

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS

EN BIOPROCESOS

DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE HIDROGELES Y
AEROGELAS COMPUESTOS DE GOMA GELANA Y GEL DE *Aloe vera* (*Aloe
barbadensis*)

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS

PRESENTA:

HERNÁNDEZ BRIONES VERÓNICA GUADALUPE

DIRECTOR DE TESIS
DR. MIGUEL ÁNGEL RUIZ CABRERA



UASLP-Sistema de Bibliotecas

Repositorio Institucional Tesis Digitales Restricciones de Uso

DERECHOS RESERVADOS

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en este Trabajo Terminal está protegido por la Ley Federal de Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos.

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde se obtuvo, mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto o con fines de lucro, reproducción, edición o modificación será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Diseño y caracterización fisicoquímica de hidrogeles y aerogeles compuestos de goma gelana y gel de Aloe vera Barbadensis. by Hernández Briones Verónica Guadalupe is licensed under Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International

Este proyecto se realizó en el Laboratorio de Ingeniería en Alimentos, Laboratorio de Ciencia de Alimentos de Investigación y Laboratorio de Biopolímeros Alimentarios adscritos a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, en el periodo comprendido entre agosto de 2019 y agosto 2023, bajo la dirección del Dr. Miguel Ángel Ruiz Cabrera y fue apoyado por el Proyecto CONAHCYT CB2017-2018/A1-S-32348 Rol de los crioprotectores en los estados de equilibrio/no equilibrio y transición vítrea de matrices máximamente crioconcentradas a base de carbohidratos-proteínas.

El programa de Doctorado en Ciencias en Bioprocesos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Sistema Nacional de Posgrados de Calidad (SNP) del CONAHCYT, registro 000590. Número de la beca otorgada por CONAHCYT 743904. Número de CVU 483385.

Los datos del trabajo titulado Diseño y caracterización fisicoquímica de hidrogeles y aerogeles compuestos de goma gelana y gel de *Aloe vera* (*Aloe barbadensis*) se encuentran bajo el resguardo de la Facultad de Ciencias Químicas y pertenecen a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.



POSGRADO EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS
Tel: 826-23-00 ext. 6542

San Luis Potosí, S.L.P.
noviembre 26, 2024



DR. MIGUEL ÁNGEL RUIZ CABRERA
Facultad de Ciencias Químicas / UASLP
Presente. _

Estimado Dr. Miguel Ángel Ruiz Cabrera:

En base a su solicitud emitida a esta coordinación donde solicita la autorización para actualizar el título de tesis del trabajo de investigación realizado por la estudiante de Doctorado **Verónica Guadalupe Hernández Briones** cuyo título original es: **"Elaboración y caracterización fisicoquímica de sistemas multifuncionales a base de proteínas y polisacáridos"**.

Esta coordinación a mi cargo, y en común acuerdo con el Comité Académico del Posgrado (CAP), le comunica lo siguiente:

Ha sido **APROBADO** la actualización de título de tesis al trabajo de investigación de la estudiante de Doctorado **Verónica Guadalupe Hernández Briones**, el cual fue avalado previamente por su correspondiente Comité Tutorial, quedando registrado de la siguiente manera: **"Diseño y caracterización fisicoquímica de hidrogeles y aerogeles compuestos de agua gelana y gel de Aloe vera Barbardensi"**.

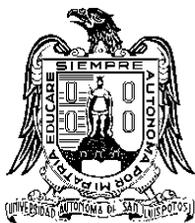
Sin más por el momento, le envío un cordial saludo.

ATENTAMENTE

www.uaslp.mx

Av. Dr. Manuel Nava Núm. 6
Zona Universitaria • CP 78210
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 24 40 al 46
fax (444) 826 2372

DR. JAIME DAVID PÉREZ MARTÍNEZ
Coordinador del Posgrado en Ciencias en Bioprocesos
Facultad de Ciencias Químicas / UASLP
01 (444) 826-2300 Ext. 6485 y 6542



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS

EN BIOPROCESOS

**DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE HIDROGELES Y
AEROGELAS COMPUESTOS DE GOMA GELANA Y GEL DE *Aloe vera* (*Aloe
Barbadensis*)**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTORADO EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS

PRESENTA:

HERNÁNDEZ BRIONES VERÓNICA GUADALUPE

SINODALES:

PRESIDENTE:

DRA. ALICIA GRAJALES LAGUNES _____

SECRETARIO:

DR. JAIME DAVID PÉREZ MARTÍNEZ _____

VOCAL:

DR. RAÚL GONZÁLEZ GARCÍA _____

VOCAL:

DR. MIGUEL ÁNGEL RUIZ CABRERA _____

VOCAL EXTERNO:

DR. MIGUEL ABUD ARCHILA _____

VOCAL:

DR. FIDEL MARTÍNEZ GUTIÉRREZ _____

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P.

DICIEMBRE DE 2024

INTEGRANTES DEL COMITÉ TUTORIAL ACADÉMICO

Dr. Miguel Ángel Ruiz Cabrera: Director de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias en Bioprocesos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S. L. P.

Dra. Alicia Grajales Lagunes: Tutora de tesis. Adscrita al Posgrado en Ciencias en Bioprocesos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S. L. P.

Dr. Jaime David Pérez Martínez: Tutor de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias en Bioprocesos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S. L. P.

Dr. Raúl González García: Tutor de tesis. Profesor Asociado al Posgrado en Ciencias en Bioprocesos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S. L. P.

Dr. Miguel Abud Archila: Tutor de tesis. Profesor Invitado al Posgrado en Ciencias en Bioprocesos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S. L. P.

Dr. Fidel Martínez Guitérrez: Tutor de tesis. Profesor Asociado al Posgrado en Ciencias en Bioprocesos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S. L. P.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
Facultad de Ciencias Químicas
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
Posgrado en Ciencias en Bioprocesos
Programa de Doctorado

Formato D5

Carta Cesión de Derechos

San Luis Potosí, SLP a diciembre / 08 / 2024

En la ciudad de San Luis Potosí el día 08 del mes de diciembre del año 2024. El que suscribe Verónica Guadalupe Hernández Briones Alumna del programa de Posgrado en Ciencias en Bioprocesos adscrito a la Facultad de Ciencias Químicas manifiesta que es autor(a) intelectual del presente trabajo terminal, realizado bajo la dirección de: Dr. Miguel Ángel Ruiz Cabrera y cede los derechos del trabajo titulado Diseño y caracterización fisicoquímica de hidrogeles y aerogeles compuestos de goma gelana y gel de Aloe vera (Aloe Barbadensis) a la **Universidad Autónoma de San Luis Potosí**, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir de forma total o parcial texto, gráficas, imágenes o cualquier contenido del trabajo si el permiso expreso del o los autores. Éste, puede ser obtenido directamente con el autor o autores escribiendo a la siguiente dirección mruiz@uaslp.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Nombre y firma del alumno



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
Facultad de Ciencias Químicas
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
Posgrado en Ciencias en Bioprocesos
Programa de Maestría

Formato M28

Carta de Análisis de Similitud

San Luis Potosí SLP a Diciembre/11/2024

L.B. María Zita Acosta Nava
Biblioteca de Posgrado FCQ

Asunto: Reporte de porcentaje de similitud de tesis de grado

Por este medio me permito informarle el porcentaje de similitud obtenido mediante Ithenticate para la tesis titulada Diseño y caracterización fisicoquímica de hidrogeles y aerogeles compuestos de goma gelana y gel de Aloe vera (Aloe barbadensis) presentada por Verónica Guadalupe Hernández Briones. La tesis es requisito para obtener el grado de Maestría en el Posgrado en Ciencias en bioprocesos. El análisis reveló un porcentaje de similitud de 16% excluyendo referencias y metodología.

Agradezco sinceramente su valioso tiempo y dedicación para llevar a cabo una exhaustiva revisión de la tesis. Quedo a su disposición para cualquier consulta o inquietud que pueda surgir en el proceso.

Sin más por el momento, le envío un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E

Dr. Jaime David Pérez Martínez
Coordinador del Posgrado en Ciencias en Bioprocesos

Agradecimientos

Doy gracias a mis padres, quienes siempre han sido mi mayor fuente de motivación y guía. Su amor incondicional, paciencia y sacrificio me han permitido llegar hasta aquí. Gracias por enseñarme el valor del esfuerzo, la perseverancia y la importancia de seguir mis sueños.

A Israel, por su amor, comprensión y constante apoyo a lo largo de todo este proceso. Gracias por estar siempre a mi lado y ser mi refugio en los momentos de incertidumbre. Tu confianza en mí ha sido fundamental para alcanzar este logro.

A mi hijo Alberto, por acompañarme en el transcurso de este camino. Tu presencia en mi vida ha sido la fuerza que me ha impulsado a seguir adelante.

A mis hermanos, por su solidaridad y confianza para cuando se me presentara alguna dificultad en el camino, me dieron el animo para afrontar los retos que generaron impacto en la vida diaria.

Al Dr. Miguel Ángel Ruiz Cabrera, por ser pieza fundamental en la dirección de esta tesis. Gracias por su guía y apoyo durante este trabajo de investigación.

A la Dra. Alicia Grajales Lagunes, Dr. Jaime David Pérez Martínez, Dr. Raul González García y Dr. Miguel Abud Arrchila, por compartir su conocimiento y experiencia, aportando siempre nuevas perspectivas que enriquecieron esta investigación.

Al Dr. Fidel Martínez Gutiérrez, Esmeralda y Luna, con quienes tuve la oportunidad de trabajar. Gracias por la disposición que tuvieron para compartir conocimientos.

A la Técnico MC Cecilia Rivera Bautista, por toda su ayuda dentro del laboratorio.

A CONAHCYT por la beca otorgada para el doctorado No. 743904 y el apoyo financiero a través de lo proyecto CB2017-2018/A1-S-32348.

A todos ustedes, mi más sincero agradecimiento.

RESUMEN

Los hidrogeles y aerogeles son materiales tridimensionales con alta capacidad de absorción de agua y propiedades mecánicas únicas, lo que los hace ideales para aplicaciones en las industrias alimentaria y biomédica. Actualmente, la necesidad de desarrollar materiales sostenibles y funcionales ha impulsado el estudio de biopolímeros naturales como la goma gelana de bajo acilo (LAGG) y el gel de *Aloe vera* (*Aloe Barbadensis*) (AVG). Sin embargo, se desconocen las condiciones óptimas para maximizar sus propiedades funcionales en aplicaciones específicas. El objetivo de este estudio fue diseñar y caracterizar hidrogeles y aerogeles compuestos de LAGG y AVG mediante la variación de pH (1, 4, 7), contenido de sólidos (0.25, 0.50, 0.75 w/v) y proporción de polímeros (66/33, 50/50, 33/66 LAGG/AVG). Los hidrogeles fueron preparados por entrecruzamiento físico, seguido de liofilización para obtener aerogeles. Se evaluaron parámetros como potencial zeta (ξ), capacidad de retención de agua (*WHC*), dureza, propiedades reológicas, densidad aparente y porosidad. Los hidrogeles mostraron valores de ξ de -23.3 ± 1.5 a 6.3 ± 0.2 mV, *WHC* entre $4.6 \pm 0.22\%$ y $98.9 \pm 0.16\%$, y dureza en el rango de 0.4 ± 0.15 N a 14.3 ± 0.81 N. En términos reológicos, el módulo de almacenamiento (G') variaron de 16,100 a 89,700 Pa, mientras que las temperaturas de transición de fase oscilaron entre 22 °C y 46 °C. Por otro lado, los aerogeles presentaron contracciones volumétricas entre 30.8 y 88.5%, densidades que fluctuaron entre 0.025 y 0.076 g/cm³ y porosidades superiores al 75%. Además, los análisis de textura revelaron durezas de 0.5 ± 0.2 a 4.1 ± 0.6 N, confirmando su alta resistencia mecánica. La capacidad de los aerogeles como emisores de antimicrobianos fue validada mediante pruebas con eugenol, demostrando un perfil de liberación sostenida durante más de 2 horas. En conclusión, los hidrogeles y aerogeles desarrollados poseen características ideales para aplicaciones industriales, como empaques alimentarios y sistemas de liberación controlada. Este estudio demuestra el potencial de los biopolímeros para el diseño de materiales sostenibles y funcionales, promoviendo su uso en la industria y contribuyendo a la transición hacia una economía circular.

Palabras clave: hidrogel, aerogel, goma gelana, *Aloe vera*.

ABSTRACT

Hydrogels and aerogels are three-dimensional materials with high water absorption capacities and unique mechanical properties, making them ideal for applications in the food and biomedical industries. The need to develop sustainable and functional materials has driven the study of natural biopolymers such as low acyl gellan gum (LAGG) and *Aloe vera* (*Aloe Barbadensis*) gel (AVG). However, the optimal conditions to maximize their functional properties in specific applications have yet to be discovered. This study aimed to design and characterized hydrogels and aerogels composed of LAGG and AVG by manipulating of pH (1, 4, 7), solid content (0.25, 0.50, 0.75 w/v), and the polymer ratio (66/33, 50/50, 33/66 LAGG/AVG). The hydrogels were prepared by physical cross-linking and freeze-drying to obtain aerogels. Parameters such as the zeta potential (ξ), water holding capacity (*WHC*), hardness, rheological properties, bulk density, and porosity were evaluated. The hydrogels presented ξ values from -23.3 ± 1.5 to 6.3 ± 0.2 mV, *WHC* values between $4.6 \pm 0.22\%$ and $98.9 \pm 0.16\%$, and hardness values in the range of 0.4 ± 0.15 N to 14.3 ± 0.81 N. In rheological terms, the storage moduli (G') varied from 16,100 to 89,700 Pa, whereas the phase transition temperatures ranged from 22 °C to 46 °C. On the other hand, the aerogels presented volumetric contractions between 30.8 and 88.5%, densities that fluctuated between 0.025 and 0.076 g/cm³ and porosities greater than 75%. In addition, texture analyses revealed hardnesses from 0.5 ± 0.2 to 4.1 ± 0.6 N, confirming their high mechanical strength. The capacity of the aerogels as antimicrobial emitters was validated by tests with eugenol, which demonstrated a sustained release profile for more than 2 hours. In conclusion, the developed hydrogels and aerogels have ideal characteristics for industrial applications, such as food packaging and controlled release systems. This study demonstrates the potential of biopolymers for the design of sustainable and functional materials, promoting their use in industry and contributing to the transition toward a circular economy.

Keywords: hydrogel, aerogel, gellan gum, *Aloe vera*.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
I. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	3
I.1 Hidrogeles	3
I.1.1 Biopolímeros usados para fabricación de hidrogeles	7
I.1.2 Preparación y síntesis de hidrogeles	9
I.1.2.1 Reticulación física	9
I.1.2.2 Reticulación química	10
I.1.3 Propiedades y caracterización de hidrogeles	12
I.1.4 Aplicaciones potenciales de los hidrogeles	16
I.2 Aerogeles	23
I.2.1 Materia prima para fabricación de aerogeles	24
I.2.2 Síntesis de aerogeles mediante proceso sol-gel	29
I.2.2.1 Secado a presión ambiente	32
I.2.2.2 Secado supercrítico	34
I.2.2.3 Liofilización	40
I.2.3 Caracterización de aerogeles	44
I.2.4 Aplicaciones potenciales de los aerogeles	47
I.3 Goma gelana	52
I.4 Gel de <i>Aloe vera</i> (<i>Aloe Barbadosensis</i>) (AVG)	57
I.5 Justificación	61
I.6 Hipótesis	62
II. OBJETIVOS	64
II.1 Objetivo general	64
II.2 Objetivos particulares	64
III. MATERIALES Y MÉTODOS	65
III.1 LAGG y AVG para elaboración de hidrogeles y aerogeles	65
III.1.1 Caracterización fisicoquímica del polvo AVG y soluciones de LAGG y AVG	65
III.2 Diseño de experimentos y síntesis de hidrogeles de LAGG/AVG	67
III.2.1 Caracterización fisicoquímica de hidrogeles de LAGG/AVG	68
III.2.1.1 Sinéresis	68
III.2.1.2 Capacidad de retención de agua (WHC)	68

III.2.1.3 Potencial zeta (ξ).....	69
III.2.1.4 Caracterización de la dureza de los hidrogeles	69
III.2.1.5 Análisis reológico	70
III.3. Análisis estadístico de los hidrogeles	71
III.4 Síntesis de aerogeles LAGG/AVG	71
III.4.1 Caracterización de los aerogeles LAGG/AVG	73
III.4.1.1 Contracción volumétrica total de los monolitos	73
III.4.1.2 Densidad aparente y porosidad de los aerogeles	74
III.4.1.3 Análisis del perfil de textura (TPA)	75
III.5 Análisis estadístico de los aerogeles.....	76
III.6 Pruebas de desempeño del aerogel como material emisor de antimicrobianos	76
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	79
IV.1 Hidrogeles	79
IV.1.1 Caracterización fisicoquímica del polvo AGV	79
IV.1.2 Espectrometría FTIR de LAGG y AVG.....	79
IV.1.3 Potencial zeta (ξ) de los hidrogeles LAGG y AVG	80
IV.1.4 Propiedades fisicoquímicas y texturales de los hidrogeles LAGG y AVG	81
IV.1.5 Propiedades reológicas de los hidrogeles LAGG y AVG.....	86
IV.2 Aerogeles	92
IV.2.1 Apariencia visual de los aerogeles.....	92
IV.2.2 Contracción volumétrica, densidad, porosidad y dureza de los aerogeles	93
IV.2.3. Curva de letalidad de los aerogeles cargados con eugenol	106
V. CONCLUSIONES	109
VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111
VII. ARTÍCULO	134

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla</i>	<i>Descripción</i>	<i>Página</i>
I.1	Propiedades del punto crítico de solventes orgánicos (Valcárcel Cases <i>et al.</i> , 1993).	36
I.2	Métodos de caracterización estructural y fisicoquímica de los aerogeles (Loy, 2003; Selvasekaran y Chidambaram, 2022).	46
III.1	Diseño experimental central compuesto centrado en las caras (FCCCD) para la elaboración de hidrogeles de LAGG/AVG.	66
IV.1	Factores y variables de respuesta determinadas en los hidrogeles de goma gelana de bajo acilo (LAGG) y gel de <i>Aloe vera</i> (AVG).	83
IV.2	Coefficientes de regresión (variables codificadas) de la ecuación (III.2) y valores de los parámetros estadísticos para diferentes respuestas de la Tabla IV.1 ($p < 0.05$).	84
IV.3	Factores y variables de respuesta determinadas en los aerogeles de goma gelana de bajo acilo (LAGG) y gel de <i>Aloe vera</i> (AVG).	93
IV.4	Coefficientes de regresión (variables codificadas) de la ecuación (III.2) y valores de los parámetros estadísticos para diferentes respuestas de la Tabla IV.3 ($p < 0.05$).	94

INDICE DE FIGURAS

<i>Figura</i>	<i>Descripción</i>	<i>Página</i>
I.1	Clasificación de hidrogeles en función de diferentes propiedades (Karchoubi et al., 2023).	4
I.2	Mecanismo de formación de gel electrostático entre una proteína y un polisacárido. pH_{ϕ} : pH de formación de complejos interpoliméricos, I_p : Punto isoeléctrico de la proteína (Le et al., 2017).	8
I.3	Proceso de injerto de un monómero en una estructura polimérica preformada para ramificación y reticulación infinitas (Gulrez et al.,2011).	11
I.4	Ilustraciones de varias técnicas convencionales aplicadas para realizar ensayos mecánicos en hidrogeles (a) estiramiento, (b) extensión de anillo, (c) compresión, (d) prueba de abultamiento hidráulico y (e) prueba de penetración (Ganguly et al.,2020).	15
I.5	Representación esquemática que muestra la amplia aplicabilidad de los hidrogeles y nanomateriales en la industria biomédica (Barrett-Catton et al., 2021).	16
I.6	Representación esquemática de la arquitectura de empaques absorbentes y proceso de hinchamiento del hidrogel por absorción de humedad (Casadey et al., 2020).	18
I.7	Comparación cualitativa de la textura de geles producidos por diferentes hidrocoloides (Sworn, 2009).	20

I.8	Cuatro categorías principales de espectros mecánicos en materiales alimentarios bajos en sólidos. (a) solución diluida, (b) solución entrelazada, (c) gel fuerte, (d) gel débil (Kasapis & Bannikova, 2017; Morris <i>et al.</i> , 2012).	21
I.9	Alimentos típicos creados con la ayuda de hidrogeles de polisacáridos en diferentes niveles de uso, bajo, medio y alto (Zhang <i>et al.</i> , 2020a).	22
I.10	Estrategias o métodos utilizados para la síntesis de aerogeles (Wei <i>et al.</i> , 2022).	27
I.11	Síntesis de aerogeles mediante el proceso sol-gel y eliminación de solvente (Maleki <i>et al.</i> , 2016).	30
I.12	Representación esquemática para la obtención de aerogeles, xerogeles y criogeles a partir de hidrogeles (Zou & Budtova, 2021).	31
I.13	Efecto del contenido de catalizador alcalino en el aspecto físico y propiedades de densidad y porosidad de aerogeles DDS/SiO ₂ fabricados mediante secado convencional a presión ambiente (Han <i>et al.</i> , 2023).	33
I.14	Diagrama esquemático de un dispositivo de secado supercrítico usando CO ₂ como SFC o cosolvente (Guastaferrero <i>et al.</i> , 2021).	35
I.15	Proceso de intercambio de solvente en hidrogeles y obtención de alcogeles (Schwan <i>et al.</i> , 2021; Tkalec <i>et al.</i> , 2015).	37

I.16	Proceso de fabricación de aerogel de sílica utilizando el secado supercrítico a alta temperatura. (a) Esquema de la configuración del molde y la prensa para el procesamiento de aerogel. (b) Variación de la presión y temperatura que ocurren durante el ciclo de 5 h para la fabricación del aerogel (Gauthier <i>et al.</i> , 2004).	39
I.17	Diagrama de fase del agua mostrando el proceso de congelación y sublimación del hielo durante un proceso de liofilización (Laughlin & Massalski, 2021).	41
I.18	Variación del área superficial específica con la concentración de aerogeles, criogeles y xerogeles de celulosa (El-Naggar <i>et al.</i> , 2020).	42
I.19	Diferentes formas de materiales de aerogeles disponibles (Adaptado de Smirnova y Gurikov, 2018; Zhu <i>et al.</i> , 2023).	43
I.20	Diagrama de flujo mostrando los pasos y materiales para obtención de aerogeles y etapas en los que se impregna la molécula objetivo o aceite esencial para obtención de aerogeles funcionalizados (Manzocco <i>et al.</i> , 2021).	50
I.21	Estructura química de la goma gelana de alto acilo (a) y bajo acilo (b) (Zia <i>et al.</i> , 2018).	52
I.22	Pruebas de barrido de temperatura para determinación de T_g durante enfriamiento (a) y T_m durante calentamiento en soluciones de HAGG a 3 °C/min. Determinación de la histéresis térmica en función de la concentración de cationes Na ⁺ y K ⁺ (c). (Flores-Huicochea <i>et al.</i> , 2013).	54

I.23	Planta de <i>Aloe vera</i> y sección transversal de hoja mostrando las capas interna, media y externa (Martínez-Burgos <i>et al.</i> , 2022).	57
I.24	Estructura química del acemanano (a) y glucomanano (b) (Minjares-Fuentes <i>et al.</i> , 2018; Martínez-Padilla & Casas-Alencáster, 2016).	58
III.1	Curva de compresión característica de hidrogeles (Kazemi-Taskooh & Varidi, 2021; Yuris <i>et al.</i> , 2018).	69
III.2	Proceso de elaboración de aerogeles en forma de monolitos mediante el método sol-gel y eliminación del solvente por liofilización.	71
III.3	Curva de doble compresión característica para determinación de propiedades texturales en aerogeles (Peleg, 2019).	74
III.4	Determinación de la concentración mínima inhibitoria (CMI) mediante el método de microdilución en caldo en 12 pocillos	76
III.5	Evaluación de la curva de letalidad del eugenol cargado en el aerogel contra <i>Escherichia coli</i> y <i>Staphylococcus aureus</i> .	77
IV.1	Espectros FTIR de hidrogeles puros a base de LAGG y AVG elaborados con un contenido fijo de sólido de 0.5 w/v y pH natural.	79

IV.2	Variación del potencial zeta (ξ) con el pH en hidrogeles puros a base de LAGG y AVG, elaborados con un contenido fijo de sólido de 0.5 w/v.	80
IV.3	Gráficos de superficie de respuesta que muestran el efecto del contenido de sólidos y el pH sobre el potencial zeta (a), <i>WHC</i> (b) y dureza (c) en hidrogeles elaborados con una proporción de polímero de 50/50. • Datos experimentales.	82
IV.4	Variación de G' (a) y G'' (b) con la frecuencia angular para hidrogeles compuestos binarios de LAGG/AVG a 5 °C y 0.05% de deformación.	86
IV.5	Dependencia de G' , G'' , η^* , y δ con la temperatura durante el barrido de enfriamiento de las soluciones LAGG/AVG de Exp 4 (a) y Exp 7 (b). Las figuras insertadas resaltan el rango de T_{pt} en ambos hidrogeles.	88
IV.6	Imágenes de hidrogeles LAGG/AVG en tubos de ensayo en posición invertida y retirados de los vasos de precipitado a la temperatura de 25 °C.	90
IV.7	Imágenes de aerogeles compuestos LAGG/AVG mostrando evidencia tangible del impacto del contenido de sólidos, pH y proporción de los precursores en la estabilidad y apariencia de los materiales.	92
IV.8	Gráficos de superficie de respuesta que muestran el efecto del contenido de sólidos y el pH (a), contenido de sólidos y relación de mezcla (b) y relación de mezcla y pH (c) sobre los valores de contracción volumétrica de aerogeles. • Datos experimentales.	96

IV.9	Gráficos de superficie de respuesta que muestran el efecto del contenido de sólidos y el pH (a), contenido de sólidos y relación de mezcla (b) y relación de mezcla y pH (c) sobre los valores de densidad (g/cm^3) de aerogeles. • Datos experimentales.	98
IV.10	Gráficos de superficie de respuesta que muestran el efecto del contenido de sólidos y el pH (a), contenido de sólidos y relación de mezcla (b) y relación de mezcla y pH (c) sobre los valores de porosidad (%) de aerogeles. • Datos experimentales.	100
IV.11	Gráficos de superficie de respuesta que muestran el efecto del contenido de sólidos y el pH (a), contenido de sólidos y relación de mezcla (b) y relación de mezcla y pH (c) sobre el volumen total (cm^3/g) de aerogeles. • Datos experimentales.	102
IV.12	Gráficos de superficie de respuesta que muestran el efecto del contenido de sólidos y el pH (a), contenido de sólidos y relación de mezcla (b) y relación de mezcla y pH (c) sobre la dureza (N) de aerogeles. • Datos experimentales.	103
IV.13	Actividad antimicrobiana de aerogeles impregnados con eugenol y colocados en espacios muertos de cajas Petri.	105
IV.14	Curva de letalidad del eugenol usando aerogel como vehículo difusor. (a) <i>Escherichia coli</i> , (b) <i>Staphylococcus aureus</i> y (c) <i>Salmonella typhi</i> .	106

INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles y aerogeles son materiales tridimensionales innovadores con propiedades únicas como alta capacidad de retención de agua, alta porosidad y excelentes características mecánicas y térmicas. Por lo tanto, son candidatos ideales para una amplia gama de aplicaciones en la industria alimentaria, biomédica, ambiental y energética. A diferencia de los materiales sintéticos, que dominan actualmente el mercado, los hidrogeles y aerogeles basados en biopolímeros ofrecen ventajas significativas en términos de sostenibilidad, biocompatibilidad y biodegradabilidad. Los hidrogeles son redes poliméricas reticuladas que pueden absorber grandes cantidades de agua o fluidos biológicos sin disolverse, lo que les otorga una estructura semisólida con propiedades mecánicas elásticas y viscoelásticas. Esta capacidad de hinchamiento es crucial para aplicaciones en alimentos funcionales, y liberación controlada de compuestos bioactivos. Por otro lado, los aerogeles, derivados de los hidrogeles mediante técnicas avanzadas de secado como la liofilización, destacan por su baja densidad, alta porosidad (hasta el 99%), gran área superficial y alta resistencia mecánica. Estas características los hacen útiles como matrices funcionales en sistemas de liberación controlada, empaques inteligentes, aislamiento térmico y absorbentes de humedad en empaques.

La industria alimentaria y biomédica ha mostrado un creciente interés en la sustitución de polímeros sintéticos por materiales naturales más seguros y sostenibles. Entre estos, LAGG y AVG se perfilan como opciones prometedoras debido a su alta capacidad de gelificación, disponibilidad y bajo impacto ambiental. LAGG, es un polisacárido aniónico derivado de *Pseudomonas elodea*, forma geles con propiedades mecánicas ajustables mediante la manipulación de factores como el pH y la concentración de sólidos. AVG, por su parte, contiene una mezcla de polisacáridos, vitaminas y antioxidantes que no solo mejora las propiedades funcionales de los hidrogeles, sino que también les confiere actividad antimicrobiana y beneficios para la salud. A pesar de estas ventajas, los hidrogeles y aerogeles basados en LAGG y AVG enfrentan desafíos importantes relacionados con la mejora de sus propiedades

mecánicas, reológicas y funcionales, necesarias para competir con materiales sintéticos a nivel industrial. Por ejemplo, las propiedades finales de los hidrogeles y aerogeles basados en LAGG y AVG, dependen críticamente de parámetros como el pH, contenido sólido y la proporción de polímeros utilizados durante su síntesis.

En este contexto, el presente trabajo tuvo como objetivo diseñar y caracterizar hidrogeles y aerogeles compuestos de LAGG y AVG, evaluando el efecto de diferentes condiciones de procesamiento sobre sus propiedades fisicoquímicas y funcionales. El estudio incluyó la preparación de hidrogeles mediante entrecruzamiento físico, seguido de procesos de liofilización para obtener aerogeles. Se analizaron parámetros clave como potencial zeta, capacidad de retención de agua, dureza, módulos de almacenamiento y pérdida, densidad aparente, porosidad y desempeño como matrices antimicrobianas. El enfoque propuesto permitió identificar las combinaciones de variables para maximizar el rendimiento de estos materiales en aplicaciones industriales. Los hidrogeles y aerogeles desarrollados no solo contribuirán al diseño de productos más sostenibles y funcionales, sino que también promoverán la transición hacia la economía circular en sectores clave. En el ámbito alimentario, por ejemplo, podrían ser utilizados en sistemas de empaque activo e inteligente para prolongar la vida útil de los productos y garantizar su calidad. En el ámbito biomédico, estos materiales podrían ser aplicados como matrices para la liberación controlada de fármacos y agentes terapéuticos.

La relevancia de esta investigación radica en su enfoque en biopolímeros naturales, que representan una alternativa viable frente a los polímeros sintéticos debido a su menor impacto ambiental y su capacidad para ser diseñados según las necesidades del sector. En resumen, este trabajo aborda un área emergente en el desarrollo de materiales avanzados, destacando la importancia de los hidrogeles y aerogeles de LAGG y AVG como soluciones sostenibles para aplicaciones industriales. Los resultados obtenidos contribuirán no solo al conocimiento científico, sino también a la implementación práctica de materiales biodegradables y de alto desempeño en la industria alimentaria, biomédica y otras áreas estratégicas.

I. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

I.1 Hidrogeles

El interés por desarrollar hidrogeles con numerosas aplicaciones en diversos campos de los biomateriales comenzó con la síntesis del primer hidrogel a partir de metacrilato de hidroxietilo con dimetacrilato de etileno, por Wichterle y Lim en 1960, el cual fue utilizado con éxito como lentes de contacto blandos (Varghese *et al.*, 2020a; Varghese *et al.*, 2020b). Se les conoce como hidrogeles a los materiales blandos y húmedos consistentes de una red polimérica reticulada tridimensional con capacidad de hincharse al absorber y almacenar una cantidad sustancial de agua, componentes activos o fluidos biológicos, incluso hasta 400 veces su peso manteniendo su integridad estructural (Andrade-Batista *et al.*, 2019; Ilgin *et al.*, 2020; Martín-Illana *et al.*, 2022; El Hariri *et al.*, 2020). Sin embargo, el término de agua sustancial no ha sido claramente definida y varios autores han utilizado la expresión hidrogeles y geles de manera indistinta para cualquier estructura gelificada que contenga agua, lo que puede inducir a confusión en la interpretación (Le *et al.*, 2017).

La estructura tridimensional de los hidrogeles comprende una fase líquida, consistente en agua y una fase sólida consistente de polímeros o mezclas de polímeros por lo que se describen como sustancias intermedias entre una fase acuosa entre sólido y líquido ya que poseen características elásticas similares a un sólido y viscosas similares a un líquido (Zhang *et al.*, 2020d). La mayor parte del agua se retiene débilmente dentro de los microporos del gel, lo que hace que estos hidrogeles sean atractivos para aplicaciones biomédicas como andamios celulares, matrices para sistemas de biorreactores y procesos de bioseparación (Le & Turgeon, 2015). La nanoporosidad intrínseca de los hidrogeles también permite absorber moléculas activas como colorantes, medicamentos, nutrientes, entre otros. (Casadey *et al.*, 2020). Cabe destacar también que cuando el ambiente circundante en el que se encuentra es seco, el hidrogel puede liberar agua y retraerse, dispensando hasta alrededor de un 95% del agua almacenada en su estructura (Sudheer *et al.*, 2023).

La clasificación de los hidrogeles depende de sus propiedades físicas, naturaleza del hinchamiento, método de preparación, origen, cargas iónicas, fuentes,

tasa de biodegradación y naturaleza observada de entrecruzamiento como se muestra en la Figura I.1 (Ullah *et al.*, 2015; Casadey *et al.*, 2020). Por ejemplo, a los hidrogeles preparados a partir de polímeros sintéticos se conocen como hidrogeles químicos, mientras que a los elaborados a partir de polímeros naturales se les conoce como hidrogeles físicos (Martín-Illana *et al.*, 2022). En consecuencia, la estructura, la fuerza, la estabilidad y el tiempo de degradación de los hidrogeles depende en gran medida del tipo de polímeros usado para su elaboración y de los tipos de enlaces desarrollados entre las cadenas de los polímeros.

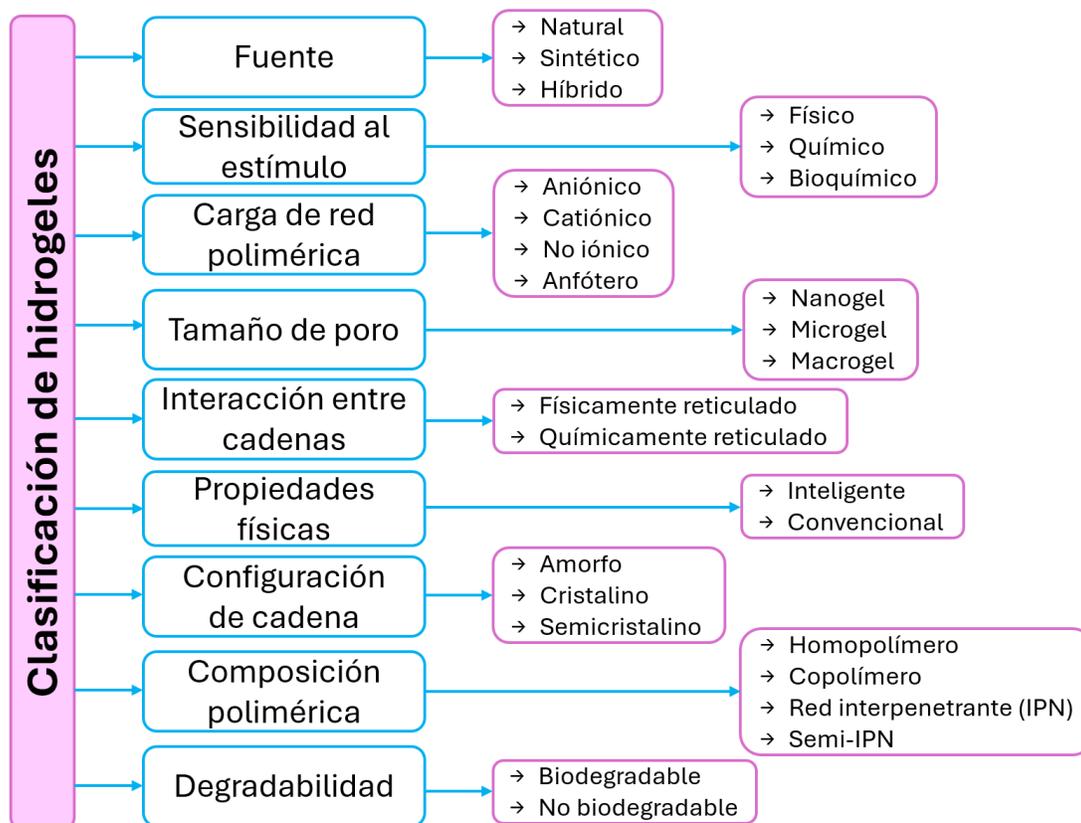


Figura I.1. Clasificación de hidrogeles en función de diferentes propiedades (Karchoubi *et al.*, 2023).

Generalmente, el enlace covalente suele estar involucrado en el proceso de reticulación de los hidrogeles químicos, mientras que interacciones hidrofóbicas, electrostáticas y puentes de hidrógeno están involucrados durante la reticulación de los hidrogeles físicos (Ilgin *et al.*, 2020). Los hidrogeles químicos se basan en cadenas de polímeros unidas de manera permanente entre sí mediante enlaces covalentes en puntos llamados entrecruzamientos. Es por eso que este tipo de gel también puede denominarse hidrogeles reticulados o de red unida covalentemente. El mecanismo de interacción entre reticulación y polímero depende de la relación estructural del polímero. Generalmente, los agentes reticulantes son reactivos de doble cabeza que interactúan con grupos funcionales de polímeros y considerados no GRAS, generalmente reconocidos como seguros por sus siglas en inglés (Asiyanbi *et al.*, 2017). La reticulación química se utiliza normalmente para formar estructuras tridimensionales permanentes, dando como resultado hidrogeles sólidos/semisólidos irreversibles con estabilidad térmica y propiedades mecánicas fuertes. Por lo tanto, los hidrogeles químicos se caracterizan por no responder a cambios ligeros de temperatura, pH y/o fuerza iónica del ambiente (Asiyanbi *et al.*, 2017; Nair *et al.*, 2019). Por otro lado, productos de la industria de los combustibles fósiles y agentes reticulantes se utilizan durante la elaboración de hidrogeles químicos, por lo tanto no son degradables, no pueden reciclarse fácilmente y no se aplican en la industria alimentaria debido a posibles problemas de toxicidad. Para la biodegradabilidad de los hidrogeles, se introducen en los hidrogeles enlaces lábiles que pueden estar presentes en los enlaces cruzados o en la estructura de la red.

Otra categoría son los hidrogeles híbridos, formado por la combinación de hidrogeles reticulados físicos y químicos debido a una interacción electrostática, los cuales son empleado para superar las desventajas de utilizar únicamente hidrogeles físicos o químicos con una alta capacidad de absorción de líquido en un amplio rango de pH y una mayor sensibilidad a los cambios de pH que los hidrogeles químicos puros (Ullah *et al.*, 2015).

Dependiendo del método de preparación se pueden tener hidrogeles homopoliméricos derivados de una única especie de monómero, unidad estructural

básica que comprende cualquier red polimérica. Hidrogeles copolímericos compuestos por dos o más especies monoméricas diferentes con al menos un componente hidrófilo, dispuestos en una configuración aleatoria, en bloque o alterna a lo largo de la cadena de la red polimérica. Hidrogeles de red interpenetrante obtenido de dos componentes poliméricos sintéticos y/o naturales reticulados independientes, contenidos en forma de red (Ullah *et al.* 2015; Ahmed, 2015).

Dependiendo del estado físico, los hidrogeles son clasificados como amorfos, semicristalinos y cristalinos. Como fue mencionado anteriormente, interacciones Van der Waals, enlaces de hidrógeno y electrostáticas, predominan en los hidrogeles físicos resultando no evidente una clasificación en función del tipo de enlace. Sin embargo, como hidrogeles sólidos son considerados a aquellos que mantienen su estado físico a la temperatura ambiente. Por lo tanto, los hidrogeles líquidos a temperatura ambiente son líquidos en fase, pero a una temperatura específica desarrollan una fase elástica similar a un tejido blando, con lo cual pueden ser inyectables en sitios objetivo debido a sus propiedades reológicas (Varaprasad *et al.*, 2017). Una descripción a detalle de la clasificación de hidrogeles en función de diferentes propiedades indicadas en la Figura I.1, puede encontrarse en Ullah *et al.* (2015) y Ahmed (2015).

Sin embargo, en medicina, alimentos y agricultura se prefieren a los hidrogeles físicos debido a que para su síntesis se utilizan fuentes biocompatibles, degradables, no tóxicas, de bajo costo y renovables (Ahmad *et al.*, 2023; Hajikarimi & Sadeghi, 2020). Los hidrogeles físicos se caracterizan también por no utilizar agentes de reticulación durante su protocolo de síntesis, ya que la red tridimensional de los hidrogeles se forma valiéndose de la respuesta del polímero a estímulos ambientales como son cambios de temperatura y/o de pH (Aswathy *et al.*, 2020). La principal característica de los hidrogeles obtenidos por métodos físicos es la reversibilidad de su enlace. Por tanto en el diseño y elaboración de hidrogeles físicos se debe tener un minucioso cuidado en variables como temperatura, pH, relación de mezcla de los polímeros, tiempo de gelificación y funcionalidad química. En este sentido, el desarrollo de hidrogeles físico ha sido considerado de primordial importancia porque en las

técnicas utilizadas para la obtención de hidrogeles físicos se utilizan recursos naturales donde la generación de residuos tóxicos son sustancialmente disminuidos (Slaughter *et al.*, 2009; Nair *et al.*, 2019). Aunque algunos hidrogeles físicos se han utilizados en áreas biomédicas principalmente para la administración deliberada de fármacos, ingeniería de tejidos, generación de andamios, fabricación de apósitos y como recubrimientos, agente espesante, modificador de la reología, el uso de hidrogeles en la industria alimentaria sigue siendo limitado por su baja resistencia mecánica y su rápida disolución (Andrade-Batista *et al.*, 2019; Xiang *et al.*, 2020, Sharma & Tiwari, 2020). En el apartado siguiente, solo será discutido acerca de polímeros naturales utilizados con mayor frecuencia para la elaboración de biohidrogeles.

1.1.1 Biopolímeros usados para fabricación de hidrogeles

Investigadores de todo el mundo siguen explorando una variedad de polímeros de origen biológico para la síntesis de hidrogeles en la que destaca la biomasa agrícola proveniente de desechos agrícolas de arroz, trigo, maíz y bagazo (Sudheer *et al.*, 2023). Estos desechos son ricos en celulosa, lignina y otros polímeros. Otros polisacáridos típicos son el almidón, pectina, alginatos, quitosano y ácido hialurónico que se encuentran en plantas, algas y animales y puesto que son tan abundantes, son biopolímeros económicos, fácilmente disponibles y son materiales con pesos moleculares que oscilan entre varios cientos de miles de Dalton y millones de Dalton. Una descripción a detalle de estos biopolímeros y tipos de hidrogeles derivados de éstos son discutidos y analizados en la literatura por Varghese *et al.* (2020b), Zhang *et al.* (2020d) y Sudheer *et al.* (2023). Además de factores extrínsecos como pH y temperatura, principalmente, el peso molecular influye enormemente en la gelificación haciendo que la concentración requerida para la gelificación varíe entre polisacáridos. Por ejemplo, concentraciones de sólido que oscilan entre 0,5 y 2%, han sido reportados para algunos polisacáridos (Le *et al.*, 2017).

