

## PROPIEDADES REOLÓGICAS Y TEXTURA DE COMPLEJOS INSOLUBLES DE POLIELECTROLITOS DE CARGA OPUESTA.

*K. E. Enriquez Ramirez<sup>a</sup>, R. Rodríguez Rodríguez<sup>b</sup>, E. Arriola Guevara<sup>a</sup>, H. Espinosa Andrews<sup>b</sup>*

<sup>a</sup>Departamento de Ingeniería Química, Centro Universitario de Ciencia Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara Blvd. Marcelino García Barragán 1421, esq. Calzada Olímpica, Guadalajara, Jalisco, 44430.

<sup>b</sup>Departamento de Tecnología Alimentaria, Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco A.C. Av. Normalistas 800, Colinas de la Normal. Guadalajara, Jalisco, 44270, México.

### Resumen

En este trabajo se realizaron estudios sobre la formación de complejos electrostáticos generados a partir de la interacción entre la goma Arábiga (GA) y quitosano de bajo peso molecular ( $Q_{BPM}$ ) en función de las relaciones de biopolímeros ( $R_{GA}/Q_{BPM}$ :  $R_3$ ,  $R_5$  y  $R_7$ ) a pH constante. El tiempo requerido para estabilizar los sistemas fue determinado mediante mediciones turbidimétricas de los complejos solubles ( $CS$ ) de  $R_3$ ,  $R_5$  y  $R_7$  ( $0.01 \pm 0.00 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0.78 \pm 2.14 \text{ cm}^{-1}$ ,  $7.09 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente). Se determinaron barridos de frecuencia ( $100 - 0.01 \text{ rad/s}$ ) de los complejos insolubles ( $CI$ ) en la región lineal viscoelástica. Los resultados reológicos mostraron que los  $CI$  exhiben un comportamiento viscoelástico dependiente de la frecuencia y relación de biopolímeros. El análisis de perfil de textura mostró la mayor adhesividad para la  $R_3$ .

### Introducción

Los polielectrolitos son macromoléculas que poseen grupos ionizables con carga electrostática (positiva o negativa). Cuando interactúan dos macromoléculas de carga opuesta, las interacciones electrostáticas permiten la formación de complejos solubles ( $CS$ ) o complejos insolubles ( $CI$ ) dependiendo de las características del biopolímero (densidad de carga, peso molecular, sitios reactivos presentes), concentración y relación de biopolímeros, así como las condiciones del solvente (pH y fuerza iónica) [1, 2]. Particularmente, los  $CI$  pueden ser generados con diferente relación de macromoléculas produciendo dispersiones coloidales que difieren en sus propiedades fisicoquímicas y tecnofuncionales. Varias investigaciones han reportado las condiciones de formación y las características fisicoquímicas de los  $CI$  [3, 4], sin embargo existe poca información acerca de las propiedades reológicas y de textura de los  $CI$ .

Los  $CI$  poseen un comportamiento viscoelástico el cual depende del tipo de macromoléculas involucradas así como del grado de interacción entre ellas. El comportamiento viscoelástico de los materiales depende de su naturaleza, pero también, del tiempo de observación del experimento y del tiempo característico del sistema, el cual se define como el tiempo que le toma al sistema relajar algún esfuerzo aplicado. Así pues, el término de viscoelasticidad” hace referencia a la coexistencia de propiedades viscosas y elásticas de un material. Cuando el cuerpo es sometido a un esfuerzo o a una deformación, en su interior se generan “reacomodos” moleculares que requerirán tiempos finitos de acuerdo a la estructura del material. Cuando el inverso del tiempo es menor al tiempo de observación, el comportamiento de este material se describirá como “comportamiento viscoso”. En consecuencia, cuando los reacomodos en el interior del cuerpo se llevan a cabo en tiempos muy grandes, mayores al tiempo de observación, el comportamiento se describe como “elástico” [5]. Así mismo la textura final de los  $CI$  depende del grado de estructuración y puede ser relacionada con la deformación, desintegración y flujo por la

aplicación de una fuerza, y se miden objetivamente como una función de masa, tiempo y distancia a través de la técnica de análisis de perfil de textura (TPA) la cual nos permite determinar factores como dureza, cohesividad, elasticidad, adhesividad, fracturabilidad, masticabilidad y gomosidad de los *CI* [6].

