



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIOR CUAUTITLÁN

“Propiedades de flujo y viscoelásticas de sistemas
acuosos de glucomanano de konjac-gelana en
presencia de cloruro de sodio o calcio”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO EN ALIMENTOS

PRESENTA

MA. FERNANDA ALICIA REYES MUÑOZ

ASESORAS

DRA. LAURA PATRICIA MARTÍNEZ PADILLA

DRA. MARÍA GUADALUPE SOSA HERRERA

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO 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.

“A los ojos del señor las montañas fluyen”

DEDICATORIA

Dedico de manear especial a mi ángel, Barby, cada vez que tengo un éxito es también tuyo; ya que tu esencia vive a través de mi en cada paso, te extraño y te amo.

AGRADECIMIENTOS

A mi padre, ser mi ejemplo a seguir, esperando ser tan grande como tu algún día.

A mi madre, por el apoyo y cariño de toda mi vida, espero algún día poder devolverte al menos una parte del gran amor que siempre me has demostrado.

A Maru, al ser siempre entusiasta con mis ambiciones e impulsarme.

A mi Universidad, por darme uno de mis mejores recuerdos, el día que fui aceptada y el que concluí; también el orgullo de formarme como una profesionalista digna y a la altura para mi país y el mundo.

A Victoria, por ser más que solo una amiga para mí en este tiempo, siempre estaré para ti sin importar la distancia.

A Roberto, por ser el empujón que a veces necesito, por escucharme, ser mi confidente y amigo, pero sobre todo ser mi familia.

A mi familia, por estar ahí de forma incondicional a pesar del tiempo y la distancia.

A mis amigos, por hacer mi estancia en la universidad y mi vida un poco mejor.

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

ÍNDICE	Página
Resumen	10
Introducción	11
1. Antecedentes	14
1.1. Polisacáridos.....	14
1.1.1. Interacciones entre polisacáridos	15
1.1.2. Reología de biopolímeros	18
1.2. Gelana.....	30
1.2.1. Propiedades funcionales y aplicaciones.....	31
1.2.2. Reología	33
1.3. Glucomanano de konjac	35
1.3.1. Propiedades funcionales y aplicaciones.....	36
1.3.2. Reología	37
2. Metodología.....	39
2.1. Objetivos.....	39
2.2. Materiales	39
2.3. Preparación de las muestras.....	40
2.4. Métodos	43
2.4.1. Humedad	43
2.4.2. Densidad.....	44
2.4.3. pH.....	45
2.4.4. Comportamiento al flujo	46

2.4.5. Propiedades viscoelásticas	48
3. Resultados y discusión	51
3.1. Densidad	51
3.2. pH	51
3.3. Propiedades de flujo	52
3.4. Propiedades viscoelásticas.....	65
Conclusión.....	70
Referencias	71

ÍNDICE DE FIGURAS	PÁGINA
1.1. Modelo esquemático de la combinación del polisacárido A y del polisacárido B.....	8
1.2. Volumen relativo ocupado por un polisacárido lineal y otro altamente ramificado, ambos del mismo peso molecular.....	11
1.3. Representación esquemática de la respuesta de un fluido newtoniano en función de la velocidad de cizalla	12
1.4. Comportamiento de los fluidos dependientes del tiempo de cizallamiento	13
1.5. Relación del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para una disolución fluidificante.....	14
1.6. Esfuerzo de cedencia dinámico y estático	15
1.7. Representación de la deformación al aplicarle un esfuerzo sinusoidal	18
1.8. Barrido de deformación con la zona de viscoelasticidad lineal.....	19
1.9. Prueba oscilatoria.....	19
1.10. Estructura molecular de la goma gelana.....	21
1.11. Mecanismo de gelificación de la gelana.....	23
1.12. Curvas de flujo de gelana desacilada a distintas concentraciones a 45 °C.....	24
1.13. Influencia de la temperatura en las curvas de flujo de gelana desacilada en concentración del 0.5%.....	25
1.14. Espectro mecánico de un gel de gelana desacilada a una concentración del 1%	25

1.15. Estructura de konjac.....	28
1.16. Efecto de la concentración en la viscosidad del konjac en función de la velocidad de cizalla	29
2.1. Diagrama de preparación de muestras	32
2.2. 2. a) Curvas típicas de comportamiento al flujo para fluidos independientes del tiempo; b) Curva de viscosidad en función a la velocidad de cizalla.....	39
3.1. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las disoluciones de gelana (G) a distintas concentraciones.....	45
3.2. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las disoluciones de gelana (G) a distintas concentraciones con NaCl	46
3.3. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las disoluciones de gelana (G) a distintas concentraciones con CaCl ₂	46
3.4. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las disoluciones de konjac (K) a distintas concentraciones	48
3.5. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las disoluciones de konjac (K) a distintas concentraciones con NaCl	49
3.6. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las disoluciones de konjac (K) a distintas concentraciones con CaCl ₂	49
3.7. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las disoluciones de la mezcla de glucomanano de konjac (K) y gelana (G) a distintas concentraciones	52

3.8. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las disoluciones de la mezcla de glucomanano de konjac (K) y gelana (G) a distintas concentraciones con NaCl.....	52
3.9. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las disoluciones de la mezcla de glucomanano de konjac (K) y gelana (G) a distintas concentraciones con CaCl ₂	53
3.10. Viscosidad medida y calculada de los sistemas de estudio en mezcla, en función de la concentración del konjac (α)	55
3.11. Viscosidad medida y calculada de los sistemas de estudio en mezcla, en función de la concentración del konjac (α) con 5 mM de NaCl	55
3.12. Viscosidad medida y calculada de los sistemas de estudio en mezcla, en función de la concentración del konjac (α) con 5 mM de CaCl ₂	56
3.13. Barrido de deformación de las mezclas konjac-gelana a una deformación entre de 0.001 y 0.5%	57
3.14. Barrido de frecuencia de las mezclas konjac-gelana a una deformación constante de 0.1%	58
3.15. Relación de la tangente delta de las mezclas konjac-gelana con respecto a la velocidad angular una deformación constante 0.1%	60

ÍNDICE DE CUADROS

PÁGINA

1.1. Comparación de modelos reológicos en fluidos no newtonianos independientes del tiempo de cizallamiento	16
2.1. Sistemas acuosos estudiados de gelana (G)	33
2.2. Sistemas acuosos estudiados de konjac (K)	33
2.3. Sistemas acuosos estudiados de konjac-gelana (KG)	34
3.1. Densidad de las mezclas konjac-gelana	42
3.2. pH de las mezclas konjac-gelana	43
3.3. η y parámetros reológicos de la goma gelana (G) sin iones, con NaCl (Na) y CaCl ₂ (Ca)	45
3.4. Parámetros reológicos del konjac (K) sin iones, con NaCl (Na) y CaCl ₂ (Ca)	48
3.5. Parámetros reológicos de la mezcla konjac-gelana (KG) sin iones, con NaCl (Na) y CaCl ₂ (Ca)	51

RESUMEN

Con la finalidad de conocer las propiedades funcionales de la mezcla de gelana y konjac, a bajas concentraciones, con iones mono y divalentes, se realizaron disoluciones con diferentes proporciones, a una concentración total de polisacárido de 0.1% con y sin 5 mM de NaCl o CaCl₂. Se realizaron pruebas bajo cizalla rotacional y oscilatoria, con el objetivo de determinar su comportamiento al flujo y sus propiedades viscoelásticas. El comportamiento al flujo de gelana sin iones y con NaCl, fue newtoniano, mientras que, las muestras con CaCl₂ presentaron comportamiento tipo Herschel-Bulkley. El konjac y las diferentes mezclas estudiadas sin iones y con Na⁺ se comportaron como fluidos Carreau-Yasuda (excepto en la más baja concentración de konjac), los cuales fueron más dependientes de la velocidad de cizalla al aumentar la concentración de konjac. En presencia de CaCl₂ estas mezclas se ajustaron al modelo de Herschel-Bulkley, lo cual mostró un predominio del comportamiento reológico de la gelana, debido al cambio en el modelo de comportamiento del konjac, además de que aumentó el esfuerzo de cedencia en función de la concentración de gelana. Al comparar la viscosidad a una velocidad de cizalla constante, se cuantificó un efecto sinergista entre el konjac y la gelana mediante el método de adición de concentraciones, el cual indicó que hubo una mayor viscosidad experimental en comparación a la viscosidad calculada en función de la concentración de cada polisacárido. Por último, el carácter viscoelástico de las mezclas de konjac-gelana en presencia de CaCl₂ correspondió a la de un gel débil al presentar un dominio del módulo elástico sobre el viscoso. Se presupone que al mezclar ambos polisacáridos éstos interaccionan y se forma un polímero amorfo de alto peso molecular, lo que se confirma con los valores de $\tan \delta$ obtenidos.

INTRODUCCIÓN

En la industria alimentaria generalmente se usan mezclas de hidrocoloides para potenciar sus propiedades funcionales, disminuir costos, además de desarrollar productos con características novedosas y atractivas al consumidor. Dentro de los hidrocoloides alimentarios que se han utilizado en mezcla, se encuentra la gelana, que se obtiene a partir de la fermentación de carbohidratos a través del microorganismo *Sphingomonas elodea*. En su forma desacilada, es un polisacárido que brinda propiedades gelificantes en conjunto con iones mono o divalentes, además de brindar propiedades espesantes y formar geles fluidos termorresistentes y termoreversibles a concentraciones máximas de 0.125% (Morris *et al.*, 2011).

Los geles fluidos son disoluciones acuosas en los cuales existe predominio del módulo elástico sobre el viscoso a bajas deformaciones, pero puede agitarse o verterse como una solución normal debido a que no presenta las propiedades cohesivas típicas de un gel (Jampen *et al.*, 2010; García *et al.*, 2011; Morris *et al.*, 2011). Para formar un gel de gelana se debe utilizar en su forma desacilada, la cual al interactuar con iones mono o divalentes forma puentes de hidrógeno o enlaces entre los ácidos glucorónicos a través de iones divalentes. Otras funcionalidades secundarias que presenta la gelana es la formación de películas y como agente estabilizante en emulsiones (Morris, 1995).

Por otro lado, el glucomanano de konjac es un hidrocoloide popularizado en Asia por sus características prebióticas; posee propiedades funcionales

espesantes, gelificantes y estabilizantes (Zhang *et al.*, 2014); se obtiene por la extracción del tubérculo *Amorphophallus Konjac*. El glucomanano en concentraciones bajas (menores de 0.55%) presenta un comportamiento al flujo cercano a newtoniano, a concentraciones menores de 7% presenta un comportamiento fluidificante a la cizalla, y a mayores de ésta se comporta como un plástico de Bingham (Zhang *et al.*, 2014); el glucomanano tras ser sometido a un tratamiento térmico presenta un comportamiento tipo gel, termorresistente y termorreversible, el cual se forma a partir de las interacciones del grupo acetilo con otras moléculas de la misma especie a través de puentes de hidrógeno (Du *et al.*, 2012).

Se han reportado estudios en mezclas de gelana con glucomanano en geles firmes (Nishinari *et al.*, 1996; Miyoshi *et al.*, 1996 a,b; Mei *et al.*, 2012). En las mezclas de glucomanano-gelana (en concentración total de polisacáridos 0.8-1.6%, en presencia de iones mono y divalentes) se ha observado que el carácter elástico de los geles se debe principalmente a la agregación de las hélices de las moléculas de gelana, mientras que el glucomanano inhibe la formación de la estructura ordenada de la misma; además de que la presencia de iones tiene una relación directa con la cohesividad que presentan los geles. La interacción entre estos compuestos se da al formarse una red tridimensional entre la gelana, los iones y el glucomanano debido a las uniones intermoleculares de la gelana con los iones (Nishinari *et al.*, 1996; Miyoshi *et al.*, 1996 a,b; Mei *et al.*, 2012). Sin embargo, la investigación en geles fluidos es limitada, por lo tanto, se propone estudiar las propiedades de flujo y viscoelásticas que presentan las mezclas de glucomanano-gelana, en diferentes

proporciones y en presencia de NaCl o CaCl₂, en medio acuoso, a concentraciones máximas totales de 0.1% de mezcla de ambos polisacáridos.

1. ANTECEDENTES

1.1. POLISACÁRIDOS

Los polisacáridos son compuestos orgánicos presentes en plantas, animales o microorganismos, los que provienen de la síntesis de carbohidratos, pueden estar conformados de forma lineal o ramificada y pueden poseer más de 20 unidades de monosacáridos; el número de éstos se conoce como grado de polimerización, entre polisacáridos es un valor muy variable, muy pocos poseen uno menor a 100 y la mayoría se encuentran entre 200-3000. Debido a su composición química los polisacáridos se pueden dividir en dos grupos, homopolisacáridos y heteropolisacáridos, los primeros corresponden a aquellos polisacáridos constituidos por un mismo monosacárido, como es el caso de la celulosa, y los segundos conformados por distintos monosacáridos, como es el caso de los alginatos, gelana y konjac (Fennema, 1996).

La mayoría de los polisacáridos contienen en su estructura grupos hidroxilos, los cuales les permiten formar puentes de hidrógeno con una o más moléculas de agua, el oxígeno del anillo y el enlace glicosídico que conecta un anillo de azúcar con otro, tienen la capacidad de formar puentes de hidrógeno con el agua, esta capacidad de mantener una gran cantidad de agua hace que los polisacáridos sean moléculas con gran facilidad para hidratarse en medios acuosos, se hincha y se solubiliza parcial o totalmente (Fennema, 1996).

La presencia de polisacáridos controla la movilidad del agua de un sistema, en el caso específico de los alimentos, en conjunto con el agua, controlan muchas

propiedades físicas y funcionales, incluyendo la textura; esta agua a pesar de tener su capacidad de movimiento reducida por las interacciones, es capaz de intercambiarse libre y rápidamente con otras moléculas iguales a ellas, éstas constituyen sólo una pequeña parte del agua total que se encuentra en los geles o en los tejidos de alimentos frescos; el exceso simplemente se encuentra retenida en capilares y cavidades de varios tamaños, en geles o en tejido. En términos generales se puede decir que la solubilidad de un polisacárido depende de su estructura; un polisacárido es más soluble en proporción directa al grado de irregularidades de las cadenas moleculares, por lo cual, las moléculas más ramificadas tienen mayor solubilidad que las lineales (Fennema, 1996).

Cuando un polisacárido tiene su origen en seres vivos, ya sea en las paredes celulares o por acción de microorganismos, éste se define como un biopolímero. Actualmente en la industria alimentaria los biopolímeros son de suma importancia debido a las propiedades que le pueden brindar a los alimentos, por ejemplo, la posibilidad de reducir costos al emplearlos, desarrollar nuevas formulaciones, o mejorar las ya existentes en sentido nutricional, fisicoquímico, y las propiedades sensoriales, entre otras. En general, los biopolímeros tienen la capacidad de actuar como espesantes y gelificantes, además de que presentan algunas propiedades funcionales como emulsificantes y espumantes (Badui, 1990).

1.1.1. Interacciones entre polisacáridos

Al adicionar biopolímeros como espesantes o gelificantes se modifican las propiedades de flujo y la textura de los alimentos líquidos, así como las

propiedades de deformación de productos sólidos o semisólidos cuando se aplica un esfuerzo. En los productos alimenticios generalmente se usan en concentraciones de 0.25-0.5% (Fennema, 1996), y frecuentemente se emplean mezclas de ellos aprovechando las propiedades funcionales de cada uno. Como resultado de las interacciones entre los polisacáridos se pueden tener efectos sinérgicos o antagonistas, los primeros se observan cuando el conjunto de las macromoléculas da un resultado en alguna propiedad mayor a la suma de sus propiedades individuales, mientras que el antagonismo, es cuando da un resultado menor a lo que presentarían individualmente (Fennema, 1996).

Cuando se incorporan o se encuentran presentes dos o más polisacáridos con propiedades gelificantes, pueden formar geles, éstos tienen distintos tipos de estructura ordenada con base en la naturaleza de las interacciones, cargas iónicas y capacidad de formar estructuras tridimensionales. En mezclas binarias de polisacáridos existe un gran número de combinaciones que hace imposible definir cada una por separado, pero de forma general los sistemas se pueden dividir en cuatro tipos distintos de geles. De forma simplista, en la *Figura 1.1* se esquematizan cuatro tipos de interacciones que pueden tener dos polisacáridos, estas conformaciones se generan con base en la afinidad que presenten los polisacáridos entre sí y el tipo de estructura en el medio (Morris, 1995).

En la primera estructura (a) se forma una red de un polisacárido que contiene al segundo, cuando un componente forma una red y el otro reside dentro de esa red y se “hincha”; el segundo polisacárido no forma una red propia como tal, por lo cual el primer polisacárido es el que domina en el sistema, se le

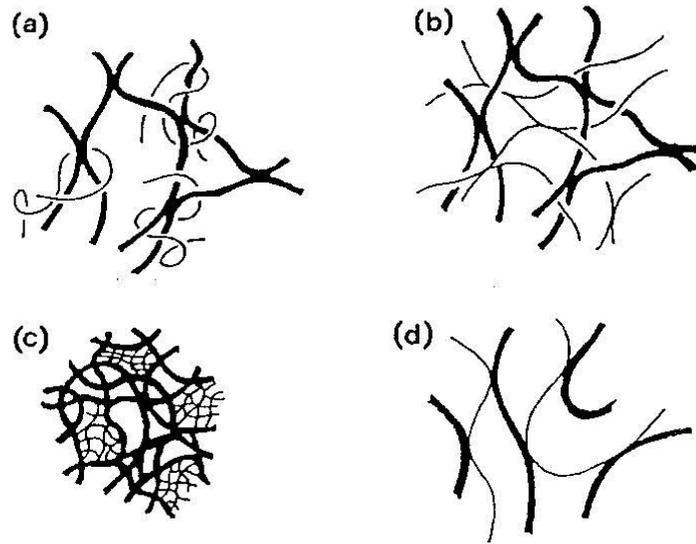


Figura 1.1. Modelo esquemático de la combinación del polisacárido A (líneas delgadas) y del polisacárido B (líneas gruesas): (a) red de polisacárido conteniendo al segundo polisacárido, (b) red de los polímeros interpenetrados, (c) red separada por fases, (d) red conformada por ambos (Morris, 1995).

conoce como “red hinchada” a este tipo de sistema. La segunda estructura, (b) está conformada por una red de los polímeros interpenetrados, y consiste de dos redes independientes, donde cada una abarca el volumen total del medio y se interpenetran entre ellas, en este tipo de sistema no existe una verdadera interacción entre los polisacáridos. La tercera es cuando una mezcla incompatible de polisacáridos, (c) se forma una red separada por fases, en este caso se da la gelificación de uno o ambos polisacáridos en una o dos fases y terminan formando un gel compuesto (por ejemplo, almidón y carrageninas semi-refinadas). Por último, la estructura (d) cuando una mezcla de polisacáridos logra formar una red conformada por ambos, esto implica que los dos polisacáridos se unen a través de la formación de zonas de unión heterotípicas nuevas (por ejemplo, xantana-glucomanano) (Morris, 1995).