Por otro lado, hidrogeles acoplados de proteínas y polisacáridos han sido considerados de primordial importancia para aplicaciones alimentarias (Khalesi *et al.*, 2020). Se utilizan comúnmente como ingredientes en productos alimenticios por sus importantes funciones en la estructura y estabilidad de los alimentos procesados, como

agentes espesantes, estabilizantes, gelificantes, emulsionantes y tienen el potencial de crear y modificar la estructura, textura, propiedades sensoriales y vida útil de los productos alimenticios (Le *et al.*, 2017). Las interacciones electrostáticas mediante acidificación in situ a temperatura ambiente, hasta un pH en el que ambas moléculas portan cargas opuestas netas son la base principal de métodos bien conocidos y eficientes para mejorar la estabilidad física, mecánica y las características texturales de una amplia gama de hidrogeles derivados de la combinación de estas dos moléculas (Alves *et al.*, 2020). En este contexto, son conocidos como geles electrostáticos o geles acoplados debido a la participación de dos moléculas diferentes para formar las zonas de como se muestra en la Figura I.2.

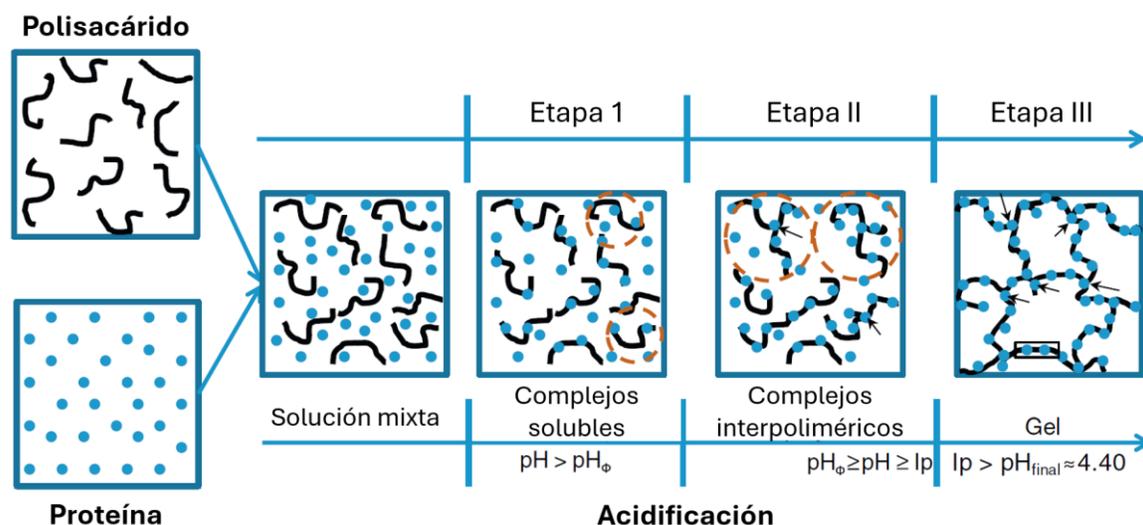


Figura I.2. Mecanismo de formación de gel electrostático entre una proteína y un polisacárido. pH_0 : pH de formación de complejos interpoliméricos, I_p : Punto isoeléctrico de la proteína (Le *et al.*, 2017).

Durante la acidificación (Etapa I), a medida que el pH se acerca al punto isoeléctrico de la proteína, la proteína se carga positivamente mientras que el polímero presenta grupos cargados negativamente (COO^-) dando como resultado la formación

de complejos solubles. A mayor disminución del pH, se agregan más proteínas en las cadenas del polisacárido y se reduce la carga neta de complejos solubles debido a la formación de zonas de unión donde dos cadenas de polisacárido podrían compartir las mismas moléculas de proteína (Etapa II). La asociación que se produce a medida que aumentan las interacciones asociativas electrostáticas, da como resultado una transición sol-gel en el punto de gelificación (Etapa III). Las interacciones electrostáticas dependen de factores ambientales (pH y fuerza iónica), densidad de carga del biopolímero y relación entre los polímeros (Le *et al.*, 2017). Los hidrogeles electrostáticos podrían ser aplicados en áreas similares a los hidrogeles de polímeros sintéticos, es decir, como sistemas de encapsulación y administración de fármacos mientras que sus usos en alimentos están limitados por el proceso de formación de gel y su estabilidad del pH, pero podrían usarse como modificadores reológicos y estabilizadores en emulsiones (Wijaya *et al.*, 2017; Le *et al.*, 2017). Como ventajas adicionales se menciona que se obtienen mediante un método de gelificación que no requiere ningún paso desnaturizante como ocurre con un hidrogel de pura proteína.

I.1.2 Preparación y síntesis de hidrogeles

Los hidrogeles se pueden sintetizar de varias formas químicas clásicas. Estos incluyen procedimientos de un solo paso como polimerización y reticulación paralela de monómeros multifuncionales, así como procedimientos de múltiples pasos que implican la síntesis de moléculas de polímero que tienen grupos reactivos y su posterior reticulación, posiblemente haciendo reaccionar polímeros con agentes de reticulación adecuados (Ahmed, 2015). En términos generales se pueden clasificar como método de reticulación física, método de reticulación química, polimerización, reticulación por radiación, los cuales se describen a continuación (Gulrez *et al.*, 2011; Song *et al.*, 2023).

I.1.2.1 Reticulación física

Este método se utiliza para la síntesis de geles físicos o reversibles porque es de relativa facilidad de producción, generalmente no se utilizan agentes reticulantes y por lo tanto no existe la necesidad de eliminar dichos compuestos antes de su

aplicación. La selección cuidadosa del tipo, concentración y pH del precursor puede conducir a la formación de una amplia gama de texturas de gel y actualmente es un área que recibe considerable atención, particularmente para la producción de hidrogeles a utilizarse en la industria alimentaria (Gulrez *et al.*,2011). El estado de los hidrogeles preparados mediante reticulación física es inestable a temperaturas altas lo que garantiza su degradabilidad y pueden no ser adecuados en aplicaciones que requieren un uso de largo término (Song *et al.*, 2023). La reticulación física puede lograrse mediante un calentamiento seguido de un enfriamiento (heating/cooling) de la solución polimérica donde la formación del gel se debe a la formación de hélices, la asociación de las hélices y la formación de zonas de unión. Por interacción iónica los polímeros pueden reticularse mediante la adición de contraiones di o trivalentes. Por coacervación compleja donde los hidrogeles se pueden formar mezclando un polianión con un polication seguidos de ciclos de congelación y descongelación (Freeze-thawing cycles). El mecanismo implica la formación de microcristales en la estructura debido a la congelación y descongelación (Gulrez *et al.*,2011). El proceso de gelificación aumenta la concentración de polímeros a medida que el agua se convierte en hielo. La contracción del espacio entre las cadenas de polímeros mediante la congelación del disolvente a granel mejora la formación de asociaciones lado a lado en las cadenas de polímeros. Esta técnica ha inducido durante siglos la formación de gel de kori-tofu, un producto alimenticio tradicional en Japón (Khalesi *et al.*, 2020).

I.1.2.2 Reticulación química

Los hidrogeles obtenidos por reticulación química también se denominan hidrogeles perpetuos debido a su mecanismo de síntesis, estabilidad térmica, estabilidad química y resistencia mecánica gracias a la formación de enlaces covalentes. Este proceso incluye estrategias de reticulación por polimerización de co-injerto, fotoreticulación, reticulación enzimática y la reticulación por radiación (Song *et al.*, 2023). Las técnicas generalmente involucran la introducción de reticulantes como el glutaraldehído, formaldehído, genipina, escuarato de dietilo, etilenglicol, epiclorhidrina entre la cadena polimérica para obtener la red de hidrogel reticulada de

varios polímeros sintéticos y naturales. Con dichos métodos se pueden fabricar hidrogeles con una amplia gama de aplicaciones, pero el uso de agentes químicos reticulantes son tóxicos y pueden dañar la salud humana (Gulrez *et al.*,2011, Bashir *et al.*, 2020). Por ejemplo, durante el proceso de polimerización por injerto las superficies de las cadenas poliméricas se activan mediante la acción de reactivos químicos o tratamientos con radiación de alta energía para unir los monómeros funcionales y fomentar ramificaciones y reticulaciones adicionales como se muestra gráficamente en la Figura I.3 (Gulrez *et al.*,2011).

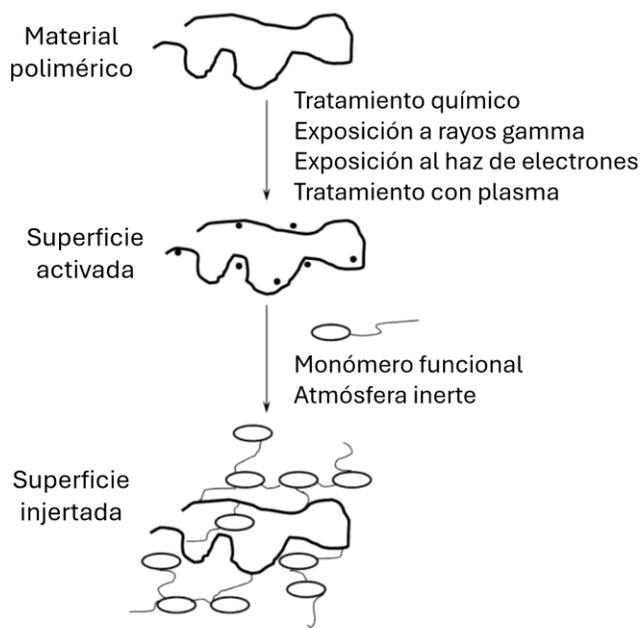


Figura I.3. Proceso de injerto de un monómero en una estructura polimérica preformada para ramificación y reticulación infinitas (Gulrez *et al.*,2011).

Para polimerizar sustancias insaturadas se puede utilizar radiación por alta energía, por ejemplo, rayos gamma y haces de electrones para la excitación y agua para la producción de radicales libres (Akhtar *et al.*, 2016; Gulrez *et al.*,2011). Debido

a la alta penetración y la amplia área de radiación del haz de electrones de alta energía, se produce al mismo tiempo la descomposición de las moléculas de agua y la reticulación de los polímeros, mediante la recombinación de radicales intermoleculares (Song *et al.*, 2023). La reticulación por radiación ha sido considerada como un método relativamente ecológico para preparar hidrogeles sin la ayuda de iniciadores y reticulantes químicos por lo que dichos hidrogeles se utilizan ampliamente en los campos biomédicos. Además, se considera una técnica con ventajas significativas, como facilidad, preparación rápida y bajo costo de producción (Bashir *et al.*, 2020). Por otro lado, también se utilizan enzimas para la reticulación de cadenas poliméricas y crear hidrogeles reticulados covalentemente. Los hidrogeles basados en polietilén glicol generados enzimáticamente son el ejemplo más frecuente. La interacción catalítica entre el grupo carboxamida y el grupo amina de la lisina es catalizada por esta enzima, lo que da como resultado un enlace amida entre los polímeros (Manzoor *et al.*, 2022). La reticulación enzimática tiene condiciones de reacción suaves y procesos con una velocidad de gelificación rápida y alta controlabilidad, se utilizan catalizadores químicos no tóxicos como peroxidasa, transglutaminasas, tirosinasa, lisil oxidasa y fosfatasas, garantizando la biocompatibilidad de los hidrogeles producidos (Song *et al.*, 2023).

I.1.3 Propiedades y caracterización de hidrogeles

El hinchamiento, la capacidad de retención de agua, propiedades mecánicas, biocompatibilidad y biodegradabilidad, entre otras son características muy importantes por considerar en los procesos de fabricación de los hidrogeles.

Los hidrogeles pueden inmovilizar una gran cantidad de agua en su matriz, aumentando su tamaño y volumen y este proceso se conoce como hinchamiento de un hidrogel. El hinchamiento de un hidrogel es importante para determinar otros parámetros, como el grado de reticulación, las propiedades mecánicas y su tasa de degradación (Madduma-Bandarage & Madihally, 2020). La relación entre cantidad molar de reticulante y cantidad molar de monómeros, así como la estructura química del hidrogel son algunos de los factores que afectan la propiedad de hinchamiento de

los hidrogeles (Hamidi *et al.*, 2023). Por ejemplo, los hidrogeles con relaciones de reticulación bajas pueden hincharse más que los hidrogeles altamente reticulados e hidrogeles que contienen grupos hidrófilos dentro de su estructura pueden hincharse más que los hidrogeles que contienen grupos hidrofóbicos. Generalmente, el hinchamiento de un hidrogel se estudia mediante técnicas sencillas manteniendo un hidrogel en agua destilada durante 48 horas y filtrándolo a través de un filtro de malla 30 (Madduma-Bandarage & Madihally, 2020). El porcentaje de hinchamiento se puede calcular usando la siguiente ecuación:

$$\text{Hinchamiento (\%)} = \frac{W_s - W_i}{W_i} * 100 \quad (I.1)$$

Donde W_i y W_s son el peso inicial del hidrogel y peso del hidrogel una vez hinchado, respectivamente. El cálculo de la fracción de gel, es otra técnica utilizada para estudiar la hinchazón y se puede calcular de la siguiente manera:

$$\text{Fraccion de gel (\%)} = \frac{W_s}{W_i} * 100 \quad (I.2)$$

El deshinchamiento de los hidrogeles también es importante. Para ello, se deja que los hidrogeles se hinchen en agua a temperatura ambiente y se registran las diferencias en el peso del hidrogel en diferentes intervalos de tiempo y se evalúa mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Retención de agua (\%)} = \frac{W_t - W_i}{W_s} * 100 \quad (I.3)$$

Donde W_t representa el peso del hidrogel en un tiempo establecido. La pérdida de peso total puede medirse después de deshidratar totalmente el hidrogel y está representada por la ecuación siguiente:

$$\text{Pérdida de peso (\%)} = \frac{W_f}{W_i} * 100 \quad (I.4)$$

Donde W_f es el peso final del hidrogel después de deshidratación. Sin embargo, la pérdida de peso puede atribuirse a la liberación de agua u otras sustancias que quedaron retenidas dentro de la red de hidrogel.

Entre las propiedades funcionales de los hidrogeles, una de las más importantes es la capacidad de retención de agua (*WHC*), definido como el contenido de agua del gel en equilibrio con su fase sérica (Alavi *et al.*, 2020). Por lo tanto, los hidrogeles en estados de desequilibrio y metaestables pueden expulsar agua y mostrar sinéresis. Esto último significa que la sinéresis disminuye a medida que aumenta *WHC* o viceversa. Los valores de *WHC* pueden ser calculados con la ecuación siguiente:

$$WHC (\%) = \frac{w_i - w_o}{w_i} * 100 \quad (I.5)$$

Donde w_i es la masa de agua en geles antes de la centrifugación y w_o la masa de agua liberada en el proceso de centrifugación (Alavi *et al.*, 2020).

Por otro lado, la resistencia mecánica de los hidrogeles es imprescindible para las distintas aplicaciones biológicas ya que éstos actúan como un componente de soporte de carga principal que frecuentemente se caracteriza por una combinación óptima de elasticidad, dureza, cohesividad, etc. Por ejemplo, se han desarrollado andamios de hidrogel para el reemplazo de cartílago que poseen alta resistencia y tenacidad a la fractura y se asemejan a la estructura del cartílago nativo (Mostakhdemin *et al.*, 2020).

Las propiedades mecánicas de los hidrogeles se pueden evaluar mediante numerosas técnicas, como el análisis de compresión y tensión y otras (Figura I.4) o pruebas basadas en frecuencia utilizando reometría y análisis mecánico dinámico (Bashir *et al.*, 2020). En las pruebas de tracción, dos empuñaduras del instrumento sujetan una tira de hidrogel sometida a una fuerza de tracción. Un experimento de prueba de tracción proporciona datos de tensión-deformación a partir de los cuales se pueden calcular el módulo de Young, el límite elástico y la resistencia máxima a la tracción. Una prueba de compresión mide la distancia de compresión de un hidrogel, que se coloca entre dos placas y se comprime aplicando presión (Madduma-Bandarage & Madihally, 2020). Las propiedades reológicas de los hidrogeles que dependen del tipo de estructura (asociación, entrelazamiento, enlaces cruzados) se pueden investigar mediante reometría (Gulrez *et al.*, 2011). Los experimentos

reológicos se llevan a cabo dentro de la región viscoelástica lineal (LVR) de los materiales investigados a una frecuencia definida. El LVR garantiza que las propiedades mecánicas de los hidrogeles no se vean afectadas por la magnitud de la tensión o deformación impuesta (Bashir *et al.*, 2020). Los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') se examinan como una función de la deformación (ϵ), tiempo y frecuencia angular (ω). Cuando $G' \gg G''$ a alta frecuencia durante un corto tiempo, el material tiene características bastante sólidas, y cuando $G' \ll G''$ a baja frecuencia durante un tiempo prolongado, entonces el material tiene un comportamiento líquido dominante. Además, la cinética de gelificación y la rigidez del gel son factores críticos que influyen significativamente en la aplicación del material (Gulrez *et al.*, 2011, Bashir *et al.*, 2020).

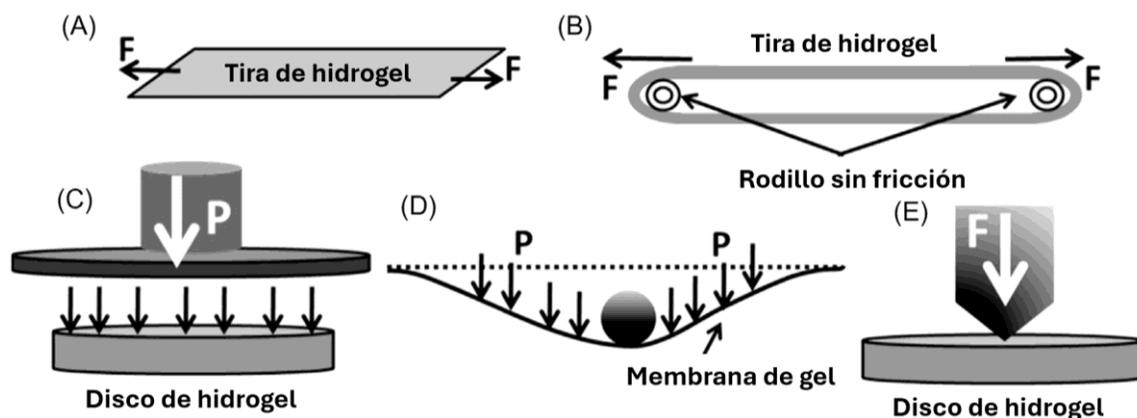


Figura 1.4. Ilustraciones de varias técnicas convencionales aplicadas para realizar ensayos mecánicos en hidrogeles (a) estiramiento, (b) extensión de anillo, (c) compresión, (d) prueba de abultamiento hidráulico y (e) prueba de penetración (Ganguly *et al.*, 2020).

La visualización superficial, estructuras y porosidad del hidrogel y determinación de los principales grupos funcionales químicos se puede determinar mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría ATR-FTIR,

respectivamente (Andrade-Batista *et al.*, 2019). Otras técnicas de análisis de caracterización de hidrogeles pueden ser consultadas en Karchoubi *et al.* (2023).

I.1.4 Aplicaciones potenciales de los hidrogeles

Los hidrogeles han sido catalogados como estructuras inteligentes cuyas características físicas y químicas son extremadamente importantes para la elección de sus aplicaciones. Por tanto, es crucial caracterizar las propiedades del hidrogel en condiciones similares a aquellas en las que se aplicará. Dentro de las características a menudo importante de los hidrogeles es la biocompatibilidad, similitud estructural con la matriz extracelular, propiedades termorresponsivas, resistencia mecánica, potencial de hinchazón, capacidad de retención de humedad y capacidad para encapsular y administrar células y agentes terapéuticos (Graham *et al.*, 2019; Casadey *et al.*, 2020; Barrett-Catton *et al.*, 2021). Por ejemplo, los hidrogeles proporcionan un entorno acuoso para las células, con capacidad de enviar nutrientes a las células y transportar productos de desecho desde las células (Tansaz *et al.*, 2018).



Figura I.5. Representación esquemática que muestra la amplia aplicabilidad de los hidrogeles y nanomateriales en la industria biomédica (Barrett-Catton *et al.*, 2021).

Debido a las propiedades anteriormente mencionadas, los hidrogeles se utilizan ampliamente en varias aplicaciones biomédicas como se muestra en la Figura I.5. Por ejemplo, como sistemas de administración prolongada o controlada de fármacos, lentes de contacto, biosensores, catéteres y estructuras de ingeniería de tejidos y reconstrucción de órganos, autoensamblaje de novedosos biomateriales, y los hidrogeles a base de recursos naturales se utilizan con mucha frecuencia en cosmetología (Crispim *et al.*, 2012; Drabczyk *et al.*, 2020). Los hidrogeles son también utilizados para procesos de cicatrización húmeda, al rehidratar los tejidos muertos mediante la limpieza de heridas secas, escamosas o necróticas (Alves *et al.*, 2020). En algunos casos, los hidrogeles son combinados con ligandos de adhesión celular para promover una mejor adhesión y proliferación celular (Tansaz *et al.*, 2018). Sin embargo, los hidrogeles también se aplican en la agricultura, es decir, en sistemas de riego o como absorbentes de contaminantes (Drabczyk *et al.*, 2020; El-Idrissi *et al.*, 2024).

Aunque la aplicación del hidrogel en la industria alimentaria aún está en su fase incipiente, en los últimos años, los estudios se han orientado hacia la mejora del beneficio de los hidrogeles para control de reología y textura, encapsulación y administración dirigida de biocomponentes y desarrollo de alimentos funcionales (Shewan & Stokes, 2013; Andrade-Batista *et al.*, 2019; Sudheer *et al.*, 2023). Dependiendo de su aplicación, los hidrogeles pueden presentar diferentes conformaciones estructurales ya sea como nanopartículas, micropartículas, recubrimientos, películas, microesferas y nanoesferas (Shewan & Stokes, 2013; Gholamian *et al.*, 2021). Por ejemplo, la mayoría de los hidrogeles para envasado de alimentos se elaboran como una estructura en forma de película (Casadey *et al.*, 2020). Para uso como modificadores de textura y reología en productos alimenticios como bebidas, dulces, aderezos para ensaladas y mayonesa, se recomienda hidrogeles en forma de perlas, micro y nanoesferas (Shewan & Stokes, 2013; Gholamian *et al.*, 2021).

La incorporación de hidrogeles en los sistemas de empaques alimentarios es una estrategia prometedora donde los hidrogeles son considerados materiales

innovadores y respetuosos con el medio ambiente que pueden extender la vida útil de los productos alimenticios y preservar las características sensoriales de los alimentos (Casadey *et al.*, 2020; Gholamian *et al.*, 2021). Por ejemplo, los hidrogeles podrían ser utilizados como sistemas de administración de compuestos activos, antimicrobianos, antioxidantes, saborizantes y colorantes o simplemente como hidrogeles superabsorbentes en sistemas de empaque dinámico para controlar la humedad generada por productos alimenticios con alto contenido de agua, como frutas, verduras y carnes (Andrade-Batista *et al.*, 2019). Dependiendo de la función, los empaques utilizados en alimentos se pueden clasificar como envases tradicionales, activos e inteligentes.

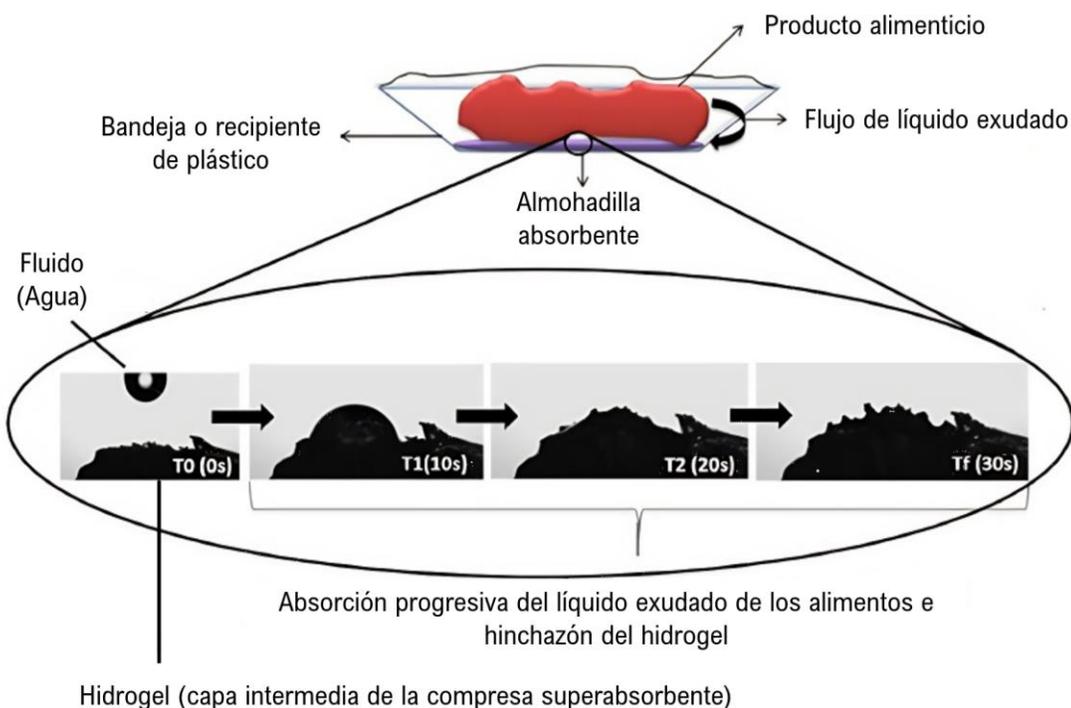


Figura I.6. Representación esquemática de la arquitectura de empaques absorbentes y proceso de hinchamiento del hidrogel por absorción de humedad (Casadey *et al.*, 2020).

De manera tradicional, el propósito de los empaques es la contención, protección, conveniencia y comunicación. El empaque activo interactúa directamente

con el producto alimenticio contenido o con el espacio libre para reducir o inhibir el crecimiento microbiano, lo que conduce a la extensión de la vida útil y/o la preservación de las características sensoriales del alimento mientras que el empaque inteligente transmite información de calidad y seguridad al consumidor (Casadey et al., 2020).

Debido a que los hidrogeles son capaces de absorber más del 100% de veces su peso seco en agua, la función principal de estos materiales en el envasado de alimentos podría ser el control de la humedad en el interior del envase como se muestra en la Figura I.6. Por lo tanto, el uso de hidrogel puede disminuir la actividad del agua, desacelerando el crecimiento de mohos, levaduras y bacterias que deterioran alimentos como las comidas listas para el consumo (vegetales recién cortados) y productos higroscópicos (polvo) o para disminuir el ablandamiento de productos secos y crujientes (patatas fritas, galletas) (Casadey *et al.*, 2020). En la actualidad, como materiales absorbentes de humedad en los sistemas de envasado de alimentos se basan principalmente en tecnologías de bolsitas o hidrogeles hechos de fuentes no biodegradables que pueden ser riesgosos para la salud e impactar negativamente al medio ambiente (Sudheer *et al.*, 2023).

Por otro lado, los hidrogeles también podrían ser utilizados en embalajes perforados de frutas y verduras para mejorar la retención de humedad, reducir la pérdida de peso, mantener la frescura del producto y a la vez facilitando el intercambio de los gases de oxígeno y dióxido de carbono de los productos alimenticios producidos por el proceso de respiración durante el transporte y almacenamiento. La encapsulación o incorporación de compuestos activos como antioxidantes, aceites esenciales, etc dentro de los hidrogeles y que estos pueden liberarse en los alimentos a velocidades controladas manteniendo una concentración predeterminada del compuesto activo en los alimentos, compensando el uso continuo de compuestos activos durante el almacenamiento es otro beneficio potencial de los hidrogeles (Shewan & Stokes, 2013).

Aunque los hidrogeles podrían ser una alternativa inteligente para disminuir el uso de materiales poliméricos a base de petróleo, su vida útil, costo de producción, resistencia mecánica y transparencia son motivo de verdadera preocupación cuando

se trata de producciones a escala comercial (Sudheer *et al.*, 2023). Cualquier intento que pueda mejorar tales propiedades merece atención. Por ejemplo, se ha demostrado que los hidrogeles híbridos o compuestos, o hidrogeles conteniendo nanopartículas tienen mejores propiedades mecánicas, térmicas y de resistencia al agua y, por lo tanto, podrían superar las principales barreras en las aplicaciones de envasado de alimentos y se está tratando de desarrollar nuevos conceptos para desarrollar hidrogeles comercialmente exitosos (Sudheer *et al.*, 2023).

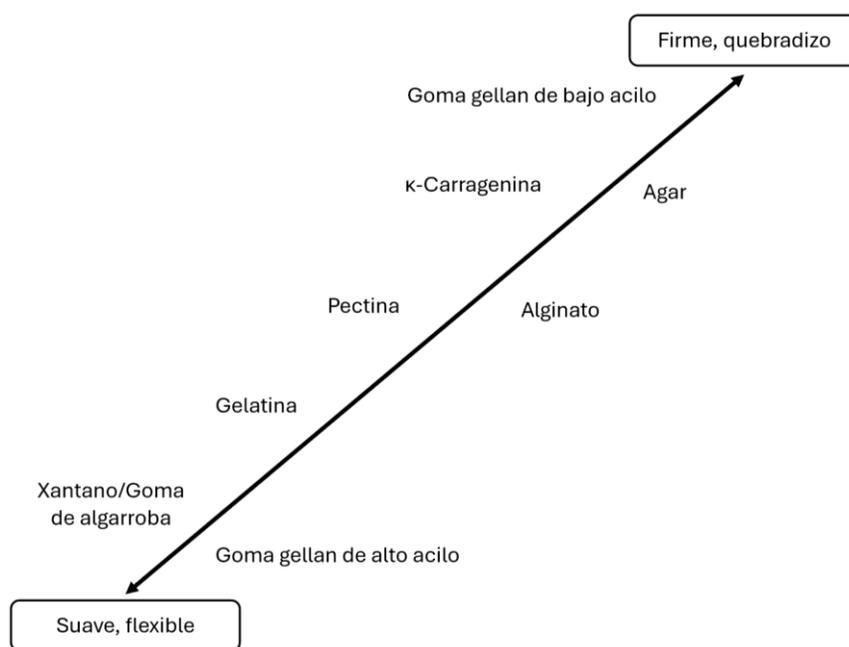


Figura I.7. Comparación cualitativa de la textura de geles producidos por diferentes hidrocoloides (Sworn, 2009).

Los hidrogeles son ampliamente utilizados como agentes espesantes, gelificantes, texturizadores de alimentos como mermeladas, jaleas, dulces, postres y yogur, en los que polímeros naturales pueden estar presentes como principales ingredientes formadores de sus estructuras (Zhang *et al.*, 2020d). La gelificación de polímeros naturales con diferentes composiciones químicas, conformaciones y estructuras de cadena puede crear distintas redes de gel, que dan lugar a diversas

texturas como se muestra en la Figura I.7. De acuerdo con la Figura I.7, la textura puede variar en función del tipo de polímero utilizado, es decir, de firme y quebradiza para goma gelana de bajo acilo (LAGG), agar y carragenina hasta texturas suaves y flexibles para gelatina, xantana y goma gelana de alto acilo (HAGG) y texturas intermedias para geles a base de alginato y pectina. Otros parámetros como la fuerza iónica, el pH y la temperatura influyen también en la formación de gel y consecuentemente en las propiedades del alimento al cual son aplicados (Zhang *et al.*, 2020d).

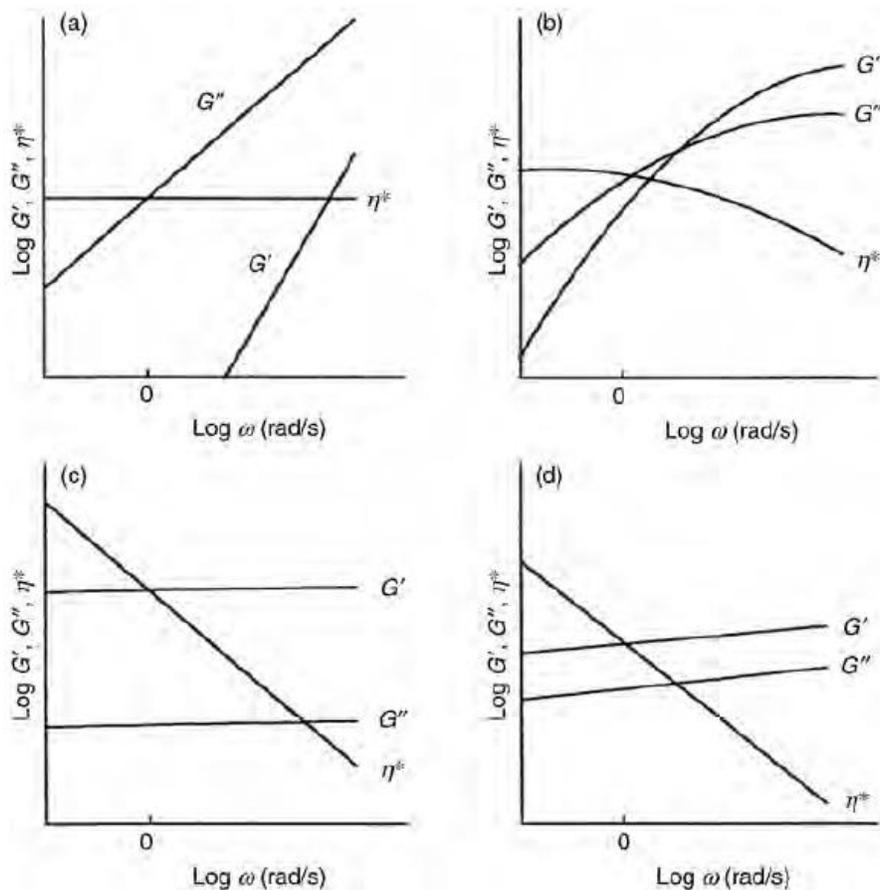


Figura I.8. Cuatro categorías principales de espectros mecánicos en materiales alimentarios bajos en sólidos. (a) solución diluida, (b) solución entrelazada, (c) gel fuerte, (d) gel débil (Kasapis & Bannikova, 2017; Morris *et al.*, 2012).

Por otro lado, el estado de gelificación de soluciones de polisacáridos y sistemas alimentarios bajos en sólidos pueden ser caracterizados mediante espectros mecánicos obtenidos mediante mediciones reológicas graficando el módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función de la frecuencia (ω) como se muestra en la Figura 1.8. Para soluciones diluidas, G'' es superior a G' en todo el rango de frecuencia y la viscosidad permanece constante (Figura 1.8a). Los pseudogeles (Figura 1.8b) generalmente muestran espectros mecánicos con fuerte dependencia de G' y G'' con la frecuencia y punto de cruce de G' y G'' a una frecuencia específica y disminución de la viscosidad. Los geles fuertes y geles débiles muestran valores de G' superiores al componente viscoso (G'') y decaimiento continuo de la viscosidad en todo el rango de frecuencia experimental (Figura 1.8c-d).

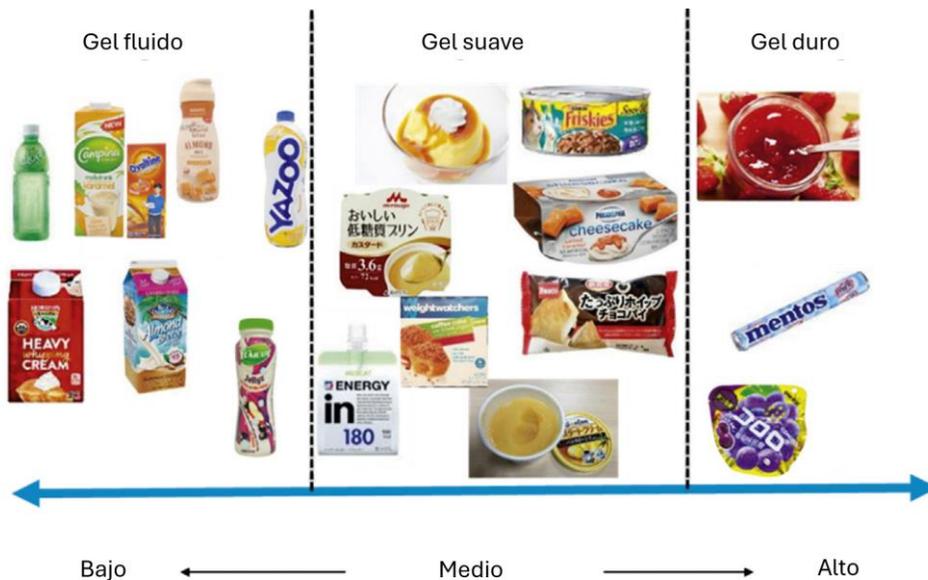


Figura 1.9. Alimentos típicos creados con la ayuda de hidrogeles de polisacáridos en diferentes niveles de uso, bajo, medio y alto (Zhang *et al.*, 2020a).

De acuerdo con la Figura 1.8 y Figura 1.9 pueden diferenciarse cuatro categorías principales de espectros mecánicos en el caso de los alimentos dependiendo de su

contenido de humedad y cantidad añadida de polisacárido, destacando los jugos de frutas y sopas de verduras como soluciones diluidas, la sopa espesa de almidón como solución entrelazada o pseudogeles, a la salsa kétchup y natillas como geles débiles y gelatina de mesa como gel fuerte (Kasapis & Bannikova, 2017; Zhang *et al.*, 2020d).

Por lo tanto, el estudio y caracterización de los mecanismos de gelificación, propiedades y funcionalidades de varios hidrogeles típicos de polisacáridos y sus efectos sobre las propiedades reológicas, estructurales, texturales y sensoriales de diversos sistemas alimentarios son de primordial importancia.

I.2 Aerogeles

Los aerogeles son materiales nanoporosos derivados a partir de hidrogeles en el que el componente líquido, generalmente agua, es reemplazado por aire mediante un proceso apropiado y metódico de deshidratación (Morris *et al.*, 2012). Un aerogel se define como una red coloidal o polimérica abierta que consta de partículas o fibras unidas y poco empaquetadas que se expande en todo su volumen mediante un gas exhibiendo bajas densidades y superficies específicas altas (Smirnova & Gurikov, 2018). Los aerogeles se definen como geles en los que el líquido ha sido sustituido por el aire, con características micro y nanoestructurales con contracción moderada de la red sólida. Consecuentemente, los aerogeles son materiales ultraligeros constituidos desde 95 hasta un 99% de espacio vacío confiriéndoles propiedades fisicoquímicas únicas como densidad extremadamente baja ($0.003\text{-}0.500\text{ kg/m}^3$), porosidad alta (80-99.8%), área superficial específica considerablemente alta ($100\text{-}1600\text{ m}^2/\text{g}$) y gran capacidad de absorción de líquidos (Smirnova & Gurikov, 2018; Maleki *et al.*, 2016; Mirmoeini *et al.*, 2023). Por ejemplo, el aerogel más ligero sintetizado es el aerogel de sílice, que es sólo tres veces más pesado que el aire (Ansari *et al.*, 2021). Los aerogeles también se describen como materiales de alta transparencia óptica, baja conductividad térmica ($0.046\text{-}0.053\text{ W/m}^\circ\text{C}$) con valores cercanos al del aire ($0.0267\text{ W/m}^\circ\text{C}$) y grandes capacidades de absorción acústica, ya que el aerogel de sílice con un espesor de 20 mm posee una pérdida de transmisión de 13 dB a 6400 Hz (Gauthier *et al.*, 2004; El-Naggar *et al.*, 2020; Ansari *et al.*, 2021).

Debido a las propiedades anteriores mencionadas, los aerogeles se han convertido en candidatos potenciales para una amplia gama de aplicaciones en varios sectores entre los que destacan el de construcción y aeroespacial como aislante térmico y acústico, tratamiento de aguas residuales como absorbentes de contaminantes, así como para el diseño de biomateriales con diversas aplicaciones en medicina, farmacia y alimentos (Maleki *et al.*, 2016; Ganesamoorthy *et al.*, 2021; García-González *et al.*, 2021; Manzocco *et al.*, 2021).

Los primeros aerogeles a partir de silicio y técnica de secado por fluido supercrítico para remoción del solvente fueron creados en 1931 por Samuel S. Kistler en un principio reconocidos con nombres como, humo congelado, humo azul, nube sólida, humo sólido, aire sólido, y desde entonces el aerogel de sílice ha sido el primer producto comercializable para mantas para aislamiento térmico (Azum *et al.*, 2021). En la actualidad, existen infinidad de investigaciones dirigidas hacia el diseño y fabricación de aerogeles con fines de aplicaciones distintas al aislamiento térmico, dando pauta a la utilización de diversos materiales y técnicas de síntesis para la obtención de bioaerogeles considerados como sistemas alimentarios de la tercera generación (Selvasekaran y Chidambaram, 2022, Mary *et al.*, 2022; Gupta *et al.*, 2023).

I.2.1 Materia prima para fabricación de aerogeles

En la actualidad, los aerogeles se pueden fabricar a partir de una amplia gama de materiales y cuyas propiedades fisicoquímicas y funcionales dependen del material utilizado. En este contexto, se han utilizado combinaciones de polímeros y obtener así aerogeles híbridos (Ganesamoorthy *et al.*, 2021). Entre los aerogeles inorgánicos, los elaborados a partir de circonia, alúmina, arcilla, sílice y otros óxidos han sido estudiados ampliamente debido a su estabilidad térmica y versatilidad química (El-Naggar *et al.*, 2020; Meti *et al.*, 2022). Sin embargo, tales materiales no son biodegradables y por otro lado son muy frágiles y por lo tanto su comercialización y aplicación industrial sigue siendo limitada en aplicaciones que requieren alta firmeza y resistencia (Zheng *et al.*, 2020; Meti *et al.*, 2022). Residuos agrícolas o las cenizas de

diversos desechos biológicos e industriales que contienen especies de sílice, como cáscara de arroz, bagazo, trigo y caña de azúcar han sido también utilizadas como materia prima para la producción de aerogeles inorgánicos (Smirnova & Gurikov, 2018; Dilamian & Noroozi, 2021; Panyo *et al.*, 2023).

Aerogeles orgánicos a partir de polímeros naturales y sus combinaciones como precursores han sido estudiados y propuestos con fines de aplicación industrial en la literatura (Betz *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2019; El-Naggar *et al.*, 2020; Selvasekaran & Chidambaram, 2021). Entre los polisacáridos más utilizados pueden mencionarse a la celulosa, lignina, almidón, quitosano, alginato, carragenina, agar, goma tragacanto, y pectina y como proteínas a la gelatina, colágeno, zeína, proteína de soya, suero de leche y huevo (Selmer *et al.*, 2015; Manzocco *et al.*, 2021; Ahmad *et al.*, 2021; Selvasekaran & Chidambaram; 2022; Lin *et al.*, 2023). Estos componentes se caracterizan por poseer una excelente capacidad de gelificación en la formación del hidrogel interactuando con el agua o un disolvente ya sea en presencia o no de copolímeros y agentes reticulantes. Como principales ventajas de los aerogeles orgánicos es que provienen de materias primas sostenibles, por lo tanto, son biodegradables, biocompatibles, libres de antigénicos y reconocidos como seguros para aplicaciones en áreas biológicas. Por ejemplo, estos biopolímeros están aprobados para su uso en productos alimenticios como agentes gelificantes, matrices portadoras, emulsionantes, espesantes y estabilizadores (Selvasekaran & Chidambaram; 2022). Para aplicaciones biomédicas, se ha encontrado que el almidón, celulosa, hemicelulosa, pectina, alginato, quitosano y quitina son la elección preferida, ya que los aerogeles producidos a partir de ellos poseen una porosidad particular, buenas propiedades mecánicas y similares a la biodegradación que justifican sus diversas aplicaciones biomédicas en diagnóstico y terapéutica (Ahmad *et al.*, 2021). Por otro lado, debido a su biodegradabilidad, abundancia y renovabilidad, el almidón es ampliamente reconocido como uno de los biopolímeros preferidos para la elaboración de empaques para uso alimentario (Mirmoeini *et al.*, 2023). Debido a las propiedades mecánicas y biodegradabilidad de estos aerogeles, podrían ser aptos no sólo en aplicaciones biomédicas y/o alimentarias sino también en catálisis, aislamiento

acústico, almacenamiento de residuos nucleares, aislamiento térmico y adsorciones (Zhen *et al.*, 2020; Ahmad *et al.*, 2021, Wei *et al.*, 2022).

