



**Centro de Investigaciones en Química de los Productos Naturales,
Universidad del Zulia, Venezuela**
Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Sevilla
**Departamento de Bromatología y Tecnología de los Alimentos,
Universidad de Córdoba**



**Propiedades Fisicoquímica, Reológica y funcionalidad
de la goma de semilla de *Prosopis juliflora* "cuji"**



**Memoria presentada por:
Fernando Javier Rincón Acosta**

**Para optar al grado de Doctor en
Biociencias y Ciencias
Agroalimentaria por la Universidad
de Córdoba**

Córdoba, Junio 2013

TITULO: *Propiedades Fisicoquímica, Reológica y funcionalidad de la goma de semilla de Prosopis juliflora "cuji"*

AUTOR: *FERNANDO JAVIER RINCON ACOSTA*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba.
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es



TESIS DOCTORAL

**Propiedades Fisicoquímica, Reológica y funcionalidad
de la goma de semilla de *Prosopis juliflora* “cuji”**

Fernando Javier Rincón Acosta

Córdoba, Junio, 2013

UNIVERSIDAD DEL ZULIA

**CENTRO DE INVESTIGACIONES EN QUÍMICA DE LOS
PRODUCTOS NATURALES “DRA. GLADYS LEÓN DE PINTO”**

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

**DEPARTAMENTO DE BROMATOLOGIA Y TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS**

Directores

Dr. JOSE MUÑOZ-GARCÍA

Dra. GLADYS LEÓN DE PINTO

Dra. HORTENSIA GALÁN-SOLDEVILLA

Doctorando

D. FERNANDO JAVIER RINCÓN ACOSTA

Córdoba, Junio, 2013



TÍTULO DE LA TESIS:

Propiedades fisicoquímicas, reológicas y funcionalidad de la goma de *Prosopis juliflora* “cuji”

DOCTORANDO/A:

Fernando Javier Rincón Acosta

INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS

EL trabajo de investigación titulado “**Propiedades fisicoquímicas, reológicas y funcionalidad de la goma de *Prosopis juliflora* “cuji”**”, constituye la memoria que presenta **D. Fernando Javier Rincón Acosta** para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Córdoba, dentro del Programa de Doctorado “Biociencias y Ciencias Agroalimentarias”. Este trabajo ha sido realizado en los laboratorios del Centro de Investigaciones en Química de los Productos Naturales de la Universidad del Zulia (Venezuela), Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sevilla (España), y Departamento de Bromatología y tecnología de los Alimentos de la Universidad de Córdoba (España). Dicha actividad investigadora ha dado lugar a una amplia producción científica:

- José Muñoz, **Fernando Rincón**, M. Carmen Alfaro, Isabel Zapata, Julia de la Fuente, Olga Beltrán, Gladys León de Pinto (2007). “Rheological properties and surface tension of *Acacia tortuosa* gum exudate aqueous dispersions”. *Carbohydrate Polymers*, 70, 198-205.
Base de Datos Internacional o Nacional (caso de CC.JJ., CC.SS. Y Humanidades) en las que está indexada: SCI (Journal Citation Reports).
Área temática en la Base de Datos de referencia: (CHEMISTRY, APPLIED)
Índice de impacto de la revista en el año de publicación del Artículo: 1,78
Lugar que ocupa/Nº de revistas del Área temática: 17/62
- **Fernando Rincón**, José Muñoz, Gladys León de Pinto, M. Carmen Alfaro, Nuria Calero (2009). “Rheological properties of *Cedrela odorata* gum exudate aqueous dispersions”. *Food Hydrocolloids*, 23, 1031-1037.
Base de Datos Internacional o Nacional (caso de CC.JJ., CC.SS. Y Humanidades) en las que está indexada: SCI (Journal Citation Reports)
Área temática en la Base de Datos de referencia: FOOD SCIENCE & TECHNOLOGY
Índice de impacto de la revista en el año de publicación del Artículo: 3,2
Lugar que ocupa/Nº de revistas del Área temática: 5/118
- **Fernando Rincón**, José Muñoz, Pablo Ramírez, Hortensia Galán, M. Carmen Alfaro “Physicochemical and rheological characterization of *Prosopis juliflora* seed gum aqueous dispersions”. **Artículo Aceptado para su Publicación en *Food Hydrocolloids*. (2013).**
Base de Datos Internacional o Nacional (caso de CC.JJ., CC.SS. Y Humanidades) en las que está indexada: SCI (Journal Citation Reports)
Área temática en la Base de Datos de referencia: FOOD SCIENCE & TECHNOLOGY
Índice de impacto de la revista en el año de publicación del Artículo: 3,47
Lugar que ocupa/Nº de revistas del Área temática: 8/128



- Suhail González, Wuilkerman's Castro; **Fernando Rincón**; Olga Beltrán, Wilfido Briñez (2011). "Funcionalidad de la goma de *Prosopis juliflora* en la preparación de néctar de mango (*Mangifera indica* L.) de bajo contenido calórico". Revista Técnica de Ingeniería. Universidad del Zulia, 34, (1) 39-47. Base de Datos Internacional o Nacional (caso de CC.JJ., CC.SS. Y Humanidades) en las que está indexada: SCI (Journal Citation Reports). Área temática en la Base de Datos de referencia: Bibliographic data base for physics, electronics and computing research. Índice de impacto de la revista en el año de publicación del Artículo: 0.11. Lugar que ocupa/Nº de revistas del Área temática:26/67.
- M. Carmen Alfaro, **Fernando Rincón**, José Muñoz, M. Carmen García, Nuria Calero, Gladys León de Pinto. Rheological properties of aqueous dispersions of a new galactomannan derived from *Prosopis juliflora* seeds. In Rheology in Product design and engineering. Edited by A. Guerrero, J. Muñoz and J.M. Franco. Grupo de Reología Española (RSEQ), (2008), 49-52.



Además, el Doctorando ha recibido dos Premios Académicos "Dr. Francisco Eugenio Bustamante" por el trabajo titulado "*Rheological properties of Cedrela odorata gum exudate aqueous dispersions. Food Hydrocolloids, 23, 1031-103 (2009)*" y "Dr. Andrés Bello," por el trabajo titulado "*Rheological properties and surface tension of Acacia tortuosa gum exudate aqueous dispersions. Carbohydrate Polymers, 70, 198-205 (2007)*", otorgados por la Universidad del Zulia, Venezuela.

Por todo ello, se considera que la Tesis Doctoral cumple los requisitos necesarios para su defensa

Córdoba, 19 de junio de 2013

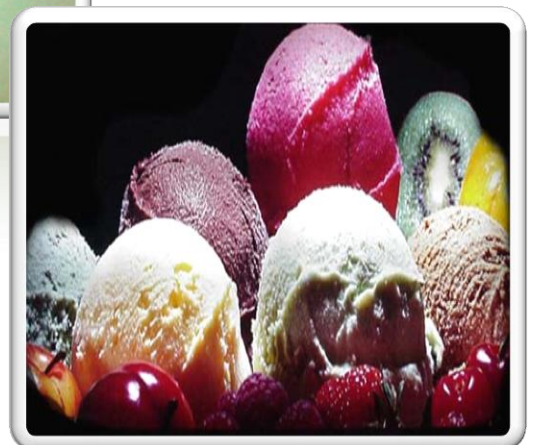
Firma del/de los director/es

Fdo: Gladys León de Pinto Fdo.: José Muñoz-García Fdo: Hortensia Galán-Soldevilla

Esta tesis doctoral ha sido realizada por el apoyo financiero otorgado por la Universidad del Zulia (CONDES, Dirección de Relaciones Interinstitucionales, Vice-Rectorado-Académico) y FONACIT, Venezuela, y el Ministerio de Economía y competitividad, España y la Comisión Europea (Programa FEDER), (Proyectos, CTQ2007-66157, CTQ2011-27371), Dirección de Relaciones Internacionales, Universidad de Sevilla, España.

**A Dios, a mí amada familia y al Centro de
Investigaciones en Química de los Productos Naturales
“Dra. Gladys León de Pinto, Facultad de Humanidades
y Educación, La Universidad del Zulia.**

AGRADECIMIENTO



A La Universidad del Zulia, Alma mater, por permitirme formarme como un profesional integral con habilidades, conocimientos y destrezas para generar soluciones alternativas e innovadoras a los problemas del contexto venezolano y mundial, a partir de una investigación científica rigurosa y exigente.

Al Dr. José Muñoz, Director y amigo por brindarme su valioso aporte, asesoría y apoyo incondicional en el desarrollo y culminación de cada una de las etapas del presente trabajo.

A la Dra. Gladys León de Pinto y mentora académica por su oportuna asesoría para la culminación exitosa de la presente investigación.

A la Dra. Hortensia Galán, Directora por la atención y colaboración prestada para el desarrollo de este trabajo.

A la Universidad del Zulia, (CONDES, Relaciones Interinstitucionales, Vice-Rectorado-Académico) y FONACIT, por la subvención otorgada, para llevar a cabo el desarrollo de la tesis doctoral. Así mismo al Ministerio de Economía y competitividad, España y la Comisión Europea (Programa FEDER), (Proyecto CTQ2011).

Al personal del Laboratorio de Reología Aplicada y Tecnología de Coloides, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad de Sevilla, España; quienes colaboraron desinteresadamente en el desarrollo de esta investigación, especialmente, José Antonio, Isabel, Nuria y Carlos.

Y mi más especial Agradecimiento:

A Dios, por haberme dado el don de la vida, la fortaleza y la sabiduría para crecer profesional y académicamente.

A mi Padre (que está en el cielo), especialmente a mi Madre Mireya, quien con su apoyo, constancia y dedicación, me ha inculcado valores y principios que me han brindado las fuerzas necesarias para alcanzar las metas que me he trazado.

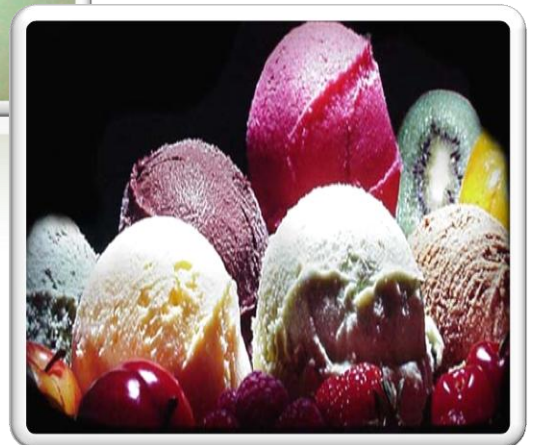
A mi esposa Mariosca, quien incondicionalmente, me brinda todo su amor y comprensión.

A mi hijo Fabián que es la Luz, la inocencia y la esperanza en mi vida.

A mi hermana Karina, quien siempre tiene una palabra de estímulo y apoyo para que continúe adelante.

Al personal del CIQPN, Profesoras Carmen Clamens, Gladys León de Pinto, Maritza Martínez, y mis muñecas Rocio, Olga, Lilian y Gabriela, quienes conformamos una gran familia, con gran mística de trabajo en el área de los Productos Naturales "Gomas", que cultivamos el crecimiento académico, espiritual y el apoyo incondicional, a pesar de las diferencias y adversidades.

RESUMEN

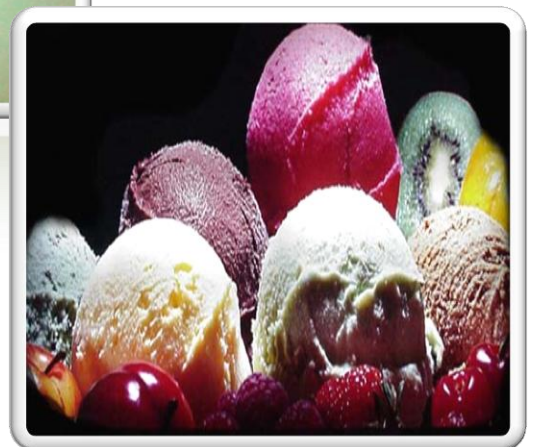


RESUMEN

Las gomas, hidrocoloides, son ampliamente usadas en la industria alimentaria, donde cumplen diferentes aplicaciones, tales como productos del control de la humedad, espesantes, agentes gelificantes, estabilizadores de diferentes tipos de dispersiones, fibras dietarias, inhibidores de la cristalización e incluso como emulsionantes. Considerando que las gomas exhiben interesantes propiedades como estabilizantes y emulsionantes, es importante su caracterización reológica (componente viscoso y viscoelástico). Estas propiedades son de vital importancia para valorar su potencial uso industrial. La inseguridad en el suministro, calidad y estabilidad de los precios de las gomas comerciales, ha incentivado la búsqueda de nuevas materias primas renovables capaces de producir gomas naturales con valor añadido y excelentes propiedades funcionales. Venezuela, país tropical, tiene especies ampliamente diseminadas, que producen goma con buen rendimiento. El objetivo de este trabajo es evaluar la potencial aplicación de la goma de semilla de *Prosopis juliflora*, a través de la caracterización fisicoquímica y reológica, por la determinación de la influencia de la concentración y temperatura sobre las propiedades de flujo y las propiedades viscoelásticas lineales de las dispersiones acuosas de esta goma. Se incluyó el estudio de las propiedades reológicas de las dispersiones acuosas de las gomas de *Acacia tortuosa* y *Cedreia odorata*, especies, también localizadas en Venezuela, con el propósito de destacar la capacidad estabilizante de la goma de semilla de *P. juliflora*. Los resultados obtenidos evidencian que las dispersiones acuosas de las gomas estudiadas, presentan propiedades de flujo no newtonianas de tipo pseudoplástico y las curvas de flujo se ajustaron al modelo de Sisko para las gomas de *A. tortuosa* y *C. odorata*, y al modelo empírico dos parámetros de Morris para la goma de *P. juliflora*. La goma de *A. tortuosa* a la mayor concentración ensayada (40 % m/v) presenta excelentes propiedades viscoelásticas en el intervalo de temperaturas comprendido entre 5°C y 25°C. Es importante destacar que la componente elástica (G') es de mayor valor que la componente viscosa (G''). Los espectros mecánicos de las dispersiones acuosas del exudado gomoso de *C. odorata* (10% m/v), determinados por ensayos oscilatorios de baja amplitud (en zona lineal), forman a 20°C una

estructura tipo gel. La regla de Cox-Merz a una concentración (10 % m/v, 20 °C) no se cumple. Esto demuestra la complejidad de las interacciones intermacromoleculares en las dispersiones acuosas de *C. odorata*. Por otra parte, el polisacárido obtenido del endosperma de la semilla de *P. juliflora* es un galactomanano con características fisicoquímicas (viscosidad intrínseca, peso molecular viscosimétrico y composición de azúcares) similares a los galactomananos comerciales. El tiempo de relajación terminal y los correspondientes módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G''), aumentan con la concentración de la goma de *P. juliflora* y se encuentran dentro del intervalo de valores típicos de galactomananos. Los resultados derivados de la caracterización físicoquímica y reológica de las dispersiones acuosas de la goma de semilla de *P. juliflora* sugieren su uso como estabilizante de emulsiones y suspensiones. Las propiedades viscoelásticas manifestadas por las dispersiones acuosas de esta goma son más importante que las correspondientes a las dispersiones acuosas de las gommas de *Acacia tortuosa* y *Cedrela odorata*, las cuales podrían tener un potencial uso como emulsionante. Por tanto, estas gommas pueden encontrar interesantes aplicaciones en las industrias alimentaria y farmacéutica, como ingredientes naturales y no como aditivos. La aplicación de la goma de semilla de *P. juliflora* en la formulación de bebidas, demostró la funcionalidad de este nuevo galactomanano como estabilizante en la preparación de zumos de frutas de bajo contenido calórico.

ABSTRACT



ABSTRACT

Gums, Hydrocolloids are widely used in the food industry where they find different applications, such as moisture-control products, thickeners, gelling agents, stabilisers of different kinds of dispersions, dietary fibres, crystallization inhibitors and even as emulsifiers. Considering that gum exhibit interesting properties as stabilisers and emulsifiers, it is clear that the characterization of their rheological (viscous and viscoelastic) properties is of great importance to appraise their potential applications. Unstable in supply, quality and price stabilities of the gum commercial, has need to search for new renewable raw materials capable of yielding natural hydrocolloids with added value and suitable properties. Venezuela, a tropical country, has many species, widely disseminated, that are able to produce gum in good yield. The main objective of this work deals with the potential application of *Prosopis juliflora* seed gum by the physicochemical and rheological characterization, determination of the influence of gum concentration and temperature on the flow behaviour and linear viscoelastic properties of aqueous dispersions of the gum. They include the study of the rheological properties of aqueous dispersions of *Acacia tortuosa* gum and *Cedrela odorata* gum, species, also located in Venezuela with the aim of highlighting the ability stabilizer of *P. juliflora* seed gum. The aqueous gum dispersions studied show shear thinning non-Newtonian flow properties. Results obtained for the gums derived from *A. tortuosa* and *C. odorata* fit the Sisko equation, while aqueous dispersions of the seed gum from *Prosopis juliflora* fit the two-parameter Morris's model. *A. tortuosa* gum dispersions exhibits outstanding viscoelastic properties at the highest concentration studied (40% m/v) in the 5°C-25°C temperature range. It is noteworthy that the elastic component (G') is always higher than the viscous one (G''). Mechanical spectra of the gum exudates of *C. odorata* at 20°C are consistent with the formation of a gel-like structure at 10% m/v. The corresponding comparison with steady shear flow curves demonstrates that the Cox-Merz rule failed. This has been attributed to the occurrence of complex inter-macromolecular interactions. The polysaccharide obtained from the seeds of *P. Juliflora* is a galactomannan with physicochemical properties, such as intrinsic viscosity, mean molecular weight and sugar composition, similar to commercial galactomannans. The terminal

relaxation time and the corresponding values of G' and G'' increase with the concentration of *P. Juliflora* gum. All these rheological parameters fall within the typical range reported for galactomannan gums. The results from physicochemical and rheological characterization of aqueous dispersions of *Prosopis juliflora* seed gum suggest its use as emulsion and suspensions stabilizer. The viscoelastic properties exhibited by the aqueous dispersions of this gum are more marked than those corresponding to aqueous dispersions of *Acacia tortuosa* and *Cedrela odorata* gums. These gums may have potential use as emulsifiers. Therefore, these gums may be interesting natural ingredients, better than additives, for the food and pharmaceutical industries. The applications of *Prosopis juliflora* seed gum in the beverage formulation, demonstrated the functionality of this new galactomannan as a stabilizer in the preparation of fruit juices of low caloric content.

INDICE GENERAL

	Pág.
CAPÍTULO 1	
INTRODUCCIÓN GENERAL	
1.1.- Gomas.....	1
1.1.1 Exudados gomosos.....	1
Mecanismo de producción.....	1
Definición química.....	2
Arabinogalactano (AG).....	3
Arabinogalactanos-Proteína (AGP).....	4
Uso comercial y propiedades funcionales.....	5
1.1.2.- Derivadas de semilla (galactomananos).....	7
Obtención y extracción de galactomananos.....	7
Definición química y propiedades funcionales.....	8
Galactomananos de uso comercial.....	10
1.1.3.- Derivadas de Algas.....	10
Alginatos.....	10
Carragenatos.....	11
1.1.4.- Derivadas de Fermentación microbiana.....	12
Xantán.....	12
Gellan.....	13
1.1.5.- Derivadas por Modificación química (sintéticas y semisintéticas).....	14
1.2.- Caracterización fisicoquímica de las gomas.....	14
Contenido de nitrógeno.....	15
Composición de azúcares.....	16
Determinación de masa molar.....	17
Viscosidad.....	17
1.2.1. Viscosimetría de soluciones diluidas.....	17
Viscosidad relativa.....	18
Viscosidad específica.....	18
Viscosidad reducida.....	18
Viscosidad inherente.....	19

Viscosidad intrínseca.....	19
1.2.2. Peso molecular viscosimétrico.....	20
1.2.3. Propiedades de los polímeros en solución.....	20
1.2.4. Relación estructura-propiedad de los polímeros.....	21
1.2.5.- Factores que afectan las soluciones de gomas.....	22
Influencia de las sales.....	22
Influencia de la temperatura.....	22
1.3.- Propiedades reológicas.....	23
Conceptos básicos.....	23
1.3.1.- Clasificación reológica de los materiales.....	24
1.3.1.1.- Fluidos newtonianos.....	24
1.3.1.2 -Fluidos no-newtonianos.....	25
Fluidos pseudoplásticos.....	26
Fluidos dilatantes.....	27
Fluidos plásticos.....	27
Tixotropía y antitoxotropía.....	28
1.3.2.- Viscoelasticidad lineal.....	29
Ensayos viscoelásticas dinámicos.....	30
Dominio viscoelástico lineal.....	32
Espectros mecánicos.....	33
1.3.3.- Ensayos transitorios.....	35
Relajación de esfuerzo.....	36
Fluencia o creep.....	36
Ensayo de inicio de flujo.....	37
1.3.4.- Viscoelasticidad no lineal.....	38
1.4 Propiedades funcionales y uso industrial de gomas.....	40
1.5. Propiedades reológicas de las gomas.....	44
1.5.1. Propiedades reológicas de los exudados.....	45
1.5.2. Propiedades reológicas de los galactomananos.....	47
1.6 Propiedades tensioactivas de las gomas.....	49
1.7 Importancia del estudio de nuevas fuentes de goma.....	51

1.8.Gomas Producidas en Venezuela.....	52
1.8.1 <i>Acacia Tortuosa</i>	52
1.8.2. <i>Cedrela odorata</i>	54
1.8.3.- <i>Prosopis juliflora</i>	56
OBJETIVOS.....	59

CAPÍTULO 2

Propiedades reológicas y tensión superficial de las dispersiones acuosas del exudado gomoso de *Acacia tortuosa*

Resumen.....	60
Abstract.....	61
Introducción.....	62
Materiales y Métodos.....	65
Resultados y Discusión.....	68
Conclusiones.....	86
Agradecimiento.....	87
Referencias bibliográficas.....	88

CAPÍTULO 3

Propiedades reológicas de las dispersiones acuosas del exudado gomoso de *Cedrela odorata*

Resumen.....	92
Abstract.....	93
Introducción.....	94
Materiales y Métodos.....	99
Resultados y Discusión.....	101
Conclusiones.....	117
Agradecimiento.....	118
Referencias bibliográficas.....	119

CAPÍTULO 4

Caracterización fisicoquímica y reológica de las dispersiones acuosas de la goma de semilla de *Prosopis juliflora*

Resumen.....	124
--------------	-----

Abstract.....	125
Introducción.....	126
Materiales y Métodos.....	130
Resultados y Discusión.....	134
Conclusiones.....	160
Agradecimiento.....	161
Referencias bibliográficas.....	161

CAPÍTULO 5

Funcionalidad de los goma de *Prosopis juliflora* en la preparación de néctares de mango (*Mangifera indica* L.) de bajo contenido calórico.

Resumen.....	171
Abstract.....	172
Introducción.....	173
Materiales y Métodos.....	174
Resultados y Discusión.....	177
Conclusiones.....	186
Agradecimiento.....	186
Referencias bibliográficas.....	187

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES GENERALES.....	189
------------------------------------	------------

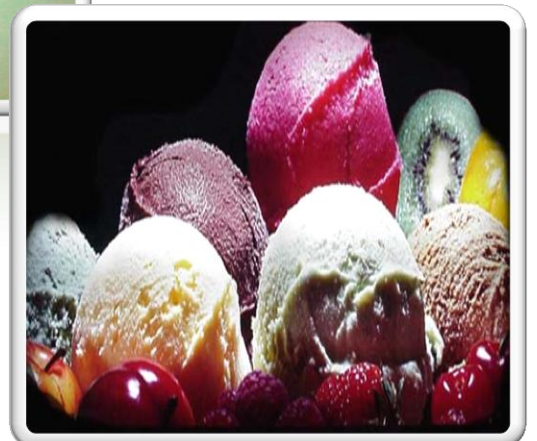
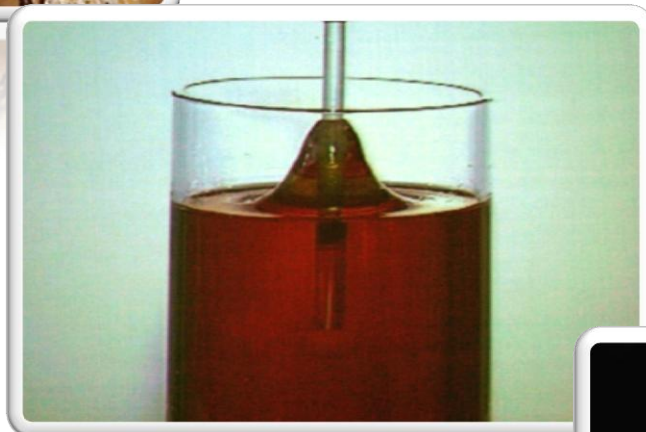
CAPÍTULO 7

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	191
--	------------

ANEXOS.....	205
--------------------	------------

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS



1.1.- Gomas

El termino goma en sentido amplio se definen, como cualquier polisacárido o sus derivados soluble en agua, obtenidos de plantas terrestres, órganos vegetativos (tallos, ramas) y órganos reproductivos (semillas, frutos), de plantas marinas (algas), obtenidas de microorganismos y las vegetales químicamente modificadas (derivados de celulosa), que poseen la capacidad en solución de incrementar la viscosidad y/o formar geles. (Kirk-Othmer, 2012).

1.1.1.- Exudados gomosos

Los exudados gomosos, son excretados por árboles que crecen en áreas tropicales y/o subtropicales como respuesta a un corte a nivel del tallo, remoción de ramas o por la presencia de insectos, bacterias u hongos (Jones y Smith, 1949; Joseleau y Ullmann, 1990).

Mecanismo de producción de exudados gomosos

El mecanismo de producción de exudados gomosos a nivel del tejido vegetal no ha sido claramente establecido, sin embargo, se han propuesto algunas teorías que tratan de explicar la síntesis y la exudación de la goma. Se ha considerado la exudación como un producto del metabolismo de las plantas (Howes, 1949). Otros investigadores opinan que son producidos como respuesta a mecanismo de protección de la planta para evitar la pérdida de humedad o invasión de microorganismos (Jones y Smith, 1949). La gomas exudada por la planta, actúa como un tapón que protege el sistema conductor.

(Fanh, 1974), propone que las transformaciones de los polisacáridos, presentes en la pared celular, se inician en el centro del tallo y avanza a su periferia. Las cavidades lisígenas, se forman en el parénquima o en el cambium vascular. La desintegración de la pared primaria de la célula parenquimática evoluciona hacia la lamela más interna de la pared secundaria y se transforma en la cavidad gomífera. La goma se almacena y se descarga en el interior de los vasos y tráqueas. Estudios realizados in vitro en el leño de *Albizia julibrissin* y *Acacia senegal*, comprobaron por estudios fisiológicos y por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono (^{13}C -RMN) que la goma se sintetiza en la zona cambial y en el líber (Joseleau y Ullmann, 1990). Estos resultados sugieren que la biosíntesis de la goma podría estar relacionada con el crecimiento y la edad del árbol.

Por otra parte, se ha observado que el rendimiento de la producción de exudado es mayor en los períodos no lluviosos y con altas temperaturas; las condiciones favorables de humedad, suelo y temperatura inciden negativamente en la producción de goma (Twilley, 1984; Vilela y Ravetta, 2005), mientras que en estrés hídrico moderado favorece su producción (Guerrero y col., 2003).

Exudados gomosos desde el Punto de vista Químico

Los exudados gomosos desde el punto de vista químico se han definido tradicionalmente como heteropolisacáridos ácidos de gran complejidad estructural y de alto peso molecular, constituidos por hexosas (galactosa,

manosa, glucosa), pentosas (arabinosa, xilosa), metilpentosas (ramnosa) y ácidos urónicos (ácidos glucurónico, 4-O-metil glucurónico y galacturónico) (León de Pinto y col., 1998).

Actualmente, se consideran una mezcla de arabinogalactanos (AG) y arabinogalactanos-proteína (AGP). Se ha evidenciado una fracción proteica enlazada al glúcido (Picton y col., 2000). Por otra parte, los nuevos hallazgos agregan otro componente a esta definición: la presencia de un grupo denominado glicosilinositolfostatido (GPI) (Yadav y col., 2007).

Arabinogalactano (AG)

El término arabinogalactán expresa las características estructurales del carbohidrato. La porción “galactán” se refiere al nombre del compuesto que forma el esqueleto central de la estructura, es decir, los residuos de galactosa son el componente principal, el cual también puede estar presente en las cadenas laterales o ramificaciones del polímero. La porción “arabino” se refiere a los residuos de arabinosa que existen principalmente en las cadenas laterales (Nothagel, 1997). Los tipos de enlaces presentes en los arabinogalactanos (AG) provenientes de diversos sustratos naturales, han permitido clasificarlos en dos grupos: Los AG tipo I, cuyo esqueleto central está constituido por una cadena de galactosa (1→4) (arabino - 4 - galactano), sustituido en mayor o menor grado por oligosacáridos de arabinosa, también pueden estar presentes residuos de ramnosa, xilosa o ácidos urónicos. Los AG tipo II, poseen un núcleo de galactopiranososa (1→3), sustituido en la posición 6-O por cadenas de galactosa (1→6). La α-L-arabinofuranosa, existe

en forma terminal. Las ramificaciones externas también involucran residuos de L-ramnopiranososa, D-galactopiranososa, ácido D-glucopiranosilurónico y su 4-O metil derivado (Fincher y col. 1983; Nothagel 1997; Gaspar y col. 2001).

Arabinogalactanos – Proteína (AGP).

Los arabinogalactanos – proteína (AGP), son complejos moleculares formados por una fracción glucídica que se encuentra en mayor proporción, representada por un AG del tipo II, al cual se enlaza un péptido cuya composición es variable. Se ha reportado en ciertos exudados gomosos provenientes de la Serie *Vulgares*, la existencia de complejos de tipo AGP (Picton y col. 2000; Al – Assaf y col. 2005a).

Existen evidencias que demuestran que los AGP, provenientes de distintos sustratos vegetales, son sintetizados en forma conjunta con grupos lipídicos denominados Glicosilinositolfostatido (GPI). La porción lipídica del GPI consiste en una ceramida, compuesta por manosa, inositol, glucosamina, esfingosina y ácido tetracosanoico (C24:0) (Svetek y col. 1999). Los AGP presentes en la goma arábica están enlazados a complejos GPI los que actúan como anclas lipídicas que podrían estar involucrados en el mecanismo emulsionante de esta goma, Figura 1 (Islam y col., 1997; Yadav y col., 2007).

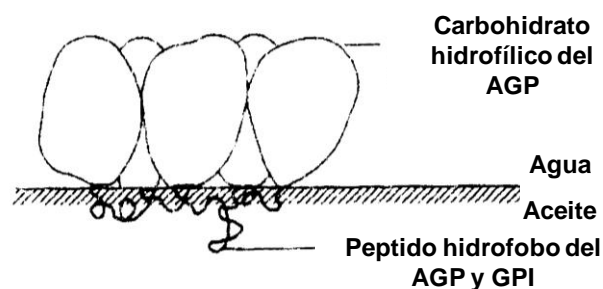


Figura 1. Posible participación de los AGP y GPI en el mecanismo emulsionante de la goma arábica.)

Los estudios realizados en suspensión de cultivos de células de rosas, mostraron que aproximadamente el 6% de los AGP secretados al medio de cultivo, contenían ceramidas (Svetek y col. 1999), esta observación condujo a algunos investigadores a sugerir, que los AGP presentes en los exudados gomosos son sintetizados en forma conjunta con grupos lipídicos (GPI) (Yadav y col., 2007).

Exudados gomosos de uso comercial y sus Propiedades funcionales

Los exudados gomosos usados comercialmente como aditivos son los producidos por *Acacia senegal* y *Acacia seyal*, ambos conocidos como goma arábica, *Anogeissus latifolia* (goma gatti), *Astragalus gummifer* (goma tragacanto) y *Sterculia urens* (goma karaya) (Kumbhare y Bhargava, 1999; Lapasin y Pricl, 1995).

La goma arábica ha satisfecho por muchos años las necesidades de gomas en el sector industrial y tiene excelentes propiedades emulsificante y/o estabilizantes (Dickinson, 2003; Williams y Phillips, 2003; 2009). Diversos estudios se han publicado sobre las propiedades físico-químicas y rasgos estructurales de las gomas de *A. senegal* y *A. seyal* (Al-Assaf y col., 2005a; 2005b; Flindt y col., 2005). La goma de *A. senegal* es ampliamente usada por sus excelentes propiedades como emulsionante en la formulación de emulsiones tipo aceite en agua (Tan, 2004). La goma de *A. seyal* tiene un pobre poder emulsionante, por lo tanto se usa en la elaboración de productos

que no requieran una estabilidad de la emulsión por largos períodos (Fauconnier y col., 2000; Flindt y col., 2005).

La capacidad emulsionante del exudado gomoso producido por *A. senegal* se ha vinculado a la presencia de complejos arabinogalactano - proteína (AGP) en la estructura de este polímero (Fauconnier y col. 2000; Showalter, 2001). Los estudios realizados sobre el AGP de esta goma, incluyen procesos degradativos (Degradación de Smith), reacción de Yariv, fraccionamiento por cromatografía de exclusión por tamaño, análisis fisicoquímico y estructural de las fracciones aisladas y determinación de la distribución de masas molares (Showalter, 2001). Los estudios degradativos (degradación de Smith) de la goma de *A. senegal*, demostraron la presencia de proteína en todos los productos degradados. La relación glúcido: proteína fue mucho mayor en el núcleo del polímero que en la periferia, lo cual indica que la proteína se encontraba de forma interna en el polímero (Godrum y col. 2000).

Se ha demostrado que la goma reacciona con el antígeno de Yariv (fenilglicósidos), este antígeno tiene la propiedad de reaccionar con ciertos arabinogalactanos, como los contenidos en los AGP, provocando su precipitación (Nothnagel, 1997; Godrum y col., 2000; Showalter, 2001). Este hallazgo demostró que la goma arábiga contenía dichos complejos, lo cual ha sido confirmado por otros autores (Al – Assaf y col. 2005a; 2005b; Nothnagel y col., 2006). Por otra parte, se ha reportado la mejora significativa de la

propiedades emulsionantes de la goma de *A. senegal* (L) Hill var. *senegal*, al aplicar un tratamiento térmico controlado (Al-Assaf y col., 2007).

Por otra parte, las investigaciones realizadas por Yadav y col. (2007), referido anteriormente, profundizaron en el estudio de la composición del GPI y su relación con la actividad emulsificante de la *A. senegal*. Se determinó, entre otros parámetros, la composición química de tres marcas comerciales de goma arábiga dos de las cuales (A y C), según los resultados obtenidos, provienen de la *A. senegal* (*Vulgares*), mientras que la tercera (B) proviene de la *A. seyal* (*Gummiferae*). Se reportó que las tres muestras contenían Inositol, Glucosamina, Manosa y ácidos grasos saturados de cadena larga (C22:0 – C28:0), estos resultados corroboran la presencia de los componentes estructurales fundamentales de los GPI.

1.1.2.- Gomas derivadas de semilla (Galactomananos)

Obtención y extracción de los galactomananos

Los galactomananos se obtienen de las semillas de distintas leguminosas. La semilla presenta morfológicamente tres componentes: la testa que constituye el 30-33% del total de la semilla, el cotiledón, aproximadamente el 23-25%, y el endospermo el 42-46% (Neukom, 1988). El tejido de reserva de la semilla es el endospermo, el cual está compuesto de aleurona y endospermo harinoso. Los depósitos de galactomananos se encuentran en las paredes de las células del endospermo con una concentración de 35 a 85%, cantidad que depende de la especie, lugar de origen de la semilla y método de

separación (Buckeridge y col., 2000a; Buckeridge y col., 2000b; Tonini y col., 2007; Dakia y col., 2008).

Para la extracción del galactomanano se realiza la separación de los componentes de la semilla, endospermo y testa. Sin embargo, todavía no se ha establecido un método eficiente en una planta experimental o a escala industrial. Se tiene conocimiento de tres técnicas experimentadas a nivel de laboratorio: el método alcalino, ácido y de tostado, con rendimientos variables (Galera, 2000; Panegassi y col., 2000; Frez, 2001; Suárez, 2003; Dakia y col., 2008). Varios estudios sugieren que las diversas técnicas utilizadas en la extracción del galactomanano, inciden en las propiedades funcionales de éste, diferencia que depende fundamentalmente de la estructura que presenten, es decir, el grado de sustitución de las unidades de galactosa en la cadena de manosa (Panegassi y col., 2000; De la Cruz, 2004; Dakia y col., 2008).

Galactomananos desde el punto de vista Químico y sus propiedades funcionales

Los galactomananos están constituidos por unidades de manosa y galactosa, presentan una estructura molecular lineal formada por cadenas de D-manosa con enlaces en posición β -(1-4), en la cual se unen varias ramas de D-galactosa mediante enlaces α -(1-6). (Dea y Morrison, 1975; Matsuhira y col., 2006; Dakia y col., 2008). Dependiendo del vegetal del cual se extraigan, los galactomananos tienen distinto grado de ramificación, y esto influye de forma esencial sobre sus propiedades.

La relación de sustituciones de galactosa no sólo describe la estructura de los galactomananos, sino que además tiene un papel significativo en sus propiedades funcionales, como condiciones de hidratación, capacidad de retención del agua y comportamiento reológico. Dentro de este último la viscosidad es el criterio de calidad fundamental para los agentes de espesamiento y ésta difiere entre un galactomanano y otro (Cheng y col., 2002; Dakia y col., 2008; Bourbon y col., 2010; López-Franco y col., 2013).

La solubilidad depende mucho del contenido de galactosa, y de su distribución. El galactomanano del sago (*Metroxylon amicarum*) es totalmente insoluble en agua, y no tiene aplicaciones alimentarias. Por el contrario, la goma de alholva es la más soluble de todas, la goma guar es soluble en agua fría, y para disolver la goma de algarroba es necesario calentar al menos hasta los 80°C. Estas gomas poseen la capacidad de absorber agua y forman soluciones acuosas altamente viscosas y estables a bajas concentraciones de polisacárido; debido a la ausencia de grupos ionizables, su comportamiento no depende del pH, son muy estables en un amplio rango de pH 3,5 y 11. Se ha evidenciado que a valores de pH menores o iguales a 3, los galactomananos pierden sus propiedades, se degradan por hidrólisis (Sittikijyothin y col., 2005).

Estos polímeros son totalmente indigeribles por las enzimas humanas, como "fibra soluble", por lo tanto tienen efectos beneficiosos sobre la salud, retrasando la captación de glucosa y haciendo más plano el pico glicémico, y eliminando colesterol.

Galactomananos de uso comercial

Los galactomananos de mayor importancia comercial son los obtenidos del endospermo de las semillas de los árboles de *Cyamopsis tetragonolobus* (goma guar), *Ceratonía siliqua* (locust bean) y *Caesalpinia spinosa* (goma tara).

Luego sigue la goma de fenugreek producida por *Trigonella foenum Graecum* L., que se utilizan en un grado mucho menor (Wielinga, 2009). Se ha reportado una relación Galactosa/manosa (M/G) de 1.8, 3.5, 3.1 y 1.2, respectivamente (Dakia y col., 2008; Brummer y col., 2003).

La goma guar es el galactomanano de mayor importancia comercial, debido a su disponibilidad y ausencia de toxicidad, es usado en la industrias farmacéutica, cosmética, biomédica y ampliamente utilizados como aditivos alimentarios (estabilizante) (Srivastava y Kapoor, 2005)

1.1.3.- Gomas derivadas de Algas (carragenatos y alginatos)

Las gomas derivadas de algas principalmente usadas por la industria alimentaria son los alginatos y los carragenatos (Kirk-Othmer, 2012).

Alginatos

Los alginatos se definen como polisacáridos lineales y aniónicos con estructura de bloque de copolímeros. Estas sustancias corresponden a polímeros orgánicos derivados del ácido algínico, sus sales y derivados. Son compuestos que incluyen una variedad de productos constituidos por los ácidos D-manúrico y L-gulurónico (Kirk-Othmer, 2012). Los alginatos son extraídos de algas marinas marrones pertenecientes a la clase Phaeophyceae, las especies

más importantes para la producción comercial de los alginatos son: *Macrocystis pyryfera*, *Laminaria hyyperborea*, *Laminaria digitata* y *Ascophyllum nodosum*. Se obtiene por tratamiento con una solución de carbonato de sodio (NaCO₃). El precipitado se recupera como ácido alginico, se trata con una base para convertirlo en sal soluble, o se neutraliza parcialmente, para posteriormente ser tratados con óxido de propileno y obtener un éster de propilen glicol parcialmente soluble (Kirk-Othmer, 2012; Ullmann's, 2012).

Sus aplicaciones como aditivo alimentario están basadas principalmente en su potencial para formar soluciones fuertemente viscosas con propiedades para suspender y estabilizantes, a altas temperaturas y pH. Su reactividad con iones calcio le permite formar geles que poseen alta estabilidad térmica. Por otra parte, son usados en el tratamiento de aguas de calderas. El calcio es floculado como alginato de calcio y no precipita. También han sido usados en biotecnología para inmovilizar células bioactivas y purificar enzimas (Ullmann's, 2012).

Carragenatos

Los carragenatos es un producto natural extraído de algas marinas rojas de la clase *Rhodophyceae* especie *Chondrus crispus*. La disponibilidad limitada de este tipo de alga y la creciente demanda del hidrocoloide hizo que el campo de materias primas de las que procede el carragenato se ampliara a otras algas del género *Euchema* (*E. Cottonii* y *E. Spinosum*) y *Gigartina* (Kirk-Othmer, 2012).

La estructura química de estos polímeros sulfatados depende del tipo de alga y proceso empleado (extracción, refinamiento y tratamiento de purificación), sin embargo, están constituidos generalmente por unidades de galactosa y anhidrogalactosa, enlazadas 1,3 β -galactosa y 1,4 α -galactosa, parcialmente esterificadas con ácido sulfúrico. Existen tres grupos principales de goma de carragenatos, que se diferencian por su contenido y distribución de los grupos esteres sulfatados: Iota, Kappa y Lambda (Kirk-Othmer, 2012; Ullmann's, 2012).

La principal propiedad de estos polímeros es formar geles en medios acuosos y lácteos, por lo tanto se usan en la industria alimentaria como agentes estabilizantes, gelificante, espesante y emulsionante. También se usan como agentes anti-inflamatorios y antivirales potenciales. También se han usado como fertilizantes, estimulantes del crecimiento y reproducción y para simular mecanismos de defensa de las plantas (Ullmann's, 2012).

1.1.4.- Gomas obtenidas a partir de procesos microbiológicos

Son importantes las gomas producidas por algunas especies de *Xanthomonas* y *Pseudomonas*, que presentan propiedades pocas comunes con respecto a la textura (Ullmann's, 2012).

Goma Xantán

La principal y de mayor importancia es un heteropolisacárido extracelular producido por la fermentación aeróbica de *Xanthomonas campestris*, constituida

por una estructura básica celulósica con ramificaciones de trisacáridos, llamada goma xantana. Las soluciones de esta goma son extremadamente pseudoplásticas y poseen altos valores de esfuerzo para el inicio de flujos, ideales para estabilizar dispersiones acuosas, suspensiones y emulsiones (Kirk-Othmer, 2012). Aun cuando no es un agente gelificante al usarse en combinación con la goma guar forman geles elásticos y termorreversibles,

Se usa en la estabilización de emulsiones y para suspender materia activa en insecticida y sprays herbicidas, así como también en la estabilización de pigmentos y en la consistencia de pinturas (Braun y Rosen, 2010).

Goma Gellan

La goma Gellan es un heteropolisacárido extracelular producido por la fermentación de carbohidratos utilizando la bacteria *Pseudomonas elodea*. Es un hidrocoloide multifuncional con potencial para ser usado en una gran variedad de alimentos como gelificante, texturizante, estabilizante, formador de películas, y agente estructurante y de suspensión; posee una estructura principal lineal formada por cuatro unidades de sacáridos: glucosa, ácido glucourónico y ramnosa. Las dispersiones acuosas forman geles muy fuertes a bajas concentraciones, son térmicamente estables y pueden formar geles fuertes (Kirk-Othmer, 2012; Ullmann's, 2012).

1.1.5.- Gomas obtenidas por modificación química de productos vegetales

Destacan en este grupo las modificaciones químicas de la celulosa y de la pectina, conducentes a la obtención de hidrocoloides con propiedades gelificantes (Kirk-Othmer, 2012; Ullmann's, 2012).

Gomas celulósicas: son las más usadas de este grupo, y forman una familia de productos obtenidos por modificación química de la celulosa, sus ejemplos más importantes compuestos tales como carboximetilcelulosa, metilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa.

La carboximetilcelulosa sódica, comúnmente conocida como goma celulósica o CMC, es generalmente utilizada como espesante, estabilizante, gel, y modificador de las características de flujo de soluciones acuosas o suspensiones. La metilcelulosa (MC) y la hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) son las únicas gomas que gelifican con el calor y después, al enfriarse, retornan a su viscosidad original líquida, lo que determina su importancia para ser utilizadas como aditivos en alimentos para ser fritos (Kirk-Othmer, 2012; Ullmann's, 2012).

1.2.- Caracterización fisicoquímica de las gomas

La caracterización fisicoquímica de las gomas requiere el conocimiento de los parámetros analíticos (humedad, ceniza, viscosidad intrínseca, rotación específica, contenido de nitrógeno, contenido de proteína, masa molar, composición de azúcares, etc), los cuales en conjunto constituyen la "huella

dactilar” que permite caracterizar una especie determinada y confirmar su ubicación en un género y diferenciar especies y subespecies. Por ejemplo, en el caso de la goma arábica, se ha tomado como criterio los parámetros fisicoquímicos para aplicar controles de calidad y detectar posibles adulteraciones hechas con gomas provenientes de otras especies productoras de exudados gomosos distintas a la series *Vulgares* u otros miembros de la serie *Gumiferae* distintos a la *A. seyal* (Verbeken, 2003; Al – Assaf y col., 2005a).

Contenido de nitrógeno

La presencia de nitrógeno, ha sido relacionada con un componente proteico en la estructura de estos polímeros (Godrum y col. 2000.). Se han reportado, para diversos exudados, la existencia de polisacáridos enlazados a un material proteináceo, el cual se encuentra en menor proporción que el carbohidrato, y puede estar constituido por un glicopéptido (GP) y/o un complejo arabinogalactán – proteína (AGP) (Islam y col. 1997; Godrum y col. 2000; Picton y col. 2000).

Se ha investigado la composición de aminoácidos que constituyen el componente proteico presente en la estructura de las gomas del género *Acacia*, *Prosopis* y *Astragalus*, las cuales se caracterizan por presentar altos contenidos de hidroxiprolina y serina (Osman y col., 1993; Islam y col., 1997; López-Franco y col., 2012). Estudios realizados en AGP provenientes de diferentes sustratos sugieren que estos aminoácidos, probablemente, están

enlazados covalentemente a residuos de naturaleza glucídica (Renard y col., 2006).

Composición de Azúcares

Las gomas son polímeros muy complejos, constituidos mayoritariamente por un heteropolisacárido ácido, formado por diferentes tipos de monosacáridos u osas, tales como, galactosa, arabinosa, xilosa, manosa, ramnosa y ácidos urónicos, como el galacturónico, glucurónico y su 4-O-metil derivado (Islam y col. 1997; Verbeken, 2003; Al – Assaf y col.2005a).

La variación en la composición de azúcares en las gomas, está relacionada con la especie botánica de la que proviene, esta información química ha contribuido, en algunos casos, a esclarecer la taxonomía de géneros complejos como el de *Acacia* (Quimiotaxonomía) (Chikamai, 2005). Los ácidos urónicos son los responsables de la acidez total del polímero.

El polisacárido de las gomas de la serie *Vulgares*, está constituido por galactosa, arabinosa, ramnosa, ácido glucurónico y su 4-O-metil derivado (Islam y col. 1997. Al – Assaf y col. 2005b). Las gomas de esta serie se caracterizan por presentar proporciones de galactosa y arabinosa relativamente elevadas y cantidades menores de ramnosa. Esta composición de azúcares ha permitido clasificar al heteropolisacárido de esta Serie, como un arabinogalactano (AG) (Picton y col. 2000; Al – Assaf y col. 2005a). La presencia de glucosa en las gomas de *A. fleckii* y *A. erubescens*, es una característica poco común que ha sido reportada en gomas del genero *Anacardium* (León de Pinto y col., 1995; Guerrero y col., 2003).

Determinación de la Masa Molar

La determinación de la masa molar en gomas proporciona información en cuanto al tamaño, forma y grado de dispersidad del polímero. Masa molar elevada se corresponde con un mayor tamaño e índice de polidispersidad del polímero (Peng y col., 2003; Beltrán y col., 2005a).

Viscosidad

La viscosidad es una de las propiedades más importantes de las soluciones poliméricas. Esta propiedad depende de la estructura química del polímero, de las interacciones con el disolvente y del peso molecular (Dautzenberg y col., 1994)

Normalmente, una molécula de alto peso molecular en un buen disolvente adquiere un gran volumen hidrodinámico y la viscosidad de la solución aumenta. En el caso de los polielectrólitos, el volumen hidrodinámico depende, no sólo del peso molecular, sino también del número y distribución de grupos iónicos en la cadena del polímero. Los grupos iónicos pueden causar repulsión entre las cadenas, lo cual da lugar a una expansión de la molécula y, en consecuencia, un incremento de la viscosidad de la solución. (Dautzenberg y col., 1994).

1.2.1.-Viscosimetría de soluciones diluidas

La viscosimetría de soluciones diluidas está relacionada con la medida de la habilidad intrínseca de un polímero para incrementar la viscosidad de un

disolvente a una temperatura determinada y es útil para obtener información relacionada con el tamaño y la forma de las moléculas de polímero en solución y las interacciones polímero-disolvente (Dautzenberg y col., 1994).

En el régimen diluido la viscosidad de una solución polimérica (para concentraciones de polímero muy bajas) es determinada relativa a la viscosidad del disolvente. Los siguientes términos son definidos en estos casos:

Viscosidad relativa

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o}$$

Donde η es la viscosidad de la solución de polímero y η_o es la viscosidad del disolvente puro.

Viscosidad específica

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o}$$

Viscosidad reducida

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$$

Donde c es la concentración de polímero. Ésta es una medida de la habilidad de un polímero para aumentar la viscosidad de un disolvente.

Viscosidad inherente

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c}$$

Aun en soluciones muy diluidas las moléculas de polímero son capaces de interacciones intermoleculares. Las dos contribuciones a la viscosidad reducida son el movimiento de las moléculas aisladas en el disolvente y la interacción entre las moléculas del polímero y la solución. Para eliminar las interacciones es necesario extrapolar a concentración cero para obtener las viscosidades inherente y reducida comúnmente conocidas como viscosidad intrínseca.

$$[\eta] = (\eta_{red})_{c \rightarrow 0} = (\eta_{inh})_{c \rightarrow 0}$$

Viscosidad intrínseca

La viscosidad intrínseca tiene las unidades de masa/volumen y es una medida del tamaño de una molécula en solución. Es una medida de la habilidad de una molécula de polímero para aumentar la viscosidad de un disolvente en ausencia de interacciones intermoleculares (Dautzenberg y col., 1994).

Las medidas de viscosidad relativa de soluciones diluidas de polímeros se pueden llevar a cabo en una variedad de maneras incluyendo viscosímetros capilares, donde se registra el tiempo requerido por los dos fluidos para fluir

entre dos marcas en un capilar. Alternativamente, se pueden usar también viscosímetros de cilindros coaxiales (Macosko, 1994).

La viscosidad reducida y la viscosidad intrínseca son ampliamente utilizadas solas o en conjunto con dispersión de luz para estudiar relaciones estructura-propiedad, los efectos del medio y la estabilidad de polímeros en solución (Painter y Coleman, 1994).

1.2.2.- Peso molecular viscosimétrico

El peso molecular viscosimétrico se puede calcular utilizando la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada en la cual M_v es el peso molecular viscosimétrico promedio, “K” y “ α ” son constantes para un sistema dado polímero/disolvente/temperatura (Wagner, 1985). Se puede calcular el peso molecular si se conocen los valores de K y α para un conjunto de condiciones particulares. Las constantes en la ecuación se pueden determinar para establecer la dependencia entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular promedio en peso (M_w) de muestras de calibración.

$$\eta = (K \cdot M_v^\alpha)$$

1.2.3.- Propiedades de los polímeros en solución

Los polímeros modifican la reología (viscosidad) de un líquido debido a su alto peso molecular. Además de los entrecruzamientos entre cadenas y las interacciones polímero-disolvente. El comportamiento en solución se puede predecir considerando la estructura química y el volumen hidrodinámico

(volumen ocupado por la cadena solvatada). Por lo general, las soluciones acuosas de los polímeros solubles en agua muestran comportamiento pseudoplástico. Esto significa que la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizallamiento (Macosko, 1994). La viscosidad de las soluciones poliméricas depende de la conformación de los polímeros en solución. Los diferentes arreglos que se pueden encontrar en polímeros son en: solución acuosa, cómo repulsiones coulombicas o el impedimento estérico, los cuales pueden provocar la expansión de la cadena para incrementar la viscosidad de las soluciones. Usualmente, la viscosidad se incrementa al aumentar la concentración del polímero en solución (Painter y Coleman, 1994).

1.2.4.-. Relación estructura – propiedad de los polímeros

La estructura de los polímeros determina en qué aplicaciones se pueden utilizar. Por ejemplo, si se requiere un polímero altamente viscoso, éste debe generar un gran volumen hidrodinámico en solución, ya sea por su peso molecular, por repulsiones electrostáticas o por impedimentos estéricos. En el caso de requerir un dispersante, su estructura debe ser de peso molecular moderado y con cargas repartidas apropiadamente para rodear las partículas (Williams y col., 1990).

En general, al aumentar el peso molecular y/o la concentración del polímero se incrementa la viscosidad de la solución. Sin embargo, cuando se trata de pesos moleculares muy elevados, los polímeros son propensos a la degradación por cizallamiento (Macosko, 1994).

Otro aspecto que debe ser considerado son las interacciones que existen en disolución, ya sean iónicas, estéricas o hidrófobas. Casi siempre, de estas interacciones depende la extensión de la cadena de polímero y, por lo tanto, las propiedades que se le confiera a la disolución (Dautzenberg y col., 1994).

1.2.5.- Factores que afectan el comportamiento de las soluciones poliméricas en medio acuoso.

Influencia de las sales. Con el aumento de la concentración salina, muchos polímeros solubles en agua muestran una fuerte disminución en la viscosidad. El efecto de iones divalentes es aún más pronunciado que el de iones monovalentes; la presencia de cationes divalentes en pequeñas cantidades puede ocasionar, incluso, el fenómeno de floculación del polímero. Este efecto salino es de importancia en polímero con grupos ionizables (DePaula y Rodríguez, 1995).

Influencia de la temperatura. En relación con este aspecto, hay dos factores que deben ser considerados (a) la temperatura a la que se somete el polímero, y (b) el período de tiempo que se mantenga esta condición. En general, las soluciones poliméricas pierden viscosidad con el incremento de la temperatura; por otro lado, cuando las soluciones de polímeros pasan períodos de tiempo prolongados a elevadas temperaturas, ocurre degradación de las cadenas poliméricas, lo cual también afecta la viscosidad de la solución (Prentice, 1983; Dautzenberg y col., 1994).

1.3.- Propiedades reológicas

Conceptos básicos de Reología

La Reología es la ciencia de la deformación y el flujo de los materiales en respuesta a la aplicación de una fuerza mecánica. El control reológico es fundamental para la fabricación y manipulación de numerosos materiales y productos como puede ser alimentos, cosméticos, plásticos, pinturas, etc (Macosko, 1994)

El esfuerzo es una magnitud que se define como una fuerza por unidad de superficie, teniendo, por tanto, unidades de presión. El esfuerzo al que se somete externamente un material puede aplicarse de distintas formas: como una compresión o como un esfuerzo cortante o de cizalla (Macosko, 1994).

La deformación es el desplazamiento relativo de los puntos de un cuerpo. Se puede dividir en dos tipos: flujo y elasticidad. El flujo es una deformación irreversible; cuando se deja de aplicar el esfuerzo el material no vuelve a su forma original.

La elasticidad es una deformación reversible, el material deformado vuelve a su forma original y el trabajo aplicado se recupera en parte. Los materiales viscoelásticos muestran ambos comportamientos (Macosko, 1994).

1.3.1.- Clasificación reológica de los materiales.

Los materiales se clasifican reológicamente atendiendo a la relación entre esfuerzo y deformación o velocidad de deformación:

SÓLIDO	Sólido rígido de Euclides	$\gamma = 0$
	Sólido elástico lineal de Hooke	$\sigma = G \gamma$
	Sólido elástico no lineal	$\sigma = G(\gamma) \cdot \gamma$
	MATERIAL VISCOELÁSTICO	$\sigma = f(\gamma, \dot{\gamma}, t)$
LÍQUIDO	Fluido viscoso no lineal (no newtoniano)	$\sigma = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}$
	Fluido viscoso lineal (newtoniano)	$\sigma = \eta \dot{\gamma}$
	Fluido no viscoso de Pascal	$\sigma = 0$

1.3.1.1.- Fluidos newtonianos.

En muchos fluidos, el esfuerzo y la velocidad de deformación son directamente proporcionales, independientemente de los valores de dichas magnitudes, cumplen la Ley de Newton y, por tanto, se llaman fluidos Newtonianos:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Donde la constante de proporcionalidad, η , es una propiedad reológica del material denominada viscosidad. La viscosidad es una medida de la intensidad de disipación de energía necesaria para mantener la deformación continua de un fluido. Indica la resistencia al flujo: a mayor viscosidad, la resistencia será

mayor (Macosko, 1994). La viscosidad es constante a una temperatura y presión dadas y tiene unidades de N s m^{-2} (o Pa s). Para algunas aplicaciones ingenieriles se hace referencia a la viscosidad cinemática, μ (viscosidad/densidad). Este comportamiento se da en fluidos de estructura sencilla y de bajo peso molecular.

1.3.1.2.- Fluidos no newtonianos.

Existen muchos fluidos en los que el cociente entre esfuerzo y velocidad de deformación por cizalla (de aquí en adelante se usará la denominación velocidad de cizalla) no es constante, sino que depende de la velocidad de cizalla, e incluso en ocasiones, del tiempo. Son los fluidos no Newtonianos, que no cumplen la Ley de Newton. Para este tipo de fluidos es posible realizar medidas de esfuerzos y velocidades de cizalla en estado estacionario, y se puede definir el cociente entre estas magnitudes como una característica reológica análoga a la viscosidad newtoniana: la viscosidad aparente (Macosko, 1994).

La dependencia de la viscosidad con la velocidad de deformación es provocada por una variación en la estructura del fluido cuando existe un cambio en la velocidad de cizalla (Macosko, 1994).

Los fluidos no Newtonianos se pueden clasificar atendiendo a la forma en la que τ varía con γ (curva de flujo) o en términos de la variación de η con γ (curva de viscosidad). De aquí en adelante se hablará de curva de flujo en

ambos casos y la viscosidad aparente se denominará simplemente viscosidad. En la Figura 2, se ven las curvas de flujo y viscosidad de los distintos tipos de fluidos no newtonianos.

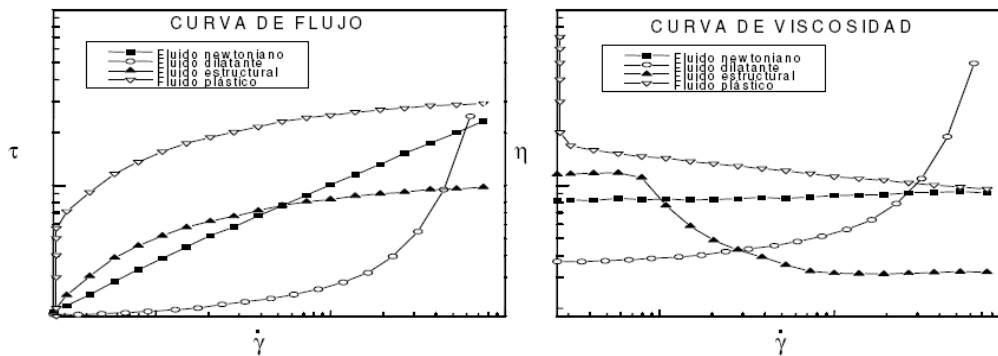


Figura 2. Curvas de flujo y viscosidad

a) Fluidos pseudoplásticos (“Shear thinning”).

Estos sistemas muestran una disminución de la viscosidad al aumentar la velocidad de cizalla. Este comportamiento es el más habitual entre los fluidos no newtonianos, presentándose en fluidos de alto peso molecular, disoluciones poliméricas concentradas y sistemas dispersos de alto contenido en fase dispersa. Puede explicarse considerando las interacciones moleculares: en reposo las moléculas poliméricas dispersadas se encuentran entrelazadas unas con otras y las partículas en suspensión ocupan posiciones distribuidas al azar; cuando el sistema fluye, las partículas se orientan en la dirección del flujo y las cadenas poliméricas se desenredan y se estiran orientándose paralelas a la dirección del flujo. Todo ello da lugar a un descenso de la fricción interna y, por tanto, de la viscosidad del sistema (Macosko, 1994).

Muchos materiales que presentan características de pseudoplasticidad, realmente presentan un comportamiento estructural relacionado con un cambio en la estructura del material al aumentar $\dot{\gamma}$. Este comportamiento está caracterizado por tres zonas bien diferenciadas (Macosko, 1994). El comportamiento es newtoniano a bajas velocidades de deformación con una viscosidad constante en la primera zona. La zona intermedia posee características de pseudoplástico y a altas velocidades de nuevo presenta carácter newtoniano (Macosko, 1994).

b) Fluidos dilatantes (“Shear thickening”).

Estos sistemas muestran un aumento de la viscosidad al aumentar la velocidad de deformación. Este comportamiento aparece en suspensiones concentradas de partículas sólidas, proteínas y ciertas disoluciones de polímeros y detergentes (Ferguson y Kemblowski, 1991). A baja velocidad de cizalla, la fricción entre las partículas es relativamente baja porque el líquido actúa como lubricante. Sin embargo, a alta velocidad de cizalla, el movimiento de unas partículas respecto a las otras aumenta la fricción entre las partículas.

c) Fluidos plásticos.

Estos sistemas se caracterizan por necesitar un valor de esfuerzo, (esfuerzo umbral/“yield stress”), para que empiecen a fluir. A altas concentraciones de la dispersión, la interacción entre las partículas dispersadas puede conducir a la formación de una estructura tridimensional suficiente para soportar cualquier esfuerzo de cizalla inferior a τ_0 sin deformarse,

comportándose como un sólido elástico. Una vez sobrepasado dicho valor límite, tiene lugar la destrucción de la estructura mencionada y la sustancia empieza a fluir pudiendo darse dos tipos de respuestas: análogo al de un fluido newtoniano (fluido plástico de Bingham) o comportamiento no lineal. Como ejemplo de este comportamiento se encuentran pastas, gomas naturales, grasas, cosméticos y el chocolate (Braun y Rosen, 2010).

No obstante, hoy en día, se acepta que el comportamiento plástico puede ser una realidad práctica a efectos de algunos procesos pero es más que discutible desde el punto de vista científico. En realidad, muchos productos considerados históricamente como “fluidos plásticos” se ha comprobado, al usar reómetros de esfuerzo controlado, que más bien se comportan como fluidos estructurados con una elevada viscosidad newtoniana inicial con una fuerte pendiente de caída de viscosidad que ocurre en un intervalo de esfuerzo de cizalla estrecho. Es decir, correspondería a lo que se denomina comportamiento “very shear thinning” (Macosko, 1994; Braun y Rosen, 2010).

d) *Tixotropía y antitixotropía.*

Existen sistemas en los que la viscosidad no sólo depende de la velocidad de deformación sino que también varía con el tiempo.

En ocasiones la viscosidad disminuye con el tiempo de cizalla pero al finalizar la cizalla la viscosidad recupera su valor inicial, denominándose este fenómeno tixotropía. Se presenta en sistemas dispersos en que la fase dispersa está formada por partículas agregadas. Si una vez cesada la cizalla,

no se recupera completamente la viscosidad inicial con el tiempo, el fenómeno se denomina reodestrucción; y cuando no se produce recuperación de viscosidad alguna se llama tixotropía irreversible (Macosko, 1994).

Cuando la viscosidad aumenta con el tiempo de cizalla y al cesar ésta recupera su valor inicial se denomina antitixotropía o reopexia. Es típico de suspensiones de partículas altamente concentradas, pero menos frecuente que la tixotropía.

Las estrategias clásicas de estudio de tixotropía y antitixotropía, consistentes en determinar los ciclos de histéresis que aparecen al realizar curvas de flujo en sentido ascendente de γ y luego descendente, no se pueden considerar adecuadas actualmente. Una caracterización exhaustiva requiere, generalmente, la realización de ensayos reo-cinéticos de disminución de viscosidad con el tiempo de cizalla hasta alcanzar el estado estacionario (viscosidad de equilibrio) como cinéticos de recuperación de viscosidad tras el cese del flujo (Macosko, 1994).

1.3.2.- Viscoelasticidad lineal.

La caracterización de las propiedades reológicas depende del tipo específico de fluido. Así, para un fluido newtoniano, a una presión y temperatura dadas, únicamente es necesario conocer un parámetro, la viscosidad, y por tanto, una sola medida es suficiente. Sin embargo, en el caso de un fluido no newtoniano se debe obtener una curva de flujo, es decir, la dependencia entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla (Macosko, 1994). El

estudio se complica si el fluido es tixotrópico, pues habría que realizar medidas a lo largo de un cierto tiempo. Además, para caracterizar reológicamente un fluido viscoelástico se puede contar con una batería de ensayos complementarios entre sí. El ensayo más ilustrativo consiste en aplicar cizalla oscilatoria en condiciones no destructivas, consiguiéndose información sobre la componente elástica (mediante el módulo de almacenamiento, G') y la componente viscosa del producto (módulo de pérdida, G'').

a) *Ensayos viscoelásticos dinámicos.*

Los ensayos dinámicos son una herramienta fundamental para obtener propiedades viscoelásticas. También se conocen como ensayos oscilatorios. Consisten en aplicar una deformación por cizalla o un esfuerzo de cizalla que se hace variar sinusoidalmente a lo largo del tiempo en que se realiza el ensayo. Si la amplitud de la función estímulo es suficientemente pequeña para que el ensayo se realice en el dominio viscoelástico lineal y los fenómenos de inercia no son significativos, la respuesta (deformación por cizalla o esfuerzo de cizalla, respectivamente) dependerá del tiempo siguiendo también una función sinusoidal a la misma frecuencia pero con una amplitud y un ángulo de desfase característicos. Las respuestas elástica y viscosa se pueden calcular independientemente y compararlas. Al trabajar en el dominio viscoelástico lineal se puede considerar el ensayo como no destructivo. Así, los resultados obtenidos se pueden relacionar con la estructura de la muestra, siendo muy sensibles a cambios de la misma (Macosko, 1994).

La caracterización viscoelástica mediante estos ensayos requiere la determinación del denominado espectro mecánico, es decir de la influencia de la frecuencia del movimiento oscilatorio sobre los valores de al menos dos funciones viscoelásticas, que permitan conocer tanto la respuesta elástica como la viscosa de un material.

La deformación por cizalla aplicada sobre el material se puede expresar en función del tiempo según:

$$\gamma = \gamma^0 \text{sen}\omega t$$

Siendo γ^0 la amplitud de la onda correspondiente al movimiento armónico simple, ω la frecuencia y t el tiempo de aplicación del ensayo.

La respuesta del material viscoelástico lineal en términos de esfuerzo viene dada por:

$$\sigma = \gamma^0 G'(\omega)\text{sen}\omega t + \gamma^0 G''(\omega)\text{cos}\omega t$$

donde $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ son funciones viscoelásticas dependientes de la frecuencia, que se conocen como módulo elástico o de almacenamiento y módulo viscoso o de pérdidas, respectivamente. La componente elástica es directamente proporcional a la energía media almacenada en un ciclo de

deformación por unidad de volumen y la componente viscosa lo es a la energía disipada en un ciclo de deformación por unidad de volumen (Macosko, 1994).

Otra función viscoelástica dinámica muy utilizada, también dependiente de la frecuencia es la tangente de pérdidas o tangente del ángulo de desfase ($\text{tg } \delta$), que indica la relación entre las componentes elástica y viscosa que presenta el material (Macosko, 1994).

$$\text{tg } \delta = \frac{G''}{G'}$$

A veces, se emplea también el módulo complejo G^* , que se define de la siguiente manera:

$$|G^*| = \sqrt{|G'|^2 + |G''|^2}$$

Otra forma de analizar los resultados dinámicos consiste en utilizar la viscosidad dinámica, especialmente en materiales viscoelásticos de predominante carácter fluido.

b) Determinación del dominio viscoelástico lineal.

Para asegurar las condiciones no destructivas durante la experimentación es necesario trabajar en condiciones viscoelásticas lineales. Por tanto, hay que seleccionar un valor de la función estímulo: la amplitud de la onda, bien de la deformación por cizalla o del esfuerzo de cizalla, (según se trabaje con un reómetro de deformación controlada o de esfuerzo controlado),

que garantice la no destrucción irreversible de la estructura del material en el intervalo de frecuencias en que se realice el ensayo. Se debe cumplir que las componentes elástica y viscosa sean independientes de la amplitud de la onda de deformación por cizalla y de la amplitud de la onda del esfuerzo de cizalla (Macosko, 1994).

c) *Espectros mecánicos.*

La caracterización viscoelástica lineal de un material implica conocer la dependencia de los módulos de almacenamiento y de pérdidas con la frecuencia en un intervalo de frecuencias lo más amplio posible, lo que se conoce como espectro mecánico, Figura 3.

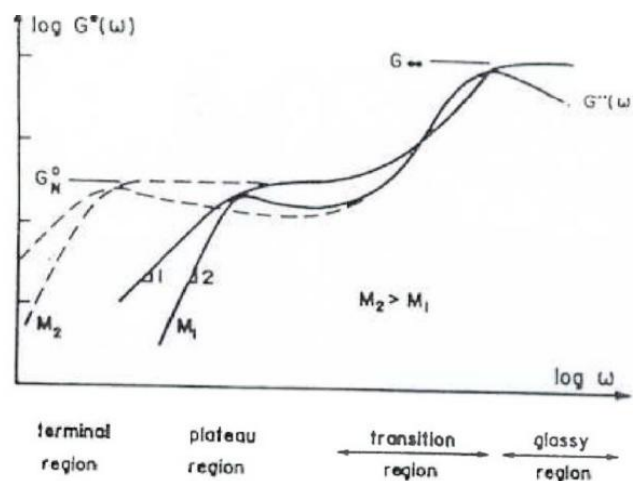


Figura 3. Representación esquemática de un espectro mecánico.

A las frecuencias más bajas se observa la respuesta característica de la zona de relajación terminal. La representación doblemente logarítmica de $G'(\omega)$

y $G''(\omega)$ presenta una respuesta predominantemente líquida ya que $G'' > G'$. En estas circunstancias, en la escala de tiempo de las medidas se producen movimientos moleculares bastante rápidos, de manera que las cadenas macromoleculares recuperan su configuración de equilibrio sin que existan interacciones específicas entre ellas. Ejemplos de sistemas que muestran este comportamiento son las disoluciones diluidas de polímeros, de emulsionantes de bajo peso molecular y suspensiones diluidas.

Si aumentara la concentración de la dispersión de polímeros o el peso molecular medio del polímero, por ejemplo la forma del espectro va cambiando de modo que G' supera a G'' a frecuencias progresivamente menores. La frecuencia a la que se produce el cruce entre G' y G'' permite estimar un tiempo de relajación terminal característico del material ($\lambda = 1/\omega$). Este comportamiento se asocia al desarrollo de una zona plateau, que cuando está totalmente desarrollada se caracteriza por valores de G' casi constantes con la frecuencia, característico de un comportamiento quasielástico. La componente elástica es predominante en esta zona. La justificación estructural de este comportamiento se basa en la existencia de entrelazamientos entre las unidades responsables del flujo en el material que en muchas ocasiones son de naturaleza transitoria, tendiendo a deshacerse y reformarse continuamente. G'' puede presentar un mínimo, a una frecuencia que permite estimar el denominado módulo plateau (G_N^0), que coincide con el valor de G' a dicha frecuencia. G_N^0 es un parámetro relacionado con la densidad de entrelazamientos entre las unidades responsables del flujo (Macosko, 1994).

Los espectros mecánicos de sistemas estructurados como geles débiles, emulsiones y suspensiones concentradas se caracterizan, en los intervalos de frecuencia usuales de trabajo de los reómetros actuales (10^{-2} a 100 rad/s), por la aparición exclusiva de la zona plateau (Braun y Rosen, 2010).

Sistemas más estructurados, como geles verdaderos, presentan valores de G' de al menos dos órdenes de magnitud superiores a los de G'' y una pendiente respecto a la frecuencia prácticamente nula.

Aunque la viscoelasticidad lineal es muy apropiada para la obtención de información sobre la estructura y organización del material, la mayoría de las operaciones de procesado de alimentos: extrusión, bombeo, envasado y mezclado, implican deformaciones grandes y rápidas que hacen necesario obtener información sobre las propiedades de flujo en función de velocidad de cizalla o de esfuerzo de cizalla en el mayor intervalo posible de valores, obteniéndose los datos de la dependencia de la viscosidad de la muestra en función de la velocidad o esfuerzo de cizalla, existiendo diversos modelos matemáticos que permiten ajustar los resultados experimentales (Braun y Rosen, 2010).

1.3.3.- Ensayos transitorios.

La conversión de resultados viscoelásticos dinámicos en términos del espectro de relajación permite interpretar las propiedades viscoelásticas en el dominio del tiempo en lugar del dominio de la frecuencia (Macosko, 1994). Esta

conversión requiere del uso de modelos analógicos y métodos matemáticos complejos.

a) Relajación del esfuerzo

En los experimentos de relajación del esfuerzo la muestra es sometida a una deformación fija por un espacio de tiempo y se mide la variación del esfuerzo con el tiempo. La deformación debe controlarse estrictamente para asegurar una respuesta viscoelástica lineal (no destructiva) (Macosko, 1994). Se define el módulo de relajación en cizalla, $G(t)$:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma}$$

Se mide el tiempo de relajación que experimenta la muestra después de haberse aplicado un esfuerzo. En el caso de un sólido elástico, para mantener una deformación determinada se requiere un esfuerzo constante y, por tanto $G(t)$ no varía con el tiempo. Un fluido viscoso puro relaja instantáneamente.

b) Fluencia o creep

El ensayo de fluencia consiste en aplicar un esfuerzo constante a un material inicialmente en reposo y medir como varía la deformación con el tiempo. El esfuerzo debe ser suficientemente pequeño para asegurar una respuesta lineal (Macosko, 1994). La función viscoelástica obtenida en este ensayo es la capacitancia $J(t)$:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma}$$

Un sólido elástico alcanzaría una capacitancia de equilibrio J_e constante con el tiempo. Para un fluido viscoso puro, la deformación aumentaría linealmente con el tiempo y, por tanto, también la capacitancia, según la expresión:

$$J(t) = \frac{t}{\eta}$$

Los materiales viscoelásticos presentarán un comportamiento intermedio entre estos dos extremos (Macosko, 1994).

c) Ensayo de inicio al flujo (“Start-up at the inception of shear”) o de crecimiento del esfuerzo

Estos ensayos consisten en imponer súbitamente una velocidad de cizalla y seguir como respuesta la evolución de la viscosidad en función del tiempo. Si la velocidad de cizalla es lo suficientemente pequeña como para garantizar un comportamiento viscoelástico lineal (comportamiento no destructivo) la viscosidad va aumentando con el tiempo hasta alcanzar el estado estacionario. Si el producto no tiene componente elástica alguna, alcanza instantáneamente un valor constante de viscosidad, siempre que se esté dentro del intervalo viscoelástico lineal (Macosko, 1994).

1.3.4.- Viscoelasticidad no lineal.

Cuando la deformación o el esfuerzo aplicados superan un determinado valor, aparecen desviaciones significativas del comportamiento viscoelástico lineal y la relación entre el esfuerzo aplicado a un material y la deformación producida es función de la magnitud del esfuerzo o viceversa (Macosko, 1994).

Para este caso, más cercano a las modificaciones estructurales que estos fluidos experimentan durante su procesado o uso, las funciones estructurales viscoelásticas descritas con anterioridad no son válidas.

Ensayos no lineales son, por ejemplo, las curvas de flujo, tanto en estado estacionario como transitorio, relajación o fluencia viscosa cuando las funciones son dependientes del valor del esfuerzo o deformación aplicados o la medida de esfuerzos normales (Macosko, 1994).

Las ecuaciones constitutivas integrales no lineales deben reflejar la influencia del valor del esfuerzo o deformación (Macosko, 1994).

En algunos casos existe la posibilidad de desglosar el módulo de relajación no lineal en dos funciones distintas, una dependiente de la deformación y otra del tiempo:

$$G(\gamma, t) = G(t) \cdot h(\gamma)$$

Siendo $G(g, t)$ el módulo de relajación no lineal y $h(g)$ la función amortiguación, “damping”, que representa a los efectos no lineales. En este caso la ecuación constitutiva que predice el esfuerzo resulta:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t m(t-t')h(\gamma)\gamma(t,t')dt'$$

Que es la forma genérica de la ecuación K-BKZ característica por la factorización del módulo de relajación no lineal y que en cizalla simple coincide con la denominada ecuación de Wagner.

1.4.- Propiedades Funcionales y uso industrial de las gomas

Las gomas, hidrocoloides, son ampliamente usadas en la industria alimentaria como agentes espesantes, gelificantes, estabilizadores de diferentes tipos de dispersiones, fibras dietarías, inhibidores de la cristalización e incluso como emulsionantes (Seisun, 2012, Williams y Phillips, 2003; 2009; Dickinson, 2003). Estas propiedades están íntimamente relacionadas con el tipo de conformación, el volumen hidrodinámico, las propiedades reológicas y la estructura de los hidrocoloides. Además, estos polisacáridos son ampliamente usados en las industrias agro-química, cosmética, farmacéutica, textiles y adhesivos (Nussinovitch, 1997; Phillips y Williams, 2009; Imeson, 2010; Braun y Rosen, 2010).

Estos polímeros naturales se utilizan como aditivos en la industria farmacéutica para la preparación de laxantes, vendajes biodegradables y espermicidas, que reducen la probabilidad de infección en pacientes con SIDA (Verbeken y col. 2003); en cosmetología para la preparación de lociones, shampoo y acondicionadores para el cabello (Nussinovith, 1997; Wielinga, 2009; Braun y Rose, 2010), en Biotecnología para la inmovilización de células (organelos celulares) y como medio de cultivo para hongos (Mesa y col., 2008); en la industria textil se usan en la impresión de estampados en tela (Grobl y col. 2005); en la industria de la construcción para prevenir el secado prematuro del cemento y en la industria petrolera para incrementar la viscosidad de los fluidos de perforación de pozos petroleros .

En el campo de la tecnología de los alimentos, algunos hidrocoloides o gomas proveen valor añadido, como ingredientes esenciales en muchas formulaciones de bajo contenido calórico. En algunos casos ofrecen beneficios nutricionales, ya que proporciona fibra como materia (Braun y Rosen, 2010). Las gomas guar, carraginas, carboximetilcelulosa, xantán, y de *Enterolobium cyclocarpum*, reducen significativamente la sinéresis durante el proceso de almacenamiento y proveen excelentes propiedades sensoriales al yogurt (Rincón y col., 2005; Khalafalla, y Roushdy, 1997; Weon-Sun, 1996). Estos hidrocoloides, en la industria de helados, mejoran la estabilidad de la emulsión, proveen cuerpo, textura y cremosidad al producto final (Rincón y col., 2006; 2008; Add-El Salam y col., 1996; Minhas y col., 1997) en quesos reducen la sinéresis y mejoran los atributos organolépticos (Kamp y Nusinovitch, 2000; Kurultay y col., 2000).

Los néctares de fruta son bebidas constituidas por el jugo y la pulpa de fruta, finamente divididas y tamizadas con la adición de agua potable, edulcorantes naturales, acidulantes y preservantes que se somete a tratamiento térmico que asegure su conservación durante el almacenamiento (Costell y col., 1994). Las gomas cumplen funciones esenciales en estos productos, aportan viscosidad al medio, contribuyendo a evitar la sedimentación de la pulpa, mejoran la textura, el sabor y la apariencia. Se ha publicado el uso de las gomas xantán, guar, Carboximetilcelulosa (CMC) y de *Enterolobium cyclocarpum* en la preparación de néctares de frutas tradicionales y de bajo contenido calórico (Mirhosseini y col., 2008; Delmonte y col., 2006; Williams y Phillips, 2003; Pastor y col., 1996a; 1996b).

Las gomas son indispensables como aditivos en el procesamiento moderno y convencional de alimentos; las propiedades funcionales y sus aplicaciones son múltiples, Tabla 1.

Las exigencias establecidas para obtener productos alimenticios terminados de primera calidad, con gran estabilidad, excelentes características de consumo y alto rendimiento están íntimamente relacionadas con el uso de las gomas.

Las gomas se utilizan, especialmente, para aumentar la viscosidad del medio en el cual intervienen; este incremento favorece la estabilidad física de los sistemas dispersos heterogéneos, cuando la fase interna no presenta afinidad con el medio de dispersión; evita que las gotas de la fase dispersa se aproximen previniendo la floculación y coalescencia, lo cual estabiliza la emulsión (Funami y col. 2006, Aoki y col. 2007). Este comportamiento está relacionado con la estructura del polímero; aquellos constituidos por cadenas lineales-abiertas altamente ramificadas, producen soluciones de viscosidades elevadas. La viscosidad de las dispersiones acuosas varía de una goma a otra; es muy elevada para las gomas xantana, carragenatos y galactomananos, pero es relativamente baja para las pectinas, exudados gomosos y los almidones (García y Casas, 1992; Whistler, 1993; Casas y García, 1999); la forma y el tamaño de la molécula están íntimamente relacionadas con esta propiedad y depende de la concentración, temperatura, pH y fuerzas iónicas (Marcotte y col., 2001).

Tabla 1. Principales usos de las gomas provenientes de diferentes especies en la industria alimentaria.

ESPECIE	USO EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA	FUNCIÓN
<i>Acacia senegal</i> (Goma arábica)	Confitería Glaseados y nevados. Mermeladas. Bebidas	Retarda la cristalización de azúcares Agente adhesivo. Fijador de aromas. Estabilizantes de espuma.
<i>Sterculia urens</i> (goma karaya).	Salsa y aderezos. Quesos. Nevados, merengues y cremas.	Estabilizante de emulsiones. Inhibidor de sinéresis. Modificador de textura. Estabilizante.
<i>Astragalus</i> spp.(Goma tragacanto)	Salsas y aderezos. Confitería. Helados. Productos de panadería	Estabilizantes de emulsiones. Retarda la cristalización de azúcares. Estabilizante. Espesante.
<i>Ceratonia siliqua</i> (Goma de garrofin o algarroba)	Helados Salsas y aderezos. Productos cárnicos. Néctares. Quesos	Estabilizante de emulsiones. Agente adhesivo. Agente adhesivo, coberturas. Espesante. Modificador de textura.
<i>Cyamopsis tetragonolobus</i> (Goma guar).	Helados Salsa y aderezos. Néctares. Productos lácteos. Productos cárnicos.	Estabilizante de emulsiones. Estabilizante o Espesante Espesante ó viscosante Inhibidor de sinéresis. Agente lubricante.
<i>Macrocystes pyrifera</i> (alginatos).	Helados. Bebidas. Mermeladas. Postres y pudines.	Estabilizante de emulsiones. Estabilizante de espumas y/o clarificante. Gelificante. Fijador de sabor.
<i>Chondrus y Gigartina</i> spp.(carragenatos).	Postres de leche Helados	Gelificante. Estabilizante

Whistler y BeMiller, 1993.

