

Estudio del comportamiento reológico de soluciones acuosas de mucílago de tuna (*Opuntia ficus indica* L. Mill). Parte II: Propiedades viscoelásticas.

Claudia Quinzio^{1,2}, Beatriz López de Mishima¹, Laura Iturriaga^{1,2}

(1) Instituto de Ciencias Químicas, Facultad de Agronomía y Agroindustria, Universidad Nacional de Santiago del Estero.

(2) Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos. Universidad Nacional de Santiago del Estero.

cmquinzio@hotmail.com

RESUMEN: El mucílago de la tuna es un polisacárido complejo presente en los tallos de las plantas de *Opuntia ficus indica* (L. Mill). Las propiedades reológicas de soluciones acuosas de mucílago fueron estudiadas y comparadas con las de soluciones de hidrocoloides comerciales (HC), tales como goma Guar (GG), goma Xantica (GX) y Carboximetilcelulosa (CMC). Se evaluó las propiedades viscoelásticas en función de la concentración. Las propiedades viscoelásticas de soluciones de MP a 0,5 y 1 % (p/v) correspondieron a las de una solución macromolecular diluida, presentando un "cross over". Similar comportamiento presentó GG. Las mismas propiedades en sistemas más concentrados de MP (1,5 y 4,5% (p/v)), mostraron un comportamiento de solución macromolecular concentrada, con G' mayor que G'' en todo el rango de frecuencia estudiada pero con una dependencia de la frecuencia de ambos módulos, similar a GX. Esto indicaría que el MP es un hidrocoloide con capacidad viscosante, lo que permitiría su uso en la industria alimentaria como agente espesante y estabilizante.

1 INTRODUCCIÓN

Los hidrocoloides son polímeros de cadena larga y alto peso molecular, que se disuelven en agua proporcionando un efecto espesante. Todos ellos imparten viscosidad a los sistemas acuosos; sin embargo, solo algunos son capaces de formar gel bajo ciertas condiciones de proceso.

Estos polímeros también se utilizan para efectos secundarios que incluyen estabilización de emulsiones y suspensiones, control de la cristalización, inhibición de la sinéresis y formación de películas, entre otros (Dziezak, 1991).

La utilidad e importancia de los hidrocoloides se fundamentan en sus propiedades funcionales: la estabilización, el espesamiento y la gelificación. Estas propiedades son originadas principalmente por las interacciones de los polisacáridos con el agua, actuando de dos formas distintas: como espesantes por la retención de agua o como gelificantes por la construcción de una red tridimensional macroscópica de cadenas interconectadas, dentro de la cual se liga un sistema acuoso (Penna, 2002). Resulta entonces de gran importancia el conocimiento de las propiedades fisicoquímicas de estos biopolímeros.

Puesto que los hidrocoloides se utilizan para modificar los atributos de textura, el estudio de su comportamiento reológico es esencial. Los cambios en las propiedades reológicas del sistema donde se incorpora el hidrocoloide son dependientes de la estructura molecular y de las propiedades relacionadas con la hidratación. Esto ha promovido el interés de muchos investigadores, no sólo para estudiar el comportamiento reológico de los hidrocoloides comercialmente disponibles, sino también para la búsqueda de nuevas fuentes, que permitan promover el uso de algunos hidrocoloides nóveles como el mucílago de tuna (*Opuntia ficus indica* L. Mill).

Este mucílago es un mucopolisacárido electrolítico complejo (Ting, 1997) que se extrae de la penca de la tuna (*Opuntia ficus indica* L. Mill.), que es una especie cultivada en Santiago del Estero. A diferencia de las gomas que se extraen como exudados o del endospermo de semillas, el mucílago se encuentra alojado en células especializadas dentro del tejido parenquimático de los cladodios de tuna (Cardenas et al, 1997). Físico-químicamente es un polímero de alto peso molecular, y estructuralmente es un polímero de L-arabinosa D-galactosa, L-ramnosa, D-xilosa y ácido D-

galacturónico (Trachtemberg & Mayer, 1981). Se reportó también que el mucílago es una mezcla neutra de glucano y glicoproteínas (Paulsen & Lund, 1979). La información existente en cuanto a sus propiedades funcionales es reciente e indica que se trata de un polímero viscosante no gelificante (Medina-Torres et al, 2000).