Generalmente, las propiedades fisicoquímicas y mecánicas como textura, flexibilidad y funcionalidad de superficie de los aerogeles pueden mejorarse mediante el proceso de hibridación orgánico-inorgánica (Smirnova & Gurikov, 2018; Meti *et al.*, 2022). La combinación de dos polímeros es una forma de obtener un nuevo material que posea propiedades que los polímeros puros individuales no pueden proporcionar. Por lo tanto, en las últimas décadas, se han realizado considerables investigaciones sobre aerogeles híbridos, ayudando a mejorar la comprensión de los procesos sol-gel y su uso para desarrollar nuevos materiales híbridos. Los aerogeles híbridos se pueden clasificar como clase I o clase II, dependiendo de la interacción entre sus homólogos orgánicos e inorgánicos. Es decir, los hidrogel híbridos tipo I resultan de interacciones físicas como fuerzas de Van der Waals, fuerzas electrostáticas y enlaces de hidrógeno entre las fases orgánica e inorgánica. Por otro lado, los hidrogel híbridos tipo II implican fuertes interacciones químicas como enlaces covalentes entre las fases orgánicas e inorgánicas (Meti *et al.*, 2022). En este contexto, como ejemplos, una variedad de hidrogel híbridos a base de sílice-caseína, sílice-gelatina, sílica-quitosano, goma tragacanto-alcohol de polivinilo, y quitosano- polibenzoxazina-arcilla han sido propuestos (Soorbaghi *et al.*, 2019; Alhwaige *et al.*, 2020; García-González *et al.*, 2021; Selvasekaran & Chidambaram, 2022). De manera general se ha concluido que la relación o proporción de mezcla entre los componentes define significativamente las propiedades finales de los aerogeles obtenidos y que estos ofrecen un potencial casi ilimitado para el desarrollo de matrices a nivel a escala piloto y de producción. Así también, la porosidad y la superficie de los aerogeles se pueden adaptar controlando el pH y la fuerza iónica de la solución durante el proceso de gelificación.

Aunque se pueden obtener aerogeles ya sea variando los materiales precursores y parámetros como pH, temperatura, concentración y relación de mezclas entre los precursores, etc, el principio básico para su desarrollo se basa principalmente en tres pasos que consiste en la (i) gelificación polimérica o química convencional sol-gel, (ii) envejecimiento y (iii) secado (Maleki *et al.*, 2016; Ganesamoorthy *et al.*, 2021).

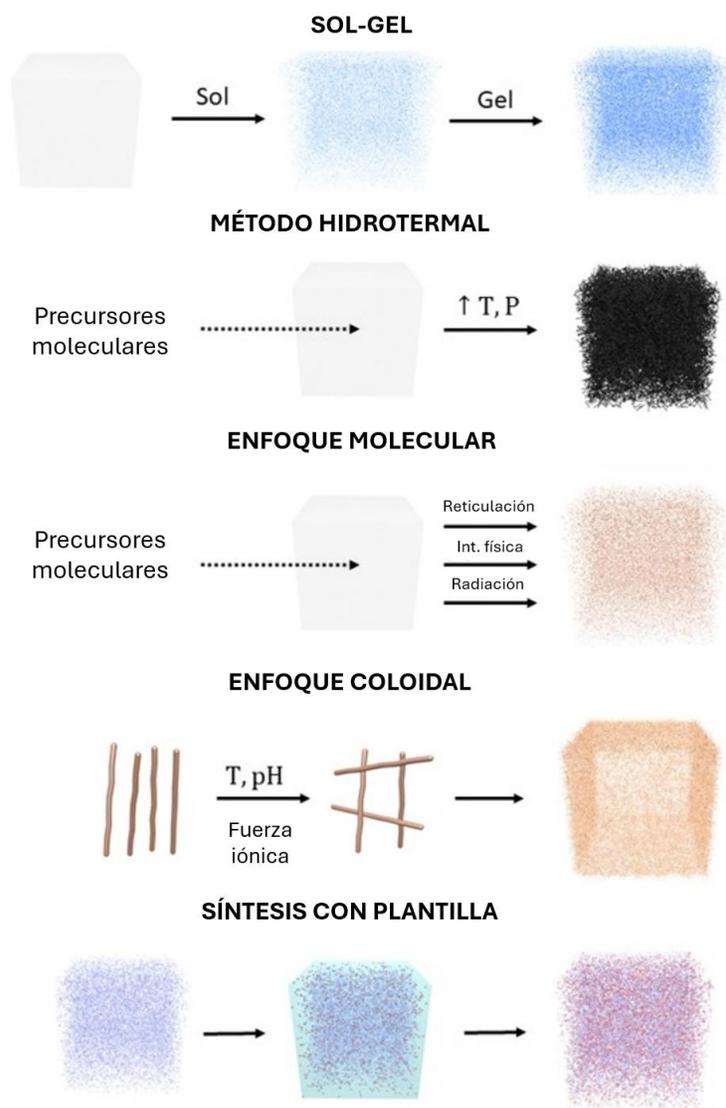


Figura I.10. Estrategias o métodos utilizados para la síntesis de aerogeles (Wei *et al.*, 2022).

Sin embargo, Wei *et al.* (2022) y Ganesamoorthy *et al.* (2021), sugieren además del método sol-gel, el método hidrotérmico, enfoque molecular, enfoque coloidal y síntesis por plantilla como se muestra en la Figura I.10.

Debido a que el método sol-gel es el método más utilizado y quizás el más sencillo para la síntesis de aerogeles a partir de precursores inorgánicos, orgánicos y aerogeles híbridos, este proceso se describirá a detalle posteriormente. En el método hidrotérmico los precursores son mezclados favoreciendo su reacción química en presencia de agua usando un entorno sellado y condiciones de temperatura y presión superiores a las ambientales seguido de un proceso de carbonización para la formación de esqueletos de carbonos. Este proceso también se le conoce como hidrocarbonización hidrotérmica (HTC) y los aerogeles son de color oscuro o negro. Recientemente debido a requisitos de sostenibilidad, su uso es cuestionable. En aquellos casos en que la formación de la red se fomente por reacciones de reticulación a baja temperatura o interacciones físicas/entrelazamiento entre precursores moleculares se le conoce como enfoque molecular. Como se puede ver en la Figura I.10, en el enfoque molecular también está considerada la reticulación por radiación en la cual se fomenta la creación de radicales libres en las moléculas, de modo que se mejore su reactividad y que éstas puedan interactuar entre sí (Wei *et al.*, 2022). El enfoque coloidal consiste en la formación de agregados impulsados por las condiciones del disolvente debido a cambios de temperatura, pH o fuerza iónica, los cuales influyen en la carga superficial de las moléculas impulsando su ensamblaje en un esqueleto sólido a través de la agregación coloidal limitada por difusión o limitada por reacción. La síntesis con plantillas se refiere al uso de una estructura o aerogel ya formado ya sea para la obtención de aerogeles híbridos o aerogeles con mayor funcionalización mediante la generación sucesiva in situ de moléculas y materiales funcionales en su estructura. Por ejemplo, este método ha sido utilizado para fabricación de aerogeles híbridos de celulosa y sílice sumergiendo un aerogel de celulosa ya formado y como plantilla en una solución de sílice. Con este método, han

sido fabricados también aerogeles de celulosa con nanopartículas de plata los cuales mostraron propiedades antimicrobianas (Wei *et al.*, 2022).

I.2.2 Síntesis de aerogeles mediante proceso sol-gel

En la Figura I.11, se muestran las etapas de producción y variables más importantes que modulan las propiedades micro-nanoestructurales del gel y consecuentemente en las propiedades macroscópicas del aerogel formado.

El primer paso consiste en la disolución de los precursores orgánicos o inorgánicos o mezclas en un disolvente deseado que puede ser agua, etanol, metanol, o mezclas durante un tiempo específico bajo agitación para la obtención del sol (Maleki *et al.*, 2016; Ganesamoorthy *et al.*, 2021). Después de que se forma una solución coloidal, las macromoléculas crecen en la solución, aumenta la viscosidad de la solución y se forma el gel. El término sol es básicamente sólido en líquido y gel es líquido en sólido. Por tanto, las condiciones de reacción como tipo y concentración de precursores, pH, temperatura, presencia o no de reticulantes, pueden ser variados para modificar la química y física del proceso sol-gel y dar lugar a una amplia gama de estructuras con diversas propiedades físicas y químicas y así obtener aerogeles de alto rendimiento. Por ejemplo, dependiendo del tipo de reticulación, el hidrogel puede denominarse hidrogel físico o hidrogel químico (Selvasekaran & Chidambaram; 2022). Sin embargo, hay que remarcar que los hidrogeles físicos se caracterizan por formar un gel en una solución acuosa sin ningún aditivo o tratamiento de gelificación adicional y que los geles se denominan hidrogeles cuando el disolvente utilizado es agua.

El gel puede ser transparente, translúcido u opaco, termorreversible o no dependiendo del precursor, tipo de reticulación y método utilizado para su preparación. La adición de un reticulante dependerá de si el tipo de reticulación a conseguir en la matriz es de naturaleza química o enlace hidrógeno e interacciones electrostáticas (Selvasekaran & Chidambaram; 2022). Los reticulantes son más comunes cuando la matriz de hidrogel principal se mezcla entre polímeros. Además, cuando se trata de materiales en contacto con alimentos, la elección y concentración del reticulante son importantes. Los reticulantes más comunes en los aerogeles utilizados como

almohadillas absorbentes son el gliceraldehído, el cloruro de calcio y el ácido cítrico (Gupta *et al.*, 2023). También son utilizados el uso de sales inorgánicas como cloruro de calcio, carbonato de calcio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, para robustecer las interacciones débiles alcanzadas en procesos de gelificación física.

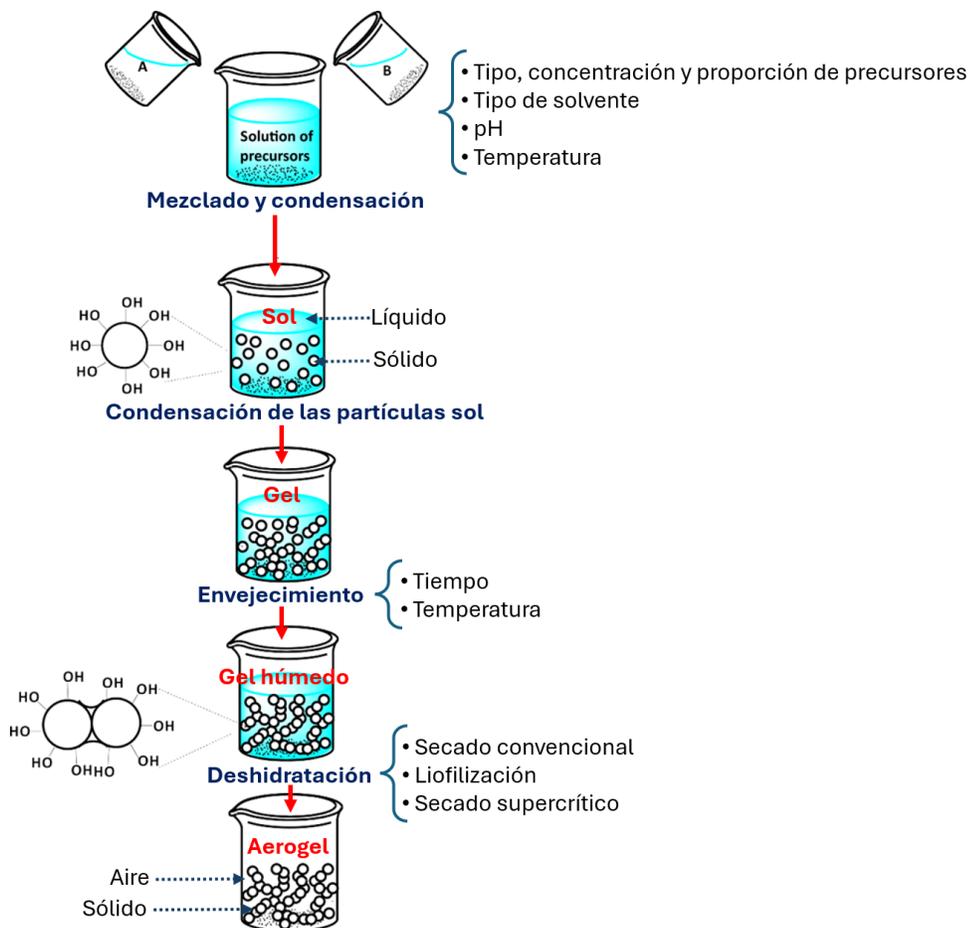


Figura I.11. Síntesis de aerogeles mediante el proceso sol-gel y eliminación de solvente (Maleki *et al.*, 2016).

El gel formado se mantiene durante unas pocas horas a varios días a temperatura controlada para fomentar la reticulación del polímero y obtener el gel húmedo. Este proceso se le conoce como envejecimiento. Una buena reticulación

suele dar como resultado, por ejemplo, geles monolíticos más fuertes que resisten el agrietamiento. Por lo tanto, durante el envejecimiento se deben evitar las grietas del gel, ya que provocan una mala formación de aerogel (Ganesamoorthy *et al.*, 2021). El término gel húmedo está asociado con la red tridimensional del polímero con una gran capacidad de absorber y retener una gran cantidad de disolvente mientras que el término red se refiere a los enlaces cruzados químicos, enzimáticos o físicos necesarios para mantener la estructura polimérica de grupos o dominios hidrófilos evitando la disolución de las moléculas de polímero en la fase acuosa (El-Naggar *et al.*, 2020).

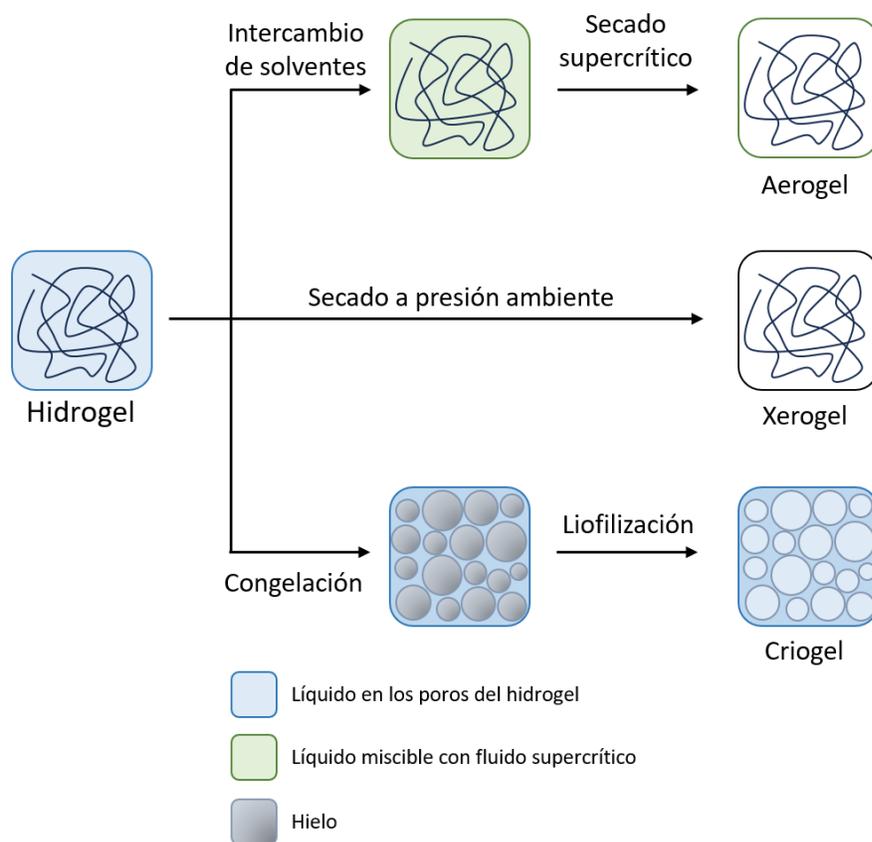


Figura I.12. Representación esquemática para la obtención de aerogeles, xerogeles y criogeles a partir de hidrogeles (Zou & Budtova, 2021).

Uno de los principales desafíos durante el proceso de conversión del gel húmedo en aerogel es la de eliminar el solvente mediante el secado sin destruir la arquitectura tridimensional del gel (Schwan *et al.*, 2021). Por lo tanto, es de suponerse que la porosidad y la superficie del aerogel se ven influenciadas principalmente por la técnica de secado utilizada (Wang *et al.*, 2019). El secado de geles húmedos es bastante complicado debido al desarrollo de tensión capilar en las paredes de los poros durante el secado, que es causado por la tensión superficial del líquido en la interfaz sólido-líquido-vapor.

El gradiente de tensión capilar desarrollada durante el secado es lo suficientemente fuerte como para provocar una contracción dimensional extrema en el gel, agrietar el gel o incluso colapsar al gel (Maleki *et al.*, 2016; Han *et al.*, 2023). Por eso se dice que en la producción de aerogeles, el secado una de las etapas más críticas porque también influye en la forma y propiedades fisicoquímicas del aerogel.

La Figura 1.12, muestra que pueden obtenerse tres tipos de material sólido, conocidos como aerogel, xerogel, criogel, dependiendo del método de secado utilizado en el proceso. Sin embargo, de manera práctica, el término aerogel se utiliza indistintamente tanto para material liofilizado como para material secado supercríticamente debido a que ambos métodos de secado se utilizan ampliamente para la obtención de aerogeles.

1.2.2.1 Secado a presión ambiente

El secado con aire se realiza en una estufa a presión y temperatura ambiente hasta lograr una masa estable del aerogel. Aunque el equipo utilizado es de fácil acceso y el método sea visualizado como una opción para reducir el costo y el consumo de energía, ha sido encontrado que se necesitan más de 48 h para eliminar el disolvente contenido en el gel (Zheng *et al.*, 2020). Así mismo, esta técnica de secado induce una enorme tensión física en los geles provocando contracciones y agrietamiento significativos. Por ejemplo, algunos geles híbridos orgánicos-inorgánicos pueden perder entre un 50 y 90% de su volumen original (Loy, 2003). Para disminuir esta contracción, los geles húmedos una vez formados son hidrofobizados

sumergiéndolos en disolventes hidrofóbicos como hexano, heptano y secados al aire de manera lenta, pero el proceso es muy prolongado. Otra alternativa, consiste en la adición de aditivos químicos como polietilenglicol (PEG), alcohol polivinílico (PVA) o tensioactivos para reducir los impactos negativos del secado y permitir el control del

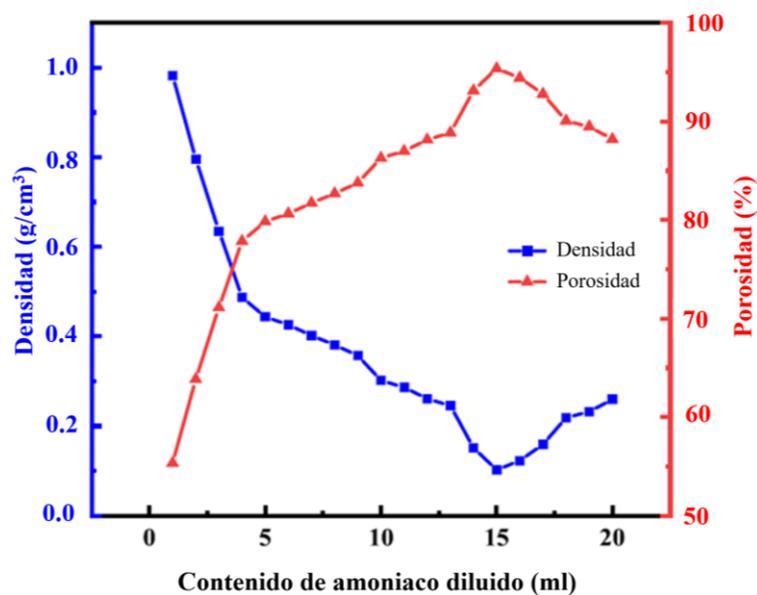


Figura I.13. Efecto del contenido de catalizador alcalino en el aspecto físico y propiedades de densidad y porosidad de aerogeles DDS/SiO₂ fabricados mediante secado convencional a presión ambiente (Han *et al.*, 2023).

tamaño de los poros, volumen y distribución de los poros (Maleki *et al.*, 2016; Han *et al.*, 2023).

La modificación hidrofóbica y engrosamiento de la estructura esquelética mediante la incorporación de dimetildietoxisilano (DDS) a diferentes concentraciones en el proceso sol-gel, permitió a Han *et al.*, (2023) elaborar aerogeles de SiO₂ con estructuras tridimensionales con diferentes niveles de retracción, densidad y porosidad como se muestra en la Figura I.13, utilizando el proceso de secado convencional a presión ambiente con un tiempo de 15 horas. Sin embargo, cabe remarcar que los aerogeles obtenidos son de carácter meramente químico.

Se han propuesto también el método de secado por microondas y el secado al vacío para ahorrar energía y tiempo debido a la utilización de menos calor en un corto tiempo, obteniendo aerogeles microporosos similares a los obtenidos mediante un proceso de liofilización (El-Naggar *et al.*, 2020). Sin embargo, el secado a presión ambiente podría ser considerado como una técnica prometedora y segura para fabricación de aerogeles en forma gránulos o polvos, en lugar de películas, fibras y monolitos, ya que el xerogel producido pierde generalmente su forma y muchas veces es pulverizado.

I.2.2.2 Secado supercrítico

El secado con disolventes supercríticos es catalogado como el método más atractivo y eficiente para preparar verdaderos aerogeles monolíticos de diferentes dimensiones, con daños mínimo en su microestructura y en menos tiempo que el requerido en procedimientos como el secado convencional a presión ambiente (Loy, 2003; Mary *et al.*, 2022). El secado supercrítico reduce la tensión superficial del gel a casi cero evitando la contracción y colapso, y produce aerogeles con área superficial mayor y poros predominantemente a nanoescala, con tamaños de poro promedio inferiores a 50 nm manteniendo excelentes propiedades texturales del gel húmedo pero en forma sólida (Wang *et al.*, 2019; El-Naggar *et al.*, 2020; Mary *et al.*, 2022).

El secado supercrítico se lleva a cabo colocando el gel en un autoclave bajo atmósfera inerte o reactor discontinuo de alta presión como el mostrado en la Figura I.14, y expuesto a un fluido supercrítico (SCF) como el metano, xenón, dióxido de carbono (CO_2) u óxido nitroso (N_2O) los cuales actúan como cosolvente durante el proceso (El-Naggar *et al.*, 2020; Ganesamoorthy *et al.*, 2021). El uso de SCF también evita la coexistencia de vapor y líquido (inexistencia de interfaces líquido-vapor), eliminando así los fenómenos de tensión superficial y capilaridad previniendo el colapso de los sistemas (alcogeles). Se debe proporcionar suficiente disolvente durante todo el proceso de secado para garantizar la consistencia de las condiciones supercríticas e inhibir la contracción y el agrietamiento del material sólido del aerogel.

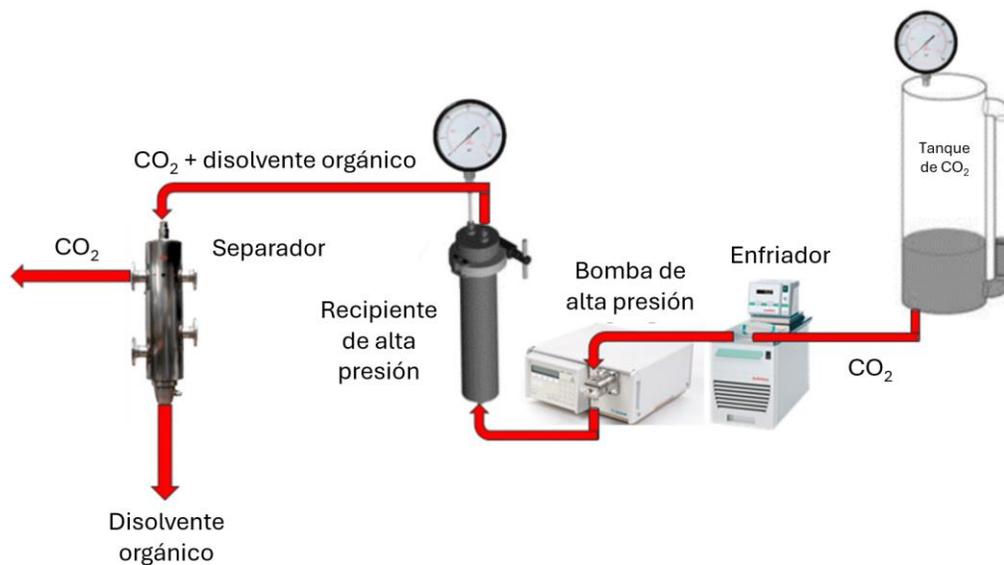


Figura I.14. Diagrama esquemático de un dispositivo de secado supercrítico usando CO_2 como SFC o cosolvente (Guastafarro *et al.*, 2021).

La temperatura y presión del reactor deben mantenerse por arriba de la temperatura crítica (T_c) y presión crítica (P_c) del disolvente atrapado en los poros del gel ventilando lentamente el disolvente supercrítico con extremo cuidado para evitar

explosiones (Loy, 2003; El-Naggar *et al.*,2020). El CO₂ es el fluido supercrítico más utilizado debido a que tiene una temperatura crítica baja (31 °C), una presión crítica relativamente baja (7.37 MPa), comparado a otros solventes orgánicos de la Tabla I.1, además es inerte, no inflamable, no tóxico, adecuado para aplicaciones a gran escala y generalmente reconocido como seguro (GRAS) (Ganesamoorthy *et al.*, 2021; Selvasekaran y Chidambaram, 2022). La utilización de CO₂ en el proceso se le conoce como secado supercrítico a baja temperatura. De acuerdo a la Tabla I.1, el N₂O presenta propiedades del punto crítico similar al CO₂ pero se caracteriza por ser un oxidante muy potente en su estado supercrítico (Ganesamoorthy *et al.*, 2021).

Tabla I.1. Propiedades del punto crítico de solventes orgánicos (Valcárcel Cases *et al.*, 1993).

Solvente	Fórmula	T_c (°C)	P_c (MPa)
Agua	H ₂ O	374.1	22.04
Dióxido de carbono	CO ₂	31.0	7.37
Acetona	(CH ₃) ₂ O	235.0	4.66
Óxido nitroso	N ₂ O	36.4	7.24
Metanol	CH ₃ OH	239.4	8.09
Etanol	C ₂ H ₅ OH	243.0	6.3

Por otro lado, es de primordial importancia tener en cuenta los datos de solubilidad del CO₂ o SCF utilizado en relación al disolvente atrapado en el gel ya que se ha encontrado por ejemplo que la solubilidad del agua en CO₂ es baja pero la acetona y el alcohol son altamente solubles en el CO₂. Por lo tanto, un proceso de intercambio de solvente o proceso llamado lavado, es generalmente requerido como pretratamiento antes del secado supercrítico. El agua del gel se reemplaza por otros líquidos como el etanol, isopropanol, acetona y metanol los cuales tienen una tensión superficial más baja que el agua y el gel obtenido se le llama alcogel como se muestra en la Figura I.15. La existencia de algunas gotas de agua en los microporos del alcogel

podría provocar modificaciones sustanciales en la estructura de los poros de los bioaerogeles tras el secado supercrítico (Selvasekaran y Chidambaram, 2022).

El intercambio de solvente se realiza colocando a los geles húmedos en el disolvente correspondiente para inducir la difusión del agua y solvente orgánico y reemplazar el agua dentro de los poros (Figura 1.15a). Se puede realizar de forma estática o dinámica reemplazando frecuentemente con disolvente nuevo hasta que se completa el intercambio (Figura 1.15b).

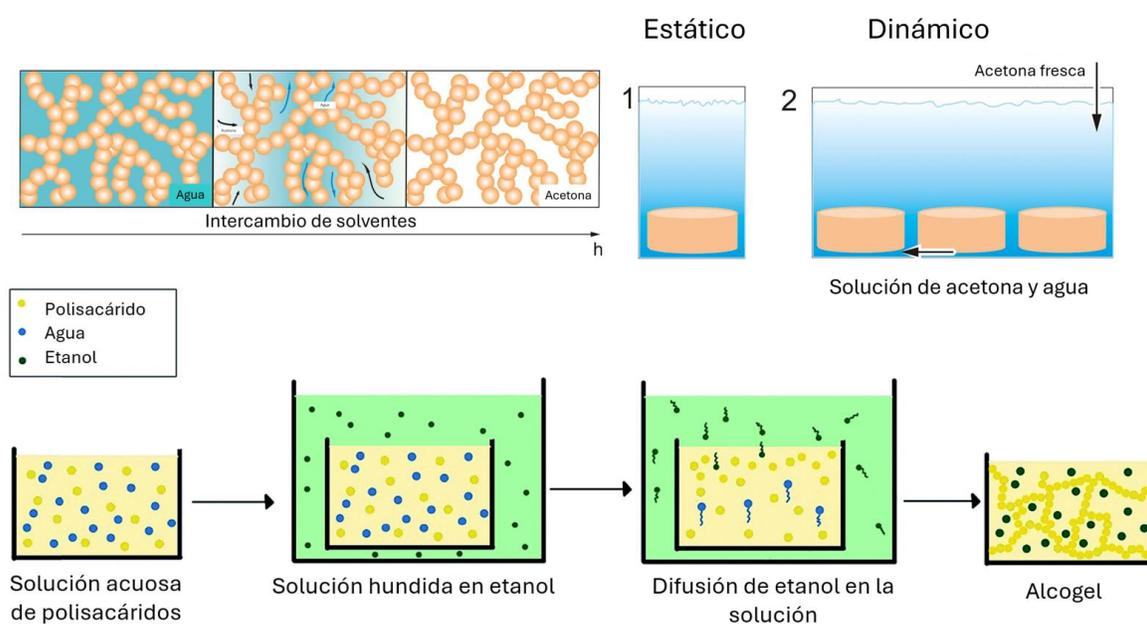


Figura I.15. Proceso de intercambio de solvente en hidrogeles y obtención de alcogeles (Schwan *et al.*, 2021; Tkalec *et al.*, 2015).

Se realiza usando un proceso de uno o varios pasos, generalmente inmediatamente después de la gelificación para evitar los efectos del envejecimiento de la estructura del gel (Kleemann *et al.*, 2018; Guastaferrero *et al.*, 2021). El intercambio de solvente de un solo paso consiste en la inmersión del hidrogel en solvente puro durante un tiempo establecido. Por ejemplo, Kleemann *et al.*, (2018) sumergieron los

hidrogeles en etanol 99.8% (w/w) al menos 4 horas o hasta alcanzar una concentración final de etanol de al menos 98% (w/w) en la solución circundante de gel.

El proceso de intercambio de solvente de varios pasos implica la inmersión secuencial del hidrogel en soluciones a diferentes concentraciones de alcohol, como el utilizado por Guastaferrero *et al.*, (2021) y Sivaraman *et al.*, (2022) consistente en inmersión a tiempos establecidos en solución desde 10, 30, 50, 75, 90 hasta 99 % etanol para la producción de aerogeles de agarosa y nanocelulosa, respectivamente. Cabe indicarse que tiempos de inmersión hasta de 12 horas han sido utilizados en la inmersión del hidrogel en alcohol al 99% (Guastaferrero *et al.*, 2021). Otros estudios como el reportado por Tkalec *et al.*, (2015) (Figura I.15c) sugieren el que el proceso de gelificación de polisacáridos ocurra directamente en alcohol para evitar la etapa de intercambio de disolvente antes del secado supercrítico y ahorrar tiempo en la obtención de los aerogeles. Lo cierto es que el proceso de intercambio de solventes ha sido caracterizado meramente por pruebas de error y estudios complementarios basados en la experimentación y modelado sobre difusión en medios porosos con miras a disminución de tiempo, costo y solvente son requeridos (Schwan *et al.*, 2021).

Es importante también remarcar que los valores de punto crítico de la mayoría de disolventes orgánicos de la Tabla I.1. son muy elevados con respecto al del CO₂, variando estos desde 235 a 374 °C y 4.7 a 22 MPa. Muchos de estos solventes son altamente inflamables y explosivos y el método de secado supercrítico a alta temperatura requiere un diseño adecuado y una operación cuidadosa del proceso. Algunos de estos solventes a estas condiciones pueden reaccionar con el material del gel y, en consecuencia, alterar las propiedades del aerogel, especialmente en el caso de polímeros orgánicos (Ganesamoorthy *et al.*, 2021).

A manera de ejemplo, un proceso de elaboración de aerogel inorgánico en forma de monolitos mediante secado supercrítico a alta temperatura propuesto por Gauthier *et al.*, (2004) es presentado en la Figura I.16. El proceso de fabricación consta de dos pasos principales, los cuales ocurren dentro del molde de forma continua. El primer paso es polimerizar la sílice para formar el sol-gel y el segundo es evacuar de forma segura la solución de agua y alcohol. Inicialmente, los precursores químicos del

aerogel se mezclan y vierten en el molde, incluyendo agua, metanol y hidroxido de amonio sin requerir el paso de intercambio de solventes. El molde se coloca en la prensa hidráulica y el procesamiento comienza aplicando y manteniendo una fuerza de restricción de 75 kN (Figura 1.16a). Después fue aplicado una rampa de

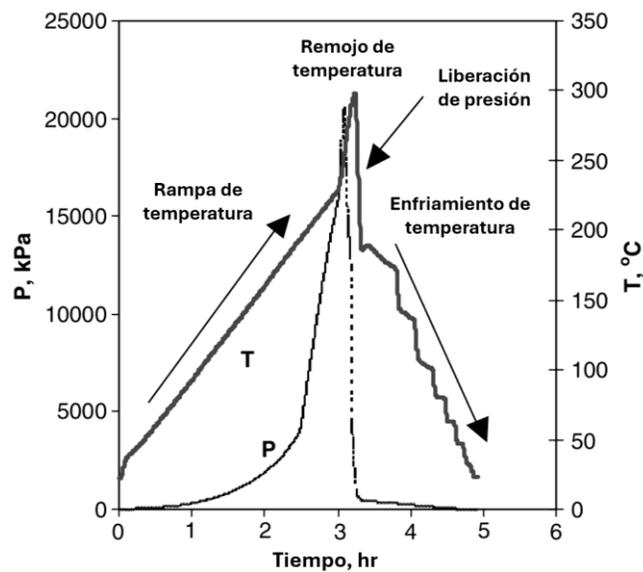
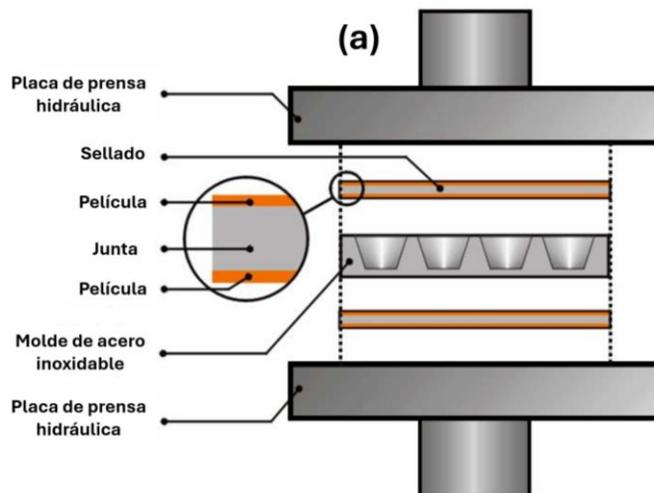


Figura I.16. Proceso de fabricación de aerogel de sílica utilizando el secado supercrítico a alta temperatura. (a) Esquema de la configuración del molde y la prensa para el procesamiento de aerogel. (b) Variación de la presión y temperatura que ocurren durante el ciclo de 5 h para la fabricación del aerogel (Gauthier *et al.*, 2004).

temperatura de 1.25 °C/min para calentar el molde desde la temperatura ambiente hasta una temperatura supercrítica en el rango de 265–300 °C. La presión interna del molde aumenta debido al aumento de temperatura, tal y como se muestra en la Figura 1.16b.

El tiempo total requerido para completar el proceso en este caso fue de 5 h. Con esta técnica, fueron fabricadas muestras de aerogel cilíndricas monolíticas de 22 mm de diámetro por 17 mm de alto. De acuerdo con los autores, este proceso puede catalogarse como rápido, simple y fácilmente automatizable puede hacerlo más adaptable a aplicaciones de fabricación en líneas de ensamblaje a gran escala e inherentemente seguro.

Sin embargo, el secado supercrítico requiere condiciones de altas presiones y altas temperaturas convirtiéndolo en un proceso desafiante y potencialmente peligroso. El uso de un gran volumen de solvente y el largo tiempo consumido durante el intercambio de solvente aumentan el costo general del proceso limitando significativamente sus posibilidades de escalamiento a escala piloto o industrial (El-Naggar *et al.*, 2020; Hang *et al.*, 2023).

I.2.2.3 Liofilización

La liofilización es un proceso en el que el agua se sublima mediante la transición directa del agua en estado sólido (hielo) a vapor, sin pasar por el estado líquido. El agua de los productos puede ser agua libre o agua ligada a la matriz mediante diversas fuerzas de enlace. El agua libre se congela, pero el agua ligada no se congela. Por lo tanto, toda el agua congelada y parte del agua ligada deben eliminarse en el proceso de liofilización. Por lo tanto, la liofilización puede ser un proceso complejo que requiere de la congelación del producto a menudo a presión atmosférica, un secado primario dominado por la sublimación del agua congelada y una etapa de secado secundaria dominada por el fenómeno de desorción hasta alcanzar la humedad requerida (Nowak y Jakubczyk, 2020).

De manera práctica y de acuerdo al diagrama de fases del agua mostrado en la Figura I.17; la eliminación del agua del producto mediante la liofilización se logra

disminuyendo la temperatura del agua por debajo del punto triple a presión constante, seguido de la aplicación de vacío a temperatura constante hasta alcanzar la sublimación del hielo. Una vez alcanzado la fase vapor, algunos liofilizadores cuentan con mecanismos que permiten calentar el producto a presión constante con la finalidad de disminuir el tiempo de proceso.

De acuerdo a la Figura I.12, los productos deshidratados mediante este método se denominan criogeles. Factores como la velocidad de congelación, la composición de la fase líquida y el contenido de agua, son factores decisivos que determinan la forma y tamaño del cristal y en consecuencia afectan a los poros de los aerogeles. Por ejemplo, cristales grandes dejan una estructura relativamente abierta en el aerogel después de la sublimación del líquido, mientras que cristales pequeños de hielos dejan

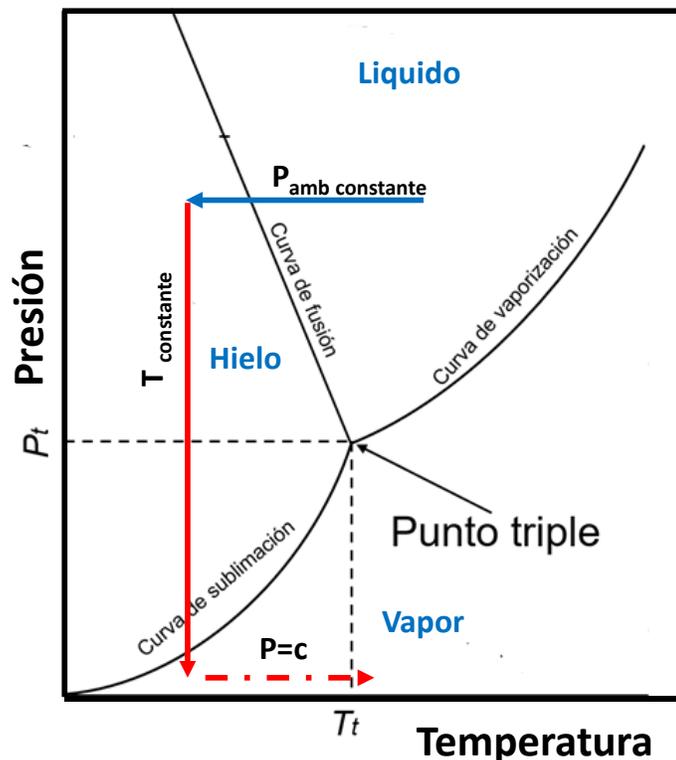


Figura I.17. Diagrama de fase del agua mostrando el proceso de congelación y sublimación del hielo durante un proceso de liofilización (Laughlin & Massalski, 2021).

espacios estrechos en el gel seco. La liofilización da como resultado la formación de poros más grandes que el proceso de secado supercrítico (El-Naggar *et al.*, 2020).

De manera general, los aerogeles deshidratados supercríticamente son superiores a la liofilización y al secado a presión ambiente en términos de calidad, pureza, área de superficie y porosidad; sin embargo, el costo de producción en el secado supercrítico es mayor (Ganesamoorthy *et al.*, 2021). Por ejemplo, el área superficial específica del aerogel de celulosa obtenida por secado supercrítico es muy alta en comparación con las obtenidas mediante liofilización y secado a presión ambiente, como se muestra en la Figura I.18.

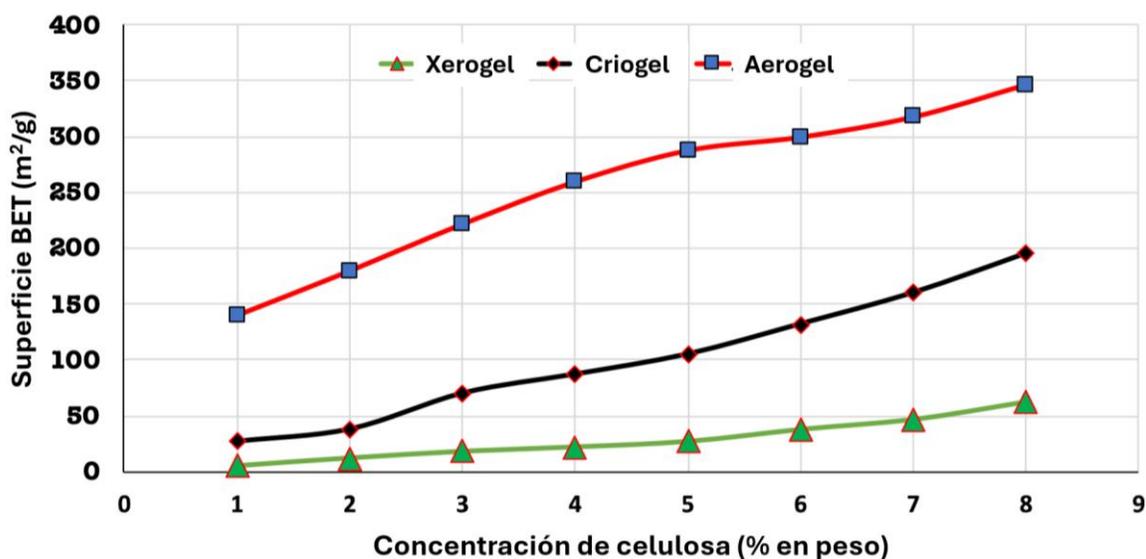


Figura I.18. Variación del área superficial específica con la concentración de aerogeles, criogeles y xerogeles de celulosa (El-Naggar *et al.*, 2020).