Desde el punto de vista reológico el poder espesante de las gomas se traduce en un comportamiento no newtoniano, por una variación de la viscosidad aparente con la velocidad de cizallamiento (Macosko, 1994; Goycoolea y col., 1995).

El conocimiento de las propiedades reológicas de dispersiones acuosas de goma en los alimentos es esencial para evaluar a) la consistencia de los productos comerciales en estado de reposo, b) propiedades de textura (sensación en la boca, la cremosidad), extensibilidad, capacidad de vertido. c) el diseño de operaciones unitarias (bombeo, mezcla, intercambio de calor, embotellado, envasado) y d) el desarrollo de la ingeniería de producto.

Las propiedades reológicas de dispersiones acuosas de gomas varían significativamente de una goma a otra, dependen del tipo de estructura y de las condiciones extrínsecas de los sistemas fluidos alimenticios (Marcotte, y col., 2001).

1.5.- Propiedades reológicas de las gomas

Considerando que los exudados gomosos tienen propiedades emulsionantes y estabilizantes, es importante determinar su caracterización reológica (componente viscoso y viscoelástico) Estas características son de vital importancia para valorar su potencial uso industrial (McClements, 2005; Tadros, 2004; Buffo y col., 2001). Por lo tanto, el estudio de la reología de estos polímeros naturales permite obtener información sobre los mecanismos principales que controlan las propiedades de soluciones y dispersiones

alimenticias que contienen goma como aditivos (Doublier y Cuvelier, 2006). Por otra parte, constituye una valiosa información para establecer el diseño y las condiciones de flujo en los procesos de elaboración de alimentos tales como la pasteurización, evaporación y secado; además en el control de calidad, propiedades de textura y aceptación del producto final por parte de los consumidores. Adicionalmente, proporcionan datos esenciales para la mezcla, bombeo y las operaciones de embalaje.

Las propiedades reológicas de las gomas dependen básicamente del tipo estructura, volumen hidrodinámico, configuración en la fase solvente y también en algunos casos, de la configuración en la interfase líquido-líquido (Sittikijyothin y col., 2005).

El comportamiento reológico exhibidos por los exudados gomosos es diferente aquellos presentados por gomas obtenidas de semillas, algas y microorganismos (Lapasin y Pricl, 1995).

1.5.1.- Propiedades reológicas de exudados gomosos

El comportamiento reológico de algunas dispersiones acuosas de exudados gomosos ha sido objeto de diversas publicaciones (Williams y col., 1990; Zakaria y Rahman, 1996; Mothé y Rao, 1999; De Paula y col., 2001; Oliveira y col., 2001; López-Franco y col., 2004; Valdez y col., 2006; Al-Assaf y col., 2007; Elmanan y col., 2008). La mayoría de los exudados gomosos exhiben un comportamiento no- newtoniano a altas concentraciones. Una clara

excepción a esta regla lo constituye las dispersiones acuosas de la goma karaya (3% m/m); presentan un comportamiento no-newtoniano del tipo pseudoplástico, respuesta viscoelástica en cizalla oscilatoria de baja amplitud (SAOS) y valores significativos de la primera diferencia de esfuerzos normales (comportamiento viscoelástico no lineal) (Mill y Kokini, 1984). Se ha reportado una baja viscosidad, en dispersiones acuosas salinas, de la goma de *Anacardium occidentale* (3 % m/m). Este comportamiento probablemente, se debe a que las sales pueden ejercer un efecto de apantallamiento de cargas y favorecer la movilidad de las macromoléculas (De Paula y Rodríguez, 1995). Un estudio posterior demostró que disoluciones, sin sales, de la goma de *A. occidentale* exhiben baja viscosidad y comportamiento pseudoplástico en un rango de concentración de 4% a 50% m/m (Mothé y Rao, 1999). Las dispersiones acuosas del exudado gomoso de *Acacia senegal* presentan baja viscosidad a una concentración del 30% m/m (Williams y col., 1990), sin embargo se evidenció un comportamiento ligeramente pseudoplástico (no-newtoniano) al 10% m/m, a 25°C (Al-Assaf y col., 2008).

La información publicada sobre respuestas viscoelásticas de disoluciones de exudados gomosos es muy limitada. Disoluciones salinas y concentradas de goma mesquite o arábica, presentan comportamiento viscoelástico con propiedades fluidas dominantes sobre las elásticas en ensayos SAOS (Goycoolea y col., 1995). Estudios más recientes han demostrado el comportamiento viscoelástico, con predominio de la componente fluida (baja viscoelasticidad) de dispersiones acuosas de goma arábica a

diferentes valores de pH y fuerza iónica, tanto en ensayos SAOS como en ensayos de fluencia y recuperación (Sánchez y col., 2002; Jiménez y col., 2005). Por otro parte, los tratamientos térmicos aplicados para obtener la denominada *Acacia* (sen) SUPER GUM™ consiguen aumentar significativamente la viscoelasticidad de las dispersiones acuosas concentradas de esta goma; no obstante, la componente viscosa sigue siendo superior a la componente elástica (Al-Assaf y col., 2007). La reología de disoluciones diluidas de exudados gomosos ha despertado recientemente un gran interés en la comunidad científica, tal como demuestran los estudios realizados con goma mesquita (López-Franco y col., 2004; 2012) y goma arábica (Sánchez y col., 2002; Al-Assaf y col., 2007; Elmanan y col., 2008).

1.5.2.- Propiedades reológicas de galactomananos

Los galactomananos son muy versátiles presentan diferentes aplicaciones tales como espesantes, estabilizadores de emulsión, formación de película, y como inhibidores de la cristalización y sinéresis; además de la industria de alimentos tienen aplicación en varios campos productos farmacéuticos, cosméticos, cuidado personal, textil, papel, minería, explosivo, y perforación de yacimientos petroleros (Nussinovitch, 1997; Wielinga, 2009; Braun & Rosen, 2010). Los galactomananos tienen la capacidad para formar soluciones altamente viscosas a baja concentración, que están ligeramente afectada por el pH, la adición de electrolitos y el tratamiento térmico (Sittikijyothin y col., 2005), como consecuencia son excelentes estabilizantes de emulsiones.

Las soluciones de los galactomananos presentan un comportamiento no-newtoniano, la viscosidad disminuye con el incremento de la velocidad de cizalla (Garti y col., 1997). El modelo de cross ha sido utilizado para describir el comportamiento pseudoplástico de la mayoría de los galactomananos (da Silva y col., 1992; Sittikijyothin y col., 2005).

Las propiedades funcionales de estos hidrocoloides está íntimamente relacionada con su masa molar y los rasgos estructurales; la viscosidad depende principalmente de la masa molar, mientras que la interacción sinérgica parece estar determinada por la relación manosa / galactosa y la estructura fina de las cadenas y ramificaciones del polímero (Dea y col., 1986, Schorsch y col., 1997; Dakia y col., 2008).

Se han publicado múltiples estudios sobre la caracterización fisicoquímica y reológica de las goma de Locust bean (LBG) y goma guar (GG) (Patel y col., 1987; Sittikijyothin y col., 2005; Dakia y col., 2008; Choi y Yoo, 2008; Wu y col., 2009).

Otra propiedad interesante de los galactomananos es su capacidad para formar mezclas sinérgicas con otros polisacáridos tales como xantana y kappa-carragenatos, debido a que forman soluciones altamente viscosas y geles más fuertes (Morris, 1980; Higiro y col., 2007; Wielinga, 2009; Sworn, 2010; Pinheiro y col., 2011).

Por otra parte, los galactomananos de LBG y GG, se han utilizado como una fuente alternativa para la formación de películas. Las propiedades mecánicas y térmicas para la formulación de diferentes películas que contiene estos galactomananos en combinación con glicerol y sorbitol, muestran que sus propiedades difieren dependiendo de la proporción M/G. Se evidencia el uso potencial de estos hidrocoloides en la formación de películas y empaqué biodegradables (Mikkonen y col., 2007).

1.6.- Propiedades tensioactivas de las gomas

Las gomas son consideradas agentes tensioactivo, debido a que tienen características bipolares consta de dos partes, un grupo hidrófilo que posee afinidad por el agua (puentes de hidrógenos o polaridad con las moléculas de agua) y un grupo hidrófobo que está constituido por al menos una cadena hidrocarbonada, cuya permanencia en agua es sólo posible si está unida a un grupo fuertemente hidrófilo. Por tal motivo las gomas, hidrocoloides son ampliamente usadas como agentes emulsionantes, la presencia de ciertos grupos funcionales (ancla), tales como sulfato, carboxilo, metilo, acetilo y proteicos, entre otros, promueven su adsorción a las interfases agua – aceite, favoreciendo la formación de la emulsión (Dickinson, 2003; Funami y col. 2006, Aoki y col. 2007).

Los tensioactivos son sustancias que se añade a un líquido para aumentar su difusividad o sus propiedades humectantes mediante la reducción de su tensión superficial, la cual se define como la cantidad de energía

necesaria para disminuir su superficie por unidad de área. Manifestación de las fuerzas intermoleculares en los líquidos (Dickinson y Stanisby, 1982).

Cuando un tensioactivo se adsorbe desde una solución acuosa en una superficie hidrófoba, normalmente la cola hidrófoba se orienta hacia la superficie, mientras que la parte hidrófila se orienta hacia el medio acuoso. La superficie adquiere propiedades hidrófilas y, como resultado, la tensión interfacial entre la superficie y el agua se reduce (Garti y Leser, 2001). La parte hidrófoba de un tensioactivo está constituida por al menos una cadena hidrocarbonada ramificada o lineal, cuya permanencia en agua es solo posible si está unida a un grupo fuertemente hidrófilo. La existencia de una cadena lineal mejora la biodegradabilidad del tensioactivo en comparación con una cadena ramificada (Ibanoglu, 2002; Funami y col., 2006).

El grupo hidrófilo posee afinidad por el agua debido a su capacidad para formar puentes de hidrógenos, a su capacidad de ionización o su polaridad por las moléculas de agua. La longitud de la cadena suele estar entre 8 y 18 átomos de carbonos. El grado de ramificación de la cadena, la posición del grupo hidrófilo y la longitud de la cadena hidrocarbonada son parámetros importantes para las propiedades físico-químicos de los tensioactivos (Garti y Leser, 2001; Ibanoglu, 2002).

La posible actividad surfactante de varias gomas se ha estudiado con el objeto de evaluar su potencial capacidad emulsionante (Dickinson, 2003; Funami y col. 2006; Aoki y col. 2007; Rinaudo y col., 2008; López-Franco y col., 2012).

1.7.- Importancia del estudio de nuevas fuentes de polisacáridos “gomas”

Actualmente, los consumidores a nivel mundial ejercen presión a las compañías para el uso de aditivos naturales en las formulaciones de sus productos alimenticios. Esto implica que las aplicaciones en alimentos de biopolímeros sintéticos y semi-sintéticos, tendrá una importancia decreciente. Además existen otras razones tales como: escasez e inseguridad en el suministro, calidad y estabilidad de los precios de las gomas tradicionales, lo cual ha incentivado la búsqueda de nuevas materias primas renovables capaces de producir gomas naturales con valor añadido y excelentes propiedades funcionales (formación de geles resistentes y/o películas biodegradables).

Diversos estudios se han publicado sobre las propiedades físicoquímicas, reológicas y rasgos estructurales de nuevos polisacáridos (no-tradicionales) que puedan competir con los tradicionales en sus múltiples aplicaciones industriales, tales como: exudados gomosos de *Enterolobium contortisiliquum* (Oliveira y col., 2001), *Cochlospermum gossipyum* (Vinod y col., 2008; 2010), *Vochysia thyrsoidea* (Wagner y col., 2008), *Prosopis* spp (López-Franco y col., 2012), y de fuentes no tradicionales de gomas derivadas

de semillas (galactomananos) tales como: *Leucaena leucocephala* (Lombardi y Ramalho, 2003), *Gleditsia triacanthos*, *Sophora japonica*, *Adenantha pavonina* y *Caesalpinia pulcherrima* (Sciarini y col., 2009; Cerqueira y col., 2009; Bourbon y col., 2010) *Lallemania royleana* (Razavi y Karazhiyan, 2009; Farahnaky y col., 2010), *Mucuna flagellipes* (Nwokocha y Williams, 2009), *Dimorphandra gardneriana* (Cunha y col., 2009) y de *Prosopis spp* (López-Franco y col., 2013).

1.8.- Gomas Producidas en Venezuela

En Venezuela, Sur América, crecen especies que producen goma con buen rendimiento (Clamens y col., 2000), entre las cuales destaca:

1.8.1.- *Acacia tortuosa* (L.) Willd (Mimosaceae), Figura 4, especie perteneciente a la Serie Gummiferae, produce un exudado muy soluble en agua. Esta goma presenta una rotación específica negativa. Este parámetro es inusual en las gomas de *Acacia* de la Serie Gummiferae, pero se ha reportado para las gomas de *Acacia ehrenbergiana* y *Acacia macracantha* (Anderson y col., 1984; Martínez y col., 1992). El número de viscosidad intrínseca límite de la goma de *A. tortuosa* (0,084 dl g⁻¹) (León de Pinto y col., 1993a) está en el rango reportado para otras gomas de Gummiferae tales como *A. ehrenbergiana* (Anderson y col., 1984) *Acacia nubica* y *Acacia nilotica* (Anderson y Karamalla, 1966). Sin embargo, éste valor es bajo si se compara con el rango exhibido por la goma de *A. senegal* (0,15 – 0,60 dl g⁻¹) (Mothe y Rao, 1999; Sánchez y col., 2002). El contenido de nitrógeno (4.98 %) es relativamente alto (Martínez y col.,

1992) en comparación con los reportados para otras gomas de la serie Gummiferae (Beltrán y col., 2005b; Al-Assaf y col. 2005b).

El fraccionamiento y caracterización físico-química de la goma de *A. tortuosa* sugiere la presencia de un complejo arabino galactán – proteína, como se ha reportado para la goma de *A. senegal* (Picton y col., 2000). La presencia de este complejo se ha relacionado con las propiedades emulsificantes y actividad interfacial exhibidas por la goma arábica (Fauconnier y col., 2000). El polisacárido aislado de la goma de *Acacia tortuosa* está constituido por galactosa, arabinosa y ácidos urónicos representados por el ácido glucurónico y su 4-O- metil derivado. También se encuentran trazas de xilosa (León de Pinto y col., 1993a). Este azúcar es muy inusual en exudados gomosos del género *Acacia*, se ha reportado en las gomas de *Grevillea* spp (Anderson y León de Pinto, 1982), *Cercidium praecox* (León de Pinto y col., 1993b) y *Anacardium occidentale* (Anderson y col., 1974; León de Pinto y col., 1995; Guerrero y Col., 2003).

La combinación de métodos químicos y espectroscópicos muestran que el núcleo de la estructura corresponde a una cadena principal de β (1-3) galactán. Arabinosa y los residuos de ácidos urónicos no son removidos del núcleo de la estructura. La arabinosa terminal y 3-O- enlazada, se encuentra en forma furanosa o piranosica, mientras que la xilosa está presente como residuos terminales (León de Pinto y col., 1998).



FIGURA 4. Detalles Botánicos de *Acacia tortuosa*

FAMILIA	GÉNERO	ESPECIE	NOMBRE VULGAR
Mimosaceae	<i>Acacia</i>	<i>A. tortuosa</i>	Uveda

Los datos obtenidos por cromatografía de exclusión por tamaño acoplada a un detector de dispersión de luz – laser demostraron que la goma *A. tortuosa* presentan un alto índice de polidispersidad (2.4) (Beltrán y col., 2005a). El peso promedio molar (M_w : 410, 000 g mol) y el número promedio de masa molar (M_n 170,000 y mol⁻¹) exhibidos por esta especie, se corresponden con los valores reportados para gomas de *Acacia* (Al-Assaf y col., 2005b).

1.8.2.- *Cedrela odorata* L. (Meliaceae), Figura 5, produce un exudado gomoso transparente, muy soluble en agua, que presenta un comportamiento dextrógiro y un número de viscosidad intrínseca límite de 0,50dl.g⁻¹, mayor que el reportado para las gomas de *A. senegal* (0,23 g dl⁻¹) (Sánchez y col., 2002) y para *A. tortuosa* (0,084 g.dl⁻¹) (León de Pinto y col., 1993a; Beltrán y Col., 2005b). El contenido de nitrógeno es bajo (0,12%), comparable al reportado

para la goma de *Enterolobium cyclocarpum* (León de Pinto y col., 2000), pero mucho menor al valor reportado para la goma de *A. senegal* (0,34%) (Sánchez y col., 2002).

La goma de *C. odorata* contiene galactosa, arabinosa, y ramnosa como azúcares neutros y residuos de ácidos urónicos. Estos azúcares ácidos están representados por el ácido glucurónico y su derivado 4-O-metil. La composición catiónica de la ceniza mostro que el calcio y el magnesio son los componentes predominantes (González de Troconis y col., 2001). Los métodos químico (aplicación de hidrólisis ácida y el proceso de degradación de Smith) en combinación con la espectroscopía de RMN de la goma original de *C. odorata* y sus productos degradados, evidenciaron la complejidad de la estructura de la goma. El núcleo central es un ramnogalactan ácido, que consiste en residuos de 3-O- β -D-galactosa, 4-O- α -L-ramnosa y ácidos urónicos. Las ramificaciones laterales del polímero están compuestas por galactosa, arabinosa (hasta tres residuos) y ramnosa (González de Troconis y col., 2001; González de Bozo y col., 2004).

El estudio estructural del exudado gomoso de *C. odorata* evidenció la presencia de dos oligosacáridos en su estructura, constituidos por 4-O- y 2,4-di-O- α -L-ramnosa, 2-O- β -L-arabinopiranososa y 4-O- β -D-galactosa. El núcleo está constituido por 2-O- α -L-ramnosa, sustituida en posición 4, residuos de 3-O- β -D-galactosa, algunos de estos sustituidos en posición 2 y residuos de 3,4-di-O-L-ramnosa (González de Bozo y col., 2004; 2008).

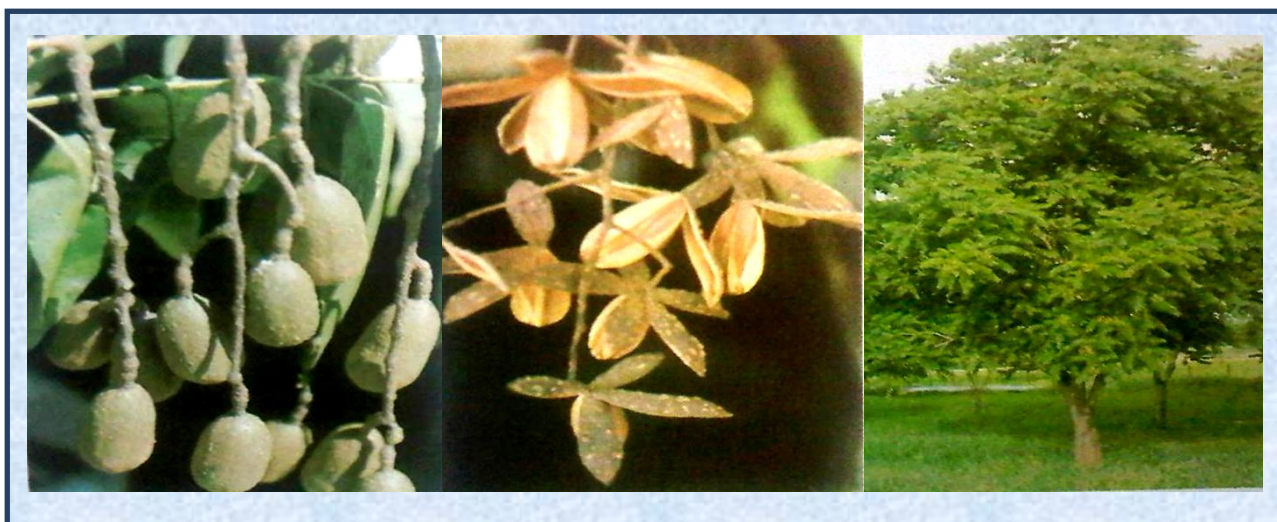


FIGURA 5. Detalles Botánicos de *Cedrela odorata*

FAMILIA	GÉNERO	ESPECIE	NOMBRE VULGAR
Meliaceae	<i>Cedrela</i>	<i>C. odorata</i>	Cedro

Estudios preliminares sobre la aplicación de la goma de *C. odorata* en la formulación de productos cárnicos han sido publicados (Ferrer y col., 2000). La posible actividad emulsionante de la goma de *C. odorata*, probablemente, esté vinculada a los grupos metilo de los residuos de ramnosa periférica presentes en la estructura de este polímero (González de Bozo y col., 2008; 2012).

1.8.3.- *Prosopis juliflora* (Sw) DC (Mimosaceae), Figura 6, es un árbol que mide de 5-12 m de altura, ampliamente diseminado en diferentes municipios del estado Zulia, Venezuela, Sur América, Conocido vulgarmente con el nombre de “cuji yaque” (Clamens y col., 2000). Se han identificado 44 especies del genero *Prosopis* (López-Franco y col., 2006). Estas especies se reproducen y sobreviven en zonas con suelos pobres en nutrientes y de baja

humedad; con altas temperatura, alta tasa de evapotranspiración y con elevadas precipitaciones (Vilela y Ravetta, 2005).

Se ha reportado que la semilla de *Prosopis* spp, corresponde aproximadamente al 9 % del peso total de la vaina y morfológicamente está constituida por la testa 20 % del total de la semilla, el cotiledón, aproximadamente el 48%, y el endospermo 32% (Galera, 2000; Prokopiuk y Chifa, 2000; Traskauskas y col., 2001).



FIGURA 6. Detalles Botánicos de *Prosopis juliflora*

FAMILIA	GÉNERO	ESPECIE	NOMBRE VULGAR
Mimosaceae	<i>Prosopis</i>	<i>P. juliflora</i>	Cuji yaque

La información disponible sobre las propiedades fisicoquímicas y reológicas de gomas de semillas de *Prosopis* spp son escasas. Las dispersiones acuosas de las gomas de semilla de las especies de *P. flexuosa*

(Ibañez y Ferrero, 2003) *P. Pallida* (Chaires-Martínez y col., 2008) y *P. Chilensis* (Estévez y col., 2012) presentan un comportamiento pseudoplástico y propiedades viscoelásticas, a 20 °C. Se ha reportado que el polisacárido aislado de la goma de semilla de *P. juliflora*, localizadas en Brasil están constituido principalmente por manosa y galactosa (galactomanano), con una relación Manosa/Galactosa (M/G) en un rango de 1,1 a 1,6 y viscosidad intrínseca límite de 9,4 dl/g (Azero y Andrade, 2002; 2006; Pinto-Vieira y col., 2007). Las dispersiones acuosas de la goma estudiada exhiben un comportamiento pseudoplástico y propiedades viscoelásticas, a una concentración de 0.5 m/v (Azero y Andrade, 2006). Por otra parte, estudios de espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13, reveló la presencia de residuos de α -D-galactopiranososa y β -D-manopiranososa en el núcleo de la estructura de este polímero (Pinto-Vieira y col., 2007).

Venezuela, según el Código de Comercio Exterior del año 2011, el país ha importado en los últimos 5 años aproximadamente 1000 kilos de goma, erogando 770 mil dólares anuales, lo que equivale a una inversión de más de 4.851.000 Bsf, lo cual genera un gasto innecesario y una subutilización de nuestros recursos naturales renovables. La producción de goma en Venezuela, a escala industrial, constituyen una valiosa alternativa en la obtención y procesamiento de aditivos, que contribuirá ahorrar la erogación de divisas al país y la disminución de los costos de producción en la elaboración de productos alimenticios y farmacéuticos, lo que permitiría incrementar la producción de estos rubros y su venta a un menor precio.

El desarrollo de las investigaciones que involucren las propiedades físicoquímicas y reológicas de gomas Venezolanas, se justifica por la presencia de especies productoras de gomas con alto rendimiento (Clamens y col., 2000), y el elevado costo que representa para el país la importación de estos materiales. Adicionalmente, representa una contribución a la búsqueda de fuentes no tradicionales de gomas, como una alternativa valiosa a la gran demanda mundial de introducción de nuevos hidrocoloides, con excelentes propiedades funcionales (formación de geles resistentes y/o películas biodegradables).

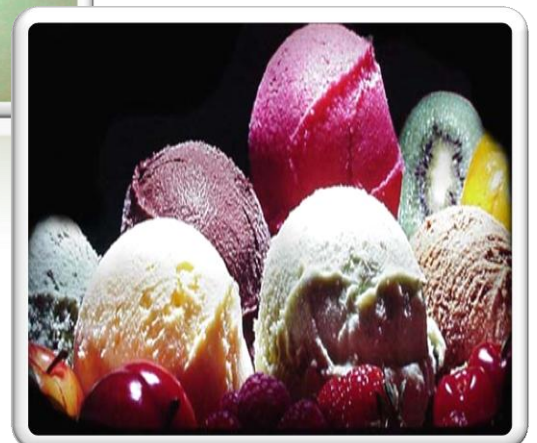
La presente investigación tiene como objetivo principal la caracterización físicoquímica (Viscosidad intrínseca, peso molecular viscosimétrico, composición de azúcares) y reológica (influencia de la concentración y temperatura sobre las propiedades de flujo y las propiedades viscoelásticas lineales) de las dispersiones acuosas de la goma de semilla de *Prosopis juliflora*, con la finalidad de evaluar su potencial uso industrial, como estabilizante y/o emulsionante. Se incluyó el estudio de las propiedades reológicas de las dispersiones acuosas de las gomas de *Acacia tortuosa* y *Cedrela odorata*, especies, también localizadas en Venezuela, con el propósito de destacar la capacidad estabilizante de la goma de semilla de *P. juliflora*.

Por otra parte, se determinó la funcionalidad como estabilizante de la goma de semilla de *P. juliflora* en la preparación de zumos de frutos de bajo contenido calórico.

Capítulo 2

Propiedades reológicas y tensión superficial de las dispersiones acuosas del exudado gomoso de *Acacia tortuosa*

José Muñoz, Fernando Rincón, M. Carmen Alfaro, Isabel Zapata, Julia de la Fuente, Olga Beltrán, Gladys León de Pinto (2007). Rheological properties and surface tension of *Acacia tortuosa* gum exudate aqueous dispersions. *Carbohydrate Polymers*, 70, 198-205.



RESUMEN

Se estudió las propiedades de flujo en cizalla estacionaria de dispersiones acuosas de la goma de *Acacia tortuosa* a diferentes concentraciones (15-40% m/v) a 20 °C, usando un reómetro de velocidad de cizalla controlada tipo Couette y sistemas sensores de cilindros coaxiales Mooney-Ewart. Las curvas de flujo se caracterizaron por un comportamiento no newtoniano tipo pseudoplástico con una tendencia a alcanzar una zona de respuesta newtoniana a alta velocidad de cizalla. Los resultados obtenidos se ajustaron satisfactoriamente al modelo de Sisko. Se determinó la influencia de la temperatura (5- 40°C) sobre las curvas de flujo a la mayor concentración de goma ensayada (40% m/v). La influencia de la temperatura sobre viscosidad newtoniana a alta velocidad de cizalla calculada a partir del modelo de Sisko, se ha ajustado a una ecuación tipo Arrhenius. Por otra parte, se realizaron ensayos viscoelásticos dinámicos en cizalla oscilatoria de baja amplitud para la dispersión con un 40% m/v de goma, usando una geometría de doble cono. Se observaron claras propiedades viscoelásticas en el intervalo de temperaturas comprendido entre 5°C y 25°C, resultando ser la componente elástica más elevada que la componente viscosa. La dependencia respecto a la frecuencia de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G''), junto con el hecho de que la regla Cox-Merz no se cumpla, justifican la existencia de una estructura de gel débil, que se debilita progresivamente con el aumento de la temperatura. La determinación de la tensión superficial de las disoluciones acuosas de la goma de *Acacia tortuosa* en el intervalo de concentración estudiado (0,01 al 1,5% m/v) demostró que el valor de equilibrio (42,6 mN/m) se alcanzó a una concentración relativamente baja (0.5 % m/v). El valor obtenido es significativamente menor que el correspondiente a la disolución de igual concentración de la goma de *Acacia senegal* (46,9 mN/m). Las propiedades reológicas y la tensión superficial exhibidas por la goma de *Acacia tortuosa* sugieren que puede competir con la goma arábiga en algunas aplicaciones industriales.

Palabras claves: Propiedades reológicas, tensión superficial, exudado gomoso, *Acacia tortuosa*

ABSTRACT

Steady shear flow properties of *Acacia tortuosa* gum aqueous dispersions at different concentrations (15-40%w/v) were studied at 20°C using a controlled shear rate Couette rheometer and Mooney-Ewart sensor systems. Flow curves showed shear thinning non-Newtonian behaviour with a tendency to a Newtonian plateau at high shear rate. The results obtained fitted the Sisko model very well. The influence of temperature (5 - 40°C) on the flow curves was studied at given gum concentration (40% w/v). The infinite-shear rate Newtonian viscosity derived from the Sisko model fitted an Arrhenius-type equation. A controlled stress rheometer was used to conduct small amplitude oscillatory shear tests with the double cone geometry on *A. tortuosa* gum dispersion (40% w/v). It was clearly observed that the gum dispersion exhibited viscoelastic properties in a given temperature range (5 - 25°C). The elastic component was always higher than the viscous one. The frequency dependence of the dynamic moduli and the failure of the Cox-Merz rule supported the existence of a soft gel-like structure which weakened with temperature. The surface tension of *A. tortuosa* aqueous solutions was measured in a concentration range (0.01 - 1.5% w/v). The equilibrium value reached at (0.5 % w/v) was (42.6 mN/m), which is significantly lower than the corresponding to *A. senegal* gum (46.9 mN/m). The rheological behaviour and surface tension of *A. tortuosa* gum suggest that it may compete with arabic gum in some industrial applications.

Key words: Rheological properties, surface tension, gum exudate, *Acacia tortuosa*

INTRODUCCIÓN

Acacia tortuosa (Mimosaceae), especie perteneciente a la Serie Gummiferae, localizada en Venezuela, Sur América, produce una goma muy soluble en agua. Esta goma presenta una rotación específica negativa. Este parámetro es inusual en las gomas de *Acacia* de la Serie Gummiferae, pero se ha reportado para las gomas de *Acacia ehrenbergiana* y *Acacia macracantha* (Anderson y col., 1984; Martínez y col., 1992). El número de viscosidad intrínseca límite de la goma de *A. tortuosa* (0,084 dl g⁻¹) (León de Pinto, 1993a) está en el rango reportado para otras gomas de Gummiferae tales como *A. ehrenbergiana* (Anderson y col., 1984), *Acacia nubica* y *Acacia nilotica* (Anderson y Karamalla, 1966). Sin embargo, éste valor es bajo si se compara con el rango exhibido por la goma de *A. senegal* (0,15 – 0,60 dl g⁻¹) (Anderson y Weiping, 1991; Duvallet y col., 1993; Mothe y Rao, 1999; Sánchez y col., 2002). El contenido de nitrógeno (4.98 %) es relativamente alto (Martínez y col., 1992) en comparación con los reportados para otras gomas de la serie Gummiferae (Beltrán y col., 2005a).

La composición de aminoácidos de la goma de *A. tortuosa* muestra un contenido elevado de hidroxiprolina, serina, lisina y glicina. Treonina, glutamina, prolina, alanina, valina, isolucina, tirosina, fenilalanina y histidina están presentes en menor proporción (Beltrán y col., 2005a). Estos aminoácidos han sido reportados para otras gomas de *Acacia* de las series Gummiferae y Vulgares (Islam y col., 1997; Siddig y col., 2005).

El polisacárido aislado de la goma de *Acacia tortuosa* está constituido por galactosa, arabinosa y ácidos urónicos representados por el ácido glucurónico y su 4-0- metil derivado. También se encuentran trazas de xilosa (León de Pinto y col., 1993a). Este azúcar es muy inusual en exudados gomosos del género *Acacia*, se ha reportado en las gomas de *Grevillea* spp (Anderson y Pinto, 1982), *Cercidium praecox* (León de Pinto y col., 1993b) y *Anacardium occidentale* (Anderson y col., 1974; León de Pinto y col., 1995). La combinación de métodos químicos y espectroscópicos muestran que el núcleo de la estructura corresponde a una cadena principal de β (1-3) galactán. Arabinosa y los residuos de ácidos urónicos no son removidos del núcleo de la estructura. La arabinosa terminal y 3-0- enlazada, se encuentra en forma furanosa o piranosica, mientras que la xilosa está presente como residuos terminales (León de Pinto y col., 1998).

Los datos obtenidos por cromatografía de exclusión por tamaño acoplada a un detector de dispersión de luz – laser demostraron que la goma *A. tortuosa* presentan un alto índice de polidispersidad (2.4) (Beltrán y col., 2005b). El peso promedio molar (M_w : 410, 000 g mol) y el número promedio de masa molar (M_n 170,000 y mol⁻¹) exhibidos por esta especie, se corresponden con los valores reportados para muchas gomas de *Acacia* (Al-Assaf y col., 2005b). El fraccionamiento y caracterización físico-química de la goma de *A. tortuosa* sugiere la presencia de un complejo arabino galactán – proteína, como se ha reportado para la goma de *A. senegal* (Picton y col., 2000). La presencia

de este complejo se ha relacionado con las propiedades emulsificantes y actividad interfacial exhibidas por la goma arábiga (Fauconnier y col., 2000).

Los hidrocoloides o gomas tienen múltiples aplicaciones industriales (Whistler y Bemiller, 1993). Estos han sido utilizados principalmente en sistemas alimentarios. Las aplicaciones de las gomas en solución se basan en sus propiedades funcionales, las cuales han sido relacionados con su capacidad de retener agua y su capacidad para mejorar la estabilidad de emulsiones y espumas. La principal contribución de las gomas se ha relacionado con sus propiedades reológicas en la fase continua. La posible actividad surfactante de varias gomas, se han estudiado con el objeto de evaluar su potencial propiedad emulsionante (Dickinson, 2003; Garti y col. 1999; Garti y Reichman, 1994; Williams y col., 1990).

Las gomas usadas como estabilizantes deben presentar una alta viscosidad a baja velocidad de cizalla, comportamiento pseudoplástico a velocidades de cizalla intermedias y finalmente una región newtoniana a alta velocidad de cizalla. Además el comportamiento reológico ideal para una goma estabilizante implicaría una rápida cinética de recuperación de viscosidad tras el cese del flujo en cizalla y propiedades viscoelásticas, que se caractericen por un dominio de la componente elástica sobre la viscosa.

El comportamiento reológico de algunas dispersiones acuosas de exudados gomosos ha sido objeto de diversas publicaciones (De Paula y col., 2001; Oliveira y col., 2001; Mothé y Rao, 1999; Zakaria y Rahman, 1996;

Williams y col., 1990). Sin embargo, la información publicada sobre respuestas viscoelásticas de disoluciones de exudados gomosos es muy limitada (Goycoolea y col., 1995; Sánchez y col., 2002).

La presente investigación tiene por objeto evaluar el potencial uso industrial del exudado gomoso de *Acacia tortuosa* a través de la determinación del comportamiento reológico: propiedades de flujo y propiedades viscoelásticas, y la tensión superficial de las dispersiones acuosas de esta goma.

MATERIALES Y MÉTODOS

Origen y purificación de la goma de *A. tortuosa*

La goma de *A. tortuosa* se obtuvo de árboles localizados en los Puertos de Altigracia, este del Lago de Maracaibo, Estado Zulia, Venezuela, Sur América. La identificación botánica de los especímenes fue realizada por la Doctora Lourdes Cárdenas, Botánica Taxonomista de la Universidad Central de Venezuela. Se practicaron cortes a nivel del tallo durante la época no lluviosa (Enero-Abril, 2004). El polímero producido se colectó cada 15 días, se calentó (30 °C, 8 h) en una estufa Fisher modelo 348, con el objeto de facilitar su molienda. Se usó un molino de cuchillo tipo Sm1, motor monofásico, con tamiz 0,21 mm y 0,5 mm. La goma, previamente pulverizada, se disolvió en agua destilada (3 % m/v), a 25 °C. La solución resultante se filtró a través de papel Whatman N° 1 y 42, dializó contra agua de chorro circulante durante 48 h, con el objeto de remover las impurezas de bajo peso molecular, y se liofilizó (-40°C,

133×10^{-3} mBar) para obtener las gomas purificadas. Se utilizó un liofilizador LABCONCO Freezone 6.

Caracterización reológica la goma de *A. tortuosa*

*Preparación de las dispersiones acuosas de la goma de *A. tortuosa**

Las dispersiones acuosas de la goma de *A. tortuosa* se prepararon a diferentes concentraciones (15%, 20%, 25%, 30%, 40% m/v), en agua destilada, a $20 \pm 0,1$ °C. Se adicionó azida sódica como conservante a una concentración de 0,02 % m/v. Las dispersiones preparadas, a pH 6,2, se agitaron a 800 rpm durante 24 h a 20 °C. Las mediciones reológicas se realizaron 24 h después de preparadas las dispersiones acuosas.

*Determinación de las propiedades reológicas de las dispersiones acuosas de la goma de *A. tortuosa**

Se estudió la influencia de la concentración sobre la viscosidad dependiente de la velocidad de cizalla, usando un reómetro tipo Coutte Rv-20/CV-100, marca Haake de velocidad de cizalla controlada (CR) a $20 \pm 0,1$ °C. Se aplicó un procedimiento multi-paso para controlar las curvas de flujo, con una aproximación al estado estacionario, por cambios de pendiente esfuerzo-tiempo del 0,01% y un máximo tiempo de cizalla por punto de 90 s. Se utilizó un sensor Money Ewart ME-45 ($Re/Ri = 1078$) para medir la menor concentración (15% m/v) y para el resto de las concentraciones se uso el sensor ME-31 ($Re/Ri = 1037$). La relación de radio externo/radio interno fue inferior a 1,1, por lo tanto, no se aplicaron correcciones de la velocidad de

cizalla (Prentice, 1983). Por otra parte, se realizaron ensayos viscoelásticos dinámicos, en cizalla oscilatoria de baja amplitud (SAOS), en las dispersiones acuosas de la goma de *A. tortuosa* preparadas a la mayor concentración (40% m/v), a diferentes temperaturas (5°C, 10°C, 20°C, 25°C, 30°C y 40°C), empleando un reómetro RS-150 Thermo Haake. Se utilizó un sistema de sensor doble cono (1° Ri: 32 mm, Re: 32,35 mm) para obtener mayor sensibilidad en las lecturas. El tiempo de equilibrio, después de añadida la muestra en el sensor, fue de 600 seg. Los resultados obtenidos son el promedio de 3 mediciones independientes, y están aproximados a $\pm 5 \%$ para las curvas de flujo y $\pm 12 \%$ para SAOS.

Determinación de la Tensión Superficial

La influencia de la concentración de la goma de *A. tortuosa* (0,01 – 1,5 % m/v) sobre la tensión superficial se midió en un tensiómetro Sigma 701 (KVS), acoplado a un sistema de circulación de agua ($25 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$). Se usó el método de la placa de Wilhelmy, la cual tiene una longitud de 19,6 mm y un grosor de 0,1 mm. Los datos de tensión superficial se tomaron 24 horas después de colocar la placa sobre la superficie de la dispersión, hasta obtener datos fijos. Los resultados, $\pm 2 \%$, son el promedio de 3 mediciones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Propiedades de flujo de las dispersiones acuosas de la goma de *A. tortuosa*

Las dispersiones acuosas del exudado gomoso de *A. tortuosa* en el intervalo de concentración de 15-40 % m/v a 20 °C, Figura 1, presentan propiedades de flujo No-newtonianas del tipo pseudoplástico. Las curvas de flujo son paralelas unas a las otras y la respuesta pseudoplástica disminuye a una velocidad de cizalla de aproximadamente 3 S^{-1} . Las líneas continuas corresponden a las ecuaciones de ajuste y los puntos a los datos de viscosidad. Los resultados obtenidos están de acuerdo con el modelo de Sisko (Sisko, 1958), el cual predice la ocurrencia de una respuesta no-newtoniana a baja velocidad de cizalla y una respuesta newtoniana a alta velocidad de cizalla.

$$\eta = K_S \dot{\gamma}^{n-1} + \eta_{\infty}$$

Donde: Viscosidad aparente (η) (Pa s)

Índice de consistencia (K_S) (Pa. sⁿ)

Índice de flujo (n)

Velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) (S^{-1})

Viscosidad limite newtoniana a alta velocidad de cillaza (η_{∞}) (Pa s)

Por otra parte, se observó que la sumatoria del cuadrado de las desviaciones al cuadrado (χ^2) es bastante bajo y el cuadrado del índice de correlación lineal (r^2) de la representación lineal de la viscosidad que predice el modelo de Sisko frente a los valores de viscosidad experimentales es siempre superior a 0,996, Tabla 1.

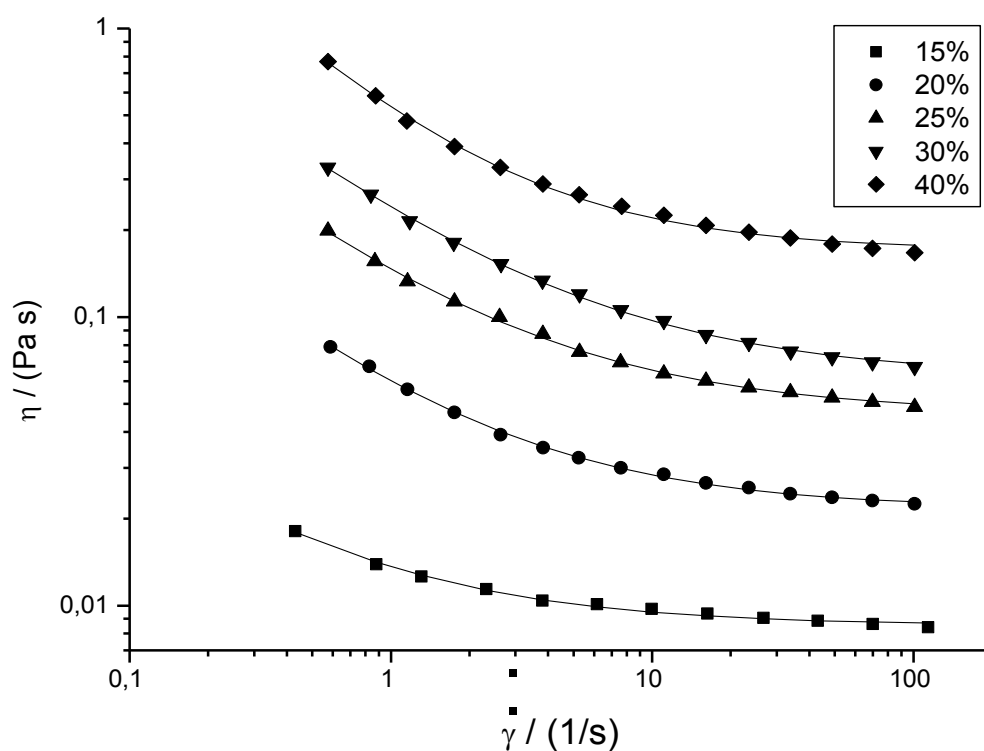


Figura 1. Influencia de la concentración 15-40 % m/v a 20°C de las dispersiones acuosas de la goma de *A. tortuosa* sobre la viscosidad dependiente de la velocidad de cizalla. Las líneas corresponden al ajuste de los resultados al modelo de Sisko.

Tabla 1. Influencia de la concentración de la goma *A. tortuosa* sobre los parámetros del modelo de Sisko a 20°C.

C %m/v	η_{∞} (Pa s)	K_s (Pa s ⁿ)	n	χ^2	r^2
15	8,54E-3 [±] 0,13E-3	5,11E-3 [±] 0,20E-3	0,27 [±] 0,04	3,88E-8	0,996
20	21,7E-3 [±] 0,35E-3	38,4E-3 [±] 0,50E-3	0,24 [±] 0,02	3,23E-7	0,999
25	44,7E-3 [±] 1,24E-3	100E-3 [±] 1,41E-3	0,33 [±] 0,02	2,21E-6	0,998
30	62,2E-3 [±] 1,76E-3	179E-3 [±] 2,40E-3	0,29 [±] 0,02	6,85E-6	0,999
40	166E-3 [±] 4,85E-3	364E-3 [±] 6,40E-3	0,18 [±] 0,04	6,00E-5	0,997

Los límites de confianza corresponden a $P = 0,95$. χ^2 es un parámetro proporcional a la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores experimentales y los valores deliberados para todos los puntos

Se han reportado propiedades de flujo cualitativas similares para las dispersiones acuosas, a concentraciones críticas, de los exudados gomosos de *Acacia senegal* (goma arábica) (Sánchez y col., 2002; Mothé y Rao, 1999; Williams y col., 1990), *Anacardium occidentale* (Zakaria y Rahman, 1996; Mothé y Rao, 1999) y *Enterolobium. contortisilliquum* (Oliveira y col., 2001). Se observó que el comportamiento pseudoplástico exhibido por las dispersiones acuosas de la goma de *A. tortuosa* disminuyó a una velocidad de cizalla crítica de (3 S⁻¹), Figura 1. Este valor es menor al descrito para las gomas de *E. contortisilliquum* (5s⁻¹ - 10s⁻¹), *A. senegal* y *A. occidentale* (10s⁻¹).

Por otra parte, disoluciones de la goma mesquite, producida por *Prosopis* spp preparadas al 20 % m/m al 0.1M NaCl alcanzan una viscosidad infinita newtoniana a valores de velocidad de cizalla por encima de (250 S⁻¹) (Goycoolea y col., 1995).

La viscosidad newtoniana infinita (η_{∞}), dependiente de la velocidad de cizalla y el índice de consistencia (K_s) del modelo de Sisko, el cual representa la diferencia entre la viscosidad a 1 S^{-1} y la velocidad de cizalla, se incrementaron exponencialmente con la concentración de la goma de *A. tortuosa*, Tabla 1. Los resultados obtenidos para la viscosidad newtoniana infinita, a alta velocidad de cizalla fueron del mismo orden de magnitud que los correspondientes a las gomas de *E. contortisilliquum*, *A. senegal* y *A. occidentale* (Goycoolea y col., 1995; Mothé & Rao, 1999). El valor promedio del índice de flujo de sisko (n) (0,28) no varió significativamente en las soluciones de la goma en estudio (15 a 30 % m/v). Sin embargo, un incremento posterior de la concentración de la goma (40 % m/v) produjo una disminución acentuada del índice de flujo (0,18), Tabla 1, lo cual indica que esta dispersión tiene un comportamiento pseudoplástico más acentuado. Los índices de flujo obtenidos en el presente estudio son menores a los reportados para *A. occidentale*; pero muy similares a los publicados para la goma de *A. senegal* en los mismos intervalos de concentración y temperatura (Mothé y Rao, 1999). Sin embargo, el índice de flujo a la mayor concentración (40% m/v) fue inferior que el valor reportado para la dispersión acuosa de *A. senegal* (goma arábica). Por otra parte, los valores obtenidos para el índice de consistencia del modelo de Sisko, Tabla 1, fueron inferiores en las dispersiones acuosas de la goma de *A. tortuosa* que en el caso reportado para la goma de *A. occidentale* y superiores para los correspondientes a la goma arábica.

La comparación de viscosidades aparente (η), a las velocidades de cizalla seleccionadas, demostró que las dispersiones acuosas del exudado gomoso de *A. tortuosa*, son menos viscosos que las correspondientes a las del exudado gomoso de *A. occidentale*. La relación de este parámetro a $1s^{-1}$, de las dispersiones acuosas de las gomas de *A. tortuosa* y *A. occidentale*, estimadas a partir del modelo de Sisko, variaron entre (0,19 y 0,38), dependiendo de la concentración de las mismas; una relación análoga se encontró para la goma arábica (0,19 y 2,4). Esto indica que el aumento de viscosidad con la concentración fue más importante en las disoluciones de goma de *A. tortuosa* que en la correspondiente a la goma de *A. senegal*. Los parámetros de ajustes obtenidos son comparables con los publicados para las dispersiones acuosas de las gomas de *A. occidentale* y *A. senegal* (Mothé & Rao, 1999).

Influencia de la temperatura sobre las propiedades de flujo de las dispersiones acuosas de la goma de *A. tortuosa*

Se seleccionó la dispersión acuosa de la goma investigada a la mayor concentración ensayada (40 % m/v), debido a que presentó un aumento significativo de la viscosidad newtoniana infinita, dependiente de la velocidad de cizalla (η_{∞}) y un menor índice de flujo (n), Tabla 2, lo cual indica que esta dispersión tiene un comportamiento pseudoplástico acentuado y una mayor estabilidad aparente.

La temperatura no influyó significativamente en la forma de las curvas de flujo de la dispersión de la goma de *A. tortuosa* al 40% (m/v), Figura 2, en el intervalo estudiado, de 5 a 40°C. A las velocidades de cizalla más bajas, se

observó una caída pseudoplástica de la viscosidad que se amortiguaba por encima de 3s^{-1} , lo cual indica que existe una clara tendencia de la goma en estudio a alcanzar la viscosidad newtoniana límite, a altas velocidades de cizalla. Los resultados obtenidos se ajustaron al modelo de Sisko satisfactoriamente, siendo siempre (r^2) superior a 0,995.

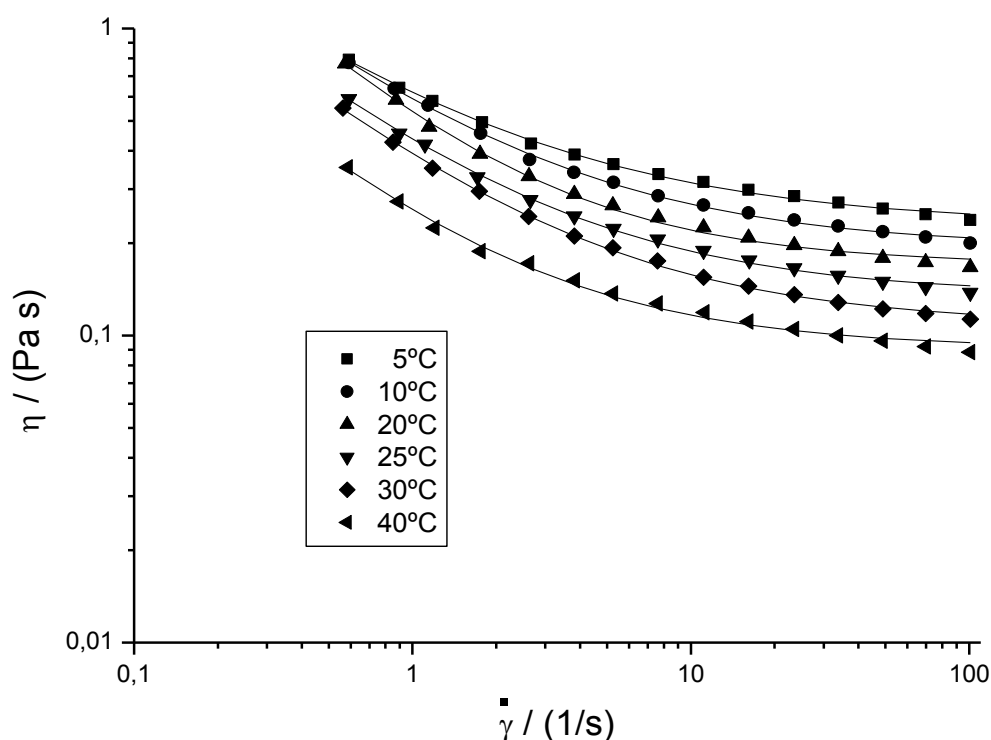


Figura 2. Influencia de la temperatura (5-40 °C) sobre las propiedades de flujo dependientes de la velocidad de cizalla de las dispersiones acuosas de la goma de *A. tortuosa* (40 % m/v). Las líneas corresponden al ajuste de los resultados al modelo de Sisko.

El índice de flujo (n) del modelo de Sisko no varió significativamente con la temperatura en el intervalo (10-40°C), Tabla 2. No obstante, el valor más alto, que corresponde a la dispersión menos pseudoplástica, fue observado a 5°C. Este resultado es inusual y puede indicar la presencia de una posible

microestructura heterogénea (microagregados) tal como se propuso para dispersiones de pectina con alto contenido de metoxilo (Da Silva y col., 1994).

Tabla 2. Influencia de la temperatura sobre los parámetros del modelo de Sisko de las dispersiones acuosas de la goma de *A. tortuosa* (40% m/v) a 20°C.

T (°C)	η_{∞} (Pa s)	K_s (Pa s ⁿ)	n	χ^2	r^2
5	231E-3 ⁺ 4,89E-3	388E-3 ⁺ 6,35E-3	0,34 ⁺ 0,02	5,00E-5	0,998
10	194E-3 ⁺ 4,03E-3	385E-3 ⁺ 5,54E-3	0,26 ⁺ 0,02	4,00E-5	0,999
20	166E-3 ⁺ 4,85E-3	364E-3 ⁺ 6,40E-3	0,18 ⁺ 0,04	6,00E-5	0,997
25	136E-3 ⁺ 3,29E-3	301E-3 ⁺ 4,62E-3	0,24 ⁺ 0,02	3,00E-5	0,998
30	109E-3 ⁺ 2,24E-3	282E-3 ⁺ 3,21E-3	0,24 ⁺ 0,01	1,00E-5	0,999
40	90,2E-3 ⁺ 3,17E-3	166E-3 ⁺ 4,66E-3	0,18 ⁺ 0,04	3,00E-5	0,995

Los límites de confianza corresponden a P = 0,95. χ^2 es un parámetro proporcional a la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores experimentales y los valores deliberados para todos los puntos.

Un comportamiento similar, en relación con la dependencia del índice de flujo de Sisko con respecto a la concentración, se ha reportado para las dispersiones acuosas de goma arábica (Mothé y Rao, 1999), las cuales se caracterizaron por un descenso de valores de (n) hasta una concentración del 25% (m/v) y un efecto contrario a las concentraciones más altas (del 30 al 50% m/v).

Se ha propuesto que estructuras tipo microgel se forman en disoluciones de la goma de *Cyamopsis tetragonolobus* (guar) hidrofóbicamente modificadas, las cuales presentan fenómenos de deslizamiento bajo cizalla, pudiendo fluir por encima de un esfuerzo crítico como partículas blandas dispersas en un medio menos viscoso (Aubry y col., 2000).

Los parámetros K_s y la viscosidad newtoniana a alta velocidad de cizalla (η_∞) presentaron valores decrecientes al aumentar la temperatura, Tabla 2. La dependencia respecto a la temperatura de dicho parámetro se pudo ajustar a una ecuación tipo Arrhenius ($r^2 = 0,983$), Figura 3.

$$\ln(\eta_{\infty T}/\eta_{\infty 293}) = (E/R) (1/T - 1/293^\circ K)$$

Donde:

Viscosidad newtoniana a alta velocidad de cizalla a una determinada temperatura ($\eta_\infty T$)

Viscosidad newtoniana a alta velocidad de cizalla a 293 °Kelvin ($\eta_\infty 293$)

Energía de activación de flujo de la viscosidad newtoniana (**E**)

Constante de los gases (**R**)

Temperatura (**T**)

La energía de activación de flujo, para la zona de comportamiento newtoniano a alta velocidad de cizalla, resultó ser de 19.5 ± 1.8 kJ/mol (P: 0.95). Este valor es comparable a los exhibidos por las dispersiones acuosas de las gomas de *Albizia lebbbeck* (17.2 kJ/mol, 3% m/v), *Acacia senegal* (15 kJ/mol, 2% m/v), *Anacardium occidentale* (16.2 kJ/mol, 2% m/v) y *Acacia macrocarpa* (16.8 kJ/mol, 2% m/v) (De Paula y col., 2001).

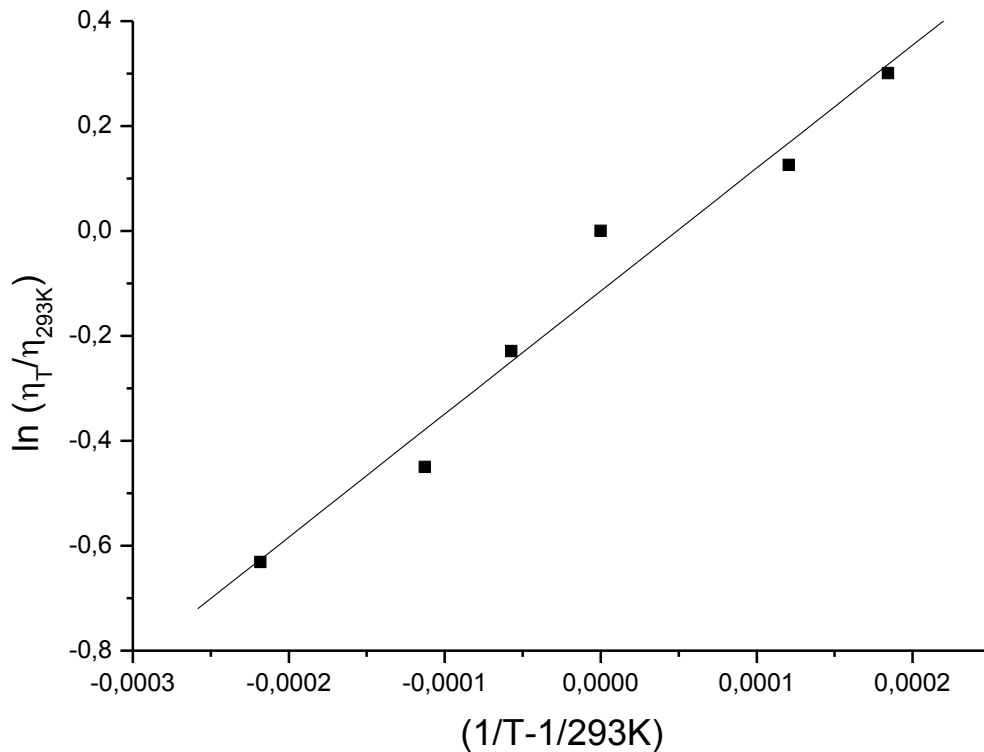


Figura 3 Logaritmo natural de la velocidad de cizalla infinita de las dispersiones acuosas de la goma de *A. tortuosa* (40% m/v) vs. $(1/T)$. La línea corresponde al ajuste de la ecuación tipo Arrhenius.

El hecho de que una ecuación tipo Arrhenius pudiera ajustar la dependencia de la viscosidad límite newtoniana a alta velocidad de cizalla parece indicar que las características esenciales de la estructura de equilibrio, que aún permanece después de aplicar altas velocidades de cizalla, eran básicamente las mismas en el intervalo de temperaturas estudiado. En otros términos, las velocidades de cizalla aplicadas fueron lo suficientemente elevadas como para eliminar las diferencias estructurales cualitativas entre la dispersión a 5°C y en el intervalo de 10 a 40°C, tal como se demostró mediante ensayos SAOS. Los resultados obtenidos están de acuerdo con que los microagregados, que se formaron probablemente a 5°C, desaparecieron por acción de la cizalla, tal como parece indicar el hecho de que todas las curvas

de flujo fueran paralelas entre sí a velocidades de cizalla superiores a 3s^{-1} ; un valor de velocidad de cizalla crítico relativamente bajo.

Influencia de la temperatura sobre las propiedades viscoelásticas dinámicas de dispersiones acuosas de la goma de *A. tortuosa*

El aumento de la viscosidad newtoniana límite a alta velocidad de cizalla y del índice de consistencia del modelo de Sisko, al aumentar la concentración de goma del 30 al 40% (m/v), evidenció que las dispersiones acuosas de la goma de *A. tortuosa* a la mayor concentración estudiada (40% m/v) presentan propiedades viscoelásticas, en función de la temperatura. Este estudio se realizó mediante ensayos SAOS, usando un sistema sensor de geometría de doble cono. El primer paso del procedimiento experimental fue realizar barridos de esfuerzo en cizalla oscilatoria a 1Hz para estimar el límite de la región viscoelástica lineal (LVR; linear viscoelastic range). Se realizaron barridos de frecuencia a una amplitud de deformación correspondiente a la LVR, la cual descendió del 1 al 0,1% con el aumento de la temperatura de 5 a 25°C. La respuesta viscoelástica lineal se comprobó realizando barridos de frecuencia en sentido ascendente y descendente. El hecho de que los valores de los módulos de almacenamiento (G') y pérdidas (G'') obtenidos en sentido decreciente de frecuencia coincidieran con los obtenidos en sentido creciente, permitieron comprobar que los barridos de frecuencia se realizaron dentro de la zona LVR. En esta zona la microestructura de la dispersión de goma no es destruida irreversiblemente durante los ensayos en cizalla oscilatoria.

Los espectros mecánicos de la dispersión de goma de *A. tortuosa* al 40% (m/v), Figura 4, revelaron la existencia de claras propiedades viscoelásticas entre 5 y 25°C. Los valores de G' fueron superiores a los de G'' a lo largo del intervalo de frecuencias estudiado, lo cual demostró que la componente elástica era más importante que la viscosa.

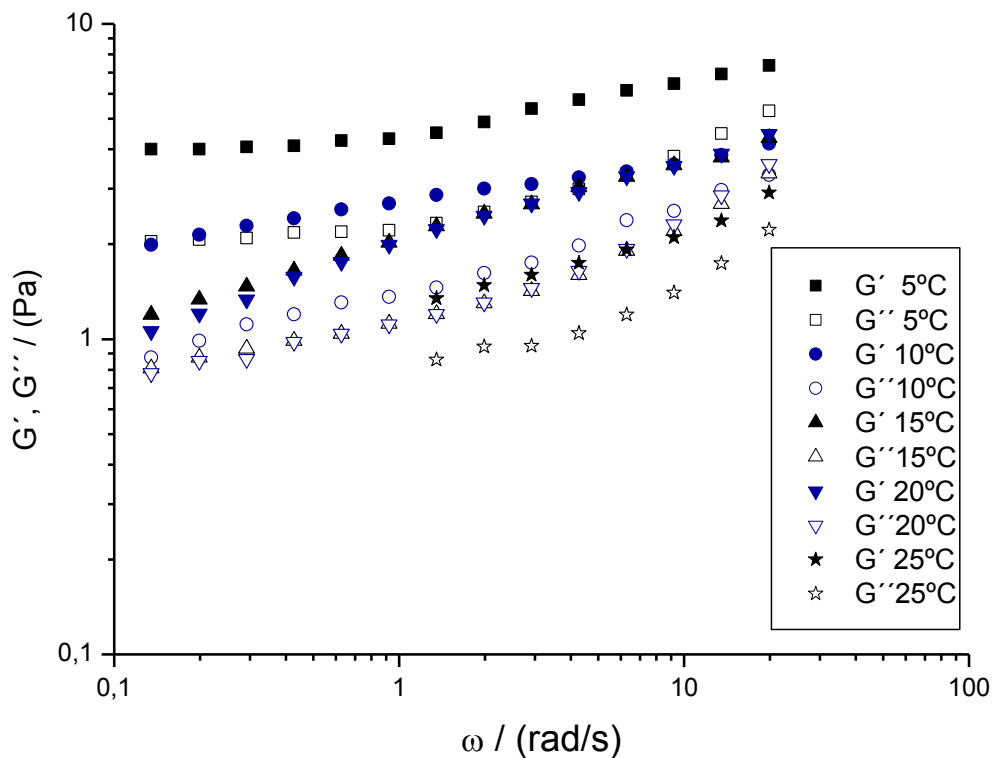


Figura 4. Influencia de la temperatura sobre el espectro mecánico de las dispersiones acuosas de la goma de *A. tortuosa* (40% m/v).

Por otra parte, se observó que la tangente de pérdidas fue menor a 1, como consecuencia de un desfase entre la señal sinusoidal estímulo y la señal respuesta, inferior a $\pi/4$ radianes, Figura 5. La reología, en cizalla oscilatoria, indica que la componente elástica (carácter sólido) es más importante que la viscosa (carácter líquido). Si la respuesta hubiera estado en fase con la función estímulo, el material habría sido clasificado como sólido ideal. Por el contrario,

si la respuesta hubiera estado desfasada $\pi/2$ radianes, se habría clasificado como líquido ideal (Morrison, 2001).

Tanto G' como G'' aumentaron significativamente con el descenso de temperatura, Figura 4; se observó los menores valores de la tangente de pérdidas a las temperaturas de 5 y 10°C, Figura ,5 lo cual indicó la existencia de respuesta más elásticas al disminuir la temperatura.

La influencia de la temperatura, sobre la dependencia de G' y G'' respecto a la frecuencia, en el intervalo de frecuencias bajas, permite discriminar entre el comportamiento de sistemas estructurados y el de disoluciones poliméricas fluidas (Lapasin y Prici, 1995). En esta zona se observó una caída progresiva del exponente característico de la dependencia de G' respecto a la frecuencia al descender la temperatura y lo mismo se observó para G'' Tabla 3.

Tabla 3. Influencia de la temperatura sobre la dependencia de G' y G'' respecto a la frecuencia, de una disolución acuosa al 40% (m/v) de la goma de *A. tortuosa*.

T (°C)	Pendiente de log G' vs log w a w < 1 rad/s	Pendiente de log G'' vs log w a w < 1 rad/s
5	0,042	0,046
10	0,16	0,23
15	0,28	0,16
20	0,33	0,19

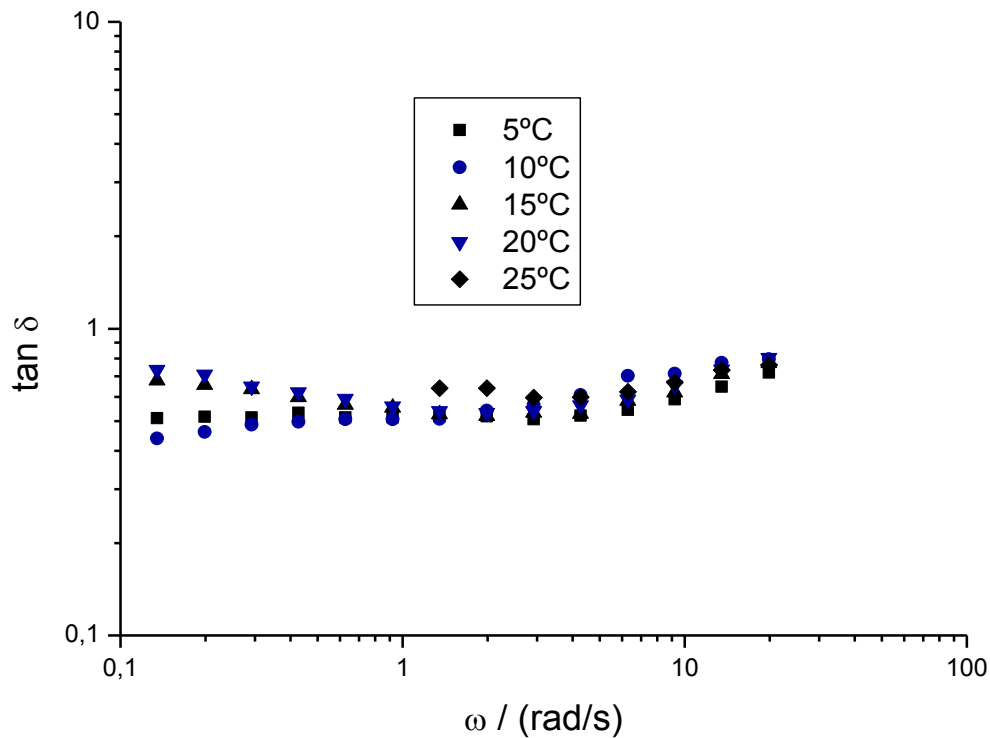


Figura 5. Influencia de la temperatura sobre la tangente de pérdidas de las dispersiones acuosas de la goma de *A. tortuosa* (40 % m/v).

La dependencia de G' y G'' respecto a la frecuencia, a frecuencias inferiores a 1 rad/s, fue despreciable a 5°C, presentando las pendientes características un valor de 0,04 para ambos módulos, Tabla 3. Esto constituye una clara evidencia de que la respuesta correspondía a una zona de relajación plateau bien desarrollada (que se extiende a lo largo de un tiempo muy largo), lo que es coherente con la existencia de un módulo de equilibrio no muy alto, pero significativo (~ 4 Pa). Este valor es cercano al intervalo publicado para geles muy blandos, que presentan valores de G' comprendidos entre 5 y 10 Pa. Estos valores se han atribuido a la existencia de un entramado estructural tridimensional (network) similar al formado por los geles blandos (Doublier y col., 1992; Doublier y Cuvelier 2006).

Los resultados obtenidos a 5°C pueden atribuirse a la existencia de un número reducido de zonas de entrecruzamiento (“junction zones”) entre las macromoléculas de la goma de *A. tortuosa*, caracterizados por tiempos de relajación extremadamente largos. El tiempo de vida medio de las zonas de entrecruzamiento debe ser mucho más largo que la escala de tiempo ($1/\omega$) asociada a las frecuencias más bajas alcanzadas. Los resultados obtenidos entre 5 y 25°C difieren de los exhibidos por una típica disolución de polímeros diluida o semi-diluida basada en entrelazamientos macromoleculares, lo que evidencia la existencia de una estructura de gel blando que se debilita progresivamente con la temperatura, tal como lo indican los progresivos aumentos de la dependencia respecto a la frecuencia de ambos módulos, Tabla 3. A temperaturas superiores a 25°C, no se obtuvo una respuesta viscoelástica lineal.

Es interesante resaltar que los resultados obtenidos por la técnica SAOS, que implica la no destrucción irreversible de la microestructura de la muestra durante los ensayos, demostraron que la estructura formada a 5°C, es diferente a las correspondientes al resto de las temperaturas (10-25°C). Estos resultados concuerdan con los obtenidos en curvas de flujo en cizalla estacionaria, que mostraron un índice de flujo ligeramente diferente a 5°C.

El análisis de las propiedades reológicas de las dispersiones de gomas, típicas de geles blandos, se completó comparando los valores del argumento de la viscosidad compleja ($|\eta^*|$) con los de la viscosidad en cizalla estacionaria obtenidos de curvas de flujo (η), a velocidades de cizalla y frecuencias con el mismo valor. Se usó la ecuación potencial para interpolar los

valores de $|\eta^*|$ a las frecuencias de comparación. Determinadas disoluciones de polímeros y polímeros fundidos presentan una dependencia de la viscosidad respecto a la velocidad de cizalla que coincide con la forma en que $|\eta^*|$ depende de la frecuencia. Esta relación empírica se denomina regla Cox-Merz.

La Figura 6, presenta los valores del cociente $\eta/|\eta^*|$, en función de la velocidad de cizalla y de la frecuencia, en el intervalo de valores obtenido para ambas variables. Los resultados indican que los valores de viscosidad (η) son más bajos que los de $|\eta^*|$, obteniéndose valores de la relación $\eta/|\eta^*|$ progresivamente menores a medida que la temperatura disminuyó. Es decir, las dispersiones de la goma de *A. tortuosa* no cumplen la regla Cox-Merz. Los sistemas poliméricos estructurados, tales como cristales líquidos poliméricos o sistemas con agregados entre las cadenas poliméricas, no cumplen dicha regla (Lapasin y Prici, 1995). Por el contrario, se ha publicado que dispersiones acuosas concentradas (50% m/v) de goma arábica y goma mesquita en presencia de NaCl 0,1M, sí cumplen la regla Cox-Merz y además presentan espectros mecánicos típicos de disoluciones entrelazadas de polisacáridos lineales (Goycoolea y col., 1995). Cabe destacar, que la dispersión de la goma de *A. tortuosa* a la temperatura de 5°C, presentó la respuesta más elástica, con un tiempo de relajación más largo debido a la formación de una estructura compleja y además se alejó del cumplimiento de la regla Cox-Merz, Figura 6. Esta situación es consistente con la rotura permanente de una débil estructura bajo la acción de la cizalla en estado estacionario, mientras que en cizalla oscilatoria esta no se afecta

irreversiblemente. Esto constituye una evidencia adicional de la formación de una estructura de gel blando, basada en entrecruzamientos físicos (no covalentes) con energías de enlace de unidades kT . Las interacciones electrostáticas, dipolo-dipolo, Van der Waals, y por puentes de hidrógeno contribuyen de forma cooperativa a la formación de dichos entrecruzamientos no covalentes (Kavanagh y Ross-Murphy, 1998). Estas interacciones electrostáticas se destruyen fácilmente por aplicación de energía mecánica (Ross-Murphy, 1995).

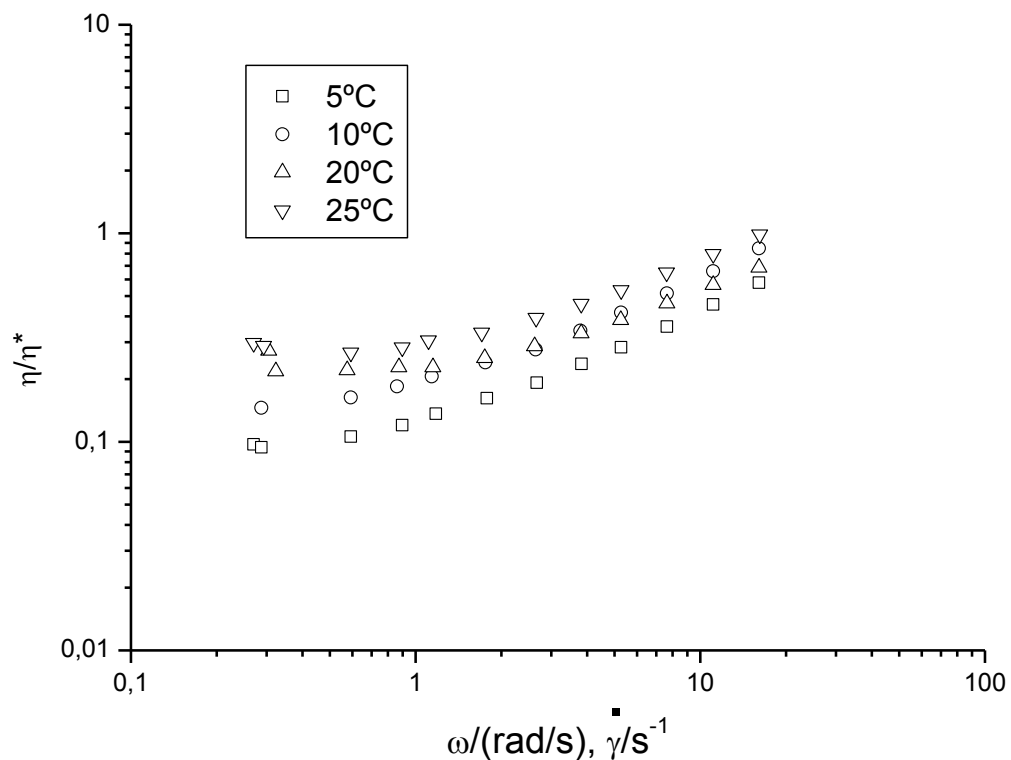


Figura 6. Influencia de la temperatura sobre el ratio η/η^* como función de la velocidad de cizalla y de la frecuencia de las dispersiones acuosas de la goma de *A. tortuosa* (40%*m/v*).

Determinación de la tensión superficial de las dispersiones acuosas de la goma de *A. tortuosa*

Las emulsiones son sistemas dispersos termodinámicamente inestables constituidos por dos fases líquidas inmiscibles (dispersa y continua). Las partículas de líquido dividido constituyen la fase dispersa o interna de la emulsión; el líquido en el seno formado por gotas dispersas, representan la fase continua o externa. Existen dos tipos de emulsiones agua en aceite (W/O) y aceite en agua (O/W) (Schubert, 2002). Las gotas en una emulsión están sometidas a la fuerza de la gravedad, a una inercia estática y a una energía de superficie que las separa, lo cual contribuye a la separación de las fases continua y dispersa. Para unir ambas fases se debe vencer la energía de superficie, agitando mecánicamente o con el uso de agentes tensoactivos, moléculas que presentan un extremo lipofílico y otro extremo hidrofílico, estos migran a la interfase agua-aceite y forman una película interfacial alrededor de las gotas, evitando la separación de las fases, esto se genera como consecuencia de la disminución de la tensión superficial.

Las gomas son ampliamente utilizadas como agentes tensoactivos (Dickinson, 2003), por lo tanto es de vital importancia la determinación de la tensión superficial para evaluar la potencial capacidad emulsionante de las gomas.

La figura 7, muestra que un incremento en la concentración de la goma de *Acacia tortuosa* de 0,01 a 0,5% m/v, produce una disminución marcada de la tensión superficial comparada con el valor de referencia del agua (72, 5 mN/m) a 25 °C.

El valor de tensión superficial (42,6 mN/m) a una concentración de 0,5% m/v es menor que el valor reportado para la goma arábica (46,9 mN/m) a 0,5% m/m (Huang y col., 2001) y otras gomas comerciales utilizadas como aditivos alimentarios (Garti y col., 1994; 1999). Las propiedades emulsificantes-estabilizantes de la goma arábica (Ibanoglu, 2002; Tan, 2004,) se han relacionado con la presencia de un complejo arabinogalactán-proteína (Williams y col., 1990; Picton y col., 2000), el cual también se ha descrito para la goma de *A. tortuosa* (Beltrán y col., 2005).

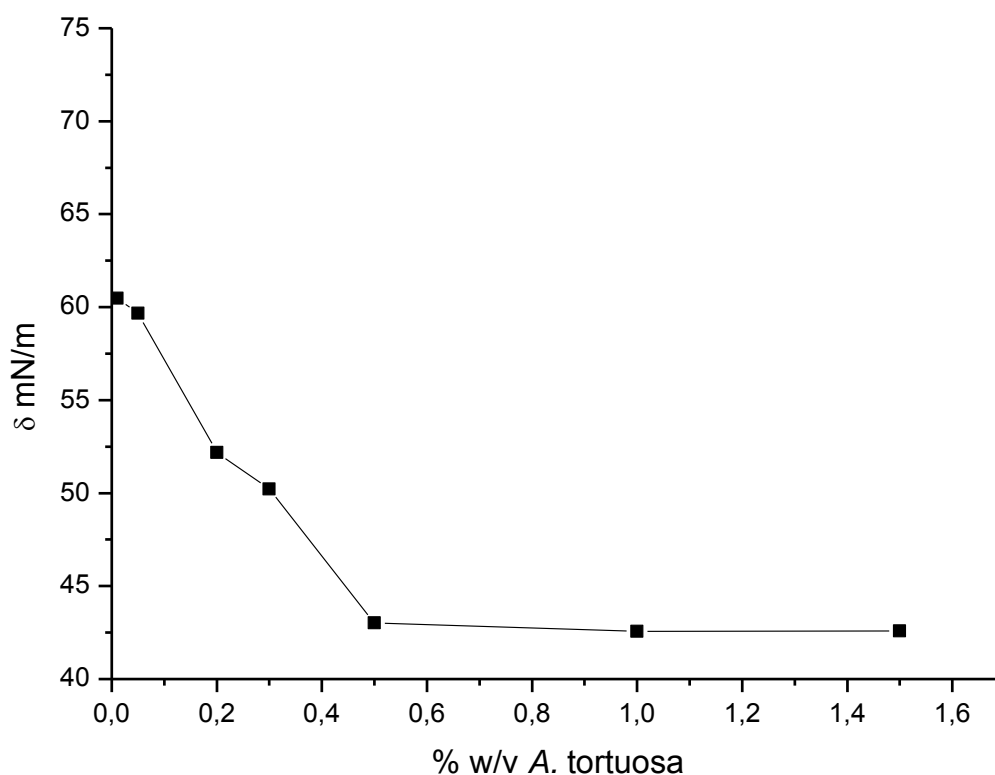


Figura 7. Valores de tensión superficial de las dispersiones acuosas de *A. tortuosa* a diferentes concentraciones (0.01-1.5% m/v) a 25°C

CONCLUSIONES

Las dispersiones acuosas del exudado gomoso de *Acacia tortuosa* en el intervalo 15-40% p/v presentan propiedades de flujo no newtonianas de tipo pseudoplástico a 20°C. Las curvas de flujo se caracterizan por una tendencia a alcanzar una zona de comportamiento newtoniano a velocidades de cizalla más altas; por lo que se han ajustado al modelo de Sisko. A la concentración del 40% p/v se produce un aumento de viscosidad muy importante y un incremento del carácter pseudoplástico de las dispersiones (menor índice de flujo, es decir, mayor alejamiento del comportamiento newtoniano). Este comportamiento se puede atribuir a la existencia de una dispersión polimérica estructurada, que es progresivamente más fuerte a medida que la temperatura disminuye. La influencia de la temperatura sobre la viscosidad límite newtoniana a alta velocidad de cizalla se ajusta a una ecuación tipo Arrhenius, indicando que la estructura de equilibrio que permanece a alta velocidad de cizalla es de la misma naturaleza en el intervalo de temperaturas comprendido entre 5°C y 40°C.

Las dispersiones acuosas de la goma de *A. tortuosa* presentan claras propiedades viscoelásticas entre 5°C y 25°C. La componente elástica (G') es de mayor valor que la viscosa (G''), de acuerdo con resultados obtenidos bajo cizalla oscilatoria de baja amplitud. Los resultados viscoelásticos se corresponden con la existencia de una estructura de gel extremadamente débil, cuya estructura se debilita progresivamente con el aumento de la temperatura.

El hecho de que la regla Cox-Merz no se cumpla constituye una evidencia adicional de que estas dispersiones forman una especie de entramado estructural tridimensional basado en un reducido número de zonas de unión macromolecular de baja energía. La formación de dicho entramado estructural es especialmente evidente a la temperatura de 5°C, teniendo en cuenta los bajos valores de la relación $\eta/l\eta^*$ y la prácticamente nula dependencia tanto de G' como de G'' respecto a la frecuencia a los menores valores de esta última.

El significativo descenso de la tensión superficial al aumentar la concentración del exudado gomoso de *A. tortuosa* en disolución acuosa, además de las interesantes propiedades reológicas descritas indica que esta goma puede competir con la goma arábiga como emulsionante y/o estabilizante de emulsiones alimentarias. Los resultados obtenidos justifican la necesidad de desarrollar investigaciones para la caracterización exhaustiva de emulsiones formuladas con la goma de *Acacia tortuosa*.