Las propiedades de textura y reológicas de las dispersiones coloidales dependen en gran medida de la interacción electrostática entre las macromoléculas, conforme se aplica un esfuerzo, ocurre un reordenamiento en las partículas coloidales. El objetivo del trabajo fue evaluar las propiedades viscoelásticas y de textura de complejos insolubles entre dos macromoléculas de carga opuesta (goma arábiga y quitosano).

### **Metodología**

#### **Material**

El  $Q_{BPM}$  (75-85% de deacetilación) fue proporcionado por Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). La goma arábiga (GA) (*Acacia Senegal*) en lágrima fue proporcionada por Natural Products de México S.A de C.V (Yautepec, Morelos). El ácido acético glacial fue comprado a Golden Bell Reactivos (Zapopan, Jalisco).

#### **Preparación de solución de biopolímeros**

Se preparó una solución de  $Q_{BPM}$  (3% p/p) en solución ácida de ácido acético glacial (1% p/p) y una solución de GA (25% p/p). Ambas soluciones fueron agitadas por 12h y almacenadas durante toda la noche a 4°C con la finalidad de asegurar una completa hidratación.

#### **Mezcla de biopolímeros**

Se prepararon tres mezclas de biopolímeros a diferentes relaciones ( $R_3$ ,  $R_5$  y  $R_7$ ) con base en un balance másico, fijando un contenido total de biopolímero del 5% (p/p). Se dejaron en reposo durante 7 días.

#### **Mediciones de turbidez**

La turbidez de la fase en equilibrio se midió en las diferentes relaciones ( $R_3$ ,  $R_5$  y  $R_7$ ) durante 7 días a una temperatura de 20°C. Las mediciones de turbidez se realizaron en un espectrofotómetro UV-Visible Cintra 6 (GBC Scientific Equipment, Estados Unidos) a una longitud de 600 (nm), utilizando como blanco agua desionizada, midiendo la transmitancia (T) de cada relación durante 7 días. La turbidez fue calculada a partir de los datos de (T) mediante la ecuación.

$$\tau = -L^{-1} * \ln(T) \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde L es la longitud óptica (cm), T es la transmitancia y  $\tau$  es la turbidez ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculada del sistema coloidal.

#### **Propiedades reológicas**

Se determinó la viscoelasticidad de *CI* resultantes empleando un reómetro de control de esfuerzo AR1000 (TA Instruments, Estados Unidos) utilizando una geometría cono-plato 1° y 60 mm diámetro. Los barridos de frecuencia en los que se estudiaron las propiedades

viscoelásticas ( $G'$  y  $G''$ ) se determinaron con un nivel de deformación constante dentro de la región lineal viscoelástica, mediante un barrido de frecuencia angular ( $\omega$ ) de 0.01 a 100 rad/s.

### Análisis de perfil de textura

Se determinaron las propiedades de adhesión, dureza y cohesividad de los diferentes *CI* empleando un texturómetro (Stable Microsystems, UK; model: TA-XT plus) utilizando una punta de acrílico de 1" de diámetro. Se depositaron aproximadamente 10 mL de los *CI* en charolas de 4 cm de diámetro. Para la determinación de las propiedades de cohesión, adhesión y dureza, se aplicó una fuerza a una distancia de penetración de 2 mm, una velocidad de 30 mm/s y una velocidad posterior de 15 mm/s.

### Análisis Estadístico

Los resultados fueron expresados como la media  $\pm$  desviación estándar de tres determinaciones. Los valores que comparten la misma letra son no significativos de acuerdo a un análisis de varianza ANOVA simple ( $p < 0.05$ ). Se utilizó el software Statgrafics Centurion XIV, Statpoint Inc.