Una gran área de superficie interna específica se asocia con una alta capacidad de carga, y la alta estabilidad mecánica es necesaria para garantizar la conservación de la estructura durante los pasos de producción posteriores, el almacenamiento y el transporte (Kleemann *et al.*, 2018). Sin embargo, la técnica de liofilización se utiliza ampliamente en la fabricación de aerogeles superando inclusive al secado supercrítico

debido a su fácil aplicación, es un método más económico y rentable e idóneo para producir aerogeles porosos altamente ordenados y controlados (El-Naggar *et al.*, 2020). Además, el proceso de intercambio de disolventes y formación de alcogeles son omitidos durante un proceso de liofilizado. Entre los inconvenientes de la liofilización destacan la formación de microcristales, contracción estructural, alto consumo de energía y tiempo de procesamiento prolongado (Selvasekaran y Chidambaram, 2022).



Figura I.19. Diferentes formas de materiales de aerogeles disponibles (Adaptado de Smirnova y Gurikov, 2018; Zhu *et al.*, 2023).

Por otro lado, los aerogeles se pueden fabricar en distintas formas consistiendo en forma de monolitos, películas, microsferas, dependiendo de la forma del molde donde se produce la gelificación, pero también del proceso de secado utilizado como se muestra en la Figura I.19. Por lo tanto, el material con el que está fabricado el molde es igualmente fundamental como parámetros de síntesis y debe elegirse de tal manera que no tenga ninguna reacción con el sol, antes y después de la gelificación, y permita un fácil desmolde del gel húmedo (Maleki *et al.*, 2016). El secado a presión

ambiente podría ser considerado como una técnica prometedora y segura para fabricación de aerogeles en forma gránulos o polvos, mientras que monolitos, filtros o aerogeles con formas predefinidas pueden ser sintetizados mediante el secado supercrítico y la liofilización, aunque en este último el nivel de retracción sea un poco más importante que en el secado supercrítico.

I.2.3 Caracterización de aerogeles

Aunque existe una gran variedad de técnicas para la caracterización de los aerogeles como se muestra en la Tabla I.2, probablemente no es necesario la utilización de todas ellas, sino que depende más bien del uso pretendido para los aerogeles. Por ejemplo, la densidad, la porosidad, el tamaño de los poros, la superficie específica, propiedad mecánica, isoterma de absorción de humedad, morfología de la superficie y comportamiento térmico son de las características microestructurales esenciales de los aerogeles que deben ser caracterizados antes de su aplicación en la fortificación con micronutrientes y el envasado de alimentos (Mary *et al.*, 2022; Selvasekaran y Chidambaram, 2022). Además del área superficial específica, el tamaño y el volumen de los poros son factores importantes que determinan la textura final de los aerogeles. Mientras que para geles de sílice y híbridos orgánicos-inorgánicos, las mediciones del área superficial pueden ser todo lo que se necesita (Loy, 2003).

Los aerogeles con mayor superficie específica y poros pequeños podrían soportar un mayor contenido de carga cuando éstos sean utilizados como sistemas de administración de fármacos (Mary *et al.*, 2022). La densidad aparente de los aerogeles ($\rho_{aerogel}$) puede determinarse midiendo directamente el peso (masa) y el volumen (dimensiones). Un método alternativo para determinar la densidad aparente es utilizar un densitómetro de polvo, que mide el volumen de aerogeles que tienen una forma geoméricamente compleja. La densidad esquelética (ρ_s) del sólido compuesto se puede determinar de manera experimental utilizando un picnómetro de helio o de forma calculada a partir de las fracciones másicas (W_{si}) y de las densidades de los componentes puros (ρ_{si}) utilizados como precursores (Dilamian & Noroozi, 2021;

Selvasekaran y Chidambaram, 2022). El porcentaje de porosidad del aerogel, volumen total de los poros y densidad esquelética pueden determinarse respectivamente con las ecuaciones siguientes:

$$\text{Porosidad (\%)} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{aerogel}}}{\rho_s}\right) * 100 \quad (I.6)$$

$$V_{\text{poros}} = \frac{1}{\rho_{\text{aerogel}}} - \frac{1}{\rho_s} \quad (I.7)$$

$$\rho_s = \frac{1}{\frac{W_{s1}}{\rho_{s1}} + \frac{W_{s2}}{\rho_{s2}}} \quad (I.8)$$

Donde W_{s1} , W_{s2} , ρ_{s1} y ρ_{s2} representan las fracciones másicas y densidades esqueléticas de los precursores.

Las mediciones de sorción mediante un instrumento de adsorción volumétrica automática de nitrógeno permiten determinar la superficie específica de muestras de aerogel según una descripción teórica de la adsorción de gas multicapa (BET, de las iniciales de Brunauer, Emmett y Teller). El parámetro crítico obtenido mediante este análisis se llama S_{BET} y normalmente tiene unidades de m^2/g . Las propiedades mecánicas (resistencia a la flexión, resistencia a la compresión, módulo de compresión) de aerogeles a base de biopolímeros se evaluaron principalmente mediante técnicas de compresión. Dicha técnica consiste en colocar el aerogel entre dos placas y comprimirlo, la presión aplicada sobre la superficie del material poroso permite el cálculo de diferentes parámetros mecánicos como la dureza, adhesividad y cohesividad. Se ha observado que la distribución uniforme de los poros, la porosidad y la regularidad en el tamaño de los poros son uno de los factores críticos para la fabricación de aerogeles a base de almidón con buena resistencia mecánica (Mary *et al.*, 2022). La adición de agentes reticulantes mejora la dureza de las muestras de aerogel debido a la formación de una red de gel interconectada entre el almidón y el reticulante que resiste la compresión.

El aspecto más importante de un material aislante térmico es su resistencia al calor. La medición de la conductividad térmica de un aerogel se limita al monolito

únicamente mediante el método de placa caliente (guarded hot plate method), un aparato utilizado para medir la conductividad térmica del material aislante.

Tabla I.2. Métodos de caracterización estructural y fisicoquímica de los aerogeles (Loy, 2003; Selvasekaran y Chidambaram, 2022).

Técnica analítica	Propósito o propiedad medida en aerogel
Porosimetrías de adsorción-desorción de nitrógeno y de intrusión de mercurio.	Área superficial, distribución de tamaño de poros, volúmenes de poros
Difracción de rayos X	Determinación de la cristalinidad relativa o amorfosidad
Análisis termogravimétrico (TGA)	Estabilidad térmica
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	Información de curado, temperatura de transición vítrea y sinterización, conductividad térmica
Analizador de textura	Perfil de textura
Microscopía electrónica de barrido	Morfología, características estructurales
Microscopía de transmisión de electrones	Porosidad
Espectrometría infrarroja o Raman	Estructura molecular
Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.	Determinación del tipo de enlace y su interacción
Potencial zeta	Determinación de la estabilidad en suspensión de bioaerogeles.
Espectrometría UV	Cuantificación de la carga de micronutrientes de bioaerogeles.
Picnómetro de helio	Determinación de la densidad esquelética de poros abiertos presentes en bioaerogeles.
Balanza analítica	Medición de peso de aerogeles
Caliper (vernier) digital	Medición de volumen o dimensiones

La isoterma de absorción de humedad de los aerogeles se puede analizar utilizando el aparato de absorción dinámica de vapor o mediante el método de solución saturada de cloruro de potasio (KCl) para obtener una atmósfera con 83,6% HR a 30 °C y midiendo el peso del aerogel en función del tiempo hasta una masa constante. La capacidad de absorción de agua o aceite de los aerogeles se puede estudiar

sumergiéndolos en un exceso de agua o aceite y pesándolos periódicamente después de eliminar el exceso de agua o aceite. La capacidad de absorción de agua y aceite se puede determinar según la siguiente ecuación (Zhu *et al.*, 2023):

$$\text{Capacidad de absorción (\%)} = \frac{(w_1 - w_0)}{w_0} * 100 \quad (I.9)$$

Donde w_0 y w_1 son los pesos de los aerogeles antes y después hinchazón respectivamente. El contenido de agua de los aerogeles hinchados juega un papel importante en las aplicaciones biomédicas y farmacéuticas, ya que la adsorción del medio influye en el coeficiente de difusión de los solutos y en las propiedades mecánicas finales. Las propiedades de hinchamiento se ven afectadas por varios factores, incluyendo la naturaleza y concentración de los polímeros utilizados, y parámetros ambientales como la temperatura, el pH y la fuerza iónica (Thakur & Thakur, 2018).

El análisis térmico como el análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC), son herramientas valiosas para investigar las propiedades térmicas de los aerogeles. Estas técnicas pueden proporcionar información sobre la presencia de mezclas con bajo contenido eutéctico, la tasa de hidrólisis y el comportamiento de evaporación de los medicamentos crudos (Zhu *et al.*, 2023). El TGA se usa comúnmente para determinar el proceso de descomposición y la estabilidad térmica de aerogeles. TGA puede revelar el comportamiento de degradación térmica y las temperaturas de descomposición midiendo los cambios de peso del material en función de la temperatura. El análisis de propiedades térmicas también puede proporcionar información sobre la carga y el estado físico de los fármacos dentro de aerogeles de proteínas/polisacáridos.

I.2.4 Aplicaciones potenciales de los aerogeles

En áreas distintas a la alimentaria, los aerogeles han sido utilizado como catalizadores (Wang *et al.*, 2020a) microfiltros, fotocatalizadores, eliminación de colorantes, sistemas de almacenamiento de energía (Lin *et al.*, 2018), limpieza de derrames de petróleo (Wang *et al.*, 2020b) eliminación de contaminantes metálicos,

material aislante y adsorbentes para compuestos orgánicos (Jaafar *et al.*, 2021) y sistema de administración controlada de fármacos y aplicación de apósitos para heridas (Follmann *et al.*, 2020; El-Naggar *et al.*, 2020).

Sin embargo, el éxito de los aerogeles en la industria farmacéutica ha fomentado su potencial como materiales avanzados adecuados para aplicaciones relacionadas con los alimentos (Manzocco *et al.*, 2021; Selvasekaran y Chidambaram, 2022; Gupta *et al.*, 2023). Los aerogeles pueden utilizarse como sistemas de administración comestible de nutraceuticos, suplementos nutricionales, saborizantes y otros aditivos o como componentes inteligentes para envases alimentarios. Los aerogeles pueden diseñarse para servir como huéspedes o portadores de ingredientes alimentarios y pueden aumentar la estabilidad del ingrediente cargado, enmascarar su olor y permitir una liberación controlada o activada por el pH después de la ingesta. Los aerogeles de calidad alimentaria también pueden contribuir a aumentar la vida útil del producto al encapsular componentes lábiles o sensibles (Manzocco *et al.*, 2021).

El proceso de fortificación con micronutrientes implica la incorporación de micronutrientes como vitaminas y minerales en un producto particular para mejorar el perfil nutricional y la calidad del alimento y se ha hecho uso de la encapsulación para atender esta demanda. Un enfoque alternativo y que está surgiendo rápidamente es el concepto de cargar micronutrientes en bioaerogeles. La gran superficie interna de los bioaerogeles es accesible para la adsorción de diversos micronutrientes, mientras que la mayor porosidad interna está bien estructurada para la condensación capilar de micronutrientes delicados. Los poros internos ocupados protegen los micronutrientes de factores ambientales adversos como la luz, humedad, temperatura y oxígeno, además de enmascarar olores y sabores extraños (Selvasekaran y Chidambaram, 2022).

Por otra parte, debido a su estructura de poros abiertos y su gran superficie, los aerogeles absorben rápidamente grandes cantidades de aceite. Esta capacidad es especialmente interesante para la preparación de oleogeles, que se proponen principalmente como sustitutos de las grasas para obtener alimentos más saludables

y con reducido contenido en ácidos grasos saturados/trans como aerogeles cargados de aceite de pescado (Manzocco *et al.*, 2021).

El embalaje y el uso de empaques inteligentes es un aspecto crucial de la industria alimentaria porque impacta directamente en la seguridad y calidad de los alimentos. Se han propuesto e implementado varios enfoques para desarrollar materiales de embalaje antimicrobianos. Entre ellos, los materiales emisores de antimicrobianos (AEM) para uso entre el espacio libre entre el empaque y la matriz del alimento tienen un alto potencial de mercado para aplicaciones alimentarias (Mirmoeini *et al.*, 2023). En este contexto distintas formas de AEM, como parches, almohadillas, perlas de hidrogel, aerogeles y espumas para la liberación sostenida de antimicrobianos volátiles han sido propuestas (Rozenblit *et al.*, 2018; Fontes-Candia *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2023; Lehtonen *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2023; Yang *et al.*, 2022).

Como se muestra en la Figura 1.20, una de las principales ventajas de los aerogeles sobre otras estructuras es que pueden impregnarse de la molécula objetivo en cualquier etapa de preparación. Los aerogeles elaborados a partir de polisacáridos y proteínas naturales son sostenibles, renovables y comestibles, lo que los hace perfectos para añadir micronutrientes. Si la molécula objetivo se impregna en cualquier etapa de la formación del hidrogel se le denomina impregnación húmeda, y si la impregnación se realiza una vez obtenido el aerogel, se le denomina impregnación postsecado (Manzocco *et al.*, 2021; Gupta *et al.*, 2023). Durante la impregnación húmeda, la molécula objetivo se incorpora directamente y se disuelve en cualquiera de los disolventes involucrados en la formulación del aerogel o se impregna con ayuda de los fluidos supercríticos durante el secado (Mustapa *et al.*, 2016). La eficacia de la impregnación dependerá de la afinidad de la molécula objetivo de las fases que componen el hidrogel (Manzocco *et al.*, 2021; Groult *et al.*, 2021).

En el caso de impregnación posterior al secado, basta con sumergir el aerogel en un líquido que contenga la molécula objetivo y sólo se puede aplicar cuando la molécula objetivo es un líquido que no solubiliza el polímero de aerogel. En la mayoría de los casos, la molécula objetivo que se cargará en el aerogel generalmente se

solubiliza en un disolvente auxiliar, que luego se deja difundir en los poros del aerogel. Por ejemplo, Ahmadi *et al.*, (2016) impregnaron aceite de pescado en muestras de aerogel mediante su inmersión en una solución mixta de aceite de pescado con hexano en proporciones de volumen iguales durante 3 h a 30 °C. Posteriormente, el hexano fue eliminado mediante evaporación en campana de extracción. Se anotó el peso antes y después de la inmersión y se calculó la absorción del aceite en % en peso de absorción.

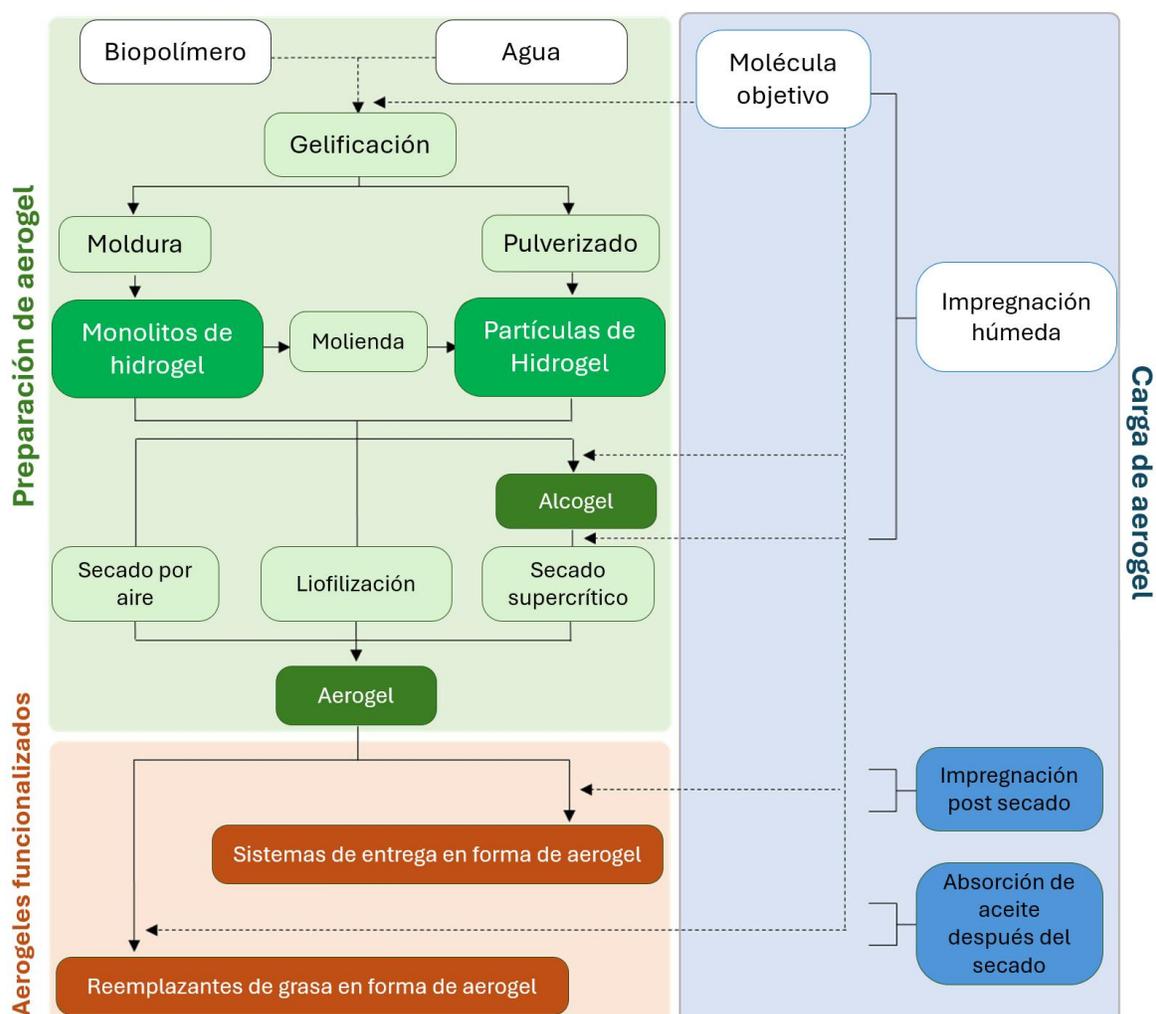


Figura 1.20. Diagrama de flujo mostrando los pasos y materiales para obtención de aerogel y etapas en los que se impregna la molécula objetivo o aceite esencial para obtención de aerogel funcionalizados (Manzocco *et al.*, 2021).

El tiempo de inmersión, así como las proporciones del disolvente auxiliar y aceite se realizan generalmente mediante pruebas y error. Sin embargo, el uso de CO₂ supercrítico como disolvente auxiliar es la técnica más común para la impregnación post-secado. Este método da como resultado una mayor eficiencia de impregnación para sustancias no polares como el aceite.

Sin embargo, existe todavía una serie de limitantes a mejorar para la utilización extensiva de los aerogeles en la industria alimentaria. Por ejemplo, estos deben ser estables durante el período de almacenamiento y la fuga de micronutrientes debe ser evitado y que las moléculas objetivos cargadas deben llegar al sitio interesado donde su función fisiológica es esencial. Debido a la naturaleza hidrofílica de los aerogeles a base de polímeros naturales, éstos pueden desintegrarse al estar en contacto con el agua, y en este sentido es impráctico la fabricación de bioaerogeles sin la utilización de reticulantes. Lo anterior, será un obstáculo importante para su incorporación en alimentos líquidos. La hidrofobización de los aerogeles podría ser una alternativa (Selvasekaran y Chidambaram, 2022). Por otro lado, la fabricación de aerogeles requiere todavía de mucho tiempo y los costos de producción son elevados. De acuerdo con Manzocco *et al.*, (2021), el uso de aerogeles en los alimentos no está considerado en la normativa vigente de la regulación alimentaria de la UE. Entre las ventajas de los aerogeles, se indica la ausencia de productos químicos peligrosos en la preparación del material, pero no es el caso donde se utiliza etanol en el proceso de intercambio de solventes. Una definición clara de las condiciones para su uso seguro para el consumo humano y el contacto con alimentos debe considerarse para aplicaciones alimentarias.

En este contexto, el presente trabajo de investigación propone el uso de mezcla de polímeros naturales, como son la goma gelana de bajo acilo (LAGG) y el gel de *Aloe vera* (*Aloe Barbadensis*) (AVG), como alternativas para el desarrollo de matrices gelificantes tipo físico y enfocadas a las aplicaciones de las ciencias de los alimentos. A continuación, se dará una descripción a detalle de ambos polímeros.

I.3 Goma gelana

La goma gelana es un polisacárido con carga negativa, extracelular sintetizado por la bacteria *Sphingomonas elodea*, identificado por primera vez en 1978 y utilizada comercialmente desde 1992, cuando fue aprobada para su uso como aditivo alimentario en los Estados Unidos (Morris *et al.*, 2012; Zia *et al.*, 2018). La goma gelana presenta una estructura de repetición de tetrasacáridos consistente en dos moléculas de β -glucosa, un ácido β -glucurónico y un residuo de α -ramnosa (Gomes *et al.*, 2023). Dependiendo de su proceso de producción, la goma gelana se encuentra disponible en su forma nativa con alto contenido de acilo (HAGG) conteniendo grupos acetil y glicéridos (Figura I.21a) o en forma desacetilada o de bajo acilo (LAGG) (Figura I.21b). Debido a que estas variaciones estructurales impactan significativamente sus propiedades de gelificación y aplicaciones, la forma LAGG es la más utilizada en aplicaciones comerciales (Morris *et al.*, 2012).

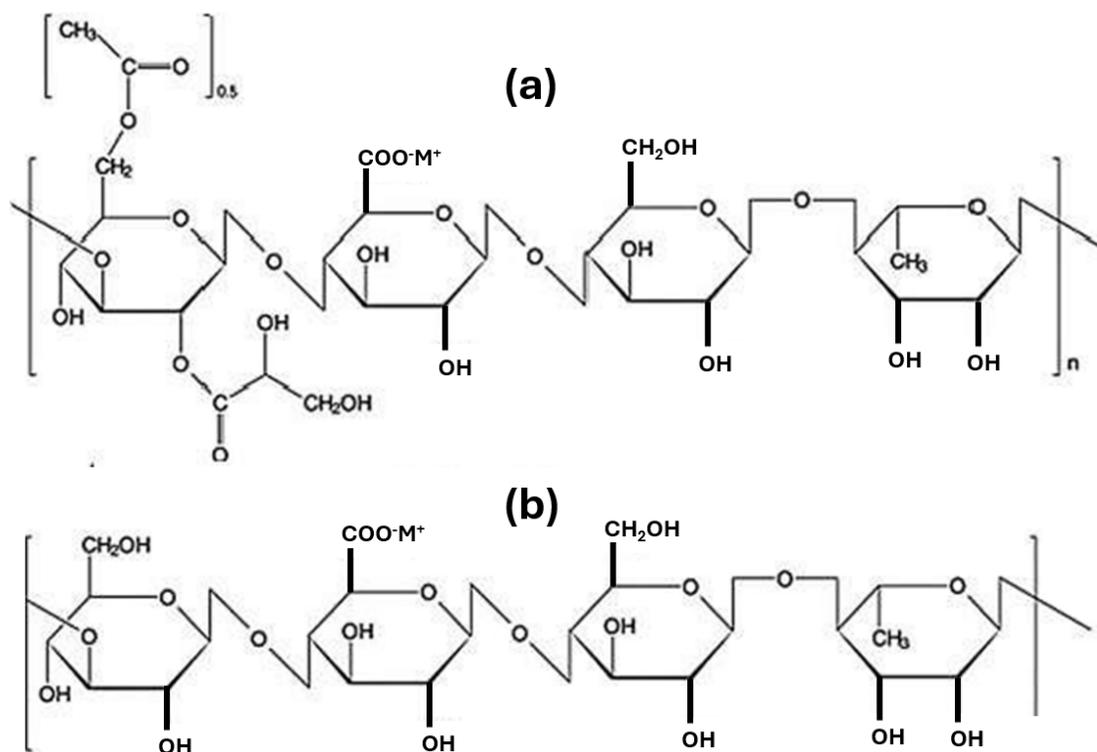
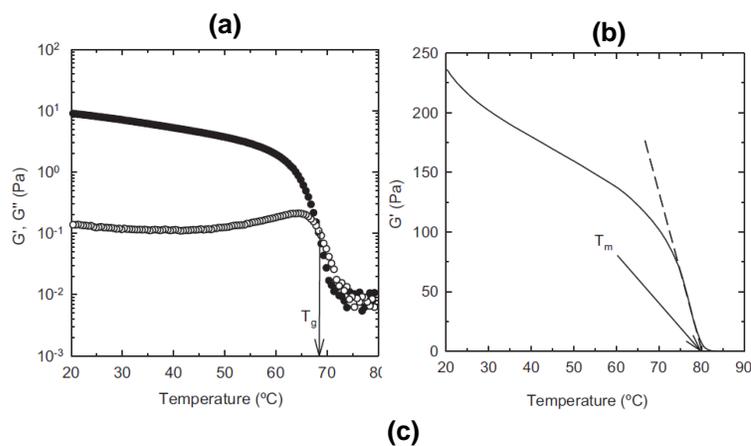


Figura I.21 Estructura química de la goma gelana de alto acilo (a) y bajo acilo (b) (Zia *et al.*, 2018).

El peso molecular (PM) de HAGG en su forma nativa oscila entre 1 y 4 MDa y, como resultado de la diacilación alcalina, LAGG tiene un PM en el rango de 200 a 300 kDa (Graham *et al.*, 2019). La goma gelana es conocida como una macromolécula biodegradable, no tóxica, de fácil producción mediante fermentación microbiana y gran capacidad para formar hélices dobles cuando se enfría en soluciones acuosas. Forma hidrogeles translúcidos en presencia de cationes los cuales neutralizan las cargas negativas del polímero, estables a pH bajos y con propiedades de gelificación térmica reversible (Morris *et al.*, 2012; Zia *et al.*, 2018). Por lo tanto, la estabilidad de la estructura helicoidal depende en gran medida de la concentración y el tipo de cationes presentes, siendo los cationes divalentes (como el calcio y el magnesio) más efectivos para promover la gelificación en comparación con los cationes monovalentes (como el sodio o el potasio). Sin embargo, la gelificación puede ser inhibida si hay concentraciones demasiado altas de cationes o ácido, lo que provoca una agregación excesiva de las hélices, reduciendo la fuerza del gel (Morris *et al.*, 2012). La gelificación de la goma gelana implica una transición conformacional de estado desordenado a hélices dobles, agregándose y formando una red tridimensional para dar lugar a un hidrogel. Esta red se estabiliza mediante la interacción de los cationes con los grupos carboxilato del polímero, y el proceso es reversible, es decir, los geles de gellana pueden fundirse y volver a gelificarse mediante control de temperatura (Graham *et al.*, 2019). Esta característica proporciona una notable histeresis térmica asociada a la agregación de dobles hélica y las temperaturas de gelificación (T_g) y fusión (T_m) del gel dependen de la concentración del polisacárido y de la concentración y tipo de cationes externos (Flores-Huicochea *et al.*, 2013). No existe histéresis térmica si $T_g \approx T_m$; de lo contrario T_m es mayor que T_g como se muestra en la Figura I.22 cuando estos valores fueron identificados mediante pruebas reológicas en soluciones de goma gelana de alto acilo en presencia de cationes monovalentes y divalentes a diferentes concentraciones. $\Delta T = T_m - T_g$ aumentó conforme la concentración de cationes fue aumentado. Así también se ha encontrado que la goma gelana de alto acilo forma

hidrogeles más elásticos y suaves mientras que la goma gelana de bajo acilo hidrogeles más rígidos y estables térmicamente (Gomes *et al.*, 2023).



	Na ⁺ (mM)									
	0		10		30		50		100	
HAG (%)	<u>T_g</u>	<u>T_m</u>								
0.1	50.9	55.3	68.2	69.8	<u>74.5</u>	<u>74.9</u>	<u>78.4</u>	<u>79.0</u>	<u>79.8</u>	<u>80.0</u>
ΔT	4.4		1.6		0.4		0.6		0.2	
0.3	65.6	67.6	72.0	72.8	<u>77.4</u>	<u>77.8</u>	<u>78.2</u>	<u>79.4</u>	<u>81.4</u>	<u>81.1</u>
ΔT	2.0		0.8		0.4		1.2		-0.3	
0.6	69.0	69.6	73.0	73.4	<u>77.4</u>	<u>77.6</u>	<u>79.4</u>	<u>79.3</u>	<u>82.5</u>	<u>82.9</u>
ΔT	0.6		0.4		0.2		-0.1		0.4	
1.0	73.7	74.2	76.4	76.7	<u>81.0</u>	<u>81.2</u>	<u>81.4</u>	<u>81.5</u>	<u>81.5</u>	<u>81.6</u>
ΔT	0.5		0.3		0.2		0.1		0.1	
K ⁺ (mM)										
0.1			68.1	70.4	<u>74.2</u>	<u>75.3</u>	<u>77.7</u>	<u>78.2</u>	<u>80.5</u>	<u>81.4</u>
ΔT			2.3		1.1		0.5		0.9	
0.3			73.0	73.1	<u>77.5</u>	<u>77.9</u>	<u>79.1</u>	<u>79.4</u>	<u>82.4</u>	<u>83.4</u>
ΔT			0.1		0.4		0.3		1.0	
0.6			75.3	75.7	<u>79.3</u>	<u>79.6</u>	<u>82.0</u>	<u>82.2</u>	<u>84.8</u>	<u>85.0</u>
ΔT			0.4		0.3		0.2		0.2	
1.0			80.2	80.4	<u>80.5</u>	<u>80.8</u>	<u>85.5</u>	<u>85.7</u>	<u>86.8</u>	<u>87.0</u>
ΔT			0.2		0.3		0.2		0.2	

^a At least three repetitions; the maximum std. dev. was 0.5 °C. Underlined T_s were determined from the intersection of the extrapolation of the rapidly increasing G' onto the temperature axis.

Figura 1.22. Pruebas de barrido de temperatura para determinación de T_g durante enfriamiento (a) y T_m durante calentamiento en soluciones de HAGG a 3 °C/min. Determinación de la histéresis térmica en función de la concentración de cationes Na⁺ y K⁺ (c). (Flores-Huicochea *et al.*, 2013).

Debido a sus propiedades versátiles, bajo costo y relativa facilidad de producción a nivel industrial, la goma tiene numerosas aplicaciones industriales, especialmente en los sectores alimentario, cosmético, microbiológico y áreas

emergentes como la biomedicina (Zia *et al.*, 2018; Gomes *et al.*, 2023). En la industria alimentaria, se utiliza como agente espesante y estabilizador en una amplia gama de productos, incluidos postres gelatinosos, salsas, bebidas ácidas, confitería y productos lácteos (Zia *et al.*, 2018). Su capacidad para formar geles resistentes al calor, condiciones diferentes de pH y concentraciones iónicas, lo hace especialmente valioso en productos con alto contenido de azúcar y ácidos. Además, en sistemas complejos como los alimentos en polvo y los congelados, la gelana permite la creación de texturas específicas y mejora la estabilidad del producto (Morris *et al.*, 2012). También podría tener uso potencial en recubrimientos comestibles y como material en empaques alimentarios debido a sus propiedades antimicrobianas y biodegradables (Gomes *et al.*, 2023).

En aplicaciones biomédicas, la gelana se utiliza principalmente en la ingeniería de tejidos y para formular sistemas de liberación controlada de fármacos o medicamentos incluidos incluidos sistemas de administración de genes y agentes terapéuticos (Zia *et al.*, 2018). Respecto a su aplicación en ingeniería de tejidos, es especialmente en la regeneración de piel y cartílago, gracias a su biocompatibilidad y capacidad para soportar células (Khademolqorani *et al.*, 2024). Un método destacado es el electrospinning, que permite crear fibras ultrafinas de gellan, ideales para scaffolds en aplicaciones biomédicas (Gomes *et al.*, 2023).

Sin embargo, los hidrogeles de goma gelana presentan ciertas limitaciones entre las que se incluyen su baja estabilidad en condiciones fisiológicas debido al intercambio de cationes, comprometiendo su resistencia mecánica sobre todo en aplicaciones biomédicas. También se caracterizan por tener una temperatura de gelificación alta con comportamiento térmico reversible y que limita su uso en regeneración de cartílago (Zia *et al.*, 2018; Khademolqorani *et al.*, 2024). Por ejemplo ha sido encontrado que LAGG forma geles duros, no elásticos y quebradizos con temperatura de transición de fase (T_{pt}) de 30 a 50 °C, mientras que los geles HAGG son suaves, elásticos y no quebradizos con T_{pt} más altos de 70 a 80 °C como se muestra en la Figura I. 22 (Flores-Huicochea *et al.*, 2013; Graham *et al.*, 2019). Para superar las limitaciones de la goma gelana, se ha combinado con polímeros naturales

y sintéticos o mediante la combinación de las dos formas de goma gelana (HAGG y LAGG). Estas combinaciones permiten mejorar sus propiedades mecánicas, estabilidad y ampliar su rango de aplicaciones. Entre los polímeros naturales se incluyen agar, quitosano, celulosa, alginato de sodio, goma xantana y pectina (Zhang *et al.*, 2020b). Entre los polímeros sintéticos, destacan el polianilina, poliacrilato y el polivinilo (Zia *et al.*, 2018; Oliveira *et al.*, 2021). La combinación de goma gelana con nanopartículas como forsterita, melatonina, plata, no solo mejora las propiedades mecánicas, sino que también proporciona características antibacterianas, lo que es crucial para aplicaciones médicas (Khademolqorani *et al.*, 2024). La modificación química como el caso de la goma gelana metacrilada con propiedades mecánicas mejoradas y ajustables, también ha sido propuesto (Zia *et al.*, 2018).

Por un lado se concluye que las combinaciones de goma gelana con otros polímeros ofrecen un potencial significativo para ampliar sus aplicaciones, particularmente en los campos biomédico. También se señala que es importante considerar la compatibilidad con tipos específicos de alimentos, los requisitos regulatorios y la viabilidad económica para la producción a gran escala (Khademolqorani *et al.*, 2024). En resumen, la goma gelana tiene un gran potencial en aplicaciones alimentarias, pero se requieren más investigaciones para mejorar sus propiedades y asegurar su efectividad en este ámbito. Por otro lado, de la revisión bibliográfica se concluye que las mezclas de goma gelana y gel de *Aloe vera* (*Aloe Barbadensis*) (AVG) ha sido adoptado principalmente para formar películas y recubrimientos comestibles, con muy pocos o ningún estudio para la fabricación de hidrogeles (Ordoñez *et al.*, 2021).

I.4 Gel de *Aloe vera* (*Aloe Barbadensis*) (AVG)

Como gel de *Aloe vera* (*Aloe Barbadensis*) (AVG) en este documento se refiere al mucílago transparente y viscoso almacenado dentro de las células del parénquima de las hojas de las plantas de *Aloe*. La planta de *Aloe vera* (*Aloe Barbadensis*) alcanza una altura de 50 a 70 cm y está compuesta por raíz, hojas y flores amarillas o rojas, dependiendo de la variedad (Figura I.23). Las flores se caracterizan por contener

componentes volátiles y ácido ascórbico (Maan *et al.*, 2018). Desde el punto de vista industrial, las hojas son la parte más utilizada de la planta, son triangulares y carnosas con bordes dentados consistente de una epidermis gruesa con gran capacidad para retener agua, para sobrevivir en situaciones largas de sequía y clima cálido y seco (Maan *et al.*, 2018).

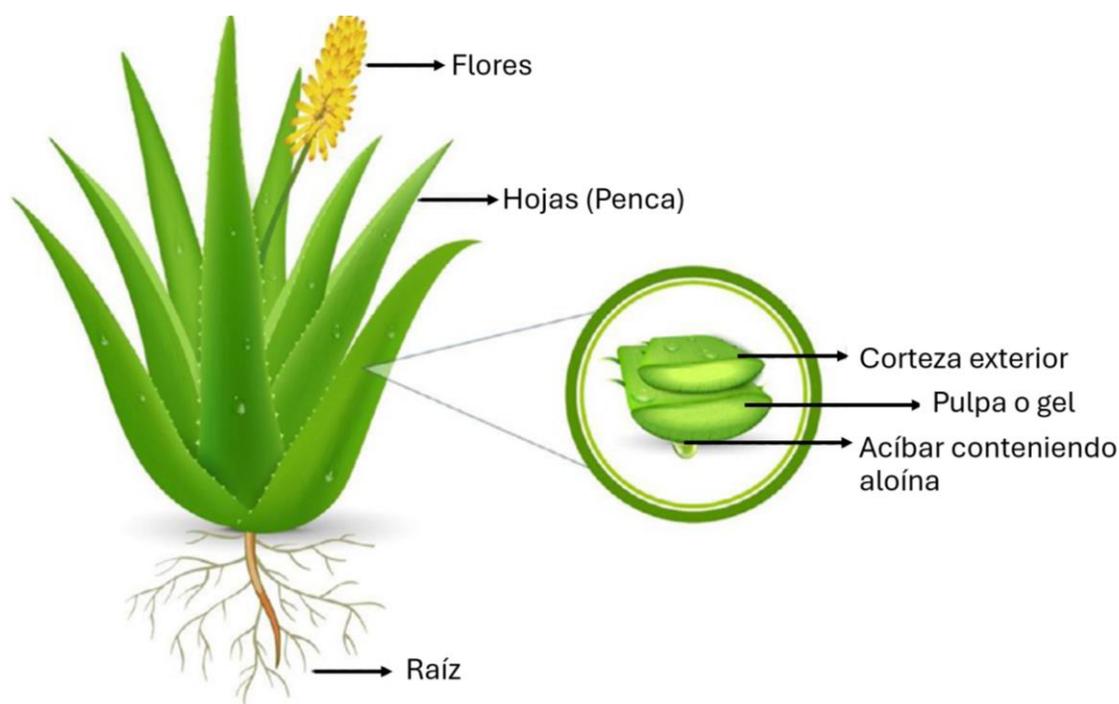


Figura I.23. Planta de *Aloe vera* y sección transversal de hoja mostrando las capas interna, media y externa (Martínez-Burgos *et al.*, 2022).

Como se muestra en la Figura I.23, la hoja está conformada principalmente de tres capas que son la corteza exterior, el gel y acíbar. La corteza exterior o exocarpo representa aproximadamente entre el 20% y el 30% del peso fresco de toda la planta y está constituida de polisacáridos, lignina, pectina, hemicelulosa y celulosa (Maan *et al.*, 2018). El gel o pulpa es un material transparente, gelatinoso, ubicado en el tejido interno de la hoja y representa del 70% al 80% del peso fresco total de la planta. El acíbar constituido principalmente por la aloína es una sustancia amarilla con olor y

sabor desagradables secretada por la planta como defensa para alejar a posibles depredadores y se encuentra en la corteza intermedia de la hoja. Debido a sus propiedades laxantes y contenido de aminoácidos como la valina, la metionina, la fenilalanina, la lisina y la leucina, la aloína tiene importantes aplicaciones, principalmente en el sector farmacéutico (Martínez-Burgos *et al.*, 2022). Inicialmente, la planta de *Aloe vera* se utilizaba principalmente como laxante, pero con el tiempo se reconocieron sus propiedades curativas para la piel y heridas (Martínez-Burgos *et al.*, 2022).

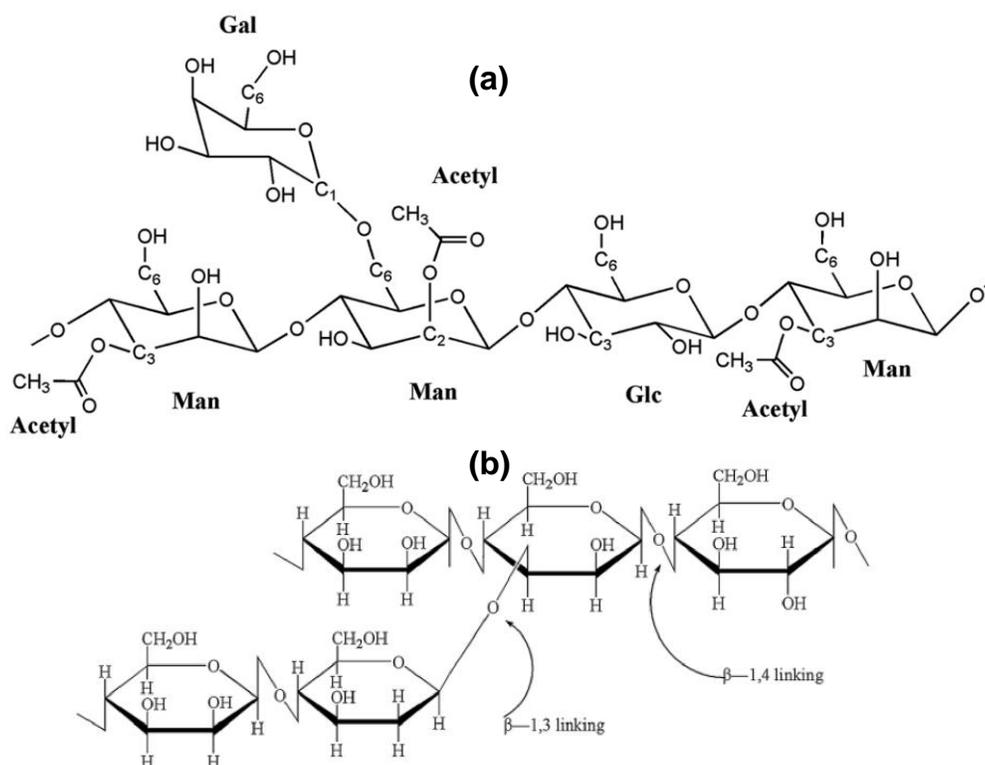


Figura 1.24. Estructura química del acemanano (a) y glucomanano (b) (Minjares-Fuentes *et al.*, 2018; Martínez-Padilla & Casas-Alencáster, 2016).

La pulpa o gel se compone principalmente de agua (98-99%) y el resto de componentes como polisacáridos, vitaminas, minerales, enzimas, compuestos fenólicos y ácidos orgánicos (Maan *et al.*, 2021). El contenido y tipo de sólidos pueden variar según los cultivos, la cosecha y la temporada, donde las moléculas acetiladas

de glucomanano ($C_{24}H_{42}O_{21}$) y acemanano ($C_{66}H_{100}NO_{49}$) (Figura 1.24) son los polisacáridos primarios que brindan las propiedades gelificantes, biológicas y médicas del gel (Ray & Aswatha, 2013; Bajpai, 2018; Maan *et al.*, 2021).

Algunos estudios han reportado sustancias pécticas como polisacáridos primarios de los geles del *Aloe* y cuyas variaciones se deben a variaciones geográficas y estacionales, así como a las técnicas de extracción y procesamiento (Maan *et al.*, 2021). Por ejemplo, Ray & Aswatha (2013) encontraron que la concentración de acemanano es máxima en plantas de tres años en verano y mínima en plantas de dos años indicando que la producción de acemanano varía según la temporada y la edad de la planta. En el gel de *Aloe vera* también se encuentran algunas enzimas como catalasa, amilasa, oxidasa, celulosa, lipasa y carboxipeptidasa y cantidades importantes de potasio y cloruro y en menor proporción elementos como el sodio, calcio, magnesio, cobre, zinc, cromo y hierro (Maan *et al.*, 2018).