A pesar de que los modelos describen los acomodos que pueden presentarse en las estructuras de mezclas binarias de polisacáridos en geles, no es correcto asumir que mezclar A-B siempre dará un tipo particular de estructura, por ejemplo, a cierta concentración de polisacárido, la mezcla de A-B puede dar un red interpenetrada de polisacáridos, pero a una menor concentración, puede que no haya suficiente cantidad de polisacáridos para formar la red, por lo cual, probablemente se tendría una red separada por fases. Existen pocos ejemplos de “red de un polisacárido conteniendo al segundo polisacárido” y “red de los polímeros interpenetrados”, mayoritariamente son “redes separadas por fases” y “redes conformadas por ambos” (Morris, 1998).

1.1.2. Reología de biopolímeros

Disoluciones acuosas

La aplicación de los biopolímeros tanto en la industria alimentaria como en la no alimentaria generalmente se hace mediante sistemas acuosos. Los polisacáridos en medio acuoso actúan como un modificador de las propiedades del comportamiento líquido del agua, estos cambios en el comportamiento se pueden apreciar mediante sus propiedades reológicas; espesante o gelificante. El espesamiento es una propiedad que brindan biopolímeros a las disoluciones que puede ser medido en términos de viscosidad, mientras que las propiedades elásticas y viscosas pueden ser medidas en los geles, definiendo y midiendo cómo se deforman, ya que no fluyen completamente al aplicar un esfuerzo (Steffe, 1996).

Se denomina reología a la ciencia que se encarga del estudio de la viscosidad de fluidos y la deformación en sólidos, proponiendo las ecuaciones

matemáticas, que describen la relación entre las variables: esfuerzo, deformación y tiempo (Steffe, 1996). Considerando que la viscosidad es una resistencia a fluir, en el caso de las disoluciones, esta viscosidad se ve modificada por la concentración de compuestos disueltos en ellas. La viscosidad de las disoluciones de polisacáridos se relaciona con el tamaño y la forma de las moléculas, así como con la conformación que adoptan en la fase dispersante. La forma de las moléculas de los polisacáridos en disolución está en función de las oscilaciones en torno a los enlaces de la unión de los monosacáridos. Cuanto mayor es la libertad interna de cada enlace, mayor es también el número de conformaciones posibles en cada segmento individual, esto genera que la mayoría de los sistemas forme hebras rígidas al azar, cuya naturaleza específica depende de la composición de monosacáridos y de sus enlaces; algunas son compactas mientras que otras son extendidas (Mathur, 2012).

Las moléculas de polímeros lineales en disoluciones acuosas, pueden girar y flexionarse, de modo que ocupan un espacio mayor que su tamaño real (volumen hidrodinámico), a menudo colisionan entre sí, creando fricciones, consumiendo energía y produciendo por lo tanto una viscosidad. La viscosidad dependerá del número de ramificaciones y el peso molecular, de su extensión y rigidez, es decir, la forma y flexibilidad de la cadena de polímero hidratada, los polisacáridos lineales producen soluciones altamente viscosas, incluso a bajas concentraciones, por otro lado, las moléculas altamente ramificadas (más solubles) ocupan menos espacio que un polisacárido lineal del mismo peso molecular, como resultado, las disoluciones presentan mucho

menor viscosidad a pesar de poder tener el mismo peso molecular (Fennema, 1996).

Del mismo modo, los polisacáridos lineales sólo poseen un tipo de carga iónica (que siempre es negativa derivada de la ionización de los grupos carboxílicos o semiésteres de sulfato), se disponen en una configuración extendida debida a la repulsión de las cargas del mismo signo, esto incrementa la longitud de la cadena a cada extremo por lo que el volumen que ocupa la molécula es mayor, en consecuencia, se produce una mayor viscosidad en la disolución (*Figura 1.2*) (Fennema, 1996).

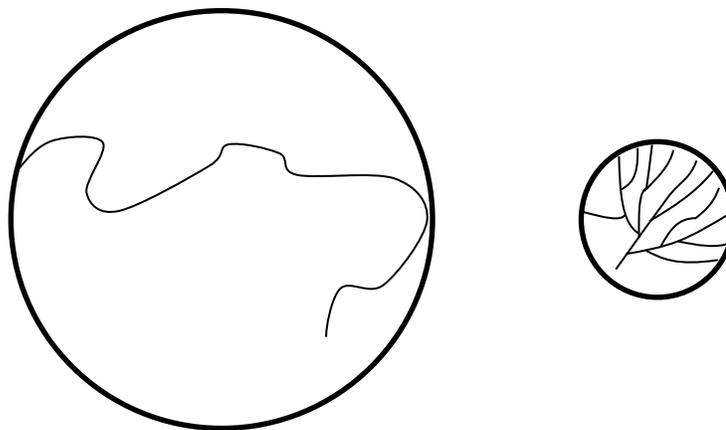


Figura 1.2. Volumen relativo ocupado por un polisacárido lineal y otro altamente ramificado, ambos del mismo peso molecular (Fennema, 1996).

Los fluidos como el agua cuando son cizallados pueden presentar una respuesta instantánea de forma ideal, es decir, al aplicar una velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) determinada se obtiene un esfuerzo de cizalla (σ) directamente proporcional ($\sigma = \eta\dot{\gamma}$). La viscosidad que presenta un fluido de este tipo es independiente tanto del tiempo de cizallamiento como de la velocidad de

cizalla (*Figura 1.3*), a estos fluidos se les denomina newtonianos (Steffe, 1996).

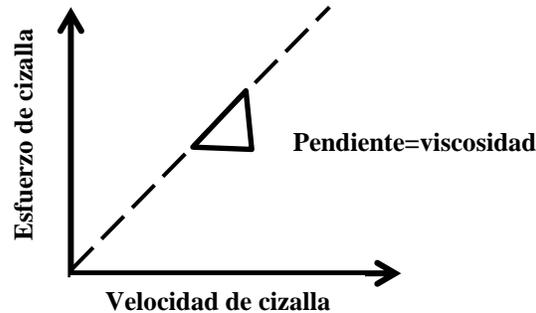


Figura 1.3. Representación esquemática de la respuesta de un fluido newtoniano en función de la velocidad de cizalla.

Cuando en la estructura del fluido se encuentran presentes polisacáridos, este comportamiento ideal se puede modificar. Al espesar o formar una red tridimensional, el fluido presenta mayor viscosidad, y características particulares como comportamiento no newtoniano.

Independientemente del modelo reológico que defina el comportamiento, la viscosidad de algunas disoluciones puede ser afectada también por el tiempo en el que se cizallen. Esto clasifica a los fluidos en dos grandes grupos, dependientes e independientes del tiempo de cizallamiento. En los fluidos dependientes del tiempo de cizallamiento, a una velocidad de cizalla constante, la viscosidad aumenta o disminuye a través del tiempo. En este caso la estructura del sistema tarda en modificarse completamente, como se muestra en la *Figura 1.4*. Este comportamiento continuará hasta que ya no se presenten cambios en el sistema (asíntota).

La tixotropía es la característica que presentan los fluidos dependientes del tiempo de cizallamiento, cuando se mantiene constante la velocidad de cizalla, donde el esfuerzo de cizalla disminuirá en función del tiempo de aplicación; por el contrario, en los fluidos antitixotrópicos, el esfuerzo de cizalla aumenta en función del tiempo, cuando se mantiene constante la velocidad de cizalla. Igualmente, los fluidos independientes del tiempo de cizallamiento mantienen una viscosidad constante a cierta velocidad de cizalla como se muestra en la *Figura 1.4* (Steffe, 1996).

Los fluidos no newtonianos independientes del tiempo de cizallamiento se caracterizan por tener una relación entre el esfuerzo de cizalla la velocidad de cizalla no lineal, puede ser potencial, presentar una relación lineal, pero requerir de un esfuerzo de cedencia para comenzar a fluir (plástico de Bingham), o una mezcla de ambas (Herschel-Bulkley); también hay modelos que contemplan más parámetros como una viscosidad constante a altas y/o

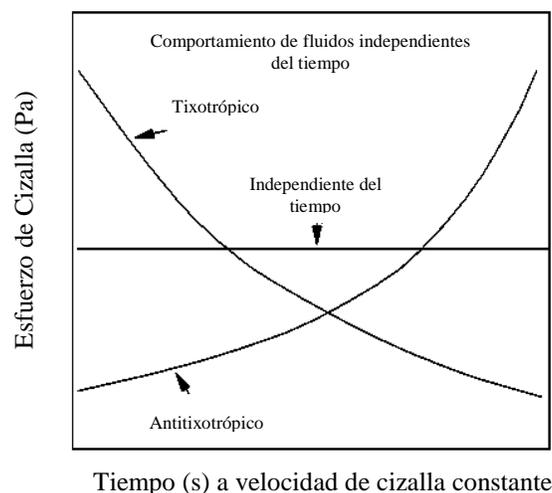


Figura 1.4. Comportamiento de los fluidos dependientes del tiempo de cizallamiento (Steffe, 1996).

bajas velocidades de cizalla y un comportamiento fluidificante en los intermedios (Carreau, Cross, Ellis, entre otros) (Steffe, 1996).

Cuando se tiene una relación que no es lineal entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla, y la viscosidad respectiva disminuye al aumentar la velocidad de cizalla, se tiene un material fluidificante. Cuando se tiene una disolución de polisacáridos, los enlaces e interacciones que presentan las moléculas entre ellos y con el medio genera cierta viscosidad, al aumentar $\dot{\gamma}$ se rompen algunos de esos enlaces y el material comienza a fluir más libremente (*Figura 1.5*) (Steffe, 1996).

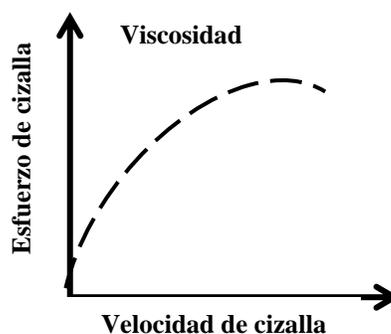


Figura 1.5. Relación del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para una disolución fluidificante.

Cuando estas interacciones son más difíciles de romper, o el material presenta mayor dificultad para fluir debido a que existe una red tridimensional definida, entonces se presenta un esfuerzo de cedencia. El esfuerzo de cedencia se puede definir como la cantidad de esfuerzo de cizalla mínimo para lograr que un material comience a fluir. Experimentalmente el esfuerzo de cedencia se puede determinar por método estático o dinámico; ambos métodos se pueden explicar considerando que existen dos tipos de estructuras en un fluido

tixotrópico, una estructura es insensible a la velocidad de cizalla, que sirve para definir el esfuerzo de cedencia dinámico asociado con la curva de flujo. La segunda estructura, es una estructura débil, que se forma a través de cierto tiempo, cuando el material está en reposo, ambas estructuras en conjunto causan una resistencia al flujo la cual se conoce como esfuerzo de cedencia estático (Steffe, 1996). El esfuerzo de cedencia estático y dinámico se representan en la *Figura 1.6*.

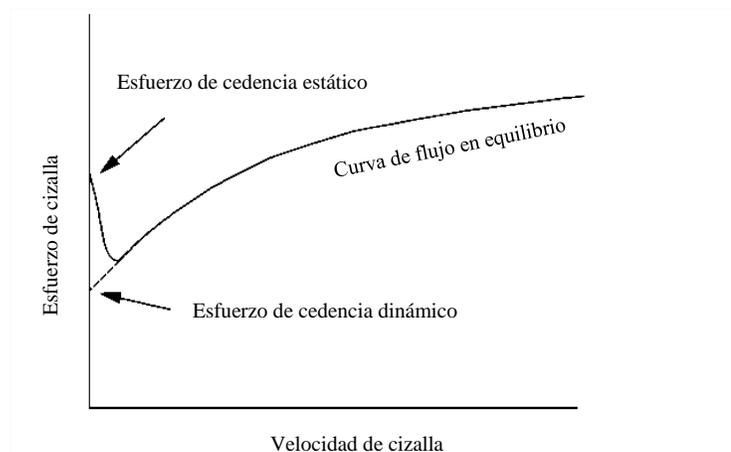


Figura 1.6. Esfuerzo de cedencia dinámico y estático (Steffe, 1996).

Tomando en cuenta las distintas características de los polisacáridos y las propiedades reológicas que presenta cada sistema acuoso se han definido modelos reológicos que pueden describir el comportamiento al flujo, los cuales establecen relaciones entre la viscosidad y la velocidad de cizalla o el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla (Cuadro 1.1).

Geles

Cuando un biopolímero gelifica, pasa de ser una disolución acuosa a un sólido. Un sólido ideal al aplicarle un esfuerzo determinado se deforma y recupera su estructura original una vez que cede el esfuerzo.

Cuadro 1.1. Comparación de modelos reológicos en fluidos no newtonianos independientes del tiempo de cizallamiento (Steffe, 1996).

Modelo	Ecuación	
Ostwald de Waele	$\sigma = K\dot{\gamma}^n$	$\dot{\gamma}$ = velocidad de cizalla (s^{-1}) σ = esfuerzo de cizalla (Pa)
Plástico de Bingham	$\sigma - \sigma_0 = \eta\dot{\gamma}$	σ_0 = esfuerzo de cedencia (Pa) η = viscosidad (Pa.s) K =índice de consistencia (Pa.s ⁿ)
Herschel-Bulkley	$\sigma - \sigma_0 = K\dot{\gamma}^n$	n = índice de comportamiento al flujo
Ellis	$\dot{\gamma} = K_1\sigma + K_2(\sigma)^{n_1}$	K_1, K_2 =constante arbitraria determinado experimentalmente (Pa.s ⁿ) n_1 = índice de comportamiento al flujo
Carreau	$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = [1 + \lambda\dot{\gamma}^2]^{n-1/2}$	η_0 = viscosidad evaluada en la zona de baja velocidad de cizalla η_∞ = viscosidad evaluada a altas velocidades de cizalla
Carreau-Yasuda	$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = [1 + \lambda\dot{\gamma}^a]^{n-1/a}$	λ = tiempo característico obtenido en la velocidad de cizalla cuando comienza a ser fluidificante a = exponente del modelo de
Cross	$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + K_1(\dot{\gamma})}$	Carreau-Yasuda

Estos materiales responden a la ley de Hooke, la cual describe una relación directamente proporcional entre el esfuerzo (σ) y la deformación (γ), la constante de proporcionalidad se denomina módulo de elasticidad (G).

Cuando se aplica un esfuerzo a un sólido, se le suministra energía al material, en un material con un comportamiento elástico, éste recupera completamente la energía regresando a su forma original, y en un material viscoso la energía suministrada se pierde al fluir y se disipa en forma de calor. A diferencia de los sólidos de Hooke, los geles presentan un comportamiento tanto viscoso como elástico, denominado “viscoelástico”. Para determinar el comportamiento predominante se emplean pruebas dinámicas, las cuales consisten en aplicar una pequeña deformación de forma sinusoidal y de medir el esfuerzo resultante también en forma sinusoidal.

En el caso de los sólidos de Hooke, la deformación y el esfuerzo varían de la misma forma, de manera que alcanzan los valores máximos al mismo tiempo, y la deformación es cero cuando pasa por la posición de equilibrio. Sin embargo, en el caso de un líquido newtoniano, la variación temporal de estas dos variables está desplazada. Cuando el esfuerzo alcanza el valor máximo, la deformación pasa por el valor cero, es decir, la posición de equilibrio. Los comportamientos intermedios, viscoelásticos, dan lugar a desplazamientos intermedios. Este “desplazamiento” en la oscilación es el ángulo de desfase, δ , que tiene dimensiones de ángulo y se mide en grados o radianes. Para el sólido $\delta = 0^\circ$ y para el líquido $\delta = 90^\circ$, o sea, $\delta = \pi/2$ rad. Por tanto, para un fluido viscoelástico su comportamiento se acercará más al del

líquido o al del sólido según el valor del ángulo de desfaseamiento se acerque a 90 o 0 grados (*Figura 1.7*) (Steffe, 1996).

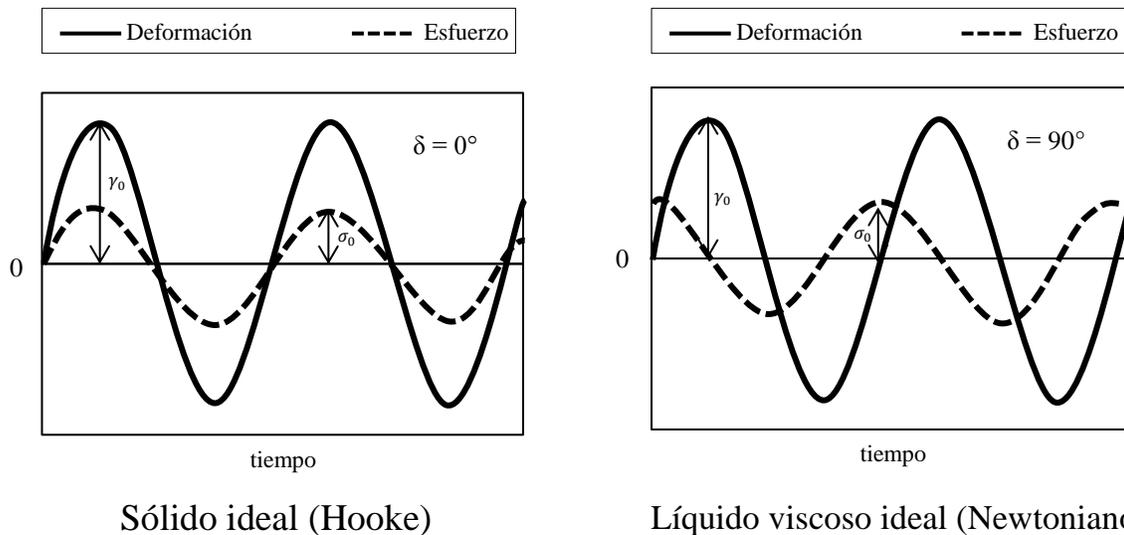


Figura 1.7. Representación de la deformación de a) sólido ideal y b) líquido viscoso al aplicarle un esfuerzo sinusoidal.