AGRADECIMIENTO

Los autores expresan su agradecimiento por el apoyo financiero de la Universidad del Zulia (CONDES, Dirección de Relaciones Interinstitucionales) y FONACIT, Venezuela, otorgado al profesor Fernando Rincón, para llevar a cabo un trabajo de investigación sobre reología de polímeros, en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sevilla, España.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-Assaf, S., Phillips, G., & Williams, P. (2005). Studies on Acacia exudate gums: Part II. Molecular weight comparison of the Vulgares and Gummiferae series of Acacia gums. *Food Hydrocolloids*, 19, 661–667.
- Anderson, D. M. W., & Karamalla, K. A. (1966). The composition of Acacia gum exudates. *Journal Chemistry Society (c)*, 762–764.
- Anderson, D. M. W., Bell, P. C., & Millar, J. P. A. (1974). Composition of gum exudates from *Anacardium occidentale*. *Phytochemistry*, 8, 167–176.
- Anderson, D. M. W., & León de Pinto, G. (1982). Gum exudates from the genus *Grevillea* (Proteaceae). *Carbohydrate Polymers*, 2, 19–24.
- Anderson, D. M. W., Bridgeman, M. M. E., & León de Pinto, G. (1984). Acacia gum exudates from species of the Series Gummiferae. *Phytochemistry*, 23, 575–577.
- Anderson, D. M. W., & Weiping, W. (1991). The characterization of gum arabic (*Acacia senegal*) samples from Uganda. *Food Hydrocolloids*, 5, 297–306.
- Aubry, T., Bronce, L., & Moan, M. (2000). Gap effects in a rheometrical flow of a hydrophobically associating polymer solution: Apparent slip or material instability. *Applied Rheology*, 10, 31–36.
- Beltrán, O., León de Pinto, G., Martínez, M., & Rincón, F. (2005a). Comparación de los datos analíticos de *Acacia macracantha* y *Acacia tortuosa* y otras Gummiferae. *Afinidad*, 62(517), 237–241.
- Beltrán, O., León de Pinto, G., Martínez, M., Picton, L., Cozic, C., Le Cerf, D., et al. (2005b). Fractionation and characterization of gum from *Acacia tortuosa* effect of enzymatic and alkaline treatments. *Carbohydrate Polymers*, 62, 239–244.
- Da Silva, J. A. L., Gonçalves, M. P., & Rao, M. A. (1994). Influence of temperature on dynamic and steady shear rheology of pectin dispersions. *Carbohydrate Polymers*, 23, 77–87.
- De Paula, R. C. M., Santana, S. A., & Rodrigues, J. F. (2001). Composition and rheological properties of *Albizia lebeck* gum exudate. *Carbohydrate Polymers*, 44, 133–139.
- Dickinson, E. (2003). Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids*, 17, 25–39.

Doublier, J.L., & Cuvelier, G. (2006). Gums and Hydrocolloids: Functional Aspects. In Eliasson, A.C. (Ed). *Carbohydrates in food*. 2nd edition. (233-272). Boca-Raton: Taylor & Francis Group. LLC-CRC Press.

Doublier, J. L., Launay, B., & Cuvelier, G. (1992). Viscoelastic properties of food gels. In M. A. Rao & J. F. Steffe (Eds.), *Viscoelastic properties of foods*. London: Elsevier Applied Science.

Duvallet, S., Fenyó, J. C., & Vandeveld, M. C. (1993). The characterization of gum arabic from an experimental field of Ferlo (North Senegal). *Food Hydrocolloids*, 7, 319–326.

Fauconnier, Marie-L., Blecker, C., Groyne, J., Razafindralambo, H., Vanzeveren, E., Marlier, M., et al. (2000). Characterization of two Acacia gums and their fractions using Langmuir film balance. *Journal Agriculture Food Chemistry*, 48, 2709–2712.

Garti, N., & Reichman, D. (1994). Surface properties and emulsification activity of galactomannans. *Food Hydrocolloids*, 8(2), 155–173.

Garti, N., Slavin, Y., & Aserin, A. (1999). Surface and emulsification properties of a new gum extracted from *Portulaca oleracea*. *Food Hydrocolloids*, 13(2), 145–155.

Goycoolea, F. M., Morris, E. R., Richardson, R. K., & Bell, A. E. (1995). Solution rheology of mesquite gum in comparison with gum arabic. *Carbohydrate Polymers*, 27, 37–45.

Huang, X., Kakuda, Y., & Cui, W. (2001). Hydrocolloids in emulsions: Particle size distribution and interfacial activity. *Food Hydrocolloids*, 15, 533–542.

Ibanoglu, E. (2002). Rheological behaviour of whey protein stabilized emulsions in the presence of gum arabic. *Journal of Food Engineering*, 52, 272–277.

Islam, A., Phillips, G., Sliivo, A., Snowden, M., & Williams, P. A. (1997). A review of recent developments on the regulatory structural and functional aspects of gum arabic. *Food Hydrocolloids*, 11(4), 493–505.

Kavanagh, G. M., & Ross-Murphy, S. B. (1998). Rheological characterisation of polymer gels. *Progress in Polymer Science*, 23, 533–562.

Lapasin, R., & Prici, S. (1995). *Rheology of industrial polysaccharides. Theory and applications*. London: Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall.

León de Pinto, G., Martínez, M., Ortega, S., Villavicencio, N., & Rojas, L. (1993a). Comparison of gum specimens from *Acacia tortuosa* and other Gummiferae species. *Biochemical Systematic and Ecology*, 21, 795–797.

- León de Pinto, G., Rodríguez, O., Martínez, M., & Rivas, C. (1993b). Composition of *Cercidium praecox* gum exudates. *Biochemical Systematic and Ecology*, 21, 297–300.
- León de Pinto, G., Martínez, M., Mendoza, J., Ocando, E., & Rivas, C. (1995). Comparison of three *Anacardiaceae* gum exudates. *Biochemical Systematic and Ecology*, 23, 151–156.
- León de Pinto, G., Martínez, M., Bolaño de, L. M., & Rivas, C. (1998). The polysaccharide gum from *Acacia tortuosa*. *Phytochemistry*, 47(1), 53–56.
- Martínez, M., León de Pinto, G., & Rivas, C. (1992). Composition of *Acacia macracantha* gum exudates. *Phytochemistry*, 31, 535–536.
- Mothé, C. G., & Rao, M. A. (1999). Rheological behavior of aqueous dispersions of cashew gum and gum arabic: Effect of concentration and blending. *Food Hydrocolloids*, 13, 501–506.
- Morrison, F. A. (2001). *Understanding rheology*. New York: Oxford University Press.
- Oliveira, J. D., Silva, D. A., De Paula, R. C. M., Feitosa, J. P. A., & Paula, H. C. B. (2001). Composition and effect of salt on rheological and gelation properties of *Enterolobium contortisiliquum* gum exudate. *International Journal Biological Macromolecules*, 29, 35–44.
- Picton, L., Bataille, I., & Muller, G. (2000). Analysis of a complex polysaccharide (gum arabic) by multi-angle laser light scattering coupled on-line to size exclusion chromatography and flow field flow fractionation. *Carbohydrate Polymer*, 42, 23–31.
- Prentice, J. H. (1983). Precision and accuracy on viscometric measurements on foods. *Journal of Rheology*, 27, 621–635.
- Ross-Murphy, S. B. (1995). Structure-relationships in food biopolymer gels and solutions. *Journal of Rheology*, 39, 1451–1463.
- Sánchez, C., Renard, D., Robert, P., Schmitt, C., & Lefebvre, J. (2002). Structure and rheological properties of *Acacia* gum dispersions. *Food Hydrocolloids*, 16, 257–267.
- Schubert, H. Mechanical emulsification-new developments and trends. Institute of Food Process Engineering. University of Karlsruhe, Germany, 2002, 30 pp.
- Siddig, N. E., Osman, M. E., Al-Assaf, S., Phillips, G. O., & Williams, P. A. (2005). Studies on *Acacia* exudates gums. Part IV. Distribution of molecular components in *Acacia seyal* in relation to *Acacia senegal*. *Food Hydrocolloids*, 19, 679–686.

Sisko, A. W. (1958). Flow of lubricating greases. *Industrial Engineering and Chemistry*, 50, 1789–1792.

Tan, C. T (2004). Beverage emulsions. In S. Friberg, K. Larsson, & J. Sjoblom (Eds.), *Food emulsions* (4th ed.). New York: Marcel Dekker.

Whistler, R. L., & Bemiller, J. N. (1993). *Industrial gums* (3rd ed.). San Diego: Academic Press.

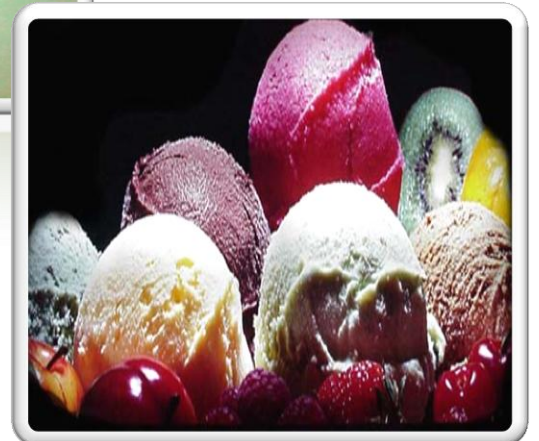
Williams, P. A., Phillips, G. O., & Randall, R. C. (1990). Structure– function relationships of gum Arabic. In G. O. Philips, D. J. Wedlock, & P. A. Williams (Eds.). *Gums and stabilisers for the food industry* (Vol. 5, pp. 25–36). Oxford: IRL Press.

Zakaria, M. B., & Rahman, Z. Ab. (1996). Rheological properties of cashew gum. *Carbohydrate Polymers*, 29(1), 25–27.

Capítulo 3

Propiedades reológicas de las dispersiones acuosas del exudado gomoso de *Cedrela odorata*

Fernando Rincón, José Muñoz, Gladys León de Pinto, M. Carmen Alfaro, Nuria Calero (2009). Rheological properties of *Cedrela odorata* gum exudate aqueous dispersions. *Food Hydrocolloids*, 23, 1031-1037.



RESUMEN

Los estudios reológicos de las dispersiones acuosas de la goma de *Cedrela odorata* han demostrado que presentan comportamiento viscoelástico. Los espectros mecánicos determinados a partir de ensayos oscilatorios de baja amplitud (en zona lineal) revelan que estas dispersiones forman a 20°C una estructura tipo gel a partir de una concentración de goma del 10% m/v. El aumento de los valores de los módulos de almacenamiento y de pérdidas, junto con el descenso de la dependencia de ambos módulos con la frecuencia, observados a las concentraciones de goma más altas, indican la existencia de un mecanismo de relajación más lento, que se ha atribuido al aumento del número y complejidad de zonas de entrelazamientos transitorios (“junction zones”) entre macromoléculas. Los ensayos oscilatorios realizados han permitido detectar la transición gel-sol al aumentar la temperatura. El comportamiento de flujo en cizalla estacionaria es marcadamente no newtoniano y se puede ajustar a la ecuación de Sisko. Se ha demostrado que la regla Cox-Merz no se cumple a la concentración crítica, inicio de la formación de la estructura tipo gel y a temperaturas ligeramente superiores a la transición gel-sol. Los resultados reológicos obtenidos sugieren que las dispersiones acuosas de la goma de *Cedrela odorata* pueden encontrar aplicaciones interesantes como estabilizantes de emulsiones y suspensiones.

Palabras clave: *Cedrela odorata*, Exudado gomoso, Viscosidad no newtoniana, Comportamiento de flujo, Viscoelasticidad dinámica.

ABSTRACT

Rheological studies of *Cedrela odorata* gum aqueous dispersions demonstrated viscoelastic properties. Mechanical spectra derived from small amplitude oscillatory shear (SAOS) results support the onset of gel-like structure at given conditions (10% w/v, 20 °C). The increase in the storage and loss moduli, along with the drop in their frequency dependence, observed at higher gum concentrations, indicates a slower relaxation mechanism, which may be related to the increasing number and structural complexity of transient junction zones among macromolecules. The transition from gel-like to sol-like structure, at higher temperature, was detected from SAOS results. The flow behaviour of the aqueous gum dispersions under steady shear is highly non-Newtonian and can be modelled by the Sisko equation. The Cox–Merz rule was found to fail at critical gum concentration for the onset of gel-like behaviour and also at a temperature slightly above the gel–sol transition. *C. odorata* gum aqueous dispersions may have interesting applications as stabilisers of emulsions and suspensions on account of their rheological behaviour.

Keywords: *Cedrela odorata*, Gum exudate, Non-Newtonian viscosity, Flow behavior, Dynamic viscoelasticity

INTRODUCCIÓN

Los exudados gomosos tienen múltiples aplicaciones en las industrias alimentaria, farmacéutica, cosmética, de papel, textil y en otras industrias (Tan, 2004; Nussinovitch, 1997; Whistler, 1993). Los exudados gomosos usados comercialmente como aditivos son los producidos por *Acacia senegal* y *Acacia seyal*, ambos conocidos como goma arábica, *Anogeissus latifolia* (goma gatti), *Astragalus gummifer* (goma tragacanto) y *Sterculia urens* (goma karaya) (Kumbhare y Bhargava, 1999; Lapasin y Prici, 1995). La goma arábica es el exudado gomoso de mayor importancia presenta propiedades únicas y un gran valor comercial. Diversos estudios se han publicado sobre las propiedades físico-químicas y rasgos estructurales de las gomas de *A. senegal* y *A. seyal* (Al-Assaf y col., 2005a; 2005b; Flindt y col., 2005). La goma de *A. senegal* es ampliamente usada por sus excelentes propiedades como emulsificante en la formulación de emulsiones tipo aceite en agua (Tan, 2004). La goma de *A. seyal* tiene un pobre poder emulsionante, por lo tanto se usa en la elaboración de productos que no requieran una estabilidad de la emulsión por largos períodos (Fauconnier y col., 2000; Flindt y col., 2005). Se ha reportado la mejora significativa de la propiedades emulsionantes de la goma de *A. senegal* (L) Hill var. senegal, al aplicar un tratamiento térmico controlado (Al-Assaf y col., 2007). La goma arábica represento aproximadamente el 4% del mercadeo de hidrocoloides en el año 2000, mientras que los mercadeos de las gomas karaya y tragacanto fueron marginales (Seisun, 2002; Williams & Phillips, 2003). Sin embargo, Seisun reporta la escasez e inseguridad en el suministro de la goma arábica, y la inestabilidad de sus precios, por estas razones y como

consecuencia de la necesidad de nuevas fuentes de gomas con excelentes propiedades y valor agregado, se ha incentivado la búsqueda de nuevas especies productoras de exudados gomosos tales como *Acacia glomerosa* (León de Pinto y col., 2001), *Enterolobium contortisiliquum* (Oliveira y col., 2001), *Cochlospermum gossipyum* (Vinod y col., 2008), *Vochysia thyrsoidea* (Wagner y col., 2008) y *Spondias purpurea* (Martínez y col., 2008).

Considerando que los exudados gomosos tienen propiedades emulsionantes y estabilizantes, es importante determinar su caracterización reológica (componente viscoso y viscoelástico) Estas características son de vital importancia para valorar su potencial uso industrial (McClements, 2005; Tadros, 2004; Buffo y col., 2001). Por lo tanto, el estudio de la reología de estos polímeros naturales permite obtener información sobre los mecanismos principales que controlan las propiedades de soluciones y dispersiones alimenticias que contienen goma como aditivos (Doublier y Cuvelier, 2006). Por otra parte, constituye una valiosa información para establecer el diseño y las condiciones de flujo en los procesos de elaboración de alimentos tales como la pasteurización, evaporación y secado; además en el control de calidad, propiedades de textura y aceptación del producto final por parte de los consumidores. Adicionalmente, proporcionan datos esenciales para la mezcla, bombeo y las operaciones de embalaje.

Las propiedades reológicas de las gomas dependen básicamente del tipo estructura, volumen hidrodinámico, configuración en la fase solvente y también en algunos casos, de la configuración en la interfase líquido-líquido (Sittikijyothin y col., 2005).

El comportamiento reológico exhibidos por los exudados gomosos es diferente aquellos presentados por gomas obtenidas de semillas, algas y microorganismos (Lapasin y Pricl, 1995). La mayoría de los exudados gomosos exhiben un comportamiento no-newtoniano a altas concentraciones. Una clara excepción a esta regla lo constituye las dispersiones acuosas de la goma karaya (3% m/m); presentan un comportamiento no-newtoniano del tipo pseudoplástico, respuesta viscoelástica en cizalla oscilatoria de baja amplitud (SAOS) y valores significativos de la primera diferencia de esfuerzos normales (comportamiento viscoelástico no lineal) (Mill y Kokini, 1984). Se ha reportado una baja viscosidad, en dispersiones acuosas salinas, de la goma de *Anacardium occidentale* (3 % m/m). Este comportamiento probablemente, se debe a que las sales pueden ejercer un efecto de apantallamiento de cargas y favorecer la movilidad de las macromoléculas (De Paula y Rodríguez, 1995).

Un estudio posterior demostró que disoluciones, sin sales, de la goma de *A. occidentale* exhiben baja viscosidad y comportamiento pseudoplástico en un rango de concentración de 4% a 50% m/m (Mothé y Rao, 1999). Las dispersiones acuosas del exudado gomoso de *Acacia senegal* presentan baja viscosidad a una concentración del 30% m/m (Williams y col., 1990), sin embargo se evidenció un comportamiento ligeramente pseudoplástico (no-newtoniano) al 10% m/m, a 25°C (Al-Assaf y col., 2008).

La información publicada sobre respuestas viscoelásticas de disoluciones de exudados gomosos es muy limitada. Disoluciones salinas y concentradas de goma mesquite o arábica, presentan comportamiento viscoelástico con propiedades fluidas dominantes sobre las elásticas en

ensayos SAOS (Goycoolea y col., 1995). Estudios más recientes han demostrado el comportamiento viscoelástico, con predominio de la componente fluida (baja viscoelasticidad) de dispersiones acuosas de goma arábica a diferentes valores de pH y fuerza iónica, tanto en ensayos SAOS como en ensayos de fluencia y recuperación (Jiménez y col., 2005; Sanchez y col., 2002). Por otro parte, los tratamientos térmicos aplicados para obtener la denominada *Acacia* (sen) SUPER GUM™ consiguen aumentar significativamente la viscoelasticidad de las dispersiones acuosas concentradas de esta goma; no obstante, la componente viscosa sigue siendo superior a la componente elástica (Al-Assaf y col., 2007). La reología interfacial de disoluciones diluidas de exudados gomosos ha despertado recientemente un gran interés en la comunidad científica, tal como demuestran los estudios realizados con goma mesquite (Lopez-Franco y col., 2004) y goma arábica (Elmanan y col., 2008; Al-Assaf y col., 2007; Sánchez y col., 2002).

Los exudados gomosos naturales pueden ocasionalmente presentar comportamiento viscoelástico, tipo gel-débil, en ensayos SAOS tal como se ha demostrado en el caso de dispersiones acuosas concentradas en goma de *Acacia tortuosa* (Muñoz y col., 2007).

El presente estudio trata sobre la reología de las dispersiones acuosas del exudado gomoso de *Cedrela odorata* (Meliaceae), localizada en Venezuela Sur América. Este árbol produce un exudado gomoso transparente, muy soluble en agua, que presenta un comportamiento dextrógiro y un número de viscosidad intrínseca límite de $0,50 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$, mayor que el reportado para las gomas de *A. senegal* ($0,23 \text{ g dl}^{-1}$) (Sánchez y col., 2002) y para *A. tortuosa*

(0,084 g.dl⁻¹) (Beltrán y col 2005). El contenido de nitrógeno es bajo (0,12%), como se ha reportado para la goma de *A. senegal* (0,34%) (Anderson y MacDougall, 1987).

La goma de *C. odorata* contiene galactosa, arabinosa, y ramnosa como azúcares neutros y residuos de ácidos urónicos. Estos azúcares ácidos están representados por el ácido glucurónico y su derivado 4-O-metil. La composición catiónica de la ceniza mostro que el calcio y el magnesio son los componentes predominantes (González de Troconis y col., 2001). Los métodos químico (aplicación de hidrólisis ácida y el proceso de degradación de Smith) en combinación con la espectroscopia de RMN de la goma original de *C. odorata* y sus productos degradados, evidenciaron la complejidad de la estructura de la goma. El núcleo central es un ramnogalactan ácido, que consiste en residuos de 3-O- β -D-galactosa, 4-O- α -L-ramnosa y ácidos urónicos (González de Troconis y col., 2001). Las ramificaciones laterales del polímero están compuestas por galactosa, arabinosa (hasta tres residuos) y ramnosa. Estudios preliminares sobre la aplicación de la goma de *C. odorata* en la formulación de productos cárnicos han sido publicados (Ferrer y col., 2000). La posible actividad emulsionante de la goma de *C. odorata*, probablemente, esté vinculada a los grupos metilo de los residuos de ramnosa periférica presentes en la estructura de este polímero (Bozo y col., 2004).

Este trabajo reporta la influencia de la concentración de la goma y la temperatura sobre el comportamiento de flujo y las propiedades viscoelásticas (mediante ensayos SAOS) de las dispersiones acuosas del exudado gomoso de *Cedrela odorata*.

MATERIALES Y MÉTODOS

Origen y purificación de la goma de *C. odorata*

La identificación botánica de los especímenes de *Cedrela odorata* conocida vulgarmente en Venezuela como cedro, fue realizada por la Doctora Lourdes Cárdenas, Botánica Taxonomista de la Universidad Central de Venezuela. La producción de goma por esta especie, se estimuló, mediante las prácticas de heridas a nivel del tronco en época no lluviosa (Enero-Marzo, 2006). Los árboles de *C. odorata* están ubicados en el Consejo de Ciruma, Municipio Miranda del Estado Zulia, Venezuela, Sur América. La goma se colectó en períodos variables (8-15 días), después de su producción, posteriormente, se calentó (30 °C, 8 h) en una estufa Fisher modelo 348, con el objeto de facilitar su molienda. Se usó un molino de cuchillo tipo Sm1, motor monofásico, con tamiz 0,21 mm y 0,5 mm. La goma, previamente pulverizada, se disolvieron en agua destilada (3 % m/v), a 25 °C. La solución resultante se filtró a través de papel Whatman N° 1 y 42, dializó contra agua de chorro circulante durante 48 h, con el objeto de remover las impurezas de bajo peso molecular, y se liofilizó (-40°C, 133×10^{-3} mBar) para obtener las gomas purificadas. Se utilizó un liofilizador LABCONCO Freezone 6.

Caracterización reológica de la goma de *C. odorata*

Preparación de las dispersiones acuosas de la goma de *C. odorata*

Las dispersiones acuosas de la goma de *C. odorata* se prepararon a diferentes concentraciones (10%, 15%, 20%, 40% m/v), en agua destilada, a temperatura ambiente $25 \pm 0,1$ °C. Se adicionó azida sódica como conservante

a una concentración de 0,02 % m/v. Las dispersiones preparadas, a pH 5,5, se agitaron a 800 rpm durante 24 h a 25 °C, después se calentó en un baño de agua (50 °C, 4h). Las pruebas reológicas se realizaron 24 h después de preparadas las dispersiones acuosas.

Determinación de las propiedades reológicas de las dispersiones acuosas de la goma de *C. odorata*

Las mediciones reológicas de las dispersiones acuosas a diferentes concentraciones (10 – 40 % m/v), a 20 °C, se realizaron en un reómetro RS-150 Thermo Haake. Se utilizó un sistema de sensor doble cono (1° Ri: 32 mm, Re: 32,35 mm) para obtener mayor sensibilidad en las lecturas. Se evaluó la influencia de la temperatura (10-25 °C) sobre la dispersión acuosa de la goma de *C. odorata* preparada a una concentración de 15 % m/v.

Las propiedades viscoelásticas dinámicas y de flujo en cizalla, se caracterizaron mediante ensayos oscilatorios de baja amplitud (SAOS) y curvas de flujo multipasos, respectivamente. Un circulador de agua termostático marca Phoenix (Thermo-Haake), se utilizó para controlar la temperatura ($\pm 0,1$ °C).

El tiempo de equilibrio, después de añadida la muestra en el sensor, fue de 600 seg. Los resultados obtenidos son el promedio de 2 o 3 mediciones independientes, y están aproximados a ± 5 % para las curvas de flujo y ± 12 % para SAOS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Propiedades viscoelásticas dinámicas de las dispersiones acuosas de la goma de *C. odorata*

Estudios experimentales preliminares que consistieron en realizar barridos de esfuerzos en cizalla oscilatoria a 1 Hz y 20 °C, se llevaron a cabo para estimar el límite de la región viscoelástica lineal (LVR; linear viscoelastic range). Se realizaron barridos de frecuencia a una amplitud de deformación correspondiente a la LVR, dentro de la región lineal de 0,1 %. La respuesta viscoelástica lineal se comprobó realizando barridos de frecuencia en sentido ascendente y descendente.

Los espectros mecánicos de las dispersiones de *C. odorata*, Figura 1, exhibieron propiedades claramente viscoelásticas. Se observó, a una concentración relativa baja (10 % m/v), que las pendientes características de los gráficos doble-logarítmicos de los módulos de almacenamiento (G') y módulos de pérdidas (G'') vs frecuencia fueron bastante similares (0,43 vs 0,40), Tabla 1, indicando la aparición de una estructura parecida a un gel (Chambon y Winter, 1987). Además, en este caso, el componente elástico no fue significativamente diferente al componente viscoso, a través del rango de frecuencia estudiado.

Las dispersiones acuosas de *C. odorata* preparadas a las mayores concentraciones por encima de 10 % m/v, mostraron valores de módulos de almacenamiento (G') más altos que los correspondientes a los módulos de pérdidas (G''). Ambas funciones viscoelásticas se incrementaron, mientras que

las pendientes características a baja frecuencia descendieron progresivamente con el incremento de la concentración de la goma estudiada, Tabla 1.

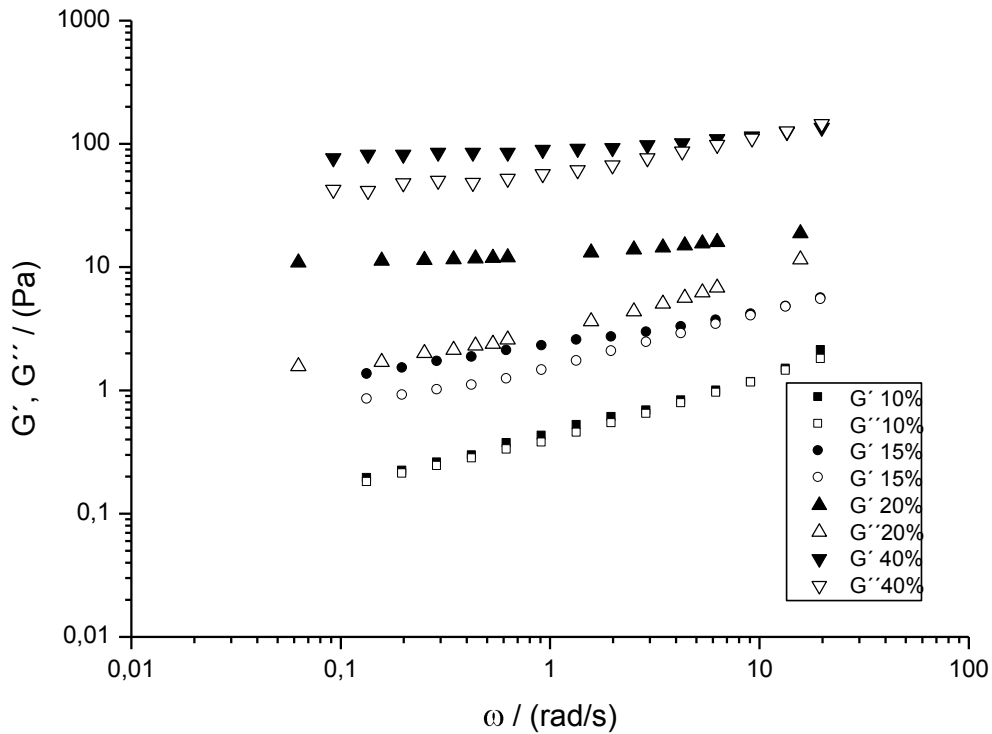


Figura 1. Influencia de la concentración sobre los espectros mecánicos de dispersión acuosas de la goma de *Cedrela odorata* a 20°C. Véase el significado de los símbolos en la gráfica

Tabla 1. Influencia de la concentración sobre los valores de G' y G'' a 1 Hz y sobre la dependencia de baja frecuencia de G' y G'' de las dispersiones acuosas de la goma *C. odorata*, a 20 °C.

C %(m/v)	G' 1Hz (Pa)	G'' 1Hz (Pa)	Pendiente de log G' vs log w a $w < 2$ rad/s	Pendiente de log G' vs log w a $w < 2$ rad/s
10	0.972	0.938	0.43	0.40
15	3.63	3.37	0.26	0.33
20	16.0	6.81	0.054	0.26
40	110	98.4	0.055	0.15

El efecto de la concentración sobre G' y G'' a 1 Hz queda claramente ilustrado en la Tabla 1. La dependencia de la frecuencia esta en concordancia con un mecanismo de relajación más lento, debido a que con el incremento de la concentración de la goma la estructura del polímero es más compleja. La influencia de la concentración de la goma es consistente con un incremento en el número y la complejidad estructural de las zonas de entrecruzamiento transitorias que ocurren entre las macromoléculas de la goma.

Las dispersiones acuosas de la goma de *C.odorata*, a una relativa alta concentración (40 % m/v), exhibió un comportamiento elástico más marcado que el correspondiente a la dispersión acuosa de la goma de *A. tortuosa* a la misma concentración, a 20 °C (Muñoz y col, 2007). Este comportamiento queda demostrado ya que las pendientes características de dependencia a baja frecuencia de G' y G'' son menores para la goma de *C odorata* (0,055 y 0,15), en comparación con las reportadas para la goma de *A. tortuosa* (0,33 y 0,19) (Muñoz y col, 2007). Los valores de G' y G'' de goma de *C. odorata* son mayores que aquellos exhibidos para la goma de *A. tortuosa*. Esta última mostró un valor de G' a 1 Hz de 3,28 Pa, mientras que las dispersiones de goma de *Cedrela* alcanzaron valores de 110 Pa. Diferencias similares fueron encontradas en comparación con la goma arábica y la goma mesquite, cuyas soluciones salinas (0,1 M NaCl) 50 % m/m, exhibieron un comportamiento muy parecido a un fluido viscoelástico, lo cual se demostró debido a que los valores de las pendientes características de G' y G'' son elevados o por el hecho que los valores de G'' son mayores que los correspondientes a G' (Goycoolea y col, 1995).

La influencia de la temperatura (10- 25 °C) sobre las propiedades de viscoelasticidad dinámica de las dispersiones acuosas de la goma de *C. odorata* (15 % m/v), se observan en la Figura 2. Se evidenció un comportamiento débilmente parecido a gel en el rango de temperatura estudiado, este resultado es sustentado por el hecho: a) que los valores de G' fueron superiores a los valores de G'' a lo largo del intervalo de frecuencias estudiado y b) los bajos valores de las pendientes características en un gráfico doble-logarítmico de la dependencia de frecuencia de ambas funciones dinámicas.

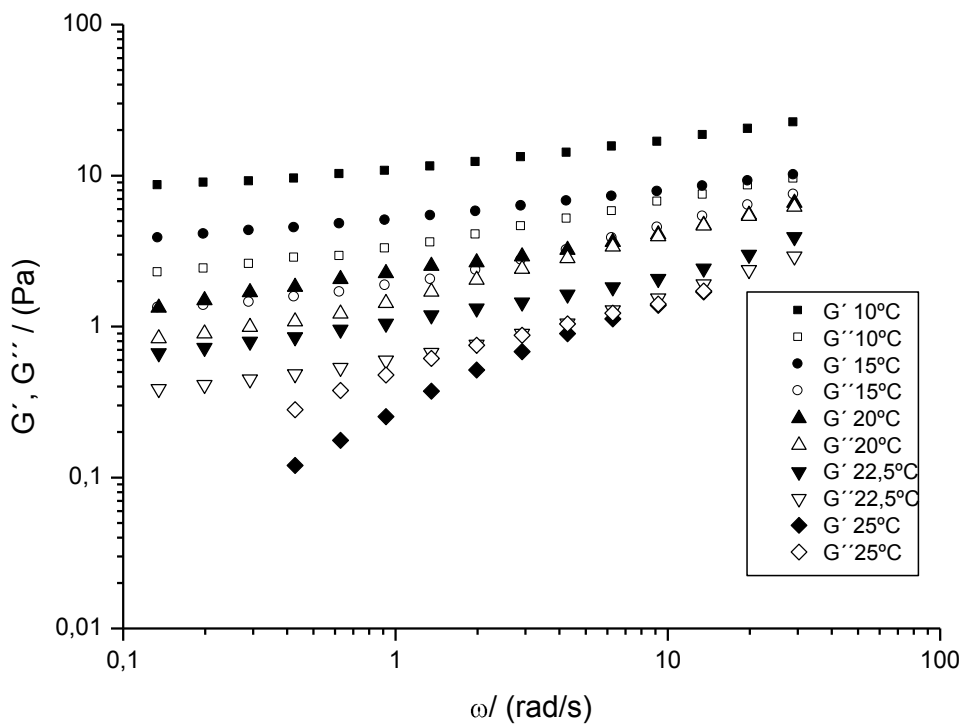


Figura 2. Influencia de la temperatura (10-25 °C) sobre los espectros mecánicos de la dispersión acuosa al 15% (p) de la goma *Cedrela odorata*. Véase el significado de los símbolos en la gráfica.

La Figura 3, muestra que las pendientes de G' y G'' , calculadas por debajo de 2 rad/s, se incrementan con la temperatura de 0,13 a 0,25 y de 0,21 a 0,25, respectivamente, en un rango de 10-22,5 °C. La temperatura de punto de gel para la dispersión de *Cedrela* a una concentración de 15 % m/v, esta alrededor de 22.5 °C, de acuerdo con el criterio de Winter-Chambon (Chambon y Winter, 1987), así mismo las pendientes de los gráficos (log-log) de G' y la G'' vs. Frecuencia, a 22,5 °C fueron similares.

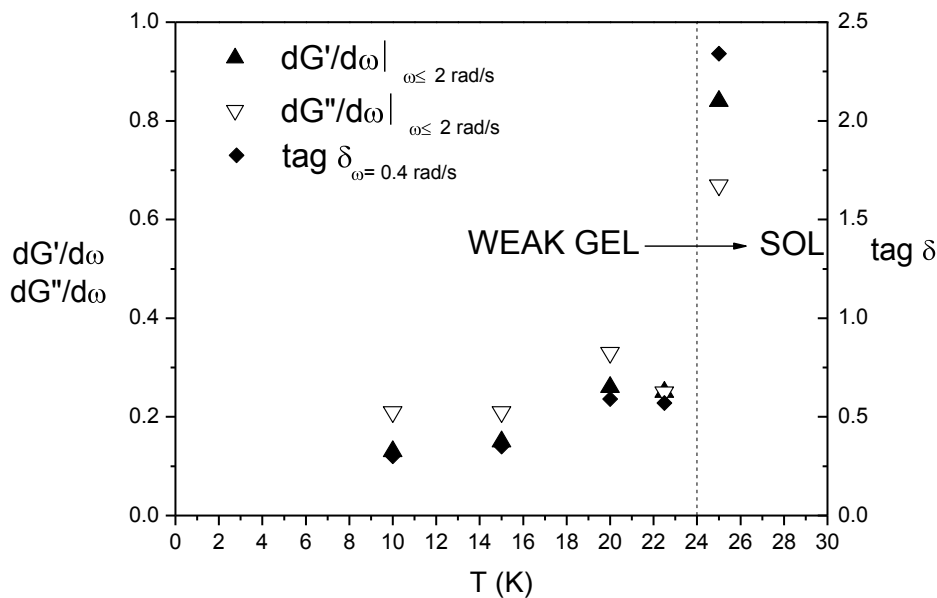


Figura 3. Influencia de la temperatura sobre la tangente de pérdidas a 0.4 rad/s, $(dG'/d\omega)_{\omega < 2 \text{ rad/s}}$, $(dG''/d\omega)_{\omega < 2 \text{ rad/s}}$ para la dispersión al 15% (p) de la goma de *Cedrela odorata*. Muestra la transición de gel débil a comportamiento tipo disolución

Es oportuno destacar, que a 25 °C, el componente viscoso es superior al componente elástico, los valores de (G'') son mayores que los exhibidos por (G') en el rango de frecuencias estudiadas. Estos resultados soportan el hecho que la transición de una estructura débilmente parecida a un gel a un fluido sol,

debe tomar lugar a una temperatura cercana a 25 °C, como también se evidenció por el marcado incremento en la tangente de pérdida a 25 °C, Figura 3.

La respuesta viscoelástica lineal y por lo tanto la estructura de las dispersiones acuosas de la goma de *Cedrela* son sensibles a la temperatura en el rango de 22,5 – 25 °C. La técnica SAOS no pudo ser usada a 30 °C, ya que no hubo respuesta viscoelástica lineal en el rango estudiado, a pesar de la disminución de la amplitud de fuerza aplicada al mínimo permitido por el reómetro. Además, los valores de G' y G'' fueron demasiados ruidosos y no coincidieron después de realizar varias series de barridos de frecuencia en sentidos crecientes y decrecientes.

Propiedades de flujo de las dispersiones acuosas de la goma de *C. odorata*

Las dispersiones acuosas del exudado gomoso de *C. odorata* en el intervalo de concentración de 10-40 % m/v a 20 °C, Figura 4, presentan propiedades de flujo No-newtonianas, con un comportamiento marcadamente pseudoplástico, a baja velocidad de cizalla.

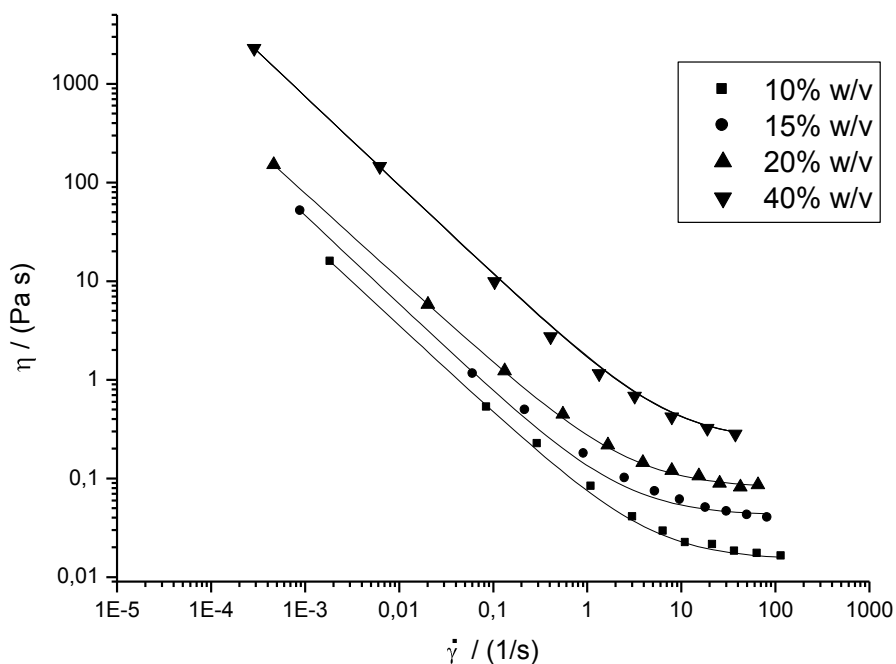


Figura 4. Influencia de la concentración (10-40% p) de goma de *Cedrela odorata* sobre las curvas de flujo a 20°C. Las líneas continuas corresponden al ajuste a la ecuación de Sisko. Véase el significado de los símbolos en la gráfica.

No se observó evidencia de una tendencia clara, alcanzar la zona plato newtoniana a baja velocidad de cizalla (viscosidad de corte cero), aun a velocidades de corte tan bajas como 10^{-3} s^{-1} .

A velocidades de cizalla intermedias (aproximadamente sobre 1 s^{-1}) se observó una tendencia alcanzar la zona plato Newtoniana, a alta velocidad de cizalla. Este comportamiento de flujo es similar desde el punto de vista cualitativo aquel exhibido por dispersiones acuosas de varios exudados gomosos. El comportamiento pseudoplástico de las dispersiones acuosas de la goma de *C. odorata* se perdió a una velocidad de cizalla crítica de (1 s^{-1}),

menor al reportado para las dispersiones acuosas de la goma de *A. tortuosa* (3 s^{-1}) (Muñoz y col, 2007), *E. contortisiliquum* (5 s^{-1} a 10 s^{-1}) (Oliveira et al., 2001) y goma de *A. occidentale* gum (10 s^{-1}) (Mothe' & Rao, 1999), pero comparable al exhibido para las dispersiones acuosas de la goma de *A. Senegal* (Sanchez et al., 2002). Por otro parte, las dispersiones acuosas de *Prosopis* spp. (goma mesquita) en concentraciones mayores del 20 % m/m en soluciones salinas de NaCl 0,1 M, presentaron un ligero comportamiento pseudoplásticos en el rango de velocidad de cizalla estudiado ($0,5\text{-}250 \text{ s}^{-1}$), no se evidenció la tendencia alcanzar la viscosidad newtoniana infinita (Goycoolea y col., 1995).

Las curvas de flujo están de acuerdo con el modelo de Sisko (Sisko, 1958), el cual predice la ocurrencia de una respuesta no-newtoniana a baja velocidad de cizalla y una respuesta newtoniana a alta velocidad de cizalla.

$$\eta = K_S \dot{\gamma}^{n-1} + \eta_\infty$$

Donde: Viscosidad aparente (η) (Pa s)

Índice de consistencia (K_S) (Pa. s^n)

Índice de flujo (n)

Velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) (S^{-1})

Viscosidad limite newtoniana a alta velocidad de cillaza (η_∞) (Pa s)

La Tabla 2, muestra los parámetros ajustados de la ecuación de Sisko para las dispersiones de goma *C. odorata* estudiada y la sumatoria del cuadrado de las desviaciones al cuadrado (χ^2) es bastante bajo y el cuadrado del índice de correlación lineal (r^2) de la representación lineal de la viscosidad

que predice el modelo de Sisko frente a los valores de viscosidad experimentales es siempre superior a 0,999. Estos parámetros demostraron la calidad del ajuste del modelo de Sisko a los resultados experimentales obtenidos.

Tabla 2. Correlación de datos de las dispersiones acuosas de goma de *C. odorata* de diferentes concentraciones sobre los parámetros del modelo Sisko a 20 °C

C (%)	$\eta_{\infty}(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$K_S(\text{Pa}\cdot\text{s}^n)$	n	Chi ²
10	0.015	0.06	0.11	16E-5
15	0.042	0.09	0.10	12E-4
20	0.080	0.20	0.13	27E-5
40	0.24	1.49	0.10	62E-2

χ^2 es un parámetro proporcional a la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores experimentales y los valores calculados para todos los puntos de datos. $R^2 > 0,9999$.

La viscosidad newtoniana infinita y el índice de consistencia del modelo de Sisko incrementan exponencialmente con la concentración de la goma de *C. odorata*. El índice de flujo de Sisko no mostró ninguna tendencia definitiva cuando la concentración de goma se incrementó de 10 a 40 % m/v, se observó un valor promedio de 0,11. Los valores de índice de flujo obtenidos indican claramente la marcada propiedades pseudoplásticas de la goma estudiada. Este comportamiento de flujo es cualitativamente similar a los reportado para otras dispersiones acuosas de exudados gomosos provenientes de *A. tortuosa*, (Muñoz y col., 2007), *A. occidentale* y *A. senegal* (Mothé y Rao, 1999). Sin embargo, los resultados obtenidos para las dispersiones de *C. odorata* evidencian un marcado comportamiento pseudoplásticos y exhiben viscosidad newtoniana infinita, mayores que las correspondientes a los exhibidos por las

dispersiones acuosas provenientes de los exudados gomosos de las especies mencionadas anteriormente.

Este hecho se ilustra claramente en la Tabla 3, donde la relación de la viscosidad límite newtoniana y el índice de flujo de las dispersiones de la goma de *C. odorata* son superiores a los valores reportados para las gomas de *A. tortuosa*, *A. occidentale* y *A. senegal*, respectivamente.

Tabla 3. Influencia de la concentración de goma sobre la relación de la viscosidad límite newtoniana y el índice de flujo de las dispersiones acuosas de goma de *C. odorata* y de las dispersiones de los exudados gomosos de *Acacia tortuosa*, *Anacardium occidentale* y *Acacia senegal*.

C (%w/v)	$\eta_{\infty CO}/\eta_{\infty AT}$	$\eta_{\infty CO}/\eta_{\infty AS}$	$\eta_{\infty CO}/\eta_{\infty AO}$	n_{CO}/n_{AT}	n_{CO}/n_{AS}	n_{CO}/n_{AO}
10	n.a.	4.37	2.38	n.a.	0.31	0.19
15	4.92	3.65	3.59	0.37	0.29	0.18
20	3.69	4.44	4.21	0.54	0.62	0.22
40	1.45	1.88	1.47	0.56	0.31	0.20

CO, AT, AO and AS significan los exudados gomosos *Cedrela odorata*, *Acacia tortuosa* (Muñoz et al., 2007), *Anacardium occidentale* y *Acacia senegal* (Mothe´ & Rao, 1999), respectivamente. n.a: AT datos no disponible para 10% p/v.

Un incremento en la temperatura de 5 °C a 30 °C, no influyó significativamente sobre la velocidad de cizalla crítica, limitando la región de la ley de la potencia o la forma de las curvas de flujo de las dispersiones acuosas de *C. odorata* al 15 % m/v, el índice de flujo de Sisko no varió (Figura 5, Tabla 4). A 30°C las dispersiones acuosas de la goma en estudio exhibió claras propiedades pseudoplásticas, lo cual se confirma por el valor del índice de flujo de Sisko (0,13). Las respuesta viscoelástico no fueron significativas, sin embargo no se evidenció una respuesta cercana a un comportamiento Newtoniano, a 30 °C.

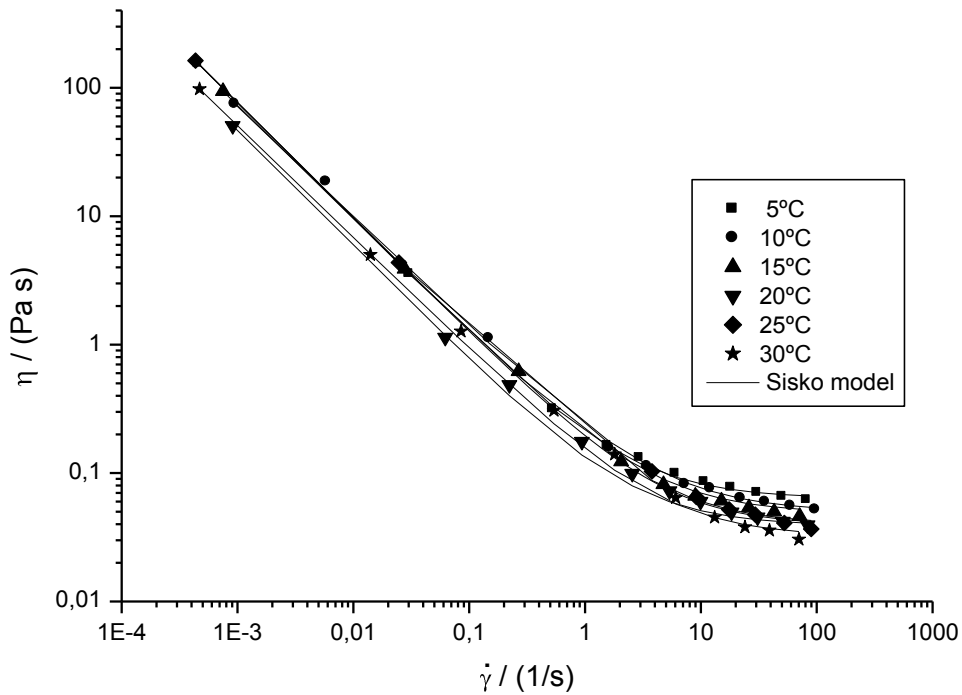


Figura 5. Influencia de la temperatura (5-30 °C) sobre las curvas de flujo de la dispersion con 15% (p) de goma de *Cedrela odorata*. Las líneas continuas corresponden al ajuste a la ecuación de Sisko. Véase el significado de los símbolos en la gráfica.

Table 4. Datos de correlación de la dispersión acuosas de la goma de *Cedrela odorata* (15 % m/v) a diferentes temperaturas sobre los parámetros del modelo de Sisko

T (°C)	η_{∞} (Pa·s)	K_S (Pa·s ⁿ)	n	Chi ²
5	64E-3	15E-2	0.10	6.0E-5
10	52E-3	19E-2	0.14	7.7E-1
15	49E-3	16E-2	0.12	4.3E-4
20	42E-3	9.4E-2	0.10	12E-4
25	39E-3	16E-2	0.10	5.0E-5
30	33E-3	12E-2	0.13	6.0E-3

χ^2 es un parámetro proporcional a la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores experimentales y los valores calculados para todos los puntos de datos. $R^2 > 0,9999$.

La influencia de la temperatura sobre la viscosidad newtoniana infinita, dependiente de la velocidad de cizalla derivada del modelo de Sisko se ajustó a una ecuación tipo Arrhenius como se muestra en la Figura 6.

$$\ln(\eta_{\infty T}/\eta_{\infty 293}) = (E/R) (1/T - 1/293^{\circ}\text{K})$$

Donde:

Viscosidad newtoniana a alta velocidad de cizalla a una determinada temperatura ($\eta_{\infty T}$)

Viscosidad newtoniana a alta velocidad de cizalla a 293 °Kelvin ($\eta_{\infty 293}$)

Energía de activación de flujo de la viscosidad newtoniana (**E**)

Constante de los gases (**R**)

Temperatura (**T**)

La energía de activación de flujo (E), para la zona de comportamiento newtoniano a alta velocidad de cizalla, fue de 17,4 ($\pm 1,2$) kJ/mol (P=0,95). Este valor es comparable a los exhibidos por las dispersiones acuosas de las gomas de *A. tortuosa* (19.5 kJ/mol, 40 % m/v) (Muñoz et al., 2007), *Albizia lebbbeck* (17.2 kJ/mol, 2% m/v), *Acacia senegal* (15 kJ/mol, 2% m/v), *Anacardium occidentale* (16.2 kJ/mol, 2% m/v) y *Acacia macrocarpa* (16.8 kJ/mol, 2% m/v) (De Paula y col., 2001).

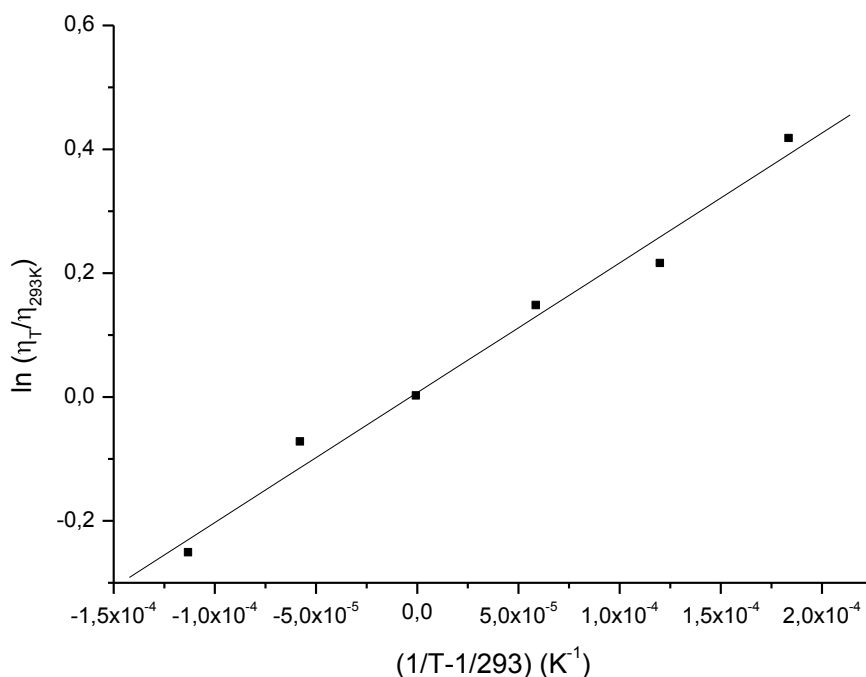


Figura 6 Logaritmo neperiano de la viscosidad límite newtoniana a alta velocidad de cizalla de la dispersión con 15% (p) de la goma de *Cedrela odorata*, relativizada respecto a su valor a 293 K, frente a $(1/T-1/293)$. La línea continua corresponde al ajuste a una ecuación tipo Arrhenius. ($R = 0.991$).

Comparación de los resultados de cizalla oscilatoria. Evaluación de la regla de Cox-Merz.

Los resultados obtenidos en el presente estudio de la influencia de la concentración y la temperatura sobre la reología de las dispersiones acuosas del exudado gomoso de *C. odorata*, hizo posible probar la aplicación de la regla de Cox-Merz bajo condiciones críticas para una respuesta viscoelástica tipo gel. Esta regla predice que la viscosidad en cizalla estacionaria es igual al argumento de la viscosidad compleja, a velocidades de cizalla y frecuencia angular con el mismo valor (Cox y Merz, 1958).

En este trabajo, la regla de Cox-Merz se aplicó a una concentración de la goma (10 % m/v, 20 °C) donde las dispersiones acuosas presentaron un comportamiento cercano a un gel y a una temperatura cercana a la transición de un comportamiento parecido a un gel a uno parecido a un fluido (15 % m/v, 25 °C). Los resultados obtenidos, Figura 7, demostraron claramente que la regla de Cox-Merz, no se cumplió a la concentración estudiada, indicando la formación de una estructura de tipo gel incipiente, la cual debe colapsar bajo cizalla constante, como es sugerido por el cociente $\eta / I\dot{\eta}^*$, cuyos valores estuvieron alrededor de 0.05, en el rango de frecuencia estudiada, Tabla 5. Como era de esperarse, la regla no se cumplió a las mayores concentraciones, donde se evidenció claramente una estructura tipo gel débil. De hecho, los valores de la relación $\eta / I\dot{\eta}^*$ decrecieron con la concentración de goma de *C. odorata*, independientemente del valor de frecuencia, Tabla 5.

Tabla 5. Influencia de la concentración sobre los valores de $\eta/I\dot{\eta}^*$ denotados como r^* , de dispersiones acuosas de *Cedrela odorata* (20 °C) a frecuencias seleccionadas.

C (%w/v)	$r^*(0,5 \text{ rad/s})$	$r^*(1 \text{ rad/s})$	$r^*(6,28 \text{ rad/s})$	$r^*(15 \text{ rad/s})$
10	0.052	0.045	0.044	0.054
15	0.048	0.048	0.075	0.114
20	0.018	0.021	0.048	0.086
40	0.015	0.015	0.022	0.033

La ecuación de la ley de las potencias y la ecuación de Sisko se usaron para interpolar el $I\dot{\eta}^*$ y los valores de η a las frecuencias y las velocidades de cortes correspondientes, respectivamente.

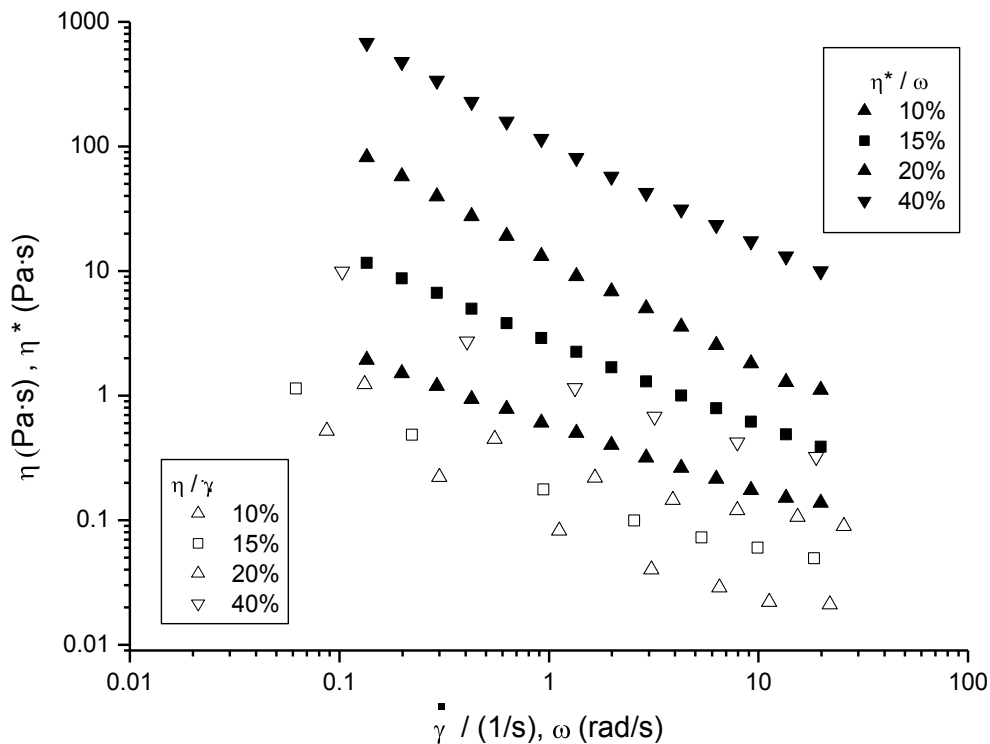


Figura 7 Influencia de la concentración de las dispersiones acuosas de goma de *Cedrela odorata* a 20 °C sobre η (viscosidad o viscosidad aparente) y $|\eta^*|$ (viscosidad compleja) en función de la velocidad de cizalla y de la frecuencia. Véase el significado de los símbolos en la gráfica.

Por otra parte, la influencia de la temperatura, Figura 8, muestra que la regla de Cox-Merz no se cumplió, aun cuando se evidenció una respuesta viscoelástica dinámica típica de un líquido (15 % m/v, 25 °C), lo cual se ha atribuido a una transición de una estructura tipo gel, a un estado de sol. No obstante, se observaron los mayores valores de la relación $\eta / |\eta^*|$ a 25 °C, Tabla 6, que aumento con la velocidad de cizalla / frecuencia, debido a que la dependencia respecto a la velocidad de cizalla de la viscosidad aparente es diferente a la dependencia de la viscosidad compleja respecto a la frecuencia. La desviación de la regla de Cox-Merz se hizo más evidente al disminuir la temperatura.

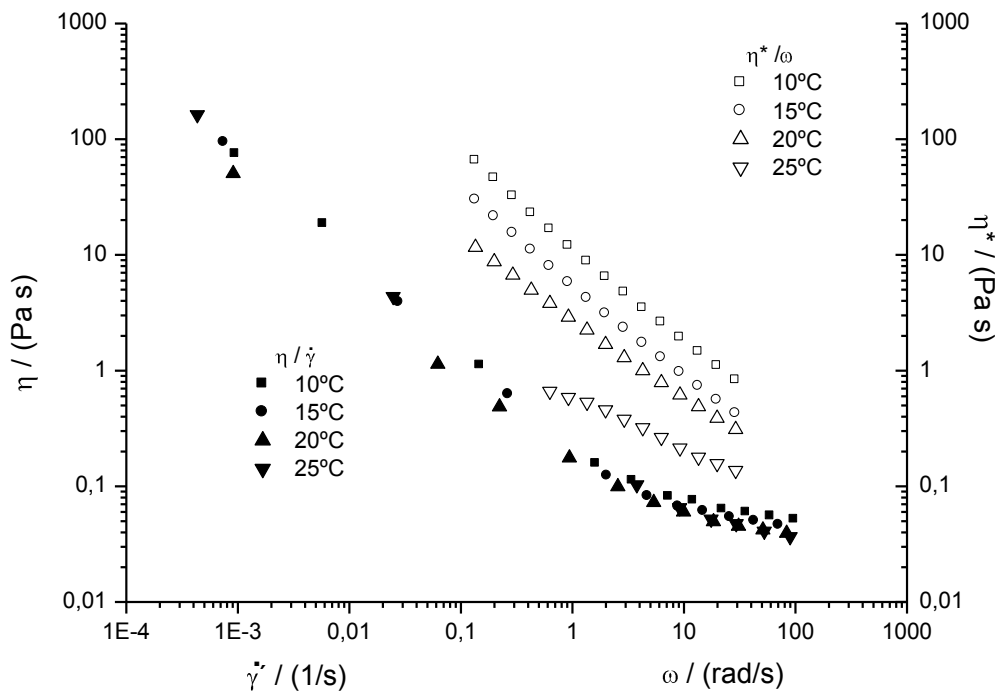


Figura 8. Influencia de la temperatura sobre η (viscosidad o viscosidad aparente) y $|\eta^*|$ (viscosidad compleja) de la dispersion acuosa con un 15% (p) de la goma de *Cedrela odorata* en funcion de la velocidad de cizalla y de la frecuencia. Véase el significado de los símbolos en la gráfica.

Tabla 6. Influencia de la temperatura sobre los valores de $\eta/|\eta^*|$ denotados como r^* , de dispersiones acuosas de *Cedrela odorata* (20 °C) a frecuencias seleccionadas.

T (°C)	$r^*(0,5 \text{ rad/s})$	$r^*(1 \text{ rad/s})$	$r^*(6,28 \text{ rad/s})$	$r^*(15 \text{ rad/s})$
10	0.019	0.020	0.034	0.052
15	0.035	0.037	0.061	0.095
20	0.048	0.048	0.075	0.114
25	0.048	0.032	0.262	0.298

La ecuación de la ley de la potencia y la ecuación de Sisko se usaron para interpolar el $|\eta^*|$ y los valores de η a las frecuencias y las velocidades de cortes correspondientes, respectivamente.

Se ha descrito que las dispersiones acuosas de los exudados gomosos producidos por *A. senegal* y *A. tortuosa*, no cumplen la regla de Cox-Merz. Es importante indicar que los valores de la relación $\eta / |\dot{\gamma}|$ de las dispersiones acuosas de la goma de *C. odorata* son comparables a los reportados para las dispersiones acuosas de la goma de *A. tortuosa* (40 % p/v, 20 °C) (Muñoz y col, 2007). El primero mostró valores de un orden de magnitud menor, indicando que los efectos de la cizalla sobre su estructura coloidal fueron mucho más drásticos. Por lo contrario, las dispersiones de gomas mesquita y arábica, que contenían NaCl 0,1 M (Goycoolea y col, 1995), si cumplieron la mencionada regla, y exhibieron propiedades viscoelásticas semejantes a un fluido. Este hecho, probablemente, se debe a un efecto de blindaje iónico sobre las interacciones repulsivas de las cadenas macromoleculares.

CONCLUSIONES

Las dispersiones acuosas del exudado gomoso de *Cedrela odorata* se caracterizan por presentar propiedades viscoelásticas más acusadas que las reportadas para las dispersiones de los exudados gomosos de *Acacia senegal* y *Acacia tortuosa*. Los resultados obtenidos con la técnica de cizalla oscilatoria de baja amplitud, indican la formación de una estructura tipo gel a una concentración crítica del 10% (p/v), a 20°C. A concentraciones superiores, los aumentos de los módulos de almacenamiento, G' , y de pérdidas, G'' , junto con el descenso de sus respectivas pendientes características a baja frecuencia indican un aumento de viscoelasticidad y se pueden atribuir a la existencia de

un mecanismo de relajación más lento. Esto puede ser debido a un aumento del número y complejidad de zonas de unión macromolecular transitorias. La transición gel-sol provocada por un aumento de temperatura, se evidenció por un aumento significativo de la dependencia respecto a la frecuencia, tanto de G' como de G'' en el intervalo de frecuencias más bajas, así como también por el incremento de los valores de la tangente de pérdidas.

El comportamiento de flujo en cizalla estacionaria es marcadamente no newtoniano. Se caracteriza por la ausencia de una zona newtoniana a baja velocidad de cizalla, a pesar de haber alcanzado velocidades de cizalla tan bajas como 10^{-3} s^{-1} . El valor promedio de los índices de flujo (0,11), es inferior al publicado para muchas gomas de exudados, mientras que la viscosidad límite newtoniana a alta velocidad de cizalla es superior a la media. La regla de Cox-Merz no se cumple en condiciones críticas para la formación de una estructura tipo gel incipiente, ni tampoco a temperaturas ligeramente superiores a la transición gel-sol a 25°C . Esto demuestra la complejidad de las interacciones inter-macromoleculares en las dispersiones acuosas del exudado gomoso de *C. odorata*.

AGRADECIMIENTO

Los resultados presentados son parte del proyecto de investigación (CTQ2007-66157), financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia, España y el Programa FEDER. Los autores expresan su agradecimiento por el apoyo financiero, y también por la subvención otorgada por la Universidad del Zulia (CONDES, Dirección de Relaciones Interinstitucionales) y FONACIT, Venezuela,

al profesor Fernando Rincón, para llevar a cabo un trabajo de investigación sobre reología de polímeros, en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sevilla, España.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS

Al-Assaf, S., Amar, V., & Phillips, G. O. (2008). Characterization of gum ghatti and comparison with gum arabic. In P. A. Williams, & G. O. Phillips (Eds.), *Gums and stabilisers for the food industry*, Vol. 14 (pp. 280–290). Cambridge: The Royal Society of Chemistry.

Al-Assaf, S., Phillips, G. O., Aoki, H., & Sasaki, Y. (2007). Characterization and properties of *Acacia senegal* (L.) Willd. var. *senegal* with enhanced properties (Acacia (sen) SUPER GUM™): part 1 – controlled maturation of *Acacia Senegal* var. *senegal* to increase viscoelasticity, produce a hydrogel form and convert a poor into a good emulsifier. *Food Hydrocolloids*, 21, 319–328.

Al-Assaf, S., Phillips, G. O., & Williams, P. A. (2005a). Studies on Acacia exudate gums: part I: the molecular weight of Acacia senegal gum exudate. *Food Hydrocolloids*, 19, 647–660.

Al-Assaf, S., Phillips, G. O., & Williams, P. A. (2005b). Studies on Acacia exudate gums: part II: molecular weight comparison of the Vulgares and Gummiferae series of Acacia gums. *Food Hydrocolloids*, 19, 661–667.

Anderson, D. M. W., & MacDougall, F. (1987). The amino acid composition and quantitative sugar–amino acid relationship in sequential Smith-degradation products from gum arabic (*Acacia senegal* (L.) Willd. *Food Additives and Contaminants*, 4, 125–132.

Beltrán, O., León de Pinto, G., Martínez, M., & Rincón, F. (2005). Comparación de los datos analíticos de las gomas de *Acacia macracantha*, *Acacia tortuosa* y otras Gummiferae. *Afinidad*, 62(517), 237–241.

Bozo, M. I., Martínez, M., León de Pinto, G., Michelena, E., & Guio, J. (2004). Selective cleavage of the uronosyl linkages present in *Cedrela odorata* gum exudates. *Ciencia*, 12, 215–220.

Buffo, R. A., Reineccius, G. A., & Oehlert, G. W. (2001). Factors affecting the emulsifying and rheological properties of gum Acacia in beverage emulsions. *Food Hydrocolloids*, 15, 53–66.

Chambon, F., & Winter, H. H. (1987). Linear viscoelasticity at the gel point of a crosslinking PDMS with imbalanced stoichiometry. *Journal of Rheology*, 31, 683–697.

Cox, W. P., & Merz, E. H. (1958). Correlation of dynamic and steady-flow viscosities. *Journal of Polymer Science*, 28, 619–622.

Doublier, J. L., & Cuvelier, G. (2006). Gums and hydrocolloids: functional aspects. In A. C. Eliasson (Ed.), *Carbohydrates in food* (2nd ed.). (pp. 233–272) Boca Raton: Taylor & Francis Group/LLC-CRC Press.

Elmanan, M., Al-Assaf, S., Phillips, W., & Williams, P. A. (2008). Studies on Acacia exudate gums: part VI. Interfacial rheology of *Acacia senegal* and *Acacia seyal*. *Food Hydrocolloids*, 22, 682–689.

Fauconnier, M. L., Blecker, C., Groyne, J., Razafindralambo, H., Vanzeveren, E., Marlier, M., et al. (2000). Characterization of two Acacia gums and their fractions using a Langmuir film balance. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 2709–2712.

Ferrer, D., Marquez, E., & León de Pinto, G. (2000). Use of *Cedrela odorata* gum exudate in the preparation of meat products. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia*, 23(3), 187–194.

Flindt, C., Al-Assaf, S., Phillips, G. O., & Williams, P. A. (2005). Studies on Acacia exudate gums part V. Structural features of *Acacia seyal*. *Food Hydrocolloids*, 19, 668–701.

González de Troconis, N., Martínez, M., León de Pinto, G., & Bhasas, A. (2001). Estudio químico y espectroscópico del polisacárido de la goma de *Cedrela odorata*. *Ciencia*, 9(2), 235–293.

Goycoolea, F. M., Morris, E. R., Richardson, R. K., & Bell, A. E. (1995). Solution rheology of mesquite gum in comparison with gum arabic. *Carbohydrate Polymers*, 27, 37–45.

Jiménez-Ávalos, H. A., Ramos-Ramírez, E. G., & Salazar-Montoya, J. A. (2005). Viscoelastic characterization of gum Arabia and Maize starch mixture using the Maxwell model. *Carbohydrate Polymers*, 62, 11–18.

Kumbhare, V., & Bhargava, A. (1999). Studies on the nutritional composition of *Sterculia* species. *Journal of Food Science and Technology*, 36, 542–544.

Lapasin, R., & Prici, S. (1995). *Rheology of industrial polysaccharides. Theory and applications*. London: Blackie Academic & Professional/Chapman & Hall.

León de Pinto, G., Martínez, M., & Sanabria, L. (2001). Structural features of the polysaccharide gum from *Acacia glomerosa*. *Food Hydrocolloids*, 15, 461–467.

López-Franco, Y. L., Valdez, M. A., Hernández, J., Calderón de la Barca, A. M., Rinaudo, M., & Goycoolea, F. M. (2004). Macromolecular dimension and mechanical properties of monolayer films of Sonorean mesquite gum. *Macromolecular Bioscience*, 4, 865–874.

McClements, D. J. (2005). *Food emulsions. Principles, practices, and techniques* (2nd ed.). Boca Raton: CRC Press.

Martínez, M., León de Pinto, G., Bozo de González, M., Herrera, J., Oulyadi, H., & Guilhaudis, L. (2008). New structural features of *Spondias purpurea* gum exudate. *Food Hydrocolloids*, 22, 1310–1314.

Mills, P. L., & Kokini, J. L. (1984). Comparison of steady shear and dynamic viscoelastic properties of guar and karaya gums. *Journal of Food Science*, 49, 1–9.

Mothé, C. G., & Rao, M. A. (1999). Rheological behavior of aqueous dispersions of cashew gum and gum arabic: effect of concentration and blending. *Food Hydrocolloids*, 13, 501–506.

Muñoz, J., Rincón, F., Alfaro, M. C., Zapata, I., de la Fuente, J., Beltrán, O., & León de Pinto, G. (2007). Rheological properties and surface tension of *Acacia tortuosa* gum exudate aqueous dispersions. *Carbohydrate Polymers*, 70, 198–205.

Nussinovitch, A. (1997). *Hydrocolloid applications. Gum technology in the food and other industries*. London: Blackie Academic & Professional/Chapman & Hall.

Oliveira, J. D., Silva, D. A., de Paula, R. C. M., Feitosa, J. P. A., & Paula, H. C. B. (2001). Composition and effect of salt on rheological and gelation properties of *Enterolobium contortisiliquum* gum exudate. *International Journal of Biological Macromolecules*, 29, 35–44.

De Paula, R. C. M., & Rodrigues, J. F. (1995). Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. *Carbohydrate Polymers*, 26, 177–181.

De Paula, R. C. M., Santana, S. A., & Rodrigues, J. F. (2001). Composition and rheological properties of *Albizia lebbek* gum exudate. *Carbohydrate Polymers*, 44, 133–139.

Sanchez, C., Renard, D., Robert, P., Schmitt, C., & Lefebvre, J. (2002). Structure and rheological properties of *Acacia* gum dispersions. *Food Hydrocolloids*, 16, 257–267.

Seisun, D. (2002). Overview of the hydrocolloid market. In P. A. Williams, & G. O. Phillips (Eds.), *Gums and stabilisers for the food industry*, Vol. 11 (pp. 3–9). Cambridge: Royal Society of Chemistry.

Sisko, A.W. (1958). Flow of lubricating greases. *Industrial Engineering and Chemistry*, 50, 1789–1792.

Sittikijyothin, W., Torres, D., & Gonçalves, M. P. (2005). Modelling the rheological behaviour of galactomannan aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*, 59, 339–350.

Tadros, T. (2004). Application of rheology for assessment and prediction of the longterm physical stability of emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 108–109, 227–258.

Tan, C. T. (2004). Beverage emulsions. In S. E. Friberg, K. Larsson, & J. Sjoblom (Eds.), *Food emulsions* (4th ed.). (pp. 485–524) Boca Raton: CRC Press.

Vinod, V. T. P., Sashidhar, R. B., Suresh, K. I., Rama-Rao, B., Vijaya, U. V. R., & Prabhakar- Rao, T. (2008). Morphological, physico-chemical and structural characterization of gum kondagogu (*Cochlospermum gossypium*): a tree gum from India. *Food Hydrocolloids*, 22, 899–915.

Wagner, R., Simas, F. F., Sasaki, G. L., Iacomini, M., Da Silva, M. A., & Gorin, P. A. J. (2008). A high-viscosity glycoylucuronomannan from the gum exudate of *Vochysia thyrsoidea*: comparison with those of other *Vochysia* spp. *Carbohydrate Polymers*, 72, 382–389.

Whistler, R. L. (1993). Exudate gums. In R. L. Whistler, & J. N. BeMiller (Eds.), *Industrial gums, polysaccharides and their derivative* (3rd ed.). (pp. 309–340) New York: Academic Press.

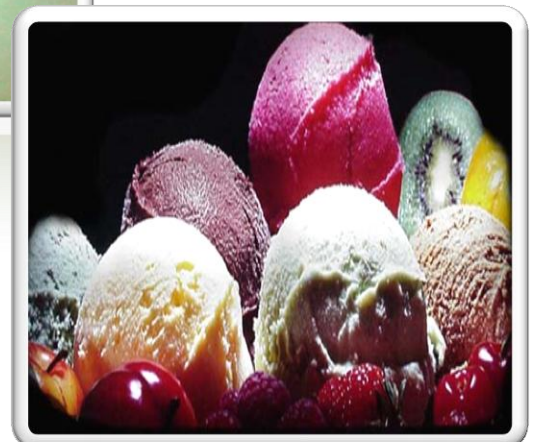
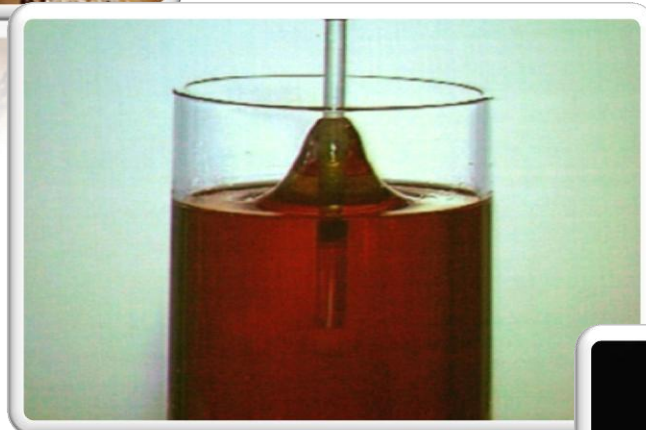
Williams, P. A., & Phillips, G. O. (2003). The use of hydrocolloids to improve food texture. In B. M. McKenna (Ed.), *Semi-solid foods. Texture in foods*, Vol. 1. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd/ CRC Press. (Chapter 11).

Williams, P. A., Phillips, G. O., & Randall, R. C. (1990). Structure–function relationships of gum arabic. In G. O. Phillips, D. J. Wedlock, & P. A. Williams (Eds.), *Gums and stabilisers for the food industry*, Vol. 5 (pp. 25–36). Oxford: IRL Press (Oxford University Press).

Capítulo 4

Caracterización fisicoquímica y reológica de las dispersiones acuosas de la goma de semilla de *Prosopis juliflora*

Fernando Rincón, José Muñoz, Pablo Ramírez, Hortensia Galán, M. Carmen Alfaro, (2013). Physicochemical and rheological characterization of *Prosopis juliflora* seed gum aqueous dispersions. *Artículo aceptado para su publicación Food Hydrocolloids* (2013).



RESUMEN

Se ha aislado la goma de semilla de *Prosopis juliflora* y se han determinado su contenido en proteína (0,60%), grasa (0,55%), carbohidratos totales (98,46%), su rotación específica (+64,01) y viscosidad intrínseca (11,78 dL/g), lo que ha permitido calcular su peso molecular. La goma ha resultado ser una galactomanano con relación M/G de 1,74. Se ha estudiado la reología de dispersiones acuosas concentradas de esta goma en el intervalo de 0,6 a 1,4 % (m/v). Los espectros mecánicos obtenidos indican la formación de disoluciones macromoleculares con estructura de ovillo que dan lugar a entramados estructurales basados en entrelazamientos. El tiempo de relajación terminal, estimado en cada caso partir del espectro mecánico, aumenta con la concentración de goma. La frecuencia de cruce, el tiempo de relajación terminal, y los correspondientes módulos viscoelásticos dinámicos de la dispersión al 1% m/v se han comparado con los de otras gommas galactomananos, comerciales y no tradicionales. Las curvas de flujo obtenidas en cizalla estacionaria se caracterizan por una zona newtoniana a baja velocidad de cizalla y una región pseudoplástica por encima de una velocidad de cizalla crítica y se han ajustado a la ecuación empírica de 2 parámetros propuesta por Morris, 1990. La viscosidad específica, calculada a partir de la viscosidad límite newtoniana a baja velocidad de cizalla, depende del parámetro de solapamiento, de acuerdo con una ecuación tipo potencial con un exponente de 3,7. La influencia de la temperatura de la viscosidad límite newtoniana a baja velocidad de cizalla y de la viscosidad aparente a 10 s^{-1} , para la dispersión al 1% m/v se ha ajustado a una ecuación tipo Arrhenius, siendo la energía de activación a 10 s^{-1} mucho menor que a las velocidades de cizalla asociadas a la zona newtoniana a baja velocidad de cizalla. La disminución de la temperatura de 25°C a 5°C apenas influye en la amplitud del esfuerzo crítico en cizalla oscilatoria, pero causa un aumento tanto del tiempo de relajación terminal, como de los módulos de almacenamiento (G'') y de pérdidas (G'''). Se ha comprobado que el grado de incumplimiento de la regla Cox-Merz depende de la temperatura y de la concentración de goma.

Palabras clave: Galactomananos, *Prosopis juliflora*, caracterización fisicoquímica, reología, viscoelasticidad, polisacáridos.

ABSTRACT

The gum from *Prosopis juliflora* seed was isolated and its protein (0.60 %), fat (0.55%) and total carbohydrate (98.46%) percentages, specific rotation (+64.01), intrinsic viscosity (11.78 dL/g) and calculated molecular weight were determined. This gum turned out to be a galactomannan with an M/G ratio of 1.74:1. The rheology of concentrated aqueous dispersions of this gum was studied as a function of gum concentration in the (0.6-1.4) %w/v range. The mechanical spectra were consistent with the occurrence of random-coil macromolecular solutions forming entanglement networks. The terminal relaxation time estimated from mechanical spectra increased with gum concentration. The crossover frequency, terminal relaxation time and corresponding viscoelastic moduli of the 1% w/v dispersion were compared to those of commercial and non-traditional galactomannan gums. Steady-shear flow curves showed a low-shear Newtonian region, shear thinning behaviour above a critical shear rate and fitted the 2-parameter empirical model proposed by Morris, 1990. The specific viscosity derived from the zero-shear viscosity scaled with the coil overlap parameter with an exponent of 3.7. An Arrhenius-type equation fitted the temperature dependence of the zero-shear viscosity and of the apparent viscosity at 10 s^{-1} , for the 1% w/v dispersion. The energy of activation for the latter shear rate was much lower than for the former. Decreasing temperatures from 20°C to 5°C hardly influence the critical stress amplitude but brought about a small increase in the terminal relaxation time and greater values of G'' and G''' . Deviations from the Cox-Merz rule were found to depend on both the gum concentration and temperature.

Keywords: Galactomannans, *Prosopis juliflora*, physicochemical characterization, rheology, viscoelasticity, polysaccharides.

INTRODUCCIÓN

Los hidrocoloides, son ampliamente usados en la industria alimentaria como agentes espesantes, gelificantes, estabilizadores de diferentes tipos de dispersiones, fibras dietarias, inhibidores de la cristalización e incluso como emulsionantes (Seisun, 2012, Williams y Phillips, 2009; Dickinson, 2003). Adicionalmente, estos polisacáridos son ampliamente usados en las industrias agro-química, cosmética, farmacéutica, textiles y adhesivos (Nussinovitch, 1997; Phillips y Williams, 2009; Imeson, 2010; Braun y Rosen, 2010).

Actualmente, los consumidores a nivel mundial ejercen presión a las compañías para el uso de aditivos naturales en las formulaciones de sus productos alimenticios. Esto implica que las aplicaciones en alimentos de biopolímeros sintéticos y semi-sintéticos, tendrá una importancia decreciente. Además existen otras razones tales como: escasez e inseguridad en el suministro, calidad y estabilidad de los precios de las gomas tradicionales, lo cual ha incentivado la búsqueda de nuevas materias primas renovables capaces de producir gomas naturales con valor agregado y excelentes propiedades funcionales.

El conocimiento de las propiedades reológicas de dispersiones acuosas de goma en los alimentos es esencial para evaluar a) la consistencia de los productos comerciales en estado de reposo, b) propiedades de textura (sensación en la boca, la cremosidad), extendibilidad, capacidad de vertido. c)

el diseño de operaciones unitarias (bombeo, mezcla, intercambio de calor, embotellado, envasado) y d) el desarrollo de la ingeniería de producto

Las propiedades reológicas de dispersiones acuosas de gomas varían significativamente de una goma a otra, dependen del tipo de estructura y de las condiciones extrínsecas de los sistemas fluidos alimenticios (Marcotte, y col., 2001).

Los galactomananos se encuentran principalmente en el endospermo de las semillas de leguminosas, como depósitos de almacenamiento en la pared celular y fuente de energía de reserva. Los galactomananos son polisacáridos neutros constituidos por unidades de manosa y galactosa, presentan una estructura molecular lineal formada por cadenas de D-manosa con enlaces en posición β -(1-4), en la cual se unen varias ramas de D-galactosa mediante enlaces α -(1-6). Los dos galactomananos de mayor importancia comercial son los obtenidos del endospermo de las semillas de los árboles de *Cyamopsis tetragonolobus* (goma guar) y *Ceratonia siliqua* (locust bean) (Seisun, 2012). Luego sigue la goma tara producida por *Caesalpinia spinosa* y goma de fenugreek producida por *Trigonella foenum Graecum* L., que se utilizan en un grado mucho menor (Wielinga, 2009). Se ha reportado una relación Galactosa/manosa (M/G) de 1.8, 3.5, 3.1 y 1.2, respectivamente (Dakia y col., 2008; Brummer y col., 2003). Estas gomas pueden formar soluciones viscosas a bajas concentraciones, que son ligeramente afectada por el pH, la adición de electrolitos y el tratamiento térmico (Sittikijyothin y col., 2005).

Los galactomananos son muy versátiles presentan diferentes aplicaciones tales como espesantes, estabilizadores de emulsión, formación de película, y como inhibidores de la cristalización y sinéresis; además de la industria de alimentos tienen aplicación en varios campos productos farmacéuticos, cosméticos, cuidado personal, textil, papel, minería, explosivo, y perforación de yacimientos petroleros (Nussinovitch, 1997; Wielinga, 2009; Braun & Rosen, 2010). Otra propiedad interesante de los galactomananos es su capacidad para formar mezclas sinérgicas con otros polisacáridos tales como xantana y kappa-carragenatos, debido a que forman soluciones altamente viscosas y geles más fuertes (Morris, 1980; Wielinga, 2009; Sworn, 2010; Pinheiro y col., 2011).