El objetivo del presente estudio fue evaluar las propiedades viscoelásticas de soluciones acuosas de mucílago (*Opuntia. ficus indica* L. Mill.).

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Se usaron plantas de tuna (*Opuntia. ficus indica* L. Mill) procedentes del cultivar El Zanjón perteneciente a la Facultad de Agronomía y Agroindustria de la Universidad Nacional de Santiago del Estero, para la obtención del mucílago de tuna.

Se utilizaron con fines comparativos los siguientes hidrocoloides comerciales (HC): Goma Guar (GG), Goma Xantica (GX) y Goma Carboximetilcelulosa (CMC).

2.2 Obtención del mucílago

Se extrajo el exudado natural de tejido parenquimático de cladodios trozados de dos años de edad, el cual fue centrifugado a 10.000 rpm durante una hora. El sobrenadante (mucílago nativo, MN) se precipitó con cinco volúmenes de alcohol (MP). Posteriormente el precipitado fue secado en estufa a 60°C hasta peso constante. Para la extracción del exudado natural se empleó un extrusor diseñado especialmente.

2.3 Preparación de las soluciones

Para la caracterización reológica de las soluciones se prepararon soluciones acuosas de MP, GG, GX y CMC a diferentes concentraciones: 0,5% p/v, 1% p/v y 1,5% p/v, disolviendo la cantidad requerida del biopolímero seco en agua destilada. Las soluciones fueron agitadas con un agitador magnético durante 6 hs a temperatura ambiente. Las soluciones se dejaron reposar durante 24 hs a 4°C para asegurar la completa disolución de los polisacáridos.

2.4 Estudio de las propiedades viscoelásticas de soluciones de mucílago e hidrocoloides comerciales

Los ensayos reológicos dinámicos se realizaron en reómetro TA Instruments AR1000 modo

rotacional (New Castle, DE197020), con una geometría cono-plato de acero inoxidable de 60 mm de diámetro y ángulo de 2°, accionado a través del software TA instrument- Water LLC 109 Lukens Drive.

2.4.1 Determinación del rango viscoelástico lineal (RVL)

Para la determinación del RVL se realizaron ensayos dinámicos de barridos de esfuerzo entre 0,01 y 100 Pa a frecuencia constante de 1 Hz y a 25 °C. Con los datos obtenidos se representó la deformación (γ) frente al esfuerzo (τ) para las muestras estudiadas. La desviación de la tendencia lineal ($r < 0,999$) permitió la obtención de los parámetros esfuerzo (τ_c) y deformación (γ_c) críticos por encima de los cuales se considera que la solución deja de encontrarse dentro del intervalo viscoelástico lineal.

2.4.2 Ensayos dinámicos:

Los ensayos se realizaron en un rango de frecuencia comprendido entre 0,01 y 10 Hz. Todas las medidas se efectuaron en el intervalo viscoelástico lineal previamente determinado.

El módulo de almacenamiento (G' comportamiento elástico, sólido ideal) y el módulo de pérdida (G'' comportamiento viscoso, líquido ideal) en función de la frecuencia se midieron en todas las soluciones y a las diferentes concentraciones.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La fig. 1 muestra los espectros mecánicos de las soluciones de MP a diferentes concentraciones.

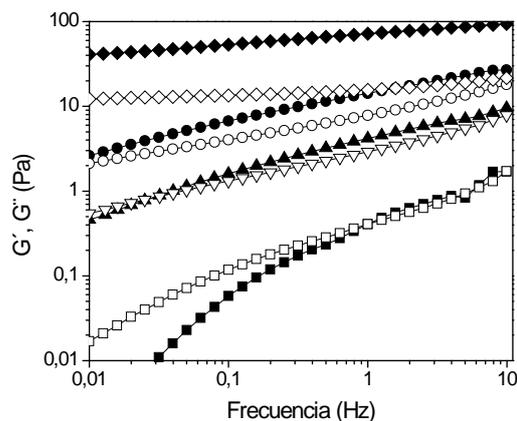


Figura 1: Reograma de frecuencia de soluciones de MP a distintas concentraciones: 0,5%, 1%, 1,5%, 4,5%. Los símbolos llenos representan el G'' y los símbolos vacíos los G' .