La razón para aplicar una deformación pequeña es que el material se mantenga dentro de la zona de viscoelasticidad lineal (*Figura 1.8*); en la cual la deformación del material tenga una relación directamente proporcional entre el esfuerzo aplicado sin ser afectada por la frecuencia, a esto se le conoce como zona de viscoelasticidad lineal, ya que como se muestra en la *Figura 1.9* (A) si se mantiene la frecuencia constante, al pasar el tiempo la amplitud de la deformación irá en aumento; y por otro lado, (B) al mantener constante la deformación, aumenta la frecuencia con respecto al tiempo.

La relación entre el esfuerzo y la deformación en función del tiempo se puede definir mediante ecuación (1.1) (Gunasekaran y Mehmet, 2000).

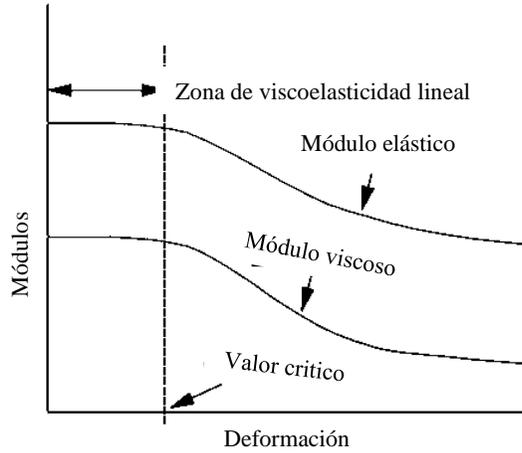


Figura 1.8. Barrido de deformación con la zona de viscoelasticidad lineal (Steffe, 1996).

$$\sigma(t) = G'\gamma_0 \sin(\omega t) + G''\gamma_0 \cos(\omega t) \quad (1.1)$$

Los módulos G' y G'' son dependientes de la frecuencia; G' representa la energía almacenada en el sistema y G'' la energía disipada en forma de calor del sistema, γ_0 es la amplitud de la deformación aplicada, ω es la velocidad angular (rad/s) y t es el tiempo. Otro parámetro importante es la tangente δ (1.2).

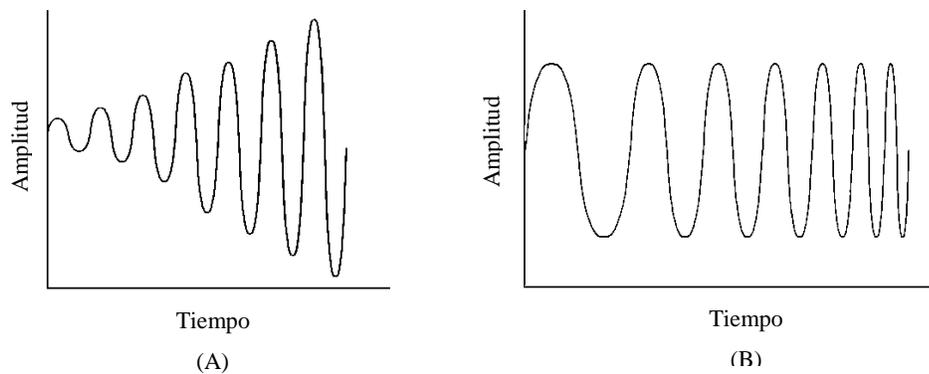


Figura 1.9. Prueba oscilatoria (A) manteniendo constante la frecuencia y (B) manteniendo constante la deformación (Steffe, 1996).

$$\tan \delta = G''/G' \quad (1.2)$$

Esta relación muestra relativamente el efecto de los componentes viscoso y elástico, puede dar un valor desde cero hasta infinito, con base en el valor, se puede tener una solución diluida con valores muy altos, de 0.2 a 0.3 corresponde a un comportamiento característico de un polímero amorfo y por debajo de 0.1 polímeros en estado vítreo-cristalino o geles (Steffe, 1996).

Mediante distintas relaciones entre G' , G'' y w se obtiene la viscosidad relacionando a la parte elástica (η') (1.3), la viscosidad relacionada a la parte viscosa (η'') (1.4), la viscosidad compleja (η^*) (1.5) y el módulo complejo (G^*) (1.6) (Steffe, 1996; Gunasekaran y Mehmet, 2000; Rao, 2007).

$$|\eta'| = \frac{G'}{w} \quad (1.3)$$

$$|\eta''| = \frac{G''}{w} \quad (1.4)$$

$$|\eta^*| = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} \quad (1.5)$$

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (1.6)$$

1.2. GELANA

La gelana es un hidrocoloide que se obtiene a partir de la fermentación de azúcares a través del microorganismo *Sphingomonas elodea*. Debido a su estructura la gelana, se divide en dos tipos: gelana acilada y desacilada. Es un heteropolisacárido aniónico basado en un tetrasacárido lineal; repitiendo unidades de (1→3)-β-D-glucosa-(1→4)-β-D-ácido glucorónico-(1→4)-β-D-glucosa-(1→4)-α-L-ramnosa-(1→3), la cual posee unido a la ramnosa un grupo acetato y un grupo glicerato en su forma nativa, o acilada. En su forma desacilada se ha removido completamente tanto el grupo acetato como el grupo glicerato mediante hidrólisis alcalina (*Figura 1.10*) (Morris, 1995).

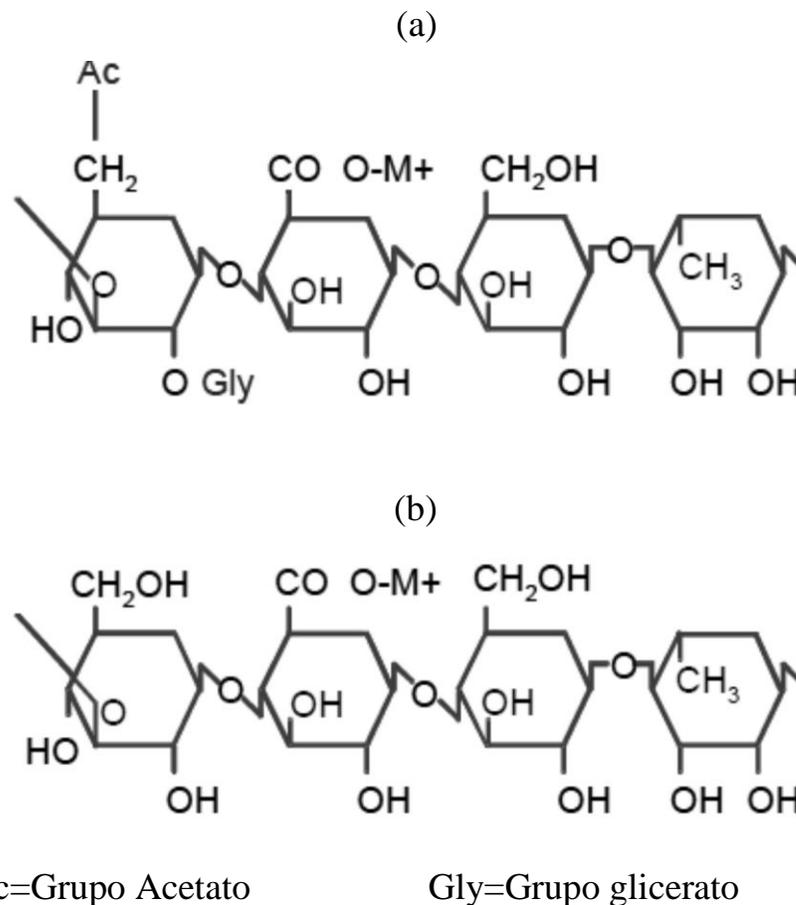


Figura 1.10. Estructura molecular de la goma gelana. (a) Gelana acilada; (b) gelana desacilada (CPKelco, 2007).

1.2.1. Propiedades funcionales y aplicaciones

La gelana, dependiendo si es acilada o desacilada, presenta propiedades como espesante y gelificante. La gelana acilada debido a la presencia de los grupos acetato y glicerato no interacciona con otras moléculas, lo cual no permite la formación de geles, pero aumenta la viscosidad de las disoluciones. La gelana desacilada forma redes a través de las dos cadenas paralelas entre sí y se encuentran escalonadas (con una rotación de 180°) con un espacio intermolecular de 2.82 nm formando dos hélices las cuales interaccionan dando como resultado una red a través de la presencia de cationes necesarios para la gelificación (*Figura 1.11*) (Morris, 1995).

A pesar de ser necesarios los cationes para la formación de un gel, el tipo de iones y la concentración afecta en las características del gel que se obtendrá. El efecto de los iones en las mezclas de gelana se puede explicar de la siguiente manera: los grupos carboxilos debido a sus cargas se repelen entre sí, en la gelana acilada estas cargas se neutralizan parcialmente por el grupo acetato y glicerato, pero eso no ocurre en las desaciladas, lo cual evita que puedan intercambiar las cadenas unas con otras, por lo que la formación de hélices es limitada y no existe ni agregación ni estrechamiento entre ellas, por lo cual, al agregar cationes se puede evitar la repulsión y se forman “puentes” entre las cadenas (Jampen *et al.*, 2000).

Por otro lado, las principales diferencias en la estructura de la gelana empleando iones monovalentes y los divalentes, se debe a que los iones monovalentes sólo actúan sobre la superficie de la molécula, disminuyendo la densidad de la carga y por lo tanto reduciendo la barrera electrostática que

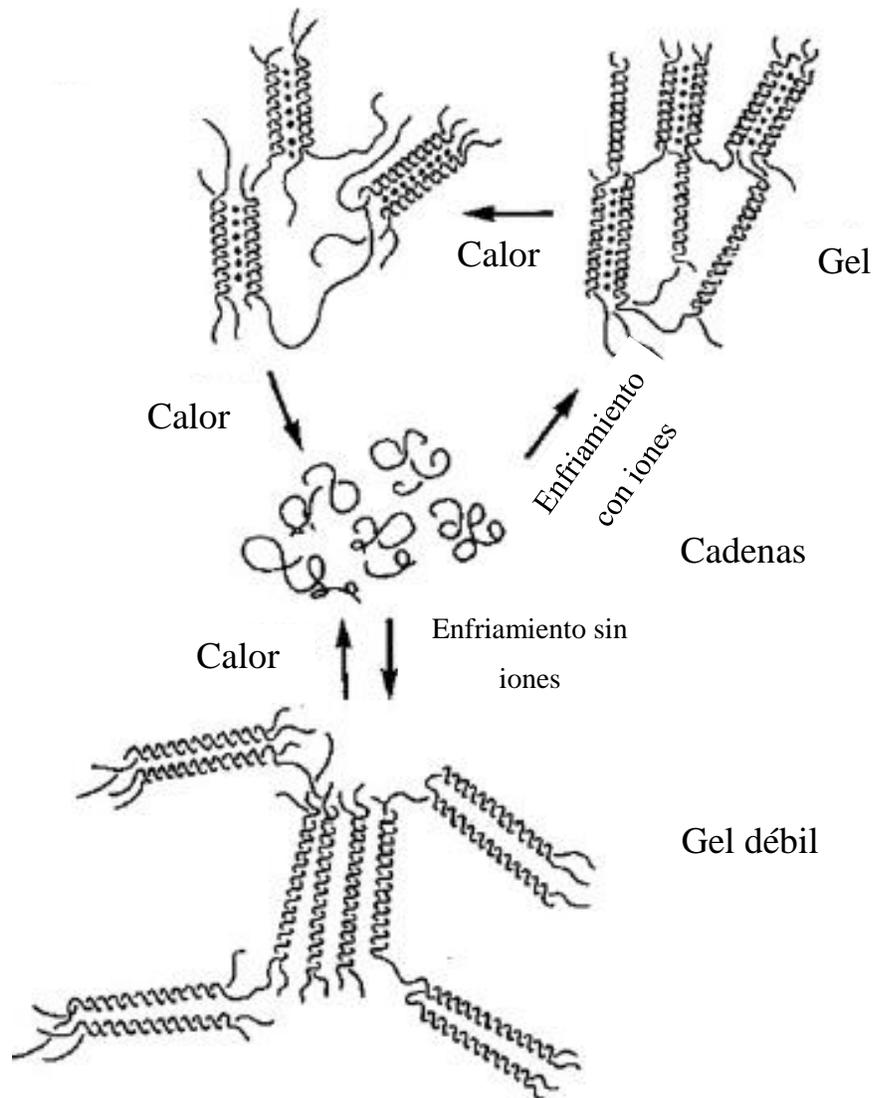


Figura 1.11. Mecanismo de gelificación de la gelatina (Robinson *et al.*, 1991).

forman las cadenas de gelatina. En el caso de los iones divalentes, éstos pueden enlazar diferentes cadenas dándoles gran estabilidad y termorresistencia a la estructura (Mei *et al.*, 2012), pero si la cantidad de cationes que se presenta en una solución excede el sistema, perderá las características que los iones le brindan y volverán las fuerzas de repulsión entre las cadenas de gelatina. Si la cantidad de iones es insuficiente, la gelatina tendrá un efecto de “rigidez” y se comportará como una molécula neutra, la gelatina reducirá su volumen relativo

en la disolución y por lo tanto disminuirá la viscosidad de ésta (Jampen *et al.*, 2000).

Las propiedades que presentan los geles de gelana varían en función de la concentración, para concentraciones mayores a 1.0% se forman geles firmes, a concentraciones de 0.2% a 1.0% se forman geles suaves (Miyoshi *et al.*, 1996 a) y para concentraciones menores de 0.1% se forman geles fluidos, los cuales se emplean para brindar propiedades espesantes a los productos (Morris, 1995).

1.2.2. Reología

La gelana en disolución acuosa tiene un comportamiento que depende inicialmente de la concentración, hasta el 1.5% a 45 °C es un fluido newtoniano; al 2% de gelana desacilada muestran un comportamiento de la potencia (Figura 1.12). En concentraciones menores (0.5%) se ha reportado

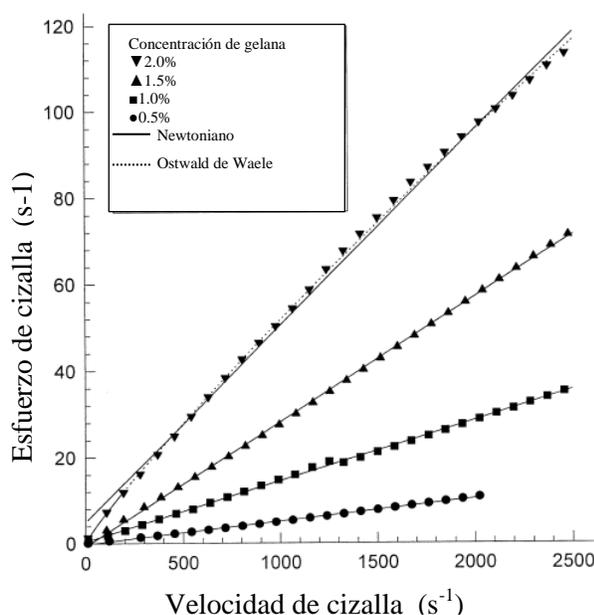


Figura 1.12. Curvas de flujo de gelana desacilada a distintas concentraciones a 45 °C (Jampen *et al.*, 2000).

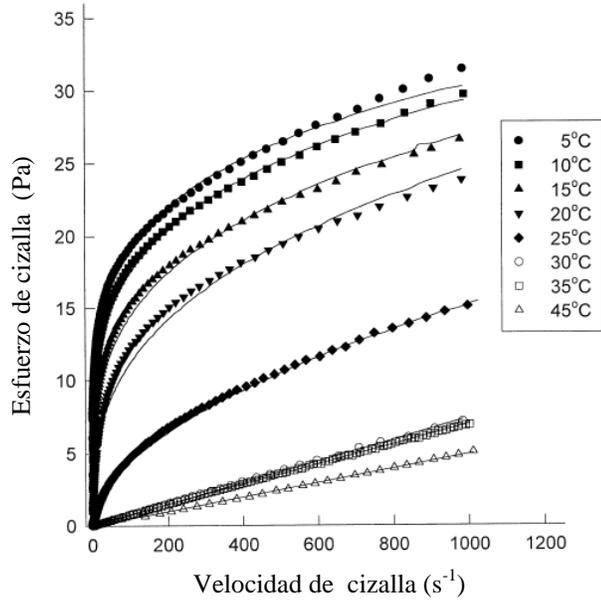
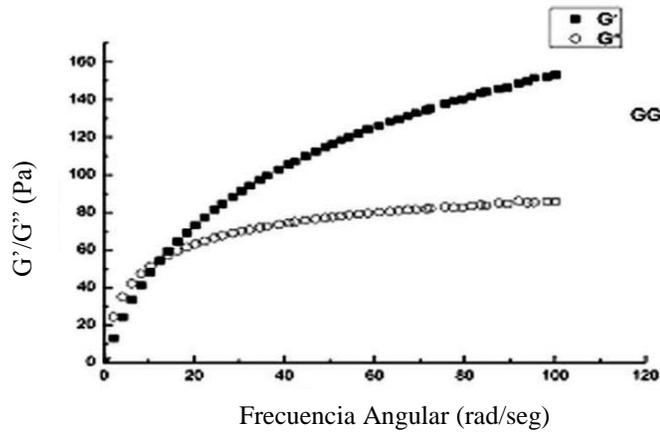


Figura 1.13. Influencia de la temperatura en las curvas de flujo de gelana desacilada en concentración del 0.5% (Jampen *et al.*, 2000).

un comportamiento de la potencia en gelana desacilada en un intervalo de 5-25 °C (Figura 1.13) (Jampen *et al.*, 2000).

La gelana al 1% sin la adición de iones es un fluido newtoniano, pero al adicionar iones, presenta comportamiento viscoelástico característico de un



Figural.14. Espectro mecánico de un gel de gelana desacilada a una concentración del 1% (Mei *et al.*, 2011).

gel, sin embargo, se ha reportado que a concentraciones 0.125% y con la adición de iones se tiene un gel fluido (Morris *et al.*, 2011). La *Figura 1.14* ejemplifica el espectro mecánico de un gel de gelana desacilada mostrando el predominio de G' sobre G'' .

