



Reología de Productos Alimentarios

Lourdes Consuelo Quintáns Riveiro

Memoria para optar al
Título de Doctora en Ciencias Químicas

*Departamento de Ingeniería Química
Escuela Técnica Superior de Ingeniería*

Universidad de Santiago de Compostela



Reología de productos alimentarios

Memoria presentada para optar al Grado de Doctora
por la Universidad de Santiago de Compostela

Santiago de Compostela a once de diciembre de dos mil ocho

Lourdes Consuelo Quintáns Riveiro

*Departamento de Ingeniería Química
Escuela Técnica Superior de Ingeniería*

Universidad de Santiago de Compostela



El Dr. *José Manuel Navaza Dafonte* y el Dr. *Diego Gómez Díaz*, profesores del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Santiago de Compostela,

certifican

que el trabajo de investigación titulado “*Reología de productos alimentarios*”, constituye la memoria, que para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Santiago de Compostela (programa de doctorado de Ingeniería Química y Ambiental), presenta la graduada en Ciencias Químicas Dña. *Lourdes Consuelo Quintáns Riveiro*, y que ha sido realizada, bajo su dirección, en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería.

Y para que conste a los efectos oportunos, se firma el presente informe en Santiago de Compostela a once de diciembre de dos mil ocho.

José Manuel Navaza Dafonte

Diego Gómez Díaz

Agradecimientos

Escribir los agradecimientos de una tesis doctoral significa haber concluido un intenso trabajo realizado en colaboración con muchas personas tanto en el ámbito científico como en el personal. Quisiera que estas palabras no fueran consideradas como una simple formalidad para cubrir un requisito impuesto por la costumbre, sino un sentimiento profundo de reconocimiento a todas aquellas personas que me han ayudado y han podido hacer realidad esta tesis doctoral, y en especial a:

Dr. José Manuel Navaza Dafonte, por su asesoría, dirección y buen criterio.

Dr. Diego Gómez Díaz, por su generosidad al brindarme la oportunidad de recurrir a su capacidad y experiencia científica en un marco de confianza, afecto y amistad, fundamentales para la realización de este trabajo.

A todas las personas que de un modo u otro han hecho posible que este trabajo haya visto la luz, y una especial mención a mi hermana y a mis tíos por estar a mi lado en todo momento.

A mis padres, a quien dedico esta tesis doctoral, mi más sincero agradecimiento.



índice

ÍNDICE

1. Resumen y objetivos	1
2. Aspectos teóricos y antecedentes bibliográficos	7
2.1. <i>Introducción</i>	9
2.2. <i>Aspectos de reología aplicada</i>	10
2.2.1. <i>Líquidos no newtonianos: características</i>	10
2.2.2. <i>Flujo independiente del tiempo (estado estacionario)</i>	12
2.2.3. <i>Flujo dependiente del tiempo (estado no estacionario)</i>	14
2.2.4. <i>Determinación de la viscosidad aparente</i>	19
2.2.5. <i>Modelos de ajuste para comportamientos reológicos de alimentos</i>	28
2.2.6. <i>Estructura de los líquidos no newtonianos</i>	35
2.2.7. <i>Líquidos no newtonianos: ejemplos</i>	36
2.3. <i>La miel</i>	44
2.3.1. <i>Características de la miel</i>	44
2.3.2. <i>Definición de la miel</i>	44
2.3.3. <i>Clasificación de la miel</i>	45
2.3.4. <i>Composición de la miel</i>	47
2.3.5. <i>Contenido en agua</i>	48
2.3.6. <i>Contenido en azúcares</i>	51
2.3.7. <i>Factores esenciales de composición y calidad</i>	54
2.3.8. <i>Valor nutricional, dietético y terapéutico</i>	56
2.3.9. <i>Producción de miel en Galicia</i>	58
2.3.10. <i>Consejo regulador</i>	59