Los módulos (G') y (G'') muestran dependencia con la frecuencia. Esta dependencia es característica de sistemas de red enredada donde el polisacárido está en un estado conformacional completamente desordenado del tipo ovillo estadístico. (Cárdenas, et al, 1997).

A baja concentración de MP (0,5%), el módulo viscoso G'' predomina sobre el módulo elástico G' , hasta una frecuencia característica (ω_c) donde se produce un "crossover" ($G'(\omega_c) = G''(\omega_c)$) (Ferry, 1980; Steffe, 1996) y G' supera aunque no en forma significativa a G'' . El comportamiento se torna más elástico que viscoso ($G' > G''$). Este crossover es un indicador del comportamiento viscoelástico del material. Esta frecuencia característica es un parámetro útil para hacer una estimación aproximada del tiempo de relajación ($\lambda = \frac{1}{\omega_c}$), el cuál es empleado para describir las propiedades de flujo de un material (Tadros, 1996).

Cuando la concentración de la solución de MP se incrementó a 1%, el punto de cruce ocurrió a una frecuencia menor, predominando el comportamiento elástico sobre el viscoso. Soluciones con "cross-over" a bajas frecuencias generalmente implica una mayor contribución elástica a sus propiedades viscoelásticas (Ramachandran, et al, 1999).

Los espectros mecánicos de las soluciones de MP al 1,5 y 4,5% (p/v) presentaron un comportamiento predominantemente elástico y con menor dependencia de los módulos con la frecuencia. Sin embargo no podemos decir que corresponda a un espectro de una estructura tipo gel ya que el valor de G' no supera el valor de G'' en un orden de magnitud (Clark & Ross-Murphy, 1987). Según Medina-Torres, et al, (2003) el mucílago es un polisacárido que no forma gel por sí mismo. Este comportamiento reológico es característicos de los polímeros que al aumentar la frecuencia evidencias incrementos en sus propiedades elásticas, debido a cambios conformacionales.

En la Fig. 2 se observa que los módulos G' y G'' de las soluciones de GG presentan una fuerte dependencia con la frecuencia. A baja frecuencia los valores de G'' fueron mayores que los de G' , este comportamiento se dice que es de tipo fluido. Al incrementarse la frecuencia los módulos G'' y G' se aproximaron entre sí (Steffe, 1996), hasta que se produce el crossover, G' supera a G'' , la respuesta del material más allá de esta frecuencia de cruce es de tipo elástico. Tal comportamiento es típico de soluciones macromoleculares con enredos topológicos (Doublrier & Cuvelier, 1996). Esto significa que la reología de soluciones de

polisacárido se rige principalmente por el grado de enredo de las macromoléculas individuales. Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta que a bajas frecuencias hay suficiente tiempo para que las cadenas del polímero se desenreden y se reorganicen dentro de la escala de tiempo del período de oscilación, caracterizada por la preponderancia del módulo de pérdida, G'' , sobre el módulo de almacenamiento, G' . A alta frecuencia, el período de oscilación de la amplitud de la frecuencia decrece, el tiempo necesario para que las cadenas se reorganicen exceden la escala de tiempo de la velocidad de deformación, entonces la deformación elástica de la red enredada comienza progresivamente a ser más significativa, y consecuentemente $G' > G''$. (Cárdenas, Higuera-Chiapas, 1997).

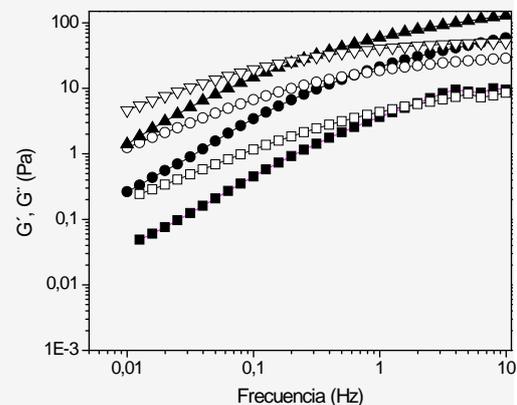


Figura 2: Reograma de frecuencia de soluciones de GG a distintas concentraciones: 0,5%, 1%, 1,5 %. Los símbolos llenos representan el G' y los símbolos vacíos los G'' .