1.3. GLUCOMANANO DE KONJAC

El glucomanano de konjac o konjac se obtiene por la extracción del tubérculo *Amorphophallus Konjac*, es una planta que crece en las zonas de China, Japón, Indonesia y Corea. Su uso se ha popularizado por sus propiedades prebióticas. Su estructura está compuesta por una moléculas de β -D-glucosa-(1 \rightarrow 4)- β -D-manosa-(1 \rightarrow 4) también (cada 19 moléculas) se puede encontrar una D-manosa -(1 \rightarrow 4), unida al grupo acetilo (Zhang *et al.*, 2014), como se muestra en la *Figura 1.15*.

1.3.1. Propiedades funcionales y aplicaciones

El konjac se emplea como agente espesante, gelificante, estabilizante y formador de películas, además su peso molecular va desde 200 hasta 2000 Da, es el compuesto natural con la capacidad de brindar gran viscosidad en disoluciones acuosas, también puede formar geles termorreversibles (al aumentar la temperatura y manteniendo un pH alcalino), pero en altas concentraciones y en conjunto con otros aditivos se ha visto que favorece a la formación de hélices tridimensionales, potenciando sus propiedades espesantes (como el almidón) (Mei *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2014).

El konjac aun cuando no posee grupos acilos es una molécula que presenta una carga neutra, por lo cual no requiere de iones para gelificar pero al existir algunas moléculas aciladas, cierta concentración de iones pueden potenciar sus propiedades gelificantes, su temperatura de dispersión en agua en un intervalo de temperatura de 30 a 70 °C y no es susceptible a sufrir cambios por el pH (2-10).

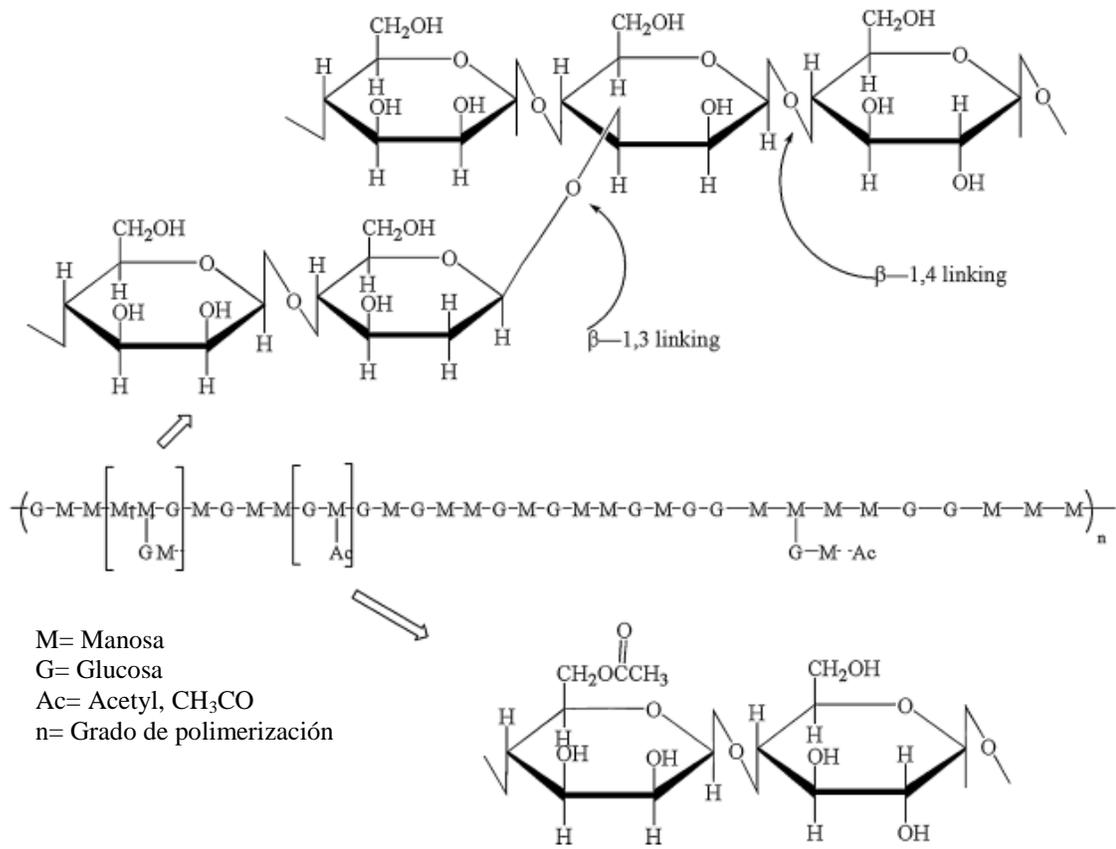


Figura 1.15. Estructura del konjac (Zhang *et al.*, 2014).

1.3.2. Reología

El comportamiento al flujo del konjac varía en función de su concentración, a concentraciones menores al 0.55% las disoluciones, tienen un comportamiento cercano a un fluido newtoniano (Zhang *et al.*, 2014), al aumentar la concentración se observa en la Figura 1.16 una disminución de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla, lo cual muestra el carácter fluidificante del konjac a estas concentraciones (Wang *et al.*, 2012), y al aumentar más la concentración (7-8 %) se reporta un comportamiento de gel que presenta características de plástico de Bingham cuando fluye (Zhang *et al.*, 2014).

Existen^[LPMP1] pocos reportes de propiedades viscoelásticas de konjac en fase acuosa^[LPMP2] únicamente, ya que, con tratamiento alcalino, o tratamiento térmico a pH entre 11.3 y 12.6, el konjac gelifica debido a la pérdida de grupos acetilo (Zhang *et al.*, 2014).

2. METODOLOGÍA

2.1. OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar las propiedades viscoelásticas y el comportamiento al flujo de las mezclas de glucomanano konjac-gelana en medio acuoso, determinando el efecto de las proporciones empleadas y de la adición de iones.

Objetivo particular 1

Determinar el modelo reológico que describa el comportamiento al flujo, bajo cizalla rotacional de los sistemas acuosos de konjac-gelana con y sin iones monovalentes y divalentes.

Objetivo particular 2

Caracterizar el comportamiento viscoelástico bajo cizalla oscilatoria de los sistemas acuosos de konjac-gelana con y sin iones, determinando su efecto sobre los módulos dinámicos.

2.2. MATERIALES

- Agua (Pepsico México) E pura
- Glucomanano de konjac (Alfa Delta) con humedad del 7.24%, lote: Lt13042114
- Gelana de bajo acilo (Cp Kelco) Kelcogel F, con humedad del 9.86%, lote: #2A0021A Caducidad: 2003/12/01
- Cloruro de calcio (Técnica Química S.A.), PM 110.99 g/mol y pureza 96%

- Cloruro de sodio (Productos Químicos Monterrey) cristalino, PM 58.5 g/mol y pureza 99.5%

2.3. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

En la *Figura 2.1* se muestra el diagrama de elaboración de los sistemas de estudio, el cual indica las condiciones a las cuales se prepararon la mezcla para realizar las pruebas respectivas. El proceso comenzó con un mezclado de agua y gelana, posteriormente se calienta hasta 76 °C para lograr la hidratación completa, posteriormente se enfrió a 40 °C para dispersar el konjac; se procedió a calentar hasta 60 °C para hidratar completamente el konjac y ya disperso, se enfrió hasta 20 °C para pesar la muestra y se obtiene el agua de rectificación, la cual se agrega posteriormente después de calentar la mezcla a 40 °C, por último se enfrió hasta 20 °C y se homogenizó (Silverson 4L) para romper la estructura del gel, en caso de que se forme, y tener un gel fluido; finalmente se almacenó en refrigeración por 12 horas para que se liberen las burbujas que pueda tener la mezcla. En los sistemas que llevan únicamente konjac o gelana, se siguió el mismo procedimiento sólo que no se le adicionó ninguna cantidad del otro polisacárido.

Nomenclatura de las muestras

Para evaluar el efecto de las mezclas de konjac-gelana se elaboraron 33 sistemas; 9 de las mezclas, 12 de gelana a distintas concentraciones y 12 de konjac a distintas concentraciones, de las cuales una parte corresponde a mezclas sin iones, con 5 mM de NaCl y con 5mM de CaCl₂. Los sistemas de estudios se resumen en el Cuadro 2.1, 2.2 y 2.3.

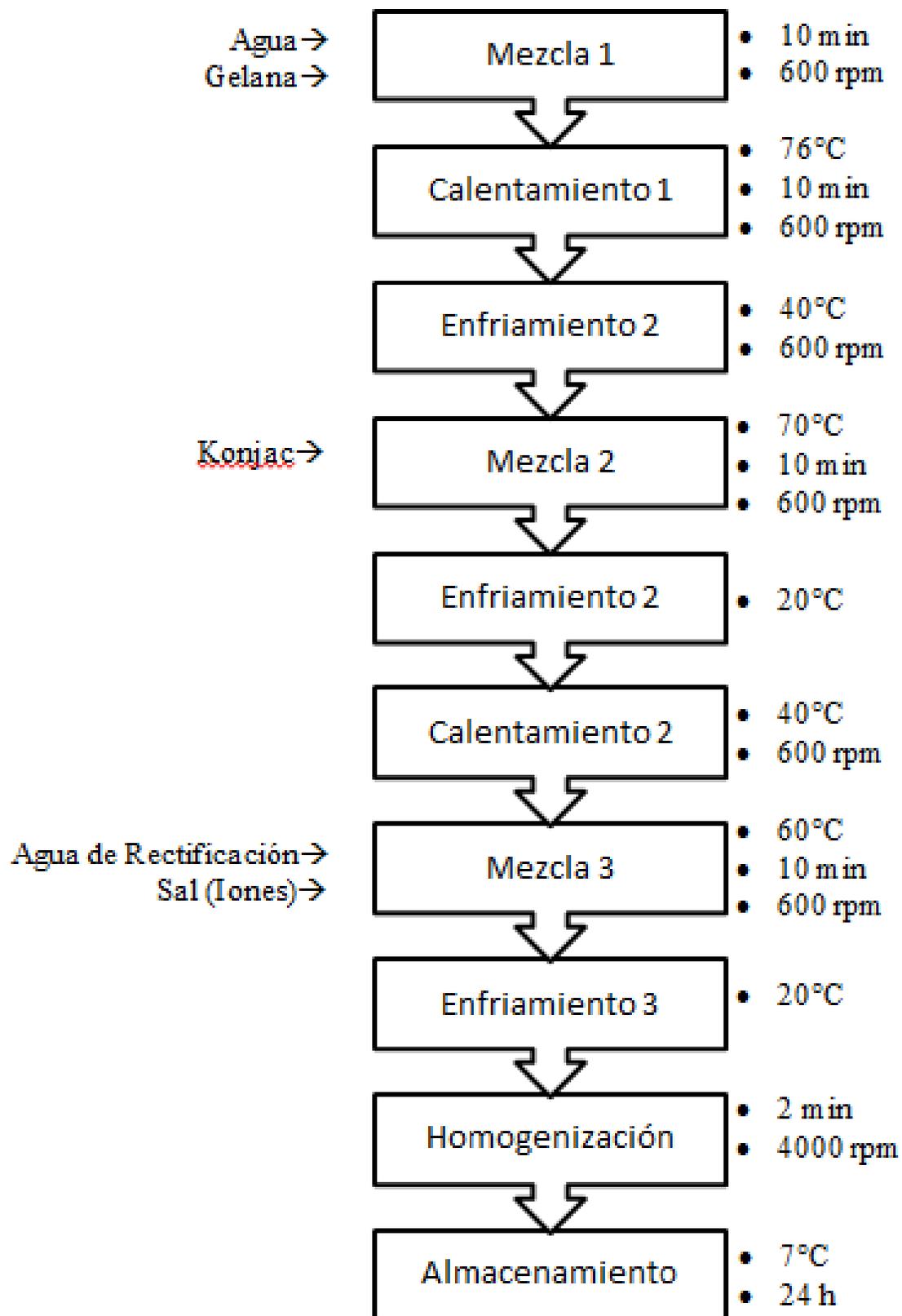


Figura 2.1. Diagrama de preparación de muestras.

Cuadro 2.1. *Sistemas acuosos estudiados de gelana (G).*

Concentraciones de las muestras		
Muestra	Gelana[% p/p]	Iones
(G[0.1])	0.1	sin iones
(G[0.1]Na)		5 mM NaCl
(G[0.1]Ca)		5 mM CaCl ₂
(G[0.07])	0.07	sin iones
(G[0.07]Na)		5 mM NaCl
(G[0.07]Ca)		5 mM CaCl ₂
(G[0.05])	0.05	sin iones
(G[0.05]Na)		5 mM NaCl
(G[0.05]Ca)		5 mM CaCl ₂
(G[0.03])	0.03	sin iones
(G[0.03]Na)		5 mM NaCl
(G[0.03]Ca)		5 mM CaCl ₂

Cuadro 2.2. *Sistemas acuosos estudiados de konjac (K).*

Concentraciones de las muestras		
Muestra	Konjac [% p/p]	Iones
(K[0.1])	0.1	sin iones
(K[0.1]Na)		5 mM NaCl
(K[0.1]Ca)		5 mM CaCl ₂
(K[0.07])	0.07	sin iones
(K[0.07]Na)		5 mM NaCl
(K[0.07]Ca)		5 mM CaCl ₂
(K[0.05])	0.05	sin iones
(K[0.05]Na)		5 mM NaCl
(K[0.05]Ca)		5 mM CaCl ₂
(K[0.03])	0.03	sin iones
(K[0.03]Na)		5 mM NaCl
(K[0.03]Ca)		5 mM CaCl ₂

Cuadro 2.3. *Sistemas acuosos estudiados de konjac-gelana (KG)*

Concentraciones de las muestras			
Muestra	Konjac [% p/p]	Gelana[% p/p]	Iones
(KG[0.03/0.07])	0.03	0.07	sin iones
(KG[0.03/0.07]Na)			5mM NaCl
(KG[0.03/0.07]Ca)			5mM CaCl ₂
(KG[0.05/0.05])	0.05	0.05	sin iones
(KG[0.05/0.05]Na)			5mM NaCl
(KG[0.05/0.05]Ca)			5mM CaCl ₂
(KG[0.07/0.03])	0.07	0.03	sin iones
(KG[0.07/0.03]Na)			5mM NaCl
(KG[0.07/0.03]Ca)			5mM CaCl ₂

2.4. MÉTODOS

Las distintas pruebas que se realizaron, los instrumentos, fundamentos y las condiciones de las mismas se explican a continuación.

2.4.1. Humedad

Equipo

- Termobalanza Ohaus MB45 (Suiza)

Fundamento

- El equipo funciona sobre la base del principio termogravimétrico: al comienzo de la medida, la termobalanza determina el peso de la muestra, a continuación, la muestra se calienta rápidamente por medio de la unidad halógena y la humedad se evapora. Durante la operación de desecado, el equipo determina continuamente el peso de la muestra y presenta el resultado (manual del instructivo).

Condiciones de prueba

- La determinación de humedad se realizó para determinar el contenido de agua de los polisacáridos empleados en la preparación de la muestra y realizar el balance de materia en base seca para obtener la concentración requerida de polisacárido. La prueba se llevó a cabo mediante el perfil de medición estándar con el criterio de finalización cronometrada A60 (la prueba se detuvo al mantenerse constante el peso de la muestra durante 60 s). La temperatura de desecación fue de 110 °C. Se emplearon 5 g de muestra y se realizaron 3 repeticiones por muestra.

Resultados

- El equipo da una lectura directa en pantalla como porcentaje de humedad.

2.4.2. Densidad

Equipo

- Densímetro Anton Paar DMA-500 (Austria).

Fundamento

- El principio básico de la medida es un tubo en forma de “U” excitado electrónicamente mediante una oscilación armónica. el periodo oscilante depende de la densidad de la masa en el interior del tubo, por lo que, la medida del periodo de oscilación, la densidad y todos los valores relativos a la densidad son calculados automáticamente (Anton Paar, 2015).

Condiciones de prueba

- Antes de iniciar la prueba se tomó como referencia la densidad del aire (0.0009 g/cm^3) y la del agua a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (0.9982 g/cm^3) midiéndolas con el instrumento. La medición de la densidad se realizó para tener un control de la concentración de los polisacáridos totales en la mezcla y sólo se hizo para los sistemas que no gelificaban. La temperatura se mantuvo constante a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y se realizaron 3 repeticiones por muestra.

Resultados

El equipo da una lectura directa en pantalla como densidad en g/cm^3 y densidad relativa.

2.4.3. pH

Equipo

- Medidor de pH Conductronic 120 (México).

Fundamento

La gran mayoría de las reacciones químicas y biológicas se llevan a cabo en sistemas acuosos. Como se ha comprobado, el agua reacciona por la disociación electrolítica de sus elementos en iones H^+ (hidrógeno) o iones OH^- (oxhidrilo). La concentración de los iones de H^+ u OH^- en el agua, determinan la alcalinidad, acidez o neutralidad de las soluciones acuosas. Mientras más grande es la concentración de iones hidrógeno, más bajo es el pH de la solución. Los iones de hidrógeno se encuentran en soluciones alcalinas, pero en concentraciones bajas ocurre lo opuesto; lo cierto es que todas las soluciones ácidas contienen algunos iones oxhidrilo y todas las soluciones alcalinas contienen algunos iones de hidrógeno. El producto de estos iones en toda la solución, es una constante igual a 1×10^{-14} . Por esto para medir acidez

o alcalinidad de una solución, es necesario medir solamente la concentración de iones hidrógeno, que puede efectuarse con un medidor de pH. En la determinación electroquímica del pH, se utiliza la diferencia de un potencial eléctrico entre dos soluciones de diferentes pH, separadas por una membrana de vidrio especial (manual del instructivo).

Condiciones de pruebas

- Antes de iniciar la prueba se calibró el instrumento utilizando las soluciones amortiguadoras de pH de 7.00 y 4.01. La medición del pH se realizó para los sistemas que no gelificaban, se utilizaron 30 ml de cada una de las disoluciones, la temperatura se mantuvo a 25 °C, el tiempo que transcurrió para tomar cada medición fue de 2 minutos y se realizaron 3 repeticiones por muestra.

Resultados

- El equipo da una lectura directa en pantalla como pH.

2.4.4. Comportamiento al flujo

Equipo

- Reómetro Physica MCR-301 (Austria)

Fundamento

- El principio de medición de los reómetros es transferir cantidad de movimiento en la muestra contenida entre dos cilindros, o entre un cono y una placa, desde el cilindro (o cono) que gira a una velocidad de rotación, hasta la parte del cilindro que contiene la muestra manteniendo un régimen laminar. Se mide el par de torsión o torque del motor, requerido para mover el rotor y se transforma en esfuerzo de cizalla por una constante. La velocidad de rotación se transforma en

velocidad de cizalla con una constante de proporcionalidad respectiva, que también depende de las dimensiones de la geometría utilizada. La viscosidad se calcula a través del cociente del esfuerzo de cizalla entre la velocidad de cizalla (siendo una medida de la resistencia del material a transferir cantidad de movimiento) (Martínez-Padilla, 2012).