La importancia de los galactomananos ha incentivado la búsqueda de nuevas fuentes. Diversos estudios se han publicado acerca de la caracterización físico-química y las propiedades reológicas de fuentes no tradicionales de galactomananos, tales como: *Leucaena leucocephala* (Lombardi y Ramalho, 2003), *Gleditsia triacanthos*, *Sophora japonica*, *Adenanthera pavonina* y *Caesalpinia pulcherrima* (Sciarini y col., 2009; Cerqueira y col., 2009; Bourbon y col., 2010) *Lallemania royleana* (Razavi y Karazhiyan, 2009; Farahnaky y col., 2010), *Dimorphandra gardneriana* (Cunha y col., 2009) y *Mucuna flagellipes* (Nwokocha y Williams, 2009).

El género *Prosopis* (mesquites) son leguminosas pertenecientes a la subfamilia de las Mimosaceae. Se han identificado 44 especies del género

Prosopis (López-Franco y col., 2006). Estas especies se reproducen y sobreviven en zonas con suelos pobres en nutrientes y de baja humedad; con altas temperatura, alta tasa de evapotranspiración y con elevadas precipitaciones (Vilela y Ravetta, 2005). La información disponible sobre las propiedades fisicoquímicas y reológicas de gomas de semillas de *Prosopis* spp son escasas. Las dispersiones acuosas de las gomas de semilla de las especies de *P. flexuosa* (Ibañez y Ferrero, 2003) *P. Pallida* (Chaires-Martínez y col., 2008) y *P. Chilensis* (Estévez y col., 2012) presentan un comportamiento pseudoplástico y propiedades viscoelásticas, a 20 °C. Se ha reportado que el polisacárido aislado de la goma de semilla de *P. juliflora*, localizadas en Brasil están constituido principalmente por manosa y galactosa (galactomanano), con una relación Manosa/Galactosa (M/G) en un rango de 1,1 a 1,6 y viscosidad intrínseca límite de 9,4 dl/g (Azero y Andrade, 2002; 2006; Pinto-Vieira y col., 2007). Por otra parte, las dispersiones acuosas de la goma estudiada exhiben un comportamiento pseudoplástico y propiedades viscoelásticas, a una concentración de 0.5 m/v (Azero y Andrade, 2006).

Prosopis juliflora es un árbol que mide de 5-12 m de altura, ampliamente diseminado en diferentes municipios del estado Zulia, Venezuela, Sur américa. Conocido vulgarmente con el nombre de “cuji yaque” (Clamens y col., 2000). El objetivo de este trabajo ha sido realizar un estudio de propiedades fisicoquímicas y reológicas de las dispersiones acuosas de la goma de semilla de *P. juliflora*. Se ha estudiado la influencia de la concentración de la goma y de la temperatura sobre las propiedades de flujo en cizalla estacionaria y las

propiedades de viscoelasticidad dinámica lineal. Para el mejor conocimiento de los autores este es el primer trabajo que proporciona modelos de curvas de flujo para dispersiones acuosas de la goma de semilla de *P. juliflora* e información acerca de la influencia de la temperatura sobre las curvas de flujo, rango de viscoelásticidad dinámica lineal, espectros mecánicos y regla de Cox Merz.

MATERIALES Y MÉTODOS

Origen de la goma de *Prosopis juliflora*

Las vainas maduras de *P. juliflora* (Sw.) DC, fueron colectadas por los autores en marzo-abril (estación no lluviosa) en la ciudad de Maracaibo, Estado Zulia, Venezuela, América del Sur, ubicado entre las coordenadas geográficas del 10 ° 40 '33" de latitud norte y 71 ° 38 '29" de longitud oeste, a una altura promedio de 33 m sobre el nivel del mar. La identificación botánica de los especímenes fue realizada por la Doctora Lourdes Cárdenas, Botánica Taxonomista de la Universidad Central de Venezuela (UCV). Las vainas colectadas se trasladaron al laboratorio, se secaron y seguidamente se separó la cubierta para extraer las semillas.

Extracción de la goma de semilla de *P. juliflora*

Se usó el protocolo reportado por Pinto-Vieira y col., 2007, para la extracción del galactomanano de la muestra estudiada en este trabajo. Las semillas se adicionaron en un recipiente que contenía agua destilada a 100 °C, por 25 min, y se almacenaron a 4 °C por 12 h, hasta que aumentó su volumen

inicial. Posteriormente, se eliminó la cubierta de las semillas y el endospermo se separó del germen. El endospermo aislado se sometió a sucesivas extracciones acuosas a 85 °C. Por lo tanto, las principales sustancias presentes en la cubierta de la semilla y el germen (proteínas, lípidos, fibras crudo y polisacáridos de xilosa y pentosa) que podrían contaminar los polisacáridos se separaron del endospermo antes de la extracción del galactomanano. La solución viscosa resultante se filtró en una malla de poliéster (5 µm), se liofilizó (-40°C, 133x 10⁻³ mBar), LABCONCO, Freezone 6 y pulverizo en una licuadora Oster de 500 Watt.

Composición fisicoquímica de la goma de semilla de *Prosopis juliflora*

Métodos generales

El contenido de humedad se determinó según norma AOAC, (1975). El contenido de ceniza se determinó incinerando la muestra en un horno mufla a 500 °C durante 8 h, hasta la determinación de peso constante. Se empleó el método de Kjeldahl para cuantificar el contenido de nitrógeno total; el factor de conversión de 5,87 se usó para calcular el contenido de proteína. El contenido de grasa se determinó con base al extracto etéreo obtenido a partir de 2 g de gomas de *Prosopis*, se usó un equipo de extracción Soxhlet System HT 1043 por 16 h, empleando como disolvente de extracción una mezcla de éter etílico: éter de petróleo en proporción 1:1. Los Carbohidratos totales se determinaron por la diferencia entre 100 y la suma de todos los componentes. La rotación óptica de las soluciones acuosas de la goma de *P. juliflora* al 0.5 % (m/v) se midieron en un Polarímetro Perkin-Elmer (Modelo 343) a 589 nm.

Determinación de la viscosidad intrínseca y del peso molecular viscosimétrico (M_v)

Se prepararon soluciones de goma de *P. juliflora* al 1 % en NaCl 0,1 M. Las mediciones se realizaron en un viscosímetro capilar Ubbelohde (Cannon Instruments, modelo I-71), a $25 \pm 0,1$ ° C. El peso molecular viscosimétrico (M_v) se calculó a partir de los valores obtenidos de viscosidad intrínseca en la ecuación de Mark-Houwink: $\eta = (K \cdot M_v^\alpha)$, Donde K ($5,13 \times 10^4$) y α (0,72), constantes reportada para la goma guar (Beer y col., 1999).

Composición de azúcares por caracterización cromatográfica (HPLC).

La muestra (100 mg) se hidrolizó con ácido sulfúrico (1N, 10 mL), por 8 h a 100 °C. El hidrolizado se neutralizó con carbonato de bario, se filtró con papel Whatman N° 1, y se redujo en volumen. La composición de azúcar se determinó por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Se empleó un cromatógrafo Water 410, provisto con un detector de índice de refracción, y una columna Nova-Pack amino (4,6 mm x 250 mm). Se usó una mezcla de acetonitrilo: agua (85:15), como disolvente a un flujo determinado (1,0 mL / min). Se usaron patrones estándares de diferentes carbohidratos (arabinosa, glucosa, ramnosa, xilosa, manosa y galactosa).

Caracterización reológica

Preparación de las dispersiones acuosas de la goma de P. juliflora

Las dispersiones acuosas de la goma de *P. juliflora* se prepararon a diferentes concentraciones (0,6, 0,7, 0,8, 1, 1,2 y 1,4% m/v), a temperatura

ambiente ($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$). Se adicionó azida sódica como conservante a una concentración de 0,02 % m/v. Las dispersiones se agitaron (800 rpm, 1 h), posteriormente se calentó en un baño de agua ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 min) y finalmente se agitó de nuevo durante 2 h.

Determinación de las propiedades reológicas de las dispersiones acuosas de la goma de P. juliflora

Las pruebas reológicas se realizaron 24 h después de preparadas las dispersiones acuosas. Las mediciones reológicas de las dispersiones acuosas a diferentes concentraciones (0.6–1.4% m/v), a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, se realizaron en un reómetro RS-100 Thermo Haake. Se utilizó un sistema de sensor doble cono ($1^{\circ}\text{ Ri: } 32\text{ mm}$, $\text{Re: } 32,35\text{ mm}$) con la finalidad de obtener mayor sensibilidad en las mediciones viscoelásticas. Se evaluó la influencia de la temperatura ($5\text{--}30^{\circ}\text{C}$) sobre la dispersión acuosa de la goma de *P. juliflora* preparada a una concentración de 1% m/v. Un circulador de agua termostático marca Phoenix (Thermo-Haake), se utilizó para controlar la temperatura ($\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Se realizaron barridos de esfuerzo en cizalla oscilatoria a 1Hz para estimar el intervalo viscoelástico lineal, en intervalos de esfuerzos de cizalla que dependieron en cada caso de la concentración de goma estudiada. Se llevaron a cabo barridos de frecuencia en cizalla oscilatoria de baja amplitud para determinar los correspondientes espectros mecánicos, en un intervalo de frecuencias comprendido entre 1 y 100 rad s^{-1} . Las propiedades de flujo en cizalla estacionaria se determinaron, entre 1 y 800 s^{-1} , mediante curvas de flujo

multi-paso, usando la modalidad de funcionamiento basada en una consigna de velocidad de cizalla controlada.

El tiempo de equilibrio, después de añadida la muestra en el sensor, fue de 600 seg, con el fin de garantizar el mismo tiempo de relajación después de cargada la muestra. Los resultados obtenidos son el promedio de 2 o 3 mediciones independientes, y están aproximados a $\pm 5 \%$ para las curvas de flujo y $\pm 12 \%$ para SAOS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Rendimiento y composición fisicoquímica de la goma de semilla de *P. juliflora*

El rendimiento obtenido al aplicar el protocolo de extracción descrito fue de 14.80% de galactomannano, valor similar a los reportados para especies de *Prosopis juliflora* localizadas en Brasil (10-14%) (Pinto-Vieira y col., 2007) y (16%) (Azero y Andrade, 2002); *Prosopis pallida* (14%) (Chaires-Martínez y col., 2008); *Prosopis* spp (14,2%) (López-Franco y col., 2013.), pero menor a los exhibidos por *Prosopis chliensis* (24,9%) (Estévez y col., 2004.), *Dimorphandra gardneriana* (31%) (Cunha y col., 2009) y *Gleditsia triacanthos* (23,06-34,16%) (Sciarini y col., 2009). Al realizar una revisión minuciosa de las publicaciones referidas, se evidenció que el rendimiento de galactomanano puro obtenido de las semillas de *Prosopis juliflora* en este trabajo, fue similar al reportado para *Prosopis* spp obtenido por precipitación con etanol. Adicionalmente, los valores del rendimiento dependen del método de separación usado y tratamiento

químico aplicado para la extracción del galactomanano (Ibañez & Ferrero, 2003; Dakia et al., 2008; Cerqueira et al 2009), así como también del origen, anatomía y morfología de la semilla, de las características particulares para cada especie y de las condiciones edafoclimáticas en las que se encuentre.

Los parámetros fisicoquímicos de la goma de *Prosopis juliflora* se muestran en la Tabla 1. El contenido de proteína de la goma estudiada (0.60 %) es similar a los valores reportados para especies de *Prosopis juliflora* localizadas en Brasil (Azero y Andrade, 2002; 2006), pero menor a los publicados para las gomas de semilla de *Diomorphandra gardneriana Tul* (1.75 %) (Cunha y col., 2009), *P. pallida* (1.02 %) (Chaires-Matínez y col., 2008), *Cyamopsis tetragonolobus* (3.46 %) and *Ceratonia siliqua* (4.57 %) (Wu y col., 2009). Los carbohidratos totales son comparables a los valores descritos para la goma de semilla de *Prosopis* spp (Azero y Andrade, 2002; Chaires-Martínez y col., 2008; López-Franco y col., 2013). La goma de *P. juliflora* exhibe un comportamiento dextrógiro, como se ha observado para galactomananos (Tako y col., 1984; Murwan y col., 2012). Los valores de viscosidad intrínseca [] y peso molecular viscosimétrico [], de la goma de semilla estudiada, Tabla 1, se corresponden con los resultados obtenidos previamente para gomas de semilla de *Prosopis* ssp (Azero y Andrade, 2006; López-Franco y col., 2013) y otra gomas de semilla (Cerqueira y col., 2009;). La viscosidad intrínseca de la goma de semilla de *P. juliflora* investigada (11.78 dl/g), es significativamente mayor que el valor publicado previamente para esta especie (9.4 dl/g) (Azero y Andrade, 2006), y al valor exhibido para las gomas de semilla de *Gleditsia*

triacanthos (10.42 dl/g) y *Adenantha pavonina* (10.42 dl/g) (Cerqueira y col., 2009), pero comparable a los valores reportados para las gomas de semilla de *Caesalpinia pulcherrima* (11.34 dl/g) (Cerqueira y col., 2009) y *Prosopis* spp (12.36 dl/g) (López-Franco y col., 2013). Las gomas comerciales derivadas de las especies *Cyamopsis tetragonolobus*, *Ceratonia siliqua* y *Caesalpinia spinosa*, exhiben valores significativamente mayores de viscosidad intrínseca 15.08 dl/g, 14.20 dl/g y 14.55 dl/g, respectivamente (Wu y col., 2009). El peso molecular viscosimétrico, Tabla 1, es similar a los publicados para gomas de semillas de diferentes especies de *Prosopis* (Azero y Andrade, 2006; López-Franco y col., 2013).

Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos de la goma de semilla de *Prosopis juliflora*

Parámetros	
Humedad (%)	8.94
Ceniza (%)	0.39
Proteína (%)	0.60
Grasa (%)	0.55
Carbohidratos totales (%) ^a	98.46
Rotación específica ([α] _D)	+ 64.01
Viscosidad intrínseca (mL/g)	1178
Peso molecular ($M_v \times 10^6$)	1.14

^aEl contenido total de carbohidratos se calculó por diferencia 100% sobre base seca

Análisis cromatográfico de la goma de semilla de *P. juliflora*

Los resultados obtenidos por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), Tabla 2, revelaron la presencia de manosa y galactosa como componentes mayoritarios y una menor cantidad de glucosa. Estos resultados confirman que el polisacárido aislado del endospermo de la semilla de *P. juliflora* es un galactomanano (98.48 % m/v de galactosa más manosa). La presencia de una cantidad menor de glucosa puede atribuirse a una estructura más compleja del polisacárido o probablemente, a contaminaciones procedentes de la cubierta seminal (tegumento o testa) de la semilla (López-Silva y Gonçalves, 1990). De acuerdo con este análisis, la relación manosa/galactosa (M/G) de la goma estudiada (1.74), es muy similar a la reportada para la goma guar (1.80) (Azero y Andrade, 2002, Pinheiro y col., 2011), y se encuentra en el rango de los valores publicados para las gomas de semilla de *P. juliflora* (1.64), *P. pallida* (1.02), *Prosopis* spp (1.54) y *P. fleuxosa* (2.1) (Azero y Andrade, 2006; Chaires-Martínez y col., 2008; López-Franco y col., 2013; Ibañez y Ferrero, 2003).

Los resultados obtenidos en este estudio viscosidad intrínseca, peso molecular viscosimétrico y la composición de azúcares sugieren que el polisacárido obtenido del endospermo de la semilla de *P. juliflora* es un galactomanano, con características fisicoquímicas similares a los galactomananos comerciales.

Tabla 2. Composición de polisacáridos y la relación (M/G) de la goma de semilla de *P. juliflora*.

Composición de Azúcares (%)	
Manosa	62.52
Galactosa	35.92
Glucosa	1.52
Galactomanano (M + G)	98.48
Relación M/G	1.74

La determinación se realizó por duplicado en un HPL

Influencia de la concentración de las dispersiones acuosas de la goma de *P. juliflora* sobre las propiedades reológicas

Cizalla oscilatoria de baja amplitud (SAOS) de dispersiones acuosas de la goma de P. juliflora.

El intervalo viscoelástico lineal (RVL) se ha determinado mediante barridos de esfuerzo en cizalla oscilatoria a 1Hz en un intervalo de esfuerzo de 0,03 a 40 Pa.

El esfuerzo crítico que marca la salida de la zona viscoelástica lineal aumenta con la concentración de goma, en un rango de aproximadamente 0,1Pa a 10 Pa, Figura 1, lo cual sugiere un progresivo incremento del grado de asociación entre macromoléculas. Los valores correspondientes de deformación crítica varían entre 0,016 y 0,3.

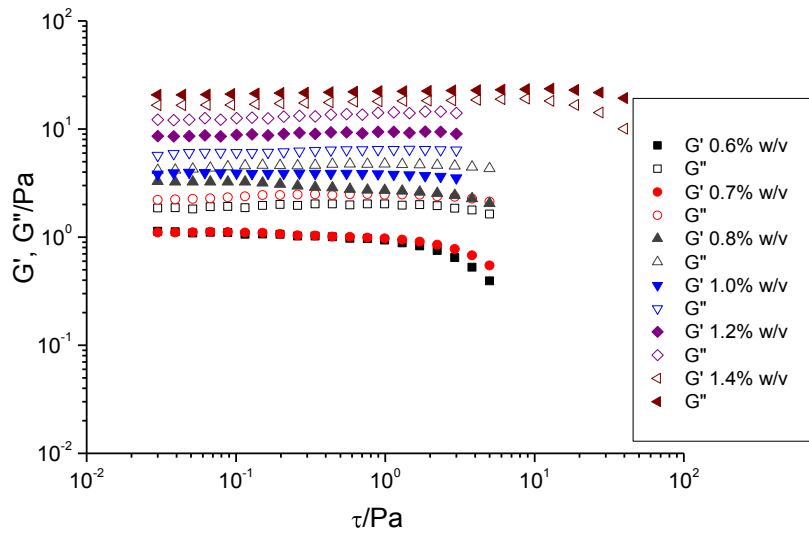


Figura 1. Barridos de esfuerzo en cizalla oscilatoria a 1 Hz en función de la concentración de goma de semilla de *Prosopis juliflora* (0,6-1,4) % m/v. Temperatura: 20°C. Símbolos cerrados: Módulo de almacenamiento (G'). Símbolos abiertos: módulo de pérdidas (G'')

Se realizaron ensayos de barridos de frecuencia dentro del intervalo viscoelástico lineal en función de la concentración de la goma de *P. juliflora*, a $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$, Figura 2. Los resultados obtenidos son típicos de productos líquidos y coherentes con la formación de disoluciones macromoleculares, cuya estructura se basa en la formación de entramados estructurales ("networks") basados en entrelazamientos ("entanglements") (Ross Murphy, 1995).

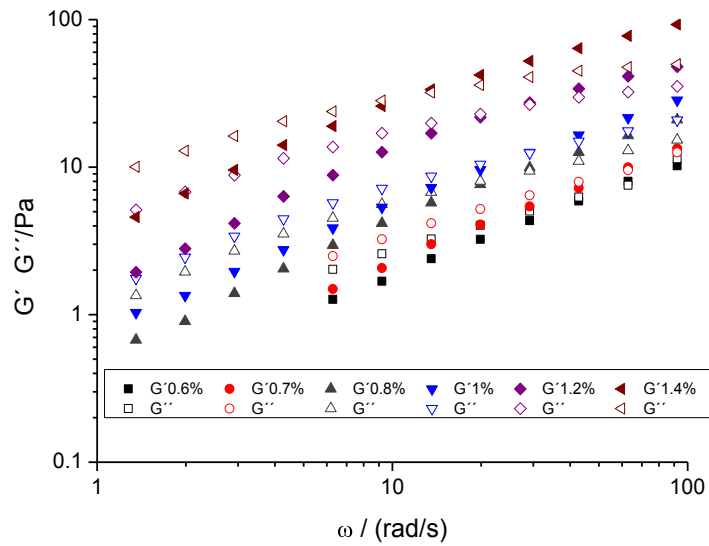


Figura 2. Espectros mecánicos (1,35-92 rad/s) en función de la concentración de goma de semilla de *Prosopis juliflora* (0,6-1,4) % m/v. Temperatura: 20°C. Símbolos cerrados: Módulo de almacenamiento (G'). Símbolos abiertos: módulo de pérdidas (G'').

El módulo de almacenamiento (G'), relacionado con la componente elástica y el módulo de pérdidas (G''), relacionado con la energía disipada por ciclo de deformación (Macosko, 1994), aumentan drásticamente con la frecuencia. Por debajo de la frecuencia de cruce los valores de G'' son mayores que los de G' , dicha frecuencia disminuye al aumentar la concentración de goma. Este comportamiento se ha publicado para dispersiones acuosas de goma de semilla de *P. flexuosa* altas concentraciones (Ibañez & Ferrero, 2003). La inversa de la frecuencia de cruce (en rad/s) ($1/\omega_c$) permite estimar el tiempo de relajación terminal, el cual aumenta de 0,016 s a 0,074 s con la concentración de goma de *P. juliflora*. El incremento en el tiempo de relajación terminal es un claro indicativo del aumento progresivo de la respuesta elástica cuando se eleva la concentración de goma.

Los espectros mecánicos de las dispersiones acuosas de la goma de semilla de *P. juliflora* presentan propiedades viscoelásticas típicas de líquidos, que se corresponden con los reportados para galactomananos comerciales (Wu y col., 2009), concretamente goma guar (Robinson y col., 1982), goma de garrofín (LBG) (Lopes da Silva y col., 1993), goma tara (Sittikijyothin y col., 2005) y goma de fenugreek (“alhova”) (Yussef y col., 2009). Así mismo se evidenció que los espectros mecánicos publicados para galactomananos no tradicionales obtenidos de las semillas de *Caesalpinia pucherrima*, *Casia javanica* (Andrade y col., 1999), *Gleditsia triacanthos* y *Sophora japonica*, (Bourbon y col., 2010), son similares a los exhibidos por las dispersiones acuosas de la goma de semilla estudiada. Una revisión más detallada de los espectros mecánicos reportados para dispersiones de galactomananos a 20-25°C, muestran que la frecuencia de cruce y el correspondiente tiempo de relajación terminal de las dispersiones de goma al 1% m/v de *P. juliflora* se corresponden con la mayoría de los datos reportados para gomas de semilla. Esto también se cumple para los valores de G'' y G' a la frecuencia de cruce, Tabla 3.

Tabla 3. Comparación de la frecuencia de cruce, tiempo de relajación terminal y los correspondientes módulos de almacenamiento (G'') y módulos de pérdida (G''') de las dispersiones acuosas de la goma de semilla de *P. juliflora* (1% m/v) con valores reportados para otras gomas de semillas¹.

Galactomanano (1% m/v)	Frecuencia de cruce (Hz)	Tiempo de relajación λ_t (s)	$G''(\text{Pa}) \approx G'''(\text{Pa})$ at f_c	Referencia
<i>Caesalpinia pulcherrima</i> (25°C)	3.5	0.045	50	Andrade y col., (1999)
Fenugreek (25°C)				
Crude	1.3	0.125	10	Youssef y col., (2009)
Purified	3.2	0.050	12	
Protein-free	4.8	0.033	13	
Fenugreek (25°C)	0.5	0.318	8	Wu y col., (2009)
<i>Gleditsia triacanthos</i>	0.7	0.227	15	Bourbon y col., (2010)
Guar (22°C)	0.8	0.199	20	Shatwell y col., (1991)
Guar (25°C)	5.6	0.029	18	Azero y Andrade (2006)
Guar (25°C)	0.8	0.199	12	Wu y col., (2009)
Guar (25°C)* *(0.97% w/v)	0.5	0.318	12	Bourbon y col., (2010)
<i>Mucuna flagellipes</i> (25°C)	>16	< 0.01	>5	Nwokocha y Williams (2010)
<i>Prosopis juliflora</i> (25°C)	9.6	0.017	10	Azero y Andrade (2006)
<i>Prosopis juliflora</i> (20°C)	4.6	0.034	12	En este estudio
Tara (25°C)	2.1	0.076	21	Wu y col., (2009)

¹ La frecuencia de corte, el tiempo de relajación terminal y los correspondientes módulos de almacenamiento (G'') y módulo de pérdidas (G''') se calculó a partir de los espectros mecánicos reportados, 1% (m/v) de galactomananos tradicionales y no tradicionales.

Es oportuno destacar, que los hidrocoloides cuyas dispersiones acuosas pueden formar una estructura tipo gel débil, por ejemplo goma Xantana, muestran mayores tiempos de relajación terminal que los galactomananos, incluso a bajas concentraciones (Rocheffort y Middlemann, 1987). Adicionalmente, el tiempo de relajación terminal de hidrocoloides con estructura tipo gel fluido (Ross-Murphy, 1995), tales como goma Gellan (García, y col., 2011) no pueden ser estimados mediante ensayos en cizalla oscilatoria con los reómetros actuales. Similares resultados se han observado para dispersiones acuosas concentradas de algunos exudados gomosos (Muñoz y col., 2007; Rincón y col., 2009).

Los resultados obtenidos en cizalla oscilatoria en el presente estudio son comparables a los reportados previamente para dispersiones acuosas al 1% m/v, a 25 °C de goma de semilla *P. juliflora*, localizadas en Brasil (Azero & Andrade, 2006). Los valores de G'' y G' obtenidos para las dispersiones acuosas al 1% m/v de goma de semilla de *P. juliflora* localizadas en Venezuela, no difieren significativamente a la frecuencia de cruce de los valores exhibidos por las dispersiones acuosas a la misma concentración de goma de semilla de *P. juliflora* ubicadas en Brasil, Tabla 3. Sin embargo, la frecuencia de cruce resulta ser ligeramente menor para la goma de *P. juliflora* de este estudio, lo que sugiere una cinética de relajación más lenta, lo cual se corresponde con un comportamiento más elástico.

Comportamiento de las dispersiones acuosas de goma de semilla de *P. juliflora* en flujo bajo cizalla estacionaria.

Las curvas de flujo bajo cizalla estacionaria de las dispersiones acuosas de goma de *P. juliflora* a diferente concentración, a 20°C se muestran en la Figura 3A.

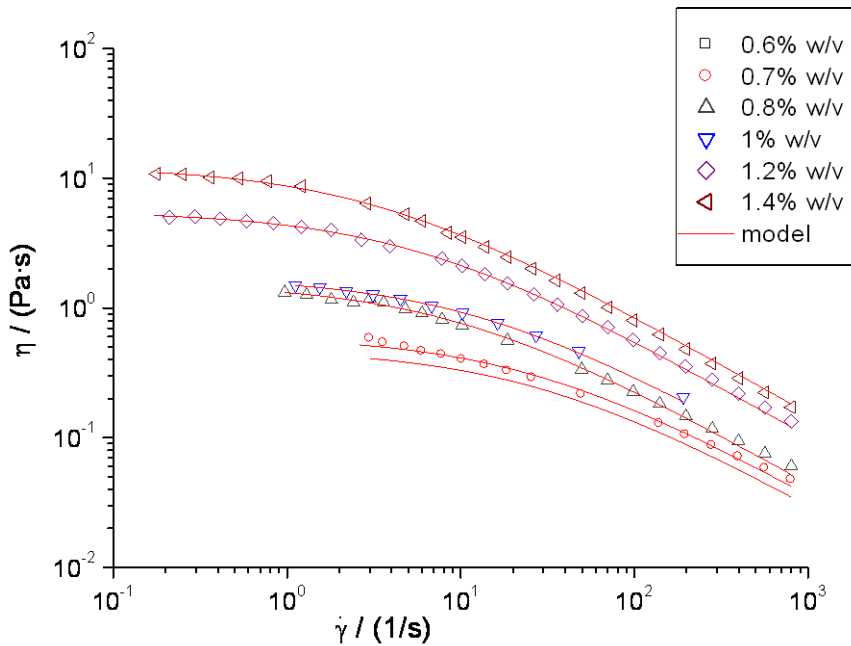


Figura 3A. Curvas de flujo en cizalla estacionaria en función de la concentración de goma de semilla de *Prosopis juliflora* (0,6-1,4) % m/v. Temperatura: 20°C. Símbolos cerrados: Modulo de almacenamiento (G'). Símbolos abiertos: módulo de pérdidas (G''). Las líneas continuas representan el ajuste de 2-parametros del modelo empirico de Morris.

A baja velocidad de cizalla la viscosidad tiende a alcanzar un valor constante, llamado viscosidad limite newtoniana (“zero shear viscosity”). Se evidenció una respuesta pseudoplástica por encima de la velocidad de cizalla crítica. Al aumentar la concentración de goma, el comienzo de la zona

pseudoplástica se desplazó a velocidades de cizalla más bajas. Este comportamiento es típico de polímeros con estructura de ovillo al azar (“random coil polymer”), donde las fuerzas brownianas predominan a baja velocidad de cizalla, por tanto, no puede influir sobre la velocidad de formación y rotura de entrelazamientos macromoleculares. Por ello, la viscosidad permanece constante en la región límite newtoniana a baja velocidad de cizalla. La viscosidad límite newtoniana a baja velocidad de cizalla puede ser relacionada con la densidad de entrelazamientos entre las macromoléculas con estructura de ovillo. A partir de una cierta velocidad de cizalla crítica, el esfuerzo de cizalla supera a las fuerzas brownianas y las macromoléculas son parcialmente orientadas en la dirección de flujo cuando la velocidad de cizalla aumenta. La orientación en la dirección del flujo implica una disminución en las interacciones físicas entre macromoléculas. En el presente estudio no se evidenció la orientación completa de las moléculas de *P. juliflora*, en el intervalo de velocidad de cizalla estudiado. Esto se puede demostrar observando que la viscosidad infinita newtoniana, no se alcanzó a una elevada velocidad de cizalla de 800 s^{-1} .

El comportamiento pseudoplástico de disoluciones acuosas de polisacáridos con estructura de ovillo y de pesos moleculares altamente polidispersos, se puede describir a concentraciones superiores a C^* . (Morris, 1990). Mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_a = \eta_0 / [1 + (\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_{1/2})^{0.76}] \quad (1)$$

Donde, " η_a " es la viscosidad aparente (Pa s), " η_0 " es la viscosidad límite newtoniana (Pa s), $\dot{\gamma}$ baja velocidad de cizalla (s^{-1}) y $\dot{\gamma}_{1/2}$ es la velocidad de cizalla a la cual la viscosidad se reduce a $\eta_0/2$. El exponente de 0,76 corresponde a la máxima pendiente negativa de la representación, \log (viscosidad aparente) versus \log (velocidad de cizalla), a elevadas velocidades de cizalla.

Las líneas continuas de la figura 3A y el coeficiente de regresión R^2 , mostradas en la tabla 4, muestran la calidad del ajuste realizado con las curvas de flujo de la ecuación (1), se demuestra comparando las líneas continuas que representan los valores calculados por el modelo matemático, con los puntos experimentales; así como por los elevados valores del cuadrado del coeficiente de regresión lineal, R^2 . Las curvas representadas en la Figura 3A, presentan una forma muy similar. Al dividir los valores de la viscosidad por el correspondiente valor de la viscosidad límite newtoniana a baja velocidad de cizalla y, por otro lado, se dividen los valores de la velocidad de cizalla por el valor de velocidad de cizalla a la cual la viscosidad límite newtoniana se ha reducido en un 50%, se obtiene una curva maestra, donde las seis curvas de flujo de las concentraciones estudiadas se superponen en una curva única, Figura 3B. Los polisacáridos con estructura de ovillo, presentan comportamiento pseudoplástico, independientemente de la naturaleza química, peso molecular, temperatura, condiciones del disolvente e incluso concentración, si es superior a C^* , lo cual se ha atribuido clásicamente a la existencia de entrelazamientos físicos en las disoluciones de polisacáridos.

Las distintas curvas de flujo sólo difieren en los valores de η_0 y de la velocidad de cizalla a la cual la viscosidad límite newtoniana se ha reducido en un 50% $\dot{\gamma}_{1/2}$.

Por lo tanto, ambos parámetros caracterizan completamente las diferencias existentes entre la viscosidad y propiedades pseudoplásticas de diferentes disoluciones de este tipo de polisacáridos (Morris y col., 1981).

Tabla 4. Influencia de la concentración de la goma de *P. juliflora* sobre los parámetros empíricos de ajuste de la ecuación de Morris para curvas de flujo 20°C.

C (% m/v)	η_0 (Pa·s)	$\dot{\gamma}_c$ (s ⁻¹)	R ²
0.6	0.48	27.81	0.991
0.7	0.61	26.09	0.985
0.8	1.55	9.63	0.996
1.0	1.74	12.00	0.999
1.2	5.54	5.38	0.999
1.4	12.33	3.18	0.999

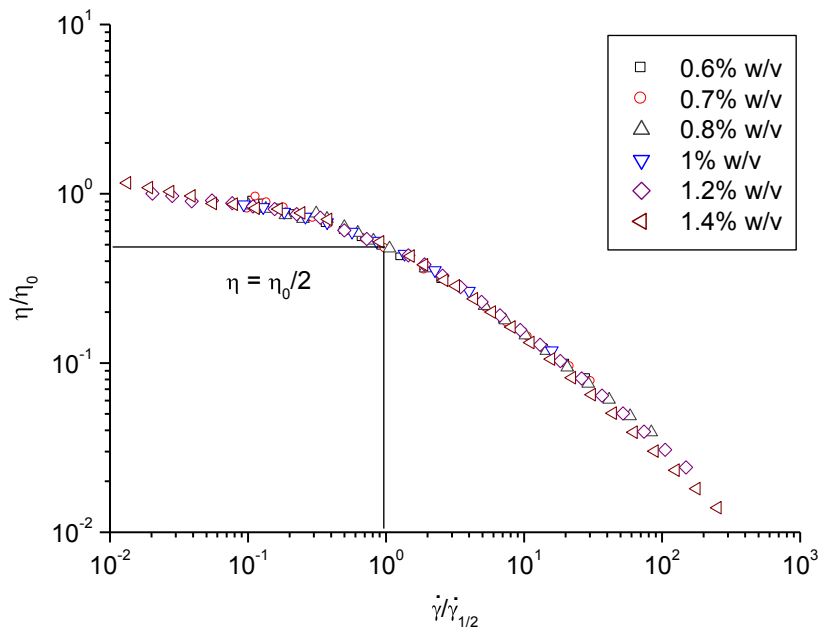


Figura 3B. Curva de flujo pseudoplástica generalizada de soluciones de la goma de semilla de *Prosopis juliflora*. Símbolos diferentes se corresponden a las diferentes concentraciones estudiadas en un rango de 0.6-1.4 % m/v.

La Figura 4, muestra la variación del logaritmo de la viscosidad específica calculada a partir de la viscosidad límite newtoniana a baja velocidad de cizalla frente al logaritmo del parámetro de solapamiento. El ajuste de esta gráfica a la ley de la potencia dio como resultado un exponente de 3,7, valor mayor al reportado 3,3 para polisacáridos conformacional mente desordenados en regímenes concentrados (Morris y col., 1981).

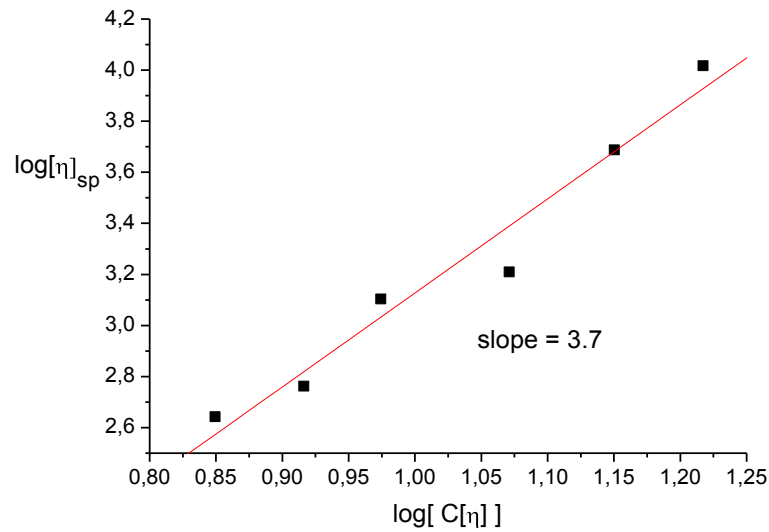


Figura 4. Logaritmo de la viscosidad específica a 20°C frente al logaritmo del parámetro de solapamiento para dispersiones acuosas de la goma de semilla de *Prosopis juliflora*.

Se ha evidenciado valores de exponentes sustancialmente mayores (~4.5) en goma guar y locust bean (Morris y col., 1981). Estas desviaciones de la normalidad concentración-dependencia de la viscosidad, se pueden atribuir a la ocurrencia de asociaciones entre cadenas (hiperentrelazamientos) y/o a entrelazamientos físicos existentes entre los ovillos de polímeros cuyas esferas de hidratación se solapan entre sí. Se han publicado una serie de artículos en los que se reflejan comportamientos similares (Kapoor y col., 1994; 1996; Sittikijyothin y col., 2005). Estos autores explicaron sus resultados sobre la base de la existencia de asociaciones de grupos de manosa en las cadenas de galactomananos. Recientemente, se ha propuesto que además de la interpretación anterior, se debe tener en cuenta la contribución de asociaciones entre grupos de manosa correspondientes a macromoléculas que interaccionan entre ellas verticalmente (Doyle y col., 2009).

Se han publicado los exponentes calculados según la Ley de potencia para galactomananos comerciales a 25 °C, guar (3,9), algarroba (4,2) (Wu y col., 2009) y tara (4.2 - 4,3) (Sittikijyothin y col., 2005; Wu y col., 2009). El exponente calculado al aplicar la Ley de potencia para *P.juliflora* en el presente estudio ha sido 3,7, valor similar al reportado para goma guar 3,9 (Wu y col., 2009). Este resultado se corresponde con el hecho que ambos galactomananos tienen similar relación M/G, 1,74:1 y 1,8:1, respectivamente.

Altos valores de viscosidad límite newtoniana a baja velocidad de cizalla y un marcado comportamiento pseudoplástico son propiedades interesantes de los hidrocoloides para ciertas aplicaciones como estabilizadores de emulsiones y suspensiones, ya que una alta viscosidad de la fase continua a baja velocidad de cizalla previene el movimiento de las partículas (floculación, cremado y sedimentación) y una viscosidad baja a alta velocidad de cizalla facilita operaciones industriales clásicas tales como mezclado, bombeo y envasado. Por otra parte, este comportamiento de flujo es adecuado para facilitar que un producto se vierta desde una botella y lograr una agradable sensación en la boca durante el proceso de masticación.

Comparación entre las propiedades dinámicas y de cizalla estacionaria.

Influencia de la concentración de *P. juliflora*.

Las propiedades de cizalla estacionaria se han comparado con las propiedades dinámicas para comprobar el cumplimiento de la regla de Cox-Merz (Cox & Merz, 1958). La viscosidad aparente, η_a , en cizalla estacionaria

y la viscosidad compleja, $|\eta^*|$, en cizalla dinámica u oscilatoria, se han representado frente a la velocidad de cizalla y la frecuencia angular, respectivamente, Figura 5.

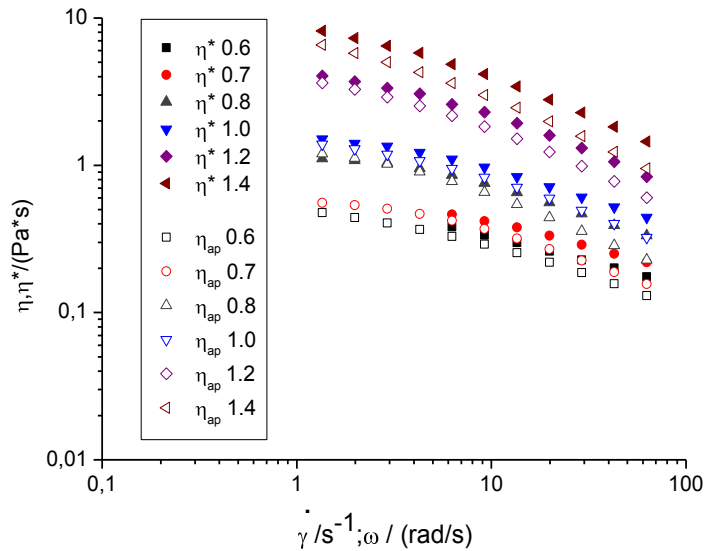


Figura 5. Correlación Cox-Merz (símbolos cerrados: viscosidad compleja; símbolos abiertos: viscosidad aparente) en función de la concentración de la goma de semilla de *Prosopis juliflora* (0,6-1,4) % p/v. Temperatura: 20°C.

Se observa que las diferencias entre la viscosidad compleja y la viscosidad aparente son mínimas cuando la velocidad de cizalla disminuye. Por otro parte, la diferencia entre los valores de las viscosidades se incrementa cuando la velocidad de cizalla aumenta. Por lo tanto, las dispersiones acuosas de la goma de semilla de *P. juliflora* no cumplen la regla de Cox- Merz, sin embargo, las diferencias entre ambas viscosidades son mínimas. Esto último era de esperar, teniendo en cuenta que la reología de las dispersiones de goma de *P.juliflora*, en el intervalo de concentraciones estudiado es coherente con la existencia de estructura tipo ovillos al azar con entrelazamientos

transitorios entre las cadenas, caracterizadas por tiempos de relajación cortos, es decir tiempos de vida cortos. Estos resultados son soportados por los bajos valores de los tiempo de relajación terminal derivados de las pruebas viscoelásticas dinámicas.

La revisión de la bibliografía reveló que la regla de Cox-Merz no siempre se cumple para galactomananos. Se ha reportado que dispersiones acuosa de goma guar cumplen la regla de Cox-Merz, incluso a altas concentraciones (Richardson y Ross-Murphy, 1987; Azero y Andrade, 2006). Por el contrario, Morris y col., 1981, observaron que algunos galactomananos no cumplen la regla cox-merz a altas concentraciones de goma, particularmente, a baja frecuencia y baja velocidad de cizalla. Adicionalmente, otros autores afirmaron que la viscosidad aparente era ligeramente más baja que la viscosidad compleja a alta velocidad de cizalla y alta frecuencia para dispersiones acuosas de goma guar (Mills y Kokini, 1984; Shatwell y col., 1991). Este hecho concuerda con los resultados publicados para dispersiones acuosas de goma de garrofín (Lopes da Silva y col., 1993; Sittikijyothin y col., 2005). Por otra parte, se ha publicado que las disoluciones acuosas de galactomananos no tradicionales obtenidos de las semillas de *Caesalpinia pulcherrima* y *Prosopis juliflora* localizada en Brasil cumplen fielmente la regla de Cox-Merz (Andrade y col., 1999; Azero y Andrade, 2006). Sin embargo, se ha observado que las dispersiones acuosas de goma de semilla de *Mucuna flagellipes* no muestran superposición de las viscosidades aparentes y complejas, atribuyendo este comportamiento a super-entrelazamientos en las cadenas de polímero (Nwokocha y Williams, 2009). Esto indica la existencia de asociaciones débiles

entre moléculas y eventualmente la formación de microagregados moleculares, explicando el que no se cumpla la regla de Cox- Merz para las muestras de *P. juliflora* estudiada. El no cumplimiento de la regla se ha asociado con el nivel de estructura (grado de asociación entre macromoléculas) de dispersiones acuosas de biopolímeros (Rocheffort y Middleman, 1987). Este comportamiento ha sido observado en dispersiones acuosas concentradas de exudados gomosos provenientes de las especies *Acacia tortuosa* y *Cedrela odorata* (Muñoz y col., 2007; Rincón y col., 2009).

Influencia de la temperatura sobre las propiedades reológicas de dispersiones acuosas al 1% m/v de *P. juliflora*.

Influencia de la temperatura en las propiedades dinámicas de las dispersiones de goma P. juliflora.

La respuesta viscoelástica de las dispersiones acuosas de goma de *P. juliflora* al 1% m/v al realizar barridos de esfuerzo en cizalla oscilatoria a diferentes temperaturas (5-20°C), se muestran en la Figura 6. El intervalo viscoelástico lineal (RVL) no varía significativamente con la temperatura, oscilando los valores de esfuerzo crítico entre 0,06 y 1 Pa, y la deformación crítica varía entre 0,4 y 1,1%. El esfuerzo crítico, que marca el comienzo de la respuesta no lineal se ha determinado mediante la caída de G'' , ya que esta función viscoelástica resulto ser mucho más sensible que G'' a la cizalla. Los valores de G'' y G'' a 20°C, permanecen aproximadamente constantes hasta 1 Pa. El intervalo viscoelástico lineal a 25°C y 1 Hz disminuye hasta el punto que el espectro mecánico no se ha podido determinar.

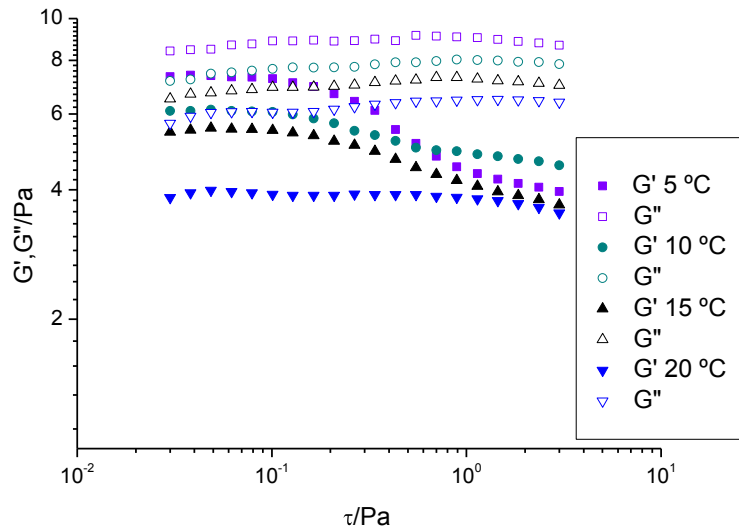


Figura 6. Barridos de esfuerzo en cizalla oscilatoria a 1 Hz para dispersiones acuosas de la goma de semilla de *Prosopis juliflora* al 1% (m/v) en función de la temperatura (5-20) °C. Símbolos cerrados: Módulo de almacenamiento (G'). Símbolos abiertos: módulo de pérdidas (G'')

La dependencia de la frecuencia de G' y G'' para las dispersiones acuosas de goma de *P. juliflora* son similares en el intervalo de 5 a 20 °C, presentando propiedades viscoelásticas típicas de sistemas tipo fluido, Figura 7. La frecuencia de cruce a la cual G'' supera a G' , disminuye significativamente de 4,7 a 3,2 Hz (29,2 a 19,9 rad/s), con el descenso de la temperatura. Esto implica que el tiempo de relajación terminal solo aumenta de 0,034 a 0,050 s al disminuir la temperatura de 20 a 5 °C, mostrando un pequeño descenso en el comportamiento tipo líquido. Ambos módulos viscoelásticos, G' y G'' , aumentan con el descenso de temperatura coincidiendo con un aumento de consistencia.

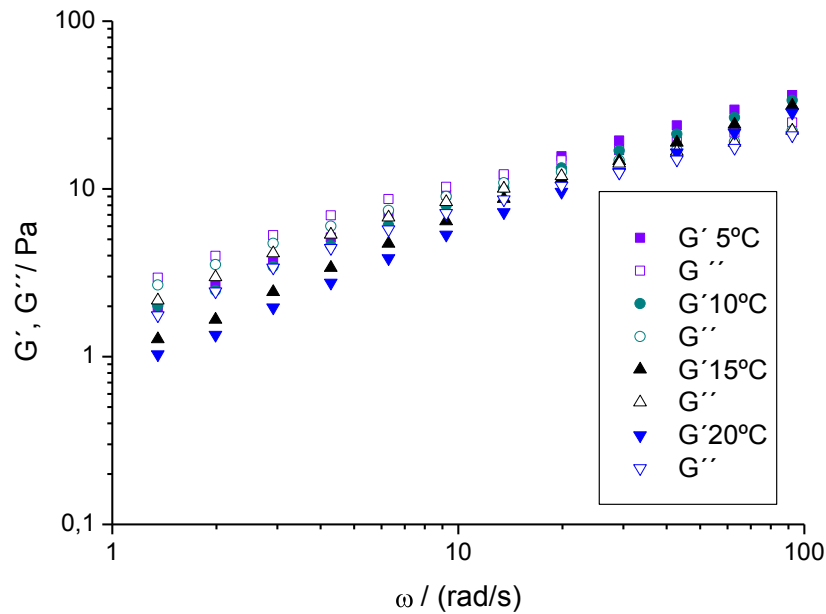


Figura 7. Espectros mecánicos para dispersiones acuosas de la goma de semilla de *Prosopis juliflora* al 1% (m/v) en función de la temperatura (5-20) °C. Símbolos cerrados: Módulo de almacenamiento (G'). Símbolos abiertos: módulo de pérdidas (G'').

Influencia de la temperatura en las propiedades de flujo cizalla estacionaria de dispersiones acuosas de *P. juliflora*.

La Figura 8A, muestra la influencia de la temperatura en un rango de 5 - 30°C sobre las curvas de flujo de las dispersiones acuosas de la goma de semillas de *P. juliflora* preparadas al 1 % m/v. Es oportuno destacar, que las curvas de flujo a las diferentes temperaturas estudiadas presentan el mismo patrón de comportamiento observado a 20 °C, Figure 3A. En consecuencia, se superpusieron todas las curvas de flujo para construir una curva maestra, Figure 8B, de la misma manera como se realizó en función de la concentración de la goma. La Tabla 5, muestra los parámetros de ajustes y calidad, que demuestran que la curva maestra es válida para el galactomanano extraído de la semilla de *P. juliflora*.

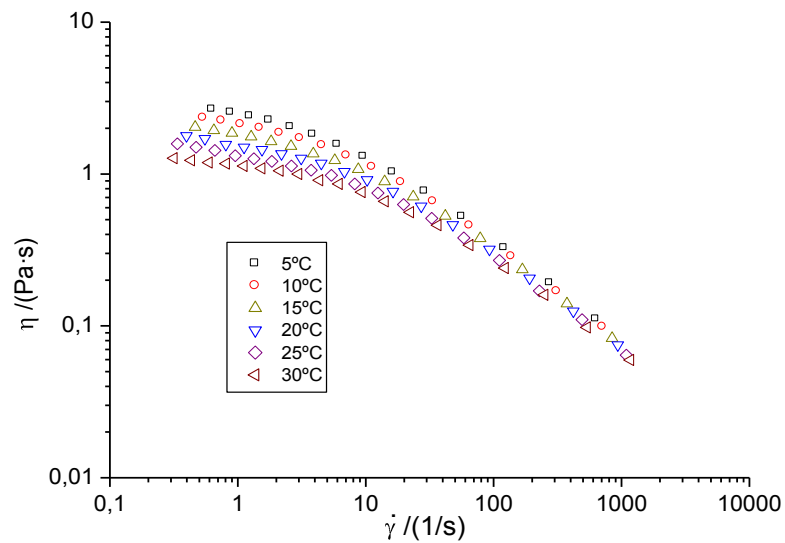


Figura 8A. Curvas de flujo en cizalla estacionaria para dispersiones acuosas de la goma de semilla de *Prosopis juliflora* al 1% (m/v) en función de la temperatura (5-30) °C.

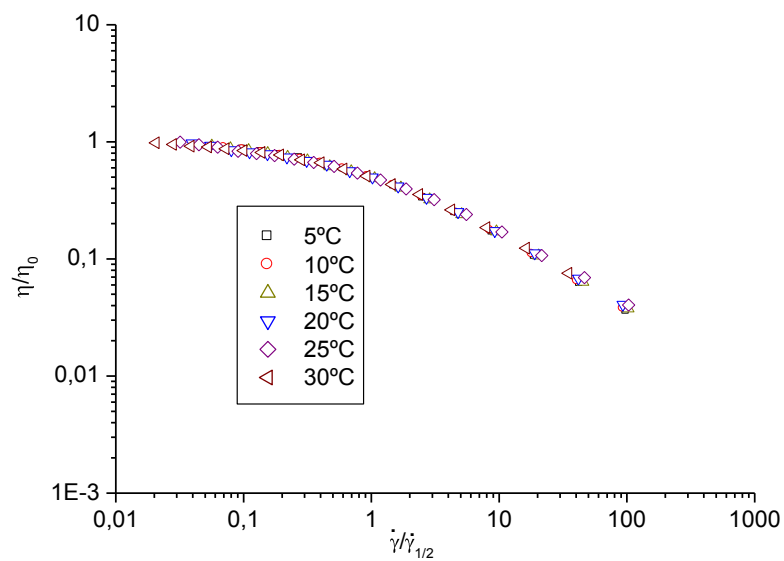


Figure 8B. Curva de flujo pseudoplastica generalizada de las dispersiones acuosas de la goma de semilla de *Prosopis juliflora*. Símbolos diferentes se corresponden a las diferentes temperaturas estudiadas en un rango de (5-30 °C)

Tabla 5. Influencia de la temperatura sobre los parámetros empíricos de ajuste de la ecuación de Morris para curvas de flujo (1% m/v) de las dispersiones acuosas de la goma de semilla de *P. juliflora*

T(°C)	$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\dot{\gamma}_{1/2} (\text{s}^{-1})$	R ²
5	3.11	6.37	0.999
10	2.61	7.60	0.999
15	2.20	8.24	0.998
20	1.84	10.06	0.995
25	1.59	10.57	0.993
30	1.30	15.40	0.998

La viscosidad límite a baja cizalla disminuye exponencialmente con la temperatura; por lo tanto los datos se han ajustado a la ecuación de Andrade, la cual es una ecuación tipo Arrhenius adaptada al flujo viscoso, Figura 9.

$$\eta_0 = A \exp \left[\frac{E_a}{RT} \right] \quad (2)$$

Donde “A”, es el factor pre-exponencial, “E_a” la energía de activación para el proceso de flujo, “R” es la constante de los gases y “T” la temperatura absoluta. El valor de la constante “A” corresponde a la viscosidad límite newtoniana a baja velocidad de cizalla a temperatura infinita. Por esta razón, se expresó la ecuación exponencial respecto a una temperatura de referencia (293K).

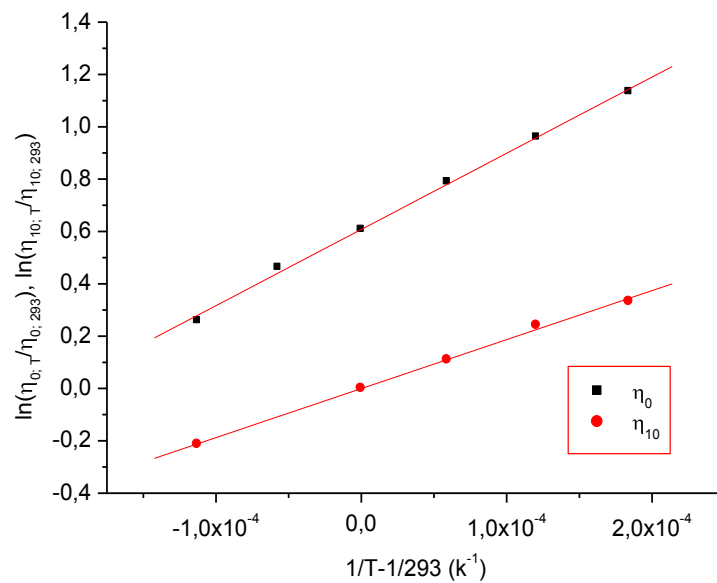


Figura 9. Gráfico tipo Arrhenius para la dependencia con la temperatura de la viscosidad límite newtoniana a baja cizalla y la viscosidad aparente a 10 s^{-1} para dispersiones acuosas de la goma de semilla de *Prosopis juliflora* al 1% m/v.

$$\eta_a = \eta_{a,293} \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293} \right) \right] \quad (3)$$

La energía de activación indica la barrera de energía que debe superar un proceso de flujo elemental (Rao, 2007), y depende normalmente de la concentración de polímero, fuerza iónica, características fisicoquímicas y del esfuerzo de cizalla aplicado. El valor de “ E_a ” en la región newtoniana, a baja velocidad de cizalla es $21,96 \pm 0,64 \text{ KJ/mol}$ ($P < 0,05$).

La energía de activación también se ha calculado empleando la viscosidad aparente a 10 s^{-1} , Figura 9, dando como resultado $15,56 \pm 0,42 \text{ KJ/mol}$ ($P < 0,05$). Se observó que la energía de activación disminuye con el

aumento de la velocidad de cizalla. Estos resultados están de acuerdo con el hecho que al aumentar la velocidad de cizalla los entrelazamientos entre polímeros tienen tiempo de vida más corto, y por tanto, se requiere menos energía para que se produzca el proceso de flujo.

En relación a la influencia de la temperatura en comparación de las propiedades dinámicas con las de cizalla en estado estacionario, se evidencia que al disminuir la temperatura los valores de la viscosidad compleja son ligeramente mayores que los correspondientes a los de viscosidad aparente, Figura 10, lo que demuestra que no se cumple la regla de Cox-Merz. Los resultados obtenidos sugieren la ausencia de cambios estructurales significativos en el intervalo de 5 a 20°C.

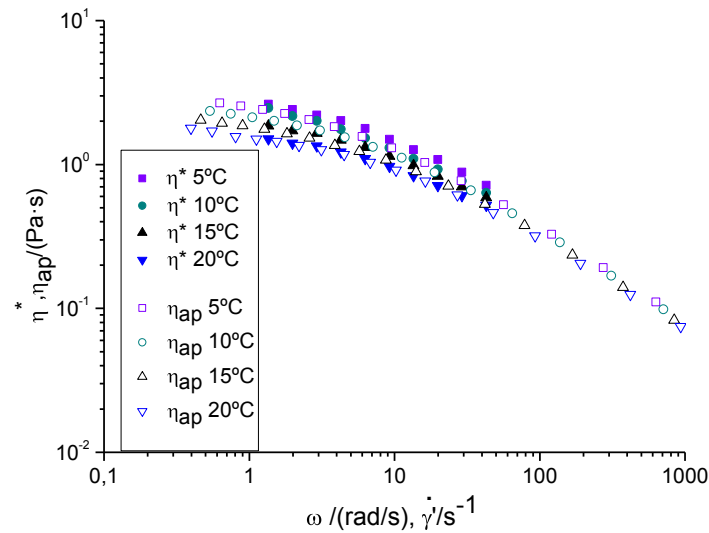


Figura 10. Correlación Cox-Merz (símbolos cerrados: viscosidad compleja; símbolos abiertos: viscosidad aparente) para dispersiones acuosas de goma de semilla de *P. juliflora* al 1% (m/v) en función de la temperatura (5-20°C).

CONCLUSIONES

La goma de la semilla de *Prosopis juliflora* estudiada es un galactomanano dextrógiro que presenta una viscosidad intrínseca de 11.78 dL/g y una relación M/G de 1.74. Las dispersiones acuosas en el intervalo de concentración estudiado (0.6-1.4 % m/v) presentan propiedades de flujo en cizalla estacionaria con una región newtoniana que cambia a pseudoplástica, a una velocidad de cizalla crítica, cuyo valor depende de la concentración de goma. La viscosidad aparente disminuye significativamente con la velocidad de cizalla, favoreciendo la fluidez de las dispersiones acuosas de esta goma, tal como lo indican los índices de flujo obtenidos. Las curvas de flujo se ajustaron a la Ecuación empírica de Morris de dos parámetros, y se construyó una curva maestra típica de disoluciones acuosas de gomas constituidas por galactomananos. La viscosidad límite newtoniano, a baja velocidad de cizalla se puede correlacionar con el parámetro de solapamiento, mediante una ecuación potencial de exponente 3.7. Se usó una ecuación tipo Arrhenius para ajustar el descenso de la viscosidad aparente de la dispersión de concentración 1% m/v con la temperatura, la energía de activación para el proceso de flujo disminuye al aumentar la velocidad de cizalla. Las dispersiones estudiadas presentan propiedades viscoelásticas típicas de líquidos. El tiempo de relajación terminal y los correspondientes módulos de almacenamiento y de pérdidas aumentan con la concentración de goma y se encuentran dentro del intervalo de valores típicos de galactomananos. El descenso de temperatura (20°C a 5°C) no causa cambios estructurales importantes en la dispersión con 1% m/v de la goma de *Prosopis juliflora*. Las pequeñas desviaciones respecto a

la regla Cox-Merz se han atribuido a la posible existencia de “hiper-entrelazamientos” entre las cadenas poliméricas y/o a la formación de agregados macromoleculares. La goma de *Prosopis juliflora* empleada en este estudio puede encontrar interesantes aplicaciones como espesante y estabilizante natural, teniendo en cuenta la viscosidad límite newtoniana a baja velocidad de cizalla y el comportamiento no newtoniano de sus dispersiones acuosas, así como por el hecho de presentar propiedades viscoelásticas.

AGRADECIMIENTO

Los autores expresan su agradecimiento por el apoyo financiero otorgado por el Ministerio de Economía y competitividad, España y la Comisión Europea (Programa FEDER), (Proyecto CTQ2011-27371), y también agradecemos por la subvención otorgada por la Universidad del Zulia (CONDES, Dirección de Relaciones Interinstitucionales) y FONACIT, Venezuela, al profesor Fernando Rincón, para llevar a cabo un trabajo de investigación sobre reología de polímeros, en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sevilla, España.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Andrade, C.T., Azero, E.G., Luciano, L. and Gonçalves, M.P. (1999). Solution properties of the galactomannans extracted from the seeds of *Caesalpinia pulcherrima* and *Cassia javanica*: comparison with locust bean gum. *International Journal of Biological Macromolecules* 26, 181-185.

AOAC Standards (1975) 12th ed., section 31-012, Washington DC, USA.

Azero, E. & Andrade, C. (2002). Testing procedures for galactomannan purification. *Polymer Testing*, 21, 551-556.

Azero, E. & Andrade, C. (2006). Characterization of *Prosopis juliflora* seed gum and the effect of its addition to k-carrageenan systems. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17, 844-850.

Beer, M., Wood, P.J. & Weisz, J. (1999). A simple and rapid method for evaluation of Mark-Houwink-Sakurada constants of linear random coil polysaccharides. *Carbohydrate Polymers*, 39, 377-380.

Bourbon, A. I., Pinheiro, A. C., Ribeiro, C, Miranda, C., Maia, J. M., Teixeira, J. A. & Vicente, A. A. (2010). Characterization of galactomannans extracted from seeds of *Gleditsia triacanthos* and *Sophora japonica* through shear and extensional rheology: Comparison with guar gum and locust bean gum. *Food Hydrocolloids*, 24, 184-192.

Braun D.B., & Rosen, M.R. (2010). *Rheology Modifiers Handbook. Practical Use and Applications*. New York: William Andrew Publishing.

Brummer, Y., Cui, W., Wang, Q. (2003). Extraction, purification and physicochemical characterization of fenugreek gum. *Food Hydrocolloids*, 17, 229-236

Cerqueira, M. A., Pinheiro, A. C., Souza, B. W. S, Lima, A. M. P., Ribeiro, C., Miranda, C., Teixeira, J. A., Moreira, R. A., Coimbra, M. A., Gonçalves, M. P, & Vicente, A. A (2009). Extraction, purification and characterization of galactomannans from non-traditional sources. *Carbohydrate Polymers*, 75, 408-414.

Chaires-Martínez, I., Salazar-Montoya, J. A. & Ramos-Ramírez, E. G. (2008). Physicochemical and functional characterization of the galactomannan obtained from mesquite seeds (*Prosopis pallida*). *European Food Research and Technology*, 227, 1669-1676.

Clamens, C., Rincón, F., Sanabria, L., Vera, A., & León de Pinto, G. (2000). Species widely disseminated in Venezuela which produce gum exudate. *Food Hydrocolloids*, 14, 3: 253-257.

Cox, W. P., Merz, E. H. (1958) Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *Journal of Polymer Science*, 28, 619–22.

Cunha, P. L. R., Pinto-Vieira, I. G., Arriaga, A. M. C., de Paula, R.C.M, & Feitosa, J.P.A (2009). Isolation and characterization of galactomannan from

Diomorphandra gardneriana Tul. seeds as a potential guar gum substitute. *Food Hydrocolloids*, 23, 880-885.

Dakia, P. A., Blecker, C., Robert, C., Wathelet, B. & Paquot, M. (2008). Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment. *Food Hydrocolloids*, 22, 807-818.

Dickinson, E. (2003). Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids*, 17, 25-39.

Doyle, J. P., Lyons, G., & Morris, E. R. (2009). New proposals on “hyperentanglement” of galactomannans: Solution viscosity of fenugreek gum under neutral and alkaline conditions. *Food Hydrocolloids*, 23, 1501-1510.

Estévez, A. M., Sáenz, C., Hurtado, M. L., Escobar, B., Espinoza, S., & Suárez, C. (2004). Extraction methods and some physical properties of mesquite (*Prosopis chilensis* (Mol) Stuntz) seed gum. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84, 1487-1492.

Estévez, A. M., Escobar, B., & Sepúlveda, M. (2012). Physical and rheological characterization of seeds of three legume trees. *IDESIA*, 30 (1), 83-91.

Farahnaky, A., Askari, H., & Bakhtiyari, M. (2010). Rheology of Balangu Shirazi (*Lallemantia royleana*) seed gum: a high viscosity thickening agent. In P.A. Williams & G.O. Phillips (Eds.), *Gums and Stabilisers for the Food Industry 15* (pp. 190-200). Cambridge: Royal Society of Chemistry Publishing.

García, M.C., Alfaro, M.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.

Ibañez, M.C., Ferrero, C. (2003). Extraction and characterization of the hydrocolloid from *Prosopis flexuosa* DC seeds. *Food Research International* 36, 455-460.

Imeson, A. (2010). *Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents*. Chichester: Wiley-Blackwell.

Kapoor, V. P., Milas, M., Taravel, F. P., & Rinaudo, M. (1994). Rheological properties of seed galactomannan from *Cassia nodosa* buch.-hem. *Carbohydrate Polymers*, 25, 79–84.

Kapoor, V. P., Milas, M., Tavel, F. P., & Rinaudo, M. (1996). Rheological properties of a seed galactomannan from *Cassia siamea* Lamk. *Food Hydrocolloids*, 10, 167–172.

Lombardi, S. C., & Ramalho-Mercê, A. L. (2003) Properties of complexes of galactomannan of *Leucaena leucocephala* and Al^{2+} , Cu^{2+} and Pb^{2+} . *Bioresource Technology*, 89, 63-73.

Lopes da Silva, J. A. & Gonçalves, M. P. (1990). Studies on a purification method for locust bean gum by precipitation with isopropanol. *Food Hydrocolloids*, 4, 227-287.

Lopes da Silva, J.A., Gonçalves, M.P. & Rao, M.A. (1993). Viscoelastic behaviour of mixtures of locust bean gum and pectin dispersion. *Journal of Food Engineering*, 18, 211-228.

López-Franco, Y.L., Goycoolea, F. M., Valdez, M. A. & Calderón de la Barca, A. M. (2006). Goma de mezquite: Una alternativa de uso industrial. *Interciencia*, 31 (3), 183-189.

López-Franco, Y.L., Cervantes-Montaña, C.I., Martínez-Robinson, K.G., Lizardi-Mendoza & Robles-Ozuna, L.E. (2013). Physicochemical characterization and functional properties of galactomannans from mesquite seeds (*Prosopis* spp.). *Food Hydrocolloids*, 30, 656-660.

Macosko, C.W. (1994). *Rheology Principles, Measurements and Applications*. New York: VCH Publishers.(Chapter 3).

Marcotte, M., Hoshahili, T., & Ramaswamy, A.R. (2001). Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. *Food Research International* 34, 695-704.

Mills, P.L., Kokini, J.L. (1984). Comparison of steady shear and dynamic viscoelastic properties of guar and karaya gums. *Journal of Food Science* 49:1-4.

Morris, E.R., Rees, D.A., Robinson, G., Young, G.A. (1980) Competitive inhibition of interchain interactions in polysaccharide systems. *Journal of Molecular Biology*, 138, 363-374.

Morris, E. R., Cutler, A. N., Ross-Murphy, S. B., Rees, D. A., & Price, J. (1981). Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. *Carbohydrate Polymers*, 1, 5–21.

Morris, E. R. (1990). Shear-thinning of „random coil“ polysaccharides: Characterisation by two parameters from a simple linear plot. *Carbohydrate Polymers*, 13, 85–96.

Muñoz, J., Rincón, F., Alfaro, M. C., Zapata, I., de la Fuente, J., Beltrán, O., & León de Pinto, G. (2007). Rheological properties and surface tension of *Acacia tortuosa* gum exudate aqueous dispersion. *Carbohydrate Polymers*, 70, 198-205.

Murwan, K. S., Abdalla, A. H. & Nouri, S. (2012). Quality Assessment of guar gum (Endosperm) of guar (*Cyamopsis tetragonoloba*). *Journal of Biological Sciences*, 1 (1), 67-70.

Nussinovitch, A. (1997). *Hydrocolloid Applications. Gum technology in the food and other industries*. London: Chapman & Hall.

Nwokocha, L.M. & Williams, P. A. (2009). Isolation and rheological characterization of *Mucuna flagellipes* seed gum. *Food Hydrocolloids*, 23 (5), 1394-1397.

Phillips, G.O., Williams, P.O. (2009). *Handbook of hydrocolloids* (2nd ed.). Cambridge: Woodhead Publishing.

Pinheiro, A. C., Bourbon, A. I., Rocha, C., Ribeiro, C, Maia, J. M, Gonçalves, M. P., Teixeira, J. A., Vicente, A. A. (2011). Rheological characterization of k-carrageenan/galactomannan and xanthan/galactomannan gels: Comparison of galactomannans from non-traditional sources with conventional galactomannans. *Carbohydrate Polymers*, 83, 392-399.

Pinto-Vieira, I. G., Pereira-Méndez, F. N., Gallão, M. I., & Sousa de Brito, E. (2007) NMR study of galactomannans from the seeds of mesquite tree (*Prosopis juliflora* (Sw) DC). *Food Chemistry*, 101, 70-73.

Rao, M.A. (2007). *Rheology of fluid and semisolid foods. Principles and Applications*. (2nd ed.). New York: Springer.

Razavi, S.M.A. & Karazhiyan, H. (2009). Flow properties and thixotropy of selected hydrocolloids: experimental and modeling studies. *Food Hydrocolloids*, 23, 908-912.

Richardson, R. K. & Ross-Murphy, S. B. (1987). Non-linear viscoelasticity of polysaccharide solutions. 1: Guar galactomannan solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 9, 250-256.

Rincón, F., Muñoz, J., León de Pinto, G., Alfaro, M. C., & Calero, N. (2009). Rheological properties of *Cedrela odorata* gum exudate aqueous dispersions. *Food Hydrocolloids*, 23, 1031-1037.

Robinson, G., Ross-Murphy, S.B., Morris, E.R. (1982). Viscosity-molecular weight relationships, intrinsic chain flexibility, and dynamic solution properties of guar galactomannan *Carbohydrate Research*, 107, 17-32.

Rocheffort, W.E., Middleman, S. (1987). Rheology of xanthan gum: salt, temperature and strain effects in oscillatory and steady shear experiments. *Journal of Rheology*, 31, 337-369.

Ross-Murphy, S.B. (1995). Structure-property relationships in food biopolymer gels and solutions. *Journal of Rheology* 39, 1451-1463.

Sciarini, L.S., Maldonado, F., Ribotta, P. D., Pérez, G. T. & León, A. E. (2009). Chemical composition and functional properties of *Gleditsia triacanthos* gum. *Food Hydrocolloids*, 23, 306-313.

Seisun, D. (2012). Over view of the food hydrocolloids market. In P.A. Williams & G.O. Phillips (Eds.), *Gums and Stabilisers for the Food Industry 16* (pp. 3-8). Cambridge: Royal Society of Chemistry Publishing.

Shatwell, K. P., Sunderland, I. W. & Ross-Murphy, S. B. (1991). Influence of the acetyl substituent on the interaction of xanthan with plant polysaccharides. II: xanthan – guar gum systems. *Carbohydrate Polymers*, 14, 115-130.

Sittikijyothin, W., Torres, D., & Gonçalves, M.P. (2005). Modelling the rheological behaviour of galactomannan aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*, 59, 339-350.

Sworn, G. (2010). Xanthan gum. In A. Imeson (Ed), *Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents*. (pp. 325-342). Chichester: Wiley-Blackwell.

Tako, M., Asato, A. & Nakamura, S. (1984) Synergistic interaction between deacetylated xanthan and locust bean gum in aqueous media. *Agricultural and Biological Chemistry*, 48: 2995-3000.

Vilela, A. E. & Ravetta, D. A (2005). Gum exudation in South-America species of *Prosopis* L. (Mimosaceae). *Journal of Arid Environments*. 60,389-395.

Wielinga, W.C. (2009). Galactomannans. In G.O. Phillips, & P.A. Williams (Eds.), *Handbook of hydrocolloids* (2nd ed.). (pp. 228-251). Cambridge: Woodhead Publishing.

Williams, P. A. & Phillips. G. O. (2009). Introduction to food hydrocolloids. In G. O. Phillips, P. A. Williams (Eds), *Handbook of hydrocolloids*. (2nd ed.). (pp. 1-22). Cambridge. Woodhead Publishing Ltd.

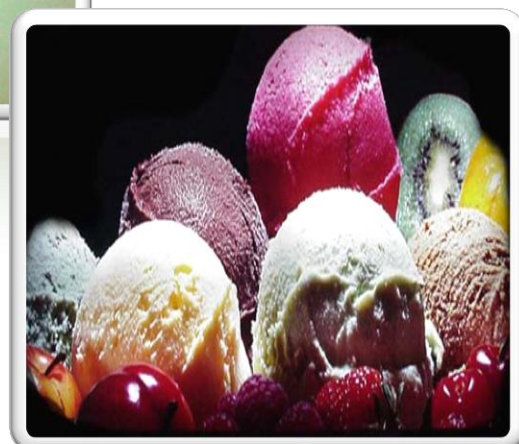
Wu, Y., Cui, W., Eskin, N. A. M. & Goff, H. D. (2009). An investigation of four commercial galactomannans on their emulsion and rheological properties. *Food Research International*, 42, 1141-1146.

Youssef, M.K., Wang, Q., Cui, S.W., Barbut, S. (2009). Purification and partial physicochemical characteristics of protein free fenugreek gums. *Food Hydrocolloids*, 23, 2049-2053.

Capítulo 5

Funcionalidad de la goma de *Prosopis juliflora* en la preparación de néctar de mango (*Mangifera indica* L.) de bajo contenido calórico

Suhail González, Wuilkerman's Castro, Fernando Rincón, Olga Beltrán y Wilfido Briñez. (2011). Funcionalidad de la goma de *Prosopis juliflora* en la preparación de néctar de mango (*Mangifera indica* L.) de bajo contenido calórico. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, 34, (1) 39-47.



RESUMEN

Prosopis juliflora “cuji”, especie ampliamente diseminada en Venezuela, produce goma a nivel de la semilla. Se estudió el comportamiento de este hidrocoloide en la preparación de néctar de fruta de bajo contenido calórico. El ensayo consistió en seis tratamientos, utilizando diferentes concentraciones de la goma (0,10; 0,15; 0,20; 0,25 y 0,30 %) y un tratamiento control (sin goma). Se evaluaron las características físico-químicas (pH, °Brix, viscosidad, turbidez) y sensoriales (apariencia, sabor, textura) de los productos elaborados. Se aplicó un diseño experimental totalmente aleatorizado. La comparación de las medias se realizó por el método de Tukey, con un nivel de significancia ($p < 0,05$), mediante el procedimiento GLM del paquete estadístico SAS. Los resultados obtenidos mostraron que los (°Brix), se incrementaron a medida que aumento la concentración de la goma. El tratamiento control, presento valores de sólidos solubles totales significativamente menores ($p < 0,05$) con respecto a los tratamientos que contenían goma, durante el almacenamiento. La viscosidad exhibida por el néctar elaborado a la mayor concentración de goma (0.30%) se incrementó significativamente ($p < 0,05$) con respecto a los valores observados para el producto resultante del tratamiento control (sin goma) y los correspondientes a las menores concentraciones de goma ensayada. Se evidenció que existen diferencias significativas ($p < 0,05$) en los valores de turbidez de los néctares de mango preparados a diferentes concentraciones de goma de *P. juliflora* y el tratamiento control. Los valores de viscosidad aparente y turbidez en los néctares elaborados presentaron una correlación positiva y altamente significativa ($r = 0,94$). Por otra parte, la goma de *P. juliflora* aporta excelentes características sensoriales (sabor y apariencia) a los néctares de mangos formulados. La mejor textura se observó en el tratamiento correspondiente a la mayor concentración de goma ensayada (0,30%). La investigación realizada evidenció la funcionalidad de la goma de *Prosopis juliflora*, como aditivo en la preparación de néctares de fruta de bajo contenido calórico.

ABSTRACT

Prosopis juliflora “cuji”, species widely disseminated in Venezuela, produces seed gum. The behavior of this hydrocolloid in preparation of fruit nectars of low caloric content was studied. Six treatments, using different gum concentrations (0.10; 0.15; 0.20; 0.25 and 0.30 %) and a control treatment (without gum), were carry out. The physicochemical characteristics (pH, °Brix, viscosity, turbidity), sensory (appearance, flavor, texture) of the elaborated product, were determinate. An experimental totally randomized design was applied. The comparison of the averages was made using Tukey's method, with a significance level of ($p < 0.05$), there was used the procedure GLM of the statistical package SAS. The results obtained showed that, the soluble solid (°Brix), increased as increase the concentration of the (gum). The control treatment, presented a significant decrease ($p < 0.05$) in the values of soluble solid during the storage. The viscosity exhibited by the nectar elaborated using the highest gum concentration (0.30 %), was increase significantly ($p < 0.05$), compared to the values observed for the control treatment (product without gum), and with the products prepared with the minor concentrations of gum. There were significant differences ($p < 0.05$) in the values of turbidity of prepared nectars of mango, for different concentrations of gum (*P. juliflora*), and the control treatment. The values of apparent viscosity and turbidity in the elaborated nectars, present a positive and high significant correlation ($r = 0.94$). On the other hand, the gum of *P. juliflora* contributes to provide an excellent sensory characteristic to the nectars elaborated. The best texture observed in the treatment corresponding to the highest concentration of gum tested (0.30 %). This investigation demonstrated the functionality of the *Prosopis juliflora* gum, as additive in the preparation of fruit juices of low caloric content.

INTRODUCCIÓN

El mango (*Mangifera indica* L.), es un fruto tropical que presenta una alta demanda en el mercado mundial. El principal consumo es como fruta fresca, pero también se consume como conserva, y en la elaboración de néctares y mermeladas; constituye una fuente importante de vitaminas A, antioxidantes tales como ácido fólico y ácido ascórbico (Vitamina C) y de elementos minerales como el fósforo, calcio, hierro, entre otros [1]. En Venezuela, el mango es un frutal de amplia producción e importancia; en el año 2008 se cultivaron 5826 hectáreas que produjeron 74426 TM, con rendimiento de 12774,80 Kg/ ha [2]. La producción y el consumo de néctares y jugos de fruta se han incrementado significativamente en el mundo, especialmente los formulados con frutas tropicales [3, 4]. Se ha reportado un alto contenido de carotenoides, vitamina C y otros compuestos funcionales, en néctares de guayaba, mango, lechosa y en el jugo de merey [3, 4, 5]. Por otra parte, la preparación de néctares de bajo contenido calórico con base a mezclas de frutas tropicales y con la adición de extractos energizantes (cafeína o guarana), también constituyen una excelente alternativa en la creciente diversificación, formulación y preparación de estos productos [5, 6]. Los néctares de fruta son bebidas constituidas por el jugo y la pulpa de fruta, finamente divididas y tamizadas con la adición de agua potable, edulcorantes naturales, acidulantes y preservantes que se somete a tratamiento térmico que asegure su conservación durante el almacenamiento [7]. Las gomas cumplen funciones esenciales en estos productos, aportan viscosidad al medio, contribuyendo a evitar la sedimentación de la pulpa, mejoran la textura, el sabor y la apariencia.

Se ha reportado el uso de las gomas xantán, guar, Carboximetilcelulosa (CMC) y de *Enterolobium cyclocarpum* en la preparación de néctares de frutas tradicionales y de bajo contenido calórico [8, 9, 10, 11, 12].

Prosopis juliflora (Sw) Dc, Mimosaceae, especie ampliamente diseminada en el país; produce goma a nivel de la semilla con buen rendimiento [13]. Estudios preliminares revelaron que el polisacárido aislado de la semilla de *P. juliflora* contiene galactosa, manosa y no se evidenció la presencia de ácidos urónicos [14]. Estos resultados son similares a los reportados para la goma guar, producida por *Cyamopsis tetragonolobus*, aditivo ampliamente utilizado en la industria de alimentos como agente estabilizante. El presente trabajo tiene por objeto evaluar la funcionalidad de la goma de semilla de *Prosopis juliflora* como agente estabilizante en la preparación de néctares de fruta de bajo contenido calórico.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las semillas de *Prosopis juliflora*, fueron suministradas por el Centro de Investigaciones Químicas de los Productos Naturales, ubicado en la Facultad de Humanidades y Educación (LUZ). Las semillas (40 gr) de *Prosopis juliflora* se agregaron en un recipiente que contenía agua destilada (500 mL), a 60°C/20min y luego se almacenaron a 4°C/12h. El endospermo obtenido se sometió a sucesivas extracciones con agua a 45°C. La solución viscosa resultante se filtró y dializó contra agua de chorro circulante durante 48h. La goma pura se obtuvo por liofilización (-40°C, $133 \cdot 10^{-3}$ mBar), en un liofilizador

LABCONCO, Freezone 6. Finalmente la goma obtenida se pulverizó, tamizó y se envasó en recipientes cerrados herméticamente.

Materia Prima

Las materias primas: pulpa de fruta congelada, ácido cítrico anhidro y edulcorante (Splenda), fueron adquiridos a empresas proveedoras de estos productos, ubicadas en el municipio Maracaibo, estado Zulia.

Formulación de los néctares de Mango

La formulación de los productos elaborados se observa en la Tabla 1.

Tabla 1. Formulación de los néctares de mango de bajo contenido calórico

INGREDIENTES	% p/p (g/100g) T₀-T₆*
Agua	63,4
Pulpa de fruta (mango)	35,0
Goma (Prosopis <i>juliflora</i>)	0-0,3
Ácido cítrico	0,2
Edulcorante (Splenda)	1
TOTAL	100

* T₀ (control, sin goma), T₁ (0,10% goma); T₂ (0,15% goma); T₃ (0,20% goma); T₄ (0,25% goma); T₅ (0,30% goma).

Preparación del néctar de mango.

Se mezcló previamente la splenda y la goma, se añadió en pequeñas porciones con agitación constante en un recipiente de acero inoxidable que contenía agua a 45°C±1°C, posteriormente se adicionó la pulpa de mango y el ácido cítrico. La mezcla se pasteurizó (80°C/3min). Se mantuvo en reposo hasta alcanzar temperatura ambiente (25°C). El producto obtenido se envasó en recipientes plásticos, debidamente identificados y se refrigeró (8°C±1°C).