Las propiedades viscoelásticas de la GX (Fig. 3) difieren significativamente del comportamiento típico de los galactomananos. Los módulos G' y G'' de soluciones de GX mostraron una menor dependencia de G' y G'' con la frecuencia. Además $G' > G''$ en todo el rango de frecuencia estudiado. Se ha sugerido que estas propiedades se deben a las asociaciones de segmentos de cadena ordenados, dando lugar a una débil red tridimensional. Según Clark & Ross-Murphy, 1987, la GX tiene una conformación semirígida ordenada que se sabe forma soluciones más organizadas llamadas "geles débiles". Sin embargo, otra interpretación puede ser propuesta. Este espectro mecánico puede considerarse como la de una solución macromolecular con punto de cruce de G' y G'' a una frecuencia tan baja que

no es detectable por el sistema de medición. Por lo tanto, el rango de frecuencia que puede medirse solo permite realizar mediciones en la zona de meseta. Las particulares propiedades viscoelásticas de la GX sólo pueden estar relacionadas con la rigidez relativamente alta del polisacárido.

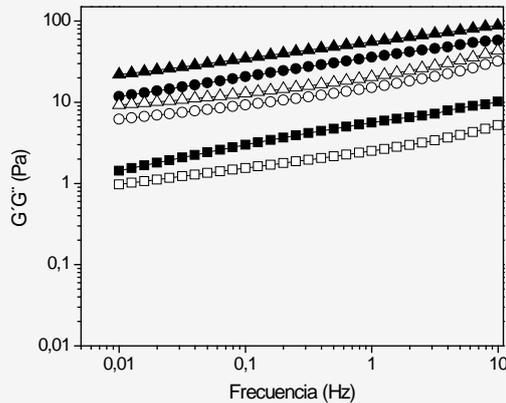


Figura 3: Reograma de frecuencia de soluciones de GX a distintas concentraciones: 0,5%, 1%, 1,5 %. Los símbolos llenos representan el G'' y los símbolos vacíos los G' .

La principal diferencia en el comportamiento viscoelástico entre polisacáridos con conformación tipo ovillo, como los galactomananos y la GX reside en el hecho de que la cadena de GX adopta una conformación helicoidal que es mucho más rígida. (Doublie & Cuvelier, 1996). Esta rigidez implica una movilidad mucho más limitada de las cadenas.

Los reogramas de CMC (Fig. 4) presentaron un comportamiento diferencial respecto al resto de los hidrocoloideos estudiados. Los módulos G' y G'' aumentaron con la frecuencia y mostraron una marcada dependencia con la misma. Los valores de G'' fueron mayores que los de G' en todo el rango de esta variable, indicando un carácter predominantemente viscoso. Estos espectros son característicos de sistemas de tipo fluido (Ross-Murphy, 1984).

En cuanto al efecto de la concentración de polímero, se observó que los valores de los dos módulos aumentan a medida que aumenta la concentración. Además el cross-over ocurre a menor frecuencia a medida que se incrementa la concentración de hidrocoloide. Este cross-over sugiere un cambio conformacional en la molécula y ha sido explicado como el cambio de una conformación de ovillo estadístico a una conformación de red enredada a medida que

aumente la frecuencia (Macosko 1994). Las cadenas de polímeros que existen en forma de ovillos estadísticos cuando se incrementa la frecuencia comienzan a penetrar otros ovillos haciendo que se enreden. Este enramamiento de las cadenas poliméricas es la razón de la resistencia de muchos polímeros, incrementándose además con el aumento de la concentración.