Condiciones de prueba

- Se utilizó el dispositivo CP 75-1 (cono de 1° y diámetro de 75 mm). El estudio consistió en un ciclo de ascenso-descenso de velocidad de cizalla en un intervalo de 0.1 a 500 s^{-1} con 30 puntos con 10 s cada uno, para las muestras sin CaCl_2 , mientras que las muestras con CaCl_2 se precizallaron a una velocidad de cizalla de 500 s^{-1} y posteriormente una curva de descenso a una velocidad de cizalla de 500 a 1 s^{-1} . La temperatura se mantuvo constante a 25°C , se realizaron 3 repeticiones por muestra.

Resultados de las curvas de flujo

A partir del análisis de la curva de flujo generada (σ vs $\dot{\gamma}$) se obtuvieron los parámetros del modelo reológico que mejor definió el comportamiento al flujo del sistema. Se elaboró una curva de flujo y viscosidad con los datos obtenidos de esfuerzo de cizalla (σ) o viscosidad (η) en función de la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$), como se muestra en la *Figura 2.2*. Posteriormente se ajustó al modelo reológico más adecuado mediante el coeficiente de determinación (r^2) y se obtuvieron la viscosidad y los parámetros reológico correspondientes con el modelo.

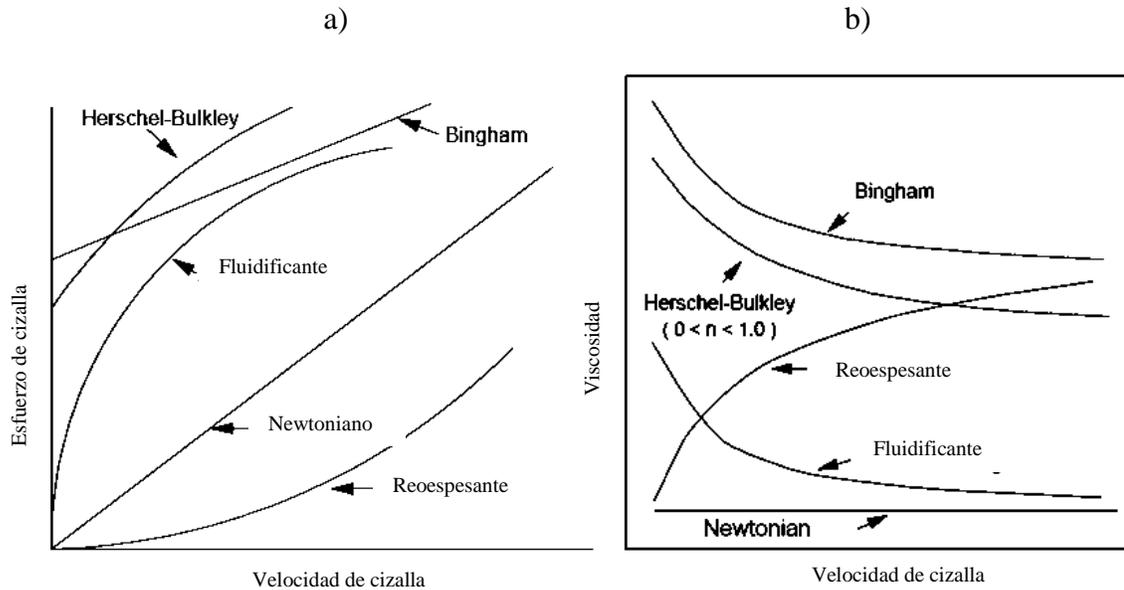


Figura 2.2. a) Curvas típicas de comportamiento al flujo para fluidos independientes del tiempo; b) Curva de viscosidad en función a la velocidad de cizalla (Steffe, 1996).

2.4.5. Propiedades viscoelásticas

Equipo

- Reómetro Physica MCR-301 (Austria)

Fundamento

- La prueba de cizalla oscilatoria se realiza manteniendo la deformación constante (dentro de la zona de visco elasticidad lineal) en forma sinusoidal, variando la frecuencia de oscilación y se mide el esfuerzo de cizalla resultante. Dependiendo del ángulo de desfase (δ) entre las curvas sinusoidales del esfuerzo de cizalla oscilatorio y la deformación de cizalla oscilatoria medida, el material presentará comportamiento puramente elástico si no se desfasa ($\delta=0^\circ$); si se desfasa 90° el comportamiento es de un líquido puro ($\delta=90^\circ$), si el

desfasamiento es intermedio entre ambos ($0^\circ < \delta < 90^\circ$), el material se denomina viscoelástico (Steffe, 1996).

Condiciones de pruebas

- Esta prueba sólo se realizó a las muestras que contenían CaCl_2 . Se utilizó el dispositivo CP 75-1 (cono de 1° y diámetro de 75 mm) bajo cizalla oscilatoria. Se hizo un barrido de deformación en un intervalo de deformación del 0.01 a 0.5% y una velocidad angular constante de 10 rad/s tomando 20 puntos, para delimitar la zona de viscoelasticidad lineal, posteriormente se realizó un barrido de velocidad angular manteniendo la deformación constante (dentro de la zona de viscoelasticidad lineal), con una velocidad angular en un intervalo de 0.1-100 rad/s. La temperatura de la prueba fue constante a 25°C , se realizaron 3 repeticiones por cada muestra, el software del equipo calcula el módulo elástico, el módulo viscoso y la $\tan \delta$.

Resultados de pruebas oscilatorias

- Se determinó la zona de viscoelasticidad lineal mediante la elaboración de un barrido de deformación.
- Empleando los datos del barrido de deformación se seleccionó la deformación (que se mantiene constante) para elaborar un barrido de frecuencia, donde se grafican los módulos elástico y viscoso en función de la velocidad angular (rad/s), como en la *Figura 1.9* y se identifica si predomina el módulo elástico o viscoso. El programa del reómetro proporciona directamente los valores de los módulos elásticos (G'), viscoso (G''), complejo (G^*), así como la viscosidad compleja (η^*),

dinámica (η'), fuera de la fase de la viscosidad compleja (η'') y tangente delta ($\tan \delta$).

- Se determinó la zona de viscoelasticidad lineal realizando un gráfico de G' y G'' en función de la deformación (*Figura 1.9*).

Medidas de Tendencia central

Todas las pruebas se realizaron mínimo por triplicado y a los resultados se les aplicaron los cálculos para las medidas de tendencia central: promedio (2.1), desviación estándar (2.2) y coeficiente de variación expresado en porcentaje (2.3).

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2.1)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (2.2)$$

$$C.V. = \left(\frac{\sigma}{\bar{X}}\right) 100 \quad (2.3)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. DENSIDAD

Las distintas densidades que presentaron las mezclas de konjac y gelana fueron muy cercanas a la del agua de 0.9982 g/cm^3 a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, debido a que la concentración de los biopolímeros fue baja, por lo cual sólo se considera como un valor de control para determinar que las muestras fueron elaboradas, manteniendo el 0.1 % de concentración total. La densidad sólo se midió para las mezclas que no contenían CaCl_2 ; los valores de la densidad se encontraron en un intervalo de $0.998\text{-}0.999 \text{ g/cm}^3$ con un coeficiente de variación entre 0.002 y 0.0001% (Cuadro 3.1).

Cuadro 3.1. *Densidad de las mezclas konjac-gelana.*

	Densidad (g/cm^3)	Densidad relativa
(G[0.1])	0.998 ± 0.0002	1 ± 0.0001
(G[0.1]Na)	0.999 ± 0.0002	1 ± 0.0001
(KG[0.03/0.07]Na)	0.998 ± 0.0001	1 ± 0.002
(KG[0.05/0.05]Na)	0.998 ± 0.0006	1 ± 0.0001
(KG[0.07/0.03]Na)	0.998 ± 0.0006	1 ± 0.0002
(K[0.1]Na)	0.999 ± 0.0001	1 ± 0.0001

3.2. PH

La medición del pH se realizó en las disoluciones que no contenían CaCl_2 , los valores de pH se encontraron en un intervalo de 6.12-6.48 y un coeficiente de

variación entre 0.021 y 0.505%, presentando un pH cercano a la neutralidad (Cuadro 3.2).

Cuadro 3.2. *pH de las mezclas konjac-gelana.*

	pH
(G[0.1])	6.38 ± 0.04
(G[0.1]Na)	6.53 ± 0.09
(KG[0.03/0.07]Na)	6.44 ± 0.02
(KG[0.05/0.05]Na)	6.1 ± 0.50
(KG[0.07/0.03]Na)	6.48 ± 0.03
(K[0.1]Na)	6.393 ± 0.07

3.3. PROPIEDADES DE FLUJO

La *Figura 3.1, 3.2 y 3.3* muestran las curvas de viscosidad en función de la velocidad de cizalla para disoluciones de las distintas concentraciones de gelana en sus diferentes concentraciones (sin iones, con NaCl y CaCl₂, respectivamente). En la *Figura 3.1* se observa que la gelana tuvo un comportamiento newtoniano debido a que la viscosidad fue independiente de la velocidad de cizalla, igualmente se ve que la viscosidad está en función de la concentración, por lo cual al aumentar la concentración de gelana la viscosidad aumentó (Cuadro 3.3); sin embargo, este incremento no fue proporcional, es decir, al duplicar la concentración, la viscosidad solamente aumentó un 28%.

Al agregar NaCl (*Figura 3.2*), a excepción de la concentración de 0.03%, el comportamiento igualmente fue newtoniano, pero existe una disminución en la viscosidad en comparación con los sistemas de gelana sin iones, que de

acuerdo a la reportada por Jampen *et al.* (2000), se debe a que la baja concentración de iones en relación a la concentración de gelana, en una disolución, genera que las moléculas de gelana interaccionen con ellas mismas produciendo un “estrechamiento de la molécula”, conllevando a una reducción de la viscosidad, esta disminución fue de 15, 21 y 23% para las concentraciones de 0.05, 0.07 y 0.1% respectivamente. Por otro lado, las disoluciones con CaCl_2 (*Figura 3.3*) tuvieron un comportamiento completamente distinto, en este caso las disoluciones formaron un gel fluido, esto afectó su comportamiento al flujo debido a que presentaron esfuerzo de cedencia y fluidificación a la cizalla característico de un fluido tipo Herschel-Bulkley, esto se atribuye a la reactividad de gelana en presencia de iones mono y divalentes, tal como se reporta Morris (1995). La concentración en estos sistemas tuvo un gran impacto sobre los parámetros reológicos obtenidos (*Cuadro 3.3*), aumentando de tal forma que al duplicar la concentración de gelana el esfuerzo de cedencia (σ_0) y el índice de consistencia (K) aumentaron cuatro veces su valor, aproximadamente, esto se atribuye a la naturaleza de la gelana de formar dobles hélices que a su vez se van entrelazando entre ellas conforme aumenta la cantidad de moléculas presentes (Morris, 1995). Cabe señalar que el índice de comportamiento al flujo (n) en todas las concentraciones fue cercano a la unidad, indicando que son sistemas poco fluidificantes.

En los sistemas acuosos de konjac, al aumentar la concentración se incrementó la viscosidad (*Figura 3.4*) atribuido al cambio en el volumen hidrodinámico de las moléculas del glucomanano en disolución acuosa, además de que suelen formar pequeños agregados intermoleculares entrelazados mediante puentes

⁺Cuadro 3.3. η y parámetros reológicos de la goma gelana (G) sin iones, con NaCl (Na) y CaCl₂ (Ca).

	Newtoniano	Herschel-Bulkley		
	η (mPa.s)	σ_0 (mPa)	K(mPa.s ⁿ)	n
[G(0.03)]	1.39 ±0,03			
[G(0.05)]	1.77 ±0,02			
[G(0.07)]	2.11 ±0,03			
[G(0.1)]	2.27 ±0,06			
[G(0.03)Na]	1.56 ±0,33			
[G(0.05)Na]	1.51 ±0,21			
[G(0.07)Na]	1.66 ±0,08			
[G(0.1)Na]	1.74 ±0,01			
[G(0.03)Ca]		73.85 ±3,39	2.62 ±0,22	0.96 ±0,01
[G(0.05)Ca]		277.74 ±20,05	3.43 ±0,29	1.00 ±0,01
[G(0.07)Ca]		481.45 ±26,48	4.62 ±0,15	1.00 ±0,00
[G(0.1)Ca]		1138.50 ±27,96	11.79 ±1,22	0.89 ±0,02

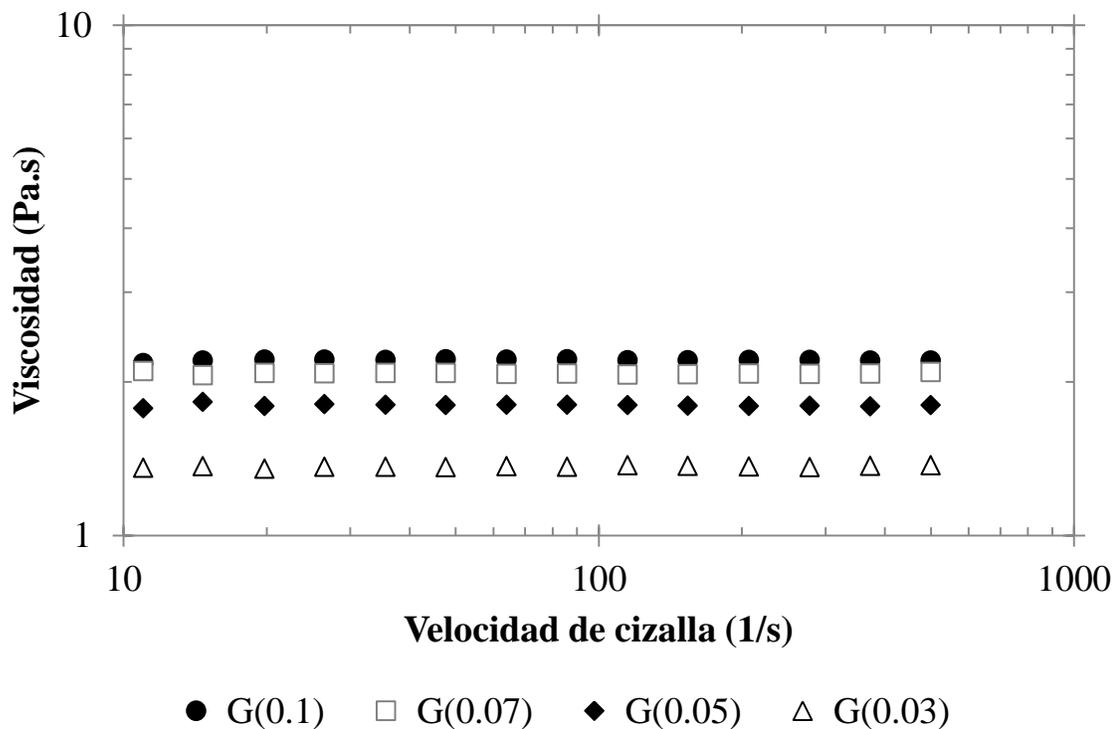


Figura 3.1. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las disoluciones de gelana (G) a distintas concentraciones.

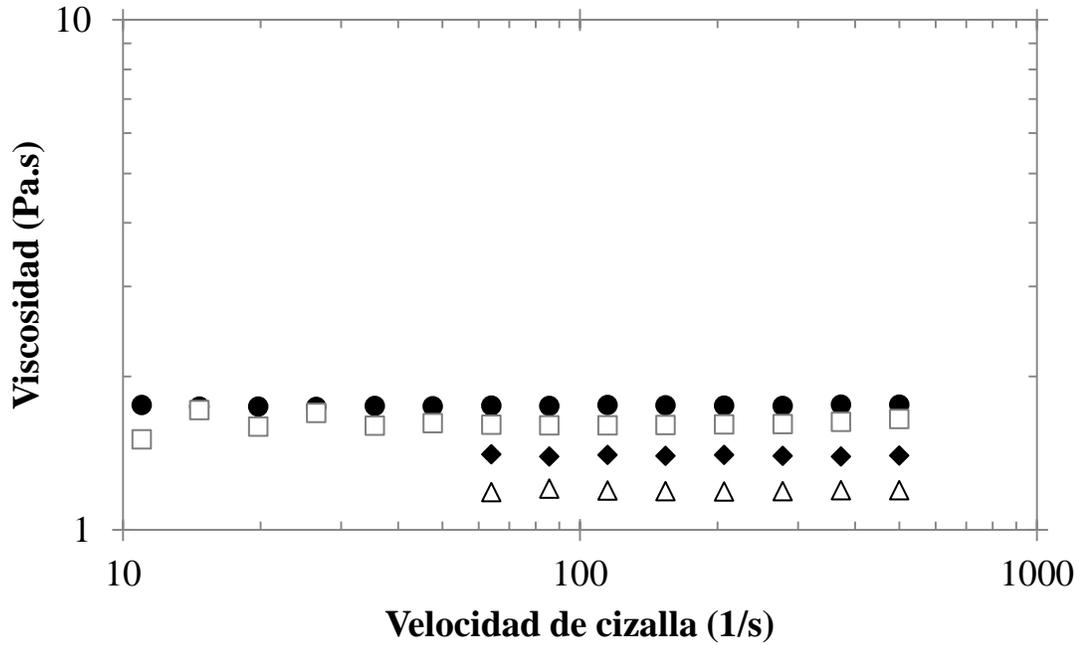


Figura 3.2. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las disoluciones de gelana a distintas concentraciones con NaCl.

