

CARACTERIZACIÓN REOCINÉTICA DE SOLUCIONES PRECURSORAS DE GELATINA Y GLUTARALDEHÍDO PARA LA FORMACIÓN DE HIDROGELES

Mariel L. Ottone y Julio A. Deiber

*Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química
(INTEC-UNL-CONICET)*

Güemes 3450, S3000GLN, Santa Fe, Argentina

e-mail: treoflu@ceride.gov.ar

1. INTRODUCCIÓN

Las cadenas de gelatina en solución se pueden unir con glutaraldehído (GTA) para formar hidrogeles de uniones covalentes capaces de hidratarse en presencia de soluciones acuosas. En este caso las uniones entre cadenas se generan por la reacción química del GTA con grupos aminos libres de los aminoácidos lisina e hidroxilisina presentes en las cadenas de gelatina. Para obtener estos hidrogeles adecuadamente formulados contemplando las propiedades mecánicas finales después del proceso de formación, se requiere la caracterización reocinética de la solución precursora de gelatina y GTA mediante la evaluación de la viscosidad de corte. En general la transición sol-gel en condiciones de flujo se puede describir a través de un parámetro estructural básico que evoluciona hacia el valor de percolación. En este contexto las respuestas asintóticas están bien identificadas en el proceso de gelificación de las soluciones precursoras para el caso de uniones físicas sin GTA (Ottone et al., 2009). Una es la viscosidad inicial de la solución asociada a un parámetro estructural nulo (no está formada la microestructura) y la otra es la viscosidad de percolación que tiende a un valor muy alto para una velocidad de corte asintóticamente nula. Asimismo, cuando la solución precursora se somete a una velocidad de corte constante es posible establecer una relación funcional directa entre los datos experimentales de la viscosidad de corte en función del tiempo de maduración y los valores del parámetro estructural. En este trabajo se realizan ensayos reométricos a diferentes velocidades de corte en una celda cono-plato de soluciones precursoras de gelatina y GTA para evaluar la viscosidad de corte en función del tiempo de "maduración". Los resultados experimentales se interpretan mediante un modelo reocinético que considera la evolución microestructural de la solución precursora debido a la formación y destrucción de agregados cuando se aproxima al punto de percolación a diferentes velocidades de corte.

2. METODOLOGÍA

2.1. Preparación de soluciones precursoras y ensayos reocinéticos

Las soluciones precursoras se prepararon a partir de gelatina de cuero de cerdo, (Bloom 300, $pl \approx 8$ y peso molecular promedio 80 kDa) y GTA. Se parte de una solución acuosa de gelatina 12 % p/p. Luego se extraen 0.5 ml de esta solución y se mezclan con 0.5 ml de solución de GTA, 0.125 % p/p. La solución se coloca en la celda reométrica cono-plato a 25 °C para evaluar la viscosidad de corte en función del tiempo de maduración a cada velocidad de corte. Los ensayos reométricos se realizaron en el reómetro digital Brookfield. Las soluciones precursoras se ensayan a

diferentes velocidades de corte $\dot{\gamma}$. El tiempo total de ensayo es 30 minutos y se registra la viscosidad cada minuto.

2.2. Aspectos teóricos

El modelo del proceso de gelificación de las soluciones precursoras en un flujo de corte considera que la viscosidad de corte es función del parámetro estructural $\lambda(t, \dot{\gamma})$ expresado (Ottone et al., 2009 y Deiber et al., 2011),

$$\eta(\lambda(t, \dot{\gamma}), \eta_{sol}) = \eta_{sol} / (1 - \lambda(\dot{\gamma}, t))^2 \quad (1)$$

donde η_{sol} es la viscosidad de la solución inicial. Asimismo, el parámetro estructural responde a una expresión cinética que contempla las velocidades de formación y destrucción de microestructura,

$$\dot{\lambda} = k(1 - \lambda)^{q(\dot{\gamma})} - X(\dot{\gamma})\lambda \quad (2)$$

donde $X(\dot{\gamma})$ es la función de rotura, k es una constante cinética y $q(\dot{\gamma}) > 0$ es el orden cinético del proceso de formación de microestructura.

El modelo reocinético se puede asociar al modelo viscosimétrico de Bingham,

$$\eta(t) = \tau_y(t) / \dot{\gamma} + \eta_p(t) = \eta_{sol} / (1 - \lambda(t))^2 \quad (3)$$

donde $\tau_y(t)$ es la tensión estructural y $\eta_p(t)$ es la viscosidad plástica asintótica para velocidades de corte altas; $\eta_p(t) > \eta_{sol}$ debido a la presencia de las uniones covalentes entre cadenas.

3. RESULTADOS

La Figura 1 muestra los valores experimentales (símbolos) y la predicción del modelo reocinético (línea llena) de la viscosidad de corte de las soluciones precursoras para dos valores de velocidad de corte. Seguidamente se observa la evolución del parámetro estructural evaluado a cada valor de la viscosidad de corte con la Ecuación (1) mientras que la línea llena corresponde a la predicción del modelo reocinético a través de la Ecuación (2) mediante el uso de $q(\dot{\gamma}) = (1.788 + 0.0145 \dot{\gamma})^{0.5}$, $X(\dot{\gamma}) = 1.15 \cdot 10^{-6} \dot{\gamma}^p$, $p = 1 / (0.56 + 0.0019 \dot{\gamma})$ y $k = 5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Estas funciones aplican para el rango de velocidades de corte bajo estudio $1.9 \text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 385 \text{ s}^{-1}$, el cual queda impuesto por el punto de percolación. Se observa que λ crece con el tiempo de maduración, indicando que el mecanismo de formación de microestructura a través de uniones químicas y físicas entre cadenas predomina sobre la ruptura mecánica de agregados alcanzando un equilibrio a tiempos largos.