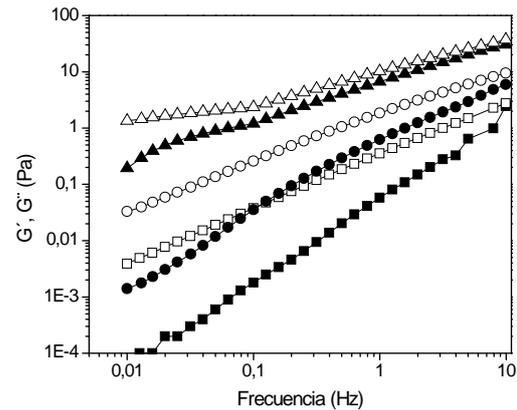


Figura 4: Reograma de frecuencia de soluciones de CMC a distintas concentraciones: 0,5%, 1%, 1,5 %. Los símbolos llenos representan el G' y los símbolos vacíos los G'' .

4. CONCLUSIONES

De lo expuesto anteriormente se puede decir que los reogramas a bajas concentraciones de MP (0,5; 1 % (p/v)) presentaron un comportamiento similar a los de GG. Sin embargo cuando se incrementó la concentración de MP a 1,5 y 4,5% (p/v) G' superó a G'' en todo el rango de frecuencia estudiado, comportamiento similar al observado en los reogramas de GX. Esto lo mostraría al MP como un hidrocoloide con capacidad viscosante, lo que permitiría su uso en la industria alimentaria como agente espesante y estabilizantes.

5 REFERENCIAS

- Cárdenas, A., Higuera-Ciapara, I., F, Goycoolea,, Rheology and aggregation of cactus (*Opuntia ficus indica*) mucilage in solution. *Journal of the Professional Association for Cactus Development* 2, 152–157.1997.
- Clark, A.H. & S.B, Ross-Murphy, Structural and mechanical properties of biopolymer gels. *Adv. Polym. Sei.*,83,57-192.Comby, S. 1987.

- Doublier, J. L, & G, Cuvelier. Gums and Hydrocolloids Funcional Aspects. In *Carbohydrates in Food*, Eliasson, A.C. Ed; Marcel DeKKer. New York, NY. USA. Pp. 283-318. 1996.
- Dziezak J.D. A focus on gums. *FoodTechnology*, v.45, n°3, p.115.1991.
- Ferry John D. ,Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd ed. John Wiley and Sons Inc, New York. ISBN-10: 0471048941 | ISBN-13: 9780471048947.1980.
- Macosko, C.W, *Rheology. Principles, Measurements, and Aplications*. VCH Publishers, Inc., New York, 1994.
- Medina-Torres,L; E. Brito-De La Fuente, B. Torrestiana-Sanchez, & S. Alonso, Mucilage properties of gels formed by mixtures of mucilage gum (*Opuntia ficus indica*) and carrageenans. *Carbohydr. Polym.* 52:143-150. 2003.
- Pena A. L. B. Hidrocolóides. Usos em Alimentos. En: Revista *Food Ingredients: Cuaderno de Tecnología de Alimentos y Bebidas*. Vol.17, p. 58-61. 2002
- Paulsen, B. S., & S.P., Lund, Water soluble polysaccharides of *Opuntia ficus indica*. *Phytochemistry*, 18, 569–571. 1979.
- Ramachandran, Shirlynn, & Etzer, Rheological Characterization of Hydroxypropylcellulose Gels. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, Vol. 25, No. 2, Pages 153-161.1999.
- Ross-Murphy, S.B.. Rheological methods. En Chan, H.S. (Ed.), *Biophysical Methods in Food Research. Critical Reports on Applied Chemistry* (Vol. 5), (pp.138-199) Blackwell, Oxford.1984.
- Tadros, F., Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interaction, *Advances Colloid Interface Sci* 68:97-200, 1996.
- Ting I. P,Carbohydrate Metabolism in Cacto: Gums and Mucilage. *Journal of the Professional Association for Cactus Development*. 2: 7-12. 1997.
- Trachtenbergs, S. & A.M, Mayer, Biophysical properties of *Opuntia ficus-indica* mucilage. *Phytochemistry* 21. 2835-2844. 1982.
- Steffe, J.F., *Rheological Methods in Food Process Engineering*, Freeman Press, East Lansing. 1996.