3. Materiales y métodos	63
3.1. <i>Materiales</i>	65
3.2. <i>Métodos empleados para muestras de miel</i>	68
3.2.1. <i>Preparación de las muestras de miel</i>	68
3.2.2. <i>Determinación de la humedad</i>	68
3.2.3. <i>Determinación de la actividad de agua</i>	69
3.2.4. <i>Determinación de D-glucosa y D-fructosa</i>	70
3.2.5. <i>Determinación de az. reductores y sacarosa aparente</i>	73
3.2.6. <i>Determinación del contenido en cenizas</i>	77
3.2.7. <i>Determinación de Tg. Análisis térmico</i>	77
3.2.8. <i>Determinación de densidad</i>	78
3.2.9. <i>Determinación de pH y conductividad eléctrica</i>	79
3.2.10. <i>Influencia del tiempo sobre el comp. reológico</i>	79
3.2.11. <i>Influencia del gradiente sobre el comp. reológico</i>	81
3.2.12. <i>Influencia de la temperatura sobre la visc. aparente</i>	81
3.2.13. <i>Influencia del contenido en agua sobre la visc. aparente</i>	82
3.3. <i>Métodos empleados para dispersiones acuosas de hidrocoloides</i>	84
3.3.1. <i>Preparación de las muestras de hidrocoloides</i>	84
3.3.2. <i>Determinación de la visc. intrínseca y peso molecular medio</i>	84
3.3.3. <i>Estudio del comportamiento reológico</i>	85
3.3.4. <i>Influencia de la mezcla sobre el comp. reológico</i>	86
3.3.5. <i>Análisis de las interacciones por espectroscopía infrarroja</i>	87

5. Conclusiones	211
6. Apéndice	217
<i>6.1. Artículos publicados</i>	<i>219</i>



capítulo 1

resumen y objetivos

capítulo 1

resumen y objetivos

La presente tesis doctoral titulada “Reología de productos alimentarios” plantea el estudio reológico de dos tipos de sistemas alimentarios. Uno de ellos ha sido miel incluida dentro de la indicación geográfica protegida *Mel de Galicia*. El otro producto estudiado han sido dispersiones acuosas de hidrocoloides ampliamente utilizados en la formulación de alimentos. Así por lo tanto, el objetivo general de esta memoria y los estudios contemplados en su interior es caracterizar estos sistemas respecto a su modo de fluir, y al mismo tiempo relacionar el comportamiento reológico obtenido con distintas características de los sistemas objeto de estudio.

Para lograr este objetivo en el caso de la miel, se hace necesario el conocimiento de su composición, cuando menos respecto a los componentes mayoritarios como puede ser el contenido en humedad o la composición en azúcares. También se ha prestado atención a otras características de importancia en el análisis de muestras de miel, como son el contenido en cenizas, así como otras propiedades físicas de interés como la den-

sidad, el pH, la conductividad eléctrica o la temperatura de transición vítrea. Muchas de estas características han sido relacionadas con la magnitud de la viscosidad de la miel, así como respecto a su comportamiento reológico.

Se pretende clasificar a las muestras de miel analizadas en el presente estudio dentro de los distintos grupos de fluidos caracterizados por su modo de fluir, y por lo tanto analizando la influencia que sobre esta característica tiene el tiempo durante el cual el fluido es sometido a un determinado gradiente de velocidad, así como la magnitud de dicho gradiente de velocidad.

Se ha prestado especial importancia a la influencia de la temperatura sobre el valor de la viscosidad en este tipo de sistemas alimentarios, ya que suele jugar un papel de importancia sobre la magnitud de la viscosidad. La determinación de esta propiedad física en un amplio rango de valores de temperatura, así como el uso de distintos modelos de ajuste con el fin de modelizar el comportamiento de manera adecuada, ha formado parte de uno de los principales estudios incluidos en la presente memoria.

Una segunda parte del trabajo que constituye la tesis doctoral está relacionada, como se comentó con anterioridad, con el estudio reológico de dispersiones acuosas de distintos hidrocoloides. El objetivo fue analizar dicho comportamiento de dispersiones de hidrocoloides provenientes de distintas fuentes, como son los exudados de plantas, las algas marinas o las modificaciones causadas sobre la celulosa.

Estos estudios pretenden clasificar, de igual manera que se comentó anteriormente para la miel, su modo de fluir dentro de las clasificaciones habituales en este tipo de estudio, analizando principalmente el efecto del gradiente de velocidad aplicado sobre el sistema. Para ello se ha considerado de interés caracterizar a este tipo de sistemas respecto al peso molecular medio de los polímeros empleados, así como su viscosidad intrínseca.

El modo de fluir obtenido ha sido modelizado con distintos modelos de relativa sencillez obteniendo resultados satisfactorios. La influencia de la temperatura también ha sido ampliamente abordada debido a la gran influencia que tiene sobre la magnitud de la viscosidad.

