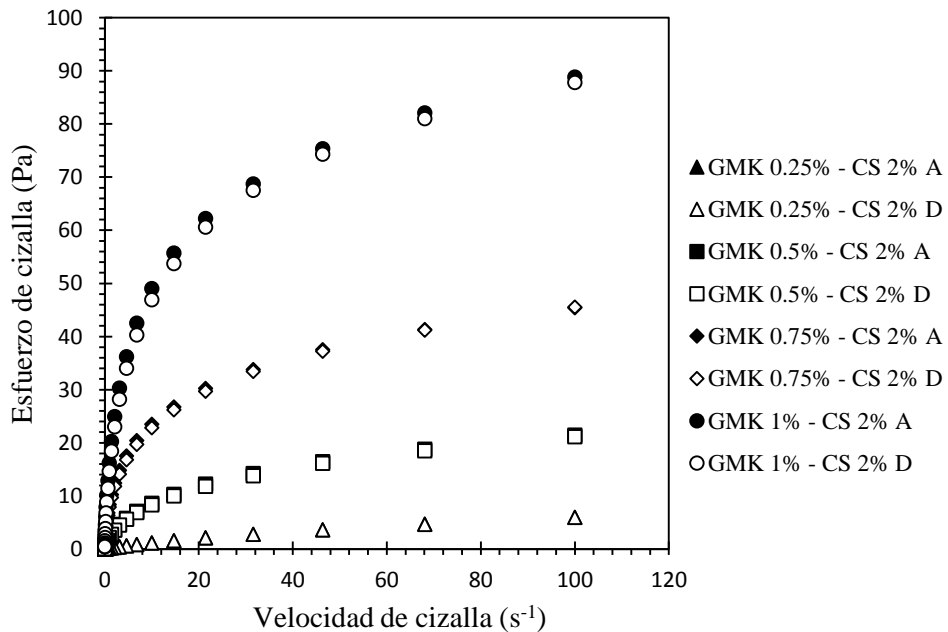


Figura 3.20.- Curva de flujo de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK) en mezcla con caseinato de sodio (CS) al 2%, ascenso y descenso de $\dot{\gamma}$.

Al aumentar la concentración de la proteína de 1 a 2%, se percibe una disminución de la viscosidad a velocidad de cizalla baja (η_0) en los sistemas a concentraciones de 0.75 y 1% de GMK. Este es el efecto que tiene el aumento de la cantidad de partículas de CS en los sistemas acuosos, ya que se genera una interferencia por parte de las submicelas del caseinato en la interacción entre las propias hebras de GMK, lo que se refleja en una baja de viscosidad; de forma similar a como se ha reportado para el CS en mezcla con goma gelana (Sosa-Herrera *et al.*, 2008).