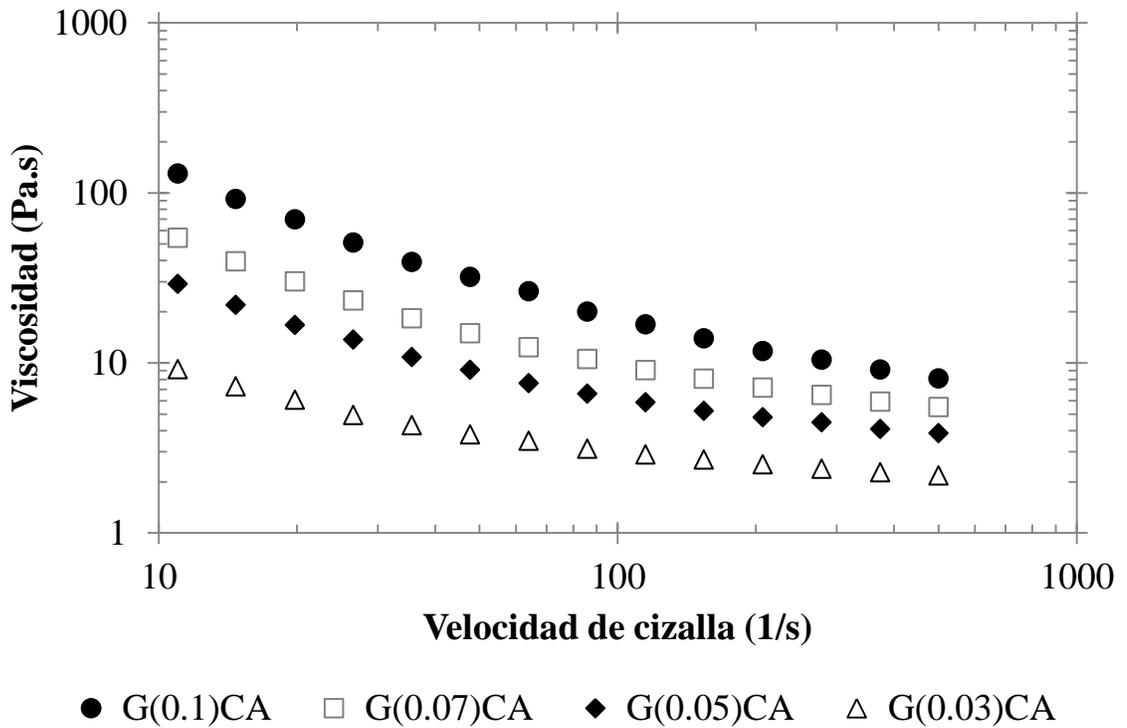


Figura 3.3. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las disoluciones de gelana a distintas concentraciones con CaCl₂.

de hidrógeno (Jampen *et al.*, 2000); sin embargo, estos agregados se rompen en función de la velocidad de cizalla aplicada, provocando el carácter fluidificante observado. Dicho carácter, para la concentración más baja (0.03%) se pudo describir por el modelo Ostwald de Waele, mostrando débil fluidificación, tomando en cuenta el índice de comportamiento al flujo (Cuadro 3.4); para el resto de las sistemas se modelo reológico que presentó mejor ajuste fue el de Carreau-Yasuda cuyos parámetros se comparan en el Cuadro 3.4, donde η_0 aumenta en función de la concentración, aproximadamente tres veces su valor al duplicar el número de moléculas de konjac en la mezcla (de 0.05 a 0.1%), sin embargo, tanto el parámetro a como el índice de comportamiento al flujo n disminuyeron en un 45 y 20% respectivamente volviéndolo más susceptible a la cizalla; el tiempo característico se mantuvo relativamente constante con un valor de 0.01 s. La η_∞ se consideró despreciable, ya que, los valores de ajuste fueron inferiores a la viscosidad del agua.

Se puede considerar que adicionar NaCl o CaCl₂ a las disoluciones no se generó cambio en el comportamiento al flujo, exceptuando la concentración de 0.05% con Ca²⁺ que presentó un comportamiento tipo Ostwald de Waele, (*Figura 3.5. y 3.6.*), esto se atribuyó a que el konjac es una molécula que no presenta carga (Zhang *et al.*, 2014), la susceptibilidad del konjac a los iones se puede apreciada con la información del Cuadro 3.4, donde se muestra que los sistemas con sodio en comparación a los sistemas sin iones, varían su valores de η_0 entre un 2 y 10% aproximadamente mientras que el índice de consistencia (n) oscila entre un 2 y 23%; en relación con los sistemas con Ca²⁺ el valor de η_0 varió de 6 a 34% y el índice de consistencia entre 2 y 3%,

Cuadro 3.4. *Parámetros reológicos del glucomanano de konjac (K) sin iones, con NaCl (Na) y CaCl₂ (Ca).*

	Carreau-Yasuda				Ostwald de Waele	
	λ (s)	a	n	η_0 (mPa)	K(mPa.s ⁿ)	n
[K(0.03)]					1.90 ±0.05	0.98 ±0.00
[K(0.05)]	0.011 ±0.001	1.67 ±0.15	0.95 ±0.01	2.53 ±0.05		
[K(0.07)]	0.011 ±0.0003	1.37 ±0.06	0.89 ±0.00	4.36 ±0.11		
[K(0.1)]	0.008 ±0.001	0.92 ±0.12	0.76 ±0.03	7.95 ±0.36		
[K(0.03)Na]					1.82 ±0.04	0.99 ±0.00
[K(0.05)Na]	0.010 ±0.001	4.90 ±0.26	0.95 ±0.00	2.81 ±0.04		
[K(0.07)Na]	0.012 ±0.001	2.05 ±0.20	0.91 ±0.00	4.19 ±0.02		
[K(0.1)Na]	0.001 ±0.0001	0.56 ±0.07	0.58 ±0.06	8.09 ±0.33		
[K(0.03)Ca]					1.68 ±0.02	0.99 ±0.00
[K(0.05)Ca]					2.93 ±0.06	0.97 ±0.00
[K(0.07)Ca]	0.010 ±0.001	1.41 ±0.10	0.86 ±0.01	6.35 ±0.04		
[K(0.1)Ca]	0.010 ±0.0004	1.09 ±0.05	0.78 ±0.00	8.42 ±0.09		

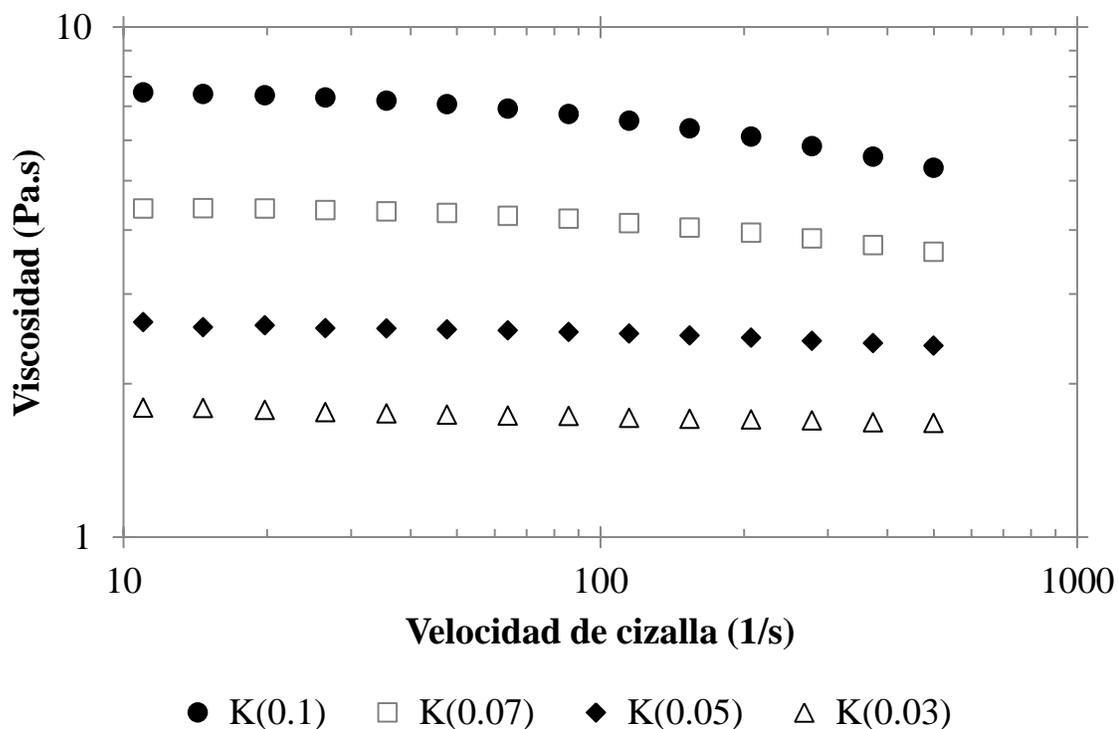


Figura 3.4. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las disoluciones del konjac (K) a distintas concentraciones.

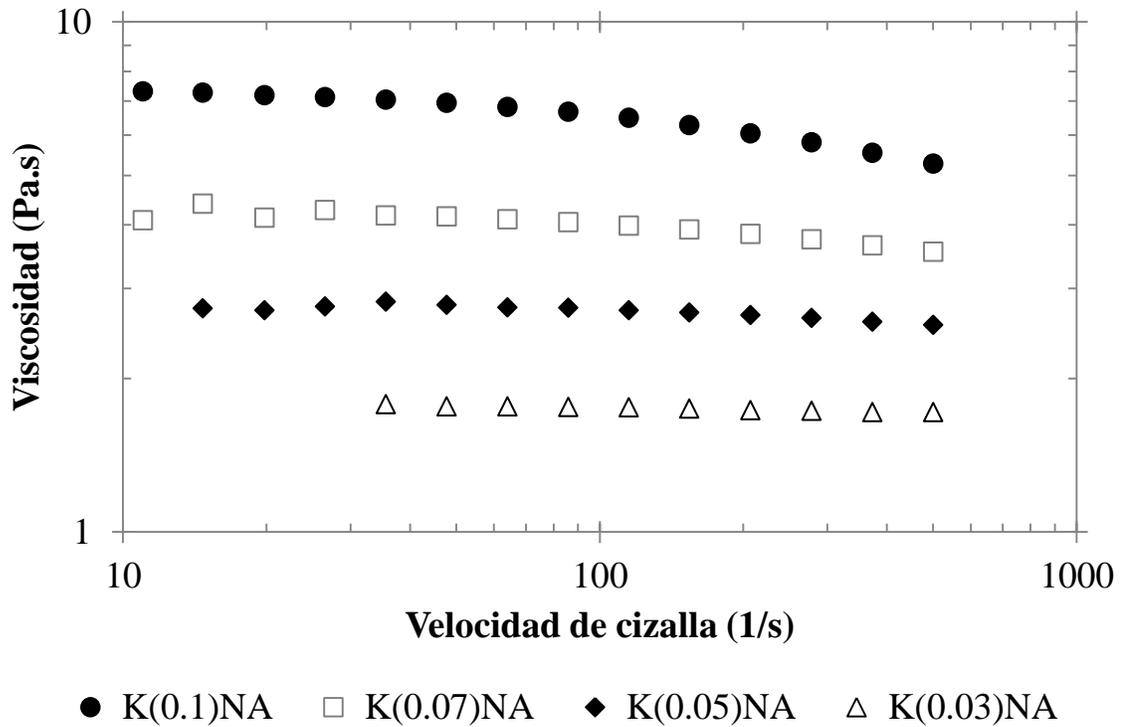
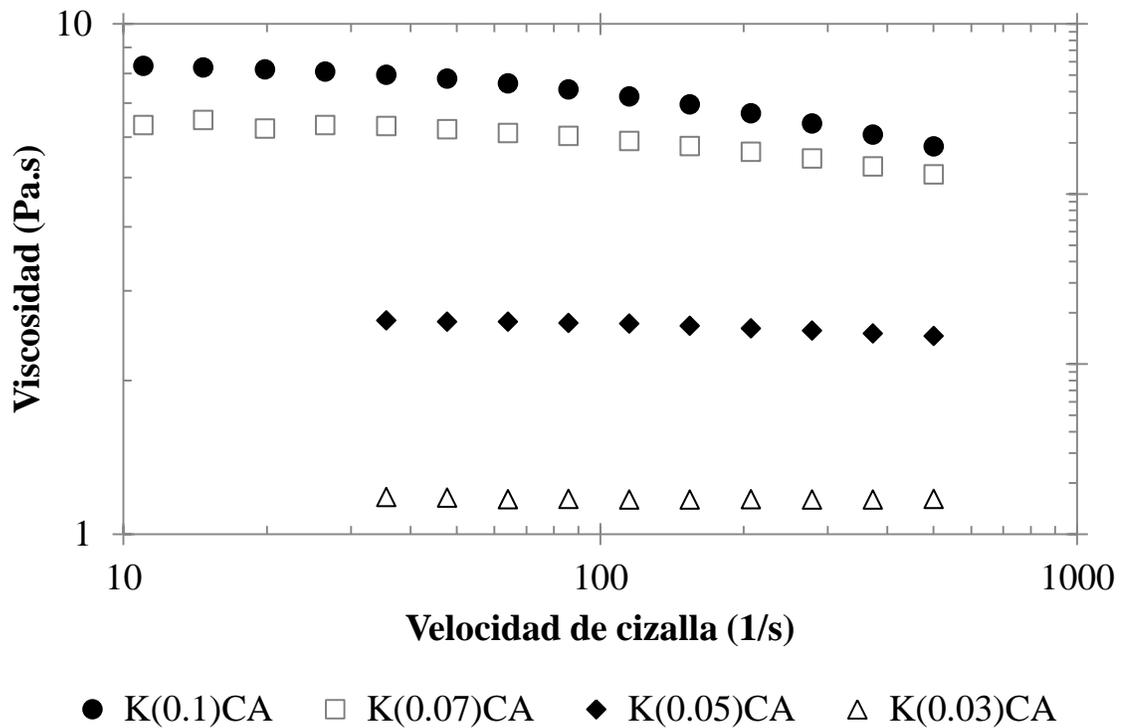


Figura 3.5. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las disoluciones del konjac a distintas concentraciones con NaCl.



----- Figura 3.6. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las disoluciones del konjac a distintas concentraciones con CaCl₂.

esto último implica que la tendencia a ser fluidificante se mantiene, aunque si se aprecia un cambio en la consistencia de los mismos, mayor que la apreciada para sodio.

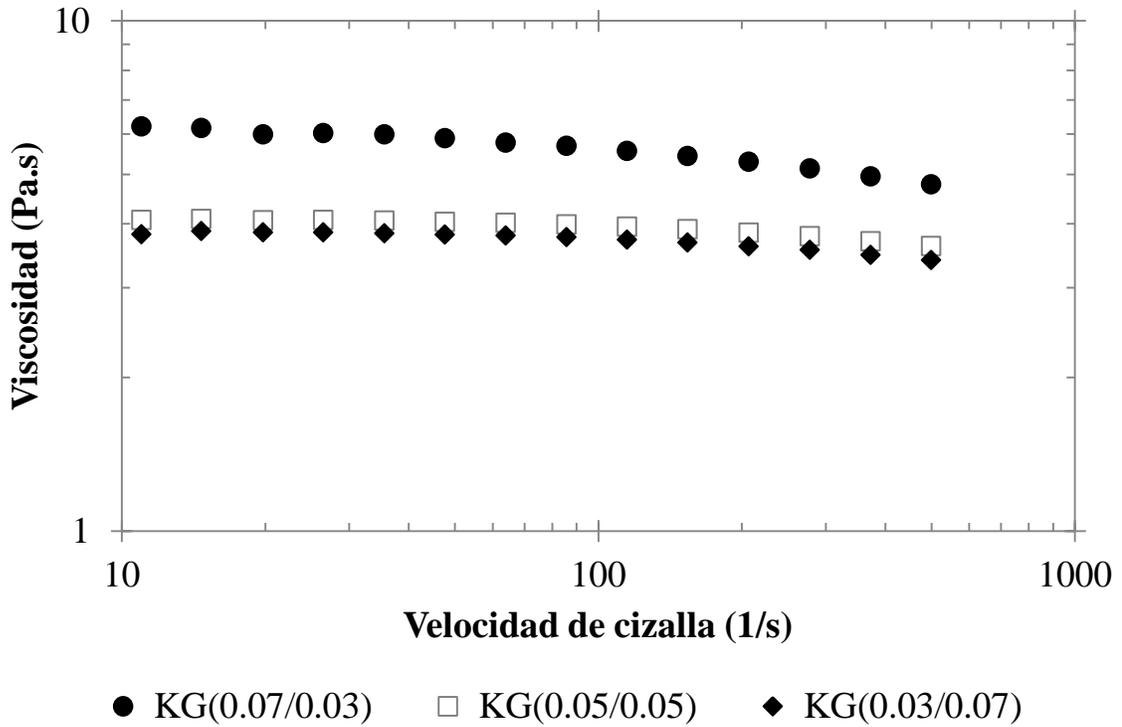
En la *Figura 3.7* se muestran las curvas de viscosidad en función de la velocidad de cizalla de los sistemas acuosos de la mezcla de konjac-gelana, en distinta proporción, con una concentración total de polisacárido de 0.1%. Los sistemas fueron fluidificantes a la cizalla y presentaron comportamiento tipo Carreau-Yasuda, al igual que el konjac, por lo que se consideró como polisacárido dominante.