Dentro de la sección de esta tesis doctoral dedicada a la reología de dispersiones acuosas de hidrocoloides, se ha prestado especial importancia a las características especiales que mostraron los sistemas basados en la mezcla de dos de estos polímeros, previamente analizados de manera individual. En todos los casos se observaron importantes cambios en el comportamiento esperado, para lo cual fue necesario llevar a cabo estudios complementarios con el fin de comprender a que era debido dicho comportamiento característico. Al igual que en etapas anteriores de la presente memoria, el uso de modelos con el fin de ajustar los datos experimentales ha sido un paso de gran interés obteniéndose en todos resultados satisfactorios.



capítulo 2

***aspectos teóricos y
antecedentes bibliográficos***

capítulo 2

aspectos teóricos y antecedentes bibliográficos

2.1. Introducción

El primer uso de la palabra reología fue acreditado por Eugene C. Bingham en 1928, a partir de los trabajos de Heráclito (filósofo pre-Socrático), dándole el significado de “cada cosa fluye”. En este momento, la reología se ha establecido como la ciencia de la deformación y el flujo de la materia, o sea, la manera en la cual los materiales responden a un esfuerzo o tensión aplicada. Todos los materiales tienen propiedades reológicas y el área que ocupa la reología es muy relevante en numerosos campos como la geología, mecánica de suelos, procesamiento de polímeros y composites, dispersión de pinturas y pigmentos, bioingeniería, procesos interfaciales, cosmética, etc. Una gran atención debe ser prestada a la importancia de la reología en la tecnología y procesamiento en alimentos. Más concretamente los datos reológicos de los alimentos son necesarios en industria, por ejemplo:

- (a) Cálculos necesarios para ingeniería de procesos que implican el diseño de tuberías, bombas, mezcladores, intercambiadores de calor, homogeneizadores, etc.
- (b) La influencia de un ingrediente de tipo funcional sobre el desarrollo del producto.
- (c) Control de calidad del producto.
- (d) Evaluación de la textura del alimento mediante relación con datos sensoriales.

Existen distintos libros que reúnen propiedades reológicas de numerosos alimentos tales como los desarrollados por Rao y Steffe¹ y por Weipert y colaboradores².

2.2. Aspectos de reología aplicada

2.2.1. Líquidos no newtonianos: características.

Viscosidad aparente

El flujo de un líquido newtoniano viene descrito por la siguiente ecuación.

$$\tau = \eta \cdot \gamma \quad (1)$$

Esto significa que la tensión tangencial es igual a la velocidad de deformación (intensidad de cortadura) multiplicada por una constante: el coeficiente de viscosidad. La representación de $\tau - \gamma$ es una línea recta que pasa por el origen. La pendiente de esta línea viene dada por η . Como η es una constante, basta con una determinación para caracterizar completamente el comportamiento en flujo del líquido.

Existen numerosos líquidos, frecuentemente empleados en las industrias alimentarias, en los que esta relación tan simple no se cumple. Suele tratarse de dispersiones

¹ Rao, M. A.; Steffe, J. F. *Viscoelastic properties of foods*. Elsevier Applied Science. New York. 1992.

² Weipert, D.; Tscheuschner, H. D.; Windhab, E. *Rheologie del Lebensmittel*. B. Berh's VerlagGmbH&Co. Hamberg. Germany. 1993.

acuosas, suspensiones de sólidos, o emulsiones de líquidos en el seno de otro líquido. Si la interacción depende de la velocidad de flujo, el coeficiente de viscosidad deja de ser una constante.

Por esta razón, en lugar del coeficiente de viscosidad, η , se usa frecuentemente un “coeficiente de viscosidad aparente”, η_{ap} , que se define como el primero, es decir, como la tensión tangencial dividida por la velocidad de deformación (ecuación 2).

$$\eta_{ap} = \frac{\tau}{\gamma} \quad (2)$$

La viscosidad aparente no es una constante; depende de la tensión tangencial, y las representaciones gráficas muestran la relación entre la tensión tangencial y la velocidad de deformación (una curva de flujo de τ en función de γ o de η_{ap} en función de γ). A estos líquidos se les denomina líquidos no newtonianos, siempre que ofrezcan un flujo continuo, incluso cuando la fuerza aplicada sea mínima.