### Resultados

La Fig. 1 muestra los resultados del cambio de turbidez de los sistemas  $R_3$ ,  $R_5$  y  $R_7$  en función del tiempo. En todos los casos fueron observados valores estables a partir del quinto día. Estos cambios de turbidez son relacionados con el grado de acomplejamiento de las macromoléculas, el cual se lleva a cabo a través de un lento reacomodo molecular el cual puede durar minutos, horas o días [3]. La  $R_7$  presentó los valores más altos de turbidez, mientras que  $R_3$  mostró los valores más bajos.

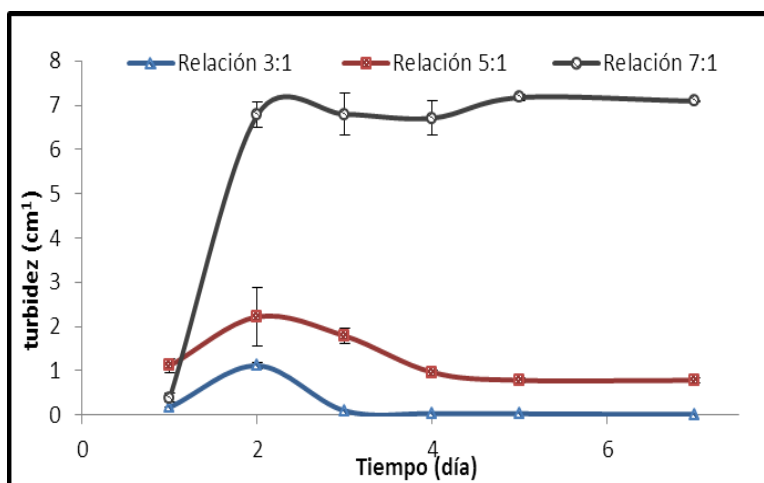


Fig. 1- Turbidez en función del tiempo de  $R_{GA/QBPM}$ .

El cambio de turbidez en el sistema es relacionado con la formación de *CS*, esto es, a mayor turbidez existe una mayor concentración de *CS*, mientras que los valores bajos de turbidez se relacionan con bajas concentraciones de *CS* en la fase de equilibrio [4, 7]. Con base en

estos resultados se optó por establecer un periodo de 7 días para asegurar la estabilización los sistemas.

Los barridos de frecuencia de los CI (Fig. 2) se efectuaron dentro la región viscoelástica lineal permitiendo él estudio de los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ). Se observa que en  $R_3$  y  $R_5$  predominó  $G''$  sobre  $G'$  en todo el intervalo de frecuencia estudiado, por lo que estas relaciones presentan un comportamiento predominantemente viscoso. Particularmente, la  $R_7$  presentó un punto de gelación a una frecuencia de  $12.5 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$  exhibiendo un comportamiento elástico a altas frecuencias. Por debajo de este punto se observó un comportamiento ligeramente viscoso.

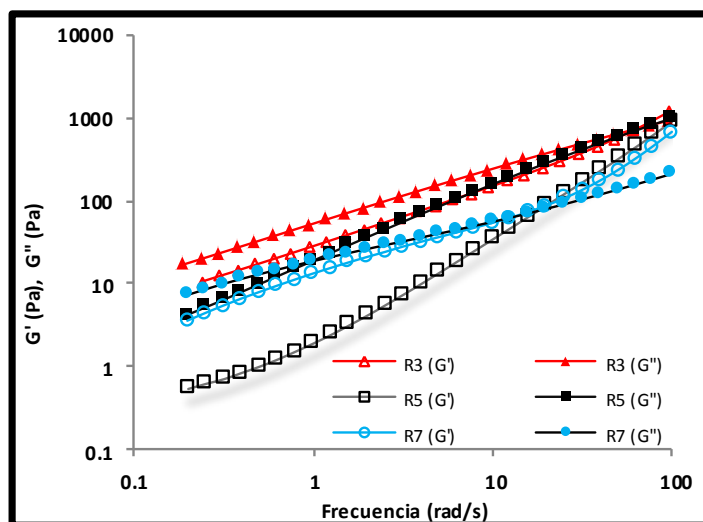


Fig. 2- Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y pérdida ( $G''$ ) en función de la frecuencia y relación de biopolímero.