Como se comentó previamente, el konjac a una concentración de 0.03% mostró un comportamiento reológico que fue descrito por el modelo de Ostwald de Waele, pero al encontrarse en mezcla a esa misma concentración se comporta como un fluido Carreau-Yasuda; el resto de los sistemas tuvieron un aumento de η_0 en las mezclas de konjac-gelana en comparación con el valor de η_0 del konjac. Para la concentración de 0.05% de konjac el incremento fue de 38%; pero al aumentar la concentración de konjac (0.07%) la diferencia entre los sistemas disminuyó a un 26% (Cuadro 3.5), la constante “a” varió entre un 12 y 15% y el índice de comportamiento al flujo (n) entre 4 y 1%, esto último reafirma al konjac como el polisacárido dominante. En los sistemas que contienen iones Na^+ (*Figura 3.8*), con respecto a las disoluciones de konjac con la misma sal, η_0 aumentó en las mezclas a concentraciones 0.05% de konjac un 18%, el parámetro “a” disminuyó 70% y “n”, de 2%; para una concentración de konjac de 0.07% en mezcla, η_0 aumentó 22%, el valor de “a” disminuyó 65% y “n”, 16%; se presupone que la gelana al estar

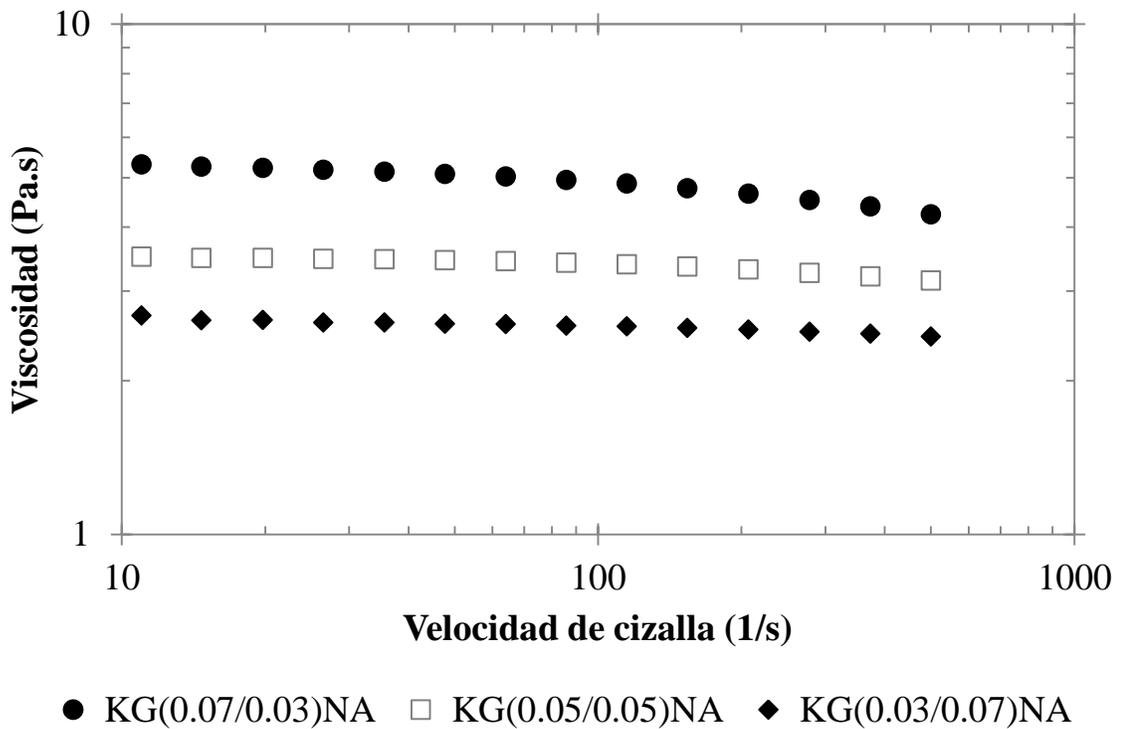
interactuando con los iones Na^+ genera la variación de los parámetros en el sistema, pero al no ser el polisacárido predominante no afecta el modelo de comportamiento reológico. Contrario a los sistemas sin iones y con sodio, en los sistemas de CaCl_2 el polisacárido predominante fue la gelana (*Figura 3.9*), de tal forma que, el comportamiento de las mezclas fue descrito por el modelo de Herschel-Bulkley; de la máxima concentración de gelana (0.07%) a la mínima concentración (0.03%) el esfuerzo de cedencia (σ_0) disminuyó desde un 12% hasta casi llegar a 0 el valor de σ_0 (Cuadro 3.5), esto se puede atribuir a que el konjac interfiere con la gelana lo cual impide que los iones Ca^{2+} formen enlaces con la gelana. El índice de consistencia (K) aumentó en las mezclas entre un 69 y 85% con respecto a su homólogo de gelana a la misma concentración; el índice de comportamiento al flujo disminuyó entre un 10 y 15 % lo cual denota un comportamiento más fluidificante.

Cuadro 3.5. *Parámetros reológicos de la mezcla (KG) sin iones, con NaCl (Na) y CaCl_2 (Ca).*

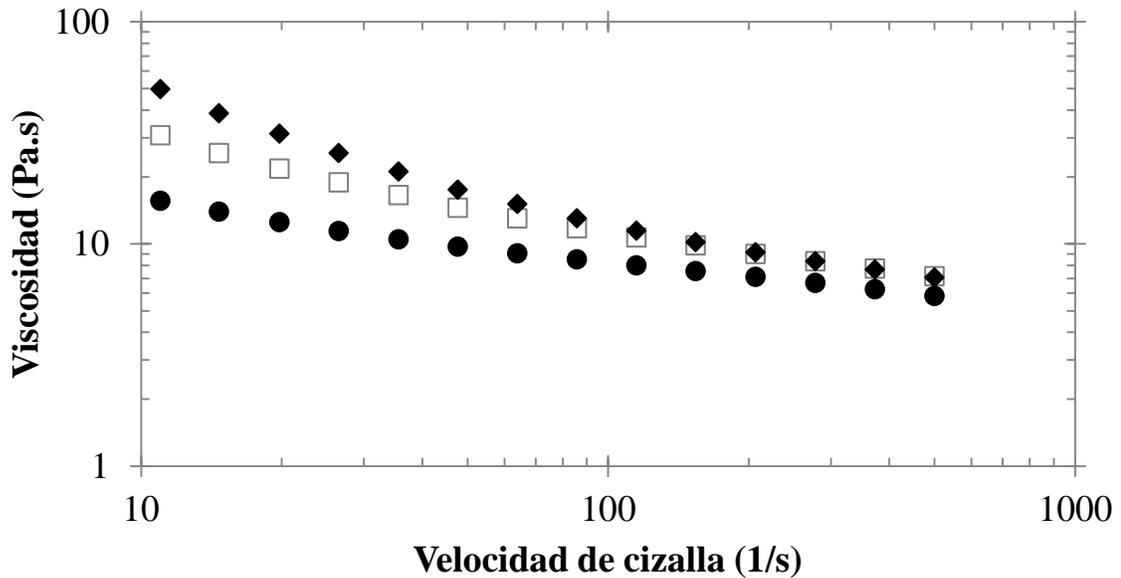
	Carreau-Yasuda				Ostwald de Waele /Herschel-Bulkley		
	λ (s)	a	n	η_0 (mPa)	σ_0 (mPa)	K(mPa. s ⁿ)	n
[KG(0.03/0,07)]	0.009 ±0.0004	1.74 ±0.17	0.92 ±0.00	3.77 ±0.11			
[KG(0.05/0,05)]	0.006 ±0.0004	1.42 ±0.14	0.91 ±0.01	4.07 ±0.05			
[KG(0.07/0,03)]	0.012 ±0.001	1.55 ±0.18	0.88 ±0.01	5.89 ±0.20			
[KG(0.03/0,07)Na]						0.00 ±0.00	0.98 ±0.01
[KG(0.05/0,05)Na]	0.007 ±0.002	1.45 ±0.26	0.93 ±0.01	3.43 ±0.06			
[KG(0.07/0,03)Na]	0.002 ±0.0003	0.72 ±0.03	0.76 ±0.01	5.38 ±0.01			
[KG(0.03/0,07)Ca]					423.13 ±4.75	14.90 ±1.51	0.86 ±0.01
[KG(0.05/0,05)Ca]					151.85 ±21.83	23.69 ±0.41	0.80 ±0.00
[KG(0.07/0,03)Ca]					0.04 ±0.01	21.21 ±2.43	0.80 ±0.01



● KG(0.07/0.03) □ KG(0.05/0.05) ◆ KG(0.03/0.07)
 Figura 3.7. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las disoluciones de la mezcla de glucomanano de konjac (K) y gelana (G) a distintas concentraciones.



● KG(0.07/0.03)NA □ KG(0.05/0.05)NA ◆ KG(0.03/0.07)NA
 Figura 3.8. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las disoluciones de la mezcla de glucomanano de konjac (K) y gelana (G) a distintas concentraciones con NaCl.



□ KG(0.05/0.05)CA ◆ KG(0.03/0.07)CA ● KG(0.07/0.03)CA

Figura 3.9. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las disoluciones de la mezcla de glucomanano de konjac (K) y gelana (G) a distintas concentraciones con CaCl_2 .

Viscosidad de las mezclas

Posterior a la caracterización del comportamiento al flujo, se analizó la viscosidad de los sistemas individuales a una velocidad de cizalla constante (154 s^{-1}), para determinar por el método de adición de concentraciones, la viscosidad de la mezcla. Debido a que la viscosidad es comúnmente utilizada para demostrar interacciones sinérgicas en sistemas con mezclas de hidrocoloides, generalmente cuando una disolución muestra mayor viscosidad que ambas hidrocoloides que lo constituyen en una concentración particular se considera que hay una interacción sinérgica entre ellos; pero la relación entre la concentración y la viscosidad no es una relación lineal, por lo cual el método de adición de concentraciones trata de hacer una aproximación simple al comportamiento de las mezclas (Liang *et al.*, 2011). El método de adición de concentraciones consiste en desarrollar una ecuación potencial en función

de la concentración (C) y la η , a una velocidad dada, se estimó la viscosidad de las mezclas ($\eta_{\text{calculada}}$), donde α es la proporción del polisacárido; posteriormente se comparó la viscosidad calculada de las mezclas con la viscosidad obtenida por experimentación.

Tomando como base el método y a una velocidad de 154 s^{-1} , pero modificando las ecuaciones debido a que no se ajustaron a un modelo potencial, la viscosidad resultante de las ecuaciones que describen la viscosidad en función de la concentración para los sistemas que no contienen iones (Ec. 3.2 y 3.3), con NaCl (Ec. 3.4 y 3.5) y con CaCl_2 (Ec. 3.6 y 3.7) se sustituyen en la ecuación 3.1 para estimar la tendencia de los datos. Se obtuvieron las *Figuras 3.10, 3.11 y 3.12* donde se muestra que existe un sinergismo en todos los casos debido a que los valores calculados están por debajo de los valores experimentales.

$$\eta_{\text{calculada}} = \alpha(\eta_K) + (\alpha - 1)(\eta_G) \quad (3.1)$$

En las *Figuras 3.10* se muestra la viscosidad calculada por el método de adición de concentraciones y la viscosidad obtenida experimentalmente, se determinó que existe un efecto sinergista entre los componentes debido a que la viscosidad experimental fue mayor en un 45%, aproximadamente; la misma tendencia se mantiene en los datos para las mezclas que contienen iones Na^+ (*Figuras 3.11*) pero aquí el aumento de la viscosidad fue de un 37% aproximadamente; mientras que las disoluciones con CaCl_2 varían de la menor concentración de konjac (0.03%) un 94% hasta un 63% (0.07%) observándose un mayor efecto (*Figuras 3.12*).

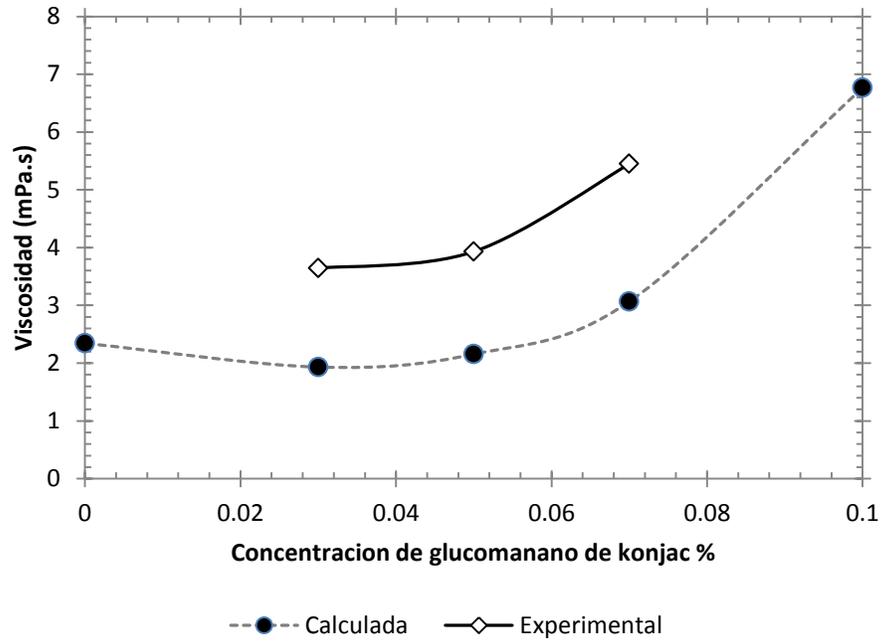


Figura 3.10. Viscosidad medida y calculada de los sistemas de estudio en mezcla, en función de la concentración del konjac (α).

$$\eta_K = 0.9683 \times e^{(19.438 \times [K])} \quad (3.2)$$

$$\eta_G = 6.1592 \times [G]^{0.4199} \quad (3.3)$$

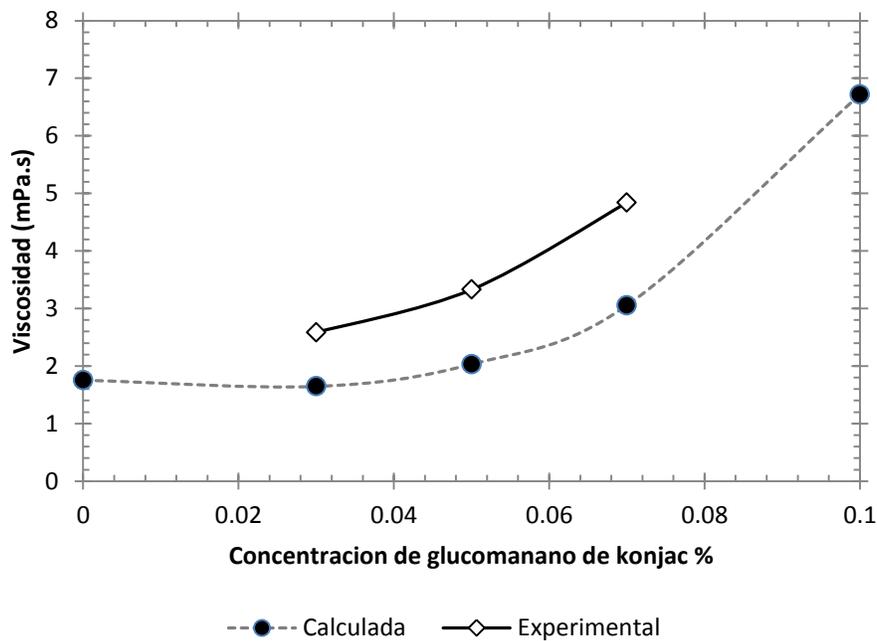


Figura 3.11. Viscosidad medida y calculada de los sistemas de estudio en mezcla, en función de la concentración del konjac (α) con 5 mM de NaCl.

$$\eta_{K(Na)} = 1.05 \times e^{(18.559 \times [K])} \quad (3.4)$$

$$\eta_{G(Na)} = 3.6408 \times [G]^{0.3171} \quad (3.5)$$

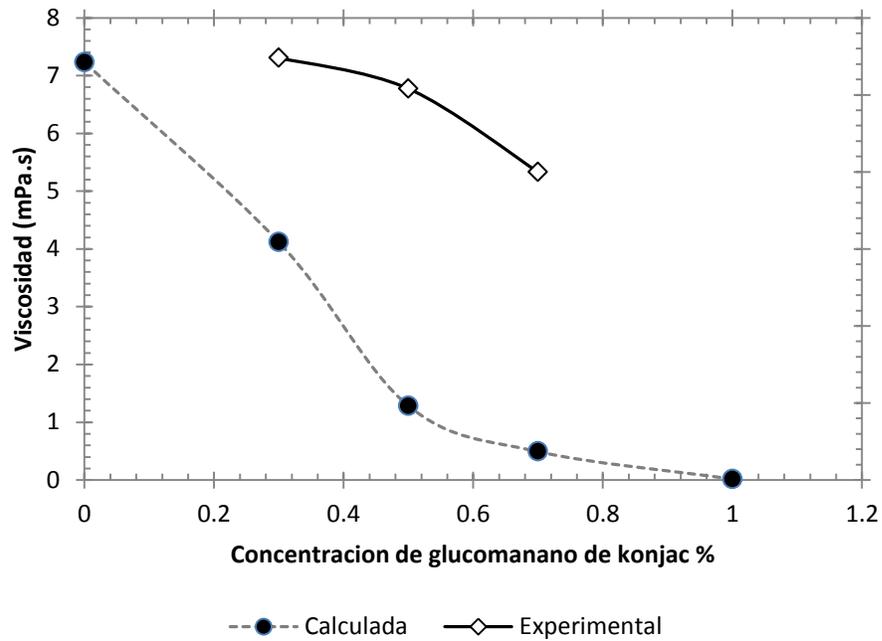


Figura 3.12. Viscosidad medida y calculada de los sistemas de estudio en mezcla, en función de la concentración del konjac (α) con 5 mM de CaCl_2 .

$$\eta_{K(Ca)} = 462.59 \times [K]^{1.4578} \quad (3.6)$$

$$\eta_{G(Ca)} = -76898 \times [G]^3 + 14501 \times [G]^2 - 736.05 \times [G] + 12.724 \quad (3.7)$$

3.4. PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS

Para el estudio de las propiedades viscoelásticas, se partió del barrido de deformación, en el cual se identificó la zona de viscoelasticidad lineal, cuando los módulos fueron independientes de la deformación, (*Figura 3.13*) para lo que se seleccionó el valor de 0.1% para aplicar al barrido de frecuencia, en todas las muestras.