Un líquido no newtoniano se define como aquel que exhibe flujo uniforme, pero para el que no es constante la relación entre tensión tangencial y velocidad de deformación (la viscosidad no es constante). Se dan cuatro tipos generales de comportamiento, que se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación general básica de los fluidos no newtonianos.

	<i>Independiente del tiempo</i>	<i>Dependientes del tiempo</i>
<i>Dilución</i>	Pseudoplasticidad	Tixotropía
<i>Espesamiento</i>	Dilatancia	Reopexía

Estos términos tienen un valor exclusivamente histórico y carecen de significado reológico, salvo en lo que se refiere al tipo de gráfica de flujo. Los líquidos dilatantes no se dilatan necesariamente, y no hay nada falso en la pseudoplasticidad. Se hablará a continuación de cada uno de los cuatro tipos de comportamiento de flujo.

2.2.2. Flujo independiente del tiempo (estado estacionario)

a) Pseudoplasticidad

Los líquidos pseudoplásticos son menos espesos cuando se someten a altas velocidades de deformación que cuando se cizallan lentamente. La viscosidad aparente depende en ellos de la velocidad de deformación por cizalladura, pero no del tiempo durante el que están sometidos a la tensión cizallante. La gráfica de τ en función de $\dot{\gamma}$ no es una línea recta. A cada valor de τ le corresponde otro de $\dot{\gamma}$, y a la inversa, como se ilustra en la figura 1. El calificativo de pseudoplasticidad deriva de muestras en las que a tensiones bajas corresponden velocidades de deformación muy pequeñas, de manera que las gráficas se parecen mucho a las de un plástico de Bingham.

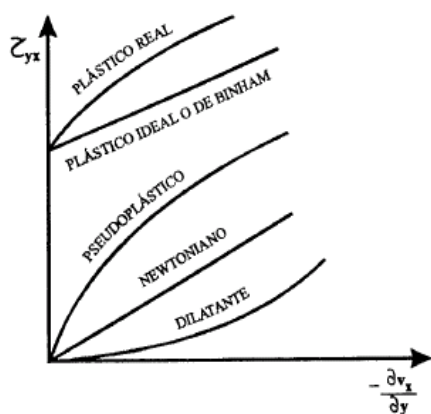


Figura 1. Comportamiento reológico de distintos fluidos.

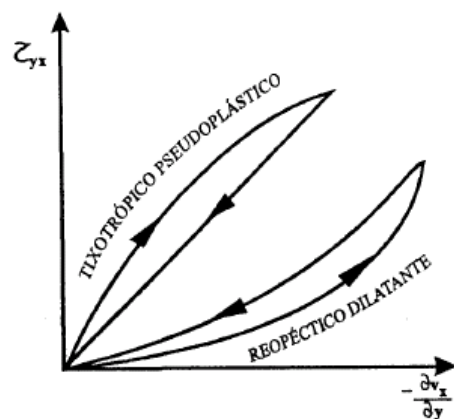


Figura 2. Comportamiento de fluidos dependientes del tiempo.

b) *Dilatancia*

Es un fenómeno de espesamiento independiente del tiempo, que se da a altas velocidades de deformación; se trata del fenómeno opuesto a la pseudoplasticidad. La gráfica no es lineal, pero los valores de τ y γ están unívocamente relacionados (espesamiento de estado estacionario). La η_{ap} aumenta al aumentar γ , que es lo contrario de lo que ocurre en la pseudoplasticidad (ver figura 1).

Tabla 2. Valores típicos del gradiente de velocidad para distintos materiales y procesos.

<i>Proceso</i>	γ/s^{-1}	<i>Aplicación</i>
Sedimentación de partículas	$10^{-6} - 10^{-3}$	Medicamentos, pinturas
Nivelado por tensión superficial	$10^{-2} - 10^{-1}$	Pinturas, tintas de impresora
Vaciado por gravedad	$10^{-1} - 10^1$	Pequeños contenedores de comida, pintura, bañado
Extrusión	$10^0 - 10^3$	“snacks”, comida de mascotas, pasta de dientes, cereales, pasta, polímeros
Vaciado desde un bote	$10^1 - 10^2$	comidas, cosméticos
Mezclado y agitación	$10^1 - 10^3$	Procesado de alimentos
Flujo en tubería	$10^0 - 10^3$	Procesado de alimentos
Cepillado	$10^3 - 10^4$	Pintalabios, pinturas
Aplicación de spray	$10^3 - 10^5$	Secado en spray, pinturas
Lubricación	$10^3 - 10^7$	Motores

La determinación del comportamiento de los fluidos respecto al gradiente aplicado en estado estacionario, se suele realizar bajo condiciones de flujo laminar, ya que aporta una cantidad de información mucho más elevada que si este tipo de experimentos se realiza bajo flujo turbulento. También para estos datos tengan validez, deben ser determinados en un rango de gradientes de velocidad apropiado al problema que se pretenda analizar. Ejemplos de rangos de gradientes de velocidad apropiados en función de distintos procesos se muestran en la tabla 2.