Caracterización Físicoquímica del néctar

La determinación de los parámetros físicoquímicos (acidez iónica, °Brix, turbidez y viscosidad), se realizó cada 72 horas durante 22 días, con el propósito de evaluar la estabilidad del producto durante el almacenamiento. La muestra se tomó por triplicado de cada uno de los tratamientos formulados.

Determinación de la Acidez Iónica: se determinó según lo establecido por la norma COVENIN [15]. Se utilizó un pH-metro OAKTON serie WD-35617, calibrado con soluciones buffer certificadas.

Determinación de Sólidos Solubles (°Brix): se realizó aplicando el método establecido por la norma COVENIN [16]. Se empleó un refractómetro Bausch & Lomb, ABBE – 3L.

Determinación de la Turbidez: Se usó un turbidímetro digital marca Orbeco Analytical Systems. Se tomaron 10mL de muestra, se agitó vigorosamente y se añadieron en la celda fotométrica. El valor obtenido se expresó en NTU (Unidad de Turbidez Nefelométrica).

Determinación de la Viscosidad: Las determinaciones de la viscosidad se efectuaron en un viscosímetro rotacional Brookfield modelo DV-II, a $19^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$. Las lecturas se realizaron con aguja N°3, velocidad de corte 50rpm. Los resultados se expresaron en mPa.

Análisis Sensorial

La prueba aplicada (punto o codificación), con escala hedónica, consistió en la presentación simultánea de seis muestras codificadas; se evaluaron tres

características (apariencia, sabor, textura “consistencia”) y la preferencia. Se utilizó para cada una de las características evaluadas una escala hedónica a ocho puntos. Las muestras (30mL) se conservaron en una cava refrigeradora marca Tropicold ($8^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$, 48 horas) antes de ser servidas al panel. La evaluación se realizó en cabinas individuales por 80 panelistas no entrenados y/o consumidores de néctares de frutas; se aseguró que los catadores se lavaran la boca con agua después de cada catación.

Análisis Estadístico

El diseño experimental fue totalmente aleatorizado, se realizaron tres repeticiones para cada uno de los tratamientos. Se aplicó un análisis de varianza para interpretar el efecto de diferentes concentraciones de goma sobre las variables en estudio (pH, °Brix, viscosidad y turbidez) y las propiedades sensoriales de los productos elaboradas. La comparación de las medias se realizó por el método de Tukey, con un nivel de significancia ($p < 0.05$), mediante el procedimiento GLM del paquete estadístico SAS. El análisis de correlación de Pearson permitió determinar el grado de correlación entre las variables en estudio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización físico-química de los néctares

Los valores de pH obtenidos, Tabla 2, se corresponden con el rango establecido en la norma Covenin para néctares ($3 \geq \text{pH} \leq 3,5$), y son similares a los reportados para néctares de bajo contenido calórico [11, 12]. Un valor

óptimo de pH garantiza la disminución del proceso de clarificación de los néctares; lo cual está íntimamente vinculado con un aumento de la acidez total titulable y de la concentración de iones hidrógeno.

El pH es muy importante en el control del desarrollo de poblaciones de microorganismos, en la actividad de sistemas enzimáticos, y en el proceso de clarificación y estabilidad de néctares [5].

Tabla 2. Contenido de acidez iónica de los néctares de mangos de bajo contenido calórico elaborados, a diferentes concentraciones de goma de *P. juliflora*

TRATAMIENTOS*	pH
T0	3,09 ^a ±0,018
T1	3,16 ^b ±0,014
T2	3,16 ^b ±0,018
T3	3,16 ^b ±0,020
T4	3,18 ^d ±0,019
T5	3,19 ^d ±0,022

* Seis tratamientos: T0: Control (sin goma) y cinco con diferentes concentraciones de goma: T1 (0,10%), T2 (0,15%), T3 (0,20%), T4 (0,25%) y T5 (0,30%). Medias con letras distintas difieren estadísticamente ($p < 0,05$).

Sólidos solubles (°Brix)

Los sólidos solubles totales expresados en °Brix, difieren estadísticamente ($p < 0,05$), los valores de los sólidos solubles se incrementó a medida que aumento la concentración de la goma, Tabla 3. Este comportamiento, se ha reportado en homogenizados y/o néctares con base en pulpa de frutas, y se atribuye a la presencia de sustancias de alto peso molecular en solución y/o a sólidos dispersos en la fase líquida [10, 17].

Tabla 3. Contenido de sólidos solubles (°Brix) de los néctares de mangos de bajo contenido calórico elaborados, a diferentes concentraciones de goma de *P. juliflora*

TRATAMIENTOS*	°BRIX
T0	5,90 ^a ±0,038
T1	6,02 ^b ±0,041
T2	6,27 ^c ±0,041
T3	6,28 ^c ±0,040
T4	6,31 ^d ±0,040
T5	6,34 ^d ±0,039

* Seis tratamientos: T0: Control (sin goma) y cinco con diferentes concentraciones de goma: T1 (0,10%), T2 (0,15%), T3 (0,20%), T4 (0,25%) y T5 (0,30%). Medias con letras distintas difieren estadísticamente ($p < 0,05$).

Los sólidos solubles totales son el principal parámetro evaluado para definir la calidad de las frutas y sus derivados. Los valores de °Brix, Tabla 3, se encuentran dentro del rango reportado para néctares de frutas (15 a 5 °Brix). Se ha evidenciado que néctares de fruta con valores de °Brix menores a 5, presentan un mayor contenido de agua libre, lo cual contribuye al rápido deterioro del producto [17].

Comportamiento de los °Brix durante el almacenamiento

En la Figura 1, se observó una tendencia relativamente lineal de los sólidos solubles (°Brix) aproximadamente hasta el día 13, y posteriormente un descenso a partir del día 15 en todos los tratamientos. El tratamiento control presentó una disminución significativa ($p < 0,05$) en los valores de sólidos solubles durante el almacenamiento. Estos resultados, probablemente, se deben a la hidrólisis de diversos polisacáridos estructurales tales como pectinas y otros oligosacáridos presentes en la pulpa, que conjuntamente con otros componentes tales como alcoholes, aldehídos y ácidos orgánicos, contribuyen a la pérdida de textura y homogeneidad en el producto [18, 19].

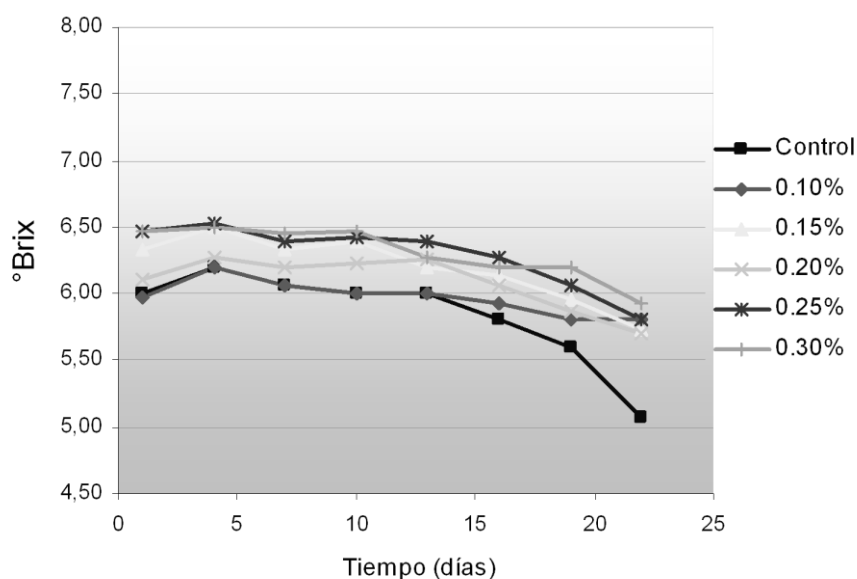


Figura 1. Contenido de los sólidos solubles (°Brix) de los néctares de mango de bajo contenido calórico, durante el almacenamiento

Viscosidad

La viscosidad exhibida por el néctar elaborado a la mayor concentración de goma (0,30%) se incrementó significativamente ($p < 0.05$) con respecto a los valores observados para el producto resultante del tratamiento control (sin goma) y los correspondientes a las menores concentraciones de goma ensayada, Tabla 4.

Tabla 4. Valores de Viscosidad de los néctares de mangos de bajo contenido calórico elaborados, a diferentes concentraciones de goma de *P. juliflora*

TRATAMIENTOS*	VISCOSIDAD (mPa)
T0	91,27 ^a ±3,09
T1	129,14 ^b ±3,24
T2	189,97 ^c ±3,24
T3	216,10 ^d ±3,16
T4	240,38 ^e ±3,16
T5	300,00 ^f ±3,09

*Seis tratamientos: T0: Control (sin goma) y cinco con diferentes concentraciones de goma: T1 (0,10%), T2 (0,15%), T3 (0,20%), T4 (0,25%) y T5 (0,30%). Medias con letras distintas difieren estadísticamente ($p < 0,05$).

El comportamiento exhibidos por los productos fabricados, Tabla 4, sugiere que a mayor concentración del aditivo se intensifica la capacidad de las gomas de enlazar moléculas de agua entre los diferentes componentes del néctar; el incremento de la viscosidad favorece que las partículas sólidas se aglomeren para formar agregados, formándose una red tridimensional que contribuye a mejorar la estabilidad y uniformidad de la matriz en suspensión de los productos elaborados [19].

Comportamiento de la Viscosidad durante el almacenamiento

Se observó una relación creciente entre la concentración de la goma de *P. juliflora* y la viscosidad de los néctares, por otra parte, los tratamientos que contenían gomas las variaciones en la viscosidad fueron mínimas, con respecto a la significativa disminución de la viscosidad en el tratamiento control durante el período de almacenamiento, Figura 2.

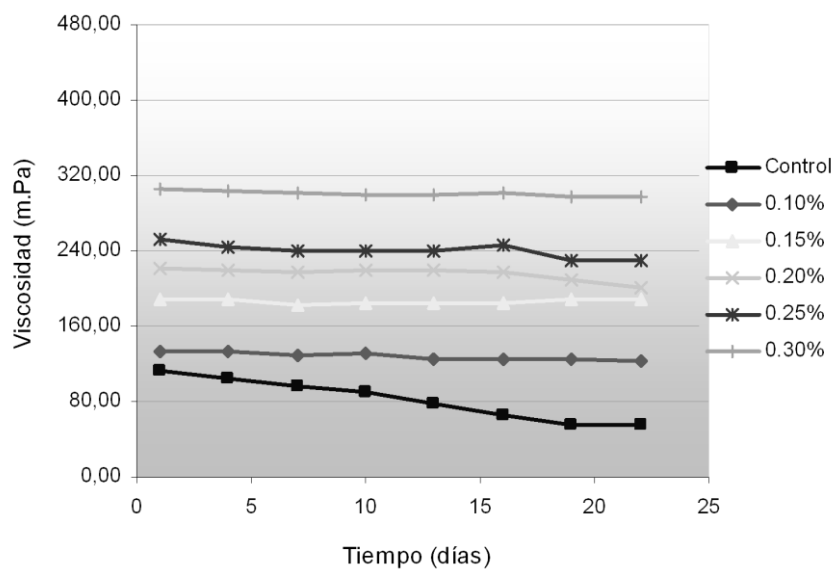


Figura 2. Viscosidad aparente de los néctares de mango de bajo contenido calórico, durante el almacenamiento

Los homogeneizados de pulpas de frutas, generalmente, exhiben este comportamiento, lo cual se relaciona con la adsorción de los sólidos dispersos en la fase líquida, por el incremento de la viscosidad del medio. Estos resultados se corresponden con los reportados previamente [8, 9]. La viscosidad en los néctares depende de la concentración, peso molecular, grado de esterificación y de polimerización de los hidrocoloides [20, 10].

Turbidez

Se evidenció que existen diferencias significativas ($p < 0,05$) en los valores de turbidez de los néctares de mango preparados a diferentes concentraciones de goma de *P. juliflora* y el tratamiento control. Los valores de turbidez aumentaron a medida que se incrementó la concentración de la goma, Tabla 5. Esto puede ser explicado debido al mecanismo de interacción de la goma con la pulpa en suspensión. Este mecanismo, ocurre probablemente, a través de uniones de los sitios activos (grupos hidroxilos) de la goma, con las moléculas en suspensión; estas generalmente tienen carácter no-covalente, tales como puentes de hidrogeno e interacciones hidrofílicas [21]. Se ha reportado, la buena sinergia existente entre las pectinas y los galactomananos [22].

Tabla 5. Valores de Turbidez de los néctares de mangos de bajo contenido calórico elaborados, a diferentes concentraciones de goma de *P. juliflora*.

TRATAMIENTOS*	TURBIDEZ (NTU)
T0	926,21 ^a ±4,861
T1	982,02 ^b ±5,088
T2	993,34 ^c ±5,088
T3	993,20 ^c ±4,971
T4	1000,72 ^d ±4,971
T5	1002,83 ^e ±4,861

* Seis tratamientos: T0: Control (sin goma) y cinco con diferentes concentraciones de goma: T1 (0,10%), T2 (0,15%), T3 (0,20%), T4 (0,25%) y T5 (0,30%). Medias con letras distintas difieren estadísticamente ($p < 0,05$).

Las bebidas formuladas con base en aceite de naranja el porcentaje de turbidez aumentó a medida que se incrementó la proporción de la concentración pectina- CMC de 0, 1 a 0,5 % [9]. La adición de gomas en néctares y emulsiones de frutas, aportan viscosidad al sistema y como consecuencia actúa como coloide protector contra la acción de enzimas proteolíticas, presentes naturalmente en la pulpa y cascara de los frutos, lo cual contribuye a mantener en suspensión las finas partículas de “pulpa” que proporcionan la turbidez a los néctares [18].

Comportamiento de la Turbidez durante el almacenamiento

Los valores de turbidez en los néctares de mangos formulados, a diferentes concentraciones de goma de *Prosopis juliflora*, disminuyeron progresivamente durante el período de almacenamiento, Figura 3. El tratamiento control (T0) exhibe los menores valores de turbidez. Por otra parte, se observó una drástica disminución de los valores de turbidez en el producto formulado sin goma, a partir del día 15, Figura 3.

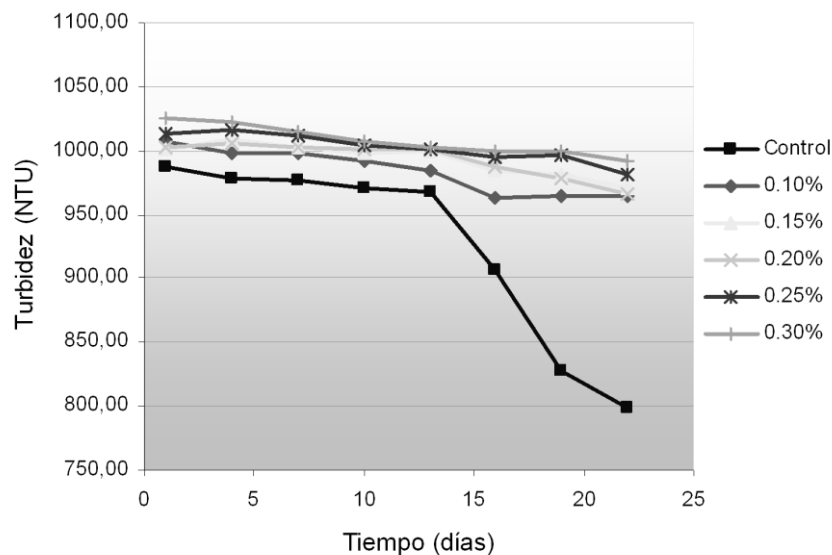


Figura 3. Comportamiento de la turbidez de los néctares de mango de bajo contenido calórico, durante el almacenamiento

Los resultados obtenidos pueden ser explicados por la acción de la pectinesterasa que actúa sobre las pectinas disueltas y sobre las partículas de pulpa en suspensión, hidrolizando los grupos éster metílico, produciendo grupos -COOH libres, de ácidos pectínicos, estos forman sales insolubles, con los iones Ca^{+2} existentes en el néctar, aglomerando las partículas en forma de red, lo cual contribuye a la sedimentación de la pulpa en suspensión y posterior clarificación. La velocidad de sedimentación de la pulpa, de un tamaño de partículas determinado, depende de las modificaciones de sus fracciones pectínicas a lo largo del periodo de almacenamiento [19].

Se ha ensayado el uso de diferentes gomas (guar, CMC, xantán, caro-caro, entre otras) en la preparación de néctares de frutas como agentes estabilizantes [8, 9, 18]. Las gomas son aditivos esenciales en la elaboración de estos productos, el incremento de la viscosidad del sistema permite la estabilidad y uniformidad del producto final, evitando la sedimentación de la pulpa en suspensión, lo cual se evidencia en los resultados obtenidos en la presente investigación, Figura 3.

Evaluación sensorial

El análisis sensorial, Tabla 6, en general, excepto el tratamiento control (sin goma) mostró que el uso de la goma de *Prosopis juliflora*, a diferentes concentraciones, aportó cuerpo y textura al producto final, sin embargo, la mejor textura se observó en el tratamiento correspondiente a la mayor concentración de goma ensayada (0,30%). El aumento de la viscosidad limita

la migración de las moléculas de agua al núcleo del sistema, lo cual incide favorablemente en la textura del producto elaborado [18, 19]. Los néctares cuya formulación no contenía goma (control) y el preparado a la menor concentración de la goma ensayada (0,10%), difieren estadísticamente ($p < 0,05$) en cuanto al sabor, del resto de los tratamientos preparados a las mayores concentraciones de goma, Tabla 6. El panel encuestado opinó que el sabor de los productos preparados a las mayores concentraciones de goma ensayada, presentan un sabor agradable, característico en comparación con el sabor menos definido de los néctares preparados a la menor concentración y sin goma.

Tabla 6. Evaluación sensorial de los néctares de mangos de bajo contenido calórico elaborados, a diferentes concentraciones de goma de *P. juliflora*

TRATAMIENTO S*	APARIENCIA	SABOR	TEXTURA	PREFERENCIA
T0	4,01 ^f	6,72 ^c	4,23 ^f	3,05 ^e
T1	5,32 ^e	6,93 ^b	6,21 ^e	4,82 ^f
T2	5,89 ^d	7,10 ^a	6,45 ^d	5,92 ^d
T3	6,93 ^c	7,10 ^a	6,83 ^c	6,72 ^c
T4	7,01 ^b	7,10 ^a	7,20 ^b	7,28 ^b
T5	7,58 ^a	7,12 ^a	7,90 ^a	7,95 ^a

*Seis tratamientos: T0: Control (sin goma) y cinco con diferentes concentraciones de goma: T1 (0,10%), T2 (0,15%), T3 (0,20%), T4 (0,25%) y T5 (0,30%). Medias con letras distintas difieren estadísticamente ($p < 0,05$).

Apariencia: (8) extremadamente excelente, (1): muy pobre; Sabor: (8): extremadamente excelente, (1): me desagrada extremadamente; Textura: (8): excelente, (1): muy pobre; Preferencia: (8): lo prefiero extremadamente, (1): lo rechazo

A mayor viscosidad y cantidad de sólidos solubles en suspensión se reduce el agua libre en el sistema [9, 10], por lo tanto habrá una menor sedimentación de la pulpa, lo cual contribuye a mantener en el producto una consistencia más homogénea, lo que permite percibir un sabor característico y definido en los néctares de mango. La preferencia del producto exhibió una correlación

altamente positiva con la textura ($r= 0,97$), el sabor ($r= 0,91$) y la apariencia ($r= 0,95$). El tratamiento (T5) preparado a la mayor concentración de goma de *Prosopis juliflora* (0,30 %), presentó los mejores atributos sensoriales, como lo indica el alto puntaje alcanzado, Tabla 6. Los resultados obtenidos demuestran que la goma de *P. juliflora* aporta excelentes características sensoriales, como se ha reportado para la goma guar, carboximetilcelulosa (CMC) y de *Enterolobium cyclocarpum* [8, 9, 11, 12].

Los néctares formulados constituyen una potencial alternativa comercial como bebidas refrescantes para una población cada día más exigente en consumir productos de calidad y excelente propiedades nutricionales, con nuevos sabores y de bajo contenido energético.

CONCLUSIÓN

Los productos formulados a la mayor concentración de la goma ensayada (0,30 %), exhiben excelentes propiedades físico-químicas y sensoriales, lo cual evidencia la funcionalidad de la goma de *Prosopis juliflora*, especie ampliamente diseminada en Venezuela, como aditivo en la preparación de néctares de fruta.

AGRADECIMIENTO

Los autores expresan su agradecimiento al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES), La Universidad del Zulia, por el financiamiento recibido para el desarrollo de las investigaciones sobre gomas producidas en Venezuela y su potencial aplicación industrial.

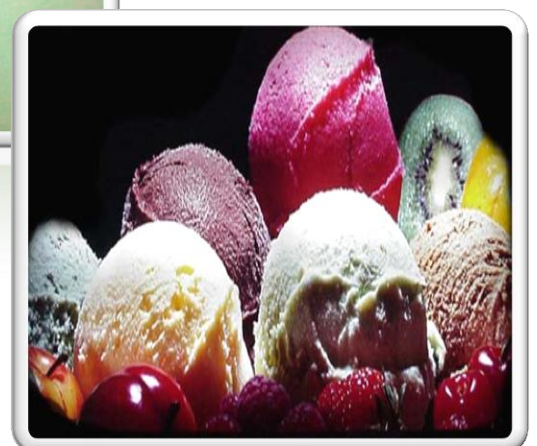
REFERENCIAS BIBLOGRÁFICAS

1. Bello-Pérez, L.A.; Aparicio-Sanguilán, A.; Méndez-Montealvo.; Solorza-Feria, F y Flores-Huicochea, E. Isolación and Partial Characterization of Mango (*Mangifera indica* L.) Starch: Morphological, Physicochemical and Functional Studies. *Plant Food Human. Nutr.* Vol. 60 (2005) 7-12.
2. Fedeagro. www.fedeagro.org/comercio/codigopais. Documento en línea. (Accesada 29 de Julio, 2009). (2008).
3. Kubo, I., Masuoka, N., Há, T.J., Tsujimoto, K. Antioxidant activity of anacardic acid. *Food Chem.* Vol. 99 (2006) 55-562.
4. Luximon-Ramma, A., Bahorun, A., Crozier, A. Antioxidant action and phenolic and vitamin C contents of common Mauritian exotic fruits. *J. Sci. Food Agricul.* Vol. 83 (2008) 496-502.
5. Matsuura, F.C.A.U., Folegatti, M.I.da S., Cardoso, R.L., Ferreira, D.C. Sensory acceptance of mixed néctar of papaya, passion fruit and acerola. *Scientia Agricol.* Vol. 61 (2004) 604-608.
6. De Sousa, P.H.; Maia, G.A; De Azeredo, H.M.; De Souza, M.; Garruti, D y De Freitas, C.A. Mixed tropical fruit nectars with added energy components. *International J. Food Sci. Technol.* Vol 42 (2007) 1290-1296.
7. Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN). Frutas. Néctares de Frutas. Consideraciones generales. N° 1031-81. (1981).
8. Delmonte, M., F. Rincón, G. León de Pinto, R. Guerrero Comportamiento de la goma de *E. cyclocarpum* en la preparación de néctar de durazno. *Rev. Téc. Uni. Zulia* Vol. 29 N° 1 (2006) 23-28.
9. Mirhosseini, H.; Tan, Chin Ping, Aghlara, A., Hamid, N.S.A.; Yusof, S.; Cher, B. H. Influence of pectin and CMC on physical stability, turbidity loss rate, cloudiness and flavor release of orange beverage emulsion during storage. *Carbohydr. Polym.* Vol. 73 (2008) 83-91.
10. Williams, P. A. & Phillips. G.O. The use of hydrocolloids to improve food texture. In B.M. McKenna (Ed.), *Texture in foods, volume 1: semi-solid foods.* (Chapter 11). Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, CRC Press 2003.
11. Pastor, M. V, Costell, E y Ducan, L. Efeccts of hydrocolloids and aspartame on sensory viscosity and sweetener of low calorie peach nectars. *J. Texture Stud.* Vol. 27 (1996a) 61-79.
12. Pastor, M.V, Costell, E, Izquierdo, L y Duran, L. Optimizing Acceptability of a high fruit-low sugar peach nectar using aspartame and guar gum. *J. Food Sci.* Vol. 61 N° 4 (1996b) 852-855.

13. Clamens, C., Rincón, F., Vera, A., Sanabria, L. y León de Pinto, G. Species widely disseminated in Venezuela which produce gum exudates. *Food Hydrocol.* Vol 14 N° 3 (2000) 253-257.
14. Pinto, I., Pereira, F., Gallão, M.; Sousa, E. NMR study of galactomannan from the sedes mesquite tree (*Prosopis juliflora* (Sw) DC). *Food Chem.* Vol. 101 (2007) 70-73.
15. Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN). Alimentos. Determinación de pH. N° 1315-79 (1979).
16. Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN) Determinación de sólidos solubles por refractometría. N° 924-77 (1977).
17. Versari, A.; Castellari, M.; Parpinello, G.P.; Riponi, C.; Galassis, S. Characterisation of peach juices obtained from cultivars Redhaven, Suncrest and María Marta grown in Italy. *Food Chem.* Vol 76 (2002) 181-185.
18. Dlużewska, E.; Stoblecka, A.; Maszewska, M. Effect of oil phase concentration on rheological properties and stability of beverage emulsions. *Acta Sci. Poland Technol Aliment.* Vol 5 (2006) 147-156.
19. Doublier, J.L., Cuvelier, G. Gums and Hydrocolloids: Funcional Aspects. In Eliasson, A.C. (Ed). *Carbohydrates in food*. 2nd editon. Boca- Raton: Taylor y Francis Group. LLC-CRC Press (2006) 233- 272 pp.
20. Muñoz, J., Rincón, F., Alfaro, M.C, Zapata, I., De la Fuente, J., Beltrán, O., León de Pinto, G. Rheological properties and surface tension of *Acacia tortuosa* gum exudate aqueous dispersions. *Carbohydr. Polym.* Vol. 70 (2007) 198-205.
21. Kavanagh, G.M. & Ross-Murphy, S.B. Rheological characterisation of polymer gels. *Progress Polym. Sci.* Vol. 23 (1998) 533-562.
22. Da Silva, L.J.A.; Goncalves, M.P.; Doublier, J.L.; Axelos, M.A.V. Effect of galactomannans on the viscoelastic behavior of pectin/calcium networks. *Polym. Gels and Networks.* Vol. 4 (1995) 65-83.

Capítulo 6

CONCLUSIONES GENERALES



- 1) El significativo descenso de la tensión superficial del exudado gomoso de *Acacia tortuosa* y las propiedades viscoelásticas de sus dispersiones acuosas sugieren que puede competir con la goma arábica en algunas aplicaciones industriales, como emulsionante y/o estabilizante.

Correspondiente al Capítulo 2:

José Muñoz, Fernando Rincón, M. Carmen Alfaro, Isabel Zapata, Julia de la Fuente, Olga Beltrán, Gladys León de Pinto (2007). Rheological properties and surface tension of *Acacia tortuosa* gum exudate aqueous dispersions. *Carbohydrate Polymers*, 70, 198-205.

- 2) Las dispersiones acuosas de la goma de *Cedrela odorata* a una concentración de 40 % m/v forma un gel más fuerte, que los exhibidos por las dispersiones de los exudados gomosos de *Acacia tortuosa* y *Acacia senegal*, lo que apoya su uso potencial como estabilizante de emulsiones en la industria alimentaria y/o farmacéutica.

Correspondiente al Capítulo 3:

Fernando Rincón, José Muñoz, Gladys León de Pinto, M. Carmen Alfaro, Nuria Calero (2009). Rheological properties of *Cedrela odorata* gum exudate aqueous dispersions. *Food Hydrocolloids*, 23, 1031-1037.

- 3) El polisacárido obtenido del endosperma de la semilla de *Prosopis juliflora* es un galactomanano con características fisicoquímicas (viscosidad intrínseca, peso molecular viscosimétrico y composición de azúcares) similares a los galactomananos comerciales.

Correspondiente al Capítulo 4:

Fernando Rincón, José Muñoz, Pablo Ramírez, Hortencia Galán, M. Carmen Alfaro, (2013). Physicochemical and rheological characterization of *Prosopis juliflora* seed gum aqueous dispersions. *Artículo aceptado para su publicación Food Hydrocolloids* (2013).

- 4) La goma de semilla de *Prosopis juliflora* empleada en este estudio presenta interesantes propiedades reológicas (viscosidad límite newtoniana a baja velocidad de cizalla, comportamiento no newtoniano de sus dispersiones acuosas y excelentes propiedades viscoelásticas, lo

que sugiere su aplicación como espesante y estabilizante natural en la industria alimentaria.

Correspondiente al Capítulo 4:

Fernando Rincón, José Muñoz, Pablo Ramírez, Hortencia Galán, M. Carmen Alfaro, (2013). Physicochemical and rheological characterization of *Prosopis juliflora* seed gum aqueous dispersions. *Artículo aceptado para su publicación Food Hydrocolloids* (2013).

- 5) Las bebidas formulados con la goma extraída del endospermo de la semilla de *P. juliflora* como ingrediente natural, presentan excelentes propiedades físico-químicas y sensoriales, lo cual evidencia la funcionalidad de este nuevo galactomanano, como estabilizante en la preparación de zumos de fruta de bajo contenido calórico.

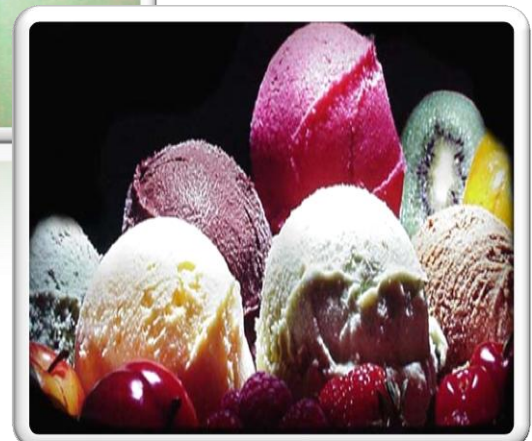
Correspondiente al Capítulo 5:

Suhail González, Wuilkerman's Castro, Fernando Rincón, Olga Beltrán y Wilfido Briñez (2011). Funcionalidad de la goma de *Prosopis juliflora* en la preparación de néctar de mango (*Mangifera indica* L.) de bajo contenido calórico. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, 34, (1) 39-47.

- 6) Los resultados obtenidos en el presente estudio constituyen una valiosa alternativa para estimular la producción y procesamiento de goma en Venezuela, a escala industrial, lo cual contribuirá al ahorro de divisas y al abastecimiento del sector industrial del país (industrias alimentarias, farmacéutica y otras), lo que permitiría incrementar la producción de estos productos y su venta a un menor costo.

Capítulo 7

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS



Abd El Salam, M.H.; El-Etriby, H. and Sabed, A.F. (1996). Influence of some stabilizers on some chemical and physical properties of yogurt. *Egyptian Journal. Dairy Science*, 24: (1): 26-36.

Al-Assaf, S., Amar, V., & Phillips, G. O. (2008). Characterization of gum ghatti and comparison with gum arabic. In P. A. Williams, & G. O. Phillips (Eds.), *Gums and stabilisers for the food industry*, Vol. 14 (pp. 280–290). Cambridge: The Royal Society of Chemistry.

Al-Assaf, S., Phillips, G. O., Aoki, H. & Sasaki, Y. (2007). Characterization and properties of *Acacia senegal* (L.) Willd. var. *senegal* with enhanced properties (*Acacia* (sen) SUPER GUM™): Part 1- Controlled maturation of *Acacia senegal* var. *senegal* to increase viscoelasticity, produce a hydrogel form and convert a poor into a good emulsifier. *Food Hydrocolloids*, 21, 319-328.

Al – Assaf, S; Phillips, G; Williams, P. (2005a). Studies on *Acacia* exudates gums. Part I: the molecular weight of *Acacia senegal* gum exudate. *Food Hydrocolloids*, 19. 647 – 660.

Al – Assaf, S; Phillips, G; Williams, P. (2005b). Studies on *Acacia* exudate gums: Part. II. Molecular weight comparison of the *Vulgares* and *Gummiferae* Series of *Acacia* gums. *Food Hydrocolloids*, 19. 661 – 667.

Anderson, D. M. W. & Karamalla (1966) The composition of *Acacia* gum exudates. *Journal Chemistry Society* (c) 762-764.

Anderson, D. M. W. & León de Pinto, G. (1982) Gum exudates from the genus *Grevillea* (Proteaceae). *Carbohydrate Polymers*, 2, 19-24.

Anderson, D. M. W., Bell, P.C & Millar J.P.A. (1974). Composition of gum exudates from *Anacardium occidentale*. *Phytochemistry*, 8, 167-176.

Anderson, D. M. W., Bridgeman, M. M. E. & León de Pinto, G. (1984). *Acacia* gum exudates from species of the Series *Gummiferae*. *Phytochemistry* 23, 575-577.

Aoki, H; Katayama, T; Ogasawara, T; Sasaki, Y; Al – Assaf, S; Phillips, G; (2007). “Characterization and properties of *Acacia senegal* (L) Willd. Var *senegal* with enhanced properties (*Acacia* (sen) SUPER GUM™): Part 5- Factors affecting the emulsification of *Acacia senegal* and *Acacia* (sen) SUPER GUM™”. *Food Hydrocolloids*. 21. 353 – 358.

Azero, E. & Andrade, C. (2002). Testing procedures for galactomannan purification. *Polymer Testing*, 21, 551-556.

Azero, E. & Andrade, C. (2006). Characterization of *Prosopis juliflora* seed gum and the effect of its addition to k-carrageenan systems. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17, 844-850.

- Beltrán, O., León de Pinto, G., Martínez, M., Picton, L., Cozic, C., Le Cerf, D. & Muller, G. (2005a). Fractionation and characterization of gum from *Acacia tortuosa* effect of enzymatic and alkaline treatments. *Carbohydrate Polymers*, 62, 239-244.
- Beltrán, O., León de Pinto, G., Martínez, M. & Rincón, F. (2005b). Comparación de los datos analíticos de *Acacia macracantha* y *Acacia tortuosa* y otras Gummiferae. *Afinidad*, 62 (517), 237-241.
- Bourbon, A. I., Pinheiro, A. C., Ribeiro, C, Miranda, C., Maia, J. M., Teixeira, J. A. & Vicente, A. A. (2010). Characterization of galactomannans extracted from seeds of *Gleditsia triacanthos* and *Sophora japonica* through shear and extensional rheology: Comparison with guar gum and locust bean gum. *Food Hydrocolloids*, 24, 184-192.
- Braun D.B., & Rosen, M.R. (2010). *Rheology Modifiers Handbook. Practical Use and Applications*. New York: William Andrew Publishing.
- Brummer, Y., Cui, W., Wang, Q. (2003). Extraction, purification and physicochemical characterization of fenugreek gum. *Food Hydrocolloids*, 17, 229-236.
- Buckeridge, M.; H. Dos Santos and M. Tíne. (2000a). Cell wall storage polysaccharides in seeds. Structure, metabolism, function and ecological aspects. *Plant Physiology and Biochemistry* 38: 141-156.
- Buckeridge, M.; M. Tíne, H. Dos Santos y D. De Lima. (2000b). Polissacarídeos de reserva de parede celular em sementes. Estrutura, metabolismo, funções e aspectos ecológicos. *R. Bras. Fisiol. Veg.* 12:137-162.
- Buffo, R. A., Reineccius, G. A., & Oehlert, G. W. (2001). Factors affecting the emulsifying and rheological properties of gum Acacia in beverage emulsions. *Food Hydrocolloids*, 15, 53–66.
- Casas, J. A. & García-Ochoa, F. (1999). Viscosity of solutions of Xanthan/locust bean gum mixtures. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79, 25-31.
- Cerqueira, M. A., Pinheiro, A. C., Souza, B. W. S, Lima, A. M. P., Ribeiro, C., Miranda, C., Teixeira, J. A., Moreira, R. A., Coimbra, M. A., Gonçalves, M. P., & Vicente, A. A (2009). Extraction, purification and characterization of galactomannans from non-traditional sources. *Carbohydrate Polymers*, 75, 408-414.
- Chaires-Martínez, I., Salazar-Montoya, J. A., Ramos-Ramírez, E. G. (2008). Physicochemical and functional characterization of the galactomannan obtained from mesquite seeds (*Prosopis pallida*). *European Food Research and Technology*, 227, 1669-1676.

Cheng, Y., Brown, K. M. & Prud'homme, R. K. (2002). Preparation and characterization of molecular weight fractions of guar galactomannans using acid and enzymatic hydrolysis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 31 (1-3), 29-35.

Chikamai, B. (2005). Taxonomic and Ecological Characteristics of the *Acacia Gum* Tree. In: Report of the International Symposium on Acacia Gum. Recopilado por: Ben Chikamai and Enrico Casadei. Nairobi, Kenya", NGARA Publication Series 3, 11 – 19.

Choi, H. M., & Yoo, B. (2008). Rheology of mixed systems of sweet potato starch and galactomannans. *Starch*, 60, 263-269.

Clamens, C., Rincón, F., Sanabria, L., Vera, A., León de Pinto, G. (2000). Species widely disseminated in Venezuela which produce gum exudate. *Food Hydrocolloids*, 14, 3: 253-257.

Costell, E.; Pastor, M.V. and Durán, L. Rheological parameters as stimuli of perceived sensory viscosity in nectars. In: Proceedings on the fourth European Conference, C. Gallegos (Ed). (1994) 218-220 pp.

Cunha, P. L. R., Pinto-Vieira, I. G., Arriaga, A. M. C., de Paula, R.C.M, & Feitosa, J.P.A (2009). Isolation and characterization of galactomannan from *Diormorphandra gardneriana* Tul. seeds as a potential guar gum substitute. *Food Hydrocolloids*, 23, 880-885.

Dakia, P. A., Blecker, C., Robert, C., Wathelet, B. & Paquot, M. (2008). Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment. *Food Hydrocolloids*, 22, 807-818.

Da Silva, J.A.L., Gonçalves, M.P., Rao, M.A. (1992). Rheological properties of high-metoxyl pectin and locust bean gum solutions in steady shear. *Journal of Food Science* 57, 443-448.

Dea, I. C.M., Clark, A. H. & Mcleary, B.V. (1986). Effect of molecular fine structure of galactomannans on their interactions properties. The role of unsubstituted sides. *Food Hydrocolloids*, 1, 129-140.

Dea, I. C.M & Morrinson, A. (1975). Chemistry and interaction of seed galactomannans. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 32, 241-312.

De la Cruz, P. (2004). Aprovechamiento integral y racional de la tara *Caesalpinia spinosa* o *Caesalpinia tinctoria*. *Revista del Instituto de Investigación FIGMMG* 7(14):64-73.

Delmonte, M., F. Rincón, G. León de Pinto, R. Guerrero (2006). Comportamiento de la goma de *Enterolobium cyclocarpum* en la preparación de néctar de durazno. Revista Técnica Universidad del Zulia, 29 (1): 23-28.

De Paula, R. C. M., & Rodrigues, J. F. (1995) Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. *Carbohydrate Polymers*, 26, 177-181.

De Paula, R.C.M., Santana, S. A. & Rodríguez, J. F. (2001). Composition and rheological properties of *Albizia lebbek* gum exudate. *Carbohydrate Polymers*, 44, 133-139.

Dickinson, E. (2003) Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids*, 17, 25-39.

Dickinson, E & Stanisby, G (1982). *Colloids in Food: Applied Science*: New York.

Doublier, J.L., & Cuvelier, G. (2006). Gums and Hydrocolloids: Functional Aspects. In Eliasson, A.C. (Ed). *Carbohydrates in food*. 2nd edition. (233-272). Boca-Raton: Taylor & Francis Group. LLC-CRC Press.

Dautzenberg, H., Jaeger, W., Kotz, J., Philipp, B., Seidel, Ch. y Stscherbina, D. "Poly-electrolytes. Formation, Characterization and Application", Hanser Publishers, Munich, 224-226 pp (1994).

Elmanan, M. Al-Assaf, S.; Phillips, W., & Williams, P.A. (2008). Studies on *Acacia* exudate gums: Part VI. Interfacial rheology of *Acacia senegal* and *Acacia seyal*. *Food Hydrocolloids*, 22, 682-689.

Estévez, A. M., Escobar, B., Sepúlveda, M. (2012). Physical and rheological characterization of seeds of three legume trees. *IDESIA*, 30 (1), 83-91.

Fahn, A. (1974). *Anatomía vegetal*, Ediciones Blume 643 pp.

Farahnaky, A., Askari, H., & Bakhtiyari, M. (2010). Rheology of Balangu Shirazi (*Lallemantia royleana*) seed gum: a high viscosity thickening agent. In P.A. Williams & G.O. Phillips (Eds.), *Gums and Stabilisers for the Food Industry 15* (pp. 190-200). Cambridge: Royal Society of Chemistry Publishing.

Fauconnier, M; Blecker, C; Groyne, J, Razafindralambo, H. Vanzeveren, E, Marlier, M y Paquot, M. (2000). Characterization of two *Acacia* gums and their fractions using a Langmuir film balance. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 2709 – 2712.

Ferguson, J. & Kemblowski, Z. *Applied fluid rheology*. Elsevier Applied Science. London. 1991.

Ferrer de Chacín, D., Márquez, E., León de Pinto, G. (2000). "Uso del exudado gomoso de *Cedrela odorata* en la preparación de productos cárnicos. Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería LUZ. 23(3), 187-194.

Fincher, G; Stone, B; Clarke, A. (1983). Arabinogalactan – proteins: Structure, Biosynthesis and Function, Plant physiology, 34, 47- 70.

Flindt, C., Al-Assaf, S., Phillips, G. O. & Williams, P. A. (2005). Studies on Acacia exudate gums Part V. Structural features of *Acacia seyal*. Food Hydrocolloids, 19, 668-701.

Frez, C., (2001). Composición química de la goma de semilla de algarrobo (*Prosopis chilensis* (Mol.) Stuntz) y proporción de galactomananos. Tesis Químico Farmacéutico, Facultad de Medicina. Universidad de Valparaíso.

Funami, T; Zhang, G; Hiroe, M; Noda, S; Nakauma, M; Asai, I; Cowman, M; Al-Assaf, S; Phillips, G. (2006). Effects of the proteinaceous moiety on the emulsifying properties of sugar beet pectin, Food Hydrocolloids, 21, 1319 – 1329.

Galera, F. (2000). Los algarrobos: Las especies del género *Prosopis* (algarrobos) de América Latina con especial énfasis en aquellas de interés económico. Graziani Gráfica. Córdoba, Argentina. 269 pp.

García-Ochoa, F. & Casas, J. A. (1992). "Viscosity of locust bean (*Ceratonia siliqua*) gum solutions. Journal of Science of Food and Agriculture, 59: 97-100.

Garti, N & Leser, M. E. (2001). Emulsification properties of hydrocolloids. Polymers for Advanced Technologies, 12: 123-135.

Garti, N., Madar, Z., Aserin A., & Sternheim, B. (1997). Fenugreek galactomannans as food emulsifier. Food Science and Technology, 30 (3), 305-311.

Gaspar, Y; Johson, Kim; Mckenna, J; Bacic, A; Schultz, C. (2001). The complex structures of arabinogalactan – proteins and the journey towards understanding function. Plant Molecular Biology. 47. 161 – 176.

Godrum, L; Patel, A; Leykam, J; Kieliszewski, M. (2000). Gum arabic glycoprotein contains glycomodules of both extensin and arabinogalactan – glycoproteins. Phytochemistry. 54. 99-106.

González de Bozo, M. I., Martínez, M., León de Pinto, G., Leal, M., Bracho, M., Guio, J.A. (2012). Fragmentación selectiva de los enlaces urónicos internos, presentes en el polisacárido de la goma de *Cedrela odorata*, aplicando el rearrreglo de Hofmann-Curtius. Revista Iberoamericana de Polímeros (13 (5), 217-226.

González de Bozo, M. I., Martínez, M., León de Pinto, G., Michelena de Báez, E., Guío J. A. (2004). Selective cleavage of the uronosyl linkages present in *Cedrela odorata* gum exudates. *Ciencia* 12 (3): 215-220.

González de Bozo, M. I., Martínez, M., León de Pinto, G., Sanabria, L., Bravo A., Herrera, J., Igartuburu, J. (2008). Caracterización de dos oligosacáridos del núcleo del polisacárido de la goma *Cedrela odorata*. *Afinidad*, 65: 538.

González de Trocónis, N., Martínez, M., León de Pinto, G., Bahsas, A. (2001). Estudio químico y espectroscópico de la goma de *Cedrela odorata*. *Ciencia* (9): 2, 285-293.

Goycoolea, F.M., E.R. Morris, R.K. Richardson & A. E. Bell (1995) Solution rheology of mesquite gum in comparison with gum arabic. *Carbohydrate Polymers*, 27, 37-45.

Grobl, M; Harrison, S; Kaml, I; Kenndler, E. (2005). Characterization of natural polysaccharides (plant gums) used as binding media for artistic and historic works by capillary zone electrophoresis, *Journal of Chromatography*, 1077, 80-89.

Guerrero, R., Rincón, F., Clamens, C. y León de Pinto, G. (2003). Parámetros analíticos de la goma de *Anacardium occidentale* L. y su potencial aplicación industrial. *Boletín del Centro de Investigaciones Biológicas de la Facultad de Humanidades y Educación-LUZ*. 37 (1): 44-55.

Higiro, J., Herald, T.J., Alavi, S., & Bean, S. (2007). Rheological study of xanthan and locust bean gum interaction in dilute solution: Effect of salt. *Food Research International*, 40, 435-447.

Howes, F. (1949). *Vegetable gums and resins*. Chronica Botanica Co. Wattman. Mass.

Ibañez, M.C., Ferrero, C. (2003). Extraction and characterization of the hydrocolloid from *Prosopis flexuosa* DC seeds. *Food Research International* 36, 455-460.

Ibanoglu, E. (2002). Rheological behaviour of whey protein stabilized emulsions in the presence of gum arabic. *Journal of Food Engineering*, 52, 272-277.

Imeson, A. (2010). *Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents*. Chichester: Wiley-Blackwell.

Islam, A; Phillips, G; Slijvo, A; Snowded, M and Williams, P, (1997). A review of recent developments on the regulatory, structural and functional aspects of gum Arabic. *Food Hydrocolloids*. 11, 4: 493 – 505.

- Jiménez-Ávalos, H.A., Ramos-Ramírez, E.G., & Salazar-Montoya, J. A. (2005). Viscoelastic characterization of gum Arabia and Maize starch mixture using the Maxwell model. *Carbohydrate Polymers*, 62, 11-18.
- Jones, J. & F. Smith. (1949). Plant gums and mucilages. *Advances in Carbohydrate Chemistry* 4:243.
- Joseleau, J. P. & G. Ullmann. (1990). Biochemical evidence for the site of formation of gum Arabic in *Acacia senegal*. *Phytochemistry* 29: 3401- 3405.
- Kamp, F.N.& Nussinovitch, A. (2000). Hydrocolloids coating of cheeses. *Food Hydrocolloids*, 14: 531-537.
- Khalafalla, S. and Roushdy, I. (1997). Effect of stabilizers on rheological and sensory properties of low fat buffalo's yogurt. *Egyptian Journal Dairy Science* 24, 199-215.
- Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*. New Jersey. Wiley Interscience. 2012.
- Kumbhare, V., & Bhargava, A. (1999). Studies on the nutritional composition of *Sterculia* species. *Journal of Food Science and Technology*, 36, 542-544
- Kurultay, S.; Oksuz, O. and Simsek O. (2000). The effects of hydrocolloids on some physico-chemical and sensory properties and on the yield of kashar cheese. *Nahrung*, 44: 377-378.
- Lapasin, R., & Prich, S. (1995). *Rheology of industrial polysaccharides. Theory and applications*. London: Blackie Academic & Professional/Chapman & Hall.
- León de Pinto, G., Martínez, M., Ortega, S., Villavicencio, N. & Rojas L. (1993a). Comparison of gum specimens from *Acacia tortuosa* and other Gummiferae species. *Biochemical Systematic and Ecology*, 21, 795-797.
- León de Pinto, G., Martínez, M., Beltrán, O., Clamens, C., Rincón, F., Sanabria, L. (2000). Gum and Stabilisers for the food industry. "Relevant structural features of the gum from *Enterolobium cyclocarpum*". Editorial por: Royal Chemical Society, 58-68.
- León de Pinto, G., Martínez, M., Bolaño de, L.M. & Rivas, C. (1998). The polysaccharide gum from *Acacia tortuosa*. *Phytochemistry*, 47 (1), 53-56.
- León de Pinto, G., Martínez, M., Mendoza, J., Ocando, E. & Rivas, C. (1995). Comparison of three Anacardiaceae gum exudates. *Biochemical Systematic and Ecology*, 23, 151-156.

León de Pinto, G., Rodríguez O., Martínez, M. & Rivas, C. (1993b). Composition of *Cercidium praecox* gum exudates. *Biochemical Systematic and Ecology*, 21, 297-300.

Lombardi, S. C., & Ramalho-Mercê, A. L. (2003) Properties of complexes of galactomannan of *Leucaena leucocephala* and Al^{2+} , Cu^{2+} and Pb^{2+} . *Bioresource Technology*, 89, 63-73.

López-Franco, Y., Códova-Moreno, R. E., Goycoolea, F. M., Valdez, M., Juárez-Onofre, J & Lizardi-Mendoza, J. (2012). Classification and physicochemical characterization of mesquite gum (*Prosopis* spp). *Food Hydrocolloids*, 26, 159-166.

López-Franco, Y.L., Cervantes-Montaña, C.I., Martínez-Robinson, K.G., Lizardi-Mendoza & Robles-Ozuna, L.E. (2013). Physicochemical characterization and functional properties of galactomannans from mesquite seeds (*Prosopis* spp.). *Food Hydrocolloids*, 30, 656-660.

López-Franco, Y.L., Goycoolea, F. M., Valdez, M. A., Calderón de la Barca, A. M. (2006). Goma de mezquite: Una alternativa de uso industrial. *Interciencia*, 31 (3), 183-189.

López-Franco, Y.L., Valdez, M. A., Hernández, J., Calderón de la Barca, A.M., Rinaudo, M. & Goycoolea, F. M. (2004). Macromolecular dimension and mechanical properties of monolayer films of sonorean mesquite gum. *Macromolecular Bioscience*, 4, 865-874.

Macosko, C.W. (1994). *Rheology Principles, Measurements and Applications*. New York: VCH Publishers.(Chapter 3).

Marcotte, M., Hoshahili, T., & Ramaswamy, A.R. (2001). Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. *Food Research International* 34, 695-704.

Martínez, M., León de Pinto, G. & Rivas, C. (1992). Composition of *Acacia macracantha* gum exudates. *Phytochemistry*, 31, 535-536.

Matsuhira, B.; L. Presle, C. Saenz and C. Urzua. (2006). Structural Determination and chemical Modifications of the Polysaccharide from seeds of *Prosopis chilensis* Mol. (Stuntz). *J. Chil. Chem. Soc* 51(1).

McClements, D. J. (2005). *Food emulsions. Principles, practices, and techniques* (2nd ed.). Boca Raton: CRC Press.

Mesa, L. M., Díaz, M., Ocampo, P., Rodríguez de Valero, S., Larrazabal, M. Guerra, P., León de Pinto, G. (2008). Comparación del crecimiento de *Malassezia furfur* y *Malassezia slooffiae* en los medios de cultivo del exudado gomoso de *Spondias dulcis* y Dixon. *Kasmera* 36 (1): 45-52.

Mikkonen, K. S., Rita, H., Helen, H., Talja, R.A., Hyvonen, L., & Tenknen, M. (2007). Effect of polysaccharide structure on mechanical and thermal properties of galactomannans-based films. *Biomacromolecules*, 8, 3198-3205.

Mills, P.L. & Kokini, J. L. (1984) Comparison of steady shear and dynamic viscoelastic properties of guar and karaya gums. *Journal of Food Science*, 49, 1-9.

Minhas, K.S.; Didhu, J.S. and Mudahar, G. S. (1997). Effect of different stabilizers on the sensory quality of plain ice cream made from buffalo milk. *Advance Food Science*, 19, (5/6): 159-163.

Mirhosseini, H.; Tan, Chin Ping, Aghlara, A., Hamid, N.S.A.; Yusof, S.; Cher, B. H. (2008). Influence of pectin and CMC on physical stability, turbidity loss rate, cloudiness and flavor release of orange beverage emulsion during storage. *Carbohydrate. Polymers* (73): 83-91.

Morris, E.R., Rees, D.A., Robinson, G., Young, G.A. (1980) Competitive inhibition of interchain interactions in polysaccharide systems. *Journal of Molecular Biology*, 138, 363-374.

Mothé, C. G. & Rao, M. A. (1999). Rheological behavior of aqueous dispersions of cashew gum and gum arabic: effect of concentration and blending. *Food Hydrocolloids*, 13, 501-506.

Neukom, H. (1988). Carob bean gum: properties and applications. In P. Fito & A. Mulet (Eds), *Proceedings of the II International carob symposium*, 551-555 pp, Valencia, España.

Nothagel, E., (1997). Proteoglycans and related components in plant cells. *International review of cytology*, 174, 195 – 291.

Nothagel, S; Ravines, P; Karamallh, K; Qifeng, M. (2006). The analysis of *Acacia* gums using electrophoresis, *Food Hydrocolloids*, 20, 848-154.

Nussinovitch, A. (1997). *Hydrocolloid Applications. Gum technology in the food and other industries*. London: Chapman & Hall.

Nwokocha, L.M. & Williams, P. A. (2009). Isolation and rheological characterization of *Mucuna flagellipes* seed gum. *Food Hydrocolloids*, 23 (5), 1394-1397.

Oliveira, J. D., Silva, D. A., De Paula, R.C.M., Feitosa, J. P. A. & Paula, H.C.B. (2001). Composition and effect of salt on rheological and gelation properties of *Enterolobium contortisiliquum* gum exudate. *International Journal Biological Macromolecules*, 29, 35-44.

Osman M; Menzies, A, Martin, B; Williams, P; Phillips, G, Baldwin, T. (1993). Characterization of gum Arabic fractions obtained by anion-exchange chromatography. *Phytochemistry*, 38. 409 – 417.

Painter, P.C. y Coleman, M.M. "Fundamentals of Polymer Science: An Introductory Text" Technomic Publishing Company, Inc., USA, 1994.

Panegassi, V.; G. Serra y M. Buckeridge (2000). Potencial tecnológico do galactomanano de sementes de faveiro (*Dimorphandra mollis*) para uso na indústria de alimentos. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* 20(3):115-124.

Patel, S. P., Ranjan, G. & Patel, V. S. (1987). Rheological properties of guar gum and hydroxyethyl guar gum in aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 9 (6), 3414-320.

Pastor, M. V, Costell, E y Ducan, L. (1996a). Efects of hydrocolloids and aspartame on sensory viscosity and sweetener of low calorie peach nectars. *Journal Texture Studied*, 27: 61-79.

Pastor, M.V, Costell, E, Izquierdo, L y Duran, L. (1996b). Optimizing Acceptability of a high fruit-low sugar peach nectar using aspartame and guar gum. *Journal Food Science*, 61 (4): 852-855.

Peng, Y. & Zhang (2003). Characterization of a polysaccharide-protein complex from *Ganoderma tsugae* mycelium by size exclusion chromatography combined with laser light scattering. *Biochemical and Biophysical Methods*, 56: 243-252.

Phillips, G.O., Williams, P.O. (2009). *Handbook of hydrocolloids* (2nd ed.). Cambridge: Woodhead Publishing.

Picton, L., Bataille, I., Muller, G. (2000). Analysis of a complex polysaccharide (gum arabic) by multi – angle laser light scattering coupled on – line to size exclusion chromatography and flow field flow fractionation. *Carbohydrate Polymer*, 42, 23 – 31.

Pinheiro, A. C., Bourbon, A. I., Rocha, C., Ribeiro, C, Maia, J. M, Gonçalves, M. P., Teixeira, J. A., Vicente, A. A. (2011). Rheological characterization of k-carrageenan/galactomannan and xantha/galactomannan gels: Comparison of galactomannans from non-traditional sources with conventional galactomannans. *Carbohydrate Polymers*, 83, 392-399.

Pinto-Vieira, I. G., Pereira-Méndez, F. N., Gallão, M. I., Sousa de Brito, E. (2007) NMR study of galactomannans from the seeds of mesquite tree (*Prosopis juliflora* (Sw) DC). *Food Chemistry*, 101, 70-73.

Prentice, J.H. (1983). Precision and accuracy on viscometric measurements on foods. *Journal of Rheology*, 27, 621-635.

Prokopiuk, D. y C. Chifa (2000). Comparación de tratamientos pregerminativos en semillas de algarrobo blanco (*Prosopis alba* Grises). In: Reunión de Comunicaciones Científicas y Tecnológicas. UNNE. Chaco. Argentina.

Razavi, S.M.A. & Karazhiyan, H. (2009). Flow properties and thixotropy of selected hydrocolloids: experimental and modeling studies. *Food Hydrocolloids*, 23, 908-912.

Renard, D.; Lavenant, L.; Ralet, M.; Saez, C. (2006). *Acacia senegal* gum: a continuum of molecular species differing by their protein to sugar, molecular weight and charges. *Biomacromolecules*, 7: 2637-2649.

Rinaudo, M., Goycoolea, F. M., & Valdez, M. (2008). Emulsifying properties of mesquite gum. *Food & Food Ingredient Journal of Japan*, 213, 239-248.

Rincón, F., León de Pinto, G., Beltrán, O. (2006). Behaviour of a mixture *Acacia glomerosa*, *Enterolobium cyclocarpum* and *Hymenaea coubaryi* gums in ice cream preparation. *Food Science and Technology International*, 12 (1): 13-17.

Rincón, F., León de Pinto, G., Beltrán, O., Clamens, C., Guerrero, R. (2008). Funcionalidad de una mezcla de gomas de *Acacia glomerosa*, *Enterolobium cyclocarpum* e *Hymenaea coubaryi* en la preparación de helados de bajo contenido calórico. *Revista Técnica de la Facultad de Ciencias Veterinarias-LUZ*, XVIII (1): 87-92.

Rincón, F., Oberto, A., León de Pinto G. (2005). Funcionalidad de la goma de *Enterolobium cyclocarpum* en la preparación de yogurt líquido semi-descremado. *Revista Técnica de la Facultad de Ciencias Veterinarias-LUZ*, XV (1): 83-87.

Sánchez, C., Renard, D., Robert, P., Schmitt, C. & Lefebvre, J. (2002). Structure and rheological properties of *Acacia* gum dispersions. *Food hydrocolloids*, 16, 257-267.

Schorsch, C., Gamier, C., & Doublier, J. (1997). Viscoelastic properties of xanthan/galactomannans mixtures: comparison of guar gum with locust bean gum. *Carbohydrate Polymers*, 34, 165-175.

Sciarini, L.S., Maldonado, F., Ribotta, P. D., Pérez, G. T. & León, A. E. (2009). Chemical composition and functional properties of *Gleditsia triacanthos* gum. *Food Hydrocolloids*, 23, 306-313.

Seisun, D. (2012). Over view of the food hydrocolloids market. In P.A. Williams & G.O. Phillips (Eds.), *Gums and Stabilisers for the Food Industry 16* (pp. 3-8). Cambridge: Royal Society of Chemistry Publishing.

Showalter, A. (2001). Arabinogalactan proteins: structure, expression and function. *Cellular and Molecular Life Sciences*. 58. 1399 - 1417.

- Sittikijyothin, W., Torres, D., & Gonçalves, M.P. (2005). Modelling the rheological behaviour of galactomannan aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*, 59, 339-350.
- Srivastava, M. & Kapoor, V.P. (2005). Seed galactomannans: An overview. In *Chemistry & Biodiversity*, 2, 295-317.
- Suárez, C. (2003). Utilización de dos métodos en la extracción húmeda de mucílago de algarrobo (*Prosopis chilensis* (Mol.) Stuntz). Memoria Ingeniero Agrónomo. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Agronómicas, 32 pp. Santiago, Chile.
- Svetek, J; Yadav, M; Nothnagel, E. (1999), Presence of a glycosylphosphatidylinositol lipid anchor on rose arabinogalactan – proteins. *Journal of Biological Chemistry*. 274. 14724 – 14733.
- Sworn, G. (2010). Xanthan gum. In A. Imeson (Ed), *Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents*. (pp. 325-342). Chichester: Wiley-Blackwell
- Tadros, T. (2004). Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 108-109, 227-258
- Tan, C. T. (2004). Beverage emulsions. In S. E. Friberg, K. Larsson, & J. Sjoblom (Eds.), *Food emulsions* (4th ed.). (pp. 485–524) Boca Raton: CRC Press.
- Tonini, P.; C. Lisboa, C. Silva, S. Viveiros and M. Buckeridge. (2007). Testa is involved in the control of storage mobilisation in seeds of *Sesbania virgata* (Cav.) Pers., a tropical legume tree from the Atlantic Forest. *Tree*. Berlin 21:13-21.
- Traskauskas, C; G. Glibota y G. Camprubí (2001). Producción en escala piloto de productos alimenticios derivados del algarrobo: Aspectos tecnológicos y demercado. In: Reunión de Comunicaciones Científicas y Tecnológicas. UNNE. Chaco. Argentina.
- Twilley, J. W. (1984). The analysis of exudate plant gums in their artistic applications: an interim report. *American Chemical Society* 357-394 pp.
- Ullmann's, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. New Jersey. Wiley Interscience. 2012.
- Valdez, M. A., Acedo-Carrillo, J. I., Rosas-Durazno, A., Lizardi, J., Rinaudo, M., & Goycoolea, F. M. (2006). Small-deformation rheology of mesquite gum stabilized oil in water emulsions. *Carbohydrate Polymers*. 64, 205-211. Valparaíso, Chile. 56 pp.

- Verbeken, S; Dierckx, S; Dewettinck, K. (2003). Exudate gums: Occurrence, production, and applications. *Appl. Microbiology Biothechnology*, 63, 10-21.
- Vilela, A. E. & Ravetta, D. A (2005). Gum exudation in South-America species of *Prosopis* L. (Mimosaceae). *Journal of Arid Environments*. 60,389-395.
- Vinod, V. T. P., Sashidhar, R. B., Suresh, K. I., Rama-Rao, B., Vijaya, U.V.R., & Prabhakar-Rao, T. (2008). Morphological, physico-chemical and structural characterization of gum Kondagogu (*Cochlospermum gossypium*): A tree gum from India. *Food Hydrocolloids*, 22, 899-915.
- Vinod, V; Sashidhar, R. (2010). Surface morphology, chemical and structural assignment of gum Kondagogu (*Cochlospermun gossypium* DC): an exudates tree gum of India. *Indian Journal of Natural Products and Resources*. 1: 181-192.
- Wagner, L. H. (1985). The Mark-Houwink-sakurada equation for the viscosity of linear polyethylene. *The Journal of Physical Chemistry* 14 (2) 1101-1106.
- Wagner, R., Simas. F. F., Sasaki, G. L., Iacomini, M., Da Silva, M. A., & Gorin, P.A.J. (2008). A high-viscosity glycoglucuronomannan from the gum exudate of *Vochysia thyrsoidea*: Comparison with those of other *Vochysia* spp. *Carbohydrate Polymers*, 72, 382-389.
- Weon-sun, S.Y. Effect of some stabilizers on textural of frozen yogurt. (1996) *Journal Korean Society Food Science*, 12, (1): 20-26.
- Whistler, R.L. & J.N. Bemiller, (1993). *Industrial Gums*. 3rd edition. Academic Press, San Diego.
- Whistler, R. L. (1993). Exudate gums. In R. L. Whistler, & J. N. BeMiller (Eds.), *Industrial gums, polysaccharides and their derivative* (3rd ed.). (pp. 309–340) New York: Academic Press.
- Wielinga, W.C. (2009). Galactomannans. In G.O. Phillips, & P.A. Williams (Eds.), *Handbook of hydrocolloids* (2nd ed.). (pp. 228-251). Cambridge: Woodhead Publishing.
- Williams, P. A. & Phillips. G. O. (2009). Introduction to food hydrocolloids. In G. O. Phillips, P. A. Williams (Eds), *Handbook of hydrocolloids*. (2nd ed.). (pp. 1-22). Cambridge. Woodhead Publishing Ltd.
- Williams, P. A. & Phillips. G.O. (2003) The use of hydrocolloids to improve food texture. In B.M. McKenna (Ed.), *Texture in foods, volume 1: semi-solid foods*. (Chapter 11). Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, CRC Press

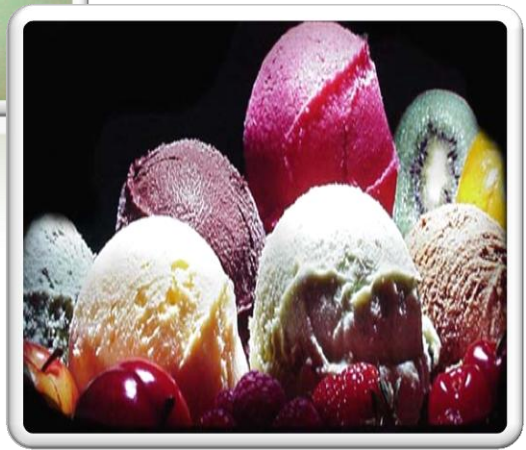
Williams, P.A., G.O. Phillips & R.C. Randall (1990) Structure-function relationships of gum Arabic. In G.O. Phillips, D.J. Wedlock & P.A. Williams (Eds), *Gums and stabilisers for the food industry*, 5, 25-36, Oxford; IRL Press.

Wu, Y., Cui, W., Eskin, N. A. M. & Goff, H. D. (2009). An investigation of four commercial galactomannans on their emulsion and rheological properties. *Food Research International*, 42, 1141-1146.

Yadav, M; Igartuburu, J; Yan, Y; Nothagel, E. (2007). Chemical investigation of the structural basis of the emulsifying activity of gum Arabic. *Food Hydrocolloids*, 21. 297 – 308.

Zakaria, M. B. & Rahman, Z. Ab. (1996). Rheological properties of cashew gum. *Carbohydrate Polymers*, 29 (1), 25-27.

ANEXOS



Mensaje original-----

De: ees.foodhyd.c.21e1e8.54a89dbb@eesmail.elsevier.com

[mailto:ees.foodhyd.c.21e1e8.54a89dbb@eesmail.elsevier.com] En nombre de Peter Williams

Enviado el: viernes, 14 de junio de 2013 15:25

Para: jmunoz@us.es; josmunoz@gmail.com

Asunto: Your Submission

Ms. Ref. No.: FOODHYD-D-12-00527R2

Title: PHYSICOCHEMICAL AND RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF Prosopis juliflora SEED GUM AQUEOUS DISPERSIONS Food Hydrocolloids

Dear Pepe,

Thank you for submitting your work to this journal.

I am pleased to tell you that your paper has been accepted for publication in Food Hydrocolloids, and has now been sent to the publisher for publication.

PDF proofs will be e-mailed to you in due course by Elsevier. If you have any further queries regarding your paper please do not hesitate to visit the Author Home page at <http://authors.elsevier.com>, where you will be able to continue to track the progress of your paper through the production process. Contact details for questions arising after the acceptance of an article, especially those relating to proofs, are provided by Elsevier after registration of the accepted article for publication (authorsupport@elsevier.com).

Do not contact the editorial office, as they do not have access to such information and will be unable to help you.

When your paper is published on ScienceDirect, you want to make sure it gets the attention it deserves. To help you get your message across, Elsevier has developed a new, free service called AudioSlides: brief, webcast-style presentations that are shown (publicly available) next to your published article. This format gives you the opportunity to explain your research in your own words and attract interest. You will receive an invitation email to create an AudioSlides presentation shortly. For more information and examples, please visit <http://www.elsevier.com/audioslides>.

Thank you for submitting your work to Food Hydrocolloids.

With kind regards,

Peter A. Williams, DSc PhD CChem FRSC
Editor-in-Chief
Food Hydrocolloids

Manuscript Number: FOODHYD-D-12-00527R2

Title: PHYSICOCHEMICAL AND RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF *Prosopis juliflora* SEED GUM AQUEOUS DISPERSIONS

Article Type: Original Research Paper

Keywords: Galactomannans, *Prosopis juliflora*, Physicochemical characterization, Rheology, Viscoelasticity, Polysaccharides

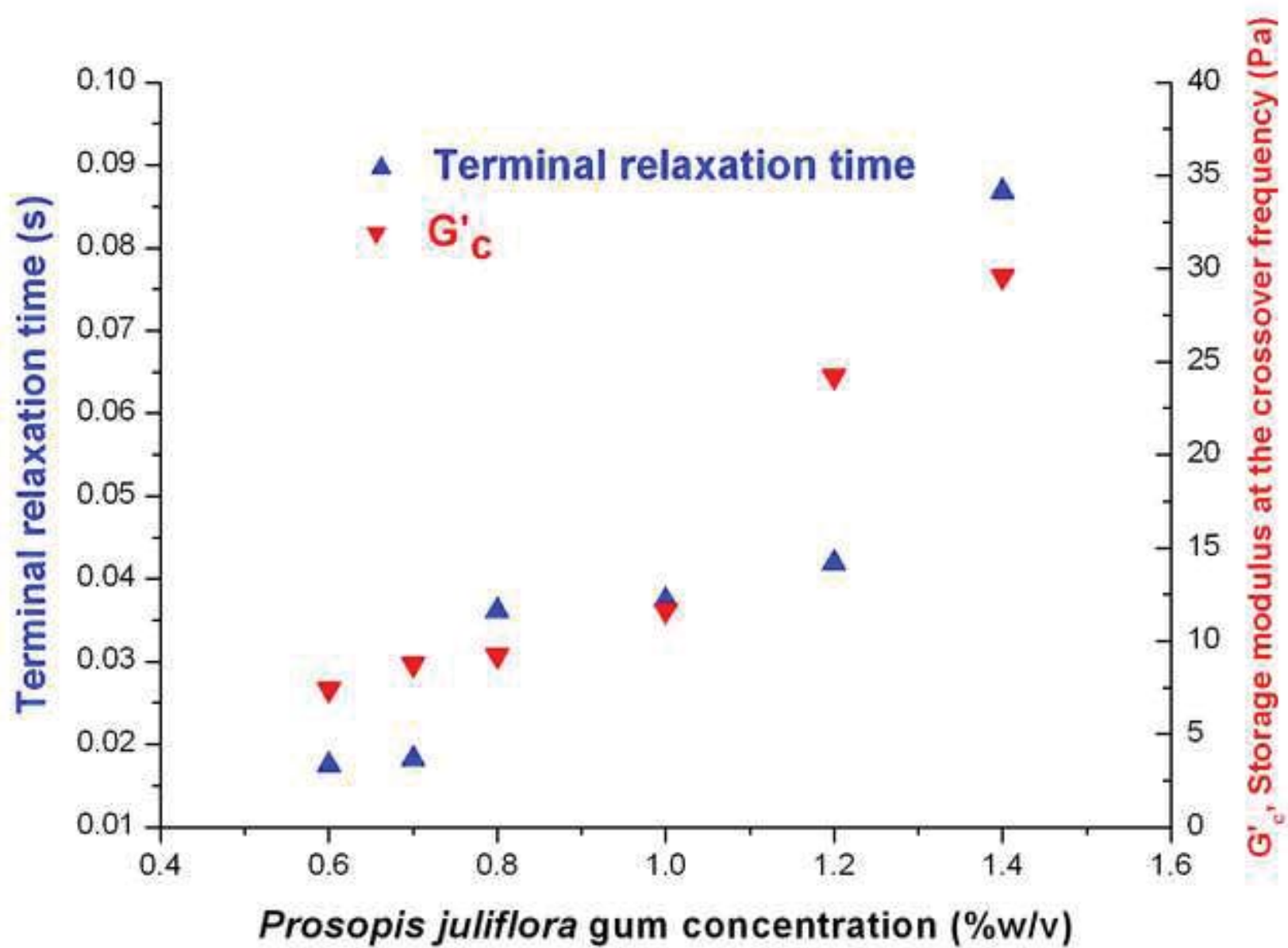
Corresponding Author: Prof. Jose Munoz, PhD

Corresponding Author's Institution: Universidad de Sevilla

First Author: Fernando Rincón, MSc

Order of Authors: Fernando Rincón, MSc; Jose Munoz, PhD; Pablo Ramírez, PhD; Hortensia Galán, PhD; M. Carmen Alfaro, PhD

Abstract: The gum from *Prosopis juliflora* seed was isolated and its protein (0.60 %), fat (0.55%) and total carbohydrate (98.46%) percentages, specific rotation (+64.01), intrinsic viscosity (11.78 dL/g) and calculated molecular weight were determined. This gum turned out to be a galactomannan with an M/G ratio of 1.74:1. The rheology of concentrated aqueous dispersions of this gum was studied as a function of gum concentration in the (0.6-1.4) %w/v range. The mechanical spectra were consistent with the occurrence of random-coil macromolecular solutions forming entanglement networks. The terminal relaxation time estimated from mechanical spectra increased with gum concentration. The crossover frequency, terminal relaxation time and corresponding viscoelastic moduli of the 1% w/v dispersion were compared to those of commercial and non-traditional galactomannan gums. Steady-shear flow curves showed a low-shear Newtonian region, shear thinning behaviour above a critical shear rate and fitted the 2-parameter empirical model proposed by Morris (1990). The specific viscosity derived from the zero-shear viscosity scaled with $C [\eta]$ with an exponent of 3.7. An Arrhenius-type equation fitted the temperature dependence of the zero-shear viscosity and of the apparent viscosity at 10 s⁻¹, for the 1% w/v dispersion. The energy of activation for the latter shear rate was much lower than for the former. Decreasing temperatures from 20°C to 5°C hardly influence the critical stress amplitude but brought about a small increase in the terminal relaxation time and greater values of G' and G'' . Deviations from the Cox-Merz rule were found to depend on both the gum concentration and temperature.



Highlights

We report the physicochemical properties of gum extracted from *Prosopis juliflora* seed

Concentrated gum dispersions show viscoelasticity and Morris-type flow curves

Increasing gum concentration and decreasing temperature yield higher relaxation times

The activation energy for flow decreased when shear rate was increased

Deviations from Cox-Merz rule increase with gum concentration and lower temperature

1 **PHYSICOCHEMICAL AND RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF**
2 ***Prosopis juliflora* SEED GUM AQUEOUS DISPERSIONS**

3

4 Fernando Rincón^a, José Muñoz^{b*}, Pablo Ramírez^b, Hortensia Galán^c; M.
5 Carmen Alfaro^b

6

7 ^aCentro de Investigaciones en Química de los Productos Naturales.
8 Universidad del Zulia, Apdo. 526 Maracaibo, Venezuela.

9

10 ^bDepartamento de Ingeniería Química, Facultad de Química. Universidad de
11 Sevilla, P. García González 1, 41012 Sevilla, Spain.

12

13 ^cDepartamento de Bromatología y Tecnología de los Alimentos. Escuela
14 Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos y de Montes (ETSIAM) Universidad
15 de Córdoba, Campus de Rabanales-Edificio Darwin. 14070 Córdoba, Spain

16

17

18 *To whom correspondence should be addressed

19

20

21 Corresponding author: José Muñoz. e-mail: jmunoz@us.es

22 Phone: +34 95 4557179, Fax: +34 95 4556447

23

24 ABSTRACT

25

26 The gum from *Prosopis juliflora* seed was isolated and its protein (0.60 %), fat
27 (0.55%) and total carbohydrate (98.46%) percentages, specific rotation
28 (+64.01), intrinsic viscosity (11.78 dL/g) and calculated molecular weight were
29 determined. This gum turned out to be a galactomannan with an M/G ratio of
30 1.74:1. The rheology of concentrated aqueous dispersions of this gum was
31 studied as a function of gum concentration in the (0.6-1.4) %w/v range. The
32 mechanical spectra were consistent with the occurrence of random-coil
33 macromolecular solutions forming entanglement networks. The terminal
34 relaxation time estimated from mechanical spectra increased with gum
35 concentration. The crossover frequency, terminal relaxation time and
36 corresponding viscoelastic moduli of the 1% w/v dispersion were compared to
37 those of commercial and non-traditional galactomannan gums. Steady-shear
38 flow curves showed a low-shear Newtonian region, shear thinning behaviour
39 above a critical shear rate and fitted the 2-parameter empirical model proposed
40 by Morris (1990). The specific viscosity derived from the zero-shear viscosity
41 scaled with $C[\eta]$ with an exponent of 3.7. An Arrhenius-type equation fitted the
42 temperature dependence of the zero-shear viscosity and of the apparent
43 viscosity at 10 s^{-1} , for the 1% w/v dispersion. The energy of activation for the
44 latter shear rate was much lower than for the former. Decreasing temperatures
45 from 20°C to 5°C hardly influence the critical stress amplitude but brought about
46 a small increase in the terminal relaxation time and greater values of G' and G'' .
47 Deviations from the Cox-Merz rule were found to depend on both the gum
48 concentration and temperature.

49

50

51

52 Keywords: Galactomannans, *Prosopis juliflora*, Physicochemical
53 characterization, Rheology, Viscoelasticity, Polysaccharides

54

55

56

57 **1. Introduction**

58

59 Hydrocolloids are increasingly used in the food industry where they find different

60 applications, such as moisture-control products, thickeners, gelling agents,

61 stabilisers of different kinds of dispersions, dietary fibres, crystallization

62 inhibitors and even as emulsifiers (Seisun, 2012; Williams & Phillips, 2009;

63 Dickinson, 2003). In addition to the food industry, water soluble hydrocolloids

64 find applications in agro-chemistry, cosmetics, pharmacy, textiles, and

65 adhesives (Nussinovitch, 1997; Phillips & Williams, 2009; Imeson, 2010; Braun

66 & Rosen, 2010). Most of these fields are increasingly sensitive to consumer

67 pressure concerning the “natural” nature of materials used in final formulations.

68 In fact, one of the main targets of food companies is to increase the number of

69 ingredients and to reduce that of additives in their commercial foodstuffs. This

70 implies that the food applications of synthetic and semi-synthetic hydrocolloids

71 will have a decreasing importance. For this and other reasons (supply, quality

72 and price stabilities) there is a great deal of interest in searching for new

73 renewable raw materials capable of yielding natural gums with added value and

74 suitable properties.

75 Knowledge of the rheological properties of food gum aqueous dispersions is

76 essential to assess a) the consistency of commercial products at quiescent

77 state, b) textural properties (mouthfeel, creaminess), spreadability, pourability.

78 c) the design of unit operations (pumping, mixing, heat-exchange, bottling,

79 packaging) and d) the development of product engineering.

80 Because of differences in gum structure and extrinsic conditions within the fluid
81 food system, the rheological properties are quite different from one gum solution
82 to another (Marcotte, Hoshahili & Ramaswamy, 2001).

83 Galactomannans are mostly found in the endosperm of leguminous seeds as
84 cell wall storage components and energy reserves. Galactomannans are neutral
85 polysaccharides composed of linear main chains of β -(1-4)-D-mannose
86 backbone with α -(1-6) linked side chains of single D-galactose branches. Two
87 galactomannans of major commercial importance are guar gum from
88 *Cyamopsis tetragonolobus* and locust bean gum from *Ceratonia siliqua* (Seisun,
89 2012). Then follows tara gum from *Caesalpinia spinosa* and fenugreek gum
90 from *Trigonella foenum graecum L.*, which are used to a much lesser extent
91 (Wielinga, 2009). They have mannose/galactose (M/G) ratios of 1.8:1, 3.5:1, 3:1
92 and almost 1:1, respectively (Dakia, Blecker, Robert, Wathelet & Paquot, 2008)
93 (Brummer, Cui & Wang, 2003). These gums can form viscous solutions at low
94 concentration, which are slightly affected by pH, the addition of electrolytes and
95 heat processing (Sittikijyothin, Torres & Gonçalves, 2005). Galactomannans are
96 quite versatile insofar as they find different applications (thickeners, emulsion
97 stabilisers, film formation, crystallization and syneresis inhibitors,) in several
98 fields in addition to the food industry (pharmaceutical, cosmetic, personal care,
99 textile, paper, mining, explosive, drilling and oil field industries) (Nussinovitch,
100 1997; Wielinga, 2009; Braun & Rosen, 2010). A further interesting property of
101 galactomannans is their ability to form synergistic blends with others gums,
102 such as xanthan gum and kappa-carrageenan, to form dispersions with
103 enhanced thickening properties or stronger gels (Morris, Rees, Robinson &

104 Young, 1980; Wielinga, 2009; Sworn, 2010, Pinheiro; Bourbon, Rocha, Ribeiro,
105 Maia, Gonçalves, Teixeira & Vicente, 2011).

106 The importance of the galactomannans has encouraged the search for new
107 non-traditional sources. Several studies have been published concerning the
108 physicochemical characterization and rheological properties of non-traditional
109 galactomannan sources, e.g. *Leucaena leucocephala* seed, (Lombardi &
110 Ramalho, 2003), *Gleditsia triacanthos*, *Sophora japonica*, *Adenantha*
111 *pavonina* and *Caesalpinia pulcherrima* seeds (Sciarini, Maldonado, Ribotta,
112 Pérez & León, 2009), (Cerqueira, Pinheiro, Souza, Lima, Ribeiro, Miranda,
113 Teixeira, Moreira, Coimbra, Gonçalves & Vicente, 2009), (Bourbon, Pinheiro,
114 Ribeiro, Miranda, Maia, Teixeira & Vicente, 2010), *Lallemantia royleana* seed
115 (Razavi & Karazhiyan, 2009; Farahnaky, Askari & Bakhtiyari, 2010),
116 *Dimorphandra gardneriana* seed (Cunha, Pinto-Vieira, Arriaga, de Paula &
117 Feitosa, 2009) and *Mucuna flagellipes* seed gum (Nwokocha & Williams, 2009).

118 *Prosopis* genus (mesquites) are Leguminous belonging to the Mimosoideae
119 subfamily, native to North and South America, where most of the 44 known
120 species of the genus *Prosopis* are found (López-Franco, Goycoolea, Valdez &
121 Calderon de la Barca, 2006). These species are able to survive and produce in
122 areas of low soil humidity, high temperature, high evapotranspiration and
123 elevated precipitation (Vilela & Ravetta, 2005). The available information on the
124 physicochemical and rheological properties of seed gums from *Prosopis* spp is
125 rather scarce. *P. flexuosa* (Ibañez & Ferrero, 2003) *P. Pallida* (Chaires-
126 Martínez, Salazar-Montoya & Ramos-Ramírez, 2008) and *P. Chilensis*
127 (Estévez, Escobar & Sepúlveda, 2012) seed gum dispersions were reported to
128 show shear thinning behaviour. In addition, the former study provided small

129 amplitude oscillatory shear results at 20°C. The intrinsic viscosity, 9.55 dl/g, in
130 aqueous solution of a Brazilian sample of *P. juliflora* seed gum was determined
131 by Azero & Andrade (2002). The same authors reported that its aqueous
132 dispersions exhibited a shift from Newtonian to slightly shear thinning behaviour
133 upon increasing the gum concentration and fluid-like viscoelastic behaviour
134 above 0.5 w/v % at 25°C (Azero & Andrade, 2006). The M/G ratio of Brazilian *P.*
135 *juliflora* seed gum was found to vary between 1.1 and 1.64, depending on their
136 source and the commercial batch of seeds (Azero & Andrade, 2002 & 2006;
137 Pinto-Vieira, Pereira-Mendes, Gallão, & Sousa de Brito, 2007).