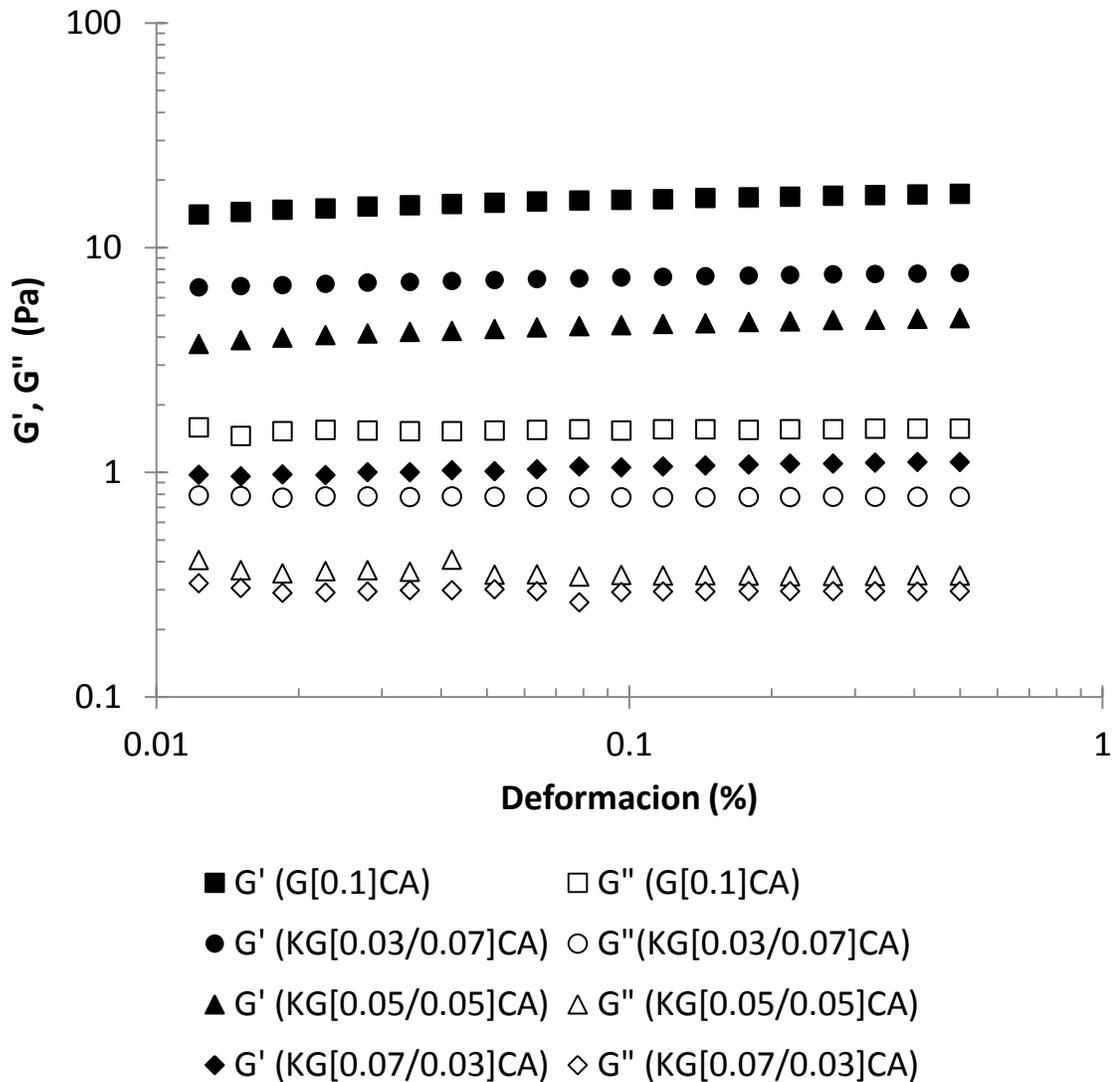
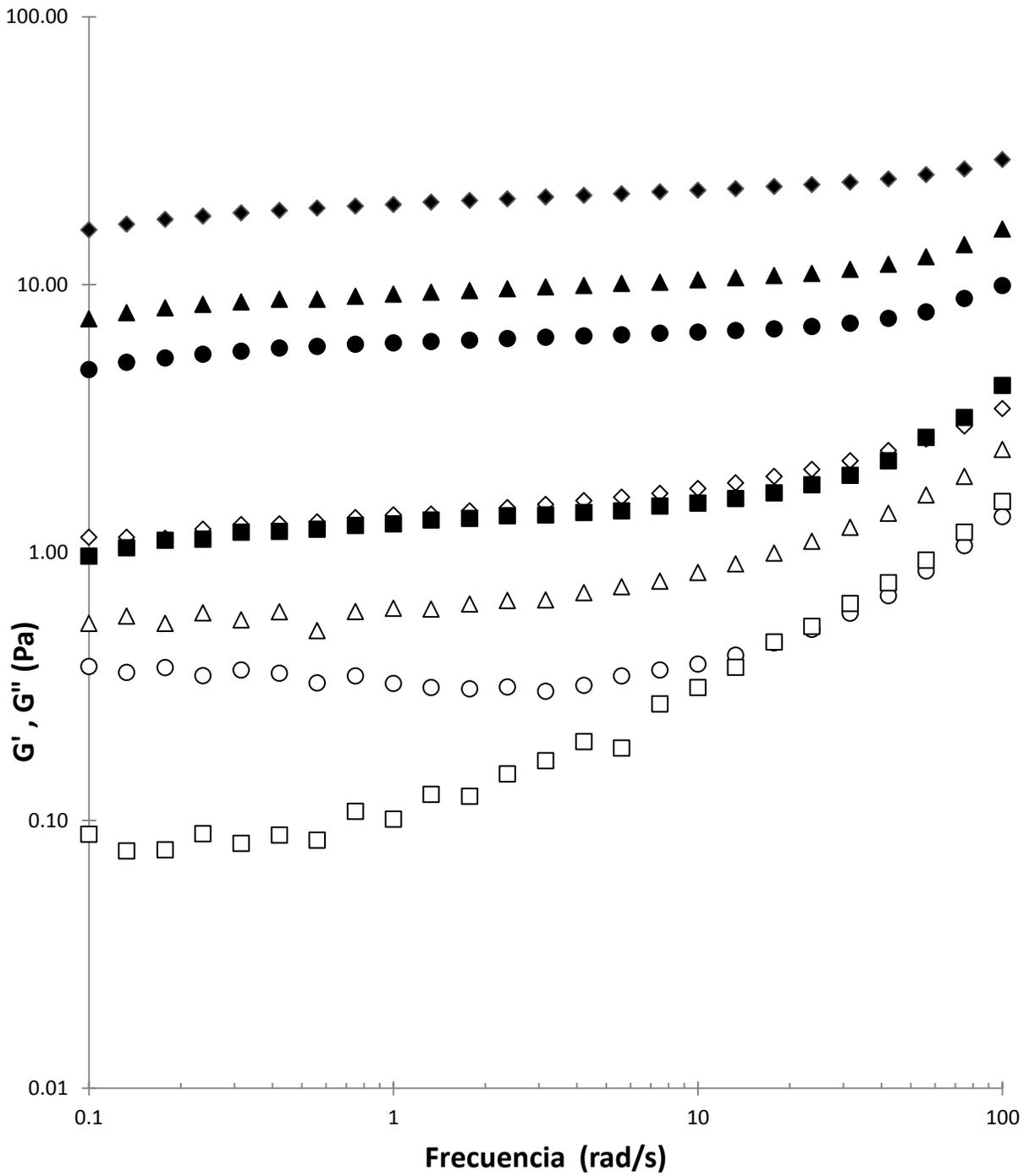


Figura 3.13. Barrido de deformación de las mezclas konjac-gelana a una deformación entre de 0.001 y 0.5%

En la *Figura 3.14* se grafican los módulos G' y G'' en función de la velocidad angular, el espectro muestra el comportamiento característico de un gel (Steffe, 1996), el cual se ejemplifica al tener predominando el módulo elástico sobre el viscoso y manteniendo relativamente constante el módulo elástico; estos módulos aumentan sus valores en los sistemas de gelana sola y bajan con



- ◆ G' (G[0.1]CA) ◇ G'' (G[0.1]CA)
- ▲ G' (KG[0.03/0.07]CA) △ G'' (KG[0.03/0.07]CA)
- G' (KG[0.05/0.05]CA) ○ G'' (KG[0.05/0.05]CA)
- G' (KG[0.07/0.03]CA) □ G'' (KG[0.07/0.03]CA)

Figura 3.14. Barrido de frecuencia de las mezclas konjac-gelana a una deformación constante de 0.1% (α) con 5 mM de NaCl.

la presencia de konjac, probablemente debido a que el konjac interfiere en la asociación de las dobles hélices de la gelana.

Al relacionar los módulos elástico y viscoso se obtuvo la tangente delta ($\tan \delta = G''/G'$), en la *Figura 3.15* se muestra el valor de la misma, en función de la velocidad angular, corroborando la presencia de un sistema tipo gel. El valor promedio de cada una de las tangentes de las mezclas fue de 0.08, el cual, de acuerdo con Steffe (1996), se aproxima al valor correspondiente característico de un gel (0.01); exceptuando a la concentración 0.03% de gelana, en cual el valor promedio de 0.17 asemejando más su comportamiento a un polímero amorfo (0.2), esto reafirma la interferencia del konjac en las interacciones entre el calcio y la gelena; por otro lado, las disoluciones muestran una tendencia característica de un polímero amorfo con alto peso molecular y ramificaciones en base a la tendencia de las curvas descritas por Ferry (1980), de forma individual ni el konjac ni la gelana son biopolímeros con ramificaciones (excepto por el 5-10% de las moléculas de konjac que presentan un grupo acetilo según lo reportado por Zhang *et al.* (2014), pero se sabe que la gelana forma una doble hélice lo cual le brinda las características para entrar en esta categoría (Morris, 2012). Al aumentar la concentración de konjac en las disoluciones se observó en el gráfico una disminución en los módulos, lo cual, puede ser indicativo de que hay más ramificaciones, esto refiere que la gelana y el konjac probablemente se unen para dar una nueva estructura a la red tridimensional que se formó, lo que soporta el efecto sinergista observado mediante el método de adición de concentraciones, esto conlleva a que probablemente a las moléculas de gelana se les unen las moléculas de konjac (Nishinari *et al.*, 1996; Miyoshi *et al.*, 1996 a,b; Mei *et*

al., 2012), por lo tanto, a mayor presencia de konjac, más ramificado es el polímero pero se aleja más de las características de un gel, ya que a su vez, impide que la gelana interaccione con el Ca^{2+} .

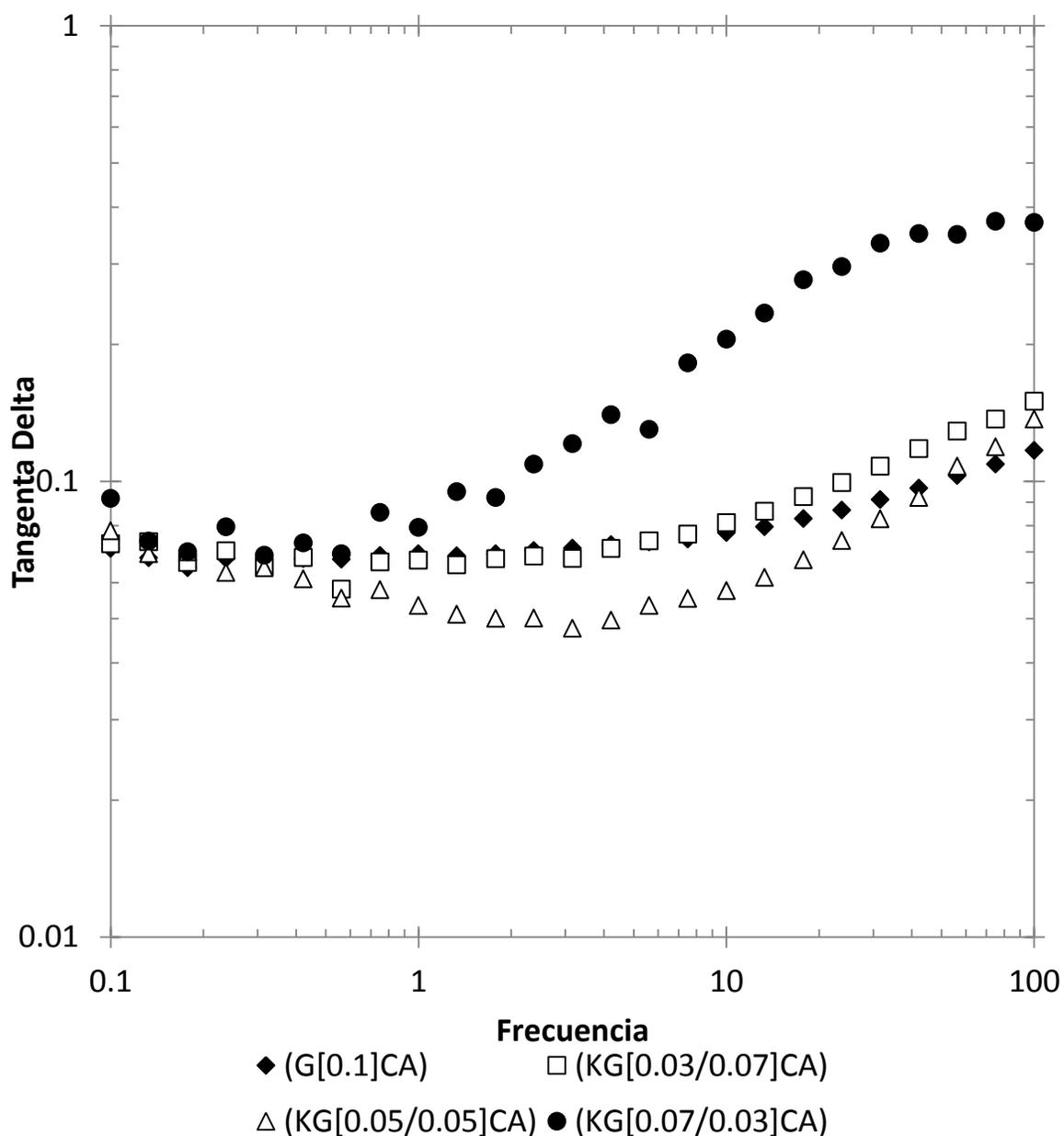


Figura 3.15. Relación de la tangente delta de las mezclas konjac-gelana con respecto a la velocidad angular una deformación constante 0.1%

CONCLUSIÓN

Al evaluar el efecto de las proporciones en la mezcla de konjac y gelana se pudo ver que la concentración no afecta el predominio del polisacárido dominante, que en este caso fue el glucomanano del konjac, debido a que el comportamiento de las mezclas fue tipo Carreau-Yasuda al igual que el konjac. Por otro lado, el uso de iones de calcio favoreció que la gelana fuera el polisacárido predominante en la mezcla ya que en este caso las mezclas se comportaron como un fluido tipo Herschel-Bulkley.

Con respecto a la viscosidad, la mezcla de konjac y gelana tuvo un aumento en la viscosidad con respecto a lo calculado mediante el método de adición de concentraciones, concluyendo que existe un efecto sinergista entre ambos polisacáridos.

Finalmente, al caracterizar el comportamiento al viscoelástico de las mezclas con CaCl_2 se observó un comportamiento característico de un gel y debido a la relación de G' , G'' y la $\tan \delta$, se presupone que el konjac y la gelana interaccionan formando un polímero ramificado, lo cual a su vez concuerda con el aumento de la viscosidad de las disoluciones, además se demostró la presencia de una red tridimensional en pruebas oscilatorias.

REFERENCIAS

- Anton Paar (2016). Densímetro: DMA 500. Consultado el 01 de mayo del 2016. Disponible en <http://www.anton-paar.com/corp-en/products/details/density-meter-dma-500>.
- Badui, S. (1990). Química de los Alimentos. 2ª ed. *Alhambra*. España.
- CPKelco (2007). Kelcogel. Gellan Gum Book. 5th ed. CP Kelco, EUA.
- Delgado, V. (2012). Guía de uso rápido: Termobalanza. Documento interno LAPRYFAL, FES Cuautitlán, UNAM.
- Du, X., Li, J., Chen, J. Li, B. (2012) Effect of degree of deacetylation on physicochemical and gelation properties of konjac glucomannan. *Food Research International*, 46, 270–278.
- Fennema, O. (1996). Química de los Alimentos. 2ª ed. *Acribia*, España.
- Ferry, D. (1980). Viscoelastic Properties of Polymers. 3ª ed. *John Wiley & Sons*, EUA.
- García, C., Alfaro, C., Calero, N., Muñoz, J. (2011) Influence of gellan gum concentration on the dynamic viscoelasticity and transient flow of fluid gels. *Biochemical Engineering Journal*, 55, 73–81.
- Gunasekaran, S., Mehmet, A. (2000). Dynamic oscillatory shear testing of food-selected applications. *Trends in Food Science & Technology*, 11, 115-127.
- Jampen, S., Britt, J., Tung, M. (2000). Gellan polymer solution properties: dilute and concentrated regimes. *Food Research International*, 33, 579-586.
- Liang, S., Li, B., Dingm Y., Xu, B. I. Chen, J., Zhu, B., Ma, M. H., Kennedy, J. F., Knill, C. J. (2011). Comparative investigation of the molecular interactions in konjac gum/hydrocolloid blends: concentration addition

- method (CAM) versus viscosity addition method (VAM). *Carbohydrate Polymers*, Vol. 83, p. 1062-1067.
- Martínez-Padilla, L. P. (2012). Guía de uso rápido: Reómetro MCR 301-Physica. Documento interno LAPRYFAL, FES Cuautitlán, UNAM.
- Mathur, N. (2012). Industrial Galactomannan Polysaccharides. *Taylor & Francis Group*. EUA.
- Mei, T., Xu, X., Li, B., Li, J., Cui, B., Zhou, B., Ablaye, W. (2012). Synergistic interaction of konjac glucomannan and gellan gum investigated by rheology and texture analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 1363-1370.
- Miyoshi, E., Takaya, T., Williams, P., Nishinari, K. (1996a). Effects of sodium chloride and calcium chloride on the interaction between gellan gum and konjac glucomannan. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 2486-2495.
- Miyoshi, E., Takaya, T., Williams, P., Nishinari, K. (1996b). Rheological and DSC studies on the interaction between gellan gum and konjac glucomannan. *Carbohydrate Polymers*, 30, 193-207.
- Morris, V. (1995). Bacterial polysaccharides. En A. Stephen (Ed.), *Food Polysaccharides and their Application*, (pp. 350-367). EUA: Marcel Dekker, Inc.
- Morris, V. (1998). Gelation of polysaccharides, En: S. Hill, D. Ledward, J. Mitchell (Eds), *Functional Properties of Food Macromolecules*, (pp. 197-214). EUA: Aspen Publishers, Inc.
- Morris, E., Nishinari, K., Rinaudo, M. (2011). Gelation of gellan. *Food Hydrocolloids*, 28, 373-411.

- Nishinari, K., Miyoshi, E., Takaya, T., William, P. (1996) Rheological and DSC studies on the interaction between gellan gum and konjac glucomannan. *Carbohydrate Polymers*, 30, 193-207.
- Rao, M. (2007). Rheology of Fluid and Semisolid Foods. 2nd ed. *Springer*, EUA.
- Robinson, G., Manning, C., Morris, E. (1991). Conformation and physical properties of the bacterial polysaccharides gellan, wellan and rhaman. En E. Dickinson (Ed.), *Food polymers, Gels and Colloids* (pp. 22-33). Reino Unido: Royal Society of Chemistry.
- Steffe, J. (1996). Rheological Methods in Food Process Engineering. 2nd ed. Freeman Press, EUA.
- Wang C., Xu M., Lv W., Qui P., Gong Y., Li D. (2012). Study on rheological behavior of konjac glucomannan. *Physics Procedia*, 33, 25 – 30.
- Zhang, C., Chen, J., Yang, F. (2014). Konjac glucomannan, a promising polysaccharide for OCDDS. *Carbohydrate Polymers*, 104, 175– 181.