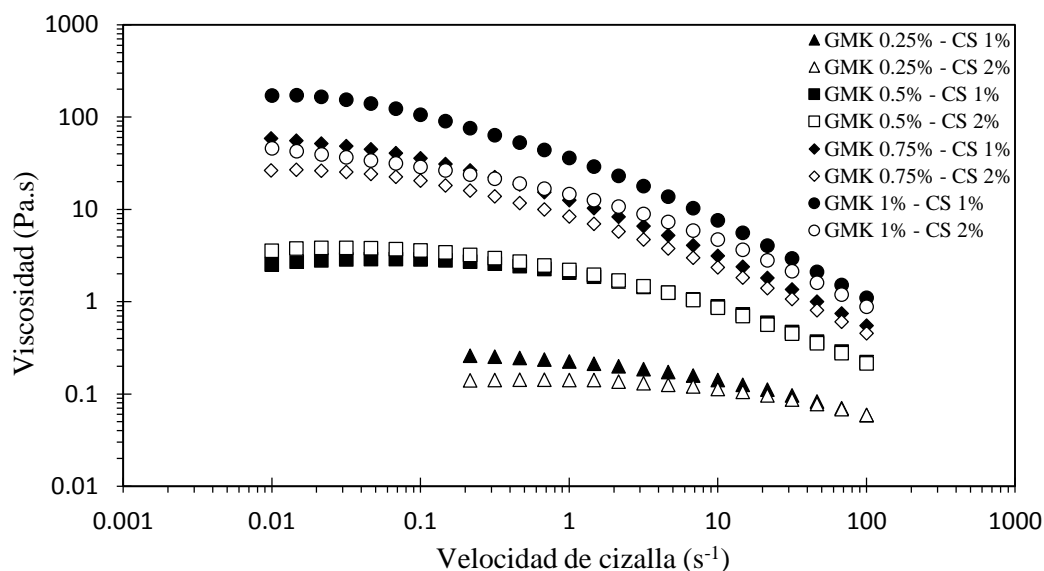


Figura 3.21.- Curva de viscosidad en función de la velocidad de cizalla de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK) al 0.25, 0.5, 0.75 y 1%, en mezcla con caseinato de sodio (CS) 1 y 2%.

En el Cuadro 3.7 se presentan los parámetros reológicos de los sistemas acuosos en mezcla; se observa que predominaron las propiedades reológicas del polisacárido debido a la similitud de la curva de viscosidad y de los valores de η_0 , con los valores de la caracterización reológica de la dispersión del GMK. El valor de η_0 fue directamente proporcional a la concentración del GMK y la presencia del CS disminuye en un 43.37% y en un 62.02% el valor de η_0 , al 1% y 2% respectivamente. A pesar de que la apariencia de los sistemas acuosos en mezcla entre GMK y CS se presenta como sistemas en el que las dos macromoléculas co-existen, al revisar el papel individual de la proteína, del polisacárido y

en conjunto las mezclas de proteína-polisacárido, se pueden clasificar como no afines. Los valores elevados de η_0 son a causa de la conformación de cadenas extendidas de GMK y el entre cruzamiento de éstas; el efecto de reducción que presenta η_0 por la presencia del CS se debe a la co-solubilidad o incompatibilidad entre los biopolímeros en el medio acuoso; probablemente las pequeñas partículas de CS se sitúan entre la molécula de GMK e interfieren en el entrecruzamiento de sus hebras extendidas. Los sistemas acuosos diluidos, presentan interacciones dentro de la mezcla, las biomoléculas se distribuyen de manera uniforme y cada macromolécula ignora la presencia de la otra, al aumentar la concentración en el sistema, puede generarse una aglomeración dependiendo del tipo de interacción (Tolstoguzov, 1991).

Cuadro 3.7.- Parámetros del modelo de Carreau de sistemas acuosos de glucomanano de konjac (GMK) al 0.25, 0.5, 0.75 y 1% en mezcla con caseinato de sodio (SC) al 1 y 2%.

Sistema	Modelo	Parámetros reológicos			$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)
		η_0 (Pa.s)	λ (s)	p	
GMK0.25CS1	Carreau	0.22 $\sigma= 1.64 \times 10^{-2}$	0.30 $\sigma= 1.07 \times 10^{-2}$	0.18 $\sigma= 9.07 \times 10^{-3}$	(0.2-100)
GMK0.5CS1	Carreau	1.95 $\sigma= 5.34 \times 10^{-2}$	0.43 $\sigma= 1.17 \times 10^{-2}$	0.29 $\sigma= 7.88 \times 10^{-3}$	(0.01-100)
GMK0.75CS1	Carreau	22.07 $\sigma= 9.65 \times 10^{-1}$	1.81 $\sigma= 7.86 \times 10^{-2}$	0.34 $\sigma= 1.69 \times 10^{-3}$	(0.01-100)
GMK1CS1	Carreau	57.68 $\sigma= 2.06$	1.52 $\sigma= 7.17 \times 10^{-2}$	0.30 $\sigma= 1.12 \times 10^{-1}$	(0.01-100)
GMK0.25CS2	Carreau	0.20 $\sigma= 4.24 \times 10^{-3}$	0.33 $\sigma= 1.75 \times 10^{-2}$	0.16 $\sigma= 3.51 \times 10^{-3}$	(0.2-100)
GMK0.5CS2	Carreau	3.84 $\sigma= 9.90 \times 10^{-2}$	1.48 $\sigma= 4.31 \times 10^{-2}$	0.28 $\sigma= 5.77 \times 10^{-4}$	(0.01-100)
GMK0.75CS2	Carreau	25.36 $\sigma= 1.03$	1.63 $\sigma= 3.06 \times 10^{-2}$	0.26 $\sigma= 1.00 \times 10^{-3}$	(0.01-100)
GMK1CS2	Carreau	38.63 $\sigma= 2.69$	1.71 $\sigma= 1.73 \times 10^{-2}$	0.32 $\sigma= 1.73 \times 10^{-2}$	(0.01-100)