2.2.3. Flujo dependiente del tiempo (estado no estacionario).

a) Tixotropía

La tixotropía es un ablandamiento dependiente del tiempo. La representación gráfica que le corresponde es una curva similar a la de la pseudoplasticidad, en cuanto que η_{ap} desciende a medida que aumenta la velocidad de deformación. Difiere, sin embargo, de ella en que el descenso η_{ap} no está relacionado exclusivamente con la velocidad de deformación, sino también con el tiempo (figura 2). Manteniendo constante la velocidad de deformación, η_{ap} desciende con el tiempo, de manera que η_{ap} no depende sólo de la velocidad, sino también de la duración (tiempo) de la deformación. La representación gráfica de τ en función de γ se obtiene aumentando γ a intervalos definidos, hasta un máximo, y descendiendo luego del mismo modo hasta que alcance un valor 0. Es preciso mantener constante el intervalo de tiempo entre dos lecturas, al igual que las propias lecturas (figura 3). Cuando la velocidad de deformación desciende, el producto se espesa lentamente, hasta reasumir su comportamiento original.

Si las representaciones de τ en función de γ son dependientes del tiempo terminan formando ciclo de histéresis (el término histéresis se aplica al fenómeno del

comportamiento elástico aplazado; de ahí que la definición general de histéresis sea la siguiente: un proceso de deformación en el que las fases de carga y descarga no coinciden, por lo que se forma un bucle) (figura 4).

Una consecuencia importante de esta dependencia del tiempo es la necesidad de que las medidas rutinarias se efectúen a intervalos de tiempo cuidadosamente elegidos y estrictamente respetados. No basta con controlar las condiciones en que las determinaciones se efectúan, sino también la historia previa de la muestra; así por ejemplo, tanto el muestreo como el procedimiento de llenado del recipiente del viscosímetro se deben realizar siempre de la manera mas similar posible, lo que es innecesario cuando se trata de muestras cuyo comportamiento no depende del tiempo. Se dice que estos productos tienen memoria reológica.

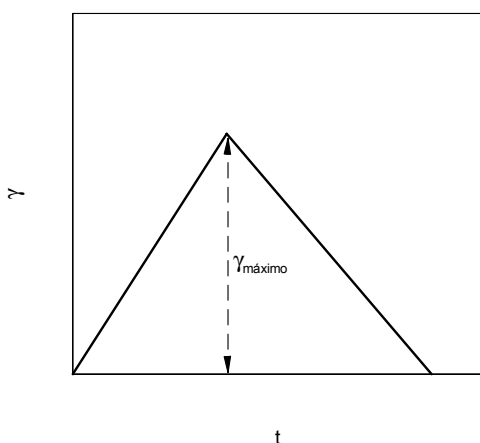


Figura 3. Modus operandi para el estudio de fluidos dependientes del tiempo.

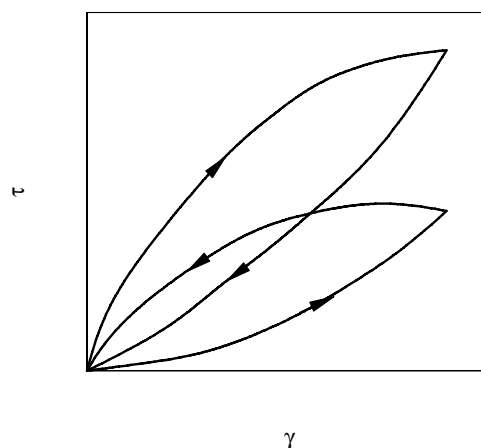


Figura 4. Ciclos de histéresis mostrados por los fluidos tixotrópicos y reopécticos.

b) Reopexía

La reopexía es un espesamiento dependiente del tiempo, en el que es curvilíneo el diagrama τ - γ y en el que éstos dos parámetros no están unívocamente relacio-

dados. Existen dos valores de γ para cada valor de τ , y a la inversa, si se hacen rutinariamente pruebas cíclicas. La reopexía es el fenómeno inverso de la tixotropía, por lo que es igualmente necesario un riguroso control del tiempo en las determinaciones.