Como funciones biológicas importantes del acemanano se mencionan la cicatrización de heridas, propiedades antibacterianas, beneficios antidiabéticos, efectos antiinflamatorios, propiedades anticancerígenas y características inmunomoduladoras (Rajesh *et al.*, 2023). El acemanano tiene un peso molecular en el rango de 1000 a 1600 kDa y está compuesto químicamente por monómeros de manosa, glucosa y galactosa (Figura 1.24a). El glucomanano (PM \approx 700 kDa) está compuesta por D-glucosa y D-manosa unidas mediante enlaces glucosídicos β , 1-4 con pequeñas ramificaciones (11-16 unidades) unidas por enlaces glucosídicos β , 1-3 (cada 50-60 unidades de azúcar) (Figura 1.24b).

Debido a lo anterior, el AVG se utiliza en alimentos funcionales como componente conservante y saborizante en varias bebidas (Ahmad *et al.*, 2023; Sempere-Ferre *et al.*, 2022). Sin embargo, debido a las bajas propiedades mecánicas de los AGV puros, su principal uso es dentro de la industria cosmética y farmacéutica (Martínez-Burgos *et al.*, 2022). El gel de *Aloe vera* combinado con otros componentes como ceras (cera de carnauba), glicerol, o aceites esenciales ha sido propuesto como un recubrimiento comestible natural y actuar como una barrera semipermeable y reducir el ritmo de respiración y pérdida de agua con la finalidad de alargar la vida útil

de frutas y vegetales frescos y procesados (Nicolau-Lapeña *et al.*, 2021). Para crear o mejorar sus propiedades viscoelásticas y reológicas, se han propuesto en la literatura hidrogeles de AGV en combinación con diferentes polímeros, como celulosa, alginato y pectina (Patruni & Rao, 2023). Debido a que la asociación/segregación de biomacromoléculas en mezclas depende de factores como proporciones y tipos de polímeros, pH, temperatura y concentración de sólidos, algunas investigaciones también se han centrado en controlar estos factores (Patruni & Rao, 2023; Saad *et al.*, 2021). Sin embargo, aún no se han explorado estudios sobre el uso de LAGG y AVG como alternativa para la fabricación de hidrogeles y aerogeles con aplicaciones potenciales en la industria alimentaria. Por lo tanto, a continuación se presenta la justificación del presente trabajo de investigación.

I.5 Justificación

En la actualidad, los hidrogeles y aerogeles a base de polímeros naturales, han atraído la atención debido a su contribución para una amplia gama de aplicaciones emergentes a nivel industrial. Sus principales ventajas es que son elaborados a base de polímeros naturales es que provienen de materias primas sostenibles, por lo tanto, son biodegradables, biocompatibles, libres de antigénicos y reconocidos como seguros (GRAS) para aplicaciones en áreas biológica como medicina, alimentos y agricultura. Por ejemplo, los hidrogeles se utilizan en aplicaciones médicas/farmacéuticas como sistemas de administración de fármacos, cartílago articular, andamios de biomateriales, reemplazo corneal, e ingeniería de tejidos y para ajustes o manipulación de viscosidad y textura de productos alimenticios como mermeladas y jaleas, preparaciones de frutas y lácteos. Sin embargo, debido a la gran cantidad de agua intersticial dentro de la red estructural reticulada, una preocupación común y recurrente con respecto a los hidrogeles son sus propiedades mecánicas, limitándolo en diversas aplicaciones, especialmente en los campos biológico y médico. Por lo tanto, es de vital importancia el desarrollo de investigación de los mecanismos fundamentales de la mecánica de los hidrogeles basándose en las condiciones de reacción como tipo, concentración e hibridación de precursores, pH, temperatura,

presencia o no de reticulantes que pueden interaccionar durante el proceso sol-gel y dar lugar a una amplia gama de estructuras con diversas propiedades físicas y químicas.

Por otro lado, los aerogeles grado alimenticio tienen un enorme potencial en una amplia gama de aplicaciones, donde la alta porosidad, alta área superficial específica y densidad ultrabaja desempeñan roles importantes. En este contexto, los aerogeles podrían usarse para diversas aplicaciones alimentarias avanzadas, ya sea como ingredientes inteligentes para controlar la liberación de nutrientes hasta sistemas de administración de compuestos activos, para la fortificación de alimentos con micronutrientes o como nuevos materiales de envasado de alimentos biodegradables e inteligentes. Sin embargo, la producción industrial de aerogeles se limita principalmente a sistemas basados en sílice los cuales son utilizados principalmente como aislantes, mientras que los bioaerogeles como materiales alimenticios aún no se comercializan y la investigación sobre su aplicación directa en productos alimenticios debe ganar importancia entre la comunidad científica. Por lo tanto, en los últimos años se ha realizado un inmenso esfuerzo para desarrollar aerogeles como materiales emisores de liberación controlada de antimicrobianos (AEM por sus siglas en inglés) a partir de aceites esenciales interactuando entre el espacio libre entre el empaque y la matriz del alimento o como almohadillas absorbentes. Es de suponerse que la estabilidad mecánica del aerogel es esencial para preservar las propiedades funcionales durante los pasos de producción, transporte, almacenamiento y uso de estos.

En este contexto, este trabajo propone por primera vez la combinación de polímeros naturales, concretamente goma gelana de bajo acilo (LAGG) y gel de *Aloe vera* (*Aloe Barbadensis*) (AVG), como alternativas para el desarrollo de nuevos hidrogeles y aerogeles compuestos enfocados a su aplicación en ciencia e ingeniería de los alimentos. Para ello, condiciones como pH, contenido de sólidos y relación de precursores fueron controlados durante su elaboración.

I.6 Hipótesis

La variación controlada de pH, el contenido de sólidos y la proporción de polímeros en la síntesis de hidrogeles y aerogeles compuestos de goma gelana de bajo acilo (LAGG) y gel de *Aloe vera* (AVG) permite predecir sus propiedades fisicoquímicas y funcionales, haciéndolos adecuados para aplicaciones en la industria alimentaria.

II. OBJETIVOS

II.1 Objetivo general

El objetivo general del presente trabajo de investigación se centró en estudiar la asociación de la goma gelana de bajo acilo (LAGG) y gel de *Aloe vera* (*Aloe Barbadensis*) (AVG) a diferentes condiciones de pH, contenido de sólidos y proporciones de precursores para el diseño de hidrogeles y aerogeles compuestos con fines de aplicaciones en el control de viscosidad y textura de productos alimenticios y como materiales emisores de liberación controlada de antimicrobianos en empaques inteligentes, respectivamente.

II.2 Objetivos particulares

Como objetivos particulares fueron planteados:

- (i) Establecer las condiciones de extracción, producción y caracterización fisicoquímica del polvo de *Aloe vera* obtenido de las hojas de sábila *Aloe barbadensis*.
- (ii) Definir las condiciones de reacción para promover la reticulación física y envejecimiento durante la síntesis de hidrogeles mediante el proceso sol-gel.
- (iii) Evaluar el efecto de los niveles de pH (1, 4, 7), contenido de sólidos (0.25, 0.50, 0.75 w /v) y relación de precursores (66/33, 50/50 y 33/66 LAGG/AVG) sobre las propiedades reológicas y funcionales de hidrogeles.
- (iv) Confeccionar aerogeles mediante el proceso sol-gel y eliminación de solvente por liofilización a partir de hidrogeles elaborados en objetivo particular (iii) y caracterizar sus propiedades estructurales y fisicoquímicas.
- (v) Seleccionar un aerogel adecuado para su caracterización como material emisor de antimicrobianos, con el fin de determinar su efectividad en la inhibición del crecimiento microbiano y su potencial aplicación en matrices alimentarias.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

III.1 LAGG y AVG para elaboración de hidrogeles y aerogeles

LAGG en polvo grado analítico (Phytaget™ producto No. 71010-52-1; PM 1000 g/mol; fuerza del gel ≥ 800 g/cm²; pH 7; Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) sin tratamiento adicional fue utilizada. Para la obtención de AVG, se utilizaron hojas de sábila con madurez, tamaño, color y frescura uniformes de *Aloe Vera* (*Aloe Barbadensis*) de aproximadamente 2 años recolectadas por un agricultor experto en abril de 2021 en una plantación del municipio de Río Verde, San Luis Potosí, México. La extracción del gel se realizó de acuerdo con Maan *et al.* (2021) y Sempere-Ferre *et al.* (2022) con algunas modificaciones. Se seleccionaron hojas adecuadamente lavadas con longitud y peso promedio de 61.77 ± 5.52 cm y 0.52 ± 0.12 kg respectivamente, y se dejaron sumergidas en agua destilada en posición vertical por 48 h para promover la migración y remoción de la savia amarilla (aloína) contenida en la capa media de las hojas (Maan *et al.*, 2021). Posteriormente, los filetes de geles se separaron de las hojas con ayuda de una espátula, se sometieron a varios lavados con agua destilada, se homogeneizaron en una licuadora (IKA, Modelo T25 DS1, Staufen, Alemania) a 2000 rpm durante 1 min y se congelaron a -80 °C durante 24 °C. Posteriormente, las muestras se liofilizaron (IIShinBioBase® Model TFD8501, Gyeonggi-do, Korea del Sur) a temperatura de -65 °C y presión de 5 mTorr durante al menos 90 h. Las muestras liofilizadas se molieron con mortero el cual fue tamizado con una malla #80 hasta obtener un polvo fino, se mezclaron y luego se equilibraron en un desecador Drierite® (actividad de agua ≈ 0) a temperatura ambiente durante varias semanas para obtener un lote homogéneo de polvo de *Aloe vera* totalmente deshidratado.

III.1.1 Caracterización fisicoquímica del polvo AVG y soluciones de LAGG y AVG

Se utilizó una porción representativa del polvo de *Aloe vera* para la evaluación de su composición química. El contenido total de polisacáridos se determinó espectrofotométricamente utilizando el método de fenol-ácido sulfúrico (Zhang *et al.*, 2020c). Brevemente, se añadieron 5 mL de solución de fenol al 5 % a 1 mL de solución

de polvo al 0.01 % (p/v), seguido de 5 mL de H₂SO₄ concentrado. La absorbancia se midió con un espectrofotómetro (Thermo Fisher Scientific, Model Evolution 201, Madison, EE. UU.) a 490 nm. El contenido de humedad se determinó gravimétricamente secando alrededor de 5 g del polvo en un horno de vacío a 70°C bajo una presión de 25 in Hg durante 12 h (AOAC No. 934.06, AOAC, 2012). Para estimar el contenido de proteína se utilizó el método Kjeldahl que involucra la digestión de 5 g de polvo en 15 mL de ácido sulfúrico concentrado a 450 °C y titulación con HCl 0.1 N (AOAC No. 960.52, AOAC, 2012). El contenido de lípidos de 5 g de polvo se determinó mediante el método de extracción Soxhlet con 250 mL de hexano a 80 °C durante 6 h, seguido de la eliminación total del solvente por evaporación (AOAC No. 960.39, AOAC, 2012). Las medidas se realizaron por triplicado.

La caracterización de los grupos funcionales presentes en la estructura de las biomoléculas LAGG y AVG, fue realizada mediante espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR) en un espectrómetro Nicolet con detector de reflectancia total atenuada (Thermo Fisher, modelo iZ10, Madison, EE. UU.) operándolo en el rango de 4000 a 400 cm⁻¹ y con una resolución espectral de 4 cm⁻¹. Para ello, soluciones de LAGG y AVG fueron preparados con un contenido de sólidos de 0.50 (w/v) dispersando bajo agitación magnética durante 20 min y a 90 °C para las soluciones LAGG y 10 minutos a 50 °C para las soluciones de AVG. Se realizó un promedio de 40 escaneos para cada muestra a temperatura ambiente (Cassanelli *et al.*, 2018).

La caracterización de la carga superficial de soluciones LAGG y AVG, fue realizada mediante mediciones de potencial zeta (ξ) utilizando un equipo Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments, Model ZS90, Worcestershire, UK) en un rango de pH de 1 a 9.3. Para ello, se prepararon soluciones de LAGG y AVG en agua destilada, ambas a una concentración de 0.2% (w/v) y luego se transfirieron a un autotitulado MPT-2 (Malvern Instruments, Reino Unido) donde el pH fue ajustado en incrementos de 0.5 unidades mediante soluciones de NaOH 0.1 M, HCl 1 M y HCl 0.1M. Las muestras se vertieron en la celda capilar DTS1060 para su medición a temperatura ambiente (Gonçalves de Alcântara *et al.*, 2020). Estas mediciones se realizaron por triplicado.

III.2 Diseño de experimentos y síntesis de hidrogeles de LAGG/AVG

Se utilizó un diseño de experimentos central compuesto centrado en las caras (FCCCD) con la finalidad evaluar el efecto del pH (*A*), relación de precursores (*B*) y el contenido de sólidos (*C*) sobre las propiedades fisicoquímicas, texturales y reológicas de los hidrogeles elaborados. Un total de 19 hidrogeles diferentes fueron elaborados, como se muestra en la Tabla III.1.

Tabla III.1. Diseño experimental central compuesto centrado en las caras (FCCCD) para la elaboración de hidrogeles de LAGG/AVG.

Experimentos		Factores		
Estándar	Corrida	pH	Relación (LAGG/AVG)	Contenido de sólidos (w/v)
8	1	7	66/33	0.75
6	2	7	33/66	0.75
12	3	4	66/33	0.50
10	4	7	50/50	0.50
5	5	1	33/66	0.75
3	6	1	66/33	0.25
14	7	4	50/50	0.75
19	8	4	50/50	0.50
11	9	4	33/66	0.50
15	10	4	50/50	0.50
17	11	4	50/50	0.50
16	12	4	50/50	0.50
2	13	7	33/66	0.25
1	14	1	33/66	0.25
13	15	4	50/50	0.25
9	16	1	50/50	0.50
4	17	7	66/33	0.25
18	18	4	50/50	0.50
7	19	1	66/33	0.75

Debido a la alta temperatura de hidratación de LAGG, se utilizaron soluciones de partida basadas en esta goma en el proceso de síntesis de los hidrogeles. La cantidad requerida de LAGG se dispersó en agua destilada a 90 °C en un baño de agua, seguido de agitación magnética durante unos 20 min para una hidratación completa. Las soluciones se guardaron en recipientes herméticos para evitar la pérdida

de humedad por evaporación. Luego, la solución se enfrió a 60 °C, ajustando el pH con soluciones de NaOH y HCl (0.1 M). Luego, se agregó la cantidad requerida de AVG y se dispersó con agitación magnética durante unos 10 min para obtener una solución clara o transparente. Las pruebas preliminares determinaron la temperatura de fraguado de 60 °C para lograr mezclas sin gelificación previa de la goma. El contenido de sólidos de las soluciones se verificó con un refractómetro digital (Leica AR 200) a 60 °C ajustándolo mediante la adición de agua destilada en caso de pérdida de humedad. Las soluciones se enfriaron en baños de agua fría a 8–10 °C durante 20 min. Los hidrogeles sintetizados se almacenaron a 4 °C en un refrigerador durante 24 h para asegurar la gelificación completa.

III.2.1 Caracterización fisicoquímica de hidrogeles de LAGG/AVG

III.2.1.1 Sinéresis

Para determinar la pérdida de agua o sinéresis de los hidrogeles desarrollados previamente, se utilizó la metodología propuesta por Kazemi-Taskooh & Varidi (2021). Los hidrogeles se sintetizaron en vasos de precipitado de 40 mL y se almacenaron boca abajo a temperatura ambiente. El agua expulsada se recogió en vidrios de reloj y se pesó a 2, 24 y 48 h, y los valores de sinéresis se calcularon con la ecuación III.1:

$$\text{Sinéresis (\%)} = \frac{\text{Masa del agua expulsada}}{\text{Masa inicial del hidrogel}} \times 100 \quad \text{III.1}$$

Estas mediciones se realizaron por triplicado.

III.2.1.2 Capacidad de retención de agua (WHC)

La metodología propuesta por Alavi et al. (2020) se utilizó para la determinación de *WHC*. Los hidrogeles se sintetizaron en tubos de 5 mL y posteriormente se centrifugaron a 8000 g durante 10 min a 8 °C, utilizando una centrífuga con sistema de refrigeración Sigma 3-18KS (Osterode am Harz, Alemania). Luego, con ayuda de una jeringa se extrajo el agua drenada y *WHC* se calculó utilizando la ecuación I.5:

$$WHC (\%) = \frac{w_i - w_o}{w_i} \times 100$$

I.5

donde w_i es la masa de agua en los hidrogeles antes de la centrifugación y w_o es la masa de agua liberada posterior a la centrifugación.

La medición de los valores de *WHC* se realizaron por triplicado para cada muestra.

III.2.1.3 Potencial zeta (ξ)

Los valores del potencial zeta (ξ) de cada uno de los hidrogeles se determinaron utilizando el mismo equipo indicado en la Sección III.1.1. Para ello, soluciones LAGG/AVG a 60 °C fueron transferidas a la celda capilar DTS106 y luego se equilibraron a temperatura ambiente para su medición correspondiente (Li *et al.*, 2018). Estas mediciones se realizaron por triplicado.

III.2.1.4 Caracterización de la dureza de los hidrogeles

La dureza de cada uno de los hidrogeles fue medida por el método de compresión de la muestra (Ozel & Oztop, 2023). Los hidrogeles de forma cilíndrica con diámetro de 25 mm y altura de 30 mm fueron sintetizados en vasos de precipitado siguiendo el protocolo indicado en la sección III.2 y almacenados a 4 °C durante 24 h antes del análisis. Al día siguiente, las muestras fueron retiradas del refrigerador y se equilibraron a temperatura ambiente durante 30 min. Los geles fueron despegados cuidadosamente de las paredes de los vasos con la ayuda de una espátula (Heathrow Scientific HD15907), luego los vasos de precipitados fueron invertidos permitiendo que los geles fueron retirados de los mismos por efecto de la gravedad. Los geles se comprimieron hasta un 80 % de deformación usando una velocidad de 5 mm/s con un analizador de textura Stable Micro Systems TA.XTplus (Texture Technologies, Scarsdale, NY, EE. UU.). Las mediciones se realizaron por triplicado para cada muestra donde los valores de la dureza, elasticidad y adhesividad fueron determinados a partir de curvas de fuerza-tiempo como se muestra en la Figura III.1 (Kazemi-Taskooh & Varidi, 2021; Yuris *et al.*, 2018). La fuerza máxima requerida para romper

el gel fue definida en este trabajo como dureza del gel y cuyos valores fueron reportados en unidades de Newtons (N).

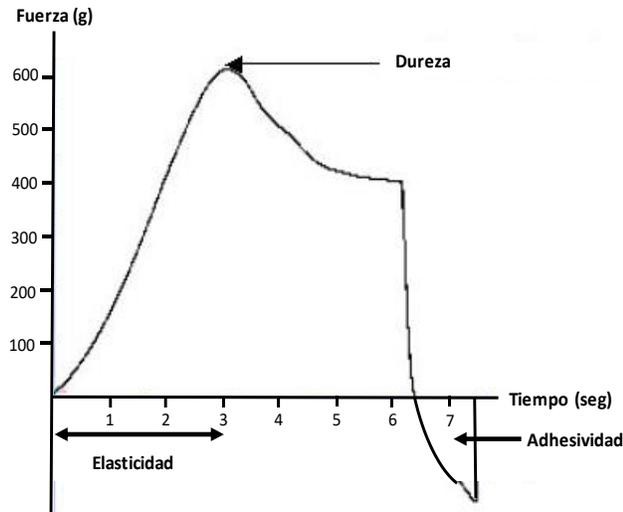


Figura III.1. Curva de compresión característica de hidrogeles (Kazemi-Taskooh & Varidi, 2021; Yuris *et al.*, 2018).

III.2.1.5 Análisis reológico

Las propiedades reológicas de los hidrogeles se caracterizaron mediante un reómetro rotacional (Anton Paar Physica, modelo MCR 302, Graz, Austria) equipado con una placa cónica de acero inoxidable (con un diámetro de 49,977 mm, un ángulo de cono de 1,992° y un espacio de 1 mm) y un sistema Peltier (H-PTD 200) para el control de la temperatura. Se utilizó el software Start Rheoplus US 200 para establecer las condiciones experimentales y analizar los datos. Se transfirieron aproximadamente 1,5 mL de muestras LAGG/AVG a 60 °C a la placa del reómetro. Las muestras se cubrieron cuidadosamente con aceite mineral de baja viscosidad para minimizar la pérdida de humedad durante la medición. Los experimentos de barrido de frecuencia y temperatura se realizaron con los hidrogeles sintetizados. En el caso de los barridos de frecuencia, se utilizó la metodología reportada por Alghooneh *et al.* (2019) en un rango de 0.1 a 100 rad/s. Las muestras se equilibraron a 5 °C y la medición se realizó

a una amplitud de deformación constante del 0.05% determinada en la región viscoelástica lineal (RVL) para todas las muestras en experimentos preliminares (no se muestran los resultados). Las características elásticas y viscosas de los hidrogeles se analizaron mediante registros de G' y G'' en función de la frecuencia angular (ω).

Por otro lado, se realizaron pruebas de barrido de enfriamiento de 80 a 5 °C a una velocidad de enfriamiento de 1°C/min, de acuerdo a la metodología de Oliveira *et al.* (2020), con ligeras modificaciones y evaluar el comportamiento de gelificación. Para ello, se utilizó una frecuencia entre 0.2 y 0.5 Hz y valores de deformación de 1–0.1% de 80 a 25 °C y 0.05% de 25 a 5 °C dentro del LVR. Se analizaron los perfiles de G' , G'' ángulo de fase (δ) y viscosidad compleja (η^*) en función de la temperatura para monitorear la temperatura de transición de fase (T_{pt}) de los hidrogeles producidos (Oliveira *et al.*, 2020).

III.3. Análisis estadístico de los hidrogeles

Se utilizó una ecuación polinomial de segundo orden (Ec. III.2) para evaluar el efecto del pH (A), la relación de precursores (B) y el contenido de sólidos (C) en las variables de respuesta medidas en los hidrogeles:

$$y = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_4 AB + \beta_5 AC + \beta_6 BC + \beta_7 A^2 + \beta_8 B^2 + \beta_9 C^2 + \beta_{10} ABC + \beta_{11} A^2 B + \beta_{12} A^2 C + \beta_{13} AB^2 \quad (III.2)$$

donde y son las variables dependientes sinéresis, WHC , ξ , dureza, k' , n' , k'' y n'' y β_0 a β_{13} , son los coeficientes de regresión del modelo. El análisis se realizó con un nivel de confianza del 95% ($p < 0.05$) utilizando el software MODDE 7.0 (Umetrics, Kinnelon, NJ, EE. UU.). En algunos casos se realizó una transformación de Box-Cox para estabilizar la varianza de la predicción. Solo se consideraron ecuaciones jerárquicas utilizando la técnica backguard con un α de 0.10.

III.4 Síntesis de aerogeles LAGG/AVG

En este trabajo de investigación también se prepararon aerogeles compuestos en forma de monolitos combinando goma gelana de alto acilo (LAGG) y gel de *Aloe*

vera (AVG) como precursores, glicerol como agente plastificante y agua destilada como solvente. El diseño de experimentos central compuesto centrado en las caras (FCCCD) detallado en la sección III.2 fue también considerado para evaluar el efecto del pH (1, 4, 7), contenido sólido (0.25, 0.50, 0.75 w/v) y relación de polímero (66/33, 50/50 y 33/66 LAGG/AVG) en un total de 19 aerogeles elaborados. Glicerol (Producto No. G7893; peso molecular 92.09 g/mol; pureza 99.99%, de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) a una concentración constante de 1% (w/v) de la solución LAGG/AVG fue utilizado en todos los casos.

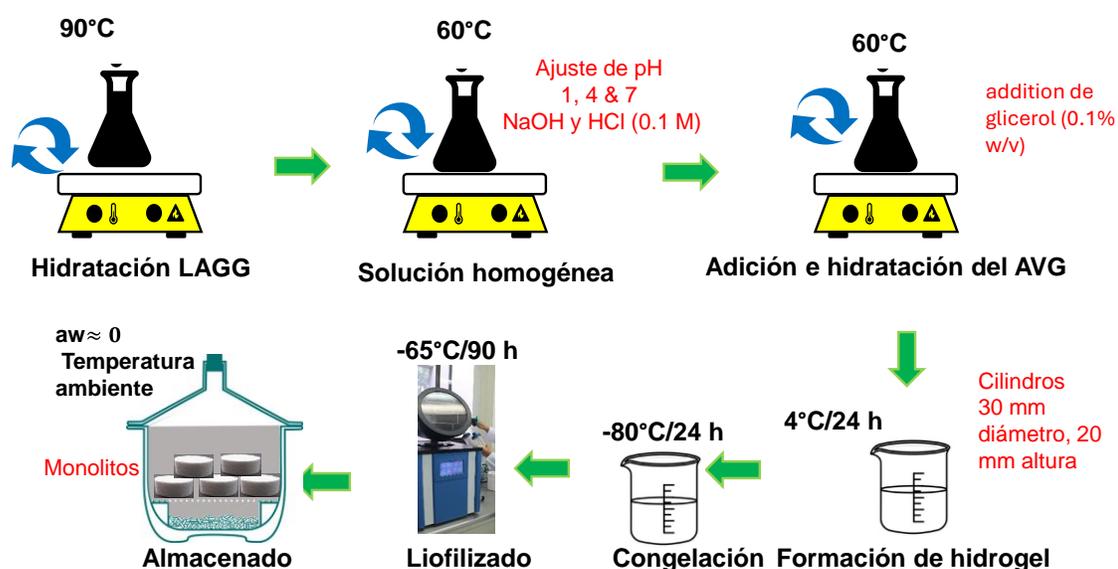


Figura III.2. Proceso de elaboración de aerogeles en forma de monolitos mediante el método sol-gel y eliminación del solvente por liofilización.

Los aerogeles fueron preparados utilizando el método sol-gel y eliminación de solvente mediante liofilización como se muestra esquemáticamente en la Figura III.2. Para ello, la cantidad requerida de LAGG se dispersó en agua destilada a 90°C en un baño de agua, seguido de agitación magnética hasta una hidratación completa del polímero. Luego la solución fue enfriada a 60°C , donde el pH fue ajustado usando soluciones de NaOH y HCl (0.1 M) y la cantidad de AVG fue agregada ayudándose de

agitación magnética hasta obtener una solución clara o transparente, momento en que la cantidad de glicerol fue adicionado. La secuencia y orden de la adición de cada uno de los componentes fue establecida con base en una serie de experimentos preliminares con los cuales hidrogeles con mayores firmezas fueron obtenidos. La solución fue enfriada en baños de agua fría a 8–10 °C durante 20 min y una cantidad del orden de 15 g de solución homogénea resultante fue colocada en vasos de precipitados con la finalidad de obtener hidrogeles cilíndricos de 30 mm de diámetro y 20 mm de altura. Estos vasos fueron cubiertos con papel Parafilm y sometidos a gelificación a 4 °C en un refrigerador durante 24 h. Posteriormente, los hidrogeles fueron despegados cuidadosamente de las paredes de los vasos con la ayuda de una espátula (Heathrow Scientific HD15907) y con la finalidad de promover la misma velocidad de congelación en todas las muestras, los hidrogeles fueron congelados a -80 °C en un congelador de temperatura ultrabaja (Model DW-86L578J, Haier, Qingdao, China) durante 24 h. Los hidrogeles fueron liofilizados a -65 °C con un vacío de 5 mTorr durante al menos 90 h en un liofilizador (Model TFD850, IIShinBioBase, Gyeonggi-do, South Korea). Los aerogeles fueron equilibrados durante varias semanas en un desecador conteniendo Drierite® (actividad de agua ≈ 0) a temperatura ambiente, antes de su respectivo análisis. El contenido de agua de los aerogeles determinado gravimétricamente (AOAC No. 934.06, AOAC, 2012) y actividad de agua medida con un equipo Aqualab (Dew Point water activity meter, 4TE) fueron de $11.9 \pm 2.8\%$ (base húmeda) y de 0.126 ± 0.02 , respectivamente.

III.4.1 Caracterización de los aerogeles LAGG/AVG

III.4.1.1 Contracción volumétrica total de los monolitos

La masa, diámetro y altura de los hidrogeles después del envejecimiento y de los aerogeles después de ser equilibrados en Drierite fueron respectivamente medidos con una balanza analítica de precisión (± 0.0001 g) y con la ayuda de un Vernier digital. Por lo tanto, la diferencia de volumen entre el hidrogel ($V_{hydrogel}$) y el aerogel ($V_{aerogel}$) fue utilizado para calcular el porcentaje de contracción volumétrica total (VSt) de los

monolitos después del liofilizado con la ecuación III.3 tal y como fue propuesta por Dhua & Mishra (2023) y Xiao *et al.* (2024):

$$VSt = \frac{V_{hydrogel} - V_{aerogel}}{V_{hydrogel}} \times 100 \quad (III.3)$$

donde los correspondientes volúmenes $V_{hydrogel}$ y $V_{aerogel}$ fueron calculados usando la fórmula de volumen de un cilindro. Las mediciones se hicieron por cuatuplicado

III.4.1.2 Densidad aparente y porosidad de los aerogeles

La densidad aparente de los aerogeles ($\rho_{aerogel}$) en g/cm³ fue determinada midiendo directamente la masa y el volumen calculado de los aerogeles con la siguiente ecuación:

$$\rho_{aerogel} = \frac{masa_{aerogel}}{V_{aerogel}} \quad (III.4)$$

El porcentaje de porosidad, así como el volumen total de poros expresado en cm³/g de cada uno de los aerogeles fue determinado con las relaciones propuestas por Dilamian & Noroozi, 2021; Selvasekaran & Chidambaram, 2022, expresadas como:

$$Porosidad = \left(1 - \frac{\rho_{aerogel}}{\rho_s}\right) * 100 \quad (I.6)$$

$$V_{poros} = \frac{1}{\rho_{aerogel}} - \frac{1}{\rho_s} \quad (I.7)$$

donde ρ_s es la densidad esquelética del sólido. Para ello, fue necesario la medición de la densidad de forma separada de los polvos de goma gelana y *Aloe vera* utilizando un equipo Pharma Test (PT-TD1, D-63512 Hainburg, Alemania) colocando una cantidad de 10 g de polvo en un cilindro graduado de 100 mL y ajustando un número de 100 golpeteos. Las mediciones se hicieron por cuatuplicado y valores de 0.314 \pm 0.01 g/cm³ y 0.268 \pm 0.02 g/cm³ fueron determinados para los polvos de goma gelana (ρ_{LAGG}) y *Aloe vera* (ρ_{AVG}), respectivamente. La densidad esquelética fue entonces calculada con la ecuación siguiente (Dilamian & Noroozi, 2021):

$$\rho_s = \frac{1}{\frac{W_{LAGG}}{\rho_{LAGG}} + \frac{W_{AVG}}{\rho_{AVG}}} \quad (I.6)$$

donde W_{LAGG} y W_{AVG} , representan las fracciones másicas de los precursores.

III.4.1.3 Análisis del perfil de textura (TPA)

La propiedad mecánica de los bioaerogeles se puede evaluar realizando pruebas de compresión uniaxial utilizando un analizador de textura.

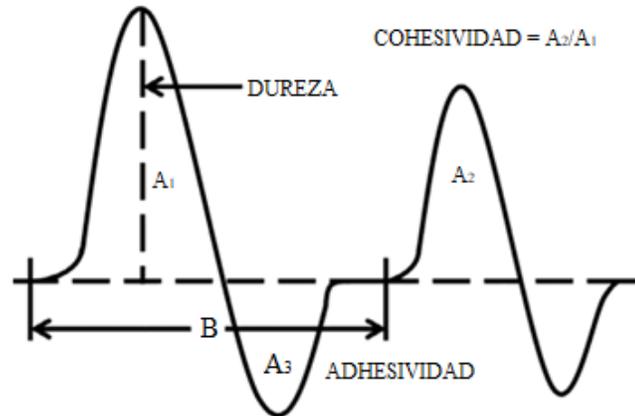


Figura III.3. Curva de doble compresión característica para determinación de propiedades texturales en aerogeles (Peleg, 2019).

Para conocer las propiedades mecánicas de los aerogeles se realizó el TPA de los mismos utilizando un analizador de textura Stable Micro Systems TA.XTplus (Texture Technologies, Scarsdale, NY, EE. UU.). Se aplicaron dos ciclos de compresión y las muestras se comprimieron hasta un 50% de su altura inicial a una velocidad de 5 mm/s usando una sonda cilíndrica de 36 mm de diámetro. Las mediciones se hicieron por triplicado para cada muestra y la dureza y elasticidad de cada uno de los aerogeles se determinaron a partir de curvas fuerza-tiempo como la mostrada en la Figura III.3. La dureza fue considerada como la altura del primer pico en la curva fuerza-tiempo; la adhesividad se midió como la altura que recupera la muestra durante el tiempo comprendido entre el final del primer ciclo y el inicio del segundo ciclo; y la cohesión se midió como la relación del área de fuerza positiva durante la segunda y la primera compresión (Biduski *et al.*, 2018).

III.5 Análisis estadístico de los aerogeles

En este caso, también se utilizó la ecuación polinomial de segundo orden (Ec. III.2) para evaluar el efecto del pH (*A*), la relación de precursores (*B*) y el contenido de sólidos (*C*) en los valores de V_{St} , $\rho_{aerogel}$, *Porosidad*, V_{poros} , dureza y elasticidad determinados en cada uno de los aerogeles. Fue utilizado un nivel de confianza del 95% ($p < 0.05$) usando el software MODDE 7.0 (Umetrics, Kinnelon, NJ, EE. UU.) para la construcción de las superficies de respuestas.

III.6 Pruebas de desempeño del aerogel como material emisor de antimicrobianos

El aerogel correspondiente al Experimento 7, elaborado con un pH de 1, proporción LAGG:AVG de 66/33 y concentración de sólidos de 0.75 w/v (Tabla III.1), fue seleccionado para éstos propósitos. Eugenol líquido grado analítico (ReagentPlus® 99%, Producto No, E51791, peso molecular 164.29 g/mol, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) fue usado como aceite esencial. La concentración mínima inhibitoria (CMI) o concentración más baja del eugenol para inhibir el crecimiento visible de *Escherichia coli* (ATCC® 25923) y de *Staphylococcus aureus* (ATCC® 25922) después de un período de incubación de 24 h a 37 °C fue evaluado mediante el método estándar de microdilución en caldo doble siguiendo las pautas del Instituto de Normas Clínicas y de Laboratorio (CLSI). En ambos casos, se utilizó una suspensión bacteriana estandarizada de 1.5×10^8 UFC/mL y diluciones posteriores de 1:1000 en 12 pocillos como se muestra en la Figura III.4. Debido a la naturaleza lipofílica del eugenol fue necesario adicionar dimetilsulfóxido (DMSO) a una concentración fija de 2.5% para facilitar la dilución del antimicrobiano en el caldo cuidando que la concentración que cualquier inhibición del crecimiento sea resultado del agente antimicrobiano y no del DMSO. Suspensiones bacterianas sin eugenol y sin DMSO fueron utilizadas como control.

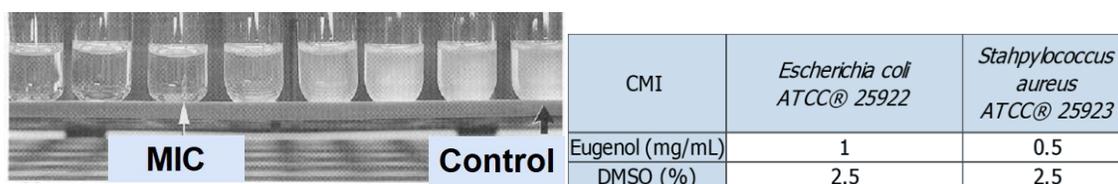
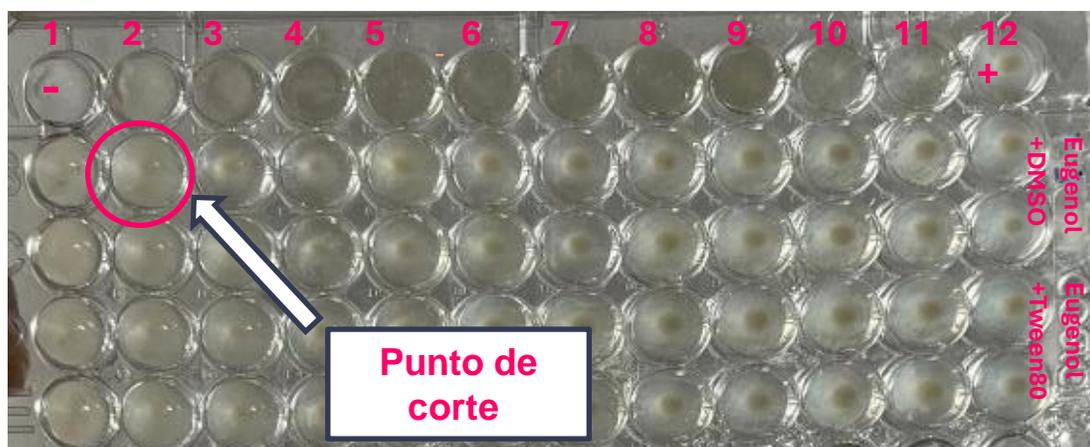


Figura III.4. Determinación de la concentración mínima inhibitoria (CMI) mediante el método de microdilución en caldo en 12 pocillos.

Los valores de MIC de 1 mg/mL para *Escherichia coli* y 0.5 mg/mL para *Staphylococcus aureus* fueron determinados cuando no se observaron turbidez por espectrometría en los pocillos como se muestra en la Figura III.4. Estos ensayos se realizaron por triplicado en tres días diferentes.

El desempeño o curva de letalidad del eugenol cargado en el aerogel fue evaluado siguiendo la metodología propuesta por Mirmoeini et al. (2023) con ligeras modificaciones como se muestra esquemáticamente en la Figura III.5. Para ello, 6 mL de suspensiones bacterianas del orden de 1.5×10^5 UFC/mL en medio HEPES fueron colocadas en cajas Petri de 90 mm de diámetro previamente esterilizadas. La cantidad correspondiente de MIC para *Escherichia coli* y para *Staphylococcus aureus* fue cargado en el aerogel estéril de 22 mm de diámetro y 4 mm espesor y fijado por la parte interna de la tapa de la caja Petri actuando en el espacio de cabeza. Después

las placas fueron completamente selladas con Parafilm e incubadas a 37 °C durante el cual se extrajeron alícuotas de la suspensión (10 µL) en diferentes intervalos de tiempo (0, 20, 40, 60 y 120 min). Aerogeles estériles cargados con una solución salina fueron utilizados como control.

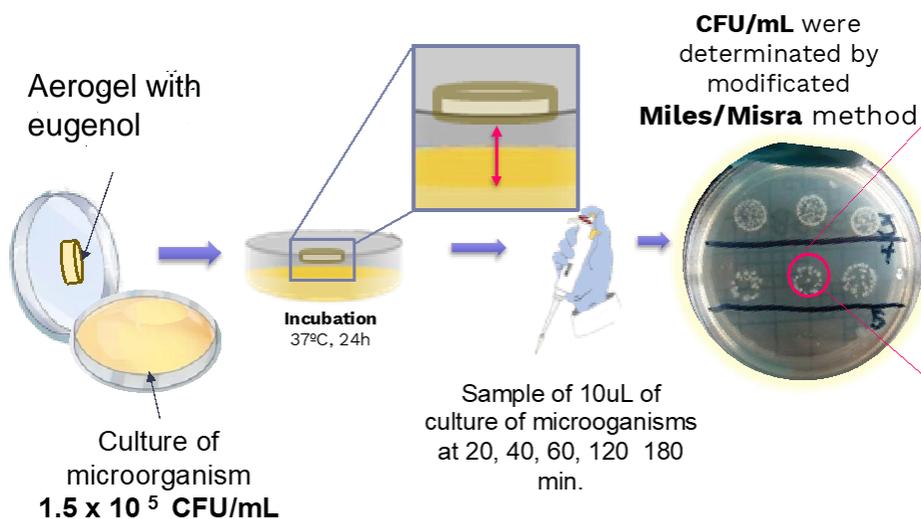


Figura III.5. Evaluación de la curva de letalidad del eugenol cargado en el aerogel contra *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*.

El recuento de Unidades Formadoras de Colonia (UFC) se llevó a cabo mediante diluciones en serie y placas en agar Mueller Hinton por la técnica de Miles/Misa incubando las placas durante 24 h a 37 °C. Estos experimentos se llevaron a cabo por triplicado y el potencial del eugenol para inhibir el crecimiento bacteriano fue expresado como curva de letalidad graficando los valores Log 10 versus el tiempo.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 Hidrogeles

IV.1.1 Caracterización fisicoquímica del polvo AGV

La eficiencia de extracción del gel de Aloe se calculó con base al peso de la hoja de sábila con respecto al peso del gel obtenido, arrojando una eficiencia de $28.85 \pm 3.23\%$. Se obtuvo un lote homogéneo de polvo fino de *Aloe vera*, el cual fue almacenado en un desecador Drierite® (actividad de agua ≈ 0) a temperatura ambiente hasta su respectivo análisis y uso.

Se encontró que el polvo de *Aloe vera* está compuesto de aproximadamente $4.12 \pm 0.07\%$ de agua, $10.23 \pm 0.78\%$ de lípidos, $7.87 \pm 1.56\%$ de proteínas, $29.13 \pm 1.57\%$ de cenizas y $48.45 \pm 1.18\%$ de carbohidratos, lo que concuerda con lo reportado en la literatura (Martínez-Burgos *et al.*, 2022; Patruni & Rao, 2023). En el polvo de *Aloe vera*, los carbohidratos son los componentes más importantes y significativos, seguidos de los minerales y las proteínas. Por lo tanto, AGV también puede considerarse una fuente importante de proteínas y micronutrientes esenciales como K, Ca, Cl y Mg.

IV.1.2 Espectrometría FTIR de LAGG y AVG

En la **Figura IV.1** se presentan los espectros FTIR obtenidos para las soluciones de LAGG y AVG puros medidos a temperatura ambiente y que muestran sus principales grupos funcionales. Esta figura ilustra que ambas moléculas exhiben al menos cuatro picos similares, pero con bandas más intensas para el gel AVG. Por ejemplo, el pico característico de enlaces de hidrógeno correspondiente a los grupos -OH se observó a 3282 cm^{-1} en LAGG y a 3276 cm^{-1} en AVG. El LAGG exhibe vibraciones de estiramiento de los grupos -CH a 2879 cm^{-1} y el AVG a 2893 cm^{-1} .

La presencia de enlaces glucosídicos y grupos hidroxilo se detectó a 1.601 y 1.022 cm^{-1} en LAGG y a 1.590 y 1.021 cm^{-1} en AVG (Kazemi-Taskooh & Varidi, 2021). Las bandas adicionales observadas a 1.730 y 1.238 cm^{-1} en el AVG se atribuyen a los tramos C=O y C-O- de los grupos acetilo asociados al polisacárido acemanano, el cual desempeña un papel esencial en la interacción con otras biomoléculas (Kiran & Rao, 2016; Patruni & Rao, 2023). Sin embargo, debido a la cantidad significativa de

minerales en el polvo y dado que la fuerza del gel aumenta con el aumento de la concentración de iones, también se puede suponer que los minerales promueven la interacción de la mezcla de AVG con otras moléculas.