En la Figura 2 se muestra la interrelación entre los datos experimentales de la viscosidad de corte y la predicción del modelo de Bingham para el estado microestructural a cada tiempo de maduración indicando el mecanismo de crecimiento y rotura de "clusters" como sugieren estudios previos.

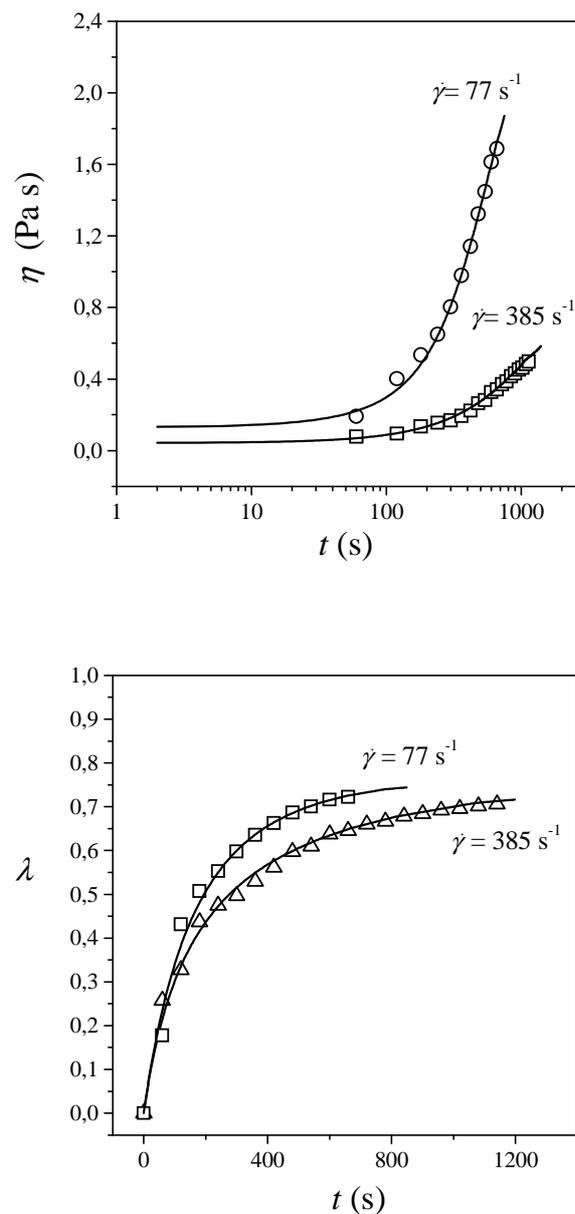


Figura 1. Viscosidad de corte η y parámetro estructural λ en función del tiempo t de maduración. Los símbolos representan datos experimentales de la viscosidad de corte y los valores del parámetro estructural calculados, respectivamente. Las líneas llenas son las predicciones numéricas del modelo reocinético.

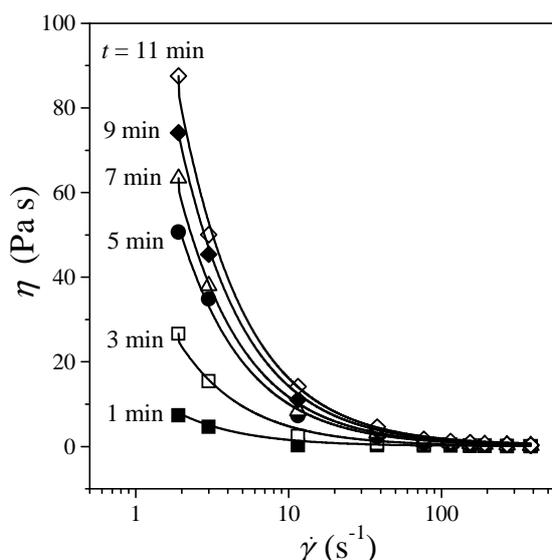


Figura 2. Viscosidad η en función de la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ para diferentes estados estructurales. La línea llena indica la predicción del modelo de Bingham.

4. CONCLUSIONES

Las predicciones del modelo reocinético generado previamente para uniones físicas y adaptado aquí para uniones covalentes, describen consistentemente la interrelación entre la viscosidad de corte y el parámetro estructural durante la maduración de soluciones precursoras de gelatina y GTA. Las respuestas reocinéticas de estas soluciones precursoras presentan cambios microestructurales involucrando la formación y destrucción de “clusters” en la aproximación al punto de percolación. El modelo de Bingham describe la reología de la solución precursora en cada estado microestructural.

5. REFERENCIAS

Ottone M. L., Peirotti M. B. y Deiber J. A. (2009). “Rheokinetic model to characterize the maturation process of gelatin solutions under shear flow”. *Food Hydrocolloids*, **23** (5), 1342-1350.

Deiber J.A., Peirotti M.B y Ottone ML. (2011). “Rheological characterization of edible films made from collagen colloidal particle suspensions”. *Food Hydrocolloids*, **25**, 1382-1392.