CONCLUSIONES

En cuanto al tamaño de partícula, el CS presentó valores de 90 y 100 μm para las concentraciones de 1 y 2% respectivamente, al aplicar ultrasonido durante la prueba se obtuvieron gráficos multimodales, donde se observó agregación de las moléculas de caseinato y una ligera disgregación hacia valores entre 56 y 66 μm ; las mezclas de glucomanano de konjac al 0.75% y caseinato de sodio a 1%, exhibieron valores de tamaño de partícula desde 112 hasta 315 μm , sin embargo, al aumentar la concentración a 2% de caseinato de sodio, no se observaron partículas con valores superiores a 160 μm . El efecto del ultrasonido sobre los sistemas acuosos en mezcla provocó disgregación y agregación al mismo tiempo. Los tamaños de partícula elevados de los sistemas acuosos, se deben al alto peso molecular, radio hidrodinámico (formas de esferas) que presentan las hebras de glucomanano de konjac. La agregación de las moléculas al aplicar el ultrasonido pudo ser debido a la asociación entre las micelas de caseinato de sodio y algunas hebras de glucomanano de konjac.

El comportamiento viscoelástico de los sistemas acuosos a concentración de 0.25% de glucomanano de konjac, solo y en mezcla; fue característico de un material fluido, donde el módulo de pérdida, G'' , es mayor que el de almacenamiento, G' y que estos no se cruzan a medida que aumenta la frecuencia. Para las concentraciones de glucomanano de konjac a 0.5, 0.75 y 1%, solo y en mezcla con caseinato de sodio, el comportamiento viscoelástico fue similar al de una disolución concentrada de polímero, debido a que las curvas de G' y G'' se interceptan en un intervalo de frecuencia entre 1 y 12 s^{-1} ; mostrando un carácter sólido a frecuencias elevadas. Las concentraciones de 5% de glucomanano de konjac se comportaron como una concentración límite para que el comportamiento viscoelástico cambie a uno más fluido. Se llegó a la conclusión que el aumento del caseinato de sodio del 1 al 2% desplaza el cruce de los módulos a una frecuencia más alta relacionada a un comportamiento más fluido.

En las pruebas de flujo, los sistemas acuosos de caseinato de sodio presentaron un comportamiento newtoniano al 1 y 2%, debido al peso molecular, baja concentración, así como los restos insolubles que se encuentran en el sistema. El glucomanano de konjac en

disolución acuosa, exhibió un comportamiento no newtoniano del tipo fluidificante a la cizalla, al igual que los sistemas acuosos de glucomanano en mezcla con caseinato de sodio, el modelo reológico que se ajustó mejor fue el Carreau, el cual describe la dependencia de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla de dispersiones acuosas de alimentos. El parámetro η_{∞} se consideró despreciable en el ajuste de los datos experimentales y η_0 presentó un aumento directamente proporcional a la concentración del polisacárido, con valores elevados.

La presencia del CS en los sistemas acuosos, disminuye en un 43.37% y en un 62.02% aproximadamente el valor de η_0 , al 1% y 2% respectivamente. Los valores elevados de η_0 son a causa de la conformación de cadenas extendidas de GMK y el entrecruzamiento de éstas; el efecto de reducción que presenta η_0 por la presencia del CS se puede deber a la solubilidad o incompatibilidad entre los biopolímeros en el medio acuoso; probablemente las pequeñas partículas de CS se sitúan entre la molécula de GMK e interfieren en el entrecruzamiento de sus hebras extendidas.