138 *Prosopis juliflora* is a 5-12 m tall tree which can also be found in different
139 counties of Zulia State, Venezuela, South-America. It is locally named “cuji
140 yaque” (Clamens, Rincón, Vera, Sanabria & León de Pinto, 2000). The aim of
141 this paper is to develop a more comprehensive understanding of the
142 physicochemical and rheological properties of *P. juliflora* seed gum aqueous
143 dispersions. The influences of gum concentration and temperature on the
144 steady shear flow properties and on the linear dynamic viscoelasticity are
145 reported. To the best of the authors’ knowledge this is the first paper that
146 provides flow curve modelling for *P. juliflora* seed gum aqueous dispersions and
147 information about the influence of temperature on their steady shear flow
148 curves, dynamic linear viscoelastic range, mechanical spectra and Cox-Merz
149 rule.

150

151 **2. Materials and Methods**

152 2.1. *Origin of gum sample*

153 Mature pods of *P. juliflora* (Sw) DC, were collected by the authors in March-
154 April (non-rainy season) in Maracaibo city, Zulia State, Venezuela, South
155 America located between the geographic coordinates 10° 40' 33'' north latitude
156 and 71° 38' 29'' west longitude, at an average altitude of 33 m above sea level.
157 The identification of the voucher specimens was confirmed by Prof. Lourdes
158 Cardenas de Guevara, botanic taxonomist of the Universidad Central de
159 Venezuela (UCV). In the Laboratory the pods were dried, broken and the seeds
160 dehulled.

161

162 2.2. *Gum extraction*

163 We used the protocol reported by Pinto-Veira et al., (2007) to extract
164 galactomannan from the sample studied in this project. Seeds were treated with
165 water at 100 °C, for 25 min and subsequently were allowed to swell at 4 ± 1 °C
166 for 12 h. Thereafter, the seed coats were removed and each side of the
167 endosperm separated from the germ. Both sections of the endosperm were
168 isolated and submitted to exhaustive aqueous extractions at high temperature
169 (85° C). Thus, the main substances present in the seed coat and germ that
170 could contaminate the polysaccharides were separated from the endosperm
171 before extraction of the galactomannan. The water viscous solution was filtered
172 through polyester (5 µm) and the aqueous filtered solution was freeze-dried and
173 powdered in a 500 watt Oster brand blender.

174

175 2.3. *Physicochemical composition*

176 2.3.1. *General methods*

177 Moisture content was determined according to AOAC standards, (1975), and
178 ash content was evaluated by heating the sample in a muffle furnace at 500 °C
179 for 8 h followed by cooling and weighing. The Kjeldahl method was used to
180 quantify the total nitrogen content; a conversion factor of 5.87 was used to
181 calculate protein content. Fat was extracted by a semi-continuous procedure
182 using a Soxhlet device and a mixture of ethyl ether: light petroleum ether (1:1)
183 as the extraction solvent. Total carbohydrates were determined as the
184 difference between 100 and the sum of the other components. The specific
185 rotations were measured with a Perkin-Elmer polarimeter (Model 343) at 589
186 nm.

187

188 2.3.2. *Intrinsic viscosity* and viscosity average molecular weight (M_v).

189 The intrinsic viscosity of gum solution in 0.1 M NaCl was determined at 25 ± 0.1
190 °C, using an Ubbelohde capillary viscosimeter (Cannon Instruments, model I-
191 71). The viscosity average molecular weight (M_v) of the gum sample was
192 calculated using the intrinsic viscosity value and the Mark-Houwink equation
193 $\eta = (K \cdot M_v^\alpha)$. The values of K (5.13×10^4) and α (0.72) were taken from those
194 reported for guar gum (Beer, Wood & Weisz, 1999).

195

196 2.3.3. *Chromatography characterization (HPLC)*

197 A 100 mg sample was hydrolyzed with sulphuric acid (1 N, 10 mL) for 8 h at 100
198 °C. After cooling and neutralizing with barium carbonate, the solution was
199 filtered through Whatman N° 1 and reduced in volume. The sugar composition
200 was determined by high performance liquid chromatography (HPLC). A Water
201 410 chromatograph was used with a refractive index detector; and a Nova-Pack

202 amino column (4.6 mm x 250 mm); acetonitrile: water (85:15) was used as
203 solvent (flow 1.0/ mL/min). Standards of different carbohydrates (arabinose,
204 glucose, rhamnose, xylose, mannose and galactose) were used.

205

206 2.4. Rheological characterization

207 2.4.1. *Preparation of P. Juliflora seed gum aqueous dispersions*

208 The aqueous gum dispersions were prepared at different concentrations (0.6;
209 0.7; 0.8; 1.0; 1.2 and 1.4% w/v). Sodium azide (0.02 % w/v) was added as
210 preservative. The dispersions were stirred (800 rpm, 1 h) at room temperature;
211 subsequently they were heated in a water-bath (60°C, 20 min) and finally they
212 were stirred again for 2 h.

213

214 2.4.2. *Rheological measurements*

215 Rheological tests were conducted after 24 h of the dispersion preparation. A
216 RS-100 rheometer (Thermo-Haake) was used, with a double cone sensor
217 system (1° , $R_i=32$ mm; $R_e= 32.35$ mm) in order to obtain sensitive readings for
218 viscoelastic measurements. Rheological measurements, at 20°C, of *P. Juliflora*
219 seed gum aqueous dispersions, at different concentrations (0.6–1.4% w/v),
220 were carried out. The temperature (5-30°C) influence, of a given aqueous gum
221 dispersion (1% w/v) was also studied. A Phoenix (Thermo-Haake) thermostatic
222 circulator was used as a temperature controller (uncertainty: $\pm 0.1^\circ\text{C}$).

223 Oscillatory shear stress sweeps at 1Hz were conducted to estimate the linear
224 viscoelastic range (LVR) in a shear stress range which depended on gum
225 concentration. Frequency sweeps to determine the mechanical spectra under
226 small amplitude oscillatory shear measurements (SAOS) were carried out over

227 the (1-100) rad s⁻¹ frequency range. The steady shear flow properties were
228 determined by multistep flow curves determined in controlled-rate mode from 1
229 to 800 s⁻¹.

230 Rheological measurements of the samples were taken after an equilibration
231 time of 600 s in order to have the same relaxation time after the loading
232 process. The data shown are the average values of two or three independent
233 experiments carried out with different fresh samples taken from the same
234 dispersion. They were found to be reproducible to better than $\pm 12\%$ and $\pm 5\%$
235 in oscillatory shear and flow curve tests respectively.

236

237 **3. Results and discussion**

238 *3.1. Gum extraction and physicochemical characterization*

239 The gum extraction protocol resulted in 14.8% yield of galactomannan. Similar
240 values were reported for Brazilian samples of *Prosopis juliflora* (10-14 %) (Pinto-Vieira et al., 2007) and (16%) (Azero & Andrade, 2002); *Prosopis pallida*
241 (14 %) (Chaires-Martínez et al., 2008); mesquite seeds (14.2%) (López-Franco
242 et al., 2013). However the yield obtained was lower than that exhibited by seeds
243 from *Prosopis chliensis* (24.9%) (Estévez, Sáenz, Hurtado, Escobar, Espinoza,
244 & Suárez, 2004), *Dimorphandra gardneriana* (31%) (Cunha et al., 2009) and
245 *Gleditsia triacanthos* (23.06-34.16 %) (Sciarini et al., 2009). Interestingly, a
246 close inspection of the papers referred to above reveals that the galactomannan
247 yield obtained from the *Prosopis juliflora* seeds used in this work was similar to
248 that reported for *Prosopis* species after precipitation with ethanol. In addition,
249 yield values depend on the separation method used and chemical treatments
250 involved in galactomannan extraction (Ibañez & Ferrero, 2003; Dakia et al.,
251 2008; Cerqueira et al 2009), as well as on the seed origin and morphology, on
252 the specific nature of each species and on the environmental conditions they
253 underwent.
254
255

256 The analytical data for the physicochemical parameters are shown in Table 1.
257 The protein content (0.60 %) of *P. juliflora* gum is analogous to the values
258 previous reported (Azero & Andrade, 2002 & 2006), but lower than that
259 exhibited for the seed gum of *Diomorphandra gardneriana Tul* (1.75 %) (Cunha
260 et al., 2009), *P. Pallida* (1.02 %) (Chaires-Matínez et al., 2008), *Cyamopsis*
261 *tetragonolobus* (3.46 %) and *Ceratonia siliqua* (4.57 %) (Wu, Cui, Eskin & Goff,
262 2009). The carbohydrate total is comparable to that described for the seed
263 gums from mesquite seeds (Azero & Andrade, 2002; Chaires-Martínez et al,
264 2008; López-Franco, Cervantes-Montaño, Martínez-Robinson, Lizardi-Mendoza
265 & Robles-Ozuna, 2013). The sample gum studied is dextrorotatory as was
266 observed for galactomannans (Tako, Asato & Nakamura, 1984; Murwan,
267 Abdalla & Nouri, 2012). Table 1, shows the results of the intrinsic viscosity [η]
268 and viscosity molecular weight [M_v] values determined for the gum sample in
269 NaCl 0.1 M. The results for the seed gum of *P. juliflora* are consistent with
270 previously reported data for mesquite seed gum and other seed gums (Azero &
271 Andrade, 2006; Cerqueira et al., 2009; López-Franco et al., 2013). The intrinsic
272 viscosity of the seed gum investigated (11.78 dl/g) is higher than that previous
273 reported for the seed gum from a Brazilian sample of *P. juliflora* (9.55 dl/g),
274 *Gleditsia triacanthos* (10.42 dl/g), *Adenanthera pavonina* (10.42 dl/g), and is
275 comparable to that reported for *Caesalpinia pulcherrima* (11.34 dl/g) and
276 mesquite gum seed (12.36 dl/g) (Azero & Andrade, 2006; Cerqueira et al.,
277 2009; López-Franco et al., 2013). The commercial gums derived from plant
278 seeds obtained from *Cyamopsis tetragonolobus* (guar gum), *Ceratonia siliqua*
279 (locust bean gum) and *Caesalpinia spinosa* (tara gum), exhibited higher values
280 of intrinsic viscosities 15.08 dl/g, 14.20 dl/g and 14.55 dl/g, respectively (Wu et

281 al., 2009). The viscosity molecular weight, Table 1, is comparable to that
282 described for mesquite seed gums (Azero & Andrade, 2006; López-Franco et
283 al., 2013).

284

285 3.2. Chromatographic analysis

286 Results obtained from liquid chromatography (HPLC), Table 2, revealed the
287 presence of mannose and galactose as the major components and a minor
288 quantity of glucose. These results confirm that the main polysaccharide in *P.*
289 *juliflora* seed endosperm was a galactomannan (98.48 % w/v of galactose plus
290 mannose). The presence of a minor amount of glucose could be attributed to a
291 more complex polysaccharide composition or probably to contaminants
292 proceeding from the seed coat (Lopes da Silva & Gonçalves, 1990). According
293 to this analysis, the M/G ratio was (1.74:1), which is quite similar to that of guar
294 gum (1.8:1) (Azero & Andrade, 2002, Pinheiro et al, 2011) and between those
295 reported for a sample from *P. Juliflora* (1.64:1), *P. Pallida* (1.1:1), mesquite
296 seeds (1.50:1) and *P. flexuosa* (2.1:1) (Azero & Andrade, 2006; Chaires-
297 Martínez et al., 2008; López-Franco et al., 2013; Ibañez & Ferrero, 2003).

298 The intrinsic viscosity and viscosity molecular weight values as well as the
299 carbohydrate composition suggest that the polysaccharide obtained from the
300 endosperm of the seed of *P. juliflora* is a galactomannan, with physicochemical
301 characteristics similar to that of commercial galactomannans.

302

303 3.3. Influence of *P. Juliflora* gum concentration on the rheological properties

304

305 3.3.1. *Small amplitude oscillatory shear (SAOS) of P. juliflora gum aqueous*
306 *dispersions*

307 The linear viscoelastic range (LVR) was determined by oscillatory stress
308 sweeps at 1Hz throughout a maximum range from 0.03 to 40 Pa. The critical
309 shear stress for linear response increased with gum concentration from roughly
310 0.1Pa to 10 Pa (Figure 1), consistent with an increasing degree of association
311 among macromolecules. The corresponding critical strain values ranged from
312 0.016 to 0.3. Frequency sweep tests were conducted within the LVR as a
313 function of *P. juliflora* gum concentration at 20°C. Figure 2 shows that the
314 results obtained were typical of viscoelastic fluid-like materials and were
315 consistent with the occurrence of random-coil macromolecular solutions forming
316 entanglement networks (Ross Murphy, 1995). Both the storage modulus (G'),
317 related to the elastic component and the loss modulus (G''), the viscous
318 component, which gives the energy dissipated per cycle of deformation per unit
319 volume (Macosko, 1994), increased markedly with frequency. G'' values lay
320 above those of G' up to a crossover frequency, which decreased with gum
321 concentration. This behaviour was also reported for aqueous dispersions of the
322 purified gum extracted from *P. flexuosa* seed but at higher gum concentrations
323 (Ibañez & Ferrero, 2003). The reciprocal of the crossover frequency (in rad/s)
324 allows the terminal relaxation time to be estimated and this rose from 0.016 s to
325 0.074 s with *P. juliflora* gum concentration. The increase in the terminal
326 relaxation time was a clear indication of the progressive relevance of the elastic
327 response as gum concentration was raised.

328 The mechanical spectra of aqueous dispersions of *P. juliflora* seed gum are
329 consistent with those of the best studied commercial galactomannans (Wu et al,

2009), namely guar gum (Robinson, Ross-Murphy & Morris, 1982), locust bean gum (Lopes da Silva, Gonçalves & Rao, 1993), tara gum (Sittikijyothin et al., 2005) and fenugreek gum (Yussef, Wang, Cui & Barbut, 2009). In addition, fluid-like mechanical spectra were also found for less popular galactomannan gums such as those extracted from seeds of *Caesalpinia Pucherrima*, *Casia Javanica* (Andrade, Azero, Luciano & Gonçalves, 1999), *Gleditsia triacanthos* and *Sophora japonica*, (Bourbon et al., 2010). A close inspection of mechanical spectra reported for 1% w/v galactomannan aqueous dispersions at 20-25°C reveals that the crossover frequency, and correspondingly the terminal relaxation time found for the 1% w/v *P. juliflora* gum dispersion studied in this research are consistent with most of the data reported for galactomannan seed gums. The same is true for the G' and G'' values at the crossover frequency (Table 3). It must be noted here that hydrocolloids likely to form weak gels, e.g. xanthan gum, show much longer terminal relaxation time than galactomannans, even at lower gum concentration (Rocheffort & Middlemann, 1987). In addition the terminal relaxation time of hydrocolloids forming self-supporting (Ross-Murphy, 1995) or fluid gels, such as gellan gum (García, Calero, Alfaro, Muñoz, 2011) cannot be estimated from oscillatory shear tests with present state-of-the-art rheometers. The same has also been reported for concentrated aqueous dispersions of some gum exudates (Muñoz, Rincón, Alfaro, Zapata, de la Fuente, Beltrán & León de Pinto, 2007; Rincón, Muñoz, León de Pinto, Alfaro & Calero, 2009).

The oscillatory shear results obtained in the present study were not far from those reported by Azero & Andrade (2006) for aqueous dispersions of a Brazilian *Prosopis juliflora* seed gum at 25°C. G' and G'' values of the 1% w/v

355 dispersions of the Brazilian sample of *P. Juliflora* and those of the Venezuelan
356 *P. juliflora* seed gum used in this study were not significantly different at the
357 crossover frequency (Table 3). However, the crossover frequency turned out to
358 be slightly lower for the *P. Juliflora* studied here. This indicates the occurrence of
359 slower relaxation kinetics, consistent with a more elastic behaviour.

360

361 *3.3.2. Steady-shear flow behaviour of P. Juliflora seed gum aqueous*
362 *dispersions.*

363

364 Steady shear flow curves of *P. Juliflora* gum aqueous dispersions at different
365 concentrations and at 20°C are illustrated in Figure 3A. At low shear rates the
366 shear viscosity tended to reach a constant value, the so-called zero shear
367 viscosity. Above a critical shear rate the response became shear thinning. The
368 onset of shear thinning progressively shifted to lower shear rate with increasing
369 gum concentration. This flow behaviour is typical of random coil polymers and
370 Brownian forces are predominant over shear forces at very low shear rates,
371 which cannot influence the rate of formation and breakdown of macromolecular
372 entanglements, hence the viscosity remains constant over the zero-shear
373 Newtonian region. The zero shear Newtonian viscosity value can be related to
374 the density of entanglements among random coil macromolecules. Only above
375 a critical shear rate do shear forces exceed the Brownian forces and
376 macromolecules are progressively oriented in the flow direction as shear rate
377 increases. Flow alignment involves a decrease in physical interactions among
378 macromolecules. Complete alignment of *P. Juliflora* gum macromolecules was
379 not achieved within the shear rate range covered in this study as demonstrated

380 by the fact that the infinite shear rate Newtonian viscosity was not observed
381 below 800s^{-1} , the highest shear rate reached.

382 According to Morris (1990), the shear thinning behaviour of highly polydisperse
383 random coil polysaccharide solutions, can be described above C^* by the
384 following equation:

$$\eta_a = \eta_0 / [1 + (\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_{1/2})^{0.76}] \quad (1)$$

385

386 Where η_a is the apparent viscosity (Pa s), η_0 is the zero-shear rate viscosity (Pa
387 s); $\dot{\gamma}$ is the shear rate (s^{-1}) and $\dot{\gamma}_{1/2}$, is the shear rate at which η is reduced to
388 $\eta_0/2$. The power of 0.76 corresponds to the maximum negative slope of $\log \eta$
389 versus $\log \dot{\gamma}$ at high shear rates.

390 The continuous lines in Figure 3A and the squared regression coefficient,
391 shown in Table 4 illustrate the quality of flow curve data fitting to equation 1.
392 The shapes of flow curves plotted in Figure 3A are quite similar to each other.
393 Thus, when observed viscosities are divided by the corresponding "zero shear"
394 viscosity, and applied shear rates are similarly re-scaled by dividing by the
395 shear at which the zero-shear viscosity has dropped by 50%, the individual flow
396 curves for the six concentrations studied superimpose closely as a single
397 "master plot" (Figure 3B). This behaviour was not surprising since different
398 random coil polysaccharides regardless of chemical type, molecular weight,
399 temperature, solvent conditions or concentration above C^* exhibit the same
400 shear thinning profile. This has been interpreted as reflecting the existence of
401 non-specific physical entanglements in the polysaccharide solutions. The flow
402 curves differ only in η_0 and $\dot{\gamma}_{1/2}$ values. Therefore, both parameters are

403 sufficient to characterise completely the differences in viscosity and shear-
404 thinning for different solutions (Morris, Cutler, Ross-Murphy, Rees, & Price,
405 1981).

406 Figure 4 shows a log-log plot of the specific viscosity derived from the zero
407 shear viscosity against the coil overlap parameter. Power law fitting yielded a
408 value of 3.7 as a scaling law exponent, which was higher than the slope of ~ 3.3
409 reported by Morris et al. (1981) for conformationally disordered polysaccharides
410 in the concentrated regime. In Morris's work guar gum and LBG, however,
411 showed slopes substantially steeper (~ 4.5). These departures from the
412 "normal" concentration-dependence of viscosity were attributed to the
413 occurrence of chain-chain associations ("hyperentanglements"), in addition to
414 physical entanglement of overlapping coils. Similar behaviours were
415 subsequently reported by Kapoor, Milas, Taravel, & Rinaudo (1994, 1996) and
416 Sittikijyothin et al. (2005), who explained their results on the basis of
417 associations of unsubstituted mannan sequences in the galactomannan chains.
418 More recently, Doyle, Lyons, & Morris (2009) proposed that in addition to the
419 aforementioned interpretation, the occurrence of associations between mannan
420 sequences in strands lying above and below one another must be also taken
421 into account. Wu et al (2009) reported the following scaling law exponents for
422 typical galactomannans at 25°C, namely, fenugreek (4.6), guar (3.9), LBG (4.2)
423 and tara (4.3). The latter is supported by the value reported for tara gum by
424 Sittikijyothin et al (2005), (4.2). Interestingly, the exponent found for the
425 *P.Juliflora* sample studied in this research, 3.7, is closer to that of guar gum
426 (3.9), consistent with the fact that both galactomannans have similar M/G
427 ratios, 1.74:1 and 1.8:1 respectively.

428 High zero-shear viscosity and marked shear thinning properties are quite
429 positive for applications of hydrocolloids as emulsion and suspension stabilisers
430 since a high viscosity of the continuous phase at very low shear rate must
431 prevent movement of particles (flocculation, creaming, sedimentation) from
432 occurring and low apparent viscosities at high shear rates make engineering
433 operations such as mixing, pumping, packaging or bottling easier. This flow
434 behaviour is also welcome for pourability and a pleasant mouthfeel.

435

436 *3.3.3. Comparison of dynamic with steady-shear properties. Influence of*
437 *P.Juliflora gum concentration.*

438 The steady-shear properties were correlated with the dynamic properties,
439 checking the applicability of the Cox-Merz rule (Cox & Merz, 1958). The
440 apparent viscosity, η_a , in steady shear and the complex viscosity, $|\eta^*|$, in
441 dynamic shear, were plotted against the shear rate and the angular frequency,
442 respectively (Figure 5). On the whole the differences between the complex
443 viscosity and the apparent viscosity tended to disappear as the shear was
444 decreased. On the other hand, differences between them became more and
445 more important with increasing shear rate. Therefore, the *P.Juliflora* gum
446 aqueous dispersions studied did not hold to the Cox-Merz rule, although the
447 differences between both viscosities were rather small. The latter was to be
448 expected taking into account that the rheology of *P.Juliflora* gum dispersions in
449 the concentration range studied is consistent with the occurrence of flexible
450 random-coils with transient chain entanglements, defined by a short relaxation
451 time, i.e. short life time. This statement can be supported by the low values of
452 the terminal relaxation time derived from dynamic viscoelastic tests.

453 A review of the literature reveals that the Cox-Merz rule is not always obeyed by
454 galactomannans. As far as guar gum aqueous dispersions are concerned,
455 contradictory results can be found. Richardson & Ross-Murphy (1987) and
456 Azero & Andrade (2006) reported that the rule was obeyed even at high gum
457 concentration. On the contrary, Morris et al (1981) pointed out that some
458 galactomannans exhibited significant departures from the Cox-Merz rule at high
459 gum concentrations, particularly at low frequency and low shear rates. In
460 addition Mills & Kokini (1984) and Shatwell, Sutherland, & Ross Murphy (1991)
461 claimed that the apparent viscosity was slightly lower than the complex viscosity
462 at the higher shear rates and frequencies studied. This fact was also observed
463 for results on concentrated locust bean gum aqueous dispersions (Lopes da
464 Silva et al., 1993), (Sittikijyothin et al., 2005). With regards to less common
465 galactomannans, aqueous solutions of the gums derived from seeds of either
466 *Caesalpinia pulcherrima* (Andrade et al., 1999) or Brazilian *Prosopis juliflora*
467 (Azero & Andrade, 2006) hold fairly well to the Cox-Merz rule. Conversely
468 Nwokocha & Williams (2009) reported that the aqueous dispersions of *Mucuna*
469 *flagellipes* seed gum did not show superposition of apparent and complex
470 viscosities and ascribed this behaviour to the possible occurrence of
471 hyperentanglements between polymer chains. Congruently, the existence of
472 weak associations among macromolecules and even molecular aggregates
473 may well explain the failure of the Cox-Merz rule for the *P. juliflora* sample
474 studied in this project. The failure of the Cox-Merz has been associated with the
475 structure level (i.e. degree of association among macromolecules) of
476 biopolymer aqueous dispersions as clearly shown for xanthan gum in the
477 enlightening paper of Rochefort & Middleman (1987). This behaviour has also

478 been observed for other polysaccharides, like gum exudates (Muñoz et al.,
479 2007; Rincón et al, 2009).

480

481 *3.4. Influence of temperature on the rheological properties of 1% w/v P. Juliflora*
482 *gum aqueous dispersion.*

483

484 *3.4.1. Influence of temperature on the dynamic viscoelastic properties of P.*
485 *juliflora gum aqueous dispersions.*

486 Figure 6 illustrates the response of 1% w/v aqueous dispersion of *P. juliflora*
487 gum under oscillatory shear stress sweeps in the (5-20)°C range. Temperature
488 throughout the range studied did not significantly influence the extension of the
489 linear viscoelastic range (LVR) since the critical shear stress increased between
490 0.06 Pa and 0.1 Pa, while the corresponding critical strain amplitudes varied
491 between 0.4% and 1.1%. The critical shear stress amplitude locating the onset
492 of nonlinear response was checked by the fall of G' . This viscoelastic function
493 turned out to be much more sensitive than G'' to the effect of shear stress. At
494 20°C, both G' and G'' remained essentially constant up to 1Pa. Unfortunately,
495 the LVR at 25°C and 1Hz dropped to such an extent that mechanical spectra
496 above 20°C could not be determined.

497 The frequency dependence of G' and G'' for *P. juliflora* gum aqueous
498 dispersions was qualitatively the same in the 5°C-20°C range and was
499 consistent with fluid-like viscoelastic properties (Figure 7). The crossover
500 frequency at which G' just exceeded G'' hardly went down with decreasing
501 temperature, from 4.7 to 3.2 Hz (i.e. from 29.2 to 19.9 rad/s). This means the
502 terminal relaxation time only increased from 0.034 to 0.050 s as temperature

503 went down from 20 to 5°C, indicating a small fall in liquid-like behaviour. Both G'
504 and G'' increased with the drop of temperature in agreement with a greater
505 consistency.

506

507 3.4.2. Influence of temperature on the steady-shear flow properties of *Prosopis* 508 *juliflora* gum aqueous dispersions

509

510 Figure 8A illustrates the influence of temperature on flow curves of aqueous
511 dispersions of 1% w/v *P. Juliflora* seed gum in the (5-30) °C range. Flow curves
512 at different temperatures followed the same general pattern shown at 20°C
513 (Figure 3A). Accordingly, all flow curves were superimposed to build a single
514 master curve (Figure 8B) in the same way as we did as a function of gum
515 concentration. Table 5 shows the fitting parameters and quality, which
516 demonstrates that this superposition is valid for the galactomannan extracted
517 from *P. Juliflora* seeds. The zero-shear viscosity dropped exponentially with
518 temperature such that these data fitted the so called Andrade's equation, a sort
519 of Arrhenius-type equation adapted to viscous flow (Figure 9).

$$\eta_0 = A \exp \left[\frac{E_a}{RT} \right] \quad (2)$$

520

521 Where, A is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy for the flow
522 process, R is the gas constant and T is the absolute temperature. The value of
523 A would correspond to the zero-shear viscosity at infinite temperature. For this
524 reason, it is better to express the same exponential equation taking a
525 temperature as reference. If 293 K is chosen as a reference temperature, the
526 exponential equation can be presented as follows.

$$\eta_a = \eta_{a,293} \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293} \right) \right] \quad (3)$$

527

528 The activation energy indicates the energy barrier that must be overcome for an
529 elementary flow process to occur (Rao, 2007), and is usually dependent on
530 polymer concentration, ionic strength, polymer physicochemical characteristics
531 and on the shear stress applied. The value of activation energy obtained in the
532 low-shear Newtonian region was 24.17 ± 0.55 KJ/mol ($P < 0.05$).

533 The activation energy was also calculated using the apparent viscosity at 10 s^{-1}
534 (Figure 9) and turned out to be 15.56 ± 0.42 KJ/mol ($P < 0.05$). As expected, the
535 activation energy decreased as the shear rate increased. This may be ascribed
536 to both a lower number and shorter lifetime of entanglements between polymers
537 as the shear rate increases and; therefore, less energy is needed to promote
538 viscous flow.

539 With regards to the influence of temperature on the comparison of dynamic with
540 steady-shear properties, Figure 10 illustrates that the complex viscosity values
541 were slightly greater than those of the apparent viscosity as temperature
542 decreased, showing a small deviation from the Cox-Merz rule. This is consistent
543 with the lack of significant structural changes in the (5°C - 20°C) range.

544

545 **4. Conclusions**

546 The gum from *Prosopis juliflora* seed studied is a dextrorotatory galactomannan
547 that exhibits an intrinsic viscosity of 11.78 dL/g and a M/G ratio of 1.74. Its
548 concentrated aqueous dispersions in the (0.6-1.4) % w/v showed steady shear
549 flow properties with a Newtonian region which shifted to shear thinning
550 behaviour above a concentration dependent critical shear rate. The apparent

551 viscosity fell significantly with shear rate enhancing the flowability of *Prosopis*
552 *juliflora* aqueous dispersions. Flow curves fitted Morris's 2-parameters empirical
553 equation and could be superimposed into a master curve typically used for
554 galactomannans. The zero-shear specific viscosity scaled with the coil overlap
555 parameter with an exponent of 3.7. An Arrhenius-type equation has been used
556 to fit the decrease of the apparent viscosity of the 1% w/v dispersion with
557 temperature, the activation energy for the flow process being found to decrease
558 with shear rate. All the dispersions studied exhibited fluid-like viscoelastic
559 properties. The terminal relaxation time and the corresponding storage and loss
560 modulus increased with gum concentration and lay within the range reported for
561 other galactomannans. The decrease in temperature from 20°C to 5°C did not
562 yield a significant structural change for the 1% w/v PJ dispersion. Small
563 deviations were found with respect to the Cox-Merz rule, which indicates the
564 possible occurrence of hyperentanglements between polymer chains and
565 macromolecular aggregates. The *Prosopis juliflora* gum used in this study can
566 find interesting applications as a natural thickener and stabiliser on account of
567 the zero-shear viscosity and non-Newtonian flow behaviour of its aqueous
568 dispersions, as well as the fact that they exhibit viscoelastic properties.

569

570 Acknowledgments

571 The authors kindly acknowledge the financial support from the Ministerio de
572 Economía y Competitividad (Spain) and from the European Commission
573 (FEDER Programme), (Project CTQ2011-27371) and are also grateful to
574 University of Zulia (CONDES and International Relations Department), and
575 FONACIT, Venezuela, for the fellowship provided to F. Rincón to carry out

576 research work in the Chemical Engineering Department of the University of
577 Seville (Spain).

578

579

580 References

581

582 Andrade, C. T., Azero, E. G., Luciano, L., & Gonçalves, M. P. (1999). Solution
583 properties of the galactomannans extracted from the seeds of *Caesalpinia*
584 *pulcherrima* and *Cassia javanica*: comparison with locust bean gum.
585 *International Journal of Biological Macromolecules* 26, 181-185.

586

587 AOAC Standards (1975) 12th ed., section 31-012, Washington DC, USA.

588

589 Azero, E., & Andrade, C. (2002). Testing procedures for galactomannan
590 purification. *Polymer Testing*, 21, 551-556.

591

592 Azero, E., & Andrade, C. (2006). Characterization of *Prosopis juliflora* seed gum
593 and the effect of its addition to k-carrageenan systems. *Journal of the Brazilian*
594 *Chemical Society*, 17, 844-850.

595

596 Beer, M., Wood, P. J., & Weisz, J. (1999). A simple and rapid method for
597 evaluation of Mark-Houwink-Sakurada constants of linear random coil
598 polysaccharides. *Carbohydrate Polymers*, 39, 377-380.

599

600 Bourbon, A. I., Pinheiro, A. C., Ribeiro, C, Miranda, C., Maia, J. M., Teixeira, J.
601 A., & Vicente, A. A. (2010). Characterization of galactomannans extracted from
602 seeds of *Gleditsia triacanthos* and *Sophora japonica* through shear and
603 extensional rheology: Comparison with guar gum and locust bean gum. *Food*
604 *Hydrocolloids*, 24, 184-192.

605

606 Braun D. B., & Rosen, M. R. (2010). *Rheology Modifiers Handbook. Practical*
607 *Use and Applications*. New York: William Andrew Publishing.

608

609 Brummer, Y., Cui, W., & Wang, Q. (2003). Extraction, purification and
610 physicochemical characterization of fenugreek gum. *Food Hydrocolloids*, 17,
611 229-236

612

613

614 Cerqueira, M. A., Pinheiro, A. C., Souza, B. W. S, Lima, A. M. P., Ribeiro, C.,
615 Miranda, C., Teixeira, J. A., Moreira, R. A., Coimbra, M. A., Gonçalves, M. P., &
616 Vicente, A. A (2009). Extraction, purification and characterization of
617 galactomannans from non-traditional sources. *Carbohydrate Polymers*, 75, 408-
618 414.

619

620 Chaires-Martínez, I., Salazar-Montoya, J. A., & Ramos-Ramírez, E. G. (2008).
621 Physicochemical and functional characterization of the galactomannan obtained
622 from mesquite seeds (*Prosopis pallida*). *European Food Research and*
623 *Technology*, 227, 1669-1676.

624

625 Clamens, C., Rincón, F., Sanabria, L., Vera, A., & León de Pinto, G. (2000).
626 Species widely disseminated in Venezuela which produce gum exudate. *Food*
627 *Hydrocolloids*, 14, 3: 253-257.

628

629 Cox, W. P., Merz, E. H. (1958) Correlation of dynamic and steady flow
630 viscosities. *Journal of Polymer Science*, 28, 619–22.

631

632 Cunha, P. L. R., Pinto-Vieira, I. G., Arriaga, A. M. C., de Paula, R. C. M, &
633 Feitosa, J. P. A. (2009). Isolation and characterization of galactomannan from
634 *Diomorphandra gardneriana* Tul. seeds as a potential guar gum substitute.
635 *Food Hydrocolloids*, 23, 880-885.

636

637 Dakia, P. A., Blecker, C., Robert, C., Wathelet, B., & Paquot, M. (2008).
638 Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from
639 whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment. *Food Hydrocolloids*, 22,
640 807-818.

641

642 Dickinson, E. (2003). Hydrocolloids at interfaces and the influence on the
643 properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids*, 17, 25-39.

644

645 Doyle, J. P., Lyons, G., & Morris, E. R. (2009). New proposals on
646 “hyperentanglement” of galactomannans: Solution viscosity of fenugreek gum
647 under neutral and alkaline conditions. *Food Hydrocolloids*, 23, 1501-1510
648

649 Estévez, A. M., Sáenz, C., Hurtado, M. L., Escobar, B., Espinoza, S., & Suárez,
650 C. (2004). Extraction methods and some physical properties of mesquite
651 (*Prosopis chilensis* (Mol) Stuntz) seed gum. *Journal of the Science of Food and*
652 *Agriculture*, 84, 1487-1492.
653

654 Estévez, A. M., Escobar, B., & Sepúlveda, M. (2012). Physical and rheological
655 characterization of seeds of three legume trees. *IDESIA*, 30 (1), 83-91.
656

657 Farahnaky, A., Askari, H., & Bakhtiyari, M. (2010). Rheology of Balangu Shirazi
658 (*Lallemantia royleana*) seed gum: a high viscosity thickening agent. In P.A.
659 Williams & G.O. Phillips (Eds.), *Gums and Stabilisers for the Food Industry 15*
660 (pp. 190-200). Cambridge: Royal Society of Chemistry Publishing.
661

662 García, M. C., Alfaro, M. C., Calero, N., & Muñoz, J. (2011). Influence of gellan
663 gum concentration on the dynamic viscoelasticity and transient flow of fluid gels.
664 *Biochemical Engineering Journal*, 55, 73-81.
665

666 Ibañez, M.C., Ferrero, C. (2003). Extraction and characterization of the
667 hydrocolloid from *Prosopis flexuosa* DC seeds. *Food Research International* 36,
668 455-460.
669

670 Imeson, A. (2010). *Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents*.
671 Chichester: Wiley-Blackwell.
672

673 Kapoor, V. P., Milas, M., Taravel, F. P., & Rinaudo, M. (1994). Rheological
674 properties of seed galactomannan from *Cassia nodosa* buch.-hem.
675 *Carbohydrate Polymers*, 25, 79–84.
676

677 Kapoor, V. P., Milas, M., Taravel, F. P., & Rinaudo, M. (1996). Rheological
678 properties of a seed galactomannan from *Cassia siamea* Lamk. *Food*
679 *Hydrocolloids*, 10, 167–172.

680

681 Lombardi, S. C., & Ramalho-Mercê, A. L. (2003) Properties of complexes of
682 galactomannan of *Leucaena leucocephala* and Al^{2+} , Cu^{2+} and Pb^{2+} . *Bioresource*
683 *Technology*, 89, 63-73.

684

685 Lopes da Silva, J. A. & Gonçalves, M. P. (1990). Studies on a purification
686 method for locust bean gum by precipitation with isopropanol. *Food*
687 *Hydrocolloids*, 4, 227-287.

688

689 Lopes da Silva, J.A., Gonçalves, M.P. & Rao, M.A. (1993). Viscoelastic
690 behaviour of mixtures of locust bean gum and pectin dispersion. *Journal of*
691 *Food Engineering*, 18, 211-228.

692

693 López-Franco, Y.L., Goycoolea, F. M., Valdez, M. A. & Calderón de la Barca, A.
694 M. (2006). Goma de mezquite: Una alternativa de uso industrial. *Interciencia*,
695 31 (3), 183-189.

696

697 López-Franco, Y.L., Cervantes-Montaño, C.I., Martínez-Robinson, K.G., Lizardi-
698 Mendoza & Robles-Ozuna, L.E. (2013). Physicochemical characterization and
699 functional properties of galactomannans from mesquite seeds (*Prosopis* spp.).
700 *Food Hydrocolloids*, 30, 656-660.

701

702 Macosko, C.W. (1994). *Rheology Principles, Measurements and Applications*.
703 New York: VCH Publishers.(Chapter 3).

704

705 Marcotte, M., Hoshahili, T., & Ramaswamy, A.R. (2001). Rheological properties
706 of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. *Food*
707 *Research International* 34, 695-704.

708

709 Mills, P.L., Kokini, J.L. (1984). Comparison of steady shear and dynamic
710 viscoelastic properties of guar and karaya gums. *Journal of Food Science* 49:1-
711 4.
712

713 Morris, E.R., Rees, D.A., Robinson, G., Young, G.A. (1980) Competitive
714 inhibition of interchain interactions in polysaccharide systems. *Journal of*
715 *Molecular Biology*, 138, 363-374.
716

717 Morris, E. R., Cutler, A. N., Ross-Murphy, S. B., Rees, D. A., & Price, J. (1981).
718 Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil
719 polysaccharide solutions. *Carbohydrate Polymers*, 1, 5–21.
720

721 Morris, E. R. (1990). Shear-thinning of ‘random coil’ polysaccharides:
722 Characterisation by two parameters from a simple linear plot. *Carbohydrate*
723 *Polymers*, 13, 85–96.
724

725 Muñoz, J., Rincón, F., Alfaro, M. C., Zapata, I., de la Fuente, J., Beltrán, O., &
726 León de Pinto, G. (2007). Rheological properties and surface tension of *Acacia*
727 *tortuosa* gum exudate aqueous dispersion. *Carbohydrate Polymers*, 70, 198-
728 205.
729

730 Murwan, K. S., Abdalla, A. H. & Nouri, S. (2012). Quality Assessment of guar
731 gum (Endosperm) of guar (*Cyamopsis tetragonoloba*). *Journal of Biological*
732 *Sciences*, 1 (1), 67-70.
733

734 Nussinovitch, A. (1997). Hydrocolloid Applications. Gum technology in the food
735 and other industries. London: Chapman & Hall.
736

737 Nwokocha, L.M. & Williams, P. A. (2009). Isolation and rheological
738 characterization of *Mucuna flagellipes* seed gum. *Food Hydrocolloids*, 23 (5),
739 1394-1397.
740

741 Phillips, G.O., Williams, P.O. (2009). *Handbook of hydrocolloids* (2nd ed.).
742 Cambridge: Woodhead Publishing.
743
744 Pinheiro, A. C., Bourbon, A. I., Rocha, C., Ribeiro, C, Maia, J. M, Gonçalves, M.
745 P., Teixeira, J. A., Vicente, A. A. (2011). Rheological characterization of k-
746 carrageenan/galactomannan and xanthan/galactomannan gels: Comparison of
747 galactomannans from non-traditional sources with conventional
748 galactomannans. *Carbohydrate Polymers*, 83, 392-399.
749
750 Pinto-Vieira, I. G., Pereira-Méndez, F. N., Gallão, M. I., & Sousa de Brito, E.
751 (2007) NMR study of galactomannans from the seeds of mesquite tree
752 (*Prosopis juliflora* (Sw) DC). *Food Chemistry*, 101, 70-73.
753
754 Rao, M.A. (2007). *Rheology of fluid and semisolid foods. Principles and*
755 *Applications*. (2nd ed.).New York: Springer.
756
757 Razavi, S.M.A., & Karazhiyan, H. (2009). Flow properties and thixotropy of
758 selected hydrocolloids: experimental and modeling studies. *Food Hydrocolloids*,
759 23, 908-912.
760
761 Richardson, R. K. & Ross-Murphy, S. B. (1987). Non-linear viscoelasticity of
762 polysaccharide solutions. 1: Guar galactomannan solutions. *International*
763 *Journal of Biological Macromolecules*, 9, 250-256.
764
765 Rincón, F., Muñoz, J., León de Pinto, G., Alfaro, M. C., & Calero, N. (2009).
766 Rheological properties of *Cedrela odorata* gum exudate aqueous dispersions.
767 *Food Hydrocolloids*, 23, 1031-1037.
768
769 Robinson, G., Ross-Murphy, S.B., Morris, E.R. (1982). Viscosity-molecular
770 weight relationships, intrinsic chain flexibility, and dynamic solution properties of
771 guar galactomannan *Carbohydrate Research*, 107, 17-32.
772

773 Rochefort, W. E., & Middleman, S. (1987). Rheology of xanthan gum: salt,
774 temperature and strain effects in oscillatory and steady shear experiments.
775 *Journal of Rheology*, 31, 337-369.
776

777 Ross-Murphy, S. B. (1995). Structure-property relationships in food biopolymer
778 gels and solutions. *Journal of Rheology* 39, 1451-1463.
779

780 Sciarini, L. S., Maldonado, F., Ribotta, P. D., Pérez, G. T. & León, A. E. (2009).
781 Chemical composition and functional properties of *Gleditsia triacanthos* gum.
782 *Food Hydrocolloids*, 23, 306-313.
783

784 Seisun, D. (2012). Over view of the food hydrocolloids market. In P.A. Williams
785 & G.O. Phillips (Eds.), *Gums and Stabilisers for the Food Industry 16* (pp. 3-8).
786 Cambridge: Royal Society of Chemistry Publishing.
787

788 Shatwell, K. P., Sunderland, I. W. & Ross-Murphy, S. B. (1991). Influence of the
789 acetyl substituent on the interaction of xanthan with plant polysaccharides. II:
790 xanthan – guar gum systems. *Carbohydrate Polymers*, 14, 115-130.
791

792 Sittikijyothin, W., Torres, D., & Gonçalves, M. P. (2005). Modelling the
793 rheological behaviour of galactomannan aqueous solutions. *Carbohydrate*
794 *Polymers*, 59, 339-350.
795

796 Sworn, G. (2010). Xanthan gum. In A. Imeson (Ed), *Food Stabilisers,*
797 *Thickeners and Gelling Agents*. (pp. 325-342). Chichester: Wiley-Blackwell.
798

799 Tako, M., Asato, A. & Nakamura, S. (1984) Synergistic interaction between
800 deacetylated xanthan and locust bean gum in aqueous media. *Agricultural and*
801 *Biological Chemistry*, 48: 2995-3000.
802

803 Vilela, A. E. & Ravetta, D. A (2005). Gum exudation in South-America species
804 of *Prosopis* L. (Mimosaceae). *Journal of Arid Environments*. 60,389-395.
805

806 Wielinga, W.C. (2009). Galactomannans. In G.O. Phillips, & P.A. Williams
807 (Eds.), *Handbook of hydrocolloids* (2nd ed.). (pp. 228-251). Cambridge:
808 Woodhead Publishing.

809

810 Williams, P. A. & Phillips. G. O. (2009). Introduction to food hydrocolloids. In G.
811 O. Phillips, P. A. Williams (Eds), *Handbook of hydrocolloids*. (2nd ed.). (pp. 1-
812 22). Cambridge. Woodhead Publishing Ltd.

813

814 Wu, Y., Cui, W., Eskin, N. A. M., & Goff, H. D. (2009). An investigation of four
815 commercial galactomannans on their emulsion and rheological properties. *Food*
816 *Research International*, 42, 1141-1146.

817

818 Youssef, M. K., Wang, Q., Cui, S. W., & Barbut, S. (2009). Purification and
819 partial physicochemical characteristics of protein free fenugreek gums. *Food*
820 *Hydrocolloids*, 23, 2049-2053.

821

822

823 Table 1. Physicochemical parameters of the *Prosopis juliflora* seed gum

824	Parameters	
825	Moisture (%)	8.94
826	Ash (%)	0.39
827	Protein (%)	0.60
828	Fat (%)	0.55
829	Total Carbohydrate (%) ^a	98.46
830	Specific rotation ([α] _D)	+ 64.01
831	Intrinsic viscosity (mL/g)	1178
832	Molecular weight ($M_v \times 10^6$)	1.14

833
834
835
836
837
838
839

^aTotal carbohydrate content was calculated by difference to 100 % on a dry weight

840

841 Table 2. Polysaccharide composition and (M/G) ratio of *P. juliflora* seed gum

842

Monosaccharide composition (%)		
843	Mannose	62.52
844	Galactose	35.92
845	Glucose	1.52
846	Galactomannan (M + G)	98.48
847	M/G	1.74

848

849 These determinations were done in duplicate by HPLC

850

851

852 Table 3. Comparison of crossover frequency, terminal relaxation time and
 853 corresponding Storage modulus (G') and Loss modulus (G'') for 1% (w/v) *P.*
 854 *juliflora* gum dispersion to those of other galactomannans reported elsewhere¹.

Galactomannan gum (1%w/v)	Crossover frequency, f_c (Hz)	Relaxation time, λ_t (s)	G' (Pa) \approx G'' (Pa) at f_c	Reference
from <i>Caesalpinia Pulcherrima</i> (25°C)	3.5	0.045	50	Andrade et al (1999)
Fenugreek (25°C)				Youssef et al (2009)
Crude	1.3	0.125	10	
Purified	3.2	0.050	12	
Protein-free	4.8	0.033	13	
Fenugreek (25°C)	0.5	0.318	8	Wu et al (2009)
from <i>Gleditsia triacanthos</i>	0.7	0.227	15	Bourbon et al (2010)
Guar (22°C)	0.8	0.199	20	Shatwell et al (1991)
Guar (25°C)	5.6	0.029	18	Azero & Andrade (2006)
Guar (25°C)	0.8	0.199	12	Wu et al (2009)
Guar (25°C)*				Bourbon et al (2010)
*(0.97% w/v)	0.5	0.318	12	
from <i>Mucuma flagellipes</i> (25°C)	>16	< 0.01	>5	Nwokocha & Williams (2010)
From <i>Prosopis juliflora</i> (25°C)	9.6	0.017	10	Azero & Andrade (2006)
From <i>Prosopis juliflora</i> (20°C)	4.6	0.034	12	This work
Tara (25°C)	2.1	0.076	21	Wu et al (2009)

855
 856 ¹ The crossover frequency, terminal relaxation time and corresponding Storage modulus (G')
 857 and Loss modulus (G'') for 1% (w/v) galactomannans used for comparison have been
 858 calculated from their respective mechanical spectra reported in the aforementioned references.
 859

860

861

862 Table 4. Influence of *P. Juliflora* seed gum concentration on the fitting
863 parameters of Morris's 2-parameter empirical equation for flow curves at 20°C.

864

C (% w/v)	$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\dot{\gamma}_{1/2} (\text{s}^{-1})$	R^2
0.6	0.48	27.81	0.991
0.7	0.61	26.09	0.985
0.8	1.55	9.63	0.996
1.0	1.74	12.00	0.999
1.2	5.54	5.38	0.999
1.4	12.33	3.18	0.999

865

866

867

868 Table 5. Influence of temperature on the fitting parameters of Morris's 2-
869 parameter empirical equation for flow curves of 1% w/v *P. Juliflora* seed gum
870 aqueous dispersion.

871

T(°C)	η_0 (Pa·s)	$\dot{\gamma}_{1/2}$ (s ⁻¹)	R ²
5	3.11	6.37	0.999
10	2.61	7.60	0.999
15	2.20	8.24	0.998
20	1.84	10.06	0.995
25	1.59	10.57	0.993
30	1.30	15.40	0.998

872

873

874 Legends of Figures

875

876

877 Figure 1. Oscillatory shear stress sweeps as a function of *Prosopis juliflora* seed gum
878 concentration in the (0.6-1.4) % w/v range at 1Hz. Temperature: 20°C. Closed symbols:
879 storage modulus (G'). Open symbols: loss modulus (G'').

880

881 Figure 2. Mechanical spectra as a function of *Prosopis juliflora* seed gum concentration
882 in the (0.6-1.4) % w/v range at 1Hz. Temperature: 20°C. Closed symbols: storage
883 modulus (G'). Open symbols: loss modulus (G'').

884

885 Figure 3A. Steady shear flow curves at 20°C as a function of *Prosopis juliflora* seed
886 gum concentration in the (0.6-1.4) % w/v range. Continuous lines represent fits to the
887 Morris's 2-parameter empirical equation.

888

889 Figure 3B. Generalised shear-thinning curve for *Prosopis juliflora* seed gum solutions.
890 Different symbols denote different concentrations in the (0.6-1.4) % w/v range.

891

892 Figure 4. Zero shear-rate specific viscosity at 20°C as a function of the coil overlap
893 parameter for *Prosopis juliflora* seed gum aqueous dispersions.

894

895 Figure 5. Cox-Merz plot (closed symbols: complex viscosity; open symbols: apparent
896 viscosity) as a function of *Prosopis juliflora* seed gum concentration in the (0.6-1.4) %
897 w/v range.

898

899 Figure 6. Oscillatory shear stress sweeps at 1 Hz for 1% w/v *Prosopis juliflora* seed
900 gum aqueous dispersion as a function of temperature in the (5-20) °C range. Closed
901 symbols: storage modulus (G'). Open symbols: loss modulus (G'').

902

903 Figure 7. Mechanical spectra for 1% w/v *Prosopis juliflora* seed gum aqueous
904 dispersion as a function of temperature in the (5-20) °C range. Closed symbols: storage
905 modulus (G'). Open symbols: loss modulus (G''). Temperature: 20°C.

906

907 Figure 8A. Steady shear flow curves for 1% w/v *Prosopis juliflora* seed gum aqueous
908 dispersion as a function of temperature in the (5-30) °C range.

909

910 Figure 8B. Generalised shear-thinning flow curve for 1% w/v *Prosopis juliflora* seed
911 gum dispersion. Different symbols denote different temperatures in the (5-30) °C range.

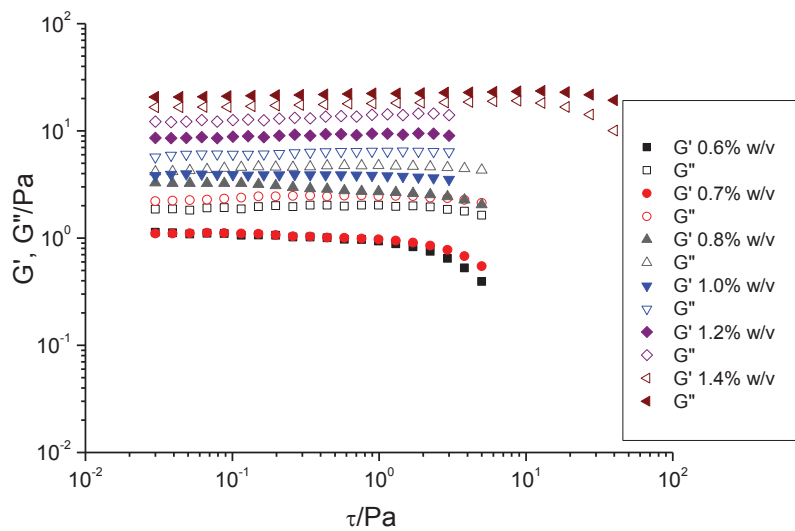
912

913 Figure 9. Arrhenius-type plot for the temperature dependence of the zero-shear viscosity
914 and of the apparent viscosity at 10 (1/s) for 1% w/v *Prosopis juliflora* seed gum aqueous
915 dispersion.

916

917 Figure 10. Cox-Merz plot (closed symbols: complex viscosity; open symbols: apparent
918 viscosity) for 1% w/v *Prosopis juliflora* seed gum aqueous dispersion as a function of
919 temperature in the (5-20)°C range.

920



922

923

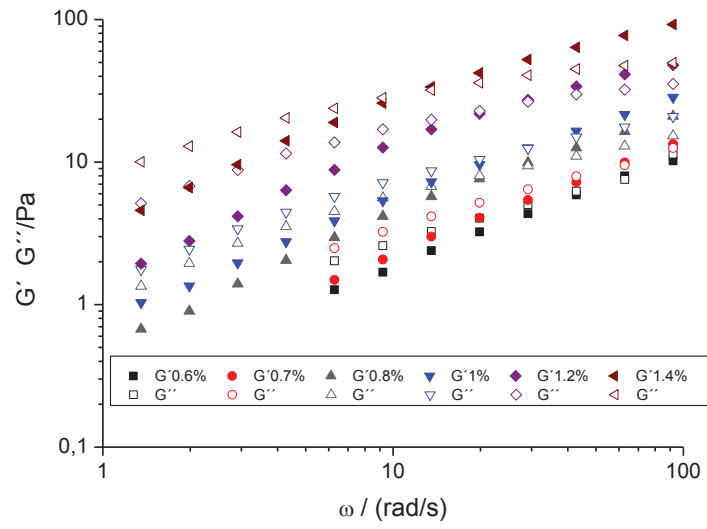
924 Figure 1. Oscillatory shear stress sweeps as a function of *Prosopis juliflora* seed gum

925 concentration in the (0.6-1.4) % w/v range at 1Hz. Temperature: 20°C. Closed symbols:

926 storage modulus (G'). Open symbols: loss modulus (G'').

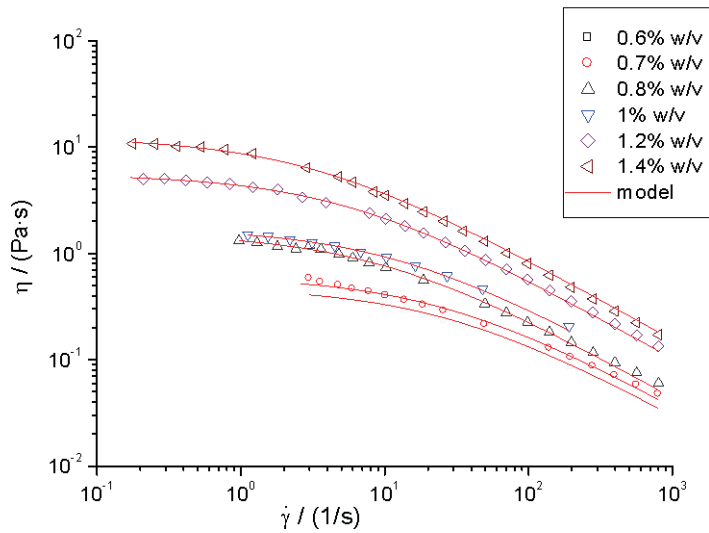
927

928

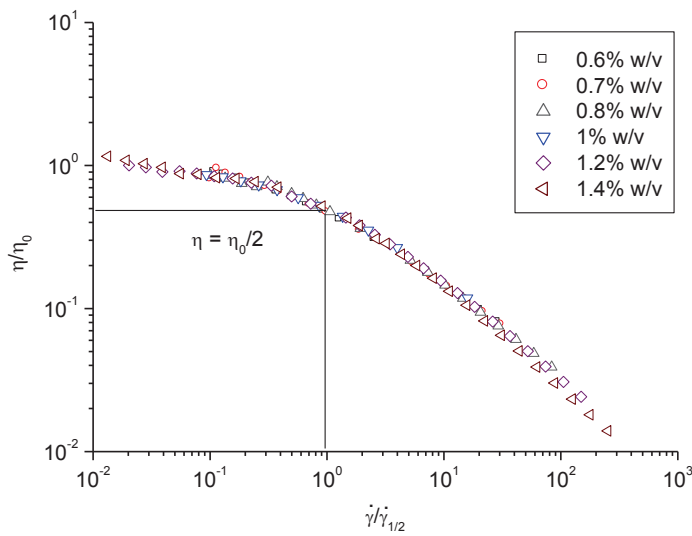


930
 931
 932
 933
 934
 935
 936

Figure 2. Mechanical spectra as a function of *Prosopis juliflora* seed gum concentration in the (0.6-1.4) % w/v range at 1Hz. Temperature: 20°C. Closed symbols: storage modulus (G'). Open symbols: loss modulus (G'').

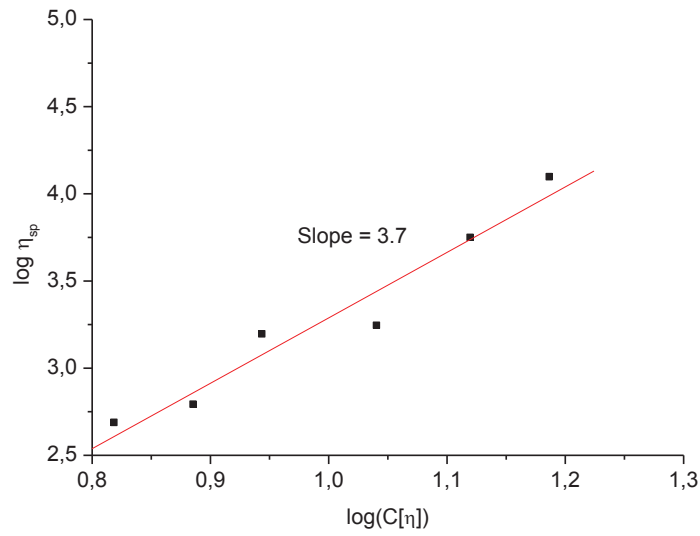


938
 939 Figure 3A. Steady shear flow curves at 20°C as a function of *Prosopis juliflora* seed
 940 gum concentration in the (0.6-1.4) % w/v range. Continuous lines represent fits to the
 941 Morris's 2-parameter empirical model.
 942
 943

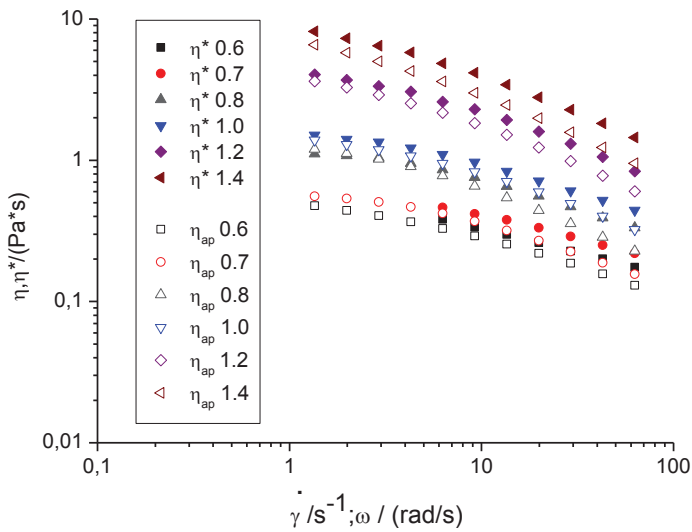


944
 945 Figure 3B. Generalised shear-thinning curve for *Prosopis juliflora* seed gum solutions.
 946 Different symbols denote different concentrations in the (0.6-1.4) % w/v range.
 947

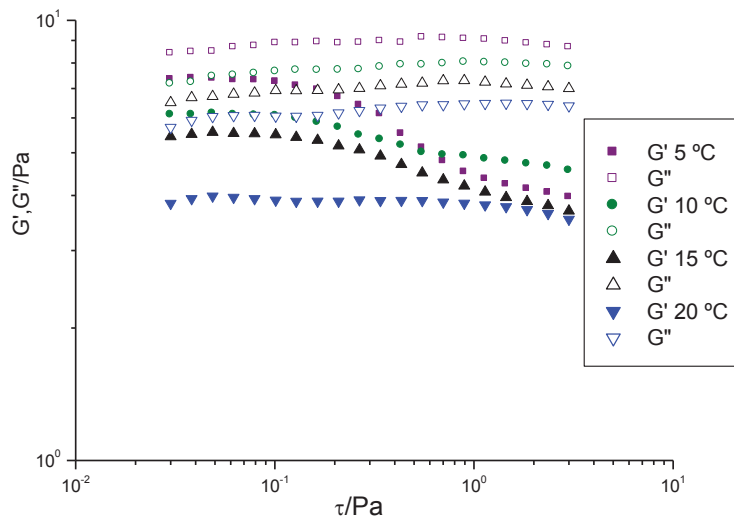
948
949



950
951 Figure 4. Zero shear-rate specific viscosity at 20°C as a function of the coil overlap
952 parameter for *Prosopis juliflora* seed gum aqueous dispersions.
953



954
955 Figure 5. Cox-Merz plot (closed symbols: complex viscosity; open symbols: apparent
956 viscosity) as a function of *Prosopis juliflora* seed gum concentration in the (0.6-1.4) %
957 w/v range.
958
959
960

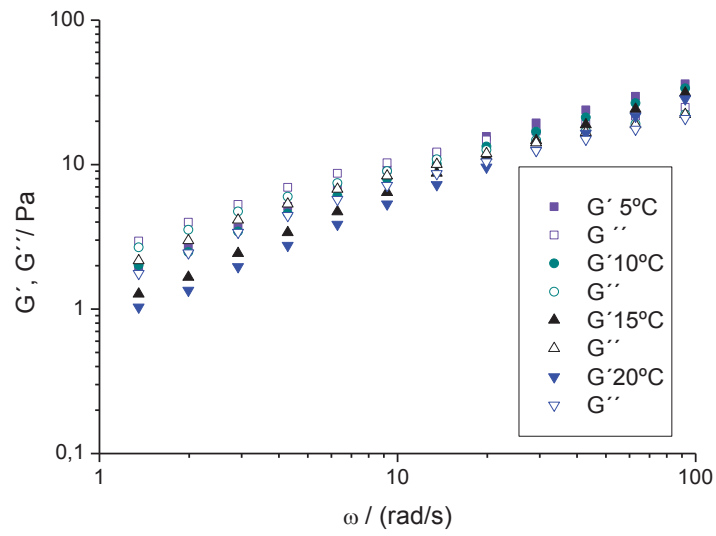


962

963 Figure 6. Oscillatory shear stress sweeps at 1 Hz for 1% w/v *Prosopis juliflora* seed
 964 gum aqueous dispersion as a function of temperature in the (5-20) °C range. Closed
 965 symbols: storage modulus (G'). Open symbols: loss modulus (G'').

966

967



969

970

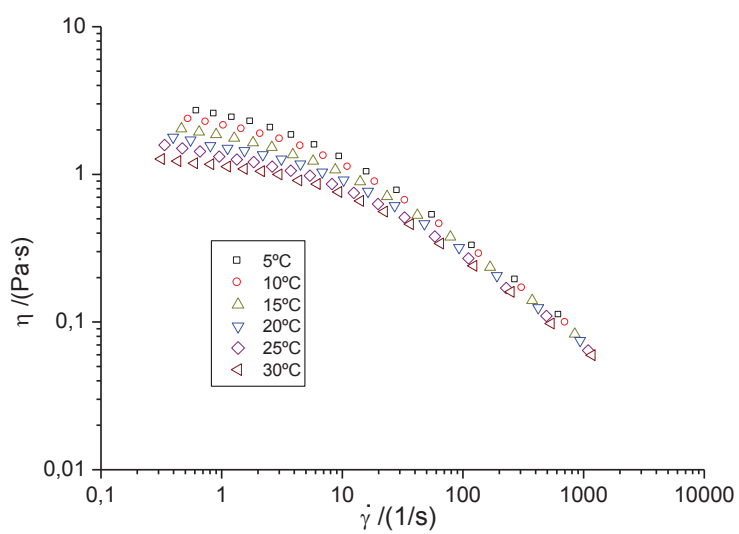
971 Figure 7. Mechanical spectra for 1% w/v *Prosopis juliflora* seed gum aqueous

972 dispersion as a function of temperature in the (5-20) °C range. Closed symbols: storage

973 modulus (G'). Open symbols: loss modulus (G''). Temperature: 20°C.

974

975

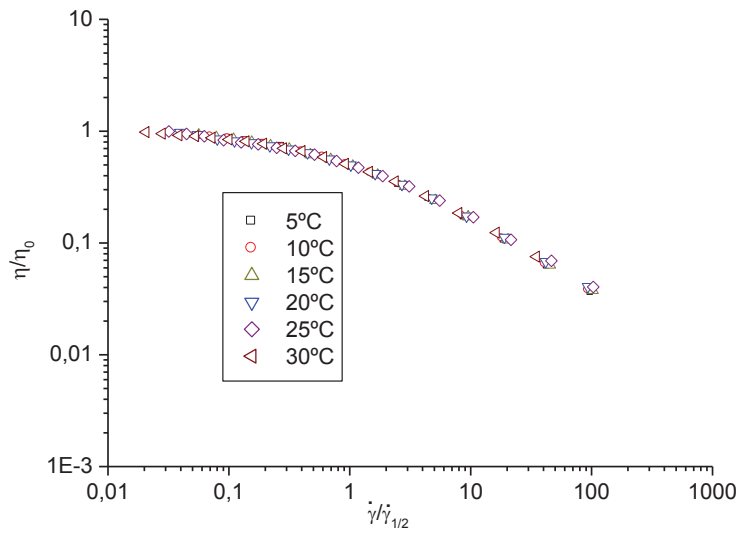


977

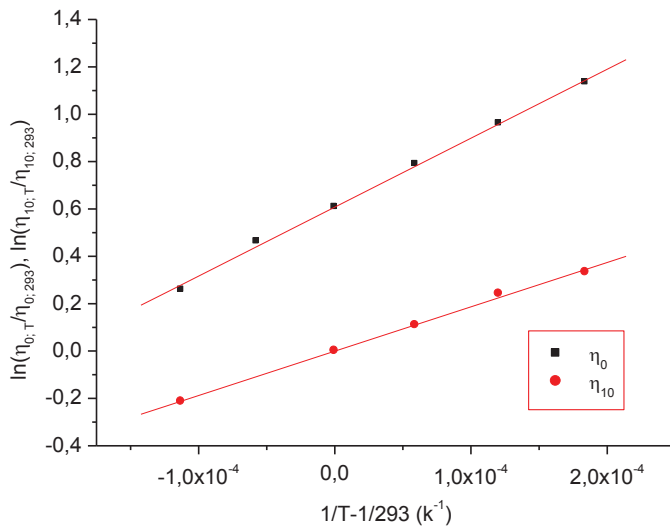
978 Figure 8A. Steady shear flow curves for 1% w/v *Prosopis juliflora* seed gum aqueous
979 dispersion as a function of temperature in the (5-30) °C range.

980

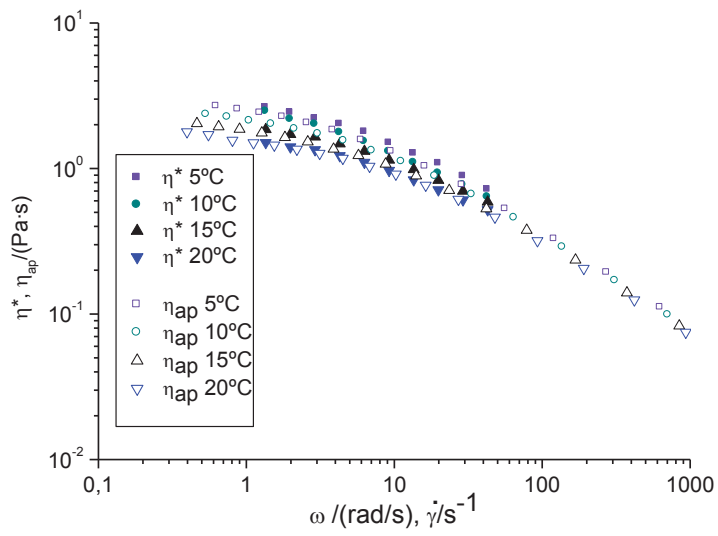
981



982
 983 Figure 8B. Generalised shear-thinning flow curve for 1% w/v *Prosopis juliflora* seed
 984 gum dispersion. Different symbols denote different temperatures in the (5-30) °C range.
 985



986
 987 Figure 9. Arrhenius-type plot for the temperature dependence of the zero-shear viscosity
 988 and of the apparent viscosity at 10 (1/s) for 1% w/v *Prosopis juliflora* seed gum aqueous
 989 dispersion.
 990
 991



993
 994
 995
 996
 997
 998

Figure 10. Cox-Merz plot (closed symbols: complex viscosity; open symbols: apparent viscosity) for 1% w/v *Prosopis juliflora* seed gum aqueous dispersion as a function of temperature in the (5-20)°C range.

Figure
[Click here to download high resolution image](#)

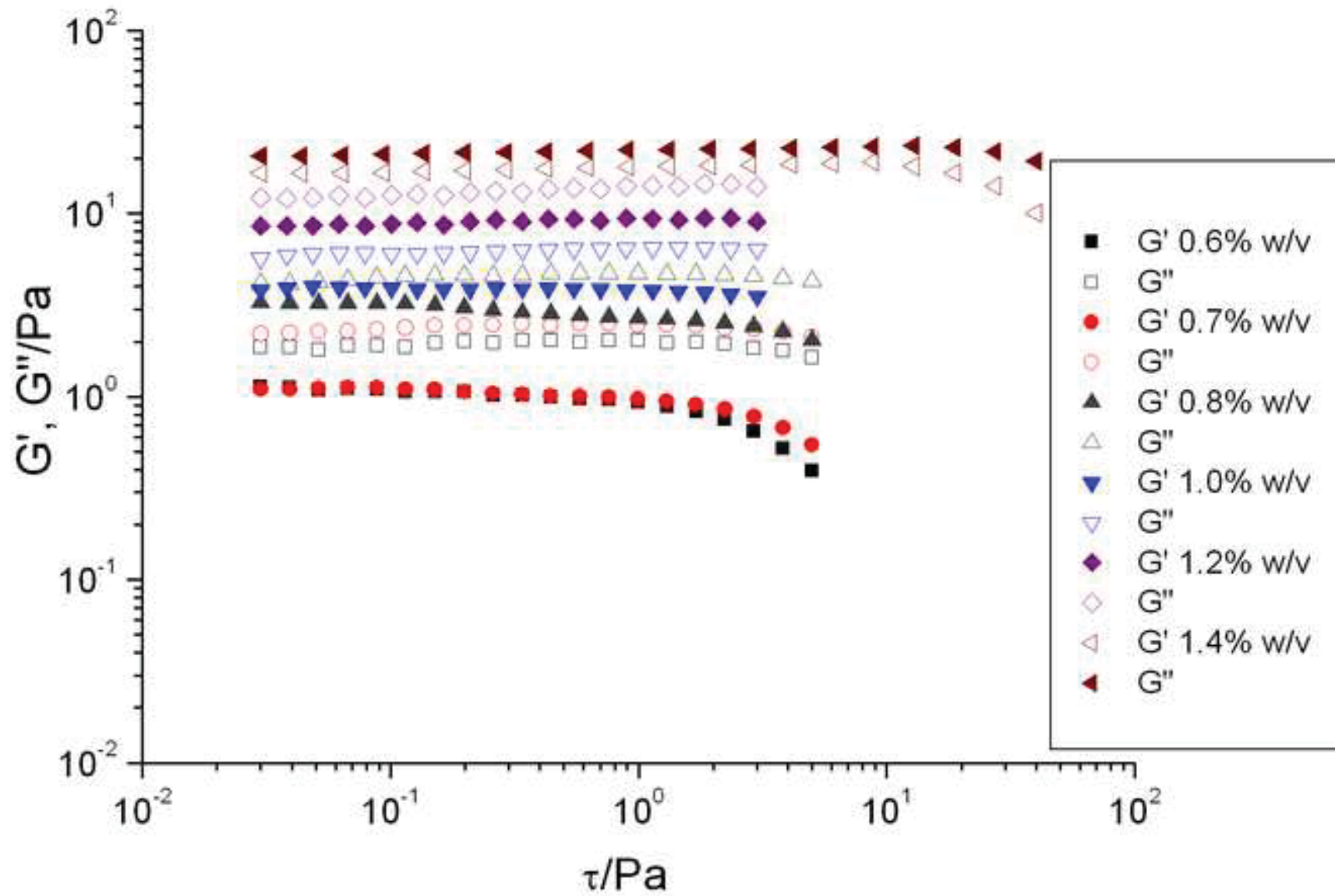
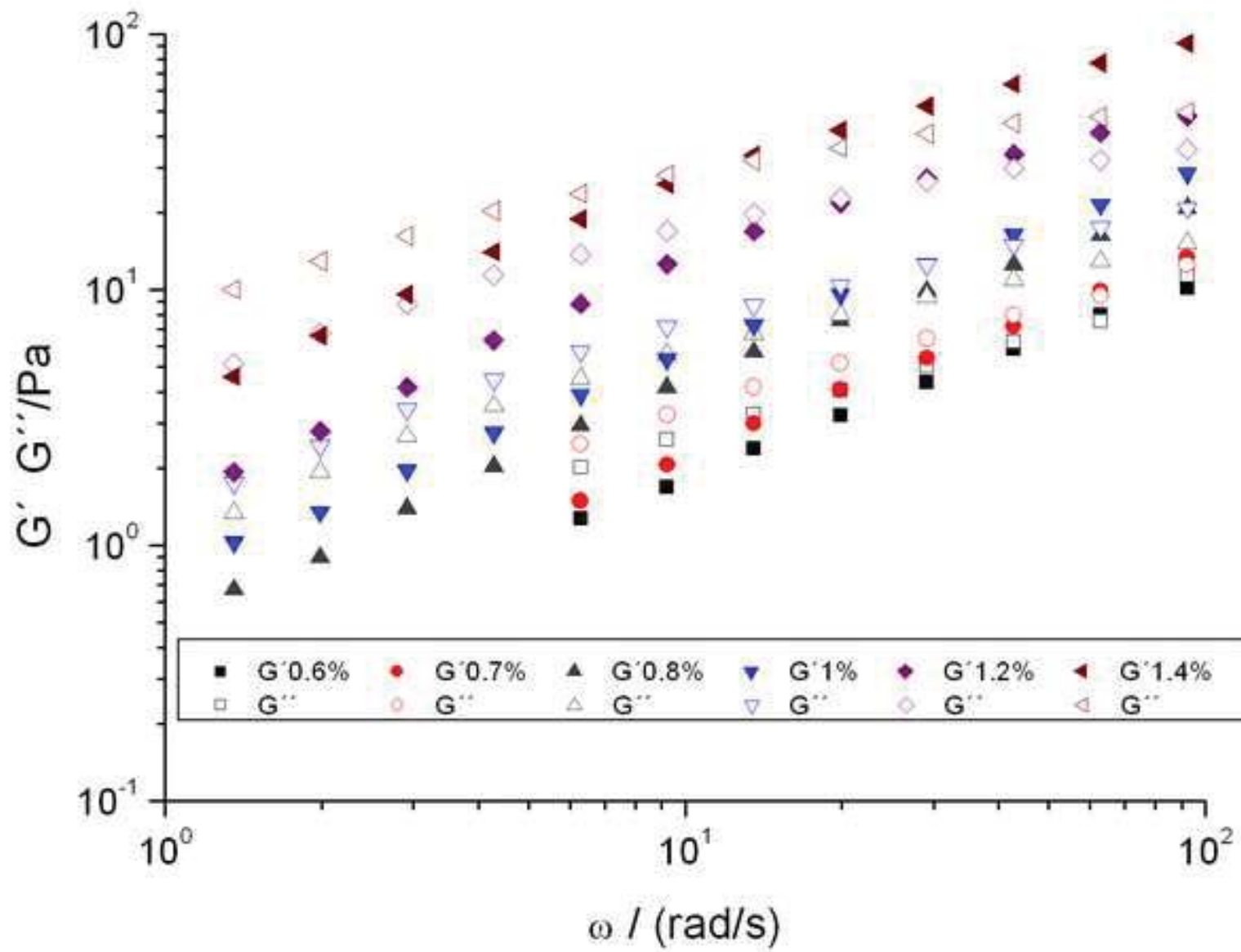
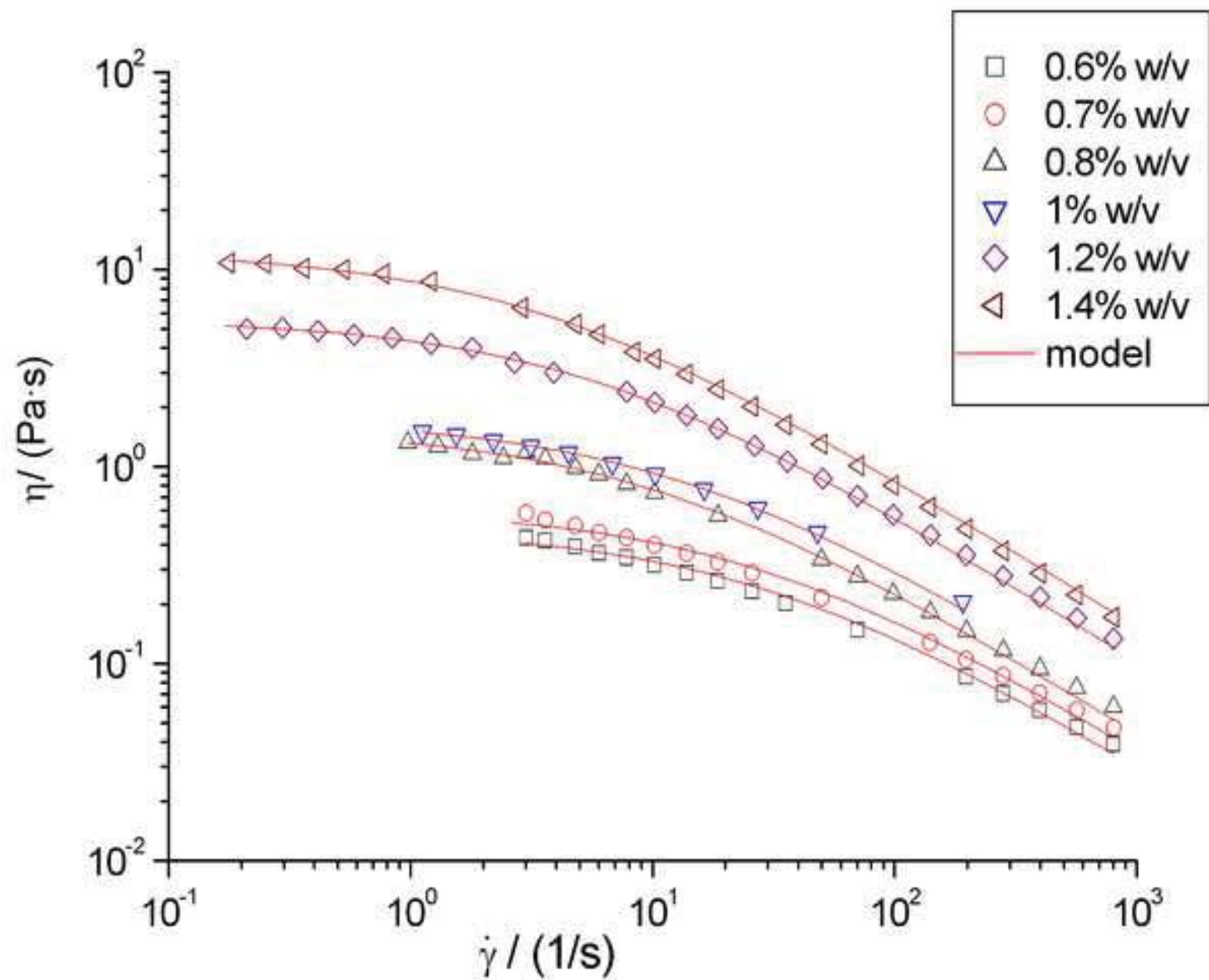


Figure
[Click here to download high resolution image](#)



Figure

[Click here to download high resolution image](#)



Figure

[Click here to download high resolution image](#)