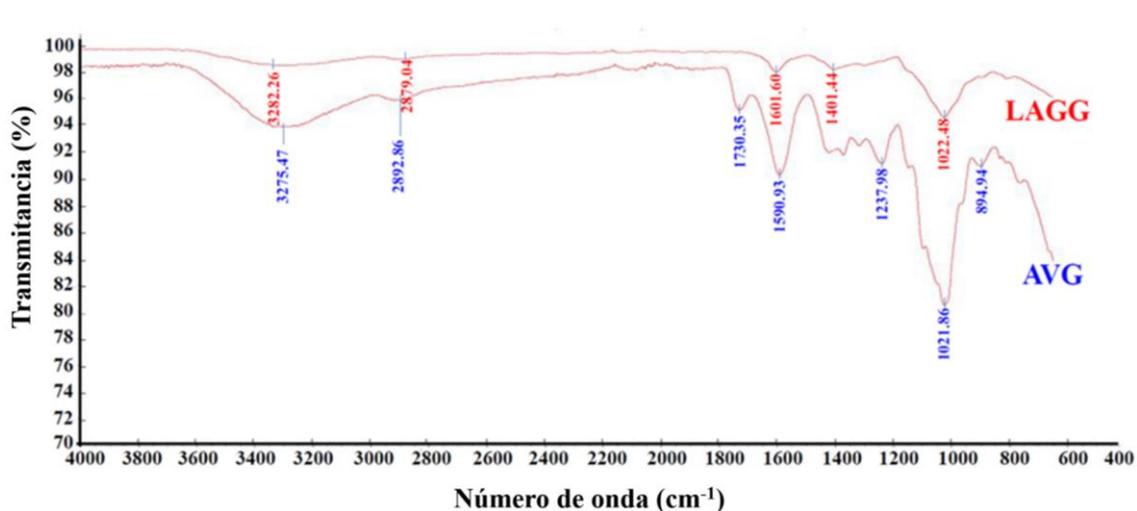


Figura IV.1. Espectros FTIR de hidrogel puros a base de LAGG y AVG elaborados con un contenido fijo de sólido de 0.5 w/v y pH natural.

IV.1.3 Potencial zeta (ξ) de los hidrogel LAGG y AVG

Las propiedades eléctricas superficiales de LAGG y AVG ambos con un contenido sólido de 0.5 w/v caracterizados por los valores ξ en función del pH se muestran en la Figura IV.2. Ambos polímeros mostraron componentes con carga negativa en todo el rango de pH estudiado, donde los valores ξ para LAGG fueron significativamente mayores que los de AVG. El valor de ξ también es un parámetro utilizado para predecir la estabilidad de los sistemas alimentarios ya que cuanto mayor sea este valor, más estable es el sistema (Serrano-Lotina *et al.*, 2022). La Figura IV.2 muestra que el valor de ξ para el hidrogel LAGG disminuyó continuamente de 0.96 a -16.2 mV entre pH de 1 y 5 y después se mantuvo casi constante hasta el pH de 9. El carácter aniónico en función del pH de la goma gelana con un pKa de 3 ha sido reportado en la literatura (Duarte *et al.*, 2022). En lo que concierne a los valores de ξ

del hidrogel AVG, este disminuyó de -11.9 a -30 mV entre un pH de 1 y 4 y después también mantuvo una tendencia casi constante hasta el pH de 9. En la literatura, el hecho de que el valor potencial zeta (ξ) permanezca constante con el pH ha sido asociada con la ionización completa de los grupos hidroxilo en los polímeros y probablemente este fenómeno haya prevalecido para el AVG y LAGG a valores de pH superiores a 5 (Zhang *et al.*, 2023).

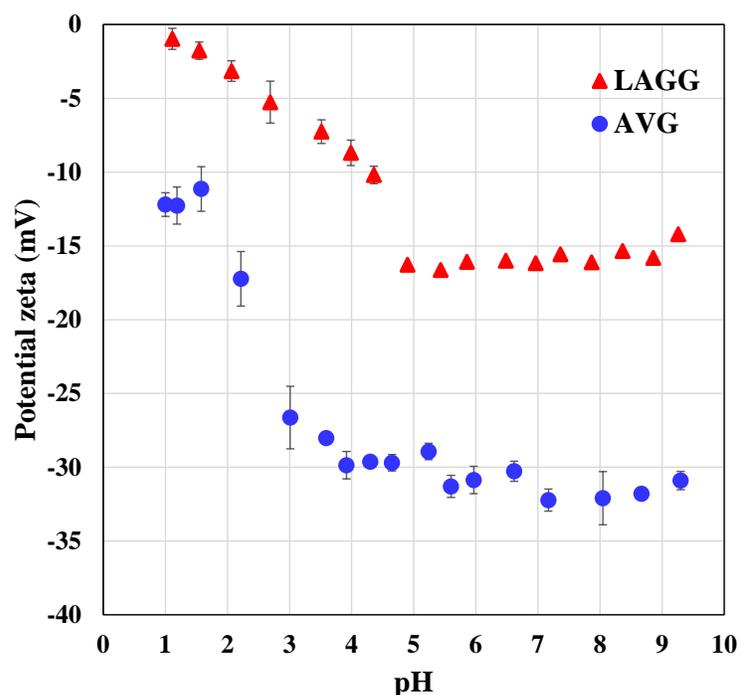


Figura IV.2. Variación del potencial zeta (ξ) con el pH en hidrogel puros a base de LAGG y AVG, elaborados con un contenido fijo de sólido de 0.5 w/v.

IV.1.4 Propiedades fisicoquímicas y texturales de los hidrogel LAGG y AVG

Los valores de potencial zeta, capacidad de retención de agua (*WHC*) y dureza para cada uno de los hidrogel elaborados se presentan en la Tabla IV.1. La correlación entre el pH, la relación de precursores (LAGG/AVG) y el contenido de sólidos como factores independientes en las variables de respuesta dadas en la Tabla IV.1 fue realizado mediante el análisis de superficie de respuesta. Por lo tanto, los coeficientes de regresión codificados, el coeficiente de determinación (R^2), el R^2

ajustado y los coeficientes de variación (CV%) obtenidos con la Ecuación III.2 para cada una de las variables dependientes están reportados en la Tabla IV.2. El coeficiente de regresión resaltado en negrita en el modelo muestra que el efecto en la respuesta fue estadísticamente significativo ($p < 0.05$). Los modelos interpretaron la variabilidad de los datos con R^2 , R^2 ajustado y CV entre 0.717 y 0.999, 0.576 y 0.997, y 0.78 y 47.7%, respectivamente, lo que indica una buena aceptabilidad de los modelos ajustados.

Los valores de potencial zeta (ξ) medidos en los hidrogeles sintetizados oscilaron entre -23.3 ± 1.52 y 6.3 ± 0.25 mV, en los que el Experimento 4 mostró el valor más bajo y el Experimento 8 el más alto (Tabla IV.1). Como se mencionó anteriormente, cuanto mayor sea el valor de ξ , más estable será el sistema. Valores de este orden de magnitud pueden resultar en una estabilidad a corto plazo buena o aceptable para los sistemas alimentarios (Serrano-Lotina *et al.*, 2022). La Figura IV.3 muestra la variación de ξ en función del pH y el contenido de sólidos. Según la Tabla IV.2, ξ fue afectado principalmente por la interacción pH*contenido de sólidos seguida de la interacción pH*ratio polímero*contenido de sólidos y, en menor grado, por el contenido de sólidos. Entre las propiedades funcionales de los hidrogeles, la capacidad de retención del agua (*WHC*) es una de las propiedades más importantes, definida como el contenido de agua del gel en equilibrio con su fase sérica (Alavi *et al.*, 2020). Por lo tanto, los hidrogeles en estados de no equilibrio y metaestables pueden expulsar agua y mostrar sinéresis. Esto último significa que la sinéresis disminuye a medida que aumenta *WHC* o viceversa. Por lo tanto, la capacidad de los hidrogeles para retener agua o sustancias activas dentro de la red suele estar asociada a los valores de *WHC* (Alavi *et al.*, 2020). La temperatura, la concentración de polímero, el pH y las condiciones utilizadas para inducir la gelificación se encuentran entre los factores más críticos que afectan la reticulación de los polímeros y, en consecuencia, la *WHC* y la estabilidad del hidrogel (Ilgin *et al.*, 2020).

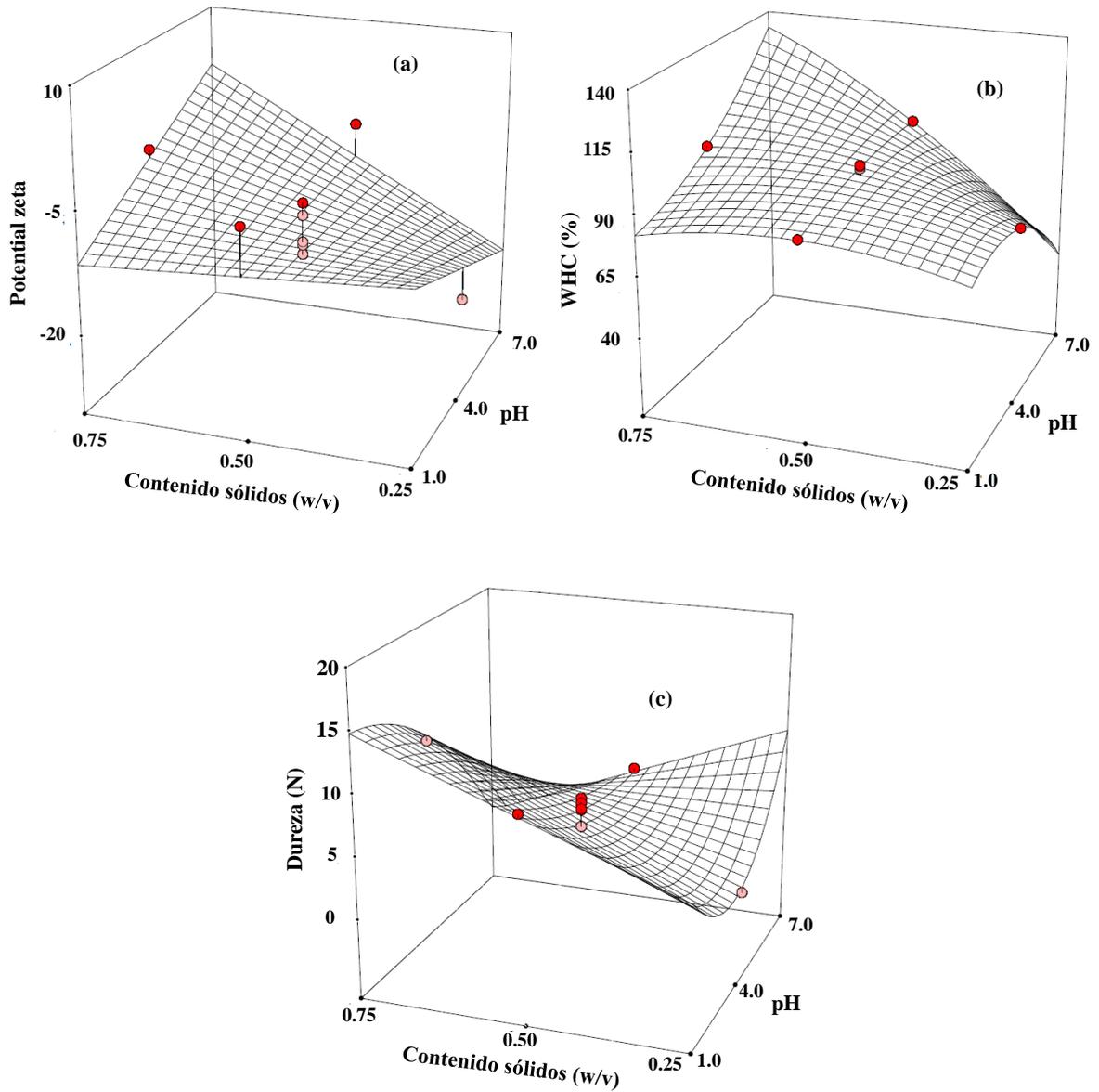


Figura IV.3. Gráficos de superficie de respuesta que muestran el efecto del contenido de sólidos y el pH sobre el potencial zeta (a), *WHC* (b) y dureza (c) en hidrogeles elaborados con una proporción de polímero de 50/50. • Datos experimentales.

Tabla IV.1. Factores y variables de respuesta determinadas en los hidrogeles de goma gelana de bajo acilo (LAGG) y gel de *Aloe vera* (AVG).

Exp -----	Factores -----			Variables de respuesta -----							
	No	A pH	B LAGG/AVG	C w/v	ξ mV	WHC %	Dureza N	n'	k' Pa. s $^{n'}$	n''	k'' Pa. s $^{n''}$
8	7	66/33	0.75	6.3±0.25	97.7±0.14	6.9±1.02	0.061	48743.8	-0.017	6916.2	37–46
6	7	33/66	0.75	-2.3±1.62	98.9±0.16	8.4±0.23	0.064	38613.5	-0.010	5357.3	36–42
12	4	66/33	0.5	-3.2±5.23	78.1±5.45	13.1±0.23	0.085	48052.4	-0.111	10089	23–40
10	7	50/50	0.5	-3.8±4.46	97.1±0.43	5.2±0.72	0.055	36399.7	-0.034	4859.1	31–40
5	1	33/66	0.75	-2.6±1.30	95.8±1.16	7.4±0.66	0.069	48231.4	-0.088	8212.0	32–41
3	1	66/33	0.25	-6.6±1.33	98.1±1.66	1.5±0.61	0.047	24915.5	-0.063	2982.3	25–36
14	4	50/50	0.75	-3.4±11.44	98.4±0.09	10.3±0.35	0.079	44430.2	-0.082	7497.4	37–44
19	4	50/50	0.5	-9.5±2.24	97.6±0.18	6.1±0.96	0.054	28072.2	-0.021	3625.1	25–29
11	4	33/66	0.5	-9.3±2.27	95.3±1.05	3.4±0.20	0.078	42314.8	-0.112	7608.9	25–35
15	4	50/50	0.5	-7.9±8.40	96.1±0.33	7.0±0.32	0.056	28682.8	-0.051	3742.7	24–32
17	4	50/50	0.5	-13.3± 3.31	96.1±0.35	6.0±0.29	0.045	27195.8	-0.024	2718.7	25–33
16	4	50/50	0.5	-14.5±4.42	96.2±0.61	4.6±0.16	0.060	28954.1	-0.008	3778.6	25–32
2	7	33/66	0.25	-11.8±0.75	4.6±0.22	0.4±0.15	0.059	20330.1	-0.130	3076.5	25–35
1	1	33/66	0.25	-9.5±3.20	89.9±3.15	0.6±0.38	0.054	22190.3	-0.073	2946.4	27–35
13	4	50/50	0.25	-17.6± 2.17	79.4±2.63	0.8±0.34	0.046	27995.3	-0.103	3499.2	28–38
9	1	50/50	0.5	-4.0±1.72	89.5±2.01	10.3±0.38	0.058	42960.8	-0.160	7179.4	22–32
4	7	66/33	0.25	-23.3±1.52	14.8±1.97	N.D.	0.060	19547.7	-0.050	2984.7	28–35
18	4	50/50	0.5	-12.9±0.36	97.0±0.38	6.6±0.28	0.056	27049.2	-0.008	3853.5	25–32
7	1	66/33	0.75	-21.3±1.40	97.8±0.26	14.3±0.81	0.087	59831.8	-0.046	7693.2	32–41

N.D.: No determinado; A: pH; B: Relación de polímeros; C: Contenido de sólidos; ξ : Potencial zeta; WHC: Capacidad de retención de agua; k' y k'' son las ordenadas; n' y n'' las pendientes de la dependencia de G' y G'' con la frecuencia; T_{pt} : Temperatura de transición de fase.

Tabla IV.2. Coeficientes de regresión (variables codificadas) de la ecuación (III.2) y valores de los parámetros estadísticos para diferentes respuestas de la Tabla IV.1 ($p < 0.05$).

y	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6	β_7	β_8	β_9	β_{10}	β_{11}	β_{12}	β_{13}	R^2	R^2_{adj}	CV (%)
ξ	-8.97	0.91	-1.26	4.55	1.61	5.86	-0.19	-	-	-	5.21	-	-	-	0.787	0.651	47.69
$P > F$	0.0052	0.5152	0.3718	0.0063	0.3094	0.0026	0.9036				0.0055						
<i>WHC</i>	96.7	3.80	-8.60	9.50	-0.15	21.45	-2.20	-3.67	-10.27	-8.07	-0.65	11.0	13.35	-24.50	0.999	0.997	0.78
$P > F$	< 1E-03	5E-04	< 1E-03	< 1E-03	0.553	< 1E-03	2E-03	3E-03	< 1E-03	< 1E-03	0.0402	< 1E-03	< 1E-03	< 1E-03			
<i>Dureza</i>	5.99	-2.55	5.12	4.75	3.24	-5.04	-3.84	1.48	1.98		-5.34	-4.89	-	5.99	0.985	0.957	13.42
$P > F$	1E-03	0.0052	< 1E-03	2E-03	0.0020	2E-03	8E-03	0.0353	0.0111		1E-03	0.0013		4E-03			
n'	0.059	-2.4E-03	2.5E-03	0.010	-	-7.2E-03	-	-9.1E-03	0.016	-	-	-	-	-	0.717	0.576	14.13
$P > F$	0.0082	0.397	0.393	0.003		0.0383		0.0497	0.0076								
k'	27991.	-3281	2868.8	8217.4	-30417	-31479	32268	11690	17193	8221.9	-29540	29885	35132	-30006	0.998	0.993	2.55
$P > F$	< 1E-03	0.0056	0.0090	2E-04	< 1E-03	3E-04	< 1E-03	< 1E-03	< 1E-03	< 1E-03							
n''	-0.022	0.063	3.7E-04	0.011	0.20	0.22	-0.20	-0.075	-0.089	-0.070	0.18	-0.18	-0.19	0.14	0.965	0.852	28.06
$P > F$	0.0258	0.0075	0.978	0.443	0.0022	0.0016	0.0020	0.0075	0.0040	0.0093	0.0031	0.0043	0.0038	0.0104			
k''	3543.7	-1160.1	1240.1	1999.1	-8014.3	-8728.5	8395.0	2475.5	5305.3	1954.6	-7982.4	7140.9	8282.5	-7535.3	0.990	0.957	9.27
$P > F$	0.0024	0.0249	0.0201	0.0038	4E-04	3E-04	4E-04	0.0032	2E-04	0.0076	4E-04	9E-04	5E-04	8E-04			

$P > F$ = Probabilidad de Fisher; CV = Coeficiente de variación; ξ : Potencial zeta; *WHC*: Capacidad de retención de agua; k' y k'' son las ordenadas; n' y n'' las pendientes de la dependencia de G' y G'' con la frecuencia.

De la Tabla IV.1, los valores de *WHC* y dureza de los hidrogeles preparados variaron respectivamente, de 4.6 ± 0.22 a $98.9 \pm 0.16\%$ y de 0.4 ± 0.15 a 14.3 ± 0.81 N. Las Figuras IV.3b y IV.3c representan los gráficos de superficie de respuesta mostrando el efecto del pH y el contenido de sólidos sobre *WHC* y la dureza de los hidrogeles elaborados usando una relación de polímero fija de 50/50. En general, los geles con un pH inferior a 4 y un contenido de sólidos de 0.75 w/v mostraron los valores más altos de *WHC* y los más bajos con 0.25 w/v y un pH superior a 4 (Figura IV.3b). A excepción de la interacción pH*relación polímero, todos los términos del modelo (Ecuación III.2) afectaron significativamente al valor de *WHC*. También se observa que la interacción pH*contenido de sólidos fue uno de los factores más críticos que influyeron en la *WHC*. Los análisis de textura evalúan el grado de falla y la durabilidad de materiales blandos como los hidrogeles (Ozel & Oztop, 2023). Por lo tanto, la dureza también se indica en la Tabla IV.1. Visualmente, la dureza representa la firmeza del gel y, estructuralmente, mide la fuerza necesaria para romper el gel (Mousavi *et al.*, 2019). La Figura IV.3c muestra un aumento en los valores de dureza con un aumento en el contenido de sólidos y una disminución con el pH para una proporción de polímeros fija de 50/50. De acuerdo con la Tabla IV.2, se observó que el pH, la proporción de polímeros y el contenido de sólidos con sus interacciones lineales y términos cuadráticos afectaron significativamente los valores de dureza.

IV.1.5 Propiedades reológicas de los hidrogeles LAGG y AVG

Para una mejor comprensión de las propiedades viscoelásticas de los hidrogeles LAGG/AVG, se midieron los valores de G' y G'' en función de la frecuencia angular (ω), como se muestra en la Figura IV.4. La capacidad de un material para almacenar energía elásticamente se representa con G' , mientras que G'' indica la disipación de energía cuando el mismo material se somete a una deformación oscilatoria (Rahmatpour *et al.*, 2023). Así, cuanto mayor sea el valor de G' , más difícil será descomponer el polímero. La Figura IV.4 muestra que todos

los hidrogeles exhibieron espectros mecánicos con G' y G'' , con dependencia discreta con la frecuencia.

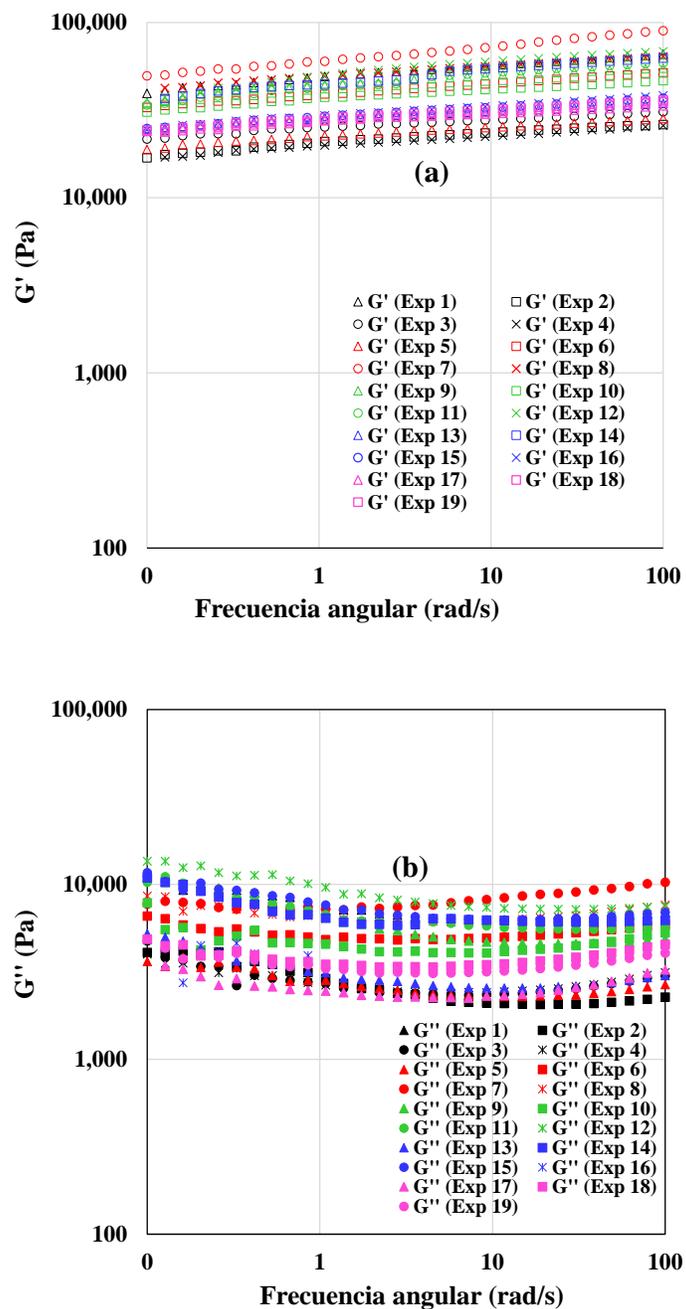


Figura IV.4. Variación de G' (a) y G'' (b) con la frecuencia angular para hidrogeles compuestos binarios de LAGG/AVG a 5 °C y 0.05% de deformación.

Los valores de G' fueron consistentemente más altos que G'' en todo el rango de frecuencia, indicando que las muestras de hidrogel se comportaron con respuesta típica de un material similar a un gel (Alghooneh *et al.*, 2019; Rahmatpour *et al.*, 2023). Esto confirma que las mezclas de LAGG/AVG son altamente efectivas en niveles bajos de contenido de sólidos para formar geles. Es probable que los grupos acetilados y el alto contenido mineral del *Aloe vera* hayan contribuido significativamente a la formación de geles. Entre las condiciones experimentales probadas, el Experimento 7, realizado con un pH de 1, relación 66/33 y 0.75 w/v (Tabla III.1), mostró los valores más altos de G' , variando de 49,500 a 89,700 Pa. Por el contrario, los geles de los Experimentos 2 y 4 realizados con un pH de 7, 0.25 w/v y relaciones respectivas de 33/66 y 66/33 (Tabla III.1), presentaron los valores más bajos de G' , variando de 16,900 a 26,100 Pa y de 16,100 a 25,800 Pa. Para el resto de los geles se determinaron valores intermedios de G' los cuales oscilaron entre 23,400 y 36,900 Pa. También se han utilizado pruebas de barrido de frecuencia, como las que se muestran en la Figura IV.4, para diferenciar entre hidrogeles sólidos y blandos de soluciones enredadas (Alghooneh *et al.*, 2019; Rahmatpour *et al.*, 2023).

Tal y como fue sugerido por Alghooneh *et al.* (2019) y Patruni & Rao (2023), la dependencia de G' y G'' con la frecuencia fue evaluado utilizando parámetros del modelo de ley de potencia con las ecuaciones IV.1 y IV.2, respectivamente:

$$G' = k' \omega^{n'} \quad (IV.1)$$

$$G'' = k'' \omega^{n''} \quad (IV.2)$$

Donde k' ($Pa \cdot s^{n'}$) y k'' ($Pa \cdot s^{n''}$) son los interceptos y n' y n'' son las pendientes de la dependencia de G' y G'' con la frecuencia, respectivamente. Los valores de k' , k'' , n' , y n'' para cada condición experimental están reportados en la Tabla IV.1. La contribución entre componente viscoso y el componente elástico se puede determinar mediante la relación entre k'' y k' . En este contexto, basándose en la clasificación propuesta por Alghooneh *et al.* (2019), las propiedades reológicas de todos los hidrogeles LAGG/AVG sintetizados en este trabajo corresponden a geles

semiblandos revelado por los siguientes rangos de valores de: $0.100 \leq k''/k' \leq 0.210$, $0.045 \leq n' \leq 0.087$, $-0.160 \leq n'' \leq -0.08$, y $8.5 \leq G'/G'' \leq 11.7$.

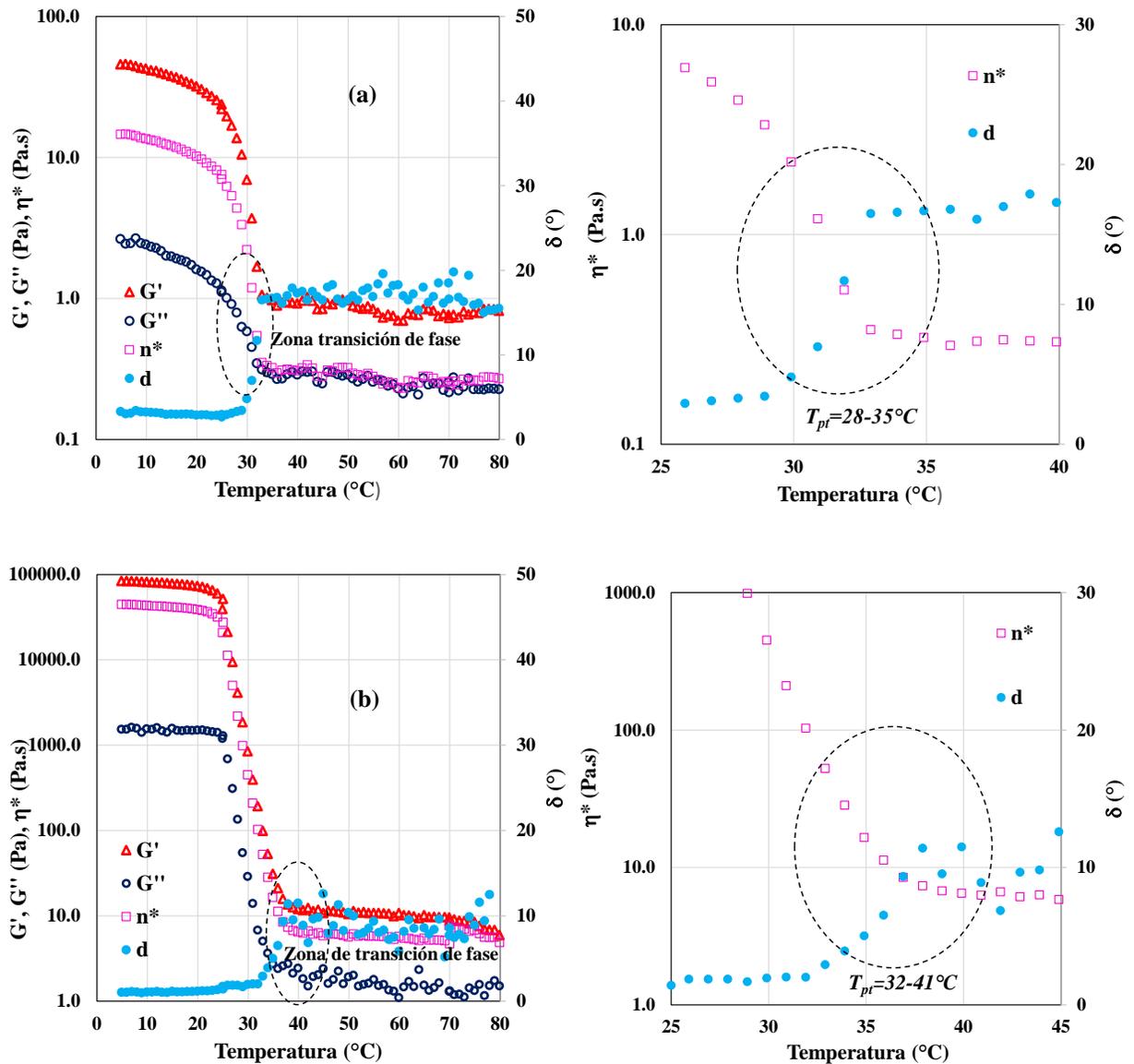


Figura IV.5. Dependencia de G' , G'' , η^* , y δ con la temperatura durante el barrido de enfriamiento de las soluciones LAGG/AVG de Exp 4 (a) y Exp 7 (b). Las figuras insertadas resaltan el rango de T_{pt} en ambos hidrogeles.

Cabe remarcar que la última relación G'/G'' para cada experimento fue determinada cuando se encontró el máximo valor de frecuencia (ω). La Tabla IV.2 muestra que los términos lineales, de interacción y cuadráticos del pH, la relación de polímeros y el contenido de sólidos afectaron significativamente los valores de k' y k'' . Por otra parte, n' y n'' fueron afectados significativamente por la interacción y los términos cuadráticos de pH, relación de polímeros y contenido sólido en los hidrogeles. También fue observado que la interacción pH*contenido sólido fue uno de los factores más críticos que afectaron los parámetros k' , k'' , n' , y n'' con los valores más altos generalmente a un pH de 1 y un contenido sólido de 0.75 w/v.

Las Figuras IV.5a-b muestran a manera de ejemplo el cambio de G' , G'' , η^* , y δ durante el barrido de enfriamiento de las soluciones de los experimentos 7 y 4, respectivamente. Comúnmente, los valores de T_{pt} cuando se pasa de sol a gel en soluciones entrelazadas o soluciones débiles se determina cuando G' es igual a G'' durante una prueba de barrido de enfriamiento. Sin embargo, en ningún caso fue observado un cruce de G' y G'' , porque G' fue consistentemente mayor que G'' en todo del rango de temperatura estudiado, el cual fue de 80 °C a 0 °C, como se muestra en la Figura IV.5. Por el contrario, los hidrogeles exhibieron reogramas con aumentos graduales de G' y G'' al inicio, continuado con aumentos bruscos de G' y G'' a medida que la temperatura fue disminuida. Los comportamientos reológicos con estas tendencias sugieren que el proceso de gelificación de los polímeros naturales es más complejo que el de los polímeros sintéticos debido a la participación de factores como las transiciones de espiral-hélice, enlaces disulfuro y enlaces tipo hidrógeno (Oliveira *et al.*, 2020). Es probable que el proceso de gelificación se produzca en un rango de temperaturas y que un solo único punto de gelificación no defina el proceso, en estos tipos de hidrogeles. La Figura IV.5 muestra que el rango de temperaturas en el que G' y G'' aumentan depende en gran medida del tipo de hidrogel. Por lo tanto, las temperaturas en las que η^* y δ alcanzaron una meseta y estabilidad se utilizaron para estimar el rango de T_{pt} de

los hidrogeles, como se indica en los gráficos insertos en la Figura IV.5 (Graham *et al.*, 2019; Oliveira *et al.*, 2020).

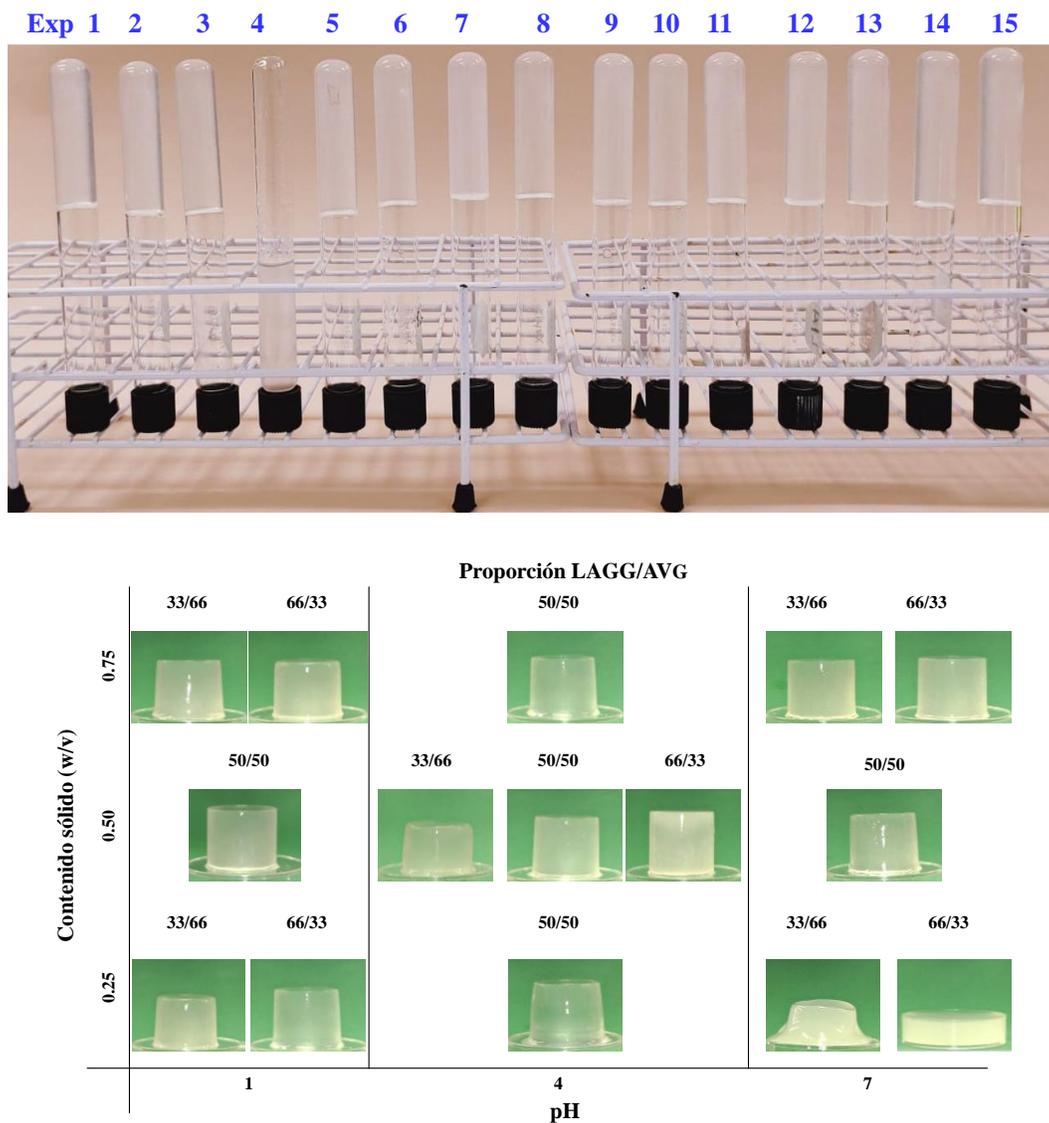


Figura IV.6. Imágenes de hidrogeles LAGG/AVG en tubos de ensayo en posición invertida y retirados de los vasos de precipitado a la temperatura de 25 °C.

La temperatura de gelificación (T_{pt}) de los hidrogeles elaborados en este trabajo fluctuó entre 22 y 46 °C como se muestra en la Tabla IV.1, los cuales

coinciden con valores de temperatura de gelificación reportada para los geles de goma gelana y mezclas de goma gelana y xantana (Graham *et al.*, 2019). La formación de gel también se probó mediante el método del tubo y vasos de precipitado invertidos en hidrogeles estabilizados a 25 °C como se muestra en la Figura IV.6.

Como puede observarse en la Figura IV.6, todos los hidrogeles fueron translúcidos y transparentes, y el único hidrogel que no pudo soportar su peso fue el sintetizado en el Experimento 4, a un pH de 7, una relación 66/33 y 0.25 w/v. Desde una perspectiva muy general, se puede asumir que los hidrogeles con una temperatura de transición superior a la temperatura ambiente y cercana a las temperaturas fisiológicas, como los desarrollados en este trabajo de investigación, podrían ser candidatos ideales para fines de gelificación en la industria alimentaria. Sin embargo, también se deben considerar otras propiedades funcionales adicionales, como la sinéresis, capacidad de retención de agua y propiedades texturales, para el uso apropiado de los hidrogeles.

IV.2 Aerogeles

IV.2.1 Apariencia visual de los aerogeles

La Figura IV.7 muestra las imágenes de los aerogeles sintetizados con la finalidad de ilustrar el efecto de las condiciones de síntesis (relación LAGG/AVG, pH y contenido de sólidos) sobre su apariencia visual. De manera general se observa que los aerogeles con la contracción volumétrica más alta y baja se encontraron generalmente a 0.25 w/v y 0.75 w/v, respectivamente. Así también, a 0.75 w/v, las imágenes muestran aerogeles más compactos, pero posiblemente con menor volumen de poro (cm^3/g) como será discutido posteriormente y a 0.25 w/v, aerogeles con estructuras más ligeras, pero menos estables en función de su dureza y densidad aparente. Las variaciones en la proporción de precursores también influyen en la apariencia del aerogel. Por ejemplo, los aerogeles elaborados con proporciones balanceadas (50/50) tienden a mostrar una superficie más uniforme y menos colapsada. Por el contrario, proporciones desbalanceadas (33/66 o 66/33), produce aerogeles con más deformaciones o irregularidades. Respecto al

efecto del pH, la Figura IV.7 muestra que a condiciones extremas de pH (1 o 7), las imágenes podrían mostrar indicios de fragilidad estructural, como superficies menos homogéneas o fracturadas mientras que en valores intermedios de pH (4), los aerogeles parecen más robustos y estables, lo cual es consistente con los datos sobre dureza y volumen total de poros, como será discutido posteriormente.

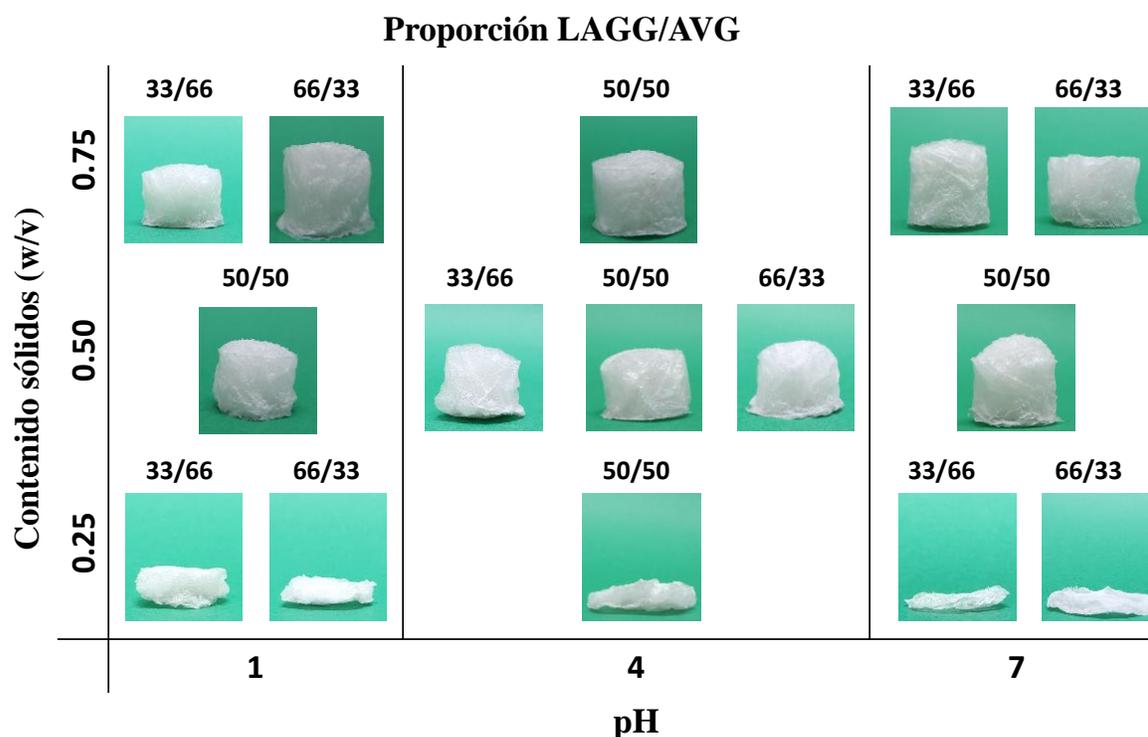


Figura IV.7. Imágenes de aerogeles compuestos LAGG/AVG mostrando evidencia tangible del impacto del contenido de sólidos, pH y proporción de los precursores en la estabilidad y apariencia de los materiales.

IV.2.2 Contracción volumétrica, densidad, porosidad y dureza de los aerogeles

Los valores de contracción volumétrica (VSt), densidad, porosidad, porosidad total y dureza de los aerogeles fabricados están reportados en la Tabla IV.3.

Tabla IV.3. Factores y variables de respuesta determinadas en los aerogeles de goma gelana de bajo acilo (LAGG) y gel de *Aloe vera* (AVG).