REFERENCIAS

- Alonso, M., Teijeiro, D., Remuñan, C., Alonso, J. (2008). Glucomannan, a promising polysaccharide for biopharmaceutical purposes. *European Journal Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 72, 453–462.
- Arias, E. B. (2012). *Biomoléculas: Una Introducción Estructural a la Bioquímica*. Salamanca, España: Ediciones Universidad de Salamanca.
- Brown, D. (2000). *Aroids: Plants of the Arum Family*. Portland, Oregon: Timber Press.
- Burgess, D. J. (1990). Practical analysis of complex coacervate systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 140, 227-238.
- Chaobo, X., Shanjun, G., Lina, Z. (2000). Blend films from konjac glucomannan and sodium alginate solutions and their preservative effect. *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 617-626.
- Chua, M., Baldwin, T. C., Hocking T. J., Chan K. (2010). Traditional uses and potential health benefits of *Amorphophallus konjac* K. Koch ex N.E.Br. *Journal of Ethnopharmacology*, 128, 268-278.
- Cilas. (2004). Particle size analyzer cilas 930 user manual. Francia: Cilas.
- Cooper, C. L., Dubin, P. L., Kayitmazer, A. B., Turksen, S. (2005). Polyelectrolyte-protein complexes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 10, 52-72.
- Dalgleish, D. (2010). On the structural models of bovine casein micelles; review and possible improvements. *Soft Matter*, 7, 2265–2272.
- Del Castillo, S. R., Mestres, L. R. (2004). *Productos lácteos. Tecnología*. Cataluña. Ediciones UPC.
- Dickinson, E. (1999). Caseins in emulsions: interfacial properties and interactions. *International Dairy Journal*, 9, 305-312.
- Dickinson, E. (2000). Hydrocolloids and emulsion stability. En *Handbook of Hydrocolloids*; Phillips, G., Williams, P. (Eds) (2^a ed., pp. 23-47). Abington, Reino Unido: Woodhead Publishing Limited.
- Dickinson, E. (2006). Colloid science of mixed ingredients. *Soft Matter*, 2, 642-652.
- Dickinson, E., Golding, M. (1997). Depletion flocculation of emulsions containing unadsorbed sodium caseinate. *Food Hydrocolloids*, 11, 13-18.

- Dickinson, E., Semenova, M. G., Antipova, A. S. (1998). Effect of high methoxyl pectin of properties of casein-stabilized emulsions. *Food hydrocolloids*, 12, 425-432.
- Dickinson, E., Whyman, R. H., Dalgleish, D. G. (1987). Colloidal properties of model oil-in-water food emulsions stabilized separately by α_{s1} -casein, β -casein and κ -casein. En *Food emulsions and foams*; Dickinson, E. (Ed) (pp. 40-51). Londres, Reino Unido: Royal Society of Chemistry.
- Fang, W.X., Wu, P.W. (2004). Variations of konjac glucomannan (KGM) from *Amorphophallus konjac* and its refined powder in China. *Food Hydrocolloids*, 18, 167–170.
- Fichtali, J., van de Voort, F., Doyon, G. (1993). A rheological model for sodium caseinate. *Journal of Food Engineering*, 19, 203-211.
- Galazka, V. B., Smith, D., Ledward, D. A., Dickinson, E. (1999). Interactions of ovalbumin with sulphated polysaccharides: effects of pH, ionic strength, heat and high pressure treatment. *Food Hydrocolloids*, 13, 81-88.
- Gao, S., Nishinari, K. (2004). Effect of deacetylation rate on gelation kinetics of glucomannan. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 15, 241–249.
- Ghosh, A. K., Bandyopadhyay, P. (2012). Polysaccharide-Protein Interactions and Their Relevance in Food Colloids. En *The Complex World of Polysaccharides*; Karunaratne, N. (pp. 395-408) Rijeka, Croacia: Intech.
- Herranz, B., Tovar, C., Solo de Zoldívar, B., Borderias, J. (2013). Influence of alkali and temperature on glucomannan gels at high concentration. *LWT – Food Science and Technology*, 51, 500-506.
- Hill, S. E., Ledward, D. A., Mitchell, J. R. (1998). Functional properties of food macromolecules. Gaithersburg, Maryland, Reino Unido: Aspen publishers, Inc.
- Huang, L., Takahashi, R., Kobayashi, S., Kawase, T., Huang, K. (2002). Gelation behaviour of native and acetylated konjac glucomannan. *Biomacromolecules*, 3, 1296–1303.
- Kayitmazer, A. B., Strand, S. P., Tribet, C., Jaeger, W. (2007). Mesophase separation and probe dynamics in protein-polyelectrolyte coacervates. *Soft Matter*, 3, 1064-1076.
- Kishida, N., Okimashu, S., Kamata, T. (1978). Molecular weight and intrinsic viscosity of konjac glucomannan. *Agricultural and Biological Chemistry*, 42, 1645–1650.