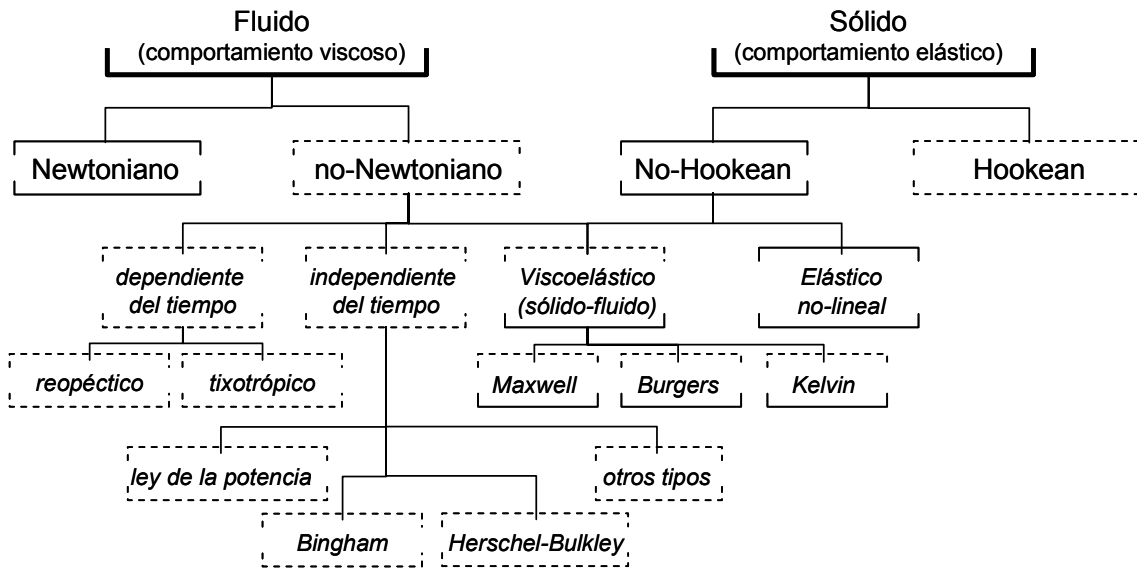


Figura 5. Clasificación del comportamiento reológico

Una clasificación completa y sencilla, teniendo en cuenta lo anteriormente comentado, se puede observar en la figura 5, la cual muestra una red muy útil para aproximar el comportamiento de un fluido desconocido a comportamientos estándar. Comportamientos extremos serían los de un comportamiento *hookean* puro (correspondientes a materiales idealmente elásticos) y lo de un comportamiento puro newtoniano (materiales idealmente viscosos). El resto de categorías o comportamientos son situados en partes intermedias, ya que la realidad es que todos los materiales muestran ambos comportamientos aunque uno de ellos es dominante (o el elástico o el viscoso). Por

ejemplo el agua es considerada como fluido newtoniano, aunque muestra cierto grado de elasticidad bajo ciertas condiciones (por ejemplo cuando un objeto impacta contra el agua).