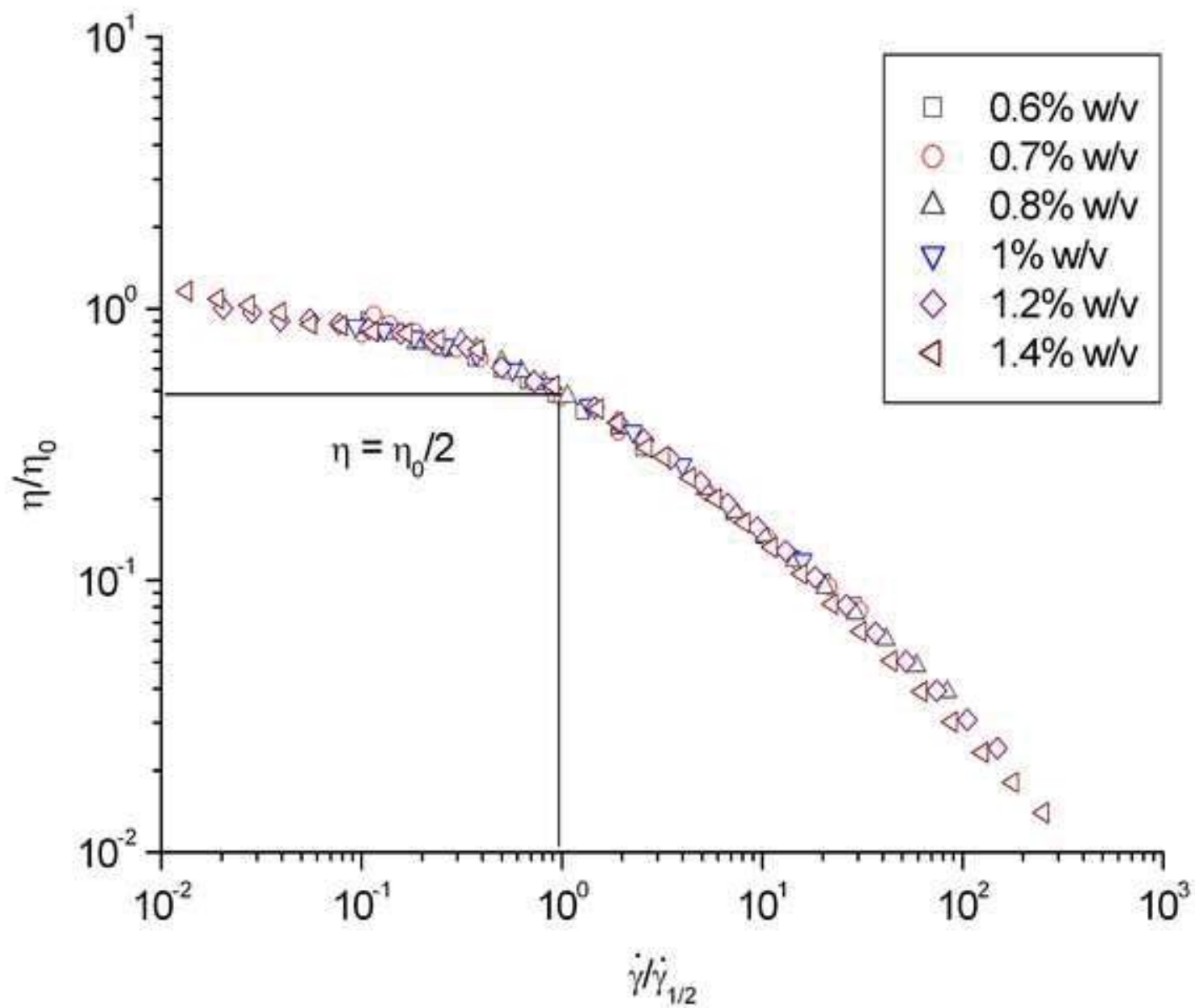
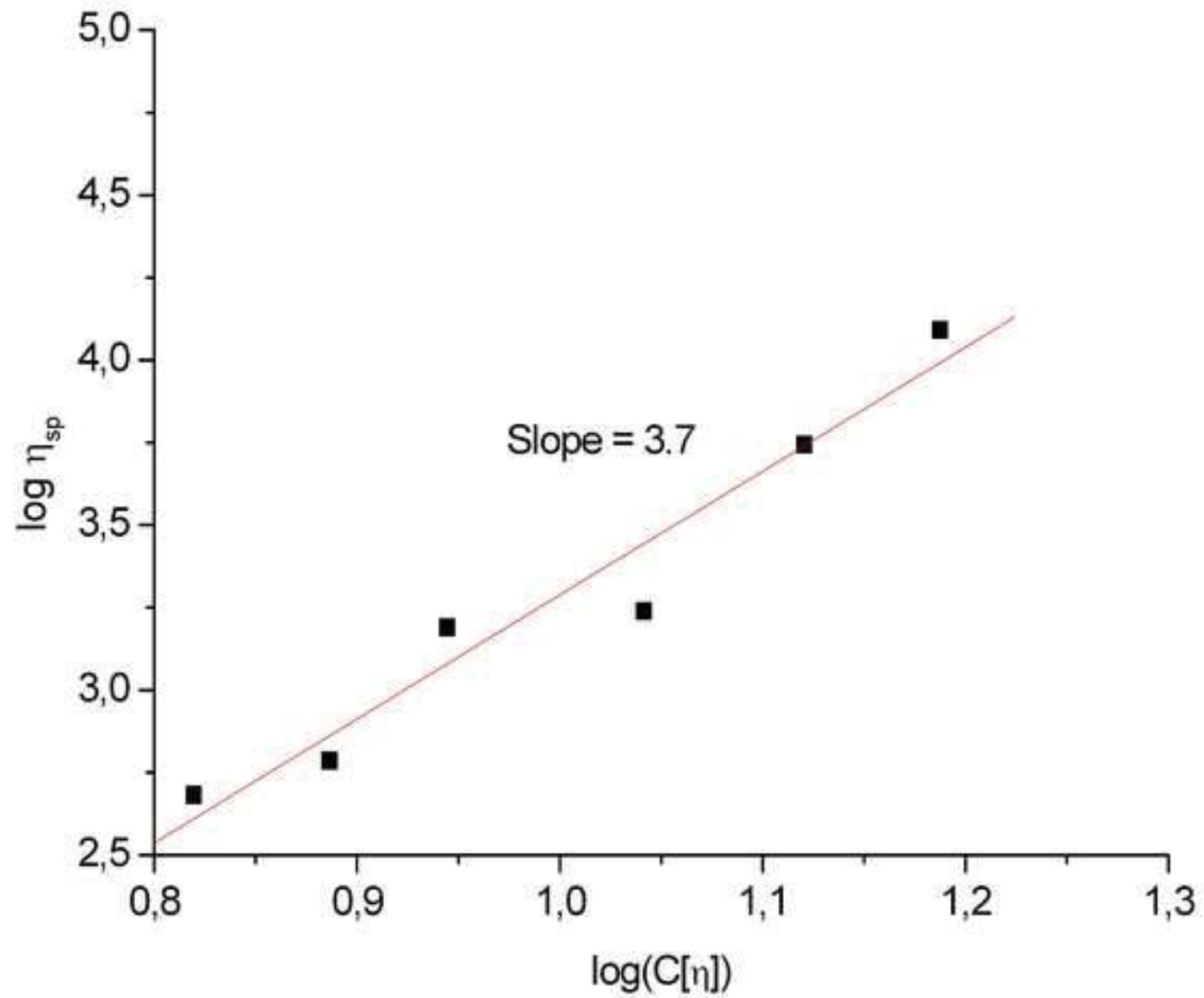


Figure
[Click here to download high resolution image](#)



Figure

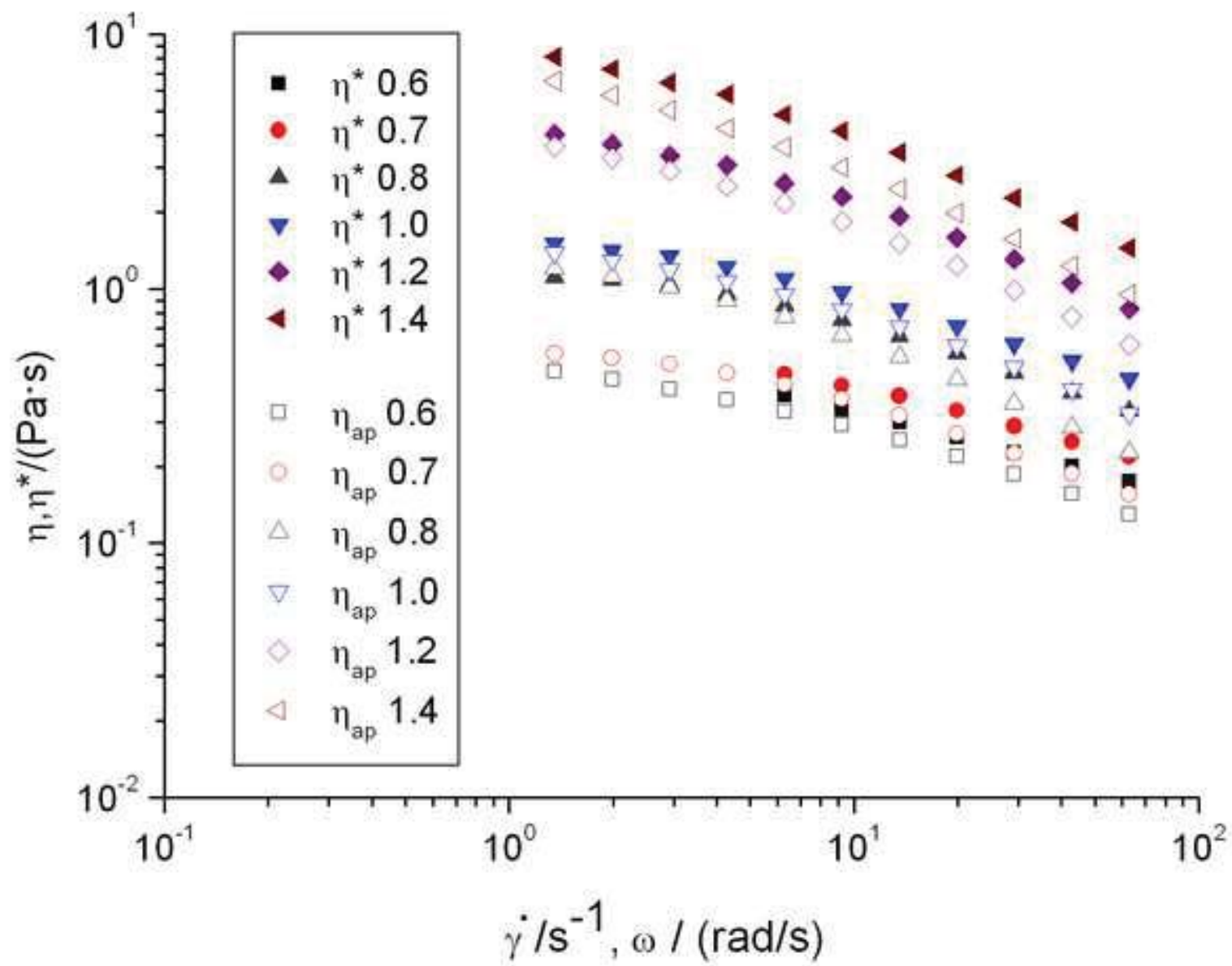
[Click here to download high resolution image](#)

Figure
[Click here to download high resolution image](#)

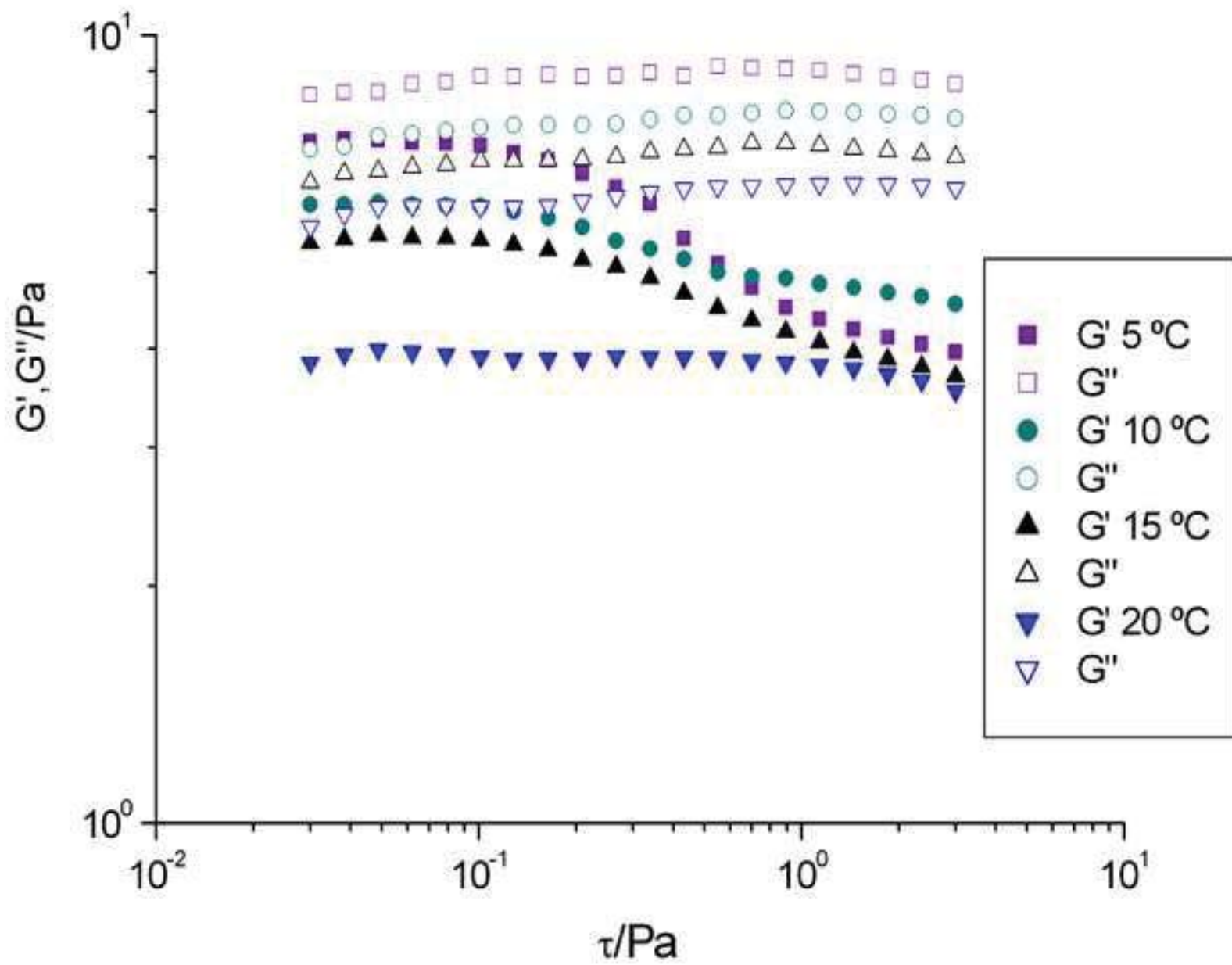
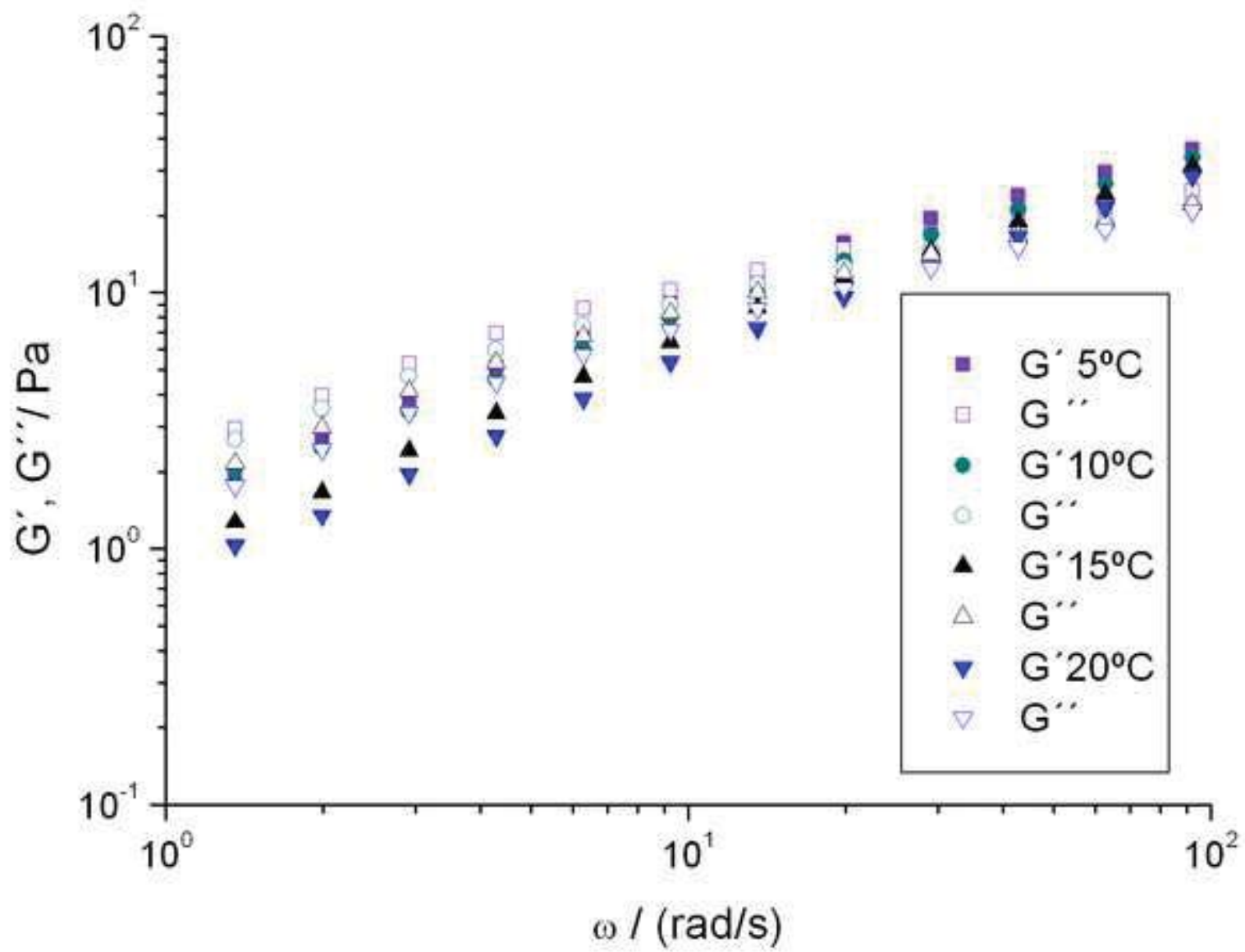


Figure
[Click here to download high resolution image](#)



Figure

[Click here to download high resolution image](#)

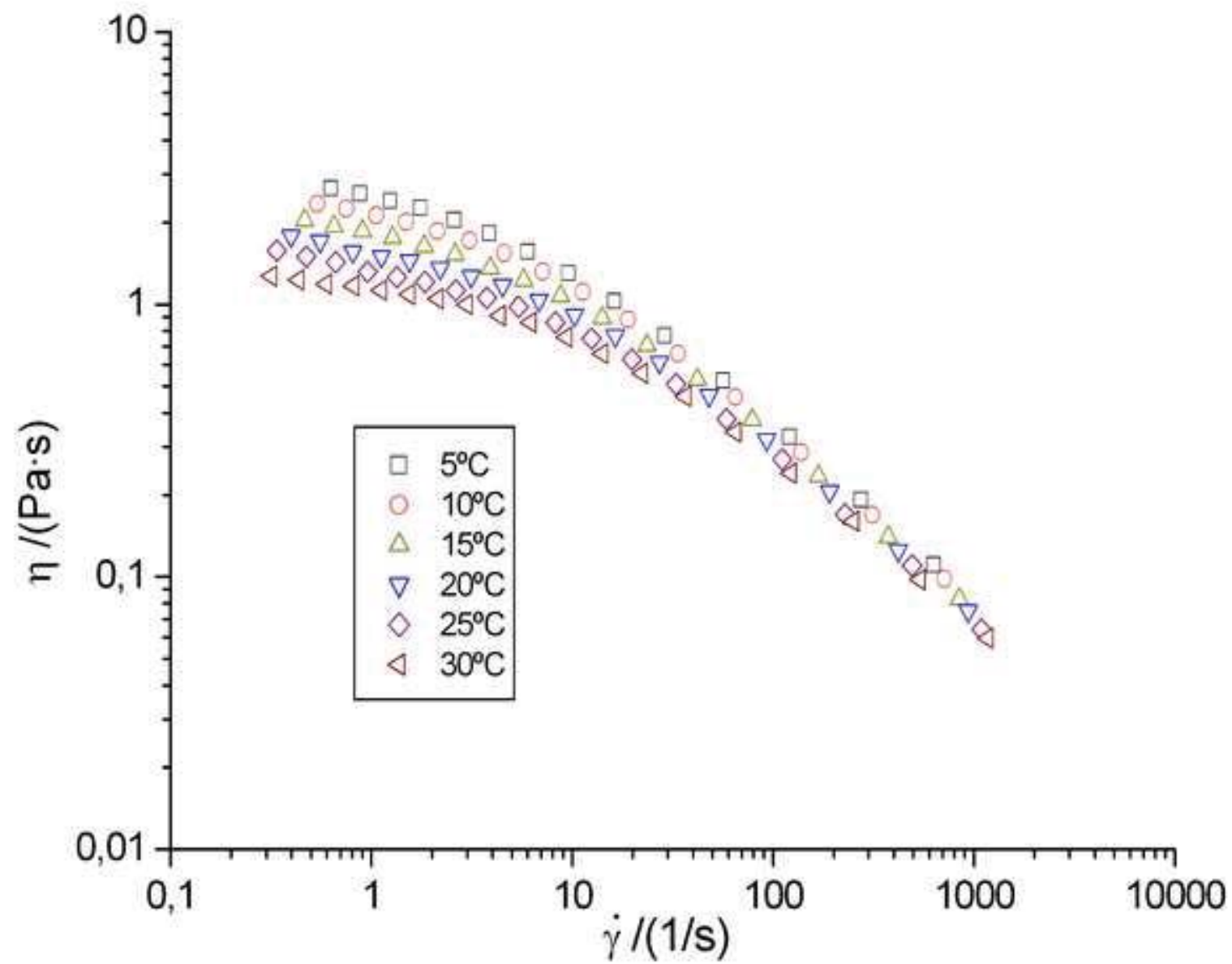


Figure
[Click here to download high resolution image](#)

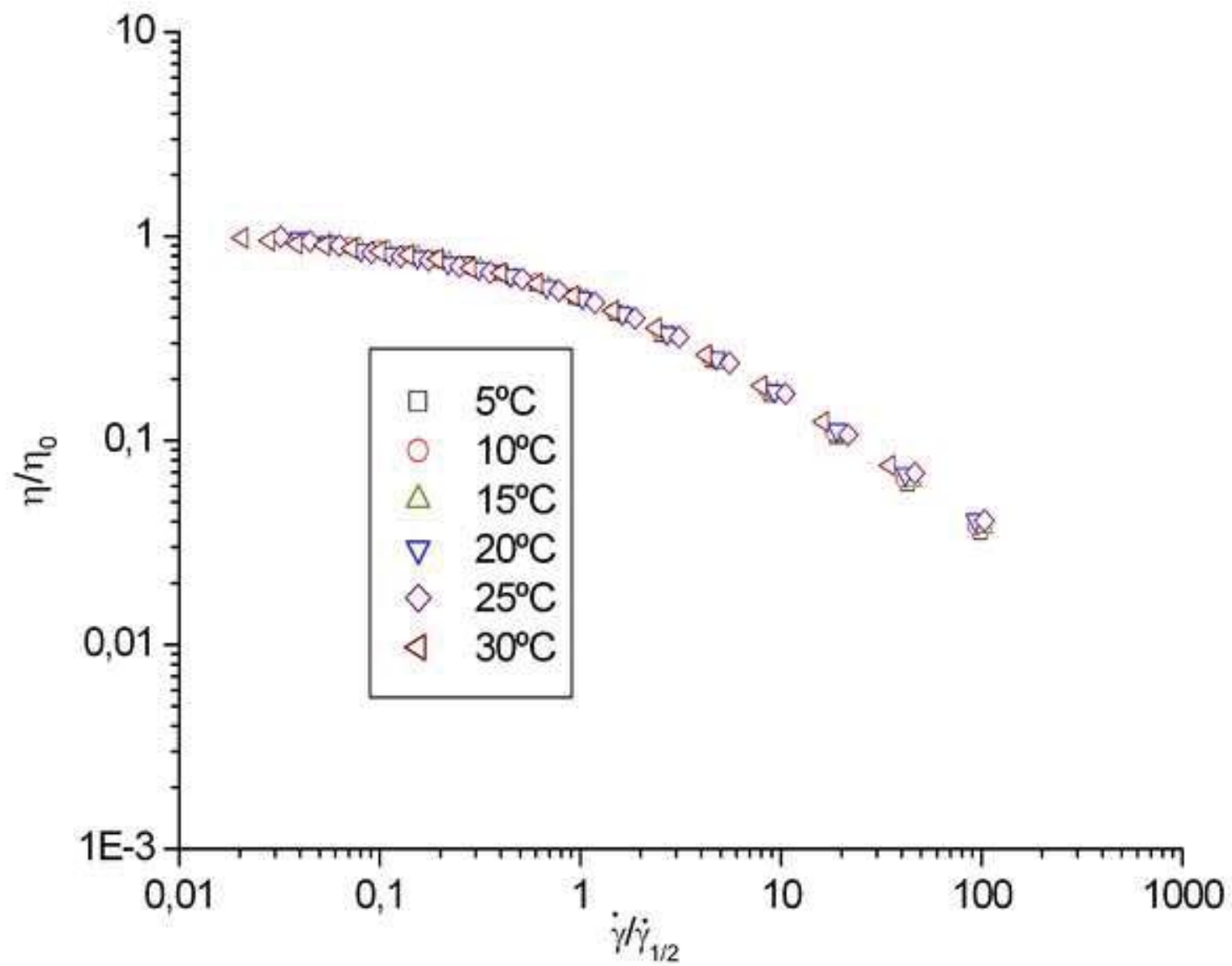
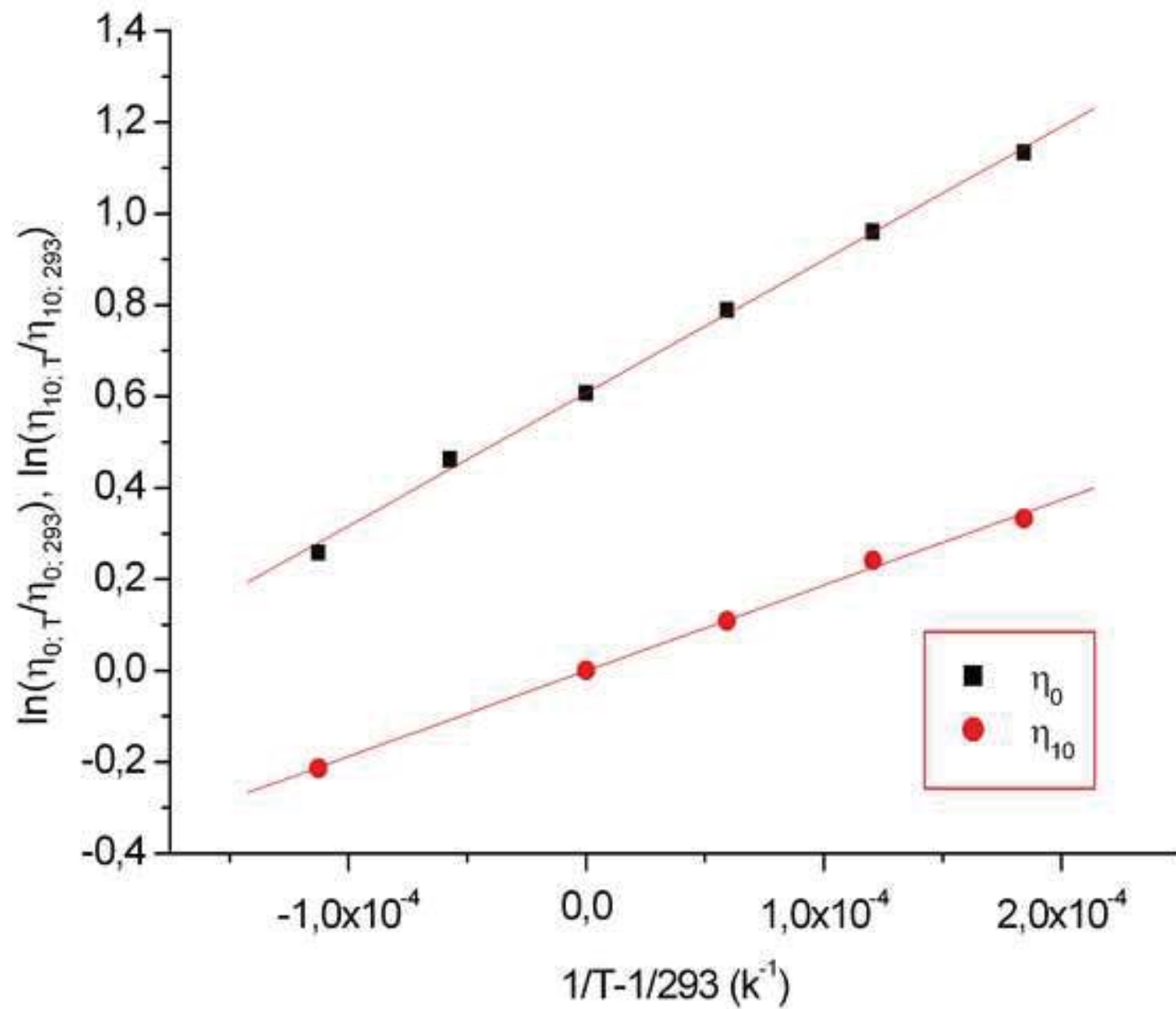


Figure
[Click here to download high resolution image](#)



Figure

[Click here to download high resolution image](#)

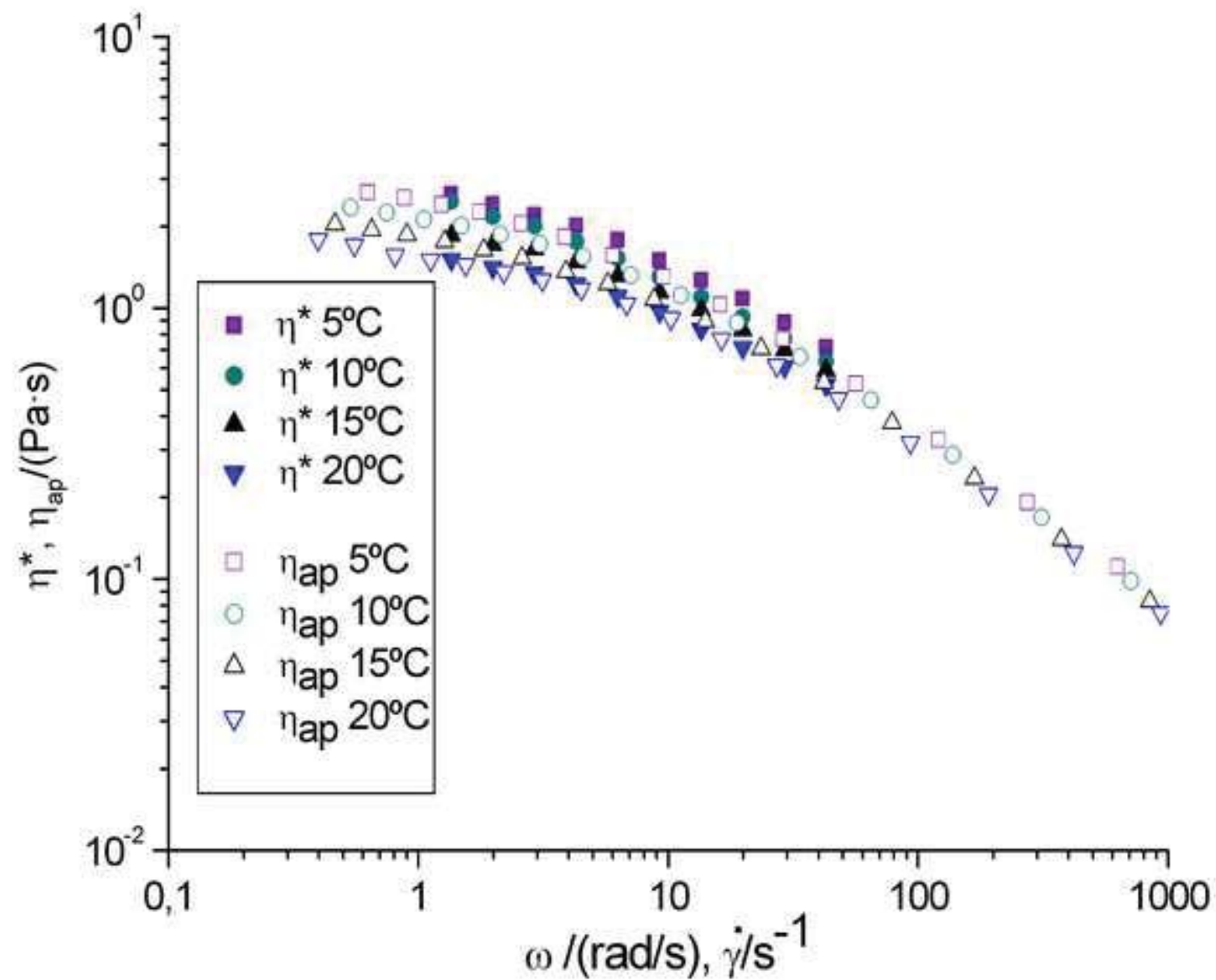


Table 1. Physicochemical parameters of the *Prosopis juliflora* seed gum

Parameters	
Moisture (%)	8.94
Ash (%)	0.39
Protein (%)	0.60
Fat (%)	0.55
Total Carbohydrate (%) ^a	98.46
Specific rotation ([α] _D)	+ 64.01
Intrinsic viscosity (mL/g)	1178
Molecular weight ($M_v \times 10^6$)	1.14

^aTotal carbohydrate content was calculated by difference to 100 % on a dry weight

Table 2. Polysaccharide composition and (M/G) ratio of *P. juliflora* seed gum

Monosaccharide composition (%)	
Mannose	62.52
Galactose	35.92
Glucose	1.52
Galactomannan (M + G)	98.48
M/G	1.74

These determinations were done in duplicate by HPLC

Table 3. Comparison of crossover frequency, terminal relaxation time and corresponding Storage modulus (G') and Loss modulus (G'') for 1% (w/v) *P. juliflora* gum dispersion to those of other galactomannans reported elsewhere¹.

Galactomannan gum (1%w/v)	Crossover frequency, f_c (Hz)	Relaxation time, λ_t (s)	G' (Pa) \approx G'' (Pa) at f_c	Reference
from <i>Caesalpinia Pulcherrima</i> (25°C)	3.5	0.045	50	Andrade et al (1999)
Fenugreek (25°C)				Youssef et al (2009)
Crude	1.3	0.125	10	
Purified	3.2	0.050	12	
Protein-free	4.8	0.033	13	
Fenugreek (25°C)	0.5	0.318	8	Wu et al (2009)
from <i>Gleditsia triacanthos</i>	0.7	0.227	15	Bourbon et al (2010)
Guar (22°C)	0.8	0.199	20	Shatwell et al (1991)
Guar (25°C)	5.6	0.029	18	Azero & Andrade (2006)
Guar (25°C)	0.8	0.199	12	Wu et al (2009)
Guar (25°C)*				Bourbon et al (2010)
*(0.97% w/v)	0.5	0.318	12	
from <i>Mucuma flagellipes</i> (25°C)	>16	< 0.01	>5	Nwokocha & Williams (2010)
From <i>Prosopis juliflora</i> (25°C)	9.6	0.017	10	Azero & Andrade (2006)
From <i>Prosopis juliflora</i> (20°C)	4.6	0.034	12	This work
Tara (25°C)	2.1	0.076	21	Wu et al (2009)

¹ The crossover frequency, terminal relaxation time and corresponding Storage modulus (G') and Loss modulus (G'') for 1% (w/v) galactomannans used for comparison have been calculated from their respective mechanical spectra reported in the aforementioned references.

Table 4. Influence of *P. Juliflora* seed gum concentration on the fitting parameters of Morris's 2-parameter empirical equation for flow curves at 20°C.

C (% w/v)	η_0 (Pa·s)	$\dot{\gamma}_{1/2}$ (s ⁻¹)	R ²
0.6	0.48	27.81	0.991
0.7	0.61	26.09	0.985
0.8	1.55	9.63	0.996
1.0	1.74	12.00	0.999
1.2	5.54	5.38	0.999
1.4	12.33	3.18	0.999

Table 5. Influence of temperature on the fitting parameters of Morris's 2-parameter empirical equation for flow curves of 1% w/v *P. Juliflora* seed gum aqueous dispersion.

T(°C)	η_0 (Pa·s)	$\dot{\gamma}_{1/2}$ (s ⁻¹)	R ²
5	3.11	6.37	0.999
10	2.61	7.60	0.999
15	2.20	8.24	0.998
20	1.84	10.06	0.995
25	1.59	10.57	0.993
30	1.30	15.40	0.998

Functionality of *Prosopis juliflora* gum in the preparation of mango (*Mangifera indica* L.) nectar of low calorie content

Suhail González¹, Wuilkerman's Castro², Fernando Rincón^{2*}, Olga Beltrán²,
Wilfido Bríñez³

¹Maestría en Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Postgrado de la Facultad de Ingeniería.

²Centro de Investigaciones en Química de los Productos Naturales,
Facultad de Humanidades y Educación.

³Laboratorio de Ciencia y Tecnología de la Leche, Facultad de Ciencias Veterinarias,
Universidad de Zulia. Apartado 526. Maracaibo, Venezuela. Teléfono: 0261-4123103.

*frinconciqpn@gmail.com.

Abstract

Prosopis juliflora "cuji", species widely disseminated in Venezuela, produces seed gum. The behavior of this hydrocolloid in preparation of fruit nectars of low caloric content was studied. Six treatments, using different gum concentrations (0.10; 0.15; 0.20; 0.25 and 0.30%) and a control treatment (without gum), were carry out. The physicochemical characteristics (pH, °Brix, viscosity, turbidity), sensory (appearance, flavor, texture) of the elaborated product, were determinate. An experimental totally randomized design was applied. The comparison of the averages was made using Tukey's method, with a significance level of (p <0.05), there was used the procedure GLM of the statistical package SAS. The results obtained showed that, the soluble solid (°Brix), increased as increase the concentration of the (gum). The control treatment, presented a significant decrease (p <0.05) in the values of soluble solid during the storage. The viscosity exhibited by the nectar elaborated using the highest gum concentration (0.30%), was increase significantly (p <0.05), compared to the values observed for the control treatment (product without gum), and with the products prepared with the minor concentrations of gum. There were significant differences (p <0.05) in the values of turbidity of prepared nectars of mango, for different concentrations of gum (*P. juliflora*), and the control treatment. The values of apparent viscosity and turbidity in the elaborated nectars, present a positive and high significant correlation (r = 0.94). On the other hand, the gum of *P. juliflora* contributes to provide an excellent sensory characteristic to the nectars elaborated. The best texture observed in the treatment corresponding to the highest concentration of gum tested (0.30%). This investigation demonstrated the functionality of the *Prosopis juliflora* gum, as additive in the preparation of nectars of fruit of low caloric content.

Key words: *Prosopis juliflora*, gum, stabilizer, mango, low calorie nectar.

Funcionalidad de la goma de *Prosopis juliflora* en la preparación de néctar de mango (*Mangifera indica* L.) de bajo contenido calórico

Resumen

Prosopis juliflora "cuji", especie ampliamente diseminada en Venezuela, produce goma a nivel de la semilla. Se estudio el comportamiento de este hidrocoloide en la preparación de néctar de fruta de bajo contenido calórico. El ensayo consistió en seis tratamientos, utilizando diferentes concentraciones de la

goma (0,10; 0,15; 0,20; 0,25 y 0,30%) y un tratamiento control (sin goma). Se evaluaron las características físico-químicas (pH, °Brix, viscosidad, turbidez) y sensoriales (aparición, sabor, textura) de los productos elaborados. Se aplicó un diseño experimental totalmente aleatorizado. La comparación de las medias se realizó por el método de Tukey, con un nivel de significancia ($p < 0,05$), mediante el procedimiento GLM del paquete estadístico SAS. Los resultados obtenidos mostraron que los (°Brix), se incrementaron a medida que aumento la concentración de la goma. El tratamiento control, presento valores de sólidos solubles totales significativamente menores ($p < 0,05$) con respecto a los tratamientos que contenían goma, durante el almacenamiento. La viscosidad exhibida por el néctar elaborado a la mayor concentración de goma (0,30%), se incrementó significativamente ($p < 0,05$) con respecto a los valores observados para el producto resultante del tratamiento control (sin goma) y los correspondientes a las menores concentraciones de goma ensayada. Se evidenció que existen diferencias significativas ($p < 0,05$) en los valores de turbidez de los néctares de mango preparados a diferentes concentraciones de goma de *P. juliflora* y el tratamiento control. Los valores de viscosidad aparente y turbidez en los néctares elaborados presentaron una correlación positiva y altamente significativa ($r = 0,94$). Por otra parte, la goma de *P. juliflora* aporta excelentes características sensoriales (sabor y aparición) a los néctares de mangos formulados. La mejor textura se observó en el tratamiento correspondiente a la mayor concentración de goma ensayada (0,30%). La investigación realizada evidenció la funcionalidad de la goma de *Prosopis juliflora*, como aditivo en la preparación de néctares de fruta de bajo contenido calórico.

Palabras clave: *Prosopis juliflora*, goma, estabilizante, mango, néctares de bajo contenido calórico.

Introducción

El mango (*Mangifera indica* L.), es un fruto tropical que presenta una alta demanda en el mercado mundial. El principal consumo es como fruta fresca, pero también se consume como conserva, y en la elaboración de néctares y mermeladas; constituye una fuente importante de vitaminas A, antioxidantes tales como ácido fólico y ácido ascórbico (Vitamina C) y de elementos minerales como el fósforo, calcio, hierro, entre otros [1]. En Venezuela, el mango es un frutal de amplia producción e importancia; en el año 2008 se cultivaron 5826 hectáreas que produjeron 74426 TM, con rendimiento de 12774,80 Kg/ha [2]. La producción y el consumo de néctares y jugos de fruta se han incrementado significativamente en el mundo, especialmente los formulados con frutas tropicales [3, 4]. Se ha reportado un alto contenido de carotenoides, vitamina C y otros compuestos funcionales, en néctares de guayaba, mango, lechosa y en el jugo de merey [3-5]. Por otra parte, la preparación de néctares de bajo contenido calórico con base a mezclas de frutas tropicales y con la adición de extractos energizantes (cafeína o guaraná), también constituyen una excelente alternativa en la creciente diversificación, formulación y preparación de estos productos [5, 6]. Los néctares de fruta son bebidas constituidas por el jugo y la pulpa de fruta, fina-

mente divididas y tamizadas con la adición de agua potable, edulcorantes naturales, acidulantes y preservantes que se somete a tratamiento térmico que asegure su conservación durante el almacenamiento [7]. Las gomas cumplen funciones esenciales en estos productos, aportan viscosidad al medio, contribuyendo a evitar la sedimentación de la pulpa, mejoran la textura, el sabor y la aparición. Se ha reportado el uso de las gomas xantán, guar, Carboximetilcelulosa (CMC) y de *Enterolobium cyclocarpum* en la preparación de néctares de frutas tradicionales y de bajo contenido calórico [8-12].

Prosopis juliflora (Sw) Dc, Mimosaceae, especie ampliamente diseminada en el país; produce goma a nivel de la semilla con buen rendimiento [13]. Estudios preliminares revelaron que el polisacárido aislado de la semilla de *P. juliflora* contiene galactosa, manosa y no se evidenció la presencia de ácidos urónicos [14]. Estos resultados son similares a los reportados para la goma guar, producida por *Cyamopsis tetragonolobus*, aditivo ampliamente utilizado en la industria de alimentos como agente estabilizante. El presente trabajo tiene por objeto evaluar la funcionalidad de la goma de semilla de *Prosopis juliflora* como agente estabilizante en la preparación de néctares de fruta de bajo contenido calórico.

Parte experimental

Las semillas de *Prosopis juliflora*, fueron suministradas por el Centro de Investigaciones Químicas de los Productos Naturales, ubicado en la Facultad de Humanidades y Educación (LUZ). Las semillas (40 g) de *Prosopis juliflora* se agregaron en un recipiente que contenía agua destilada (500 mL), a 60°C/20min y luego se almacenaron a 4°C/12h. El endospermo obtenido se sometió a sucesivas extracciones con agua a 45°C. La solución viscosa resultante se filtró y dializó contra agua de chorro circulante durante 48h. La goma pura se obtuvo por liofilización (-40°C, 133.10⁻³ mBar), en un liofilizador LABCONCO, Freezone 6. Finalmente la goma obtenida se pulverizó, tamizó y se envasó en recipientes cerrados herméticamente.

Materia prima

Las materias primas: pulpa de fruta congelada, ácido cítrico anhidro y edulcorante (Splenda), fueron adquiridos a empresas proveedoras de estos productos, ubicadas en el municipio Maracaibo, estado Zulia.

Formulación de los néctares de mango

La formulación de los productos elaborados se observa en la Tabla 1.

Preparación del néctar de mango

Se mezcló previamente la splenda y la goma, se añadió en pequeñas porciones con agitación constante en un recipiente de acero inoxidable que contenía agua a 45°C±1°C, posteriormente se adicionó la pulpa de mango y el ácido cítrico. La mezcla se pasteurizó (80°C/3min). Se mantuvo en reposo hasta alcanzar temperatura ambiente (25°C). El producto obtenido se envasó en recipientes plásticos, debidamente identificados y se refrigeró (8°C±1°C).

Caracterización fisicoquímica del néctar

La determinación de los parámetros fisicoquímicos (acidez iónica, °Brix, turbidez y viscosidad), se realizó cada 72 horas durante 22 días, con el propósito de evaluar la estabilidad del producto durante el almacenamiento. La muestra se

Tabla 1
Formulación de los néctares de mango de bajo contenido calórico

Ingredientes	% p/p (g/100 g) T0-T6*
Agua	63,4
Pulpa de fruta (mango)	35,0
Goma (<i>Prosopis juliflora</i>)	0-0,3
Ácido cítrico	0,2
Edulcorante (Splenda)	1
Total	100

* T0 (control, sin goma), T1 (0,10% goma); T2 (0,15% goma); T3 (0,20% goma); T4 (0,25% goma); T5 (0,30% goma).

tomó por triplicado de cada uno de los tratamientos formulados.

Determinación de la acidez iónica: se determinó según lo establecido por la norma COVENIN [15]. Se utilizó un pH-metro OAKTON serie WD-35617, calibrado con soluciones buffer certificadas.

Determinación de sólidos solubles (°Brix): se realizó aplicando el método establecido por la norma COVENIN [16]. Se empleó un refractómetro Bausch & Lomb, ABBE-3L.

Determinación de la turbidez: Se usó un turbidímetro digital marca Orbeco Analytical Systems. Se tomaron 10 mL de muestra, se agitó vigorosamente y se añadieron en la celda fotométrica. El valor obtenido se expresó en NTU (Unidad de Turbidez Nefelométrica).

Determinación de la viscosidad: Las determinaciones de la viscosidad se efectuaron en un viscosímetro rotacional Brookfield modelo DV-II, a 19°C±1°C. Las lecturas se realizaron con aguja N°3, velocidad de corte 50rpm. Los resultados se expresaron en mPa.

Análisis sensorial

La prueba aplicada (punto o codificación), con escala hedónica, consistió en la presentación simultánea de seis muestras codificadas; se evaluaron tres características (apariencia, sabor, textura "consistencia") y la preferencia. Se utilizó para cada una de las características evaluadas

una escala hedónica a ocho puntos. Las muestras (30mL) se conservaron en una cava refrigeradora marca Tropicold ($8^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$, 48 horas) antes de ser servidas al panel. La evaluación se realizó en cabinas individuales por 80 panelistas no entrenados y/o consumidores de néctares de frutas; se aseguró que los catadores se lavaran la boca con agua después de cada catación.

Análisis estadístico

El diseño experimental fue totalmente aleatorizado, se realizaron tres repeticiones para cada uno de los tratamientos. Se aplicó un análisis de varianza para interpretar el efecto de diferentes concentraciones de goma sobre las variables en estudio (pH, °Brix, viscosidad y turbidez) y las propiedades sensoriales de los productos elaboradas. La comparación de las medias se realizó por el método de Tukey, con un nivel de significancia ($p < 0.05$), mediante el procedimiento GLM del paquete estadístico SAS. El análisis de correlación de Pearson permitió determinar el grado de correlación entre las variables en estudio.

Resultados y discusión

Caracterización fisico-química de los néctares

Los valores de pH obtenidos, Tabla 2, se corresponden con el rango establecido en la norma Covenin para néctares ($3 \geq \text{pH} \leq 3.5$), y son similares a los reportados para néctares de bajo contenido calórico [11, 12]. Un valor óptimo de pH garantiza la disminución del proceso de clarificación de los néctares; lo cual está íntimamente vinculado con un aumento de la acidez total titulable y de la concentración de iones hidrógeno.

El pH es muy importante en el control del desarrollo de poblaciones de microorganismos, en la actividad de sistemas enzimáticos, y en el proceso de clarificación y estabilidad de néctares [5].

Sólidos solubles (°Brix)

Los sólidos solubles totales expresados en °Brix, difieren estadísticamente ($p < 0.05$), los valores de los sólidos solubles se incrementó a medida que aumento la concentración de la goma,

Tabla 2
Contenido de acidez iónica de los néctares de mangos de bajo contenido calórico elaborados, a diferentes concentraciones de goma de *P. juliflora*

Tratamientos*	pH
T0	3,09 ^a ±0,018
T1	3,16 ^b ±0,014
T2	3,16 ^b ±0,018
T3	3,16 ^b ±0,020
T4	3,18 ^d ±0,019
T5	3,19 ^d ±0,022

* Seis tratamientos: T0: Control (sin goma) y cinco con diferentes concentraciones de goma: T1 (0,10%), T2 (0,15%), T3 (0,20%), T4 (0,25%) y T5 (0,30%). Medias con letras distintas difieren estadísticamente ($p < 0.05$).

Tabla 3. Este comportamiento, se ha reportado en homogenizados y/o néctares con base en pulpa de frutas, y se atribuye a la presencia de sustancias de alto peso molecular en solución y/o a sólidos dispersos en la fase líquida [10, 17].

Los sólidos solubles totales son el principal parámetro evaluado para definir la calidad de las frutas y sus derivados. Los valores de °Brix, Tabla 3, se encuentran dentro del rango reportado para néctares de frutas (15 a 5 °Brix). Se ha evidenciado que néctares de fruta con valores de °Brix menores a 5, presentan un mayor contenido de agua libre, lo cual contribuye al rápido deterioro del producto [17].

Comportamiento de los °Brix durante el almacenamiento

En la Figura 1, se observó una tendencia relativamente lineal de los sólidos solubles (°Brix) aproximadamente hasta el día 13, y posteriormente un descenso a partir del día 15 en todos los tratamientos. El tratamiento control presentó una disminución significativa ($p < 0.05$) en los valores de sólidos solubles durante el almacenamiento. Estos resultados, probablemente, se deben a la hidrólisis de diversos polisacáridos estructurales tales como pectinas y otros oligosacáridos presentes en la pulpa, que conjuntamente con otros componentes tales como alcoholes, al-

Tabla 3
Contenido de sólidos solubles (°Brix) de los néctares de mangos de bajo contenido calórico elaborados, a diferentes concentraciones de goma de *P. juliflora*

Tratamientos*	°Brix
T0	5,90 ^a ±0,038
T1	6,02 ^b ±0,041
T2	6,27 ^c ±0,041
T3	6,28 ^c ±0,040
T4	6,31 ^d ±0,040
T5	6,34 ^d ±0,039

* Seis tratamientos: T0: Control (sin goma) y cinco con diferentes concentraciones de goma: T1 (0,10%), T2 (0,15%), T3 (0,20%), T4 (0,25%) y T5 (0,30%). Medias con letras distintas difieren estadísticamente ($p < 0,05$).

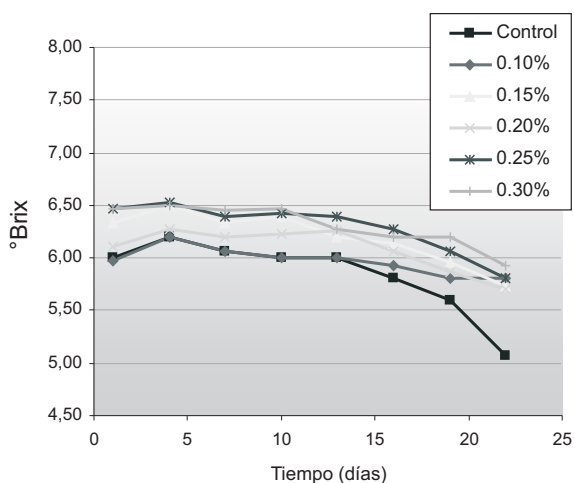


Figura 1. Contenido de los sólidos solubles (°Brix) de los néctares de mango de bajo contenido calórico, durante el almacenamiento.

dehídos y ácidos orgánicos, contribuyen a la pérdida de textura y homogeneidad en el producto [18, 19].

Viscosidad

La viscosidad exhibida por el néctar elaborado a la mayor concentración de goma (0,30%) se incrementó significativamente ($p < 0,05$) con respecto a los valores observados para el producto resultante del tratamiento control (sin goma) y

Tabla 4
Valores de Viscosidad de los néctares de mangos de bajo contenido calórico elaborados, a diferentes concentraciones de goma de *P. juliflora*

Tratamientos*	Viscosidad (mPa)
T0	91,27 ^a ±3,09
T1	129,14 ^b ±3,24
T2	189,97 ^c ±3,24
T3	216,10 ^d ±3,16
T4	240,38 ^e ±3,16
T5	300,00 ^f ±3,09

*Seis tratamientos: T0: Control (sin goma) y cinco con diferentes concentraciones de goma: T1 (0,10%), T2 (0,15%), T3 (0,20%), T4 (0,25%) y T5 (0,30%). Medias con letras distintas difieren estadísticamente ($p < 0,05$).

los correspondientes a las menores concentraciones de goma ensayada, Tabla 4.

El comportamiento exhibido por los productos fabricados, Tabla 4, sugiere que a mayor concentración del aditivo se intensifica la capacidad de las gomas de enlazar moléculas de agua entre los diferentes componentes del néctar; el incremento de la viscosidad favorece que las partículas sólidas se aglomeren para formar agregados, formándose una red tridimensional que contribuye a mejorar la estabilidad y uniformidad de la matriz en suspensión de los productos elaborados [19].

Comportamiento de la viscosidad durante el almacenamiento

Se observó una relación creciente entre la concentración de la goma de *P. juliflora* y la viscosidad de los néctares. Por otra parte, los tratamientos que contenían gomas las variaciones en la viscosidad fueron mínimas, con respecto a la significativa disminución de la viscosidad en el tratamiento control durante el periodo de almacenamiento, Figura 2.

Los homogeneizados de pulpas de frutas, generalmente, exhiben este comportamiento, lo cual se relaciona con la adsorción de los sólidos dispersos en la fase líquida, por el incremento de la viscosidad del medio. Estos resultados se co-

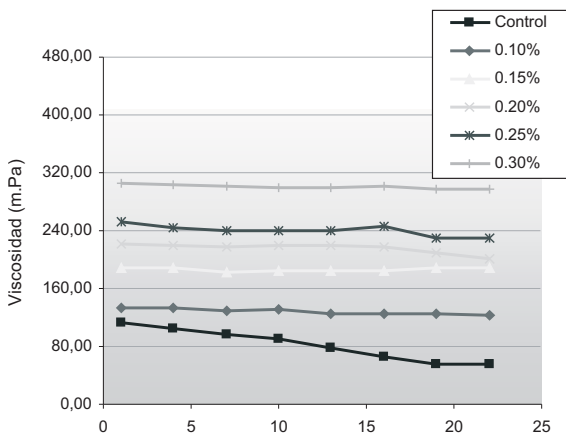


Figura 2. Viscosidad aparente de los néctares de mango de bajo contenido calórico, durante el almacenamiento.

responden con los reportados previamente [8, 9]. La viscosidad en los néctares depende de la concentración, peso molecular, grado de esterificación y de polimerización de los hidrocoloides [20, 10].

Turbidez

Se evidenció que existen diferencias significativas ($p < 0,05$) en los valores de turbidez de los néctares de mango preparados a diferentes concentraciones de goma de *P. juliflora* y el tratamiento control. Los valores de turbidez aumentaron a medida que se incrementó la concentración de la goma, Tabla 5. Esto puede ser explicado debido al mecanismo de interacción de la goma con la pulpa en suspensión. Este mecanismo, ocurre probablemente, a través de uniones de los sitios activos (grupos hidroxilos) de la goma, con las moléculas en suspensión; estas generalmente tienen carácter no-covalente, tales como puentes de hidrogeno e interacciones hidrofílicas [21]. Se ha reportado, la buena sinergia existente entre las pectinas y los galactomananos [22].

Las bebidas formuladas con base en aceite de naranja el porcentaje de turbidez aumentó a medida que se incrementó la proporción de la concentración pectina-CMC de 0, 1 a 0,5% [9]. La adición de gomas en néctares y emulsiones de frutas, aportan viscosidad al sistema y como consecuencia actúa como coloide protector contra la acción de enzimas proteolíticas, presentes naturalmente en la pulpa y cascara de los frutos, lo

Tabla 5
Valores de Turbidez de los néctares de mangos de bajo contenido calórico elaborados, a diferentes concentraciones de goma de *P. juliflora*.

Tratamientos*	Turbidez (NTU)
T0	926,21 ^a ±4,861
T1	982,02 ^b ±5,088
T2	993,34 ^c ±5,088
T3	993,20 ^c ±4,971
T4	1000,72 ^d ±4,971
T5	1002,83 ^c ±4,861

* Seis tratamientos: T0: Control (sin goma) y cinco con diferentes concentraciones de goma: T1 (0,10%), T2 (0,15%), T3 (0,20%), T4 (0,25%) y T5 (0,30%). Medias con letras distintas difieren estadísticamente ($p < 0,05$).

cual contribuye a mantener en suspensión las finas partículas de "pulpa" que proporcionan la turbidez a los néctares [18].

Comportamiento de la turbidez durante el almacenamiento

Los valores de turbidez en los néctares de mangos formulados, a diferentes concentraciones de goma de *Prosopis juliflora*, disminuyeron progresivamente durante el período de almacenamiento, Figura 3. El tratamiento control (T0) exhibe los menores valores de turbidez. Por otra parte, se observó una drástica disminución de los valores de turbidez en el producto formulado sin goma, a partir del día 15, Figura 3.

Los resultados obtenidos pueden ser explicados por la acción de la pectinesterasa que actúa sobre las pectinas disueltas y sobre las partículas de pulpa en suspensión, hidrolizando los grupos éster metílico, produciendo grupos -COOH libres, de ácidos pectínicos, estos forman sales insolubles, con los iones Ca^{+2} existentes en el néctar, aglomerando las partículas en forma de red, lo cual contribuye a la sedimentación de la pulpa en suspensión y posterior clarificación. La velocidad de sedimentación de la pulpa, de un tamaño de partículas determinado, depende de las modificaciones de sus fracciones pectínicas a lo largo del periodo de almacenamiento [19].

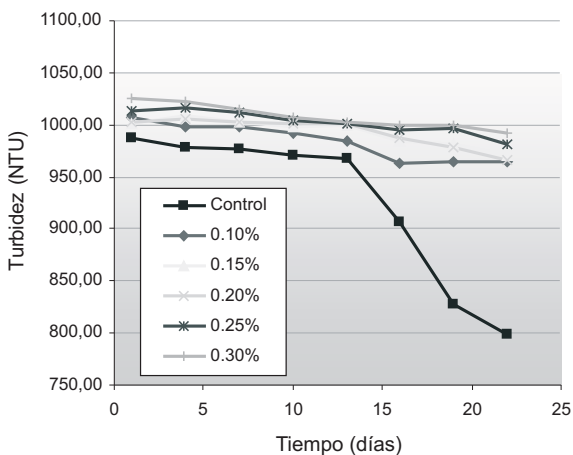


Figura 3. Comportamiento de la turbidez de los néctares de mango de bajo contenido calórico, durante el almacenamiento.

Se ha ensayado el uso de diferentes gomas (guar, CMC, xantán, caro-caro, entre otras) en la preparación de néctares de frutas como agentes estabilizantes [8, 9, 18]. Las gomas son aditivos esenciales en la elaboración de estos productos, el incremento de la viscosidad del sistema permite la estabilidad y uniformidad del producto final, evitando la sedimentación de la pulpa en suspensión, lo cual se evidencia en los resultados obtenidos en la presente investigación, Figura 3.

Evaluación sensorial

El análisis sensorial, Tabla 6, en general, excepto el tratamiento control (sin goma) mostró

que el uso de la goma de *Prosopis juliflora*, a diferentes concentraciones, aportó cuerpo y textura al producto final, sin embargo, la mejor textura se observó en el tratamiento correspondiente a la mayor concentración de goma ensayada (0,30%). El aumento de la viscosidad limita la migración de las moléculas de agua al núcleo del sistema, lo cual incide favorablemente en la textura del producto elaborado [18, 19]. Los néctares cuya formulación no contenía goma (control) y el preparado a la menor concentración de la goma ensayada (0,10%), difieren estadísticamente ($p < 0,05$) en cuanto al sabor, del resto de los tratamientos preparados a las mayores concentraciones de goma, Tabla 6. El panel encuestado opinó que el sabor de los productos preparados a las mayores concentraciones de goma ensayada, presentan un sabor agradable, característico en comparación con el sabor menos definido de los néctares preparados a la menor concentración y sin goma.

A mayor viscosidad y cantidad de sólidos solubles en suspensión se reduce el agua libre en el sistema [9, 10], por lo tanto habrá una menor sedimentación de la pulpa, lo cual contribuye a mantener en el producto una consistencia más homogénea, lo que permite percibir un sabor característico y definido en los néctares de mango. La preferencia del producto exhibió una correlación altamente positiva con la textura ($r = 0,97$), el sabor ($r = 0,91$) y la apariencia ($r = 0,95$). El tratamiento (T5) preparado a la mayor concentración de goma de *Prosopis juliflora* (0,30%), presentó

Tabla 6
Evaluación sensorial de los néctares de mangos de bajo contenido calórico elaborados, a diferentes concentraciones de goma de *P. juliflora*

Tratamientos*	Apariencia	Sabor	Textura	Preferencia
T0	4,01 ^f	6,72 ^c	4,23 ^f	3,05 ^e
T1	5,32 ^e	6,93 ^b	6,21 ^e	4,82 ^f
T2	5,89 ^d	7,10 ^a	6,45 ^d	5,92 ^d
T3	6,93 ^c	7,10 ^a	6,83 ^c	6,72 ^c
T4	7,01 ^b	7,10 ^a	7,20 ^b	7,28 ^b
T5	7,58 ^a	7,12 ^a	7,90 ^a	7,95 ^a

*Seis tratamientos: T0: Control (sin goma) y cinco con diferentes concentraciones de goma: T1 (0,10%), T2 (0,15%), T3 (0,20%), T4 (0,25%) y T5 (0,30%). Medias con letras distintas difieren estadísticamente ($p < 0,05$).

Apariencia: (8) extremadamente excelente, (1): muy pobre; Sabor: (8): extremadamente excelente, (1): me desagrada extremadamente; Textura: (8): excelente, (1): muy pobre; Preferencia: (8): lo prefiero extremadamente, (1): lo rechazo.

los mejores atributos sensoriales, como lo indica el alto puntaje alcanzado, Tabla 6. Los resultados obtenidos demuestran que la goma de *P. juliflora* aporta excelentes características sensoriales, como se ha reportado para la goma guar, carboximetilcelulosa (CMC) y de *Enterolobium cyclocarpum* [8, 9, 11, 12].

Los néctares formulados constituyen una potencial alternativa comercial como bebidas refrescantes para una población cada día más exigente en consumir productos de calidad y excelente propiedades nutricionales, con nuevos sabores y de bajo contenido energético.

Conclusión

Los productos formulados a la mayor concentración de la goma ensayada (0,30%), exhiben excelentes propiedades físico-químicas y sensoriales, lo cual evidencia la funcionalidad de la goma de *Prosopis juliflora*, especie ampliamente diseminada en Venezuela, como aditivo en la preparación de néctares de fruta.

Agradecimiento

Los autores expresan su agradecimiento al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES), Universidad del Zulia, por el financiamiento recibido para el desarrollo de las investigaciones sobre gomas producidas en Venezuela y su potencial aplicación industrial.

Referencias bibliográficas

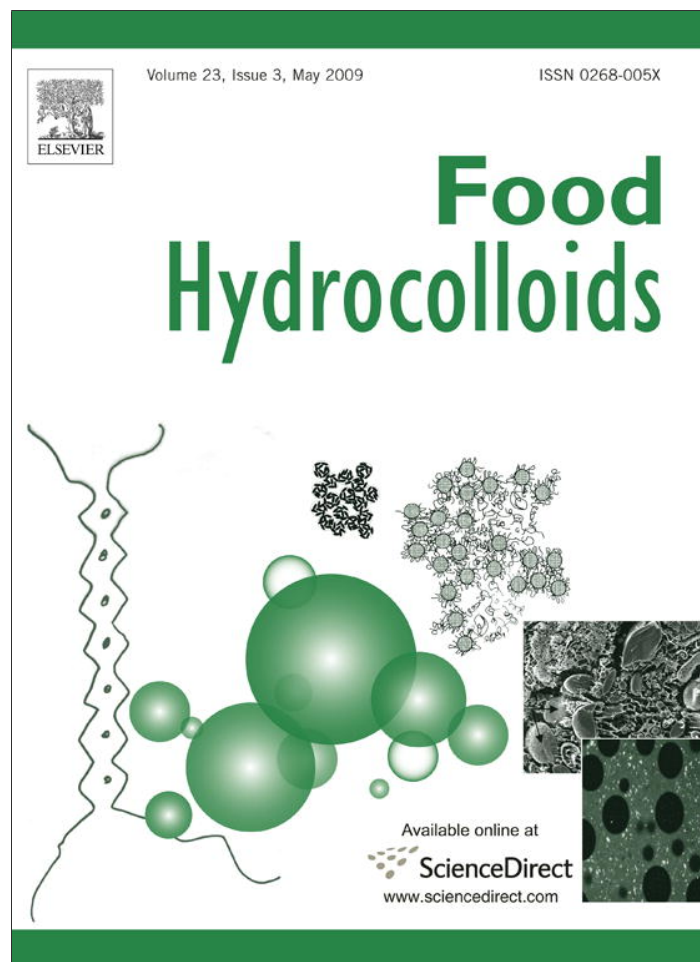
1. Bello-Pérez, L.A.; Aparicio-Sanguilán, A.; Méndez-Montevalvo.; Solorza-Feria, F y Flores-Huicochea, E. Isolación and Partial Characterization of Mango (*Magnifera indica* L.) Starch: Morfhological, Physicochemical and Functional Studies. *Plant Food Human. Nutr.* Vol. 60 (2005) 7-12.
2. Fedegro. www.fedegro.org/comercio/codigopais. Documento en línea. (Accesada 29 de Julio, 2009). (2008).
3. Kubo, I., Masuoka, N., Há, T.J., Tsujimoto, K. Antioxidant activity of anacardic acid. *Food Chem.* Vol. 99 (2006) 55-562.
4. Luximon-Ramma, A., Bahorun, A., Crozier, A. Antioxidant action and phenolic and vitamin C contents of common Mauritian exotic fruits. *J. Sci. Food Agricul.* Vol. 83 (2008) 496-502.
5. Matsuura, F.C.A.U., Folegatti, M.I.da S., Cardoso, R.L., Ferreira, D.C. Sensory acceptance of mixed néctar of papaya, passion fruit and acerola. *Scientia Agricol.* Vol. 61 (2004) 604-608.
6. De Sousa, P.H.; Maia, G.A; De Azeredo, H.M.; De Souza, M.; Garruti, D y De Freitas, C.A. Mixed tropical fruit nectars with added energy components. *International J. Food Sci. Technol.* Vol. 42 (2007) 1290-1296.
7. Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN). Frutas. Néctares de Frutas. Consideraciones generales. N° 1031-81. (1981).
8. Delmonte, M., F. Rincón, G. León de Pinto, R. Guerrero Comportamiento de la goma de *E. cyclocarpum* en la preparación de néctar de durazno. *Rev. Téc. Univ. Zulia* Vol. 29 N° 1 (2006) 23-28.
9. Mirhosseini, H.; Tan, Chin Ping, Aghlara, A., Hamid, N.S.A.; Yusof, S.; Cher, B. H. Influence of pectin and CMC on physical stability, turbidity loss rate, cloudiness and flavor release of orange beverage emulsion during storage. *Carbohydr. Polym.* Vol. 73 (2008) 83-91.
10. Williams, P. A. & Phillips. G.O. The use of hydrocolloids to improve food texture. In B.M. McKenna (Ed.), *Texture in foods*, volume 1: semi-solid foods. (Chapter 11). Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, CRC Press 2003.
11. Pastor, M. V, Costell, E y Ducan, L. Efects of hydrocolloids and aspartame on sensory viscosity and sweetener of low calorie peach nectars. *J. Texture Stud.* Vol. 27 (1996a) 61-79.
12. Pastor, M.V, Costell, E, Izquierdo, L y Duran, L. Optimizing Acceptability of a high fruit-low sugar peach nectar using aspartame and guar gum. *J. Food Sci.* Vol. 61 N° 4 (1996b) 852-855.
13. Clamens, C., Rincón, F, Vera, A., Sanabria, L, y León de Pinto, G. Species widely disseminated in Venezuela which produce gum exudates. *Food Hydrocol.* Vol. 14 N° 3 (2000) 253-257.

14. Pinto, I., Pereira, F., Gallão, M.; Sousa, E. NMR study of galactomannan from the sedes mesquite tree (*Prosopis juliflora* (Sw) DC). Food Chem. Vol. 101 (2007) 70-73.
15. Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN). Alimentos. Determinación de pH. N° 1315-79 (1979).
16. Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN) Determinación de sólidos solubles por refractometría. N° 924-77 (1977).
17. Versari, A.; Castellari, M.; Parpinello, G.P.; Riponi, C.; Galassis, S. Characterisation of peach juices obtained from cultivars Redhaven, Suncrest and María Marta grown in Italy. Food Chem. Vol. 76 (2002) 181-185.
18. Dlużewska, E.; Stoblecka, A.; Maszewska, M. Effect of oil phase concentration on rheological properties and stability of beverage emulsions. Acta Sci. Poland Technol Aliment. Vol. 5 (2006) 147-156.
19. Doublier, J.L., Cuvelier, G. Gums and Hydrocolloids: Funcional Aspects. In Eliasson, A.C. (Ed). Carbohydrates in food. 2nd edition. Boca- Raton: Taylor y Francis Group. LLC-CRC Press (2006) 233- 272 pp.
20. Muñoz, J., Rincón, F., Alfaro, M.C, Zapata, I., De la Fuente, J., Beltrán, O., León de Pinto, G. Rheological properties and surface tension of *Acacia tortuosa* gum exudate aqueous dispersions. Carbohydr. Polym. Vol. 70 (2007) 198-205.
21. Kavanagh, G.M. & Ross-Murphy, S.B. Rheological characterisation of polymer gels. Progress Polym. Sci. Vol. 23 (1998) 533-562.
22. Da Silva, L.J.A.; Goncalves, M.P.; Doublier, J.L.; Axelos, M.A.V. Effect of galactomannans on the viscoelastic behavior of pectin/calcium networks. Polym. Gels and Networks. Vol. 4 (1995) 65-83.

Recibido el 21 de Mayo de 2010

En forma revisada el 21 de Febrero de 2011

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

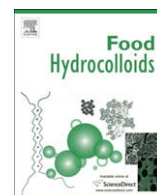
In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

Food Hydrocolloids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/foodhydRheological properties of *Cedrela odorata* gum exudate aqueous dispersionsFernando Rincón^a, José Muñoz^{b,*}, Gladys León de Pinto^a, M.C. Alfaro^b, Nuria Calero^b^a Centro de Investigaciones en Química de los Productos Naturales, Facultad de Humanidades y Educación, La Universidad del Zulia, Apartado 526, Maracaibo, Venezuela^b Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad de Sevilla, c/P. García González, 1, E41012 Sevilla, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 June 2008

Accepted 7 August 2008

Keywords:

Cedrela odorata

Gum exudate

Non-Newtonian viscosity

Flow behaviour

Dynamic viscoelasticity

ABSTRACT

Rheological studies of *Cedrela odorata* gum aqueous dispersions demonstrated viscoelastic properties. Mechanical spectra derived from small amplitude oscillatory shear (SAOS) results support the onset of gel-like structure at given conditions (10% w/v, 20 °C). The increase in the storage and loss moduli, along with the drop in their frequency dependence, observed at higher gum concentrations, indicates a slower relaxation mechanism, which may be related to the increasing number and structural complexity of transient junction zones among macromolecules. The transition from gel-like to sol-like structure, at higher temperature, was detected from SAOS results. The flow behaviour of the aqueous gum dispersions under steady shear is highly non-Newtonian and can be modelled by the Sisko equation. The Cox–Merz rule was found to fail at critical gum concentration for the onset of gel-like behaviour and also at a temperature slightly above the gel–sol transition. *C. odorata* gum aqueous dispersions may have interesting applications as stabilisers of emulsions and suspensions on account of their rheological behaviour.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Gum exudates have wide applications in the food, pharmaceutical, cosmetic, paper, textile and other industries (Nussinovitch, 1997; Tan, 2004; Whistler, 1993). Nowadays, the most important types are those produced by *Acacia senegal* and *Acacia seyal*, both known as gum arabic, *Anogeissus latifolia* (gum ghatti or Indian gum), *Astragalus gummifer* species (gum tragacanth) and by *Sterculia urens* (gum karaya) (Kumbhare & Bhargava, 1999; Lapasin & Pricl, 1995). Gum arabic is the most important gum exudate considering its unique properties and commercial worth. Many reports have been published about the physicochemical properties and structural features of *A. senegal* and *A. seyal* (Al-Assaf, Phillips, & Williams, 2005a, 2005b; Flindt, Al-Assaf, Phillips, & Williams, 2005). *A. senegal* gum is widely used due to its good emulsification properties for oil-in-water emulsions, such as orange-oil beverages (Tan, 2004). *A. seyal* gum has a poor emulsification performance and therefore, tends to be used for applications where long term emulsion stability is not required (Fauconnier et al., 2000; Flindt et al., 2005). Significant improvements of the emulsifying properties of the gum derived from the *A. senegal* (L.) Willd. var. *senegal* variety have recently been reported to occur after controlled thermal treatment (Al-Assaf, Phillips, Aoki, & Sasaki, 2007). Gum

arabic represented roughly 4% of the hydrocolloid market in 2000, while the markets of gums karaya and tragacanth were marginal (Seisun, 2002; Williams & Phillips, 2003). However, Seisun reported that gum arabic was notoriously unstable in supply and price. For this reason, and also as a consequence of the need to search for new renewable raw materials capable of yielding natural hydrocolloids with added value, there is some interest in testing the properties of new gum exudates, such as those produced by *Acacia glomerosa* (León de Pinto, Martínez, & Sanabria, 2001), *Enterolobium contortisiliquum* (Oliveira, Silva, de Paula, Feitosa, & Paula, 2001), *Cochlospermum gossypium* (Vinod et al., 2008), *Vochysia thyrsoidea* (Wagner et al., 2008) and *Spondias purpurea* (Martínez et al., 2008).

Considering that gum exudates exhibit interesting properties as emulsifiers and stabilisers, it is clear that the characterization of their rheological (viscous and viscoelastic) properties is of great importance to appraise their potential applications (Buffo, Reineccius, & Oehlert, 2001; McClements, 2005; Tadros, 2004). The rheological properties of aqueous dispersions are significantly influenced by food gums. They basically depend on the structural features of the gum and its conformation and configuration in the solvent phase and also, in some cases, in the liquid–liquid interface. Therefore, rheometry is an interesting tool to obtain information on the main mechanisms controlling the properties of solutions and dispersions containing food gums (Doublier & Cuvelier, 2006). Likewise, it is interesting to note that tailor-made rheological responses may be achieved by manipulating the structural properties of food gums as well as the environmental conditions (pH, ionic nature and content, temperature). Linear viscoelastic tests are

* Corresponding author. Tel.: +34 95 455 7179; fax: +34 95 445 6447.

E-mail addresses: frinconcipn@gmail.com (F. Rincón), jmunoz@us.es (J. Muñoz).

the best suited to match the aforementioned strategy since sample microstructure is not irreversibly destroyed during the experiments. The rheological properties also play an important role in process design, quality control and studies related to consumers' acceptance of products. Rheological data are very important in the analyses of flow conditions in food processes such as pasteurization, evaporation and drying (Sittikijyothin, Torres, & Gonçalves, 2005). In addition, they provide essential data for mixing, pumping and packing operations.

Gum exudates exhibit rheological properties which are different from other food gums obtained from seeds, seaweeds and microorganisms (Lapasin & Pricl, 1995). On the whole, gum exudate solutions show Newtonian behaviour up to high concentrations. At even higher concentrations a non-Newtonian response may be found, with or without viscoelastic properties. Karaya gum solutions are a clear exception to the general behaviour since they were reported to exhibit non-Newtonian (shear thinning) behaviour, a linear viscoelastic response under small amplitude oscillatory shear and significant values of the primary normal stress difference (a manifestation of non-linear viscoelasticity) at 3% wt (Mills & Kokini, 1984). On the contrary, salted solutions at the same concentration (3% wt) of cashew gum, exudated from *Anacardium occidentale* L., exhibit low viscosity (de Paula & Rodrigues, 1995). A further study confirmed that unsalted aqueous dispersions of cashew gum actually showed low viscosities but in addition they exhibited shear thinning behaviour between 4% wt and 50% wt (Mothé & Rao, 1999). Aqueous dispersions of gum arabic from *A. senegal* are known to show low viscosities up to a gum concentration of 30% wt (Williams, Phillips, & Randall, 1990), although slight shear thinning (non-Newtonian) response can already be observed for the 10% wt solution at 25 °C (Al-Assaf, Amar, & Phillips, 2008). Viscoelastic data of gum exudate dispersions are scarce. Concentrated mesquite gum and gum arabic salted dispersions were found to show fluid-like viscoelastic behaviour in small amplitude oscillatory shear (SAOS) experiments (Goycoolea, Morris, Richardson, & Bell, 1995). Further studies on the viscoelasticity of gum arabic aqueous dispersions at different conditions of pH and ionic strength confirmed they exhibit fluid-like response in SAOS as well as in creep compliance and recovery tests (Jiménez-Ávalos, Ramos, & Salazar, 2005; Sanchez, Renard, Robert, Schmitt, & Lefebvre, 2002). Furthermore, heat treatments applied to obtain the so-called *Acacia* (sen) SUPER GUM™ significantly improved the bulk viscoelasticity of a concentrated aqueous dispersion but still the viscous component remained above the elastic one (Al-Assaf et al., 2007). The interfacial rheology of diluted solutions of gum exudates has raised some interest recently as demonstrated by studies carried out with mesquite gum (Lopez-Franco et al., 2004) and gum arabic (Al-Assaf et al., 2007; Elmanan, Al-Assaf, Phillips, & Williams, 2008; Sánchez et al., 2002). Natural gum exudates can occasionally exhibit weak-gel viscoelastic behaviour under SAOS as reported for concentrated aqueous dispersions of the gum from *Acacia tortuosa* (Muñoz et al., 2007).

This paper deals with the rheology of aqueous dispersions of the gum exudate from *Cedrela odorata* L. (Meliaceae), located in Venezuela, South America. This plant produces a clear gum exudate very soluble in water, which is dextrorotatory and has an intrinsic viscosity number (0.50 dl g^{-1}) higher than that reported for the well known gum from *A. senegal* (0.23 dl g^{-1}) (Sánchez et al., 2002) and for *A. tortuosa* (0.084 dl g^{-1}) (Beltrán, León de Pinto, Martínez, & Rincón, 2005). The nitrogen content is low (0.12%) as has been reported for *A. senegal* gum (0.34%) (Anderson & MacDougall, 1987).

C. odorata gum contains galactose, arabinose and rhamnose as neutral sugars and uronic acid residues. These sugar acids are represented by glucuronic acid and its 4-*O*-methyl derivative. The cationic composition of the ash showed the presence of calcium and magnesium predominantly (González de Troconis, Martínez,

León de Pinto, & Bhasas, 2001). Chemical structural studies of *C. odorata* original gum and its degraded gums (obtained by acid hydrolysis and Smith-degradation process), in combination with NMR-spectroscopy demonstrated the complexity of the gum structure. The backbone is an acidic rhamnogalactan, consisting of 3-*O*- β -D-galactosyl, 2-*O*- α -L-rhamnosyl and uronosyl residues (González de Troconis et al., 2001). The side-branches are composed of galactose, arabinose (up to three residues) and rhamnose. The possible participation as emulsifier of the methyl groups of the peripheric rhamnose residues has been reported (Bozo, Martínez, León de Pinto, Michelena, & Guio, 2004). Preliminary studies on the application of *C. odorata* gum in the formulation of meat products have been published (Ferrer, Marquez, & León de Pinto, 2000). It is worth testing other industrial applications, which requires the assessment of the gum's rheological properties. This paper reports the influence of gum concentration and temperature on the flow behaviour and SAOS properties of *C. odorata* gum aqueous dispersions.

2. Materials and methods

The gum was collected by the authors from specimens of *C. odorata* L., located to the east of Maracaibo lake, Zulia state, Venezuela. The exudates were collected two weeks after incisions were made in the trunk. Taxonomic identification was carried out by Dr. Lourdes Cardenas, Botanical taxonomist of the Universidad Central of Venezuela. The gum was purified by dissolution in cold water, filtered through Whatman No. 1 and 42 filter papers, dialysed for two days against tap water and freeze-dried.

The aqueous gum dispersions were prepared at different concentrations (10, 15, 20, and 40% w/v), at room temperature ($25 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$). The dispersions were stirred (800 rpm, 4 h) and later they were heated in a water-bath (50 °C , 4 h). The pH of *C. odorata* gum aqueous dispersions was around 5.5.

Rheological tests were conducted after 24 h of the dispersion preparation. A RS-150 rheometer (Thermo-Haake) was used, with a double cone sensor system (1° , $R_i = 32 \text{ mm}$; $R_e = 32.35 \text{ mm}$) in order to obtain sensitive readings. Rheological measurements at 20 °C of aqueous gum dispersion at different concentrations (10–40% w/v) were done. The temperature (10–25 °C) influence of a given aqueous gum dispersion was also studied (15% w/v).

Dynamic viscoelastic and shear flow properties were characterized by small amplitude oscillatory shear (SAOS) experiments and multistep flow curves, respectively. A Phoenix (Thermo-Haake) thermostatic circulator was used as temperature control ($\pm 0.1 \text{ °C}$).

Rheological measurements of the samples were done after an equilibration time of 600 s in order to have the same relaxation time after the loading process. The data shown are the average values of two or three independent experiments and are accurate to better than $\pm 12\%$ and $\pm 5\%$ in SAOS and flow curves, respectively.

3. Results and discussion

3.1. Dynamic viscoelastic properties of *C. odorata* gum aqueous dispersions

Preliminary experimental studies that consisted of stress sweeps under oscillatory shear at 1 Hz and 20 °C were carried out in order to know the limit of linear viscosity response. Accordingly, frequency sweep measurements were conducted at a target strain amplitude, within the linear region, of 0.1%. The linear response was also checked by running frequency sweeps at increasing frequencies followed by sweeps at decreasing frequencies.

The mechanical spectra of *C. odorata* gum dispersions (Fig. 1), exhibited clearly viscoelastic properties. It was observed at a relatively low concentration (10% w/v) that the characteristic slopes of

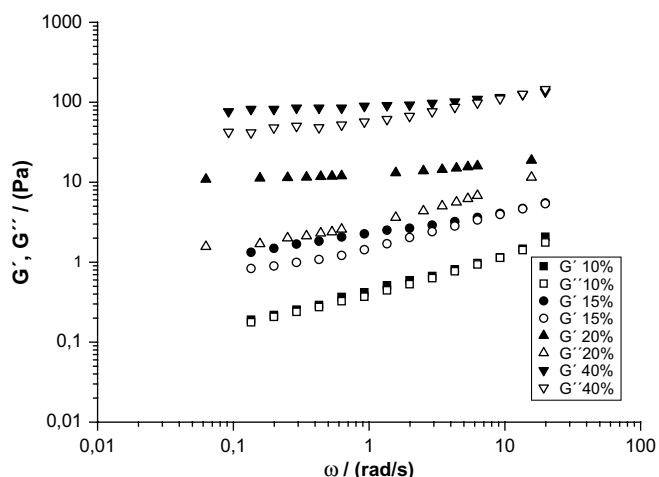


Fig. 1. Influence of concentration on the mechanical spectra of *C. odorata* gum aqueous dispersions (20 °C). See meaning of the symbols in the inset.

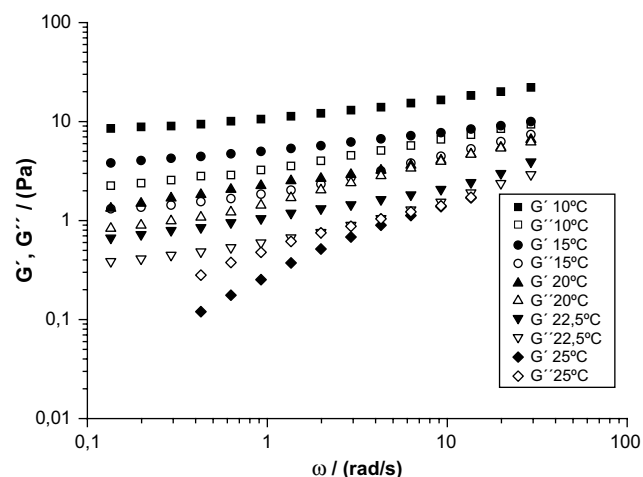


Fig. 2. Influence of temperature on the mechanical spectra of *C. odorata* gum aqueous dispersion (15% w/v). See meaning of the symbols in the inset.

the double-logarithmic plots of the storage modulus (G') and the loss modulus (G'') vs frequency were quite similar (0.43 vs 0.40, see Table 1), indicating the onset of a gel-like structure (Chambon & Winter, 1987). In addition, in this case, the elastic component was not significantly different to the viscous one throughout the frequency range covered.