- Kohyama, K., Lida, H., Nishinari, K. (1993). A mixed system composed of different molecular weights konjac glucomannan and kappa carrageenan: large deformation and dynamic viscoelastic study. *Food Hydrocolloids*, 7, 213–226.
- Koroskenyi, B., McCarthy, S. P. (2001). Synthesis of acetylated konjac glucomannan and effect of degree of acetylation on water absorbency. *Biomacromolecules*, 2, 824-826.
- Kruif, C. G., Tuinier, R. (2001). Polysaccharide protein interactions. *Food hydrocolloids*, 15, 555-563.
- Lapasin, R., Prici, S. (1995). Rheology of Industrial Polysaccharides; Theory and Applications. New York, U.S.A.: Springer - Verlag.
- Leman, J., Kinsella, J. E. (1989). Surface activity, film formation, and emulsifying properties of milk proteins. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 28, 115-138.
- Loveday, S., Rao, A., Creamer, L., Singh, H. (2010). Rheological behavior of high-concentration sodium caseinate dispersions. *Journal of food science*, 75, 30-35.
- Li, B., Kennedy, J. K., Peng, J. L., Yie, X., Xie, B. J. (2006). Preparation and performance evaluation of glucomannan–chitosan–nisin ternary antimicrobial blend film. *Carbohydrates Polymere*, 65, 488–494.
- Liang, Y., Gillies, G., Patel, H., Matia-Merino, L., Ye, A., Golding, M. (2013). Physical stability, microstructure and rheology of sodium-caseinate stabilized emulsions as influenced by protein concentration and non adsorbing. *Food Hydrocolloids*, 36, 245-255.
- Li, B., Xia, J., Wang, Y., Xie, B. (2005). Grain-size effect on the structure and antiobesity activity of konjac flour. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 7404-707.
- Liu, P. Y., Lin, Z. S., Guo, Z. X. (1998). Research and utilization of *Amorphophallus* in China. *Acta Botanica Yunnanica*, 10, 48–61.
- Martínez-Padilla, L.P. (2012). Guía de uso rápido del reómetro MCR-301. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, documentación interna LAPRYFAL, Cuautitlán Izcalli México.
- McCleary, B. (2003). Dietary fibre analysis. *Proceedings of the Nutrition Society*, 62, 3–9.
- Mei, T., Xu, X., Li, B., Li, J., Cui, B., Zhou, B., Ablaye, W. (2011). Synergistic interaction of konjac glucomannan and gellan gum investigated by rheology and texture analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 1363-1370.