Experimento	Factores			Variables de respuestas				
	No	A pH	B LAGG/AVG	C w/v	VSt (%)	ρ (g/cm ³)	Porosidad (%)	Porosidad total (cm ³ /g)
8	7	66/33	0.75	36.28±2.84	0.025±0.004	91.58±1.42	37.41±5.55	3.02±0.27
6	7	33/66	0.75	40.50±2.87	0.030±0.003	89.43±1.10	30.39±3.93	2.22±0.44
12	4	66/33	0.5	40.98±9.26	0.029±0.005	90.19±1.59	31.68±5.45	0.99±0.15
10	7	50/50	0.5	49.17±4.75	0.035±0.006	87.97±2.02	25.95±4.78	0.79±0.11
5	1	33/66	0.75	45.53±7.27	0.034±0.008	87.86±2.71	26.70±5.37	2.46±0.20
3	1	66/33	0.25	75.73±6.79	0.060±0.016	79.71±5.47	14.35±5.01	0.68±0.06
14	4	50/50	0.75	39.84±1.66	0.036±0.002	87.65±0.78	17.37±9.94	1.62±0.19
19	4	50/50	0.5	41.13±10.6	0.031±0.003	89.32±0.90	29.12±2.81	1.36±0.26
11	4	33/66	0.5	59.35±5.63	0.040±0.005	85.96±1.75	22.05±2.99	1.24±0.24
15	4	50/50	0.5	44.79±7.38	0.031±0.001	89.31±0.49	28.97±8.61	1.22±0.57
17	4	50/50	0.5	46.51±2.21	0.034±0.002	88.36±0.78	26.37±2.00	1.31±0.28
16	4	50/50	0.5	34.64±9.72	0.035±0.003	87.97±1.05	25.48±2.68	1.55±0.11
2	7	33/66	0.25	82.43±2.95	0.076±0.007	74.27±1.58	10.29±0.87	0.53±0.03
1	1	33/66	0.25	74.39±2.93	0.066±0.009	76.58±3.29	11.91±2.61	0.48±0.12
13	4	50/50	0.25	82.87±3.55	0.068±0.011	76.51±3.85	11.63±2.65	0.49±0.11
9	1	50/50	0.5	55.46±5.04	0.033±0.004	88.72±1.24	27.48±3.06	0.93±0.08
4	7	66/33	0.25	88.48±0.76	0.073±0.010	75.45±3.44	10.54±1.60	1.44±0.08
18	4	50/50	0.5	47.15±5.68	0.030±0.002	89.65±0.81	30.10±2.46	1.42±0.33
7	1	66/33	0.75	30.88±6.14	0.030±0.003	90.02±0.95	30.63±3.21	4.10±0.67

N.D.: No determinado; *A*: pH; *B*: Relación de polímeros; *C*: Contenido de sólidos; VSt : Contracción volumétrica total; ρ : Densidad del aerogel.

Tabla IV.4. Coeficientes de regresión (variables codificadas) de la ecuación (III.2) y valores de los parámetros estadísticos para diferentes respuestas de la Tabla IV.3 ($p < 0.05$).

<i>y</i>	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6	β_7	β_8	β_9	β_{10}	β_{11}	β_{12}	β_{13}	R^2	R^2 adj	CV (%)
<i>VSt</i>	45.96	1.49	-2.99	-21.09	1.89	-2.55	-3.28	2.47	0.32	11.51	-	-	-	-	0.932	0.864	12.58
<i>P>F</i>	0.0003	0.5015	0.1940	0.0001	0.4463	0.3109	0.2008	0.5590	0.9396	0.0198	-	-	-	-			
ρ	0.033	1.5E-03	-2.8E-3	-0.019	3.5E-4	-3.9E-3	-1.3E-4	-7.8E-4	-1.5E4	0.017	-	-	-	-	0.986	0.973	6.69
<i>P>F</i>	0.0001	0.1168	0.0114	0.0001	0.7281	0.0033	0.8996	0.6528	0.9318	0.0001	-	-	-	-			
Porosidad	88.52	-0.42	1.29	6.40	-0.24	1.21	-2.7E-4	0.33	0.064	-5.93	-	-	-	-	0.986	0.972	1.13
<i>P>F</i>	0.0001	0.2058	0.0023	0.0001	0.4966	0.0064	0.9994	0.5850	0.9155	0.0001	-	-	-	-			
Porosidad total	26.45	0.35	2.33	8.38	0.11	1.99	1.03	2.22	2.37	-10.0	-	-	-	-	0.879	0.759	17.32
<i>P>F</i>	0.0034	0.7925	0.1054	0.0001	0.9399	0.2028	0.4928	0.3930	0.3629	0.0029	-	-	-	-			
Dureza	1.11	-0.065	0.33	0.98	-0.017	-0.27	0.17	0.073	0.33	0.27	-	-	-	-	0.849	0.698	34.81
<i>P>F</i>	0.0085	0.6985	0.0699	0.0002	0.9285	0.1737	0.3794	0.8188	0.3140	0.4024	-	-	-	-			

P>F=Probabilidad de Fisher; CV=Coefficiente de variación.

La correlación entre el pH, la relación de precursores (LAGG/AVG) y el contenido de sólidos como factores independientes en las variables de respuesta dadas en la Tabla IV.3 fue realizado mediante el análisis de superficie de respuesta. Por lo tanto, los coeficientes de regresión codificados, el coeficiente de determinación (R^2), el R^2 ajustado y los coeficientes de variación (CV%) obtenidos con la Ecuación III.2 para cada una de las variables dependientes determinados en los aerogeles están reportados en la Tabla IV.4. El coeficiente de regresión resaltado en negrita en el modelo muestra que el efecto en la respuesta fue estadísticamente significativo ($p < 0.05$). Los modelos interpretaron la variabilidad de los datos con R^2 , R^2 ajustado y CV entre 0.849 y 0.986, 0.698 y 0.972, y 1.13 y 34.81%, respectivamente, lo que indica una buena aceptabilidad de los modelos ajustados.

Parámetros como contracción volumétrica, porosidad y dureza son muy importantes para evaluar la calidad de los aerogeles en términos de preservación de la frágil estructura microporosa, la estabilidad dimensional y la calidad del sistema de poros (Méndez *et al.*, 2023). Los valores de contracción volumétrica (V_{st}) medidos en los aerogeles sintetizados oscilaron entre 30.8 a 88.5%. Según los datos de la Tabla IV.3 y Figura IV.8, se puede observar que los valores de V_{st} fueron afectados principalmente por el contenido de sólidos y por su término cuadrático ($p < 0.05$) ya que los experimentos con bajo contenido de sólidos se caracterizaron por contracciones volumétricas importantes, lo anterior concuerda con lo reportado en la literatura, ya que se ha reportado que estructuras tridimensionales con bajo contenido de sólidos son propensos a sufrir una contracción significativa. Por el contrario, los valores de contracción volumétrica disminuyeron con el aumento del contenido de sólidos, ya que experimentan menos cambios durante el proceso de secado. Méndez *et al.* (2023) en aerogeles a base de pectina para la administración de fármacos observaron que los aerogeles con baja concentración de pectina, presentaban contracciones volumétricas importantes en su estructura, al contrario de los aerogeles con alta concentración de pectina.

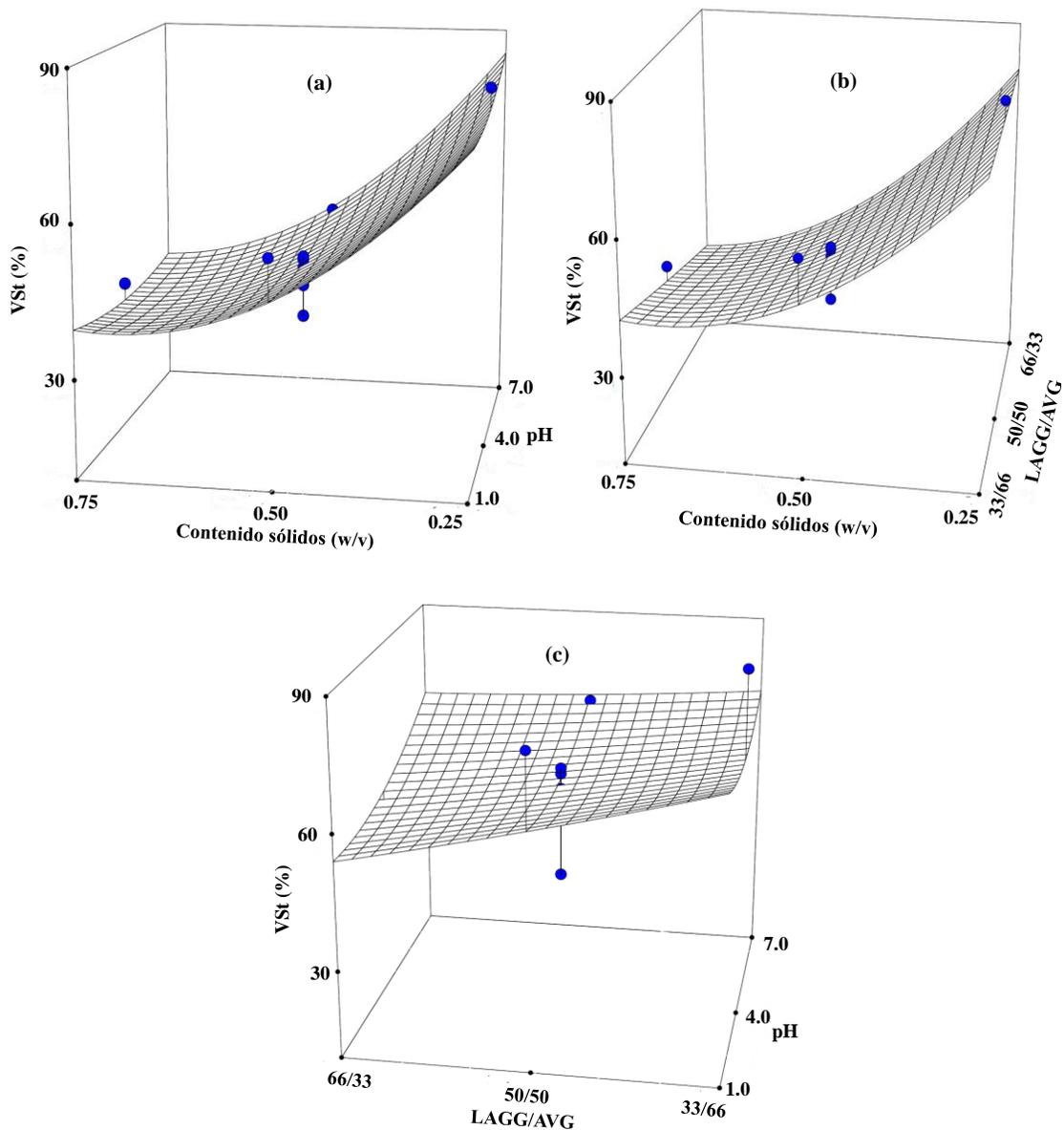


Figura IV.8. Gráficos de superficie de respuesta que muestran el efecto del contenido de sólidos y el pH (a), contenido de sólidos y relación de mezcla (b) y relación de mezcla y pH (c) sobre los valores de contracción volumétrica de aerogeles. • Datos experimentales.

La Figura IV.8a muestra que altos contenidos de sólidos permiten una red más densa y resistente a la contracción y que bajos contenidos de sólidos, la red es más propensa al colapso, como ha ocurrido en películas de goma gelana y gel de

Aloe vera reportados por Alvarado-González *et al.*, (2012). Mientras que la compatibilidad entre los precursores parece ser crítica para minimizar la contracción, como también se ha demostrado en sistemas híbridos de biopolímeros (Alvarado-González *et al.*, 2012). La Figura IV.8b muestra que proporciones balanceadas (50/50) generan menor contracción en todos los niveles de sólidos y que con relaciones extremas (33/66 o 66/33), la contracción aumenta, especialmente a bajo contenido de sólidos. Parece evidente también que a neutralidad química es clave para mantener interacciones poliméricas efectivas, como se muestra en la Figura IV.8c, ya que la contracción volumétrica es mínima en el rango de pH 4-7 y proporciones de precursores 50/50. Los valores extremos de pH generan contracciones superiores a 75%, incluso con proporciones balanceadas. De manera general se puede decir que, a pH de 7, proporción 66/33, 0.75 w/v, $V_{st} = 36.28 \pm 2.84\%$ y que pH de 1, proporción 66/33, 0.25 w/v, $V_{st} = 75.73 \pm 6.79\%$, indicando una contracción severa. La contracción menor en pH neutro refleja una estabilidad estructural, probablemente debido a un mejor entrecruzamiento de los componentes poliméricos. Por otro lado, en condiciones ácidas o básicas extremas, el colapso estructural podría deberse a la desnaturalización de interacciones moleculares clave (Alvarado-González *et al.*, 2012).

Por ejemplo, en aerogeles de celulosa, la contracción volumétrica fue típicamente menor (20-30%) cuando se emplean métodos de secado supercrítico (Buchtová *et al.*, 2019). Esto subraya la importancia de modificar tanto las condiciones químicas como las técnicas de secado. Sin embargo, la utilización de agentes reticulantes como calcio, ha demostrado que pueden ayudar a reducir la contracción (Alvarado-González *et al.*, 2012).

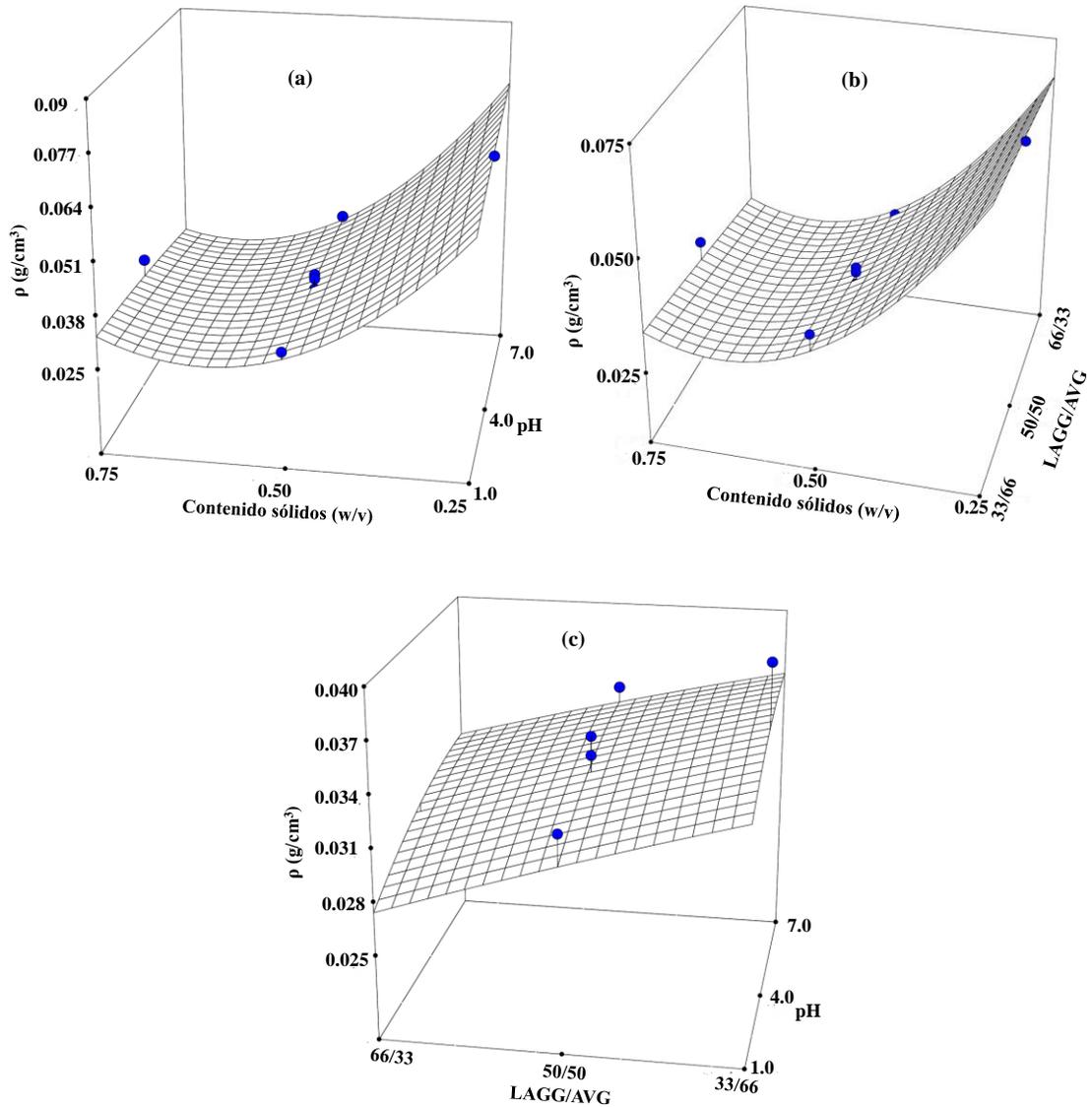


Figura IV.9. Gráficos de superficie de respuesta que muestran el efecto del contenido de sólidos y el pH (a), contenido de sólidos y relación de mezcla (b) y relación de mezcla y pH (c) sobre los valores de densidad (g/cm³) de aerogeles. • Datos experimentales.

Los aerogeles son una clase de estructuras porosas tridimensionales caracterizadas por bajos valores de densidad y alta porosidad, lo que les confiere una gama muy amplia de aplicaciones (Liu *et al.*, 2016). Como se muestra en la Figura IV.9 y Tabla IV.3, los aerogeles sintetizados en este trabajo mostraron

densidades que variaron en el rango de 0.025 a 0.076 g/cm³, y fueron afectados de manera significativa por el contenido de sólidos y su término cuadrático, seguido de la interacción pH y contenido de sólidos y relación de precursores ($p < 0.05$) según el ANOVA de la Tabla IV.4. Los valores de densidad de los aerogeles híbridos de goma gelana y *Aloe vera* presentan son similares a las de aerogeles de alginato (~0.04-0.08 g/cm³), pero superiores a los valores mínimos de celulosa obtenidos mediante secado supercrítico (0.02 g/cm³), lo cual refleja una estructura más densa debido al secado convencional (Buchtová *et al.*, 2019). Sin embargo, son consistentes con los reportados para aerogeles de sílice (~0.050 g/cm³) y biopolímeros como carragenina, que oscilan entre 0.030 y 0.070 g/cm³ dependiendo de las condiciones de secado (Ratke, 2011).

La Figura IV.9 muestra que la densidad aparente disminuye con el aumento en el contenido de sólidos, lo cual está en acorde con una mayor porosidad y menor compactación en la red estructural y concuerda con tendencias reportadas en la literatura para otros tipos de aerogeles (Sivaraman *et al.*, 2022). Estas observaciones contrastan con aerogeles de sílice, donde más sólidos suelen aumentar la densidad debido a redes menos porosas. En biopolímeros como goma gelana, la formación de redes ligeras y porosas domina el comportamiento estructural (Buchtová *et al.*, 2019). Por ejemplo, la densidad aparente disminuye al aumentar el contenido de sólidos en cada nivel de pH (Figura IV.9a). Por ejemplo, con pH = 4, la densidad pasa de 0.064 g/cm³ (0.25 w/v) a ~0.038 g/cm³ (0.75 w/v), y esta disminución de densidad con más sólidos sugiere que el mayor contenido genera una red más porosa, posiblemente por una distribución más uniforme de los sólidos durante la gelificación. De manera similar, la Figura IV.9b muestra que para una proporción 50/50, la densidad disminuye de ~0.051 g/cm³ (0.25 w/v) a ~0.025 g/cm³ (0.75 w/v), reafirmando que la adición de sólidos favorece una disminución consistente de densidad. Mientras que relaciones balanceadas de precursores y pH moderado generan una red más homogénea, reduciendo la densidad (Figura IV.9c), ya que la densidad es mayor en relaciones desbalanceadas (33/66 o 66/33), especialmente en pH extremos. Por ejemplo, con pH = 7, y relación de precursores

33/66, la densidad es $\sim 0.037 \text{ g/cm}^3$, mientras que en 50/50 disminuye a $\sim 0.028 \text{ g/cm}^3$.

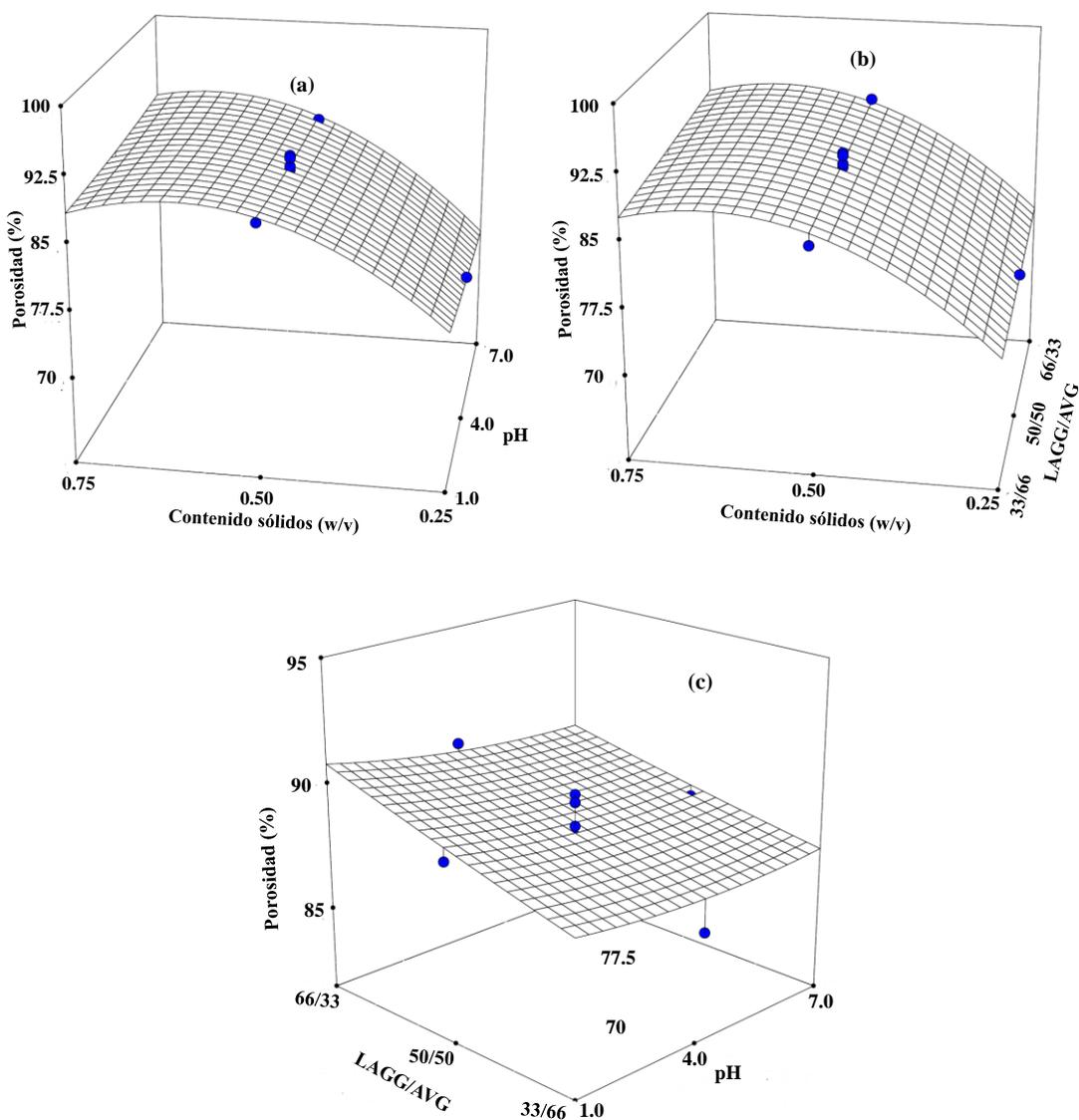


Figura IV.10. Gráficos de superficie de respuesta que muestran el efecto del contenido de sólidos y el pH (a), contenido de sólidos y relación de mezcla (b) y relación de mezcla y pH (c) sobre los valores de porosidad (%) de aerogeles. • Datos experimentales.

Las Figuras IV.10 y IV.11 muestran respectivamente la variación de la porosidad y volumen total de poros de los aerogeles sintetizados. De acuerdo con la Tabla IV.3, la porosidad varió de 74.3 a 91.6% y el volumen de 10.3 a 37.4 (cm³/g). La porosidad superior a 85% de los aerogeles híbridos aquí obtenidos se asemeja a la de los aerogeles de quitosano y celulosa, que también mantienen valores >80%. Sin embargo, el volumen total de poros para los aerogeles estudiados (máximo de 37.41 cm³/g) supera a algunos biopolímeros como goma guar, el cual puede ser una ventaja para aplicaciones de absorción en diferentes áreas como ciencias ambientales, etc (Alvarado-González *et al.*, 2012; Sivaraman *et al.*, 2022). De acuerdo con los resultados de la Tabla IV.4, la porosidad fue afectada de manera significativa por el contenido de sólidos y su término cuadrático, seguido de la interacción pH y contenido de sólidos y relación de precursores ($p < 0.05$). Mientras que el volumen total de poros fue afectado por el contenido de sólidos y su término cuadrático ($p < 0.5$).

La Figura IV.10a muestra que la porosidad supera el 90% en pH 4-7, independientemente del contenido de sólidos. Sin embargo, en pH 1, disminuye hasta 74.27% a bajos sólidos. La alta porosidad en pH moderado es clave para aplicaciones funcionales como adsorción o aislamiento térmico (Ratke, 2011). La Figura IV.10b nos indica que una red uniforme formada por proporciones balanceadas reduce el colapso estructural durante el secado, manteniendo alta porosidad, ya que la porosidad máxima se mantiene en proporciones balanceadas de precursores (50/50), disminuyendo a relaciones desbalanceadas, especialmente con menos sólidos. Por otro lado, la porosidad permanece por arriba del 85% en pH 4-7 con proporciones balanceadas y en valores extremos de pH, la porosidad disminuye (Figura IV.10c). Esto indica que la estabilidad química en pH moderado minimiza las deformaciones, mejorando la red porosa. Así también, los resultados mostraron que el control del pH y el contenido de sólidos es crucial para maximizar la capacidad porosa. El volumen de poros es mayor en contenido medio-alto de sólidos (37.41 cm³/g en pH 7, 66/33). Valores extremos de pH reducen drásticamente este parámetro (Figura IV.11a).

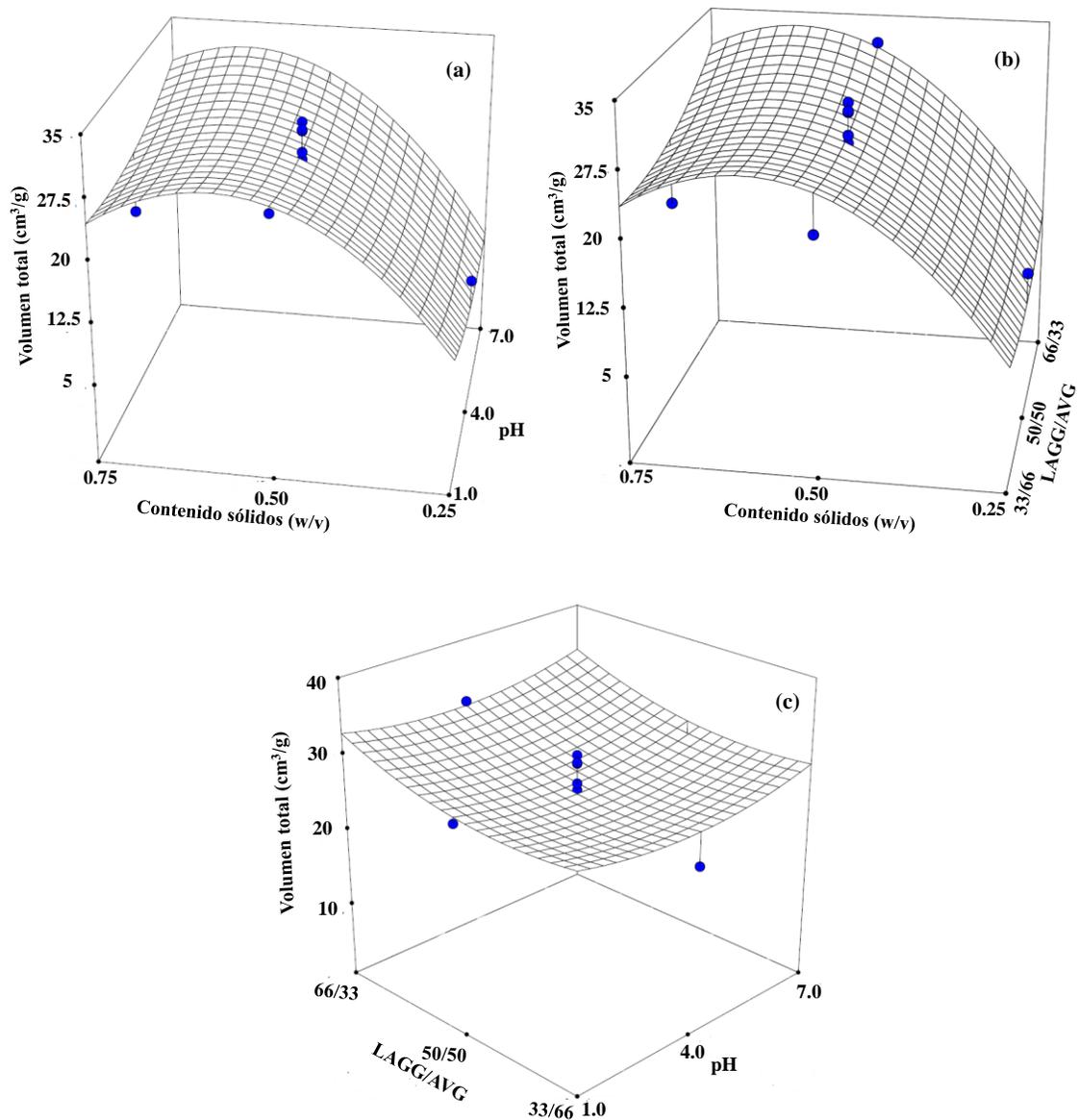


Figura IV.11. Gráficos de superficie de respuesta que muestran el efecto del contenido de sólidos y el pH (a), contenido de sólidos y relación de mezcla (b) y relación de mezcla y pH (c) sobre el volumen total (cm³/g) de aerogeles. • Datos experimentales.

Una proporción equilibrada de precursores favorece la formación de una red homogénea y bien distribuida, debido a que el volumen total de poros es mayor en proporciones 50/50 y disminuye significativamente en relaciones desbalanceadas

(Figura IV.11b). El pH moderado mejora el entrecruzamiento polimérico, favoreciendo la retención de volumen de poros, ya que en el rango de pH 4-7, el volumen total es consistente con proporciones balanceadas. En pH extremos, el volumen se reduce a menos de la mitad (Figura IV.11c).

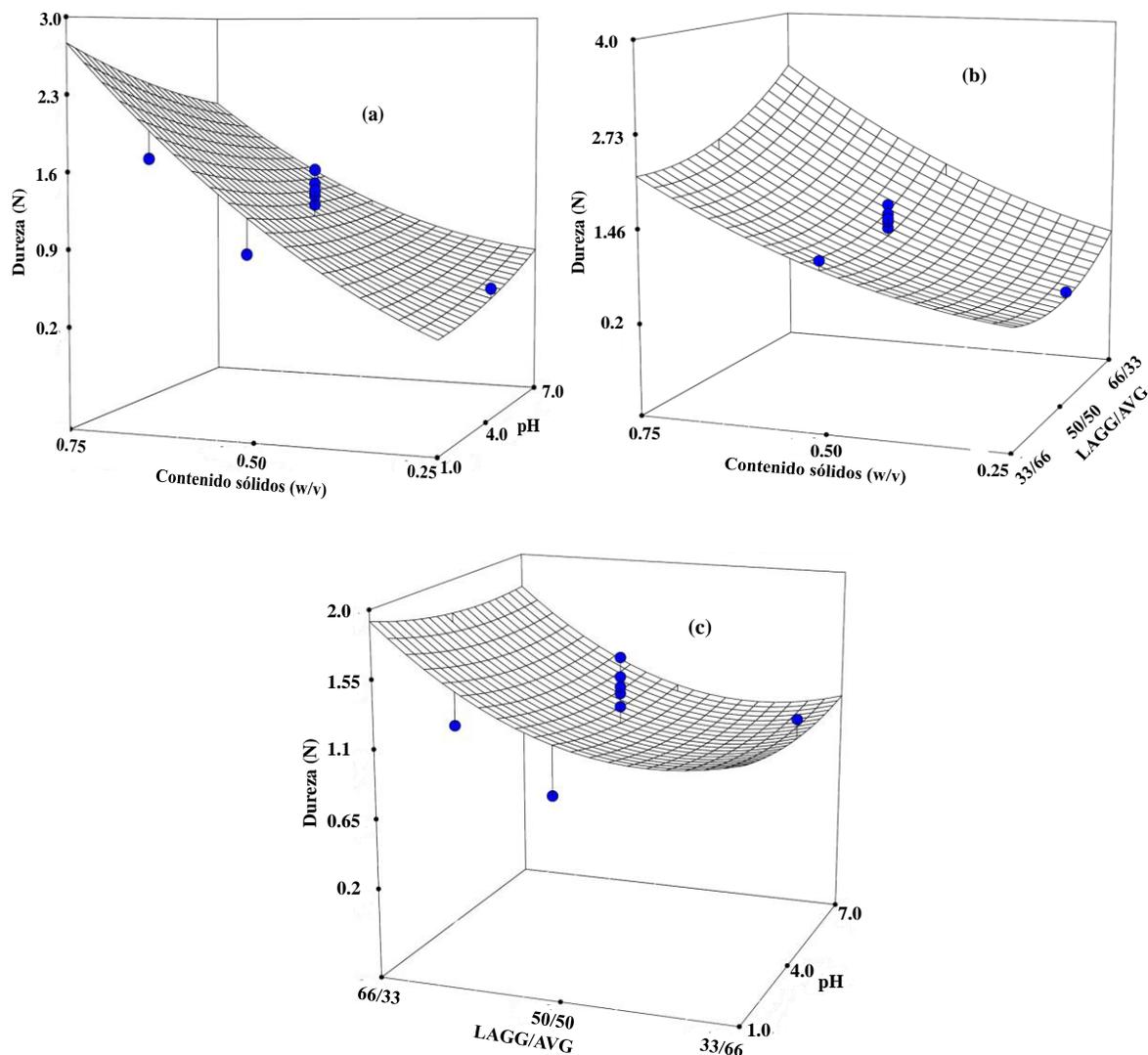


Figura IV.12. Gráficos de superficie de respuesta que muestran el efecto del contenido de sólidos y el pH (a), contenido de sólidos y relación de mezcla (b) y relación de mezcla y pH (c) sobre la dureza (N) de aerogeles. • Datos experimentales.

De la Figura IV.12 y la Tabla IV.3, los valores de dureza variaron de 0.48 a 4.10 N y la dureza máxima ocurrió para pH de 1, proporción de precursores de 66/33, y 0.75 w/v. Esta dureza máxima es moderadamente inferior a la de aerogeles de sílice tratados térmicamente (~5-8 N), pero comparable a otros biopolímeros como el quitosano, que alcanza valores de ~3-5 N (Ratke, 2011). Esta dureza es adecuada para aplicaciones donde se necesita una resistencia mecánica equilibrada (Ratke, 2011). Fue encontrado que la dureza de los aerogeles solamente fue afectada significativamente por el contenido de sólidos como lo indica el ANOVA en la Tabla IV.4. Sin embargo, la Figura IV.12a indica que la dureza alcanza su máximo (4.10 N) con mayor contenido de sólidos (0.75 w/v) y pH extremos. En pH moderado, la dureza es menor pero más estable. Los altos valores de dureza en pH extremos reflejan redes compactas, pero menos funcionales en términos de porosidad y volumen. En aplicaciones prácticas, un equilibrio entre dureza y porosidad es crucial para lograr materiales funcionales. Otros estudios en biopolímeros han encontrado que la dureza varía con la densidad (Alvarado-González *et al.*, 2012). Las proporciones balanceadas de precursores producen dureza moderada y consistente (~1.62 N), mientras que relaciones extremas aumentan la variabilidad (Figura IV,12b). En condiciones moderados de pH y proporciones balanceadas de precursores, la dureza es moderada, alrededor de 1.62 ± 0.19 N (pH 4, 50/50, 0.75 w/v) (Figura IV.12c). Por lo tanto, un pH moderado y proporciones equilibradas son esenciales para maximizar la funcionalidad estructural de los aerogeles. El glicerol se utiliza como modificador de la reología, humectante y como plastificante ayudando a aumentar la flexibilidad y reducir la rigidez del material precursor del aerogel. Esto facilita el manejo durante el proceso de síntesis y contribuye a mejorar la resistencia mecánica del aerogel final. Cuando se añade un plastificante, como el glicerol, a una suspensión de almidón, se ha demostrado que la termoplasticidad de los gránulos de almidón aumenta y el almidón termoplástico resultante se puede extruir o moldear para producir películas, espumas o geles térmicos a base de almidón (Larrea-Wachtendorff *et al.*, 2020).

Otra de las ventajas del glicerol es que es incoloro, inodoro, viscoso y muy soluble en diferentes líquidos.

IV.2.3. Curva de letalidad de los aerogeles cargados con eugenol

La Figura IV.13 muestra a manera de ejemplo como los aerogeles del experimento No 7 (Tabla III.1) fueron cargados con la cantidad correspondiente de eugenol y usarlos en espacio de cabeza de cajas Petri para medir la curva de letalidad para microorganismos como *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Salmonella typhi*.



Figura IV.13. Actividad antimicrobiana de aerogeles impregnados con eugenol y colocados en espacios muertos de cajas Petri.

La Figura IV.14 (a-c) muestran las curvas de letalidad correspondiente a *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Salmonella typhi* así como la apariencia visual del crecimiento microbiano en las cajas Petri en función del tiempo en cada uno de los casos.

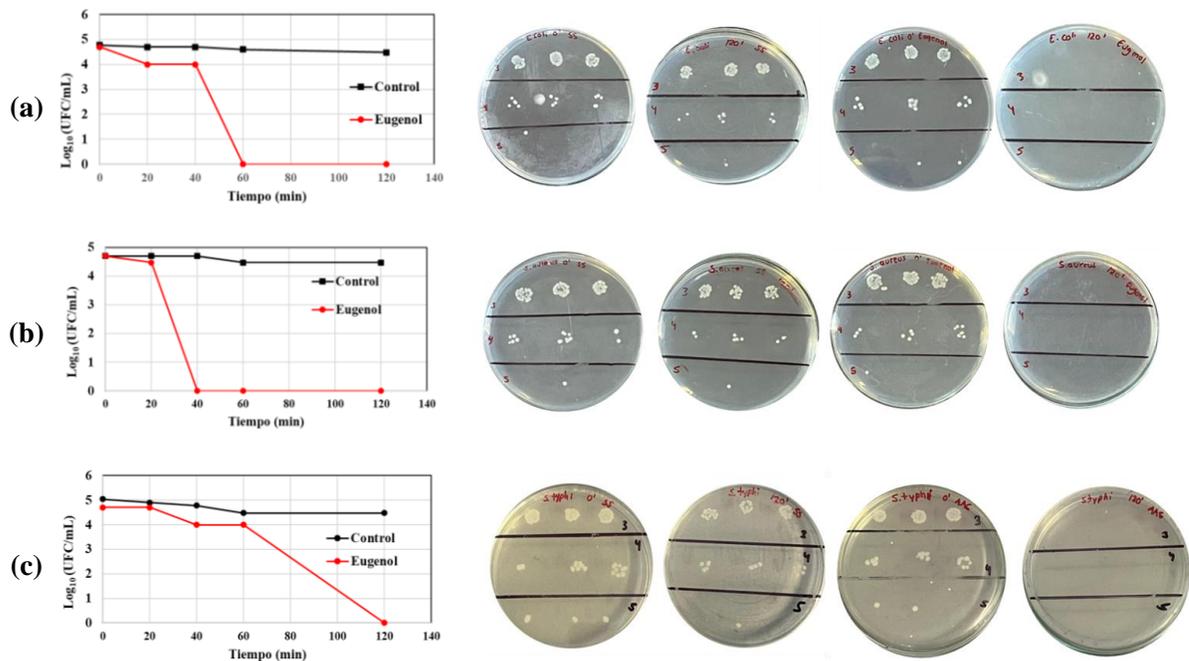


Figura IV.14. Curva de letalidad del eugenol usando aerogel como vehículo difusor. (a) *Escherichia coli*, (b) *Staphylococcus aureus* y (c) *Salmonella typhi*.

Fue encontrado que para *Escherichia coli*, un tiempo de 60 min fue suficiente para no detectar su crecimiento y corresponde a una disminución del número de bacterias en un factor de aproximadamente 40,000 en relación con el control. De manera similar, tomando en consideración las curvas de letalidad para *Staphylococcus aureus* y *Salmonella typhi*, tiempos de 40 min y 120 min fueron respectivamente, determinados. Con estos resultados se evidencia la capacidad de difusión en el medio que tiene el eugenol cargado en el aerogel para inhibir el crecimiento tanto de cepas Gram positivas como de Gram negativas. Con base a los valores de CMI, fue encontrado que las bacterias Gram positiva (CMI=0.5 mg/mL) fueron más sensibles al eugenol que las bacterias Gram negativas (CMI=1 mg/mL). La bacteria *Salmonella typhi* es una bacteria que pertenece a la familia de las enterobacterias y se esperaba una reducción logarítmica y tiempo similar a la

Escherichia coli. Es probable que la *Salmonella typhi* por provenir de una cepa de un aislado clínico haya desarrollado mecanismos de resistencia. Estudios recientes destacan la creciente prevalencia de cepas de *Staphylococcus typhi* extremadamente resistentes a los medicamentos lo que plantean un importante desafío para la salud pública. Estas cepas a menudo presentan resistencia a múltiples clases de antibióticos, incluidas fluoroquinolonas, cefalosporinas e incluso azitromicina en algunas regiones (François Watkins *et al.*, 2020).

Se ha demostrado que el aerogel elaborado a partir de polímeros naturales como goma gelana y *Aloe vera* (*Aloe Barbadensis*), se puede usar como difusor de aceites antibacterianos volátiles, y podría ser muy eficaz para prolongar la vida útil de productos frescos como frutas y verduras. El hecho de que el aerogel no requiera contacto directo con el alimento y la eficacia demostrada aquí hacen de este material una alternativa atractiva para sistemas de envasado de alimentos (Rozenblit *et al.*, 2018).

V. CONCLUSIONES

Se preparó una serie de 19 hidrogeles mediante la mezcla de LAGG y AVG, variando el pH, la proporción de polímeros y el contenido de sólidos, y estudiando las propiedades estructurales, fisicoquímicas y reológicas. Los resultados mostraron que todos los hidrogeles compuestos exhibieron valores de G' mayor que G'' en todo el rango de frecuencia probado, con parámetros mecánicos correspondientes a geles elásticos y semiblandos. Las temperaturas de transiciones de fase (T_{pt}) de los hidrogeles oscilaban entre 22 y 46 °C. La caracterización química del polvo de *Aloe vera* (*Aloe Barbadensis*) mostró que están presentes cantidades sustanciales de minerales y proteínas además de carbohidratos, lo que contribuye significativamente a la formación del gel. Desde una perspectiva estructural y fisicoquímica, se determinaron rangos de valores variables para la WHC (4.6 ± 0.22 a 98.9 ± 0.16 %) y dureza (0.4 ± 0.15 a 14.3 ± 0.81 N). Esto confirma que la WHC , la dureza y las propiedades reológicas son pruebas complementarias para discriminar las propiedades funcionales de los hidrogeles y su uso adecuado. El análisis estadístico ($p < 0.05$) mostró que la interacción pH *contenido sólido estaba entre los factores más críticos que influyeron en las variables de respuesta. En este estudio se dan ecuaciones predictivas ($R^2 > 0.727$ y $CV < 47.7$ %) de WHC , ξ , dureza, k' , n' , k'' y n'' en función del pH, la relación de polímeros, el contenido de sólidos y sus interacciones. Sin embargo, son necesarios más experimentos para validar las ecuaciones obtenidas.