The gum dispersions of higher concentration (above 10% w/v) showed G' values higher than those of G'' . Both viscoelastic functions increased whilst the low-frequency characteristic slopes progressively decreased as *C. odorata* gum concentration increased (Table 1). This also illustrates the effect of concentration on G' and G'' at 1 Hz. The frequency dependence of the latter is in agreement with a slower relaxation mechanism as the polymer structure in solution becomes more and more complex with gum concentration. The influence of gum concentration is consistent with an increase in the number and structural complexity of transient junction zones occurring between gum macromolecules.

It is worth noting that a *C. odorata* gum dispersion of relatively high concentration (40%) exhibited a more marked elastic behaviour than the corresponding dispersion of *A. tortuosa* gum (Muñoz et al., 2007) at 20 °C. This is demonstrated by the lower characteristic slopes of the low-frequency dependences of G' and G'' for *C. odorata* gum (0.055 and 0.15) in comparison with those of *A. tortuosa* (0.33 and 0.19). Furthermore, the G' and G'' values of *C. odorata* gum dispersions were far higher than those of *A. tortuosa* gum. The latter showed a G' value at 1 Hz of 3.28 Pa, while *Cedrela* dispersions reached 110 Pa. Similar differences were observed for G'' (1.93 Pa vs 98.4 Pa) (Muñoz et al., 2007). Higher differences were found in comparison with gum arabic and mesquite gum, whose salted (0.1 M NaCl) 50% w/w solutions exhibited fluid-like viscoelastic behaviour as demonstrated by either the higher characteristic slopes of both G' and G'' or the fact that G'' values lay above those of G' (Goycoolea et al., 1995).

Table 1
Influence of concentration on G' and G'' values at 1 Hz and on the low-frequency dependence of G' and G'' of *C. odorata* gum aqueous dispersion ($T = 20$ °C)

C (% w/v)	G' at 1 Hz (Pa)	G'' at 1 Hz (Pa)	Slope $\log G'$ vs $\log \omega$ below 2 rad/s	Slope $\log G''$ vs $\log \omega$ below 2 rad/s
10	0.972	0.938	0.43	0.40
15	3.63	3.37	0.26	0.33
20	16.0	6.81	0.054	0.26
40	110	98.4	0.055	0.15

The influence of temperature on the dynamic viscoelasticity of *C. odorata* gum dispersions was studied at 15% w/v from 10 °C to 25 °C (Fig. 2). A weak-gel-like behaviour was observed between 10 °C and 22.5 °C, as supported by (a) the fact that G' values were higher than those of G'' over the whole frequency range covered and (b) the low values of the characteristic slopes in a double-logarithmic plot of the frequency dependence of both dynamic viscoelastic functions. Fig. 3, shows that the G' and G'' slopes calculated below 2 rad/s, increased with temperature from 0.13 to 0.25 and from 0.21 to 0.25, respectively, in the 10–22.5 °C range. The gel point temperature for 15% w/v *Cedrela* dispersion turned out to be around 22.5 °C, according to the Winter–Chambon criterion (Chambon & Winter, 1987), since the slopes of the log–log plot of G' and G'' vs frequency at 22.5 °C were alike.

Interestingly, at 25 °C, the viscous component was dominant with respect to the elastic one, as demonstrated by the fact that G'' was higher than G' over most of the frequency range studied. This supports the fact that a transition from a weak-gel-like structure to a sol fluid-like one must take place at a temperature close to 25 °C as was also indicated by the marked increase in the loss tangent at 25 °C (Fig. 3). It is clear that the linear viscoelastic response and, therefore, the structure of *Cedrela* gum aqueous dispersions are rather sensitive to temperature in the 22.5–25 °C range. The SAOS

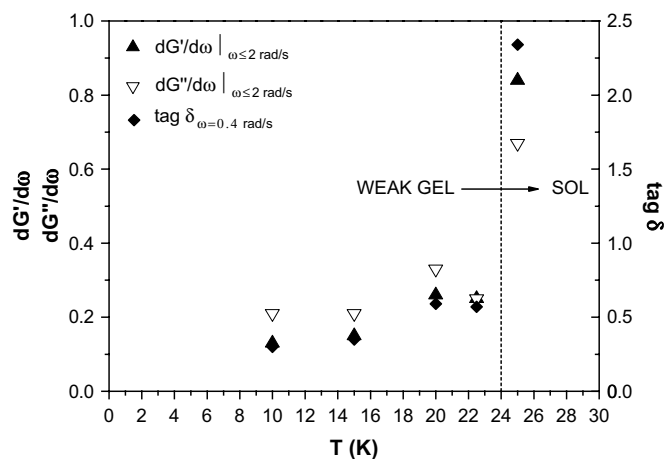


Fig. 3. Influence of temperature on the loss tangent at 0.4 rad/s, $(dG'/d\omega)_{\omega < 2 \text{ rad/s}}$, $(dG''/d\omega)_{\omega < 2 \text{ rad/s}}$ for *C. odorata* gum aqueous dispersion (15% w/v). It shows the transition from a weak gel to a solution.

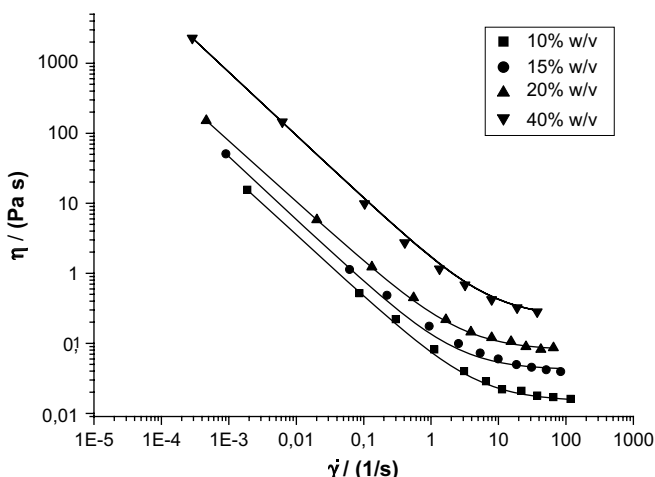


Fig. 4. Influence of *C. odorata* gum concentration (10–40% w/v) on the shear rate dependence of viscosity at 20 °C. Lines were fitted to the Sisko model. See meaning of the symbols in the inset.

technique could not be used at 30 °C since no linear viscoelastic range could be defined, despite lowering the applied torque amplitude to the minimum permitted by the rheometer. In addition, G' and G'' values were too noisy and did not coincide upon running a series of increasing/decreasing frequency ramps.

3.2. Steady flow properties of *C. odorata* gum aqueous dispersions

Flow behaviour under steady shear of *C. odorata* gum aqueous dispersions (10–40% w/v) at 20 °C (Fig. 4) revealed that all the dispersions tested exhibited marked shear thinning behaviour at low-shear rate. No evidence of a trend to a Newtonian low-shear plateau (the so-called zero-shear viscosity) was observed even at shear rates as low as 10^{-3} s^{-1} . At intermediate shear rates (above roughly 1 s^{-1}) a trend to a high-shear Newtonian plateau was observed. This flow behaviour is quite similar from a qualitative point of view to that exhibited by several aqueous dispersions of different gum exudates. The critical shear rate above which the shear thinning behaviour dampened was found to be lower for *C. odorata* gum dispersions (1 s^{-1}) than for *A. tortuosa* gum (3 s^{-1}) (Muñoz et al., 2007), *E. contortisilliquum* gum (from 5 s^{-1} to 10 s^{-1}) (Oliveira et al., 2001), and *A. occidentale* gum (10 s^{-1}) (Mothé & Rao, 1999) but of the same order of magnitude as *A. senegal* gum (Sanchez et al., 2002). On the other hand, *Prosopis* spp. (mesquite gum), above 20% in 0.1 M NaCl aqueous solutions exhibited slight shear thinning behaviour over the whole shear rate $0.5\text{--}250 \text{ s}^{-1}$ range studied, with no evidence of a tendency towards the infinite-shear rate viscosity (Goycoolea et al., 1995).

The flow curves fitted the Sisko model (Sisko, 1958), which predicts the occurrence of power-law behaviour at low-shear rate and a limiting high-shear Newtonian viscosity.

Table 2
Correlation data of *C. odorata* gum aqueous dispersion of different concentrations on the Sisko model parameters at 20 °C

C (%)	η_{∞} (Pa s)	K_S (Pa s ⁿ)	n	χ^2
10	0.015	0.06	0.11	16E–5
15	0.042	0.09	0.10	12E–4
20	0.080	0.20	0.13	27E–5
40	0.24	1.49	0.10	62E–2

χ^2 is a parameter proportional to the sum of the squares of the differences between the experimental values and the calculated values for all the data points. $R^2 > 0.999$.

Table 3

Influence of gum concentration on the ratio of either the infinite-shear rate viscosity or flow index of *Cedrela odorata* gum dispersions over those of *Acacia tortuosa*, *Anacardium occidentale* and *Acacia senegal* gum exudates

C (% w/v)	$\eta_{\infty\text{CO}}/\eta_{\infty\text{AT}}$	$\eta_{\infty\text{CO}}/\eta_{\infty\text{AS}}$	$\eta_{\infty\text{CO}}/\eta_{\infty\text{AO}}$	$n_{\text{CO}}/n_{\text{AT}}$	$n_{\text{CO}}/n_{\text{AS}}$	$n_{\text{CO}}/n_{\text{AO}}$
10	n.a.	4.37	2.38	n.a.	0.31	0.19
15	4.92	3.65	3.59	0.37	0.29	0.18
20	3.69	4.44	4.21	0.54	0.62	0.22
40	1.45	1.88	1.47	0.56	0.31	0.20

CO, AT, AO and AS stand for *Cedrela odorata*, *Acacia tortuosa* (Muñoz et al., 2007), *Anacardium occidentale* and *Acacia senegal* (Mothé & Rao, 1999) gum exudates, respectively.

n.a.: AT data not available at 10% w/v.

$$\eta = K_S \dot{\gamma}_s^{n_s} + \eta_{\infty}$$

where, η is the apparent viscosity (Pa s), K_S (Pa sⁿ) and n_s are the consistency index and the flow index of the Sisko model, respectively; $\dot{\gamma}$ is the shear rate (s^{-1}) and η_{∞} (Pa s) stands for the so-called infinite-shear rate viscosity.

Table 2 shows the fitting parameters of the Sisko equation for the *C. odorata* gum dispersions studied as well as the addition of the squared residuals (χ^2). The square of the correlation index (R^2), corresponding to the linear plot of the viscosity predicted by the Sisko model vs the experimental viscosity, was in all cases higher than 0.999. These parameters demonstrated the fitting quality of the Sisko model to the experimental results obtained.

The infinite-shear rate viscosity and the consistency index of the Sisko model exponentially increased with *C. odorata* gum concentration. The Sisko flow index did not show any definite trend when the gum concentration was increased from 10% w/v to 40% w/v, showing an average value of 0.11. The low flow index values exhibited are a clear indication of their marked shear thinning properties. This flow behaviour is qualitatively similar to that reported for other aqueous dispersions of gum exudates, such as those from *A. tortuosa* (Muñoz et al., 2007), *A. occidentale* and *A. senegal* (Mothé & Rao, 1999). However, the results obtained for *C. odorata* dispersions are more shear thinning and exhibit higher infinite-shear rate viscosities than the above mentioned gum exudates. This fact is clearly illustrated in Table 3, where the ratio of the infinite-shear rate viscosity and flow index of *C. odorata* gum dispersions over those of *A. tortuosa*, *A. occidentale* and *A. senegal* gums are shown to be always higher or lower than 1, respectively.

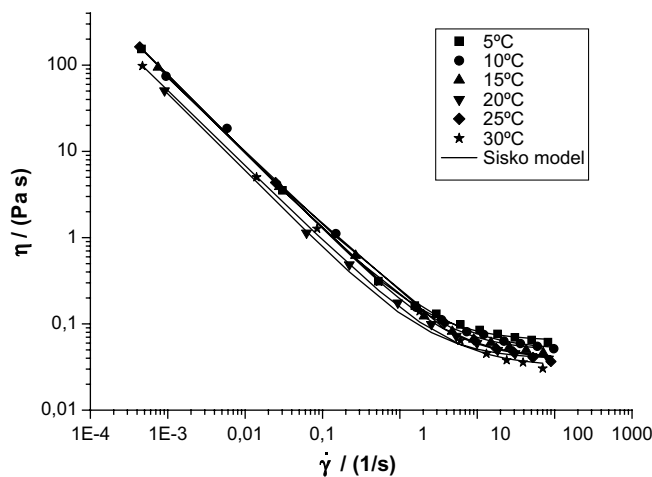


Fig. 5. Influence of temperature at given range (5–30 °C) on the shear rate dependence of viscosity for *Cedrela odorata* gum aqueous dispersion (15% w/v). Fittings were done according to the Sisko model. See meaning of the symbols in the inset.

Table 4
Correlation data of *Cedrela odorata* gum aqueous dispersion (15% w/v) at different temperatures on the Sisko model parameters

T (°C)	η_{∞} (Pa s)	K_S (Pa s ⁿ)	n	χ^2
5	64E-3	15E-2	0.10	6.0E-5
10	52E-3	19E-2	0.14	7.7E-1
15	49E-3	16E-2	0.12	4.3E-4
20	42E-3	9.4E-2	0.10	12E-4
25	39E-3	16E-2	0.10	5.0E-5
30	33E-3	12E-2	0.13	6.0E-3

χ^2 is a parameter proportional to the sum of the squares of the differences between the experimental values and the calculated values for all the data points. $R^2 > 0.998$.

An increase in temperature from 5 °C to 30 °C did not significantly influence the critical shear rate limiting the power-law region or the shape of the flow curves of 15% w/v *C. odorata* aqueous dispersions, hence the Sisko flow index hardly changed (Fig. 5, Table 4). It must be emphasized that the strong shear thinning properties were still clear enough at 30 °C, as pointed out by the Sisko flow index value of 0.13. Despite the lack of significant viscoelastic properties, there was no evidence of a response close to Newtonian behaviour at 30 °C.

The influence of temperature on the infinite-shear rate viscosity derived from the Sisko model fitted an Arrhenius-type equation as shown in Fig. 6.

$$(\eta_{\infty T} / \eta_{\infty 293}) = (E/R)(1/T - 1/293)$$

The flow activation energy (E) for the onset of the infinite-shear rate viscosity was 17.4 (±1.2) kJ/mol (P=0.95), which is quite similar to that exhibited by other aqueous dispersions of gum exudates. 40% w/v *A. tortuosa*, 19.5 kJ/mol (Muñoz et al., 2007), 3% w/v *Albizia lebeck*, 17.2 kJ/mol; 2% w/v *A. senegal*, 15 kJ/mol, 2% w/v *A. occidentale*, 16.2 kJ/mol; 2% w/v *Acacia macrocarpa*, 16.8 kJ/mol (de Paula, Santana, & Rodrigues, 2001).

3.3. Comparison of oscillatory to steady shear results. Assessment of the Cox–Merz rule

The results obtained upon studying the influence of concentration and temperature on the rheology of aqueous dispersions of *C. odorata* gum exudate made it possible to test the application of the Cox–Merz rule under critical conditions for a gel-like viscoelastic response. This rule predicts that viscosity at steady shear is

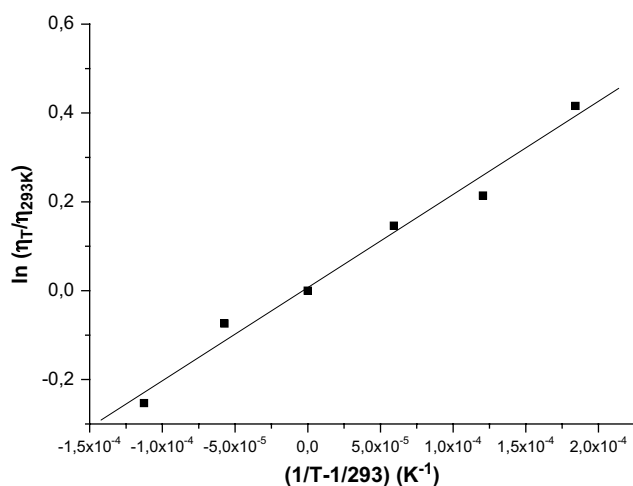


Fig. 6. Natural logarithm of the infinite-shear rate of *C. odorata* gum aqueous dispersion (15% w/v) vs $(1/T - 1/293)$. Fittings were done according to Arrhenius-type equation ($R = 0.991$).

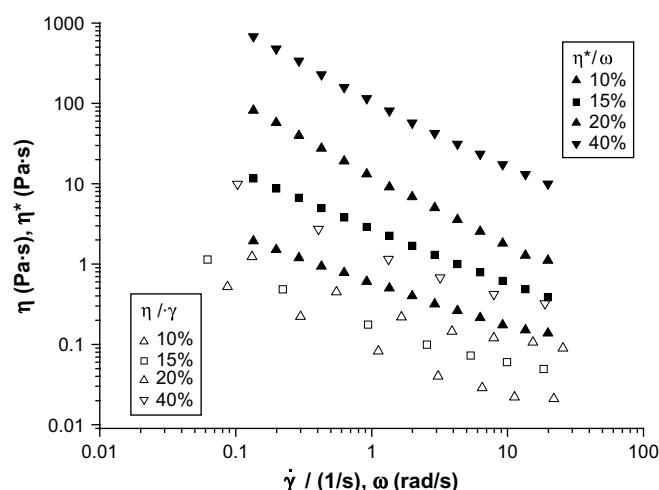


Fig. 7. Influence of gum concentration of *Cedrela odorata* aqueous dispersion (20 °C) on η and $|\eta^*|$ as a function of shear rate and frequency. See meaning of the symbols in the inset.

equal to the argument of the complex viscosity at corresponding values of shear rate and angular frequency (Cox & Merz, 1958). In this work, the Cox–Merz rule may be assessed at a gum concentration close to the onset of gel-like behaviour (10% w/v, 20 °C) and also at temperature near the transition from gel-like to fluid-like viscoelastic behaviour (15% w/v, 25 °C). The results obtained for the former (Fig. 7) clearly demonstrated that the Cox–Merz rule was not obeyed at the concentration indicating the formation of an incipient gel structure. This must collapse under steady shear as suggested by the $\eta/I\eta^*I$ ratio, whose values were around 0.05 over the whole frequency range studied (Table 5). As was expected, neither was the rule followed at higher concentrations, where the weak-gel structure was clearly set. In fact, the $\eta/I\eta^*$ values decreased with *C. odorata* gum concentration regardless of the frequency value (Table 5).

The influence of temperature (Fig. 8) shows that the Cox–Merz rule did not work despite the fluid-like dynamic viscoelastic response (15% w/v, 25 °C), which has been attributed to a transition from a gel-like structure to a sol state. However, the higher $\eta/I\eta^*I$ ratio values were found at 25 °C (Table 6), which increased with the shear rate/frequency due to the fact that shear rate dependence of viscosity was different to the frequency dependence of complex viscosity. The deviation from the Cox–Merz rule was more and more important as temperature was decreased.

Aqueous dispersions of other gum exudates, such as those from *A. senegal* and *A. tortuosa* have also been reported to deviate from the Cox–Merz rule. It is interesting to note that the $\eta/I\eta^*I$ ratio values of *C. odorata* gum aqueous dispersions and those of *A. tortuosa* gum can be compared (40% w/v, 20 °C) (Muñoz et al., 2007). The former showed values one order of magnitude lower, indicating that the effect of shear on its colloidal structure was far more drastic. On the contrary, dispersions of mesquite and of arabic

Table 5
Influence of gum concentration on the $\eta/I\eta^*I$ values, denoted as r^* , of *Cedrela odorata* gum aqueous dispersions (20 °C) at selected frequencies

C (% w/v)	r^* (0.5 rad/s)	r^* (1 rad/s)	r^* (6.28 rad/s)	r^* (15 rad/s)
10	0.052	0.045	0.044	0.054
15	0.048	0.048	0.075	0.114
20	0.018	0.021	0.048	0.086
40	0.015	0.015	0.022	0.033

The power-law equation and the Sisko equation were used to interpolate the $|\eta^*|$ and η values at the corresponding frequencies and shear rates, respectively.

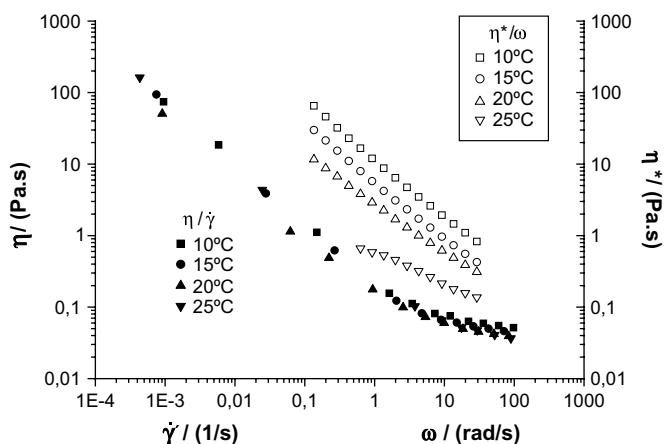


Fig. 8. Influence of temperature of *Cedrela odorata* gum aqueous dispersion (15% w/v) on η and $|\eta^*|$ as a function of shear rate and frequency. See meaning of the symbols in the inset.

Table 6
Influence of temperature on the η/η^* values, denoted as r^* , of *Cedrela odorata* gum aqueous dispersion (15% w/v) at selected frequencies

T (°C)	r^* (0.5 rad/s)	r^* (1 rad/s)	r^* (6.28 rad/s)	r^* (15 rad/s)
10	0.019	0.020	0.034	0.052
15	0.035	0.037	0.061	0.095
20	0.048	0.048	0.075	0.114
25	0.048	0.032	0.262	0.298

The power-law equation and the Sisko equation were used to interpolate the $|\eta^*|$ and η values at the corresponding frequencies and shear rates, respectively.

gums containing 0.1 M NaCl (Goycoolea et al., 1995) did follow the rule and exhibited fluid-like viscoelastic properties. This fact is probably due to the ionic shielding effect on the electrostatic repulsive interactions of macromolecules' chains.

4. Conclusions

Aqueous dispersions of *C. odorata* gum exudate exhibited higher viscoelastic properties than those reported for *A. senegal* and *A. tortuosa* gum exudates. The small amplitude oscillatory shear results support the onset of a gel-like structure at given conditions (10% w/v, 20 °C). The increase of the storage (G') and loss (G'') moduli observed at higher gum concentration and the drop of the low-frequency characteristic slopes may be associated to a slower relaxation mechanism as a possible consequence of increasing the number and complexity of transient junction zones among macromolecules. The transition from a gel-like to a sol-like structure, as temperature increased was readily detected by a sharp increase in the low-frequency dependence of G' and G'' and of the loss tangent values.

The flow behaviour under steady shear is highly non-Newtonian. It is characterized by the lack of a low-shear limiting Newtonian viscosity plateau despite lowering the shear rate at 10^{-3} s^{-1} . The average flow index value (0.11) is lower than those reported for many gum exudates but the infinite-shear rate viscosity is higher than those others.

The Cox–Merz rule fails at critical conditions for the onset of gel-like behaviour and also at a temperature slightly above the gel–sol transition, 25 °C. The latter shows that inter-macromolecular interactions are still significant at 25 °C, despite the fluid-like viscoelastic response observed.

Acknowledgments

The results presented are part of a research project (reference: CTQ2007-66157) supported by Ministerio de Educación y Ciencia (Spain) and the FEDER Programme. The authors kindly acknowledge their financial support and are also grateful to University of Zulia (CONDES and International Relations Department), and FONACIT, Venezuela, for the fellowship provided to Fernando Rincón to carry out research work in the Chemical Engineering Department of the University of Seville (Spain).

References

Al-Assaf, S., Amar, V., & Phillips, G. O. (2008). Characterisation of gum ghatti and comparison with gum arabic. In P. A. Williams, & G. O. Phillips (Eds.), *Gums and stabilisers for the food industry*, Vol. 14 (pp. 280–290). Cambridge: The Royal Society of Chemistry.

Al-Assaf, S., Phillips, G. O., Aoki, H., & Sasaki, Y. (2007). Characterization and properties of *Acacia senegal* (L.) Willd. var. *senegal* with enhanced properties (*Acacia* (sen) SUPER GUM™): part 1 – controlled maturation of *Acacia senegal* var. *senegal* to increase viscoelasticity, produce a hydrogel form and convert a poor into a good emulsifier. *Food Hydrocolloids*, 21, 319–328.

Al-Assaf, S., Phillips, G. O., & Williams, P. A. (2005a). Studies on *Acacia* exudate gums: part I: the molecular weight of *Acacia senegal* gum exudate. *Food Hydrocolloids*, 19, 647–660.

Al-Assaf, S., Phillips, G. O., & Williams, P. A. (2005b). Studies on *Acacia* exudate gums: part II: molecular weight comparison of the *Vulgares* and *Gummiferae* series of *Acacia* gums. *Food Hydrocolloids*, 19, 661–667.

Anderson, D. M. W., & MacDougall, F. (1987). The amino acid composition and quantitative sugar–amino acid relationship in sequential Smith-degradation products from gum arabic (*Acacia senegal* (L.)) Willd. *Food Additives and Contaminants*, 4, 125–132.

Beltrán, O., León de Pinto, G., Martínez, M., & Rincón, F. (2005). Comparación de los datos analíticos de las gomas de *Acacia macracantha*, *Acacia tortuosa* y otras *Gummiferae*. *Afinidad*, 62(517), 237–241.

Bozo, M. I., Martínez, M., León de Pinto, G., Michelena, E., & Guio, J. (2004). Selective cleavage of the uronosyl linkages present in *Cedrela odorata* gum exudates. *Ciencia*, 12, 215–220.

Buffo, R. A., Reineccius, G. A., & Oehlert, G. W. (2001). Factors affecting the emulsifying and rheological properties of gum *Acacia* in beverage emulsions. *Food Hydrocolloids*, 15, 53–66.

Chambon, F., & Winter, H. H. (1987). Linear viscoelasticity at the gel point of a crosslinking PDMS with imbalanced stoichiometry. *Journal of Rheology*, 31, 683–697.

Cox, W. P., & Merz, E. H. (1958). Correlation of dynamic and steady-flow viscosities. *Journal of Polymer Science*, 28, 619–622.

Doublier, J. L., & Cuvelier, G. (2006). Gums and hydrocolloids: functional aspects. In A. C. Eliasson (Ed.), *Carbohydrates in food* (2nd ed.). (pp. 233–272) Boca Raton: Taylor & Francis Group/LLC-CRC Press.

Elmanan, M., Al-Assaf, S., Phillips, W., & Williams, P. A. (2008). Studies on *Acacia* exudate gums: part VI. Interfacial rheology of *Acacia senegal* and *Acacia seyal*. *Food Hydrocolloids*, 22, 682–689.

Fauconnier, M. L., Blecker, C., Groyne, J., Razafindralambo, H., Vanzeveren, E., Marlier, M., et al. (2000). Characterization of two *Acacia* gums and their fractions using a Langmuir film balance. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 2709–2712.

Ferrer, D., Marquez, E., & León de Pinto, G. (2000). Use of *Cedrela odorata* gum exudate in the preparation of meat products. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia*, 23(3), 187–194.

Flindt, C., Al-Assaf, S., Phillips, G. O., & Williams, P. A. (2005). Studies on *Acacia* exudate gums part V. Structural features of *Acacia seyal*. *Food Hydrocolloids*, 19, 668–701.

González de Troconis, N., Martínez, M., León de Pinto, G., & Bhasas, A. (2001). Estudio químico y espectroscópico del polisacárido de la goma de *Cedrela odorata*. *Ciencia*, 9(2), 235–293.

Goycoolea, F. M., Morris, E. R., Richardson, R. K., & Bell, A. E. (1995). Solution rheology of mesquite gum in comparison with gum arabic. *Carbohydrate Polymers*, 27, 37–45.

Jiménez-Avalos, H. A., Ramos-Ramírez, E. G., & Salazar-Montoya, J. A. (2005). Viscoelastic characterization of gum Arabia and Maize starch mixture using the Maxwell model. *Carbohydrate Polymers*, 62, 11–18.

Kumbhare, V., & Bhargava, A. (1999). Studies on the nutritional composition of *Sterculia* species. *Journal of Food Science and Technology*, 36, 542–544.

Lapasin, R., & Pricl, S. (1995). *Rheology of industrial polysaccharides. Theory and applications*. London: Blackie Academic & Professional/Chapman & Hall.

León de Pinto, G., Martínez, M., & Sanabria, L. (2001). Structural features of the polysaccharide gum from *Acacia glomerosa*. *Food Hydrocolloids*, 15, 461–467.

Lopez-Franco, Y. L., Valdez, M. A., Hernández, J., Calderón de la Barca, A. M., Rinaudo, M., & Goycoolea, F. M. (2004). Macromolecular dimension and mechanical properties of monolayer films of Sonoran mesquite gum. *Macromolecular Bioscience*, 4, 865–874.

- McClements, D. J. (2005). *Food emulsions. Principles, practices, and techniques* (2nd ed.). Boca Raton: CRC Press.
- Martínez, M., León de Pinto, G., Bozo de González, M., Herrera, J., Oulyadi, H., & Guilhaudis, L. (2008). New structural features of *Spondias purpurea* gum exudate. *Food Hydrocolloids*, 22, 1310–1314.
- Mills, P. L., & Kokini, J. L. (1984). Comparison of steady shear and dynamic viscoelastic properties of guar and karaya gums. *Journal of Food Science*, 49, 1–9.
- Mothé, C. G., & Rao, M. A. (1999). Rheological behavior of aqueous dispersions of cashew gum and gum arabic: effect of concentration and blending. *Food Hydrocolloids*, 13, 501–506.
- Muñoz, J., Rincón, F., Alfaro, M. C., Zapata, I., de la Fuente, J., Beltrán, O., & León de Pinto, G. (2007). Rheological properties and surface tension of *Acacia tortuosa* gum exudate aqueous dispersions. *Carbohydrate Polymers*, 70, 198–205.
- Nussinovitch, A. (1997). *Hydrocolloid applications. Gum technology in the food and other industries*. London: Blackie Academic & Professional/Chapman & Hall.
- Oliveira, J. D., Silva, D. A., de Paula, R. C. M., Feitosa, J. P. A., & Paula, H. C. B. (2001). Composition and effect of salt on rheological and gelation properties of *Enterolobium contortisiliquum* gum exudate. *International Journal of Biological Macromolecules*, 29, 35–44.
- de Paula, R. C. M., & Rodrigues, J. F. (1995). Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. *Carbohydrate Polymers*, 26, 177–181.
- de Paula, R. C. M., Santana, S. A., & Rodrigues, J. F. (2001). Composition and rheological properties of *Albizia lebbek* gum exudate. *Carbohydrate Polymers*, 44, 133–139.
- Sanchez, C., Renard, D., Robert, P., Schmitt, C., & Lefebvre, J. (2002). Structure and rheological properties of *Acacia* gum dispersions. *Food Hydrocolloids*, 16, 257–267.
- Seisun, D. (2002). Overview of the hydrocolloid market. In P. A. Williams, & G. O. Phillips (Eds.), *Gums and stabilisers for the food industry*, Vol. 11 (pp. 3–9). Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Sisko, A. W. (1958). Flow of lubricating greases. *Industrial Engineering and Chemistry*, 50, 1789–1792.
- Sittikijyothin, W., Torres, D., & Gonçalves, M. P. (2005). Modelling the rheological behaviour of galactomannan aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*, 59, 339–350.
- Tadros, T. (2004). Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 108–109, 227–258.
- Tan, C. T. (2004). Beverage emulsions. In S. E. Friberg, K. Larsson, & J. Sjöblom (Eds.), *Food emulsions* (4th ed.). (pp. 485–524) Boca Raton: CRC Press.
- Vinod, V. T. P., Sashidhar, R. B., Suresh, K. I., Rama-Rao, B., Vijaya, U. V. R., & Prabhakar-Rao, T. (2008). Morphological, physico-chemical and structural characterization of gum kondagogu (*Cochlospermum gossypium*): a tree gum from India. *Food Hydrocolloids*, 22, 899–915.
- Wagner, R., Simas, F. F., Sasaki, G. L., Iacomini, M., Da Silva, M. A., & Gorin, P. A. J. (2008). A high-viscosity glycoylucuronomannan from the gum exudate of *Vochysia thyrsoidea*: comparison with those of other *Vochysia* spp. *Carbohydrate Polymers*, 72, 382–389.
- Whistler, R. L. (1993). Exudate gums. In R. L. Whistler, & J. N. BeMiller (Eds.), *Industrial gums, polysaccharides and their derivative* (3rd ed.). (pp. 309–340) New York: Academic Press.
- Williams, P. A., & Phillips, G. O. (2003). The use of hydrocolloids to improve food texture. In B. M. McKenna (Ed.), *Semi-solid foods. Texture in foods, Vol. 1*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd/ CRC Press. (Chapter 11).
- Williams, P. A., Phillips, G. O., & Randall, R. C. (1990). Structure–function relationships of gum arabic. In G. O. Phillips, D. J. Wedlock, & P. A. Williams (Eds.), *Gums and stabilisers for the food industry*, Vol. 5 (pp. 25–36). Oxford: IRL Press (Oxford University Press).

Rheological properties and surface tension of *Acacia tortuosa* gum exudate aqueous dispersions

José Muñoz^a, Fernando Rincón^{b,*}, M. Carmen Alfaro^a, Isabel Zapata^a,
Julia de la Fuente^a, Olga Beltrán^b, Gladys León de Pinto^b

^a Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad de Sevilla, c/P. García González, 1, E41012 Sevilla, Spain

^b Centro de Investigaciones en Química de los Productos Naturales, Facultad de Humanidades y Educación, La Universidad del Zulia, Apartado 526, Maracaibo, Venezuela

Received 30 July 2006; received in revised form 14 March 2007; accepted 27 March 2007

Available online 31 March 2007

Abstract

Steady shear flow properties of *Acacia tortuosa* gum aqueous dispersions at different concentrations (15–40% w/v) were studied at 20 °C using a controlled shear rate Couette rheometer and Mooney–Ewart sensor systems. Flow curves showed shear thinning non-Newtonian behaviour with a tendency to a Newtonian plateau at high-shear rate. The results obtained fitted the Sisko model very well. The influence of temperature (5–40 °C) on the flow curves was studied at given gum concentration (40% w/v). The infinite-shear rate Newtonian viscosity derived from the Sisko model fitted an Arrhenius-type equation. A controlled stress rheometer was used to conduct small amplitude oscillatory shear tests with the double cone geometry on *A. tortuosa* gum dispersion (40% w/v). It was clearly observed that the gum dispersion exhibited viscoelastic properties in a given temperature range (5–25 °C). The elastic component was always higher than the viscous one. The frequency dependence of the dynamic moduli and the failure of the Cox–Merz rule supported the existence of a soft gel-like structure which weakened with temperature. The surface tension of *A. tortuosa* aqueous solutions was measured in a concentration range (0.01–1.5% w/v). The equilibrium value reached at (0.5% w/v) was (42.6 mN/m), which is significantly lower than the corresponding to *A. senegal* gum (46.9 mN/m). The rheological behaviour and surface tension of *A. tortuosa* gum suggest that it may compete with arabic gum in some industrial applications.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Rheological properties; Surface tension; Gum exudate; *Acacia tortuosa*

1. Introduction

Acacia tortuosa (Mimosaceae), a Gummiferae species, located in Venezuela, South America, produces a clear brown gum very soluble in water. The gum has a negative specific rotation. This unusual feature for *Acacia* Gummiferae Series has also been reported for *A. ehrenbergiana* and *A. macracantha* gums (Anderson, Bridgeman, & León de Pinto, 1984; Martínez, León de Pinto, & Rivas, 1992). The intrinsic viscosity number of *A. tortuosa* gum

(0.084 dl g⁻¹) (León de Pinto, Martínez, Ortega, Villavicencio, & Rojas, 1993a), is in the range reported for others Gummiferae gums, i.e. *A. ehrenbergiana* (Anderson et al., 1984), *A. nubica* and *A. nilotica* (Anderson & Karamalla, 1966). Although, the value is lower than the range values reported for *A. senegal* gum (0.15–0.60 dl g⁻¹) (Anderson & Weiping, 1991; Duvallet et al., 1993; Mothé & Rao, 1999; Sánchez et al., 2002). The nitrogen content (4.98%) is relatively high (Martínez et al., 1992) in comparison with other Gummiferae Series (Beltrán, León de Pinto, Martínez, & Rincón, 2005a). The amino acidic composition showed high proportion of hydroxyproline, serine, lysine and glycine. Threonine, glutamine, proline, alanine, valine, isoleucine, tyrosine, phenylalanine and histidine are also

* Corresponding author.

E-mail addresses: jmunoz@us.es (J. Muñoz), frinconciqpn@gmail.com (F. Rincón).

found as minor constituents (Beltrán et al., 2005a). These amino acids have been reported for others Gummiferae and Vulgares *Acacia* gums (Islam, Phillips, Sliivo, Snowden, & Williams, 1997; Siddig, Osman, Al-Assaf, Phillips, & Williams, 2005).

The polysaccharide, isolated from the *A. tortuosa* gum, is mainly constituted by galactose, arabinose and uronic acids, represented by glucuronic acid and its 4-*O*-methyl derivative. Xylose is also present as traces (León de Pinto et al., 1993a). This sugar, very unusual in *Acacia* gum exudates, has been reported in *Grevillea* spp. (Anderson & León de Pinto, 1982), *Cercidium praecox* (León de Pinto, Rodríguez, Martínez, & Rivas, 1993b) and *Anacardium occidentale* gums (Anderson, Bell, & Millar, 1974; León de Pinto, Martínez, Mendoza, Ocando, & Rivas, 1995). A combination of chemical methods and ^{13}C NMR spectroscopy showed that the core of the gum structure is a branched $\beta(1\rightarrow3)$ galactan. Arabinose and uronic acid residues could not be removed from the core. Arabinose (as furanose and pyranose residues) exists as terminal and 3-*O*-linked, while xylose is present as terminal residues (León de Pinto, Martínez, Bolaño de, & Rivas, 1998).

Size exclusion chromatography with multiangle laser light scattering data demonstrated that *A. tortuosa* gum is a highly polydisperse system, (polydispersity index 2.4) (Beltrán et al., 2005b). The weight average molar mass ($M_w = 410,000 \text{ g mol}^{-1}$) and number average molar mass ($M_n = 170,000 \text{ g mol}^{-1}$) are within the typical values reported for many *Acacia* gums (Al-Assaf, Phillips, & Williams, 2005). The fractionation and characterization of *A. tortuosa* gum suggest the presence of arabinogalactan and a complex arabinogalactan–protein, as has been reported for *A. senegal* gum (Picton, Bataille, & Muller, 2000). These structural features may be related to some interfacial activity and emulsifying properties like those found for gum arabic (Fauconnier et al., 2000).

Hydrocolloids or gums have many industrial applications (Whistler & Bemiller, 1993). They have mainly been used in food systems. The applications of gum solutions are based on their functional properties, which have been related to their water-holding capacity and their ability to enhance the stability of emulsions and foams. The main contribution of the gums has been related to their rheological properties in the continuous phase. The possible surfactant activity of several food gums has been studied in order to evaluate their potential emulsifying properties (Dickinson, 2003; Garti & Reichman, 1994; Garti, Slavin, & Aserin, 1999; Williams, Phillips, & Randall, 1990).

Gums used as stabilisers embrace a high viscosity at low shear, shear thinning properties at higher shear rates and eventually a high-shear rate Newtonian region. A fast time-dependent recovery of viscosity after cessation of shear and linear viscoelastic properties, characterized by a predominance of the elastic component on the viscous one, are also suitable rheological properties. The rheological behaviour of some aqueous dispersion of gum exudates have been published (De Paula, Santana, & Rodrigues,

2001; Mothé & Rao, 1999; Oliveira, Silva, De Paula, Feitosa, & Paula, 2001; Williams et al., 1990; Zakaria & Rahman, 1996). However, the information on the viscoelastic properties of such systems is rather scarce (Goycoolea, Morris, Richardson, & Bell, 1995; Sánchez et al., 2002).

The main objective of this research deals with the potential application of *A. tortuosa* gum exudate by the determination of the shear flow properties, linear viscoelastic properties and surface tension of aqueous dispersions of the gum.

2. Materials and methods

2.1. Origin and purification

The gum from *A. tortuosa* Wild, commonly known as uveda, was collected by the authors during February–April, 2002 (no raining season), from trees growing in the location of Los Puertos de Altigracia, East of Maracaibo lake, Zulia state, Venezuela, South America. The gum was collected 2 weeks after incision were made at the trunk. Taxonomic identification of the specimens was done by Dr. Lourdes Cardenas, Botanical taxonomist of the Universidad Central of Venezuela. The gum exudate was purified by dissolution, dialysis and freeze-dried.

2.2. Rheological measurements

Acacia tortuosa gum dispersions were prepared at different concentrations (15%, 20%, 25%, 30%, 40% w/v), in distilled water at 20 ± 0.1 °C. Sodium azide (0.02% w/v) was added as preservative. The dispersions were stirred at 800 rpm for 24 h, at 20 °C. Rheological measurements were determined 24 h, after the dispersion preparation, the pH was around 6.2.

The influence of the gum concentration on the shear rate dependence of viscosity was studied using a Couette-type controlled-rate (CR) rheometer RV-20/CV100 (Haake) at 20 ± 0.1 °C. A step-wise procedure was applied to run the flow curves with a critical slope change for steady state (~ 0.01) and maximum shearing time per point of 90 s. The Mooney–Ewart sensor ME-45 ($R_c/R_i = 1.078$) was used for the lowest concentration (15% w/v) and the ME-31 ($R_c/R_i = 1.037$) for the remaining concentrations. The radius ratio was lower than 1.1, therefore, no shear rate correction was applied (Prentice, 1983). Small amplitude oscillatory shear (SAOS) tests were carried out in the present study to determine the linear dynamic viscoelastic properties of the highest concentration gum dispersion studied (40% w/v) at different temperatures (5, 10, 20, 25, 30 and 40 °C) with a controlled-stress RS-150 rheometer (Thermo-Haake). A double-cone sensor system (1° , $R_i = 32 \text{ mm}$; $R_c = 32.35 \text{ mm}$) was used in order to obtain sensitive readings. The equilibration time after filling the sensor systems was 600 s. The results provided, the average of two independent runs, are accurate better than $\pm 5\%$ and $\pm 12\%$ in the flow curve and SAOS results, respectively.

2.3. Surface tension measurements

The influence of hydrocolloid concentration (0.01–1.5% w/v) of the gum on the surface tension was measured with a Sigma 701 tensiometer (KSV), with a jacket linked to a water circulating system (25 ± 0.1 °C). The Wilhelmy plate method was used with a roughened platinum plate (length: 19.6 mm, thickness: 0.1 mm). Surface tension data were taken 24 h, after placing the plate on the dispersion surface, to ensure the steady-state response had reached. The results ($\pm 2\%$) are the average of three measurements.

3. Results and discussion

3.1. Flow properties of *Acacia tortuosa* gum aqueous dispersions

Acacia tortuosa gum aqueous dispersions (15–40% w/v) at 20 ± 0.1 °C, Fig. 1, exhibited a non-Newtonian behaviour. They showed flow curves nearly parallel to each other and the shear thinning response dampened down above roughly 3 s^{-1} ; therefore, a limiting Newtonian high-shear viscosity could be estimated by fitting the experimental results to the Sisko model (Sisko, 1958). This model predicts the occurrence of a power-law behaviour at low-shear rate and a Newtonian response at high-shear rate.

$$\eta = K_S \dot{\gamma}_s^{n_s-1} + \eta_\infty$$

where η is the apparent viscosity (Pa s), K_S (Pa s^{*n_s*}) and n_s are the consistency index and the flow index of the Sisko model, respectively; $\dot{\gamma}$ is the shear rate (s⁻¹) and η_∞ (Pa s) stands for the so-called infinite-shear rate viscosity.

The fitting quality of the Sisko model to the experimental results obtained can be checked by comparison with the continuous line, Fig. 1, which corresponds to the fitting equation with the actual viscosity data. In addition, Table 1

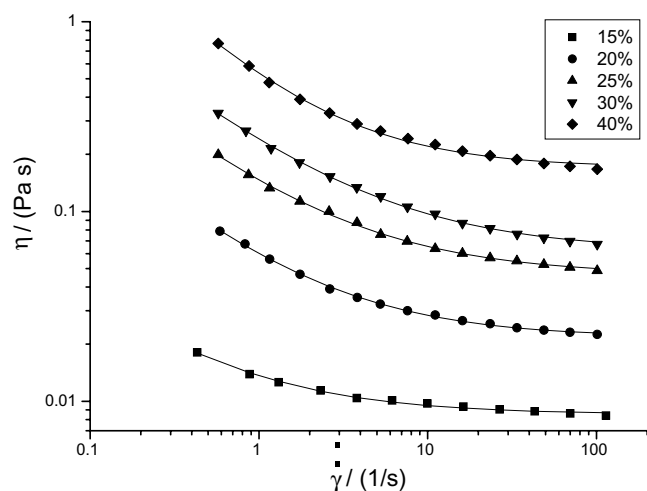


Fig. 1. Influence of *A. tortuosa* gum concentration (15–40% w/v) on the shear rate dependence of viscosity at 20 °C. Lines fits to the Sisko model. See meaning of the symbols in the inset.

shows that the addition of the squared residuals (χ^2) are quite low and the squared of the correlation index (r^2), corresponding to the linear plot of the viscosity predicted by the Sisko model versus the experimental viscosity, data are higher than 0.996. Similar qualitative flow properties have been reported for the gum exudate aqueous dispersions, above critical concentrations, from *A. senegal* (gum arabic) (Mothé & Rao, 1999; Sánchez et al., 2002; Williams et al., 1990) *A. occidentale* (cashew gum) (Mothé & Rao, 1999; Zakaria & Rahman, 1996) and *Enterolobium contortisilliquum* (Oliveira et al., 2001).

The critical shear rates above which the shear thinning behaviour dampened was found to be lower for *A. tortuosa* gum solutions (3 s^{-1}) than for *E. contortisilliquum* (from 5 s^{-1} to 10 s^{-1}), *A. senegal* and *A. occidentale* gums, (10 s^{-1}). On the other hand, *Prosopis* spp. (mesquite gum), above 20% in 0.1 M NaCl aqueous dispersions exhibit slight shear thinning behaviour along the whole shear rate range studied. No evidence of tendency towards the infinite shear-rate Newtonian viscosity up to roughly 250 s^{-1} was observed (Goycoolea et al., 1995).

The infinite-shear rate Newtonian viscosity and the consistency index of the Sisko model, which represents the difference between the viscosity at 1 s^{-1} and the infinite-shear rate viscosity, exponentially increased with *A. tortuosa* gum concentration. The average value of the Sisko flow index (0.28) was not significantly different in the studied gum dispersions (15–30% w/v). However, a further increase in the gum concentration (40% w/v) yielded a clear drop in the flow index (0.18), indicating a more marked shear thinning nature of this dispersion.

The fitting parameters obtained can be readily compared to those reported for *A. occidentale* and *A. senegal* gum dispersion (Mothé & Rao, 1999). Similar concentration range and the same rheological model were used. The flow index values obtained were lower than those reported for *A. occidentale* gum dispersions but not far from the values reported for the *A. senegal* gum at the same temperature and concentration range. However, the flow index at the highest concentration (40% w/v), reached in this study, was lower than the value reported for the corresponding *A. senegal* (gum arabic) dispersion. The values obtained for the consistency index, according to the Sisko model, were lower for *A. tortuosa* gum than those exhibited by *A. occidentale* gum and higher than those reported for gum arabic. The results obtained for the infinite-shear rate Newtonian viscosity were of the same order of magnitude.

Comparison of viscosities, at selected shear rates, revealed that *A. tortuosa* gum dispersions are less viscous than those corresponding to cashew gum dispersion, at the same concentration. The ratio of the viscosity, at 1 s^{-1} , of *A. tortuosa* gum solutions to those of cashew gum estimated from the parameters of the Sisko model, ranged from 0.19 to 0.38, depending on gum concentration. The same ratio for *A. senegal* gum, varied from 0.19 to 2.4. This fact indicates that the increase in viscosity with concentration was more important for *A. tortuosa* gum

Table 1
Influence of *A. tortuosa* gum concentration on the Sisko model parameters at 20 °C

C (% w/v)	η_{∞} (Pa s)	K_S (Pa s ⁿ)	n	χ^2	r ²
15	8.54E-3 ± 0.13E-3	5.11E-3 ± 0.20E-3	0.27 ± 0.04	3.88E-8	0.996
20	21.7E-3 ± 0.35E-3	38.4E-3 ± 0.50E-3	0.24 ± 0.02	3.23E-7	0.999
25	44.7E-3 ± 1.24E-3	100E-3 ± 1.41E-3	0.33 ± 0.02	2.21E-6	0.998
30	62.2E-3 ± 1.76E-3	179E-3 ± 2.40E-3	0.29 ± 0.02	6.85E-6	0.999
40	166E-3 ± 4.85E-3	364E-3 ± 6.40E-3	0.18 ± 0.04	6.00E-5	0.997

Confidence limits correspond to $P = .95$. χ^2 is a parameter proportional to the sum of squares of the differences between the experimental values and the calculated values for all the data points.

solutions than for the *A. senegal* gum solutions. However, differences vanish at the higher shear rates as was demonstrated by the similar values of the infinite-shear rate Newtonian viscosity.

The shape of the flow curves obtained for *A. tortuosa* gum concentration (40% w/v) Fig. 2, was not significantly influenced by temperature in the range studied (5–40 °C). A shear thinning drop of viscosity with lower shear rate was found which dampened above (3 s⁻¹). Therefore, the tendency to reach the infinite-shear rate Newtonian viscosity was observed. The results obtained fitted the Sisko model very well, (r^2) being always higher than 0.995. The Sisko flow index did not significantly vary in a temperature range (10–40 °C), considering the fitting error, Table 2. Nevertheless, the highest value, that corresponds to the less shear thinning system was found at 5 °C. This unusual value may indicate the presence of a possible heterogeneous microstructure (microaggregates) as has been proposed for high-methoxyl pectin dispersions (Da Silva, Gonçalves, & Rao, 1994). Similar behaviour was observed for the concentration dependence of the Sisko flow index of gum arabic aqueous dispersions (Mothé & Rao, 1999) which showed a drop in the flow index with gum concentration up to 25% w/v and the reverse effect was observed to higher concentration (from 25% w/v to 50% w/v). Small amplitude oscillatory shear experiments (SAOS) were also

carried out in the present study to confirm this interpretation.

Microgel structures also have been reported to occur in hydrophobic modified *Cyamopsis tetragonolobus* (guar) gum solutions, which exhibit wall depletion phenomena under shear and can flow above a critical shear stress like soft particles dispersed in a less viscous medium (Aubry, Bronze, & Moan, 2000).

Parameter K_S and the infinite-shear rate viscosity monotonically fell down with temperature, the latter exhibiting an Arrhenius-type dependence ($r^2 = 0.983$) as shown in Fig. 3.

$$\ln(\eta_{\infty T}/\eta_{\infty 293}) = (E/R) (1/T - 1/293 \text{ K})$$

The flow activation energy (E) for the onset of the infinite shear-rate Newtonian viscosity zone turned out to be 19.5 ± 1.8 kJ/mol ($P: .95$). This value is comparable to those from Newtonian viscosities of more diluted aqueous dispersions of gums from *Albizia lebbek* (17.2 kJ/mol for 3% w/v), *A. senegal* (15 kJ/mol for 2% w/v), *A. occidentale* (16.2 kJ/mol for 2% w/v) and *A. macrocarpa* (16.8 kJ/mol for 2% w/v) (De Paula et al., 2001).

The fact that an Arrhenius-type equation fitted the influence of temperature on the infinite-shear rate Newtonian viscosity seems to indicate that the main features of the equilibrium structure, which still remains after applying shear rates high enough to reach the high shear Newtonian plateau, were essentially the same within the range studied. It means that, the shear rates applied were high enough to eliminate the qualitative structural differences between the dispersion at 5 °C, and in the range (10–40 °C), as was later confirmed by SAOS experiments. The possible microaggregates occurring at 5 °C vanished under shear which was also supported by the fact that all the flow curves lay essentially parallel to each other above a shear rate as low as 3 s⁻¹.

3.2. Temperature influence on the dynamic viscoelastic properties of *Acacia tortuosa* gum aqueous dispersions

The high increase in the infinite-shear rate viscosity and the consistency index of the Sisko model upon increasing the *A. tortuosa* concentration from 30% w/v to 40% w/v encouraged us to undertake a study of the possible viscoelastic properties of the latter dispersion as a function of temperature. This was studied by small amplitude oscillatory shear (SAOS) using the double cone geometry.

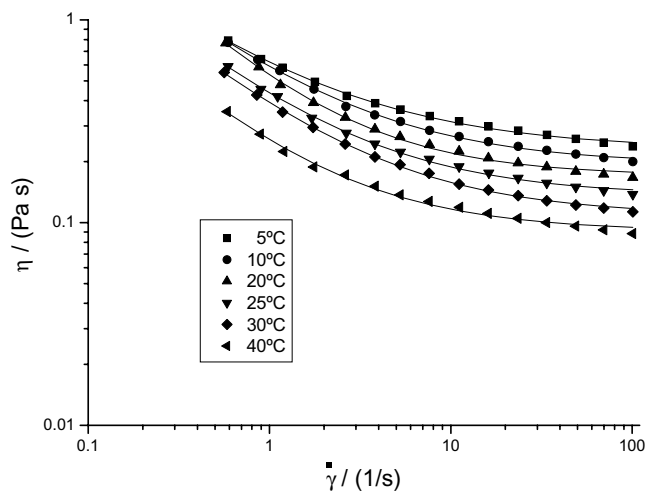


Fig. 2. Influence of temperature in a given range (5–40 °C) on the shear rate dependence of *A. tortuosa* gum aqueous dispersions (40% w/v). Lines fits to the Sisko model. See meaning of the symbols in the inset.

Table 2
Influence of temperature on the Sisko model parameters of *A. tortuosa* gum aqueous dispersion (40% w/v)

T (°C)	η_{∞} (Pa s)	K_S (Pa s ^{<i>n</i>})	n	χ^2	r^2
5	231E-3 ± 4.89E-3	388E-3 ± 6.35E-3	0.34 ± 0.02	5.00E-5	0.998
10	194E-3 ± 4.03E-3	396E-3 ± 5.54E-3	0.26 ± 0.02	4.00E-5	0.999
20	166E-3 ± 4.85E-3	364E-3 ± 6.40E-3	0.18 ± 0.04	6.00E-5	0.997
25	136E-3 ± 3.29E-3	301E-3 ± 4.62E-3	0.24 ± 0.02	3.00E-5	0.998
30	109E-3 ± 2.24E-3	282E-3 ± 3.21E-3	0.24 ± 0.01	1.00E-5	0.999
40	90.2E-3 ± 3.17E-3	166E-3 ± 4.66E-3	0.18 ± 0.04	3.00E-5	0.995

Confidence limits correspond to $P = .95$. χ^2 is a parameter proportional to the sum of squares of the differences between the experimental values and the calculated values for all the data points.

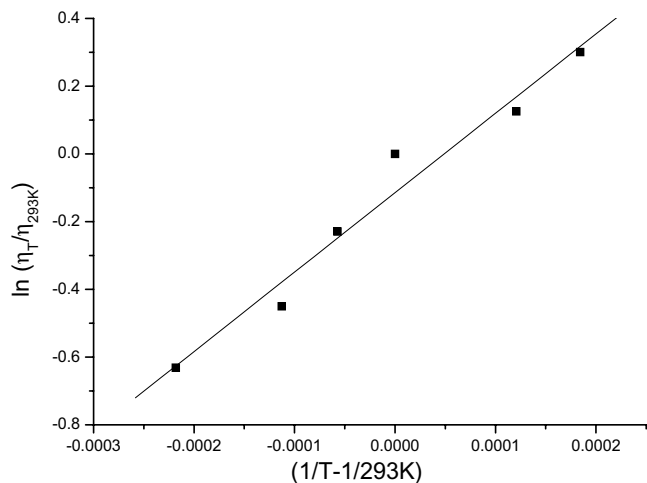


Fig. 3. Natural logarithm of the infinite-shear rate of *A. tortuosa* gum aqueous dispersion (40% w/v) vs $(1/T)$. Linear fit to an Arrhenius type equation.

The first step of the experimental protocol used was to conduct stress sweeps under oscillatory shear, at 1 Hz, to estimate the limit of the linear viscoelastic response. Accordingly, frequency sweep measurements were carried out at a strain amplitude within the linear region, which decreased from 1% to 0.1% as temperature increased from 5 °C to 25 °C. The linear response was also checked by running frequency sweeps at increasing frequencies followed by sweeps at decreasing frequencies. The fact that the storage modulus (G') as well as the loss modulus (G''), obtained by a downward frequency ramp, were the same as those calculated from the upward one. The results obtained corresponded to the linear viscoelastic region, where the microstructure of the gum dispersion is not irreversibly broken down during the test.

The mechanical spectra of *A. tortuosa* gum dispersion (40% w/v), Fig. 4, exhibited clearly viscoelastic properties (5 °C and 25 °C).

The G' values were higher than those of the G'' along the whole frequency range studied, which demonstrated that the elastic component was more important than the viscous one. In fact, the loss tangent (G''/G') values were lower than 1, on account of the existence of a phase lag between the input sinusoidal signal and the response one, lower than $\pi/4$ radians, Fig. 5. If the response oscillatory function

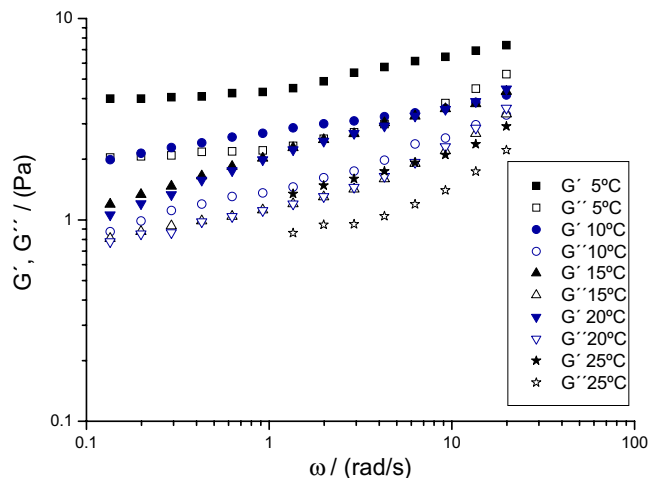


Fig. 4. Influence of temperature on the mechanical spectra of *A. tortuosa* gum aqueous dispersion (40% w/v). See meaning of the symbols in the inset.

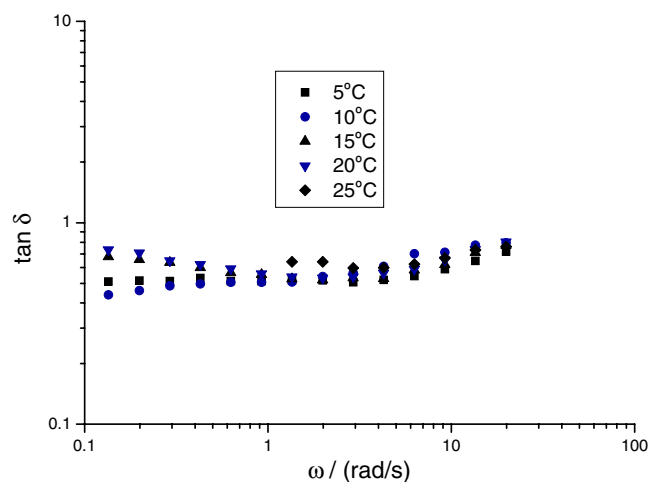


Fig. 5. Influence of temperature on the loss tangent of *A. tortuosa* gum aqueous dispersion (40% w/v). See meaning of the symbols in the inset.

of strain had been in phase with the input oscillatory function of the torque, this material would have been classified as solid. Conversely, if the response had been $\pi/2$ radians out of phase with the input signal, it would have been classified as a pure viscous (liquid-like) system (Morrison, 2001).

Both G' and G'' significantly increased as temperature dropped, the lower loss tangent values being found at 5–10 °C, support a more marked elastic response as temperature decreased. The frequency dependence of G' and G'' , in the low frequency range, where the expected response of structured systems is quite different to that of liquid-like polymer solutions (Lapasin & Priel, 1995). A progressive drop in the characteristic exponent of the power-law frequency dependence of the G' and G'' module at the lower frequencies studied was observed as temperature decreased, Table 3. The frequency dependence of G' and G'' , below 1 rad/s at 5 °C was negligible; the characteristic slopes being 0.04 for both moduli. This indicates that the response obtained corresponded to a well-developed plateau relaxation zone, which seems to be consistent with the occurrence of a small apparent equilibrium modulus, G_e , of about 4 Pa. This value is close to the range reported for very soft gels with G' values from 5 Pa to 10 Pa. These low values were attributed to the occurrence of a sort of three-dimensional network as in stronger gels (Dublier, Launay, & Cuvelier, 1992). The results obtained at 5 °C may be consistent with the formation of a reduced number of junction zones among *A. tortuosa* gum macromolecules, characterized by extremely long relaxation times. Accordingly, the life time of such junction zones is far longer than the time scale ($1/\omega$) associated to the lower frequencies reached. It is quite clear that the results obtained (5–25 °C) were far from those typical of dilute liquid-like or entangled semi-dilute polymer solutions, which exhibit the terminal relaxation zone at low frequency, characterized by $G'' \propto \omega^{-1}$ higher than $G' \propto \omega^{-2}$ and a crossover point or zone of both moduli at high frequency, which may be followed by the onset of the plateau zone. On the contrary, the results obtained seem to be consistent with the occurrence of a faint or better soft gel-like structure which becomes weaker with temperature as indicated by the progressive increase in the frequency dependence of the moduli, Table 3. In fact, above 25 °C a linear viscoelastic response could not be obtained since the lowest reliable torque applied yielded a clear drop in both the storage (G') and the loss (G'') modulus. It is interesting to note that SAOS results, which imply that the microstructure of the sample is preserved during the test, demonstrated that the structure formed at 5 °C was to some extent different to those corresponding at higher temperature (10–25 °C), while the results derived from the flow curves run at steady shear, showed only a hardly distinctive flow index at 5 °C.

Table 3
Influence of temperature on the low frequency dependence of G' and G'' of *A. tortuosa* gum aqueous dispersion (40% w/v)

T (°C)	Slope $\log G'$ vs $\log \omega$ below 1 rad/s	Slope $\log G''$ vs $\log \omega$ below 1 rad/s
5	0.042	0.046
10	0.16	0.23
15	0.28	0.16
20	0.33	0.19

The rheological properties of the gum dispersions, typical of soft-gel materials, were checked by comparison of the values of the argument of the complex viscosity $|\eta^*|$ with those of the steady shear viscosity, η , at corresponding frequencies and shear rates. The power-law equation was used to interpolate the $|\eta^*|$ values at the frequencies required for comparison. Polymer solutions and polymer melts usually exhibit shear rate dependence of viscosity which coincides with the frequency dependence of the complex viscosity argument. This empirical relationship, called the Cox–Merz rule. Fig. 6, shows values of the ratio $\eta/|\eta^*|$ as a function of shear rate and frequency in the range of values obtained for both variables. The results revealed that η values were lower than $|\eta^*|$ values along the shear rate and frequency range used for comparison; the ratio $\eta/|\eta^*|$ were lower as temperature decreased. It means that *A. tortuosa* gum aqueous dispersions did not hold the Cox–Merz rule. Departures from this rule have been reported to occur in structured polymer systems such as in polymer liquid crystals or when aggregation takes place among polymer chains (Lapasin & Priel, 1995). Conversely, concentrated (50% w/v) aqueous (0.1 M NaCl) dispersions of gum arabic and mesquite gum have both been reported to follow the Cox–Merz rule and to exhibit fluid-like mechanical spectra like those typically shown by entangled solutions of linear polysaccharides (Goycoolea et al., 1995).

It must be noted that *A. tortuosa* gum aqueous dispersion exhibited the highest elastic response (solid-like) at 5 °C, the longest relaxation time on account of the formation of the most complex structure and the most marked departure from the Cox–Merz rule. This is consistent with the rupture of the weak structure formed by *A. tortuosa* gum aqueous dispersions under steady shear, which it is not irreversibly disturbed in SAOS experiments. This is a further evidence of the occurrence of a soft-gel structure,

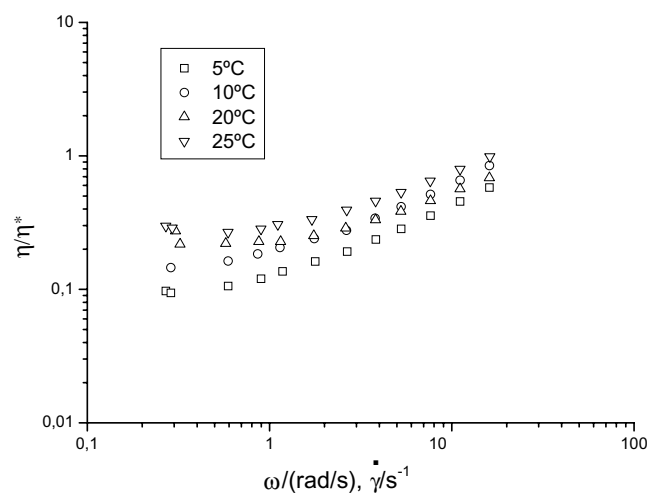


Fig. 6. Influence of temperature on the ratio $\eta/|\eta^*|$ as a function of shear rate and frequency for *A. tortuosa* gum aqueous dispersion (40% w/v). See meaning of the symbols in the inset.

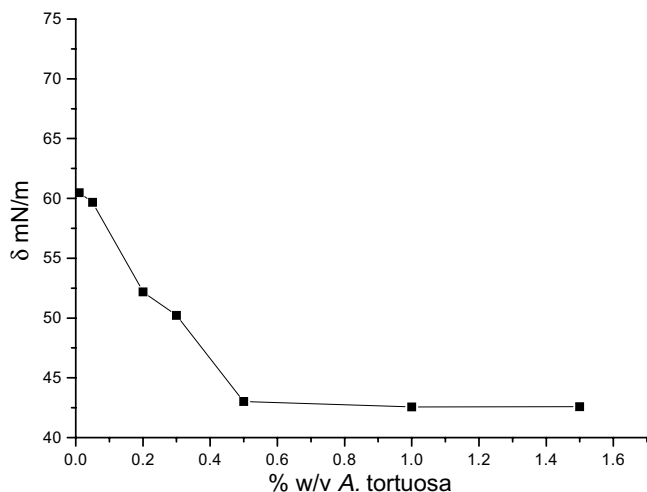


Fig. 7. Steady-state surface tension of *A. tortuosa* gum aqueous dispersions (0.01–1.5% w/v) at 25 °C.

based on non-covalent cross-links with bonds energy of a few kT units that can be easily disrupted by mechanical perturbation, as has been reported (Ross-Murphy, 1995). Electrostatic, dipole–dipole, van der Waals, hydrophobic and hydrogen bonding interactions may cooperatively contribute to the formation of such non-covalent cross-links (Kavanagh & Ross-Murphy, 1998).

3.3. Surface tension

Fig. 7 illustrates that an increase in the concentration (w/v) of *A. tortuosa* gum from 0.01% to 0.5% yielded a very high fall in surface tension as compared with the reference value of water at 25 °C (72.5 mN/m). The value surface tension (42.6 mN/m) in a given concentration (0.5% w/v) is below to the value reported for gum arabic (46.9 mN/m) at 0.5% w/w (Huang, Kakuda, & Cui, 2001) and for others food gums (65–45 mN/m) (Garti et al., 1999). The emulsifying/stabilising properties of the gum arabic (Ibanoglu, 2002; Whistler & Bemiller, 1993; Tan, 2004, chap. 12) have been related to a possible arabinogalactan–protein complex (Williams et al., 1990). This complex has also been reported for *A. tortuosa* gum (Beltrán et al., 2005b).

4. Conclusions

Acacia tortuosa gum aqueous dispersions (15–40%) displayed shear thinning non-Newtonian flow properties at 20 °C, fitting the Sisko model since, a tendency towards a high-shear limiting Newtonian viscosity was observed. At 40% w/v a substantial increase in viscosity and shear thinning properties took place, indicating the occurrence of a structured polymeric dispersion, which was progressively stronger as the temperature was decreased. The fact that the temperature dependence of the infinite shear-rate Newtonian viscosity of the 40% w/v dispersion, fitted an Arrhenius-type equation indicated that the equilibrium structure

at high-shear rate was of the same nature from 5 °C to 40 °C. The aqueous dispersion gum of *A. tortuosa* (40% w/v) exhibited clear viscoelastic properties from 5 °C to 25 °C, the elastic component turning out to be always higher than the viscous one in small amplitude oscillatory shear. The viscoelastic results indicated the occurrence of a very soft gel-like structure which became progressively weaker with temperature. The failure of the Cox–Merz rule was a further evidence that these dispersions formed a sort of three-dimensional network with a reduced number of low energy junction zones, which was more evident at 5 °C on account of both the lowest value of the $\eta/|\eta^*|$ ratio and the flat frequency dependence of both G' and G'' at low frequency.

The significant drop in surface tension with *A. tortuosa* gum concentration along with its interesting rheological properties indicate that this gum may compete with gum arabic as both emulsifier and stabiliser of some food emulsions. The results obtained open up the need to undertake comprehensive studies on the formation and characterization of emulsions formulated with *A. tortuosa* gum.

Acknowledgements

The authors kindly acknowledge the financial support provided to F. Rincon by University of Zulia (CONDES and International Relations Department), and FONACIT, Venezuela, to carry out a research work on polymers rheology in the Chemical Engineering Department of the University of Seville (Spain).

References

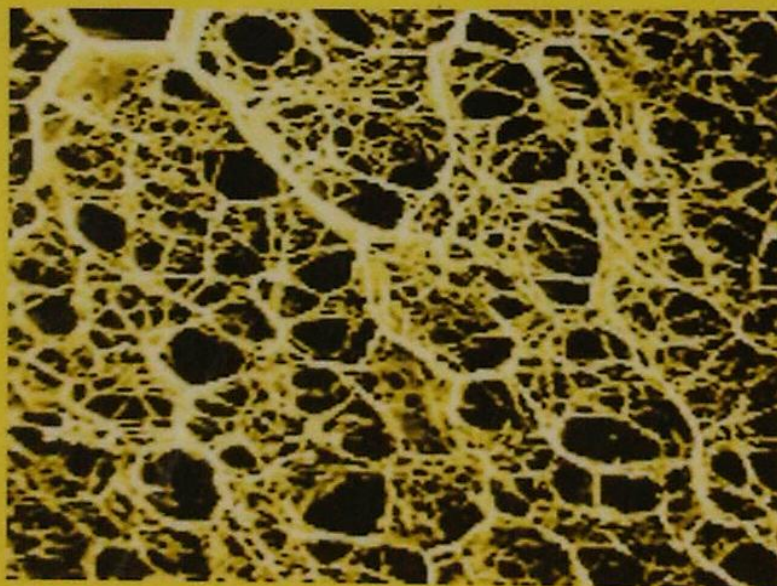
- Al-Assaf, S., Phillips, G., & Williams, P. (2005). Studies on *Acacia* exudate gums: Part II. Molecular weight comparison of the Vulgares and Gummiferae series of *Acacia* gums. *Food Hydrocolloids*, *19*, 661–667.
- Anderson, D. M. W., & Karamalla, K. A. (1966). The composition of *Acacia* gum exudates. *Journal Chemistry Society (c)*, 762–764.
- Anderson, D. M. W., Bell, P. C., & Millar, J. P. A. (1974). Composition of gum exudates from *Anacardium occidentale*. *Phytochemistry*, *8*, 167–176.
- Anderson, D. M. W., & León de Pinto, G. (1982). Gum exudates from the genus *Grevillea* (Proteaceae). *Carbohydrate Polymers*, *2*, 19–24.
- Anderson, D. M. W., Bridgeman, M. M. E., & León de Pinto, G. (1984). *Acacia* gum exudates from species of the Series Gummiferae. *Phytochemistry*, *23*, 575–577.
- Anderson, D. M. W., & Weiping, W. (1991). The characterization of gum arabic (*Acacia senegal*) samples from Uganda. *Food Hydrocolloids*, *5*, 297–306.
- Aubry, T., Bronce, L., & Moan, M. (2000). Gap effects in a rheometrical flow of a hydrophobically associating polymer solution: Apparent slip or material instability. *Applied Rheology*, *10*, 31–36.
- Beltrán, O., León de Pinto, G., Martínez, M., & Rincón, F. (2005a). Comparación de los datos analíticos de *Acacia macracantha* y *Acacia tortuosa* y otras Gummiferae. *Afinidad*, *62*(517), 237–241.
- Beltrán, O., León de Pinto, G., Martínez, M., Picton, L., Cozic, C., Le Cerf, D., et al. (2005b). Fractionation and characterization of gum from *Acacia tortuosa* effect of enzymatic and alkaline treatments. *Carbohydrate Polymers*, *62*, 239–244.
- Da Silva, J. A. L., Gonçalves, M. P., & Rao, M. A. (1994). Influence of temperature on dynamic and steady shear rheology of pectin dispersions. *Carbohydrate Polymers*, *23*, 77–87.

- De Paula, R. C. M., Santana, S. A., & Rodrigues, J. F. (2001). Composition and rheological properties of *Albizia lebbek* gum exudate. *Carbohydrate Polymers*, *44*, 133–139.
- Dickinson, E. (2003). Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids*, *17*, 25–39.
- Doublier, J. L., Launay, B., & Cuvelier, G. (1992). Viscoelastic properties of food gels. In M. A. Rao & J. F. Steffe (Eds.), *Viscoelastic properties of foods*. London: Elsevier Applied Science.
- Duvallet, S., Fenyó, J. C., & Vanderveelde, M. C. (1993). The characterization of gum arabic from an experimental field of Ferlo (North Senegal). *Food Hydrocolloids*, *7*, 319–326.
- Fauconnier, Marie-L., Blecker, C., Groyne, J., Razafindralambo, H., Vanzeveren, E., Marlier, M., et al. (2000). Characterization of two *Acacia* gums and their fractions using Langmuir film balance. *Journal Agriculture Food Chemistry*, *48*, 2709–2712.
- Garti, N., & Reichman, D. (1994). Surface properties and emulsification activity of galactomannans. *Food Hydrocolloids*, *8*(2), 155–173.
- Garti, N., Slavín, Y., & Aserin, A. (1999). Surface and emulsification properties of a new gum extracted from *Portulaca oleoracea*. *Food Hydrocolloids*, *13*(2), 145–155.
- Goycoolea, F. M., Morris, E. R., Richardson, R. K., & Bell, A. E. (1995). Solution rheology of mesquite gum in comparison with gum arabic. *Carbohydrate Polymers*, *27*, 37–45.
- Huang, X., Kakuda, Y., & Cui, W. (2001). Hydrocolloids in emulsions: Particle size distribution and interfacial activity. *Food Hydrocolloids*, *15*, 533–542.
- Ibanoglu, E. (2002). Rheological behaviour of whey protein stabilized emulsions in the presence of gum arabic. *Journal of Food Engineering*, *52*, 272–277.
- Islam, A., Phillips, G., Sliivo, A., Snowden, M., & Williams, P. A. (1997). A review of recent developments on the regulatory structural and functional aspects of gum arabic. *Food Hydrocolloids*, *11*(4), 493–505.
- Kavanagh, G. M., & Ross-Murphy, S. B. (1998). Rheological characterisation of polymer gels. *Progress in Polymer Science*, *23*, 533–562.
- Lapasin, R., & Prici, S. (1995). *Rheology of industrial polysaccharides. Theory and applications*. London: Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall.
- León de Pinto, G., Martínez, M., Ortega, S., Villavicencio, N., & Rojas, L. (1993a). Comparison of gum specimens from *Acacia tortuosa* and other Gummiferae species. *Biochemical Systematic and Ecology*, *21*, 795–797.
- León de Pinto, G., Rodríguez, O., Martínez, M., & Rivas, C. (1993b). Composition of *Cercidium praecox* gum exudates. *Biochemical Systematic and Ecology*, *21*, 297–300.
- León de Pinto, G., Martínez, M., Mendoza, J., Ocando, E., & Rivas, C. (1995). Comparison of three Anacardiaceae gum exudates. *Biochemical Systematic and Ecology*, *23*, 151–156.
- León de Pinto, G., Martínez, M., Bolaño de, L. M., & Rivas, C. (1998). The polysaccharide gum from *Acacia tortuosa*. *Phytochemistry*, *47*(1), 53–56.
- Martínez, M., León de Pinto, G., & Rivas, C. (1992). Composition of *Acacia macracantha* gum exudates. *Phytochemistry*, *31*, 535–536.
- Mothé, C. G., & Rao, M. A. (1999). Rheological behavior of aqueous dispersions of cashew gum and gum arabic: Effect of concentration and blending. *Food Hydrocolloids*, *13*, 501–506.
- Morrison, F. A. (2001). *Understanding rheology*. New York: Oxford University Press.
- Oliveira, J. D., Silva, D. A., De Paula, R. C. M., Feitosa, J. P. A., & Paula, H. C. B. (2001). Composition and effect of salt on rheological and gelation properties of *Enterolobium contortisilliquum* gum exudate. *International Journal Biological Macromolecules*, *29*, 35–44.
- Picton, L., Bataille, I., & Muller, G. (2000). Analysis of a complex polysaccharide (gum arabic) by multi-angle laser light scattering coupled on-line to size exclusion chromatography and flow field flow fractionation. *Carbohydrate Polymer*, *42*, 23–31.
- Prentice, J. H. (1983). Precision and accuracy on viscometric measurements on foods. *Journal of Rheology*, *27*, 621–635.
- Ross-Murphy, S. B. (1995). Structure-relationships in food biopolymer gels and solutions. *Journal of Rheology*, *39*, 1451–1463.
- Sánchez, C., Renard, D., Robert, P., Schmitt, C., & Lefebvre, J. (2002). Structure and rheological properties of *Acacia* gum dispersions. *Food Hydrocolloids*, *16*, 257–267.
- Siddig, N. E., Osman, M. E., Al-Assaf, S., Phillips, G. O., & Williams, P. A. (2005). Studies on *Acacia* exudates gums. Part IV. Distribution of molecular components in *Acacia seyal* in relation to *Acacia senegal*. *Food Hydrocolloids*, *19*, 679–686.
- Sisko, A. W. (1958). Flow of lubricating greases. *Industrial Engineering and Chemistry*, *50*, 1789–1792.
- Tan, C. T. (2004). Beverage emulsions. In S. Friberg, K. Larsson, & J. Sjöblom (Eds.), *Food emulsions* (4th ed.). New York: Marcel Dekker.
- Whistler, R. L., & Bemiller, J. N. (1993). *Industrial gums* (3rd ed.). San Diego: Academic Press.
- Williams, P. A., Phillips, G. O., & Randall, R. C. (1990). Structure–function relationships of gum Arabic. In G. O. Philips, D. J. Wedlock, & P. A. Williams (Eds.), *Gums and stabilisers for the food industry* (Vol. 5, pp. 25–36). Oxford: IRL Press.
- Zakaria, M. B., & Rahman, Z. Ab. (1996). Rheological properties of cashew gum. *Carbohydrate Polymers*, *29*(1), 25–27.

Rheology in product design and engineering

Edited by

A. Guerrero, J. Muñoz and J.M. Franco



GER

SPR



Rheological properties of aqueous dispersions of a new galactomannan derived from *Prosopis juliflora* seeds

M.C. Alfaro¹, F. Rincón², J. Muñoz¹, M.C. García¹, N. Calero¹, G. León de Pinto²

¹ Dpto. Ingeniería Química, Facultad de Química. Universidad de Sevilla (Spain).

² Centro de Investigaciones en Química de los Productos Naturales. Fac de Humanidades y Educación. La Universidad del Zulia, Apartado 526, Maracaibo-Venezuela

Introduction

Polysaccharides find interesting applications as hydrocolloids mainly due to their ability to a) retain water, b) increase the viscosity of aqueous dispersions, c) form viscoelastic materials d) provide a suitable texture for specific commercial products. For this reason, they are widely used as moisture-control products, thickeners, gelling agents, suspension - emulsion stabilisers and even as emulsifiers. Furthermore, their potential applications in the development of new biomaterials and texturised products must be noted. In the field of food technology, some hydrocolloids or better food gums have proven their added value as they are essential in many low-fat, low-caloric formulations. In some cases, they offer further nutritional benefits since they provide fiber-like materials. In addition to the food industry, water soluble hydrocolloids find applications in agro-chemistry, cosmetics, pharmacy, textiles, ceramics, inks, adhesives, explosives, as papermaking additives and in biotechnology. Most of these fields are increasingly sensitive to consumers' pressure concerning the "natural" degree of materials used in final formulations. This is particularly important with regards food applications. In fact, one of the main targets of food companies is to increase the number of ingredients and reduce that of additives in their commercial stuffs. This implies that the food applications of synthetic and semi-synthetic biopolymers will have a decreasing importance. For this and other reasons (supply, quality and price stabilities) there is a great interest in searching for new renewable raw materials

capable of yielding natural hydrocolloids with added value and suitable properties.

Food gums can be obtained from marine raw materials (seaweed, crustaceans), plant exudates and seeds, fruits, cereals, vegetables and from microorganisms by fermentation. The most popular gums derived from plant seeds are guar (obtained from *Cyamopsis Tetragonolobus*), locust bean or carob (from *Ceratonia Siliqua*) and tara (from *Caesalpinia Spinosa*) gums. All of them are classified as galactomannans, which consist of neutral polysaccharides (mannose and galactose). Guar, tara and locust bean gums have different mannose/galactose ratio values, being 2 for the former, 4 for the latter and 3 for tara. This work reports a rheological characterisation of aqueous dispersions of the gum obtained from the endosperm of *Prosopis juliflora* seeds. This plant can be found in several regions of Venezuela, Mexico and Brazil. The gum derived from its seeds can be classified as a galactomannan, with a mannose/galactose ratio of 1.6 and an intrinsic viscosity of 9.4 dl/g. Locust bean gum and tara gum exhibit higher values of intrinsic viscosities, 11.03 dl/g and 14.96 dl/g, respectively.

The goal of this study was to determine the influence of gum concentration and temperature on the dynamic linear viscoelasticity (small amplitude oscillatory shear) and on the steady shear flow properties of aqueous dispersions of a new galactomannan derived from *Prosopis juliflora* seeds.

Experimental

Aqueous dispersions of the galactomannan derived from the seeds of *Prosopis juliflora* were