- Meng, F., Zheng, L., Wang, Y., Liang, Y., Zhong, G. (2014). Preparation and properties of konjac glucomannan octenyl succinate modified by microwave method. *Food Hydrocolloids*, 38, 2015-210.
- Miyoshi, E., Takaya, T., Nishinari, K. (1998). Effects of glucose, mannose and konjac glucomannan on the transition from gel to sol in gellan gum aqueous solutions by rheology and DSC. *Polymers Gels*, 6, 273–290.
- Moss, J. M., Van Damme, M., Murphy, M. (1997). Dependence of salt concentration on glycosaminoglycan-lysozyme interactions in cartilage. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 348, 49-55.
- Nguyen, T., Do, T., Nguyen, T., Pham, L., Nguyen, V. (2010) Characterization of glucomannan from some amorphophallus species in Vietnam. *Carbohydrate Polymers*, 80, 308-311.
- Nieto, M. B. (2014). Gum polysaccharide as texturizing systems. En *Functionalizing carbohydrates for food applications: texturizing and bioactive/flavor delivery systems*; Embuscado, M., E. (pp. 81-253). Pennsylvania, E.U.A.: Destech Publications, Inc.
- Nishinari, K. (2000). Konjac glucomannan. *Developments in Food Science*, 41, 309–330.
- Nishinari, K. (1992). Review of the physico-chemical characteristics and properties of konjac mannan. *Food Hydrocolloids*, 6, 199–222.
- Ozu, E. M., Baianu, I. C., Wei, L. S. (1993). Physical and chemical properties of glucomannan gels and related polysaccharides. *Physics and Chemistry Food Process*, 2, 487–517.
- Peiying, L. (2004). Konjac. Beijing, China: China Agriculture Press.
- Rao, M. (2007). Rheology of Fluid and Semisolid Foods: Principles and Applications (2^a ed.). New York, U.S.A.: Springer.
- Sanchez, C., Paquin, P. (1997). Protein and protein-polysaccharide microparticles. En S. Damodaran, y A. Paraf, *Food Proteins and Their Applications* (págs. 503-528). New York: Marcel Dekker.
- Sosa-Herrera, M.G., Berli, C.L.A., Martínez-Padilla, L.P. (2008) Physicochemical and rheological properties of oil-in-water emulsions prepared with sodium caseinate/gellan gum mixtures. *Food Hydrocolloids*, 22, 934–942.

- Steffe, J. (1992). *Rheological Methods in Food Process Engineering*. Michigan: Freeman Press.
- Sugiyama, N., Shimahara, H., Andoh, T., Takemoto, M., Kamata, T. (1972). Molecular weights of konjac mannans of various sources. *Agricultural and Biological Chemistry*, *36*, 1381–1387.
- Takigami, S. (2000). Konjac mannan. En *Handbook of Hydrocolloids*; Phillips, G., Williams, P. (Eds) (2^a ed., pp. 889-901). Abington, Reino Unido: Woodhead Publishing Limited.
- Takigami, S., Takiguchi, T., Phillips, G. O. (1997). Microscopical studies of the tissue structure of konjac tubers. *Food Hydrocolloids*, *11*, 479–484.
- Tako, M. (1992). Synergistic interaction between xanthan and konjac glucomannan in aqueous media. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, *56*, 1188–1192.
- Tirkkonen, S., Turakka, L., Paronen, P. (1994). Microencapsulation of indomethacin by gelatin-acacia complex coacervation in presence of surfactants. *Journal of Microencapsulation*, *11*, 615-626.
- Tolstoguzov, V. B. (1991). Functional properties of food proteins and role of protein-polisaccharide interaction. *Food Hydrocolloids*, *4*, 429.
- Vanderbeek, P.B., Fasano, C., O'Malley, G., Hornstein, J. (2007). Esophageal obstruction from a hygroscopic bezoar containing glucomannan. *Clinical Toxicology*, *45*, 80–82.
- Wang, C., Xu, M., Wen-ping, Lv., Qiu, P., Gong, Y., Li D. (2012). Study on rheological behavior of konjac glucomannan. *Physics Procedia*, *33*, 25-30.
- Wang, K., He, Z. (2002). Alginate-konjac glucomannan–chitosan beads as controlled release matrix. *International Journal of Pharmaceutics*, *244*, 117–126.
- Xuegang, L., Pan, H., Xiaoyan, L. (2013). The mechanism of sodium hydroxide solution promoting the gelation of Konjac glucomannan (KGM). *Food Hydrocolloids*, *30*, 92-99.
- Yaseen, E. I., Herald, T. J., Aramouni, F. M., Alavi, S. (2005). Rheological properties of selected gum solutions. *Food Research International*, *38*, 111-119.
- Zhang, H., Saiani, A., Guenet, J. M., Curtis, R. (2007). Effect of stereoregular polyelectrolyte on protein thermal stability. *Macromolecular Symposia*, *251*, 25-32.