Así también, los resultados reflejan la influencia crítica del contenido de sólidos, pH y relación de precursores en las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de los aerogeles de goma gelana y *Aloe vera*. Un pH moderado y relaciones balanceadas de precursores parecen ser las condiciones óptimas para maximizar la estabilidad estructural, la porosidad y la dureza de los aerogeles, mientras se minimiza la contracción volumétrica. Estos hallazgos son esenciales para orientar futuras aplicaciones de estos materiales en la industria. Los aerogeles de goma gelana y *Aloe vera* presentan propiedades competitivas frente a otros biopolímeros

debido a su alta porosidad superior a 85% que los hace ideal para aplicaciones en aislamiento térmico, almacenamiento de energía y adsorción de fluidos. De la misma manera, se caracterizan por valores de volumen total de poros significativos (máximo 37.41 cm³/g), lo cual puede ser útil en aplicaciones donde se requiera alta capacidad de retención, como en soporte de catalizadores o filtros. Así también, las estructuras diseñadas son de baja densidad (0.025-0.06 g/cm³) y por tanto ofrece ligereza, beneficiosa para transporte y manipulación. Resistencia mecánica moderada (máximo 4.10 N) haciéndolos adecuados para usos estructurales de baja carga o como emisores de agentes antimicrobianos tal y como fue corroborado en este trabajo. Sin embargo, los aerogeles presentaron algunas desventajas como contracción volumétrica significativa (>70%) en condiciones extremas limitándolo su estabilidad estructural en pH extremos o bajo contenido de sólidos y la variabilidad de sus propiedades que depende críticamente de parámetros de síntesis como pH, contenido de sólidos y proporción de precursores.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdul Khalil, H. P. S., Lai, T. K., Tye, Y. Y., Rizal, S., Chong, E. W. N., Yap, S. W., Hamzah, A. A., Nurul Fazita, M. R., Paridah, M. T. (2018). A review of extractions of seaweed hydrocolloids: Properties and applications. *Express Polymer Letters*, 12 (4), 296 – 317. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.27>
- Ahmad, M., Ali, S. W., Hameed, A., Amir, M., Ashraf, J., Afzal, M. I., Umer, M., Alsagaby, S. A., Awais, M., Imran, M., Iqbal, S., Ahmed, A. & Riaz, M. (2023). Functional potential of *Aloe vera* juice against CCl₄ induced hepatotoxicity in animal model. *Food Science and Technology*, 43, e110321. <https://doi.org/10.1590/fst.110321>
- Ahmad, V., Ahmad, A., Khan, S. A., Ahmad, A., Abuzinadah, M. F., Karim, S., & Jamal, Q. M. S. (2021). Biomedical applications of aerogel. *In Advances in Aerogel Composites for Environmental Remediation (Khan et al. Eds), Chapter III, pp. 33-48, Elsevier.* <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820732-1.00003-5>
- Ahmadi, M., Madadlou, A., & Saboury, A. A. (2016). Whey protein aerogel as blended with cellulose crystalline particles or loaded with fish oil. *Food Chemistry*, 196, 1016-1022. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.10.031>
- Ahmed, E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6, 105-121. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>
- Akhtar, M. F., Hanif, M., & Ranjha, N. M. (2016). Methods of synthesis of hydrogel: A review. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 24, 554-559. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2015.03.022>
- Akintayo, O. S., Olajide, J. L., Betiku, O. T., Egoh, A. J., Adegbesan, O. O., Daramola, O. O., & Sadiku, R. (2020). Poly(lactic acid)-silkworm silk

- fibre/fibroin bio-composites: A review of their processing, properties, and nascent applications. *Express Polymer Letters*, 14 (10), 924-951. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.76>
- Alavi, F., Emam-Djomeh, Z., Momen, S., Hosseini, E., & Moosavi-Movahedi, A. (2020). Fabrication and characterization of acid-induced gels from thermally-aggregated egg white protein formed at alkaline condition. *Food Hydrocolloids*, 99, 105337. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105337>
- Alghooneh, A., Razavi, S., & Kasapis, S. (2019). Classification of hydrocolloids based on small amplitude oscillatory shear, large amplitude oscillatory shear, and textural properties. *Journal of Texture Studies*, 50 (6), 520-538. <https://doi.org/10.1111/jtxs.12459>
- Alhwaige, A. A., Ishida, H., & Qutubuddin, S. (2020). Chitosan/polybenzoxazine/clay mixed matrix composite aerogels: preparation, physical properties, and water absorbency. *Applied Clay Science*, 184, 105403. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105403>
- Alvarado-González, J.S., Chanona-Pérez, J.J., Welti-Chanes, J. S., Calderón-Domínguez, G., Arzate-Vázquez, I., Pacheco-Alcalá, S. U., Garibay-Febles, V., & Gutiérrez-López, G. F. (2012). Optical, microstructural, functional and nanomechanical properties of *Aloe vera* gel/gellan gum edible films. *Revista mexicana de ingeniería química*, 11(2), 193-210.
- Alves, A., Miguel, S. P., Araujo, A. R. T. S., Valle, M. J.J., Sánchez Navarro, A., Correia, I.J., Ribeiro, M.P., & Coutinho, P. (2020). Xanthan gum–konjac glucomannan blend hydrogel for wound healing. *Polymers*, 12, 99. <https://doi.org/10.3390/polym12010099>
- Andrade-Batista, R., Perez Espitia, P., Siqueira Quintans, J., Machado Freitas, M., Cerqueira, M., Teixeira, J., & Cordeiro Cardoso, J. (2019). Hydrogel as an

alternative structure for food packaging systems. *Carbohydrate Polymers*, 205, 106-116. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.006>

Ansari, M.O., Khan, A.A.P., Ansari, M.S., Khan, A., Kulkarni, R.M., & Bhamare, V.S. (2021). Aerogel and its composites: fabrication and properties. *In Advances in Aerogel Composites for Environmental Remediation (Khan et al. Eds), Chapter I, pp. 1-17, Elsevier*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820732-1.00001-1>

AOAC (2012). Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemistry, Association of Official Analytical Chemists.

Asiyanbi, T. T., Bio-Sawe, W., Idris, M. A., & Hammed, A. M. (2017). Gelatin-polysaccharide based materials: a review of processing and properties. *International Food Research Journal.*, 24, S313-S319.

Aswathy, S., Narendrakumar, U., & Manjubala, I. (2020). Commercial hydrogels for biomedical applications. *Heliyon*, 6, 03719. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03719>

Azum, N., Rub, M.A., Khan, A., Khan, A. A. P. & Asiri, A. M. (2021). Aerogel applications and future aspects. *In Advances in Aerogel Composites for Environmental Remediation (Khan et al. Eds), Chapter 19, pp. 357-367, Elsevier*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820732-1.00019-9>

Bajpai, S. (2018). Biological importance of *Aloe vera* and its active constituents. In synthesis of medicinal agents from plants. Eds: Tewari, A., Tiwari, S. Elsevier, pp. 177-203. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102071-5.00008-8>

Barrett-Catton, E., Ross, M. L., & Asuri, P. (2021). Multifunctional hydrogel nanocomposites for biomedical applications. *Polymers*, 13, 856. <https://doi.org/10.3390/polym13060856>

- Bashir, S., Hina, M., Iqbal, J., Rajpar, A. H., Mujtaba, M. A., Alghamdi, N. A., Wageh, S., Ramesh, K., & Ramesh, S. (2020). Fundamental concepts of hydrogels: Synthesis, properties, and their applications. *Polymers*, 12, 2702. <https://doi.org/10.3390/polym12112702>
- Betz, M., García-González, C.A., Subrahmanyam, R.P., Smirnova, I., & Kulozik, U. (2012). Preparation of novel whey protein-based aerogels as drug carriers for life science applications. *Journal of Supercritical Fluids*, 72, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.08.019>
- Biduski, B., Ferreria da Silva, W., Colussi, R., de Mello El Halal, S., Lim, L.-T., Guerra Dias, Á., & da Rosa Zavareze, E. (2018). Starch hydrogels: The influence of the amylose content and gelatinization method. *International Journal of Biological Macromolecules*, 113, 443-449. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.144>
- Buchtová N., Pradille, C., Bouvarda, J. L. & Budtova, T. (2019). Mechanical properties of cellulose aerogels and cryogels. *Soft Matter*, Issue 39.
- Casadey, R., Broglia, M., Barbero, C., Criado, S., & Rivarola, C. (2020). Controlled release systems of natural phenolic antioxidants encapsulated inside biocompatible hydrogels. *Reactive and Functional Polymers*, 156, 104729. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104729>
- Cassanelli, M., Prosapio, V., Norton, I., & Mills, T. (2018). Acidified/basified gellan gum gels: The role of the structure in drying/rehydration mechanisms. *Food Hydrocolloids*, 82, 346–354. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.04.024>
- Chen, L., Niu, X., Fan, X., Liu, Y., Yang, J., Xu, X., Zhou, G., Zhu, B., Ullah, N., & Feng, X. (2023). Highly absorbent antibacterial chitosan-based aerogels for shelf-life extension of fresh pork. *Food Control*, 136, 108644. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108644>

- Crispim, E.G., Piai, J. F., Fajardo, A. R., Ramos, E. R. F., Nakamura, T. U., Nakamura, C. V., Rubira, A. F., & Muniz, E. C. (2012) Hydrogels based on chemically modified poly(vinyl alcohol) (PVA-GMA) and PVA-GMA/chondroitin sulfate: Preparation and characterization. *Express Polymer Letters*, 6 (5), 383–395. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.41>
- Dhua, S. & Mishra, P. (2023). Development of highly reusable, mechanically stable corn starch-based aerogel using glycerol for potential application in the storage of fresh spinach leaves. *International Journal of Biological Macromolecules*, 242, Part 4, 125102. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125102>
- Dilamian, M., & Noroozi, B. (2021). Rice straw agri-waste for water pollutant adsorption: Relevant mesoporous super hydrophobic cellulose aerogel. *Carbohydrate Polymers* 251, 117016. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117016>
- Do Amaral Montanheiro, T. L., Schatkoski, V. M., Canuto de Menezes, B. R., Monteiro Pereira, R., Guimarães Ribas, R., Martinez de Freitas, A. S., Lemes, A. P., Figueira Vaz Fernandes, M. H., & Patrocínio Thim, Gilmar. (2022). Recent progress on polymer scaffolds production: Methods, main results, advantages and disadvantages. *Express Polymer Letters*, 16 (2), 197 – 219. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2022.16>
- Drabczyk, A., Kudłacik-Kramarczyk, S., Głab, M., Kedzierska, M., Jaromin, A., Mierzwiński, D., & Tyliśczak, B. (2020). Physicochemical investigations of chitosan-based hydrogels containing *Aloe vera* designed for biomedical use. *Materials*, 13, 3073. <https://doi.org/10.3390/ma13143073>
- Duarte, L. G. R., & Picone, C. S. F. (2022). Antimicrobial activity of lactoferrin-chitosan-gellan nanoparticles and their influence on strawberry preservation. *Food Research International*, 159, 111586.

- El Hariri El Nokab, M., & Van der Wel, P. C. (2020). Use of solid-state NMR spectroscopy for investigating polysaccharide-based hydrogels: A review. *Carbohydrate Polymers*, 240, 116276. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111586>
- El-Naggar, M. E., Othman, S. I., Allam, A. A., & Morsy, O. M. (2020). Synthesis, drying process and medical application of polysaccharide-based aerogels. *International Journal of Biological Macromolecules*, 145, 1115-1128. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.037>
- El-Idrissi, A., Channab, B., Essamlali, Y., & Zahouily, M. (2024). Superabsorbent hydrogels based on natural polysaccharides: Classification, synthesis, physicochemical properties, and agronomic efficacy under abiotic stress conditions: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 258, 128909. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128909>
- El-Naggar, M.E., Othman, S.I., Allam, A.A., & Morsy, O.M. (2020). Synthesis, drying process and medical application of polysaccharide-based aerogels. *International Journal of Biological Macromolecules*, 145, 1115–1128. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.037>
- Flores-Huicochea, E., Rodríguez-Hernández, A. I., Espinosa-Solares, T. & Tecante, A. (2013). Sol-gel transition temperatures of high acyl gellan with monovalent and divalent cations from rheological measurements. *Food Hydrocolloids*, 31 (2), 299-305. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.11.007>
- Follman, H. D. M., Oliveira Jr., O. N., Martins, A. C., Bidóia, D., Nakamura, C., Rubira, A. F., Silva, R., & Asefa, T. (2020). Nanofibrous silica microparticles/polymer hybrid aerogels for sustained delivery of poorly water-soluble camptothecin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 567, 92 – 102. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.110>

- Fontes-Candia, C., Erboz, E., Martínez-Abad, A., López-Rubio, A., Martínez-Sanz, M. (2019). Superabsorbent food packaging bioactive cellulose-based aerogels from *Arundo donax* waste biomass. *Food Hydrocolloids*, 96, 151-160. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.05.011>
- François Watkins, L. K., Winstead, A., Appiah, G. D., Friedman, C. R., Medalla, F., Hughes, M. J., Birhane, M. G., Schneider, Z. D., Marcenac, P., Hanna, S. S., Godbole, G., Walblay, K. A., Wiggington, A. E., Leeper, M., Meservey, E. H., Tagg, K. A., Chen, J. C., Abubakar, A., Lami, F., ... Mintz, E. (2020). Update on extensively drug-resistant *Salmonella serotype typhi* infections among travelers to or from Pakistan and report of ceftriaxone-resistant *Salmonella serotype typhi* infections among travelers to Iraq — United States, 2018–2019. *MMWR. Morbidity and mortality weekly report*, 69(20), 618–622.
- Ganesamoorthy, R., Vadivel, V., Kumar, R., Kushwah, O., & Mamane, H. (2021). Aerogels for water treatment: A review. *Journal of Cleaner Production*, 329, 129713. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129713>
- Ganguly, S., Das, P., & Das N.C. (2020). Characterization tools and techniques of hydrogels. In *Hydrogels based on natural polymers* (pp. 481-517). Chennai, India: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129713>
- García-González, C.A., Sosnik, A., Kalmár, J., De Marco, I., Erkey, C., Concheiro, A., & Alvarez-Lorenzo, C. (2021). Aerogels in drug delivery: From design to application. *Journal of Controlled Release*, 332, 40–63. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2021.02.012>
- Gauthier, B.M., Bakrania, S.D., Anderson, A.M., & Carroll, M.K. (2004). A fast-supercritical extraction technique for aerogel fabrication. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350, 238–243. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.044>

- Gholamian, S., Nourani, M., & Bakhshi, N. (2021). Formation and characterization of calcium alginate hydrogel beads filled with cumin seeds essential oil. *Food Chemistry*, 338, 128143. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128143>
- Gomes, D., Batista-Silva, J., Sousa, A., & Passarinha, L. (2023). Progress and opportunities in Gellan gum-based materials: A review of preparation, characterization and emerging applications. *Carbohydrate Polymers*, 311, 120782. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120782>
- Gonçalves de Alcântara, M., de Freitas Ortega, N., Fernandes Souza, C., & Garcia-Rojas, E. (2020). Electrostatic hydrogels formed by gelatin and carrageenan induced by acidification: Rheological and structural characterization. *Food Structure*, 24, 101137. <https://doi.org/10.1016/j.foostr.2020.100137>
- Graham, S., Marina, P., & Blencowe, A. (2019). Thermoresponsive polysaccharides and their thermoreversible physical hydrogel networks. *Carbohydrate Polymers*, 207, 143-159. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.053>
- Groult, S., Buwalda, S., & Budtova, T. (2021). Tuning bio-aerogel properties for controlling theophylline delivery. Part 1: Pectin aerogels. *Materials Science & Engineering C*, 126, 112148. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112148>
- Guastaferrro, M., Baldino, L., Reverchon E., & Cardea S. (2021). Production of porous agarose-based structures: Freeze-drying vs. supercritical CO₂ drying. *Gels*, 7, 198. <https://doi.org/10.3390/gels7040198>
- Gulrez, S.K.H., Al-Assaf, S., & Phillips, G. O. (2011). Hydrogels: methods of preparation, characterisation and applications. *Progress in Molecular and Environmental Bioengineering. From Analysis and Modeling to Technology Applications*. Prof. Angelo Carpi (Ed.), ISBN: 978-953-307-268-5, InTech, (pp 117-150). <https://doi.org/10.5772/24553>

- Gupta, A.K., Pratiksha, Das, T., Kumar, H., Rastogi, S., Espinosa, E., Rincón, E., Morcillo-Martín, R., Rather, M. A. Kumar, V., Naik, B., Makroo, H.A., Xiao, H.W., Ranjan R., & Mishra S. (2023). Novel food materials: Fundamentals and applications in sustainable food systems for food processing and safety. *Food Bioscience*, 55, 10301. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2023.103013>
- Hajikarimi, A., & Sadeghi, M. (2020). Free radical synthesis of cross-linking gelatin base poly NVP/acrylic acid hydrogel and nanoclay hydrogel as cephalexin drug deliver. *Journal of Polymer Research*, 27, 57. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-2020-1>
- Hamidi, E., Alhaloush, R., Senol, S., & Akyol, E. (2023). An overview on current trends and future outlook of hydrogels in drug delivery. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 41 (5), 1047-1061.
- Han, Y., Wu, Y., Huang, S., Zhang, H., Liang, Z., Guan, X., & Wu S. (2023). Convenient and rapid preparation of aerogels dried at ambient pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 622, 122665. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122665>
- Ilgin, P., Ozay, H., & Ozay, O. (2020). Synthesis and characterization of pH responsive alginate based-hydrogels as oral drug delivery carrier. *Journal of Polymer Research*, 27 (9), 251. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02231-0>
- Jaafar, A. M., Hasnu, N., Zainal, Z., Masarudin, M. J., Ajat, M. M. M., Aung, M. M., & Rayung, M. (2021). Preparation, characterisation and antibacterial activity of carvacrol encapsulated in gellan gum hydrogel. *Polymers*, 13, 4153. <https://doi.org/10.3390/polym13234153>
- Karchoubi, F., Ghotli, R. A., Pahlevani, H., & Salehi, M.B. (2023). New insights into nanocomposite hydrogels; a review on recent advances in characteristics and

- applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. In press. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2023.06.002>.
- Kasapis, S., & Bannikova, A. (2017). Rheology and Food Microstructure. In *Advances in Food Rheology and Its Applications* (pp. 7-46). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100431-9.00002-4>
- Kazemi-Taskooh, Z., & Varidi, M. (2021). Designation and characterization of cold-set whey protein-gellan gum hydrogel for iron entrapment. *Food Hydrocolloids*, 111, 106205. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106205>
- Khademolqorani, S., Banitaba, S.N., Azizi, S., & Kouhi, M. (2024). Gellan gum-based nanocomposite hydrogels. In *application of gellan gum as a biomedical polymer* (Eds: Nayak, A. K., Hasnain, M.S.). Academic Press, pp. 171-197. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91815-2.00001-6>
- Khalesi, H., Lu, W., Nishinari, K., & Fang, Y. (2020). New insights into food hydrogels with reinforced mechanical properties: A review on innovative strategies. *Advances in Colloid and Interface Science*, 285, 102278. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102278>
- Kiran, P., & Rao, P. (2016). Development and characterization of reconstituted hydrogel from *Aloe vera* (*Aloe barbadensis* Miller) powder. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 10, 411-424.
- Kistler, S. (1931). Coherent Expanded Aerogels and Jellies. *Nature*, 127, 741. <https://doi.org/10.1038/127741a0>
- Kleemann, C., Selmer, I., Smirnova, I., & Kulozik, U. (2018). Tailor made protein based aerogel particles from egg white protein, whey protein isolate and sodium caseinate: Influence of the preceding hydrogel characteristics. *Food Hydrocolloids*, 83, 365-374. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.05.021>

- Larrea-Wachtendorff, D., Nobile, G. D., & Ferrari, G. (2020). Effects of processing conditions and glycerol concentration on rheological and texture properties of starch-based hydrogels produced by high pressure processing (HPP). *International Journal of Biological Macromolecules*, 159, 590-597. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.120>
- Laughlin, D., & Massalski, T. (2021). Construction of equilibrium phase diagrams: Some errors to be avoided. *Progress in Materials Science*, 100715. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100715>
- Le, X. T., & Turgeon, S. L. (2015). Textural and waterbinding behaviors of β -lactoglobulin-xanthan gum electrostatic hydrogels in relation to their microstructure. *Food Hydrocolloids*, 49, 216e223. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.03.007>
- Le, X. T., Rioux, L. E., & Turgeon, S.L. (2017). Formation and functional properties of protein-polysaccharide electrostatic hydrogels in comparison to protein or polysaccharide hydrogels. *Advances in Colloid and Interface Science.*, 127-135. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.04.006>
- Lehtonen, M., Kekäläinen, S., Nikkilä, I., Kilpeläinen, P., Maija Tenkanen, M., & Mikkonen, K.S. (2020). Active food packaging through controlled in situ production and release of hexanal. *Food Chemistry: X* 5, 100074. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2019.100074>
- Li, J., Zhang, Y., Fan, Q., Teng, C., Xie, W., Shi, Y., Su, Y., & Yang, Y. (2018). Combination effects of NaOH and NaCl on the rheology and gel characteristics of hen egg white proteins. *Food Chemistry*, 250, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.01.031>
- Lin, D., Yuen, P., Liu, Y., Liu, W., Liu, N., Dauskardt, R., & Cui, Y. (2018). A Silica-Aerogel-Reinforced Composite Polymer Electrolyte with High Ionic

- Conductivity and High Modulus. *Advanced Materials*, 30 (32), 1802661. <https://doi.org/10.1002/adma.201802661>
- Lin, S., Liu, W., Fu, X., Luo, M., Liu, H., & Zhong, W.H. (2023). An all-protein aerogel with a nanofiber/foam structure for versatile air filtration. *Materials Today Chemistry*, 34 101760. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101760>
- Liu, Z., Xu, K., She, P., Yin, S., Zhu, X. & Sun, H. (2016). Self-assembly of 2D MnO₂ nanosheets into high-purity aerogels with ultralow density. *Chemical Science*, 7 (3), 1926-1932. <https://doi.org/10.1039/C5SC03217B>
- Loy, D. A. (2003). Sol-gel processing. In *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (Third Edition). Ed. Meyers, R. A. Academic Press, pp. 257-276.
- Maan, A. A., Nazir, A., Khan, M. K. I., Tahir Ahmad, Zia, R., Murid, M. & Abrar, M. (2018). The therapeutic properties and applications of *Aloe vera*: A review, *Journal of Herbal Medicine*, 12,1-10. <https://doi.org/10.1016/j.hermed.2018.01.002>
- Maan, A., Ahmed, Z., Khan, M., Riaz, A., & Nazir, A. (2021). *Aloe vera* gel, an excellent base material for edible films and coatings. *Trends in Food Science & Technology Trends, Food Science & Technology*, 116, 329-341. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.07.035>
- Madduma-Bandarage, U.S.K., & Madihally, S. V. (2020). Synthetic hydrogels: synthesis, novel trends, and applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 138, e50376. <https://doi.org/10.1002/app.50376>
- Maleki, H., Durães, L., García-González, C.A., Gaudio, P., Portugal, A., & Mahmoudi, M. (2016). Synthesis and biomedical applications of aerogels: Possibilities and challenges. *Advances in Colloid and Interface Science*, 236, 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.05.011>

- Manzocco, L., Mikkonen, K.S., & García-González, C.A. (2021). Aerogels as porous structures for food applications: Smart ingredients and novel packaging materials. *Food Structure*, 28, 100188. <https://doi.org/10.1016/j.foostr.2021.100188>
- Manzoor, A., Dar, A. H., Pandey, V. K., Shams, R., Khan, S., Panesar, P. S., Kennedy, J. F., Fayaz, U., & Khan, S. A. (2022). Recent insights into polysaccharide-based hydrogels and their potential applications in food sector: A review. *International Journal of Biological Macromolecules* 213, 987-1006. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.06.044>
- Martínez-Burgos, W., Lima Serra, J., MarsigliaF, R. M., Montoye, P., Sarmiento-Vásquez, Z., Marin, O., Gallego-Cartagena, E., & Paternina-Arboleda, C. D. (2022). *Aloe vera*: From ancient knowledge to the patent and innovation landscape – A review. *South African Journal of Botany*, 147, 993 – 1006. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2022.02.034>
- Martínez-Padilla, L.P., & Casas-Alencáster, N.B. (2016). Glucomanano de konjac, un polisacárido bifuncional de origen asiático. In *Alimentos Funcionales de Hoy*. Ed: Ramírez Ortiz, M.E. Barcelona, España: OmniaScience. 67-96. <https://doi.org/10.3926/oms.356>
- Martín-Illana, A., Notario-Pérez, F., Cazorla-Luna, R., Ruiz-Caro, R., Bonferoni, M., Tamayo, A., & Veiga, M. (2022). Bigels as drug delivery systems: From their components to their applications. *Drug Discovery Today*, 27 (4), 1008-1026.
- Mary, S.K., Koshy, R.R., Arunima, R., Thomas, S., & Pothen, L.A. (2022). A review of recent advances in starch-based materials: Bionanocomposites, pH sensitive films, aerogels and carbon dots. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 3, 100190. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2021.12.011>

- Méndez, D. A., Schroeter, B., Martínez-Abad, A., Fabra, M. J., Gurikov, P., & López-Rubio, A. (2023). Pectin-based aerogel particles for drug delivery: Effect of pectin composition on aerogel structure and release properties. *Carbohydrate Polymer*, 306, 120604. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120604>
- Meti, P., Mahadik, D.B., Lee, K. Y., Wang, Q., Kanamori, K., Gong, Y.D., & Park, Y.H. (2022). Overview of organic–inorganic hybrid silica aerogels: Progress and perspectives. *Materials & Design*, 222, 111091. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111091>
- Minjares-Fuentes, R., Femenia, A., Comas-Serra, F., & Rodríguez-González, V. (2018). Compositional and structural features of the main bioactive polysaccharides present in the *Aloe vera* plant. *Journal of AOAC International*, 101, 6, 1711-1719. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.18-0119>
- Mirmoeini, S.S., Hosseini, S.H., Javid, A.L., Koutamehr, M.E., Sharafi, H., Molaei, R., & Mehran Moradi (2023). Essential oil-loaded starch/cellulose aerogel: Preparation, characterization and application in cheese packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 244, 125356. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125356>
- Morris, E. R., Nishinari, K., & Rinaudo, M. (2012). Gelation of gellan-A review. *Food Hydrocolloids*, 28, 373-411. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.01.004>
- Mostakhdemin, M., Nand, A., Arjmandi, M., & Ramezani, M. (2020). Mechanical and microscopical characterisation of bilayer hydrogels strengthened by TiO₂ nanoparticles as a cartilage replacement candidate. *Materials Today Communications*, 101279. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101279>
- Mousavi, S. M. R., Rafe, A., & Yeganehzad, S. (2019). Textural, mechanical, and microstructural properties of restructured pimiento alginate-guar gels. *Journal of Texture Studies*, 50(2), 155-164. <https://doi.org/10.1111/jtxs.12385>

- Mustapa, A.N., Martin, A., Sanz-Moral, L.M., Rueda, M., & Cocero, M.J. (2016). Impregnation of medicinal plant phytochemical compounds into silica and alginate aerogels. *The Journal of Supercritical Fluids*, 116, 251-263. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.06.002>
- Nair, A. B., Aljaeid, B. M., Al-Dhubiab, B. E., & Jacob, S. (2019). Gellan gum-based hydrogel for the transdermal delivery of neбиволол: Optimization and evaluation. *Polymers*, 11, 1699. <https://doi.org/10.3390/polym11101699>
- Nicolau-Lapeña, I., Colàs-Medà, P., Alegre, I., Aguiló-Aguayo, I., Muranyi, P. & Viñas, I. (2021). *Aloe vera* gel: An update on its use as a functional edible coating to preserve fruits and vegetables, *Progress in Organic Coatings*, 151, 106007. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106007>
- Nowak, D., & Jakubczyk, E. (2020). The freeze-drying of foods-The characteristic of the process course and the effect of its parameters on the physical properties of food materials. *Foods*, 9, 1488. <https://doi.org/10.3390/foods9101488>
- Oliveira, A. C., Lima, G. R. F., Klein, R. S., Souza, P. R., Vilsinski, B. H., Garcia, F. P., Nakamura, C. V., & Martins, A. F. (2021). Thermo- and pH-responsive chitosan/gellan gum hydrogels incorporated with the β -cyclodextrin/curcumin inclusion complex for efficient curcumin delivery. *Reactive and Functional Polymers*, 165, 104955. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104955>
- Ordoñez, R., Contreras, C., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2021). Edible coatings controlling mass loss and *Penicillium roqueforti* growth during cheese ripening. *Journal of Food Engineering*, 290, 110174. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110174>

- Ozel, B., & Oztop, M. H. (2023). Rheology of food hydrogels, and organogels. *In Advances in Food Rheology and Its Applications, Chapter 22, pp. 661-688, Elsevier*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823983-4.00018-2>
- Palanivelu, S. D., Armir, N. A. Z., Zulkifli, A., Hair, A. H. A., Salleh, K. M., Lindsey, K., Che-Othman, M. H., & Zakaria, S. (2022). Hydrogel application in urban farming: Potentials and limitations-A review. *Polymers*, 14, 2590. <https://doi.org/10.3390/polym14132590>
- Panyo, C., Wannagon, A., Chimupala, Y., Pearce, J.T.H., & Nuntiya, A. (2023). Silica aerogel from sugarcane bagasse ash incorporated cementitious thermal insulation composites. *Materials Letters*, 350, 134903. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134903>
- Patruni, K., & Rao, P. (2023). Viscoelastic behaviour, sensitivity analysis and process optimization of *Aloe Vera*/HM pectin mix gels: An investigation using RSM and ANN and its application to food gel formulation. *LWT*, 176, 114564. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.114564>
- Peleg, M. (2019). The instrumental texture profile analysis revisited. *Journal of Texture Studies*, 1-7. <https://doi.org/10.1111/jtxs.12392>
- Rahmatpour, A., Alijani, N., & Mirkani, A. (2023). Supramolecular self-assembling hydrogel film based on a polymer blend of chitosan/partially hydrolyzed polyacrylamide for removing cationic dye from water. *Reactive and Functional Polymers*, 185, 105537. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105537>
- Rajesh, A., Lone, S. A., Ramasubburayan, R., Sikkanthar, S., Thajuddin, N., Lee, S. Y., Kim, J. W. & MubarakAli, D. (2023). A systemic review on *Aloe vera* derived natural biomaterials for wound healing applications, *Biocatalysis and*

Agricultural Biotechnology, 54, 102910.
<https://doi.org/10.1016/j.bcab.2023.102910>

Ratke, L. (2011) Aerogels: Structure, properties and applications. 13th Meeting on Supercritical Fluids, ISASF 2011, 2011-10-09 - 2011-10-12, The Hague, Netherlands. (Unpublished)

Ray, A. & Aswatha, S. M. (2013). An analysis of the influence of growth periods on physical appearance, and acemannan and elemental distribution of *Aloe vera* L. gel, Industrial Crops and Products, 48, 36-42.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.03.024>

Rozenblit, B., Tenenbaum, G., Shagan, A., Salkmon, E.C., Shabtay-Orbach, A., & Mizrahi, B. (2018). A new volatile antimicrobial agent-releasing patch for preserving fresh foods. Food Packaging and Shelf Life, 184-190.
<https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.11.003>

Saad, F., Mohamed, A., Mosaad, M., Othman, H., & Hassabo, A. (2021). Enhancing the rheological properties of *Aloe vera* polysaccharide gel for use as an eco-friendly thickening agent in textile printing paste. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2, 100132.
<https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100132>

Schwan, M., Nefzger, S., Zoghi, B., Oligschleger, C., & Milow, B. (2021). Improvement of solvent exchange for supercritical dried aerogels. Frontiers in Materials, 8, 662487. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.662487>

Selmer, I., Kleemann, C., Kulozik, U., Heinrich, S., & Smirnova, I. (2015). Development of egg white protein aerogels as new matrix material for microencapsulation in food. Journal of Supercritical Fluids, 106, 42–49.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.05.023>

- Selvasekaran, P., & Chidambaram, R. (2021). Food-grade aerogels obtained from polysaccharides, proteins, and seed mucilages: Role as a carrier matrix of functional food ingredients. *Trends in Food Science & Technology*, 112, 455–470. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.04.021>
- Selvasekaran, P., & Chidambaram, R. (2022). Bioaerogels as food materials: A state-of-the-art on production and application in micronutrient fortification and active packaging of foods. *Food Hydrocolloids*, 131, 107760. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107760>
- Sempere-Ferre, F., Giménez-Santamarina, S., Roselló, J., & Santamarina, M. (2022). Antifungal in vitro potential of *Aloe vera* gel as a postharvest treatment to maintain blueberry quality during storage. *LWT*, 163 (15), 113512. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113512>
- Serrano-Lotina, A., Portela, R., Baeza, P., Alcolea-Rodriguez, V., Villarroel, M., & Ávila, P. (2022). Zeta potential as a tool for functional materials development. *Catalysis Today*, 423 (1), 113862. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.08.004>
- Sharma, S., & Tiwari, S. (2020). A review on biomacromolecular hydrogel classification and its applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 162, 737–747. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.110>
- Shewan, H., & Stokes, J. (2013). Review of techniques to manufacture microhydrogel particles for the food industry and their applications. *Journal of Food Engineering*, 119, 781-792. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.06.046>
- Sivaraman, D., Siqueira, G., Maurya, A. K., Zhao, S., Koebel, M.M., Nystrom, G., Lattuada, M., & Malfait, W. J. (2022). Superinsulating nanocellulose aerogels: Effect of density and nanofiber alignment. *Carbohydrate Polymers*, 292, 119675. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119675>

- Slaughter, B., Khurshid, S., Fisher, O., Khademhosseini, A., & Peppas, N. (2009). Hydrogels in Regenerative Medicine. *Advanced Materials*, 21 (32-33), 3307-3329.
- Smirnova, I., & Gurikov, P. (2018). Aerogel production: current status, research directions, and future opportunities. *The Journal of Supercritical Fluids* 134, 228–233. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.12.037>
- Song, M., Wang, J., He, J., Kan, D., Chen, K., & Lu, J. (2023). Synthesis of hydrogels and their progress in environmental remediation and antimicrobial application. *Gels* 2023, 9, 16. <https://doi.org/10.3390/gels9010016>
- Soorbaghi, F. P., Isanejad, M., Salatin, S., Ghorbani, M., Jafari, S., & Derakhshankhah, H. (2019). Bioaerogels: Synthesis approaches, cellular uptake, and the biomedical applications. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 111, 964–975. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2019.01.014>
- Sudheer, S., Bandyopadhyay, S., & Bhat, R. (2023). Sustainable polysaccharide and protein hydrogel-based packaging materials for food products: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 248, 125845. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125845>
- Sworn, G. (2009). Gellan gum. In G. W. Phillips, *Handbook of hydrocolloids* (pp. 204-226). Cornwall, UK: CRC Press, Padstow.
- Tansaz, S., Singh, R., Cicha I., & Boccaccini, A. R. (2018). Soy protein-based composite hydrogels: Physico-chemical characterization and in vitro cytocompatibility. *Polymers*, 10, 1159. <https://doi.org/10.3390/polym10101159>
- Thakur, V., & Thakur, M. (2018). *Hydrogels: Recent Advances*. Springer. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00188>

- Thomas L, Modulated DSC® Paper #3 modulated DSC® basics; optimization of MDSC® experimental conditions [Online] Available http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TP_008_MDSC_num_3_Optimization_of_Experimental_Conditions.pdf.
- Tkalec, G., Knez, Z., & Novak, Z. (2015). Formation of polysaccharide aerogels in ethanol. *RSC Advances*, 5, 77362-77371. <https://doi.org/10.1039/C5RA14140K>
- Ullah, F., Hafi Othman, M., Javed, F., Ahmad, Z., & Akil, H.M. (2015). Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science and Engineering C*, 57, 414-433. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.07.053>
- Valcárcel Cases, M., Luque De Castro, M., & Vázquez De La Torre, M. (1993). Características fisicoquímicas de los fluidos supercríticos. In *Extracción fluidos supercríticos proceso analítico* (pp. 47-118). Editorial Reverté.
- Varaprasad, K., Raghavendra, G., Jayaramudu, T., Yallapu, M., & Sadiku, R. (2017). A mini review on hydrogels classification and recent developments in miscellaneous applications. *Materials Science and Engineering C*, 958-971. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.096>
- Varghese, S., Rangappa, S., Siengchin, S., & Parameswaranpillai, J. (2020a). Diffusion and controlled release in physically crosslinked poly (vinyl alcohol)/iota-carrageenan hydrogel blends. *Polymers* 12, 1544. <https://doi.org/10.3390/polym12071544>
- Varghese, S., Rangappa, S., Siengchin, S., & Parameswaranpillai, J. (2020b). Natural polymers and hydrogels prepared from them. *Hydrogels based on natural polymers* (pp. 17-47). Chennai, India: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816421-1.00002-1>

- Wang, M., Zhang, B., Ding, J., Xu, N., Bernards, M., He, Y., & Shi, Y. (2020a). Three-Dimensional Nitrogen-Doped Graphene Aerogel-Supported MnO Nanoparticles as Efficient Electrocatalysts for CO₂ Reduction to CO. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8 (12), 4983-4994. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01194>
- Wang, X., Liu, F., Li, Y., Zhang, W., Bai, S., Zheng, X., Huan, J., Cao, G., Yang, T., Wang, M., Jiang, Z., Wang, C., & Ho, S. H. (2020b). Development of a facile and bi-functional superhydrophobic suspension and its applications in superhydrophobic coatings and aerogels in high-efficiency oil–water separation. *Green Chemistry*, 21, 1 – 11.
- Wang, Y., Su, Y., Wang, W., Fang, Y., Riffat, S.B., & Jiang, F. (2019). The advances of polysaccharide-based aerogels: Preparation and potential application. *Carbohydrate Polymers*, 226, 115242. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115242>
- Wei, G., Zhang, J., Usuelli, M., Zhang, X., Liu, B., & Mezzeng, R. (2022). Biomass vs inorganic and plastic-based aerogels: Structural design, functional tailoring, resource-efficient applications and sustainability analysis. *Progress in Materials Science*, 125, 100915. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100915>
- Wichterle, O., & Lim, D. (1960). Hydrophilic gels for biological use. *Nature*, 185, 117-118.
- Wijaya, W., Patel, A., Setiowati, A., & Van der Meeren, P. (2017). Functional colloids from proteins and polysaccharides for food applications. *Trends in Food Science & Technology*, 68, 56-69. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.08.003>

- Xiang, J., Shen, L., & Hong, Y. (2020). Status and future scope of hydrogels in wound healing: Synthesis, materials and evaluation. *European Polymer Journal*, 130, 109609. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109609>
- Xiao, M., Tan, M., Peng, C., Jiang, F., Wu, K. Liu, N., Li, D. & Yao, X. (2024). Soft and flexible polyvinyl alcohol/pullulan aerogels with fast and high water absorption capacity for facial mask substrates, *International Journal of Biological Macromolecules*, 264, Part 1, 130469. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.130469>
- Yang, Z., Shen, C., Rao, J., Li, J., Yang, X., Zhang, H., Li, J., Fawole, O. A., Wu, D., & Chen, K. (2022). Biodegradable gelatin/pullulan aerogel modified by a green strategy: Characterization and antimicrobial activity. *Food Packaging and Shelf Life*, 34, 100957. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100957>
- Yuris, A., Matia-Merino, L., Hardacre, A., Hindmarsh, J., & Goh, K. (2018). Molecular interactions in composite wheat starch-Mesona chinensis polysaccharide gels: Rheological, textural, microstructural and retrogradation properties. *Food Hydrocolloids*, 79, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.12.007>
- Zhang, H., Zhang, F., & Yuan, R. (2020a). Applications of natural polymer-based hydrogels in the food industry. In Y. Chen, *Hydrogels Based on Natural Polymers* (pp. 357-410). China: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816421-1.00015-X>
- Zhang, N., Li, X., Ye, J., Yang, Y., Huang, Y., Zhang, X., & Xiao, M. (2020b). Effect of gellan gum and xanthan gum synergistic interactions and plasticizers on physical properties of plant-based enteric polymer films. *Polymers*, 12, 121. <https://doi.org/10.3390/polym12010121>

- Zhang, S., Ge, G., Qin, Y., Li, W., Dong, J., Mei, J., Ma, R., Zhang, X., Bai, J., Zhu, C., Zhang, W., & Geng, D. (2023). Recent advances in responsive hydrogels for diabetic wound healing. *Materials Today Bio*, 18, 100508.
- Zhang, W., Wu, J., Weng, L., Zhang, H., Zhang, J., & Wu, A. (2020c). An improved phenol-sulfuric acid method for the determination of carbohydrates in the presence of persulfate. *Carbohydrate Polymers*, 227, 115332. <https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2022.100508>
- Zhang, Z., Wang, X., Gao, M., Zhao, Y., & Chen, Y. (2020d). Sustained release of an essential oil by a hybrid cellulose nanofiber foam system. *Cellulose*, 27, 2709-2721.
- Zheng, Q., Tian, Y., Ye, F., Zhou, Y., & Zhao, G. (2020). Fabrication and application of starch-based aerogel: Technical strategies. *Trends in Food Science & Technology*, 99, 608–620. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.03.038>
- Zhu, Y., Li, H., Peng, C., Ma, J., Huang, S., Wang, R., Wu, B., Xiong, Q., Peng, D., Huang, S., & Chen, J. (2023). Application of protein/polysaccharide aerogels in drug delivery system: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 247, 125727. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125727>
- Zia, K.M., Tabasum, S., Khan, M. F., Nadia Akram, Akhter, N., Noreen, A., & Zuber, M. (2018). Recent trends on gellan gum blends with natural and synthetic polymers: A review, *International Journal of Biological Macromolecules*, 109, 1068-1087. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.099>
- Zou, F., & Budtova, T. (2021). Polysaccharide-based aerogels for thermal insulation and superinsulation: An overview. *Carbohydrate Polymers*, 118130. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118130>

VII. ARTÍCULO

Original Article
Food Science and Technology

ISSN 0101-2061 (Print)
ISSN 1678-457X (Online)

DOI: <https://doi.org/10.5327/fst.7523>



Properties characterization of binary composite hydrogels of gellan gum and *Aloe vera* blended at different ratios, pH, and solid contents

Verónica Guadalupe HERNÁNDEZ-BRIONES¹ , Raúl GONZÁLEZ-GARCÍA¹ , Jaime David PÉREZ-MARTÍNEZ¹ , Alicia GRAJALES-LAGUNES¹ , Miguel ABUD-ARCHILA² , Miguel Angel RUIZ-CABRERA^{1,*}

Abstract

Composite hydrogels based on natural polymers with manufactured properties according to the desired application for the food industry are currently significant. Thus, this study aimed to study the association of low acyl gellan gum (LAGG) and *Aloe vera* gel (AVG) for composite hydrogel creation by controlling pH (1, 4, 7), solid content (0.25, 0.50, 0.75 w/v), and polymer ratio (66:33, 50:50, and 33:66 LAGG/AVG). Hydrogels were prepared by physical crosslinking, diluting the required amount of LAGG at 90 °C, followed by AVG at 60 °C, and storing at 4 °C. The study involved the analysis of zeta potential (ξ), water holding capacity (WHC), hardness, storage modulus (G'), loss modulus (G''), and the phase transition temperature (T_{pt}) of hydrogels. The corresponding values of ξ , WHC, hardness, G' , and T_{pt} of produced hydrogels were found to be in the ranges of -23.3 ± 1.52 to 6.3 ± 0.25 mV; 4.6 ± 0.22 to $98.9 \pm 0.16\%$; 0.4 ± 0.15 to 14.3 ± 0.81 N; 16,100 to 89,700 Pa; and 22 to 46 °C. Statistical analysis ($p < 0.05$) showed that pH, solid content, and polymer ratio significantly influenced hydrogels' functional properties. However, as a general trend, the pH*solid content interaction was among the most critical factors influencing response variables.

Keywords: *Aloe vera*; rheological properties; hydrogels; blends; characterization.

Practical Application: This work studied the critical factors affecting the association of LAGG and AVG to generate experimental data and predictive equations for developing composite hydrogels for viscosity-texture adjustments of food products such as jams and jellies, fruit preparations, and dairy.