Este comportamiento puede ser atribuido a las interacciones electrostáticas que ocurren en los CI, ya que, a mayor interacción entre los biopolímeros se obtienen complejos de mayor carácter viscoelástico, este comportamiento fue observado por Weinbreck *et al.* [7] y Wang *et al.* [8] en sistemas WP/GA y  $\beta$ -lactoglobulina/pectina, respectivamente. La Tabla 1 muestra los resultados de las propiedades de textura de los CI: adhesividad, cohesividad y dureza.

Tabla 1. Perfil de textura de CI a distintas relaciones de biopolímero.

	COHESIVIDAD	DUREZA	ADHESIVIDAD
<b>R3</b>	$1.04 \pm 0.02^a$	$107.73 \pm 2.72^a$	$-13.21 \pm 1.01^a$
<b>R5</b>	$1.04 \pm 0.02^a$	$49.61 \pm 4.09^b$	$-6.93 \pm 2.38^b$
<b>R7</b>	$0.94 \pm 0.02^{b-}$	ND	$-1.38 \pm 0.00^c$

<sup>a,b,c</sup> Los promedios en la misma columna con diferente letra son significativamente diferentes. ( $p > 0.05$ ).

Los valores son el promedio de tres réplicas  $\pm$  desviación estándar.

ND. No determinado.

Las muestras  $R_3$  y  $R_5$  no presentan diferencias significativas en la cohesividad al presentar un grado de estructuración similar, sin embargo las adhesividad y dureza presentaron diferencias significativas ( $p > 0.05$ ) en  $R_3$ ,  $R_5$  y  $R_7$ , obteniendo  $R_3$  el valor más alto. Estos resultados son indicio de la formación de una red intermolecular la cual provee resistencia

mecánica a la matriz, implicando un mayor gasto energético en la ruptura de la estructura, el cual se corrobora con los módulos  $G'$  y  $G''$  de los  $CI$  [9].

### Conclusiones

La relación de biopolímero modifica de manera importante las propiedades de textura y viscoelásticas de los complejos insolubles. Mostrando cambios en los valores de  $G'$  y  $G''$ , al igual que las propiedades de cohesividad, dureza y adhesividad, esto se atribuye al grado de interacción entre los biopolímeros exhibiendo complejos con diferentes propiedades.

### Agradecimientos

Se agradece al Fondo Sectorial de Investigación para la Educación mediante el apoyo CB-2008-01-104109.

### Referencias

1. McClements, D.J. (2006). "Non-covalent interactions between proteins and polysaccharides". *Biotechnology Advances* 24, 621–625.
2. Klemmer K.J., Waldner L., Stone A., Low N.H., Nickerson M.T. (2012). Complex coacervation of pea protein isolate and alginate polysaccharides. *Food Chemistry*, 130, 710-715.
3. Burgess, D. J. (1990). "Practical analysis of complex coacervate systems". *Journal of Colloid and Interface Science*, 140(1), 227–238.
4. Espinosa-Andrews, H., Baéz-González, J.G., Cruz-Sosa, F., Vernon-Carter, E.J. (2007). "Gum Arabic-Chitosan Complex Coacervation". *Biomacromolecules*, 8, 1313–1318.
5. Herrera R. (2003). Estudio reológico de mezclas malteno-copolímeros estireno-butadieno. D.F: UNAM, Tesis de Maestría.
6. Szczesniak A.S. (1963). Classification of textural characteristics. *Journal of Food Science*, 28, 385-389.
7. Weinbreck F., De Vries R., Schrooyen P. y De kruif C.G. (2003). Complex coacervation of whey proteins and gum arabic. *Biomacromolecules*, 5, 293-303.
8. Wang X., Lee J., Wang Y.M. y Huang Q. (2007). Composition and rheological properties of  $\beta$ -lactoglobulin in pectin coacervate: effects of salt concentration and initial protein/polysaccharide ratio. *Biomacromolecules*, 8, 992-997.
9. Santoni N., Matos M., Muller C. y Col. (2008). Caracterización de hidrogeles de quitosano entrecruzados covalentemente con genipina. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 9(3), 326-330.