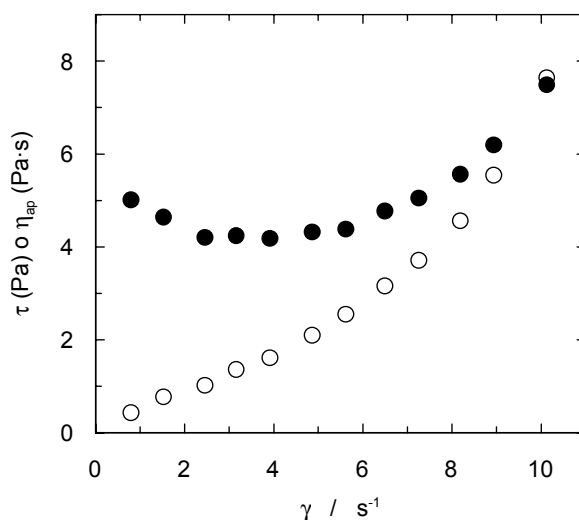


Figura 6. Comportamiento reológico de una dispersión acuosa al 53% de almidón de maíz a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la figura 6 se muestra un ejemplo del comportamiento reológico observado para una dispersión concentrada de almidón de maíz. Los datos experimentales muestran en un primer momento una disminución del valor de la viscosidad, seguido posteriormente de un espesamiento (aumento de la viscosidad), a medida que el gradiente de velocidad aplicado aumenta. A bajos gradientes de velocidad, las moléculas de agua actúan de lubricante, mientras que a elevados gradientes aumenta la resistencia debido a interacciones entre partículas, lo cual provoca que aumente la viscosidad.

Por su parte, en la figura 7 se muestran los resultados experimentales del estudio reológico de una muestra de chocolate con leche, observándose un claro comportamien-

to incluido dentro de los plásticos de Bingham. Estos datos indican que existe un cierto valor de esfuerzo umbral que necesariamente hay que superar para que el material fluya.

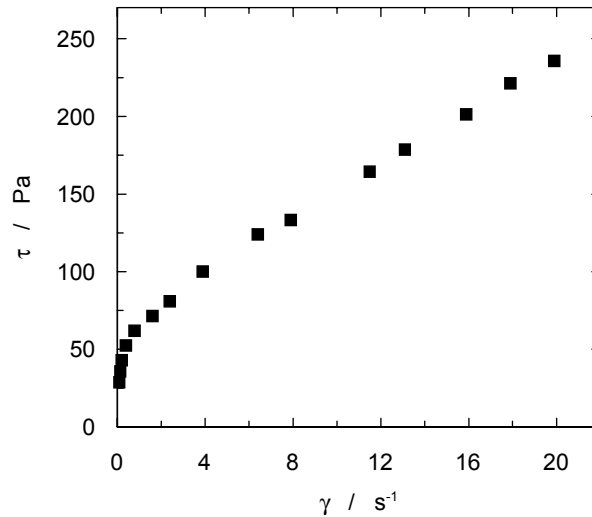


Figura 7. Influencia del gradiente de velocidad sobre el comportamiento reológico de una muestra de chocolate con leche³. T = 40 °C

Ya por último, se muestra un ejemplo de los resultados experimentales obtenidos para un zumo de naranja concentrado determinados a distintas temperaturas. Se observa un comportamiento de tipo pseudoplástico, como anteriormente fue mostrado. Se observa valores superiores a una línea recta entre el gradiente y el esfuerzo.

³ Steffe, J. F. *Rheological methods in food process engineering*. Freeman Press. East Lansing. USA. 1992.

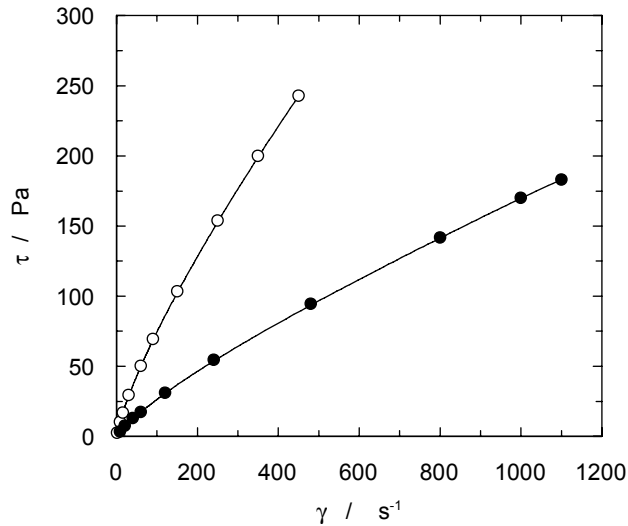


Figura 8. Comportamiento reológico de zumo de naranja.
(○) T = 9.5 °C, (●) T = 29.2 °C.

2.2.4. Determinación de la viscosidad aparente.

A la hora de llevar a cabo la determinación de este parámetro se deben de tener en cuenta dos aspectos: en primer lugar que la viscosidad depende tanto de la velocidad de deformación como de la duración de la deformación, por ese motivo las determinaciones deben hacerse bajo condiciones especiales. El primero de estos aspectos es común a todos los líquidos no newtonianos; el segundo lo es sólo a aquellos cuyo comportamiento depende del tiempo (fenómenos de tixotropía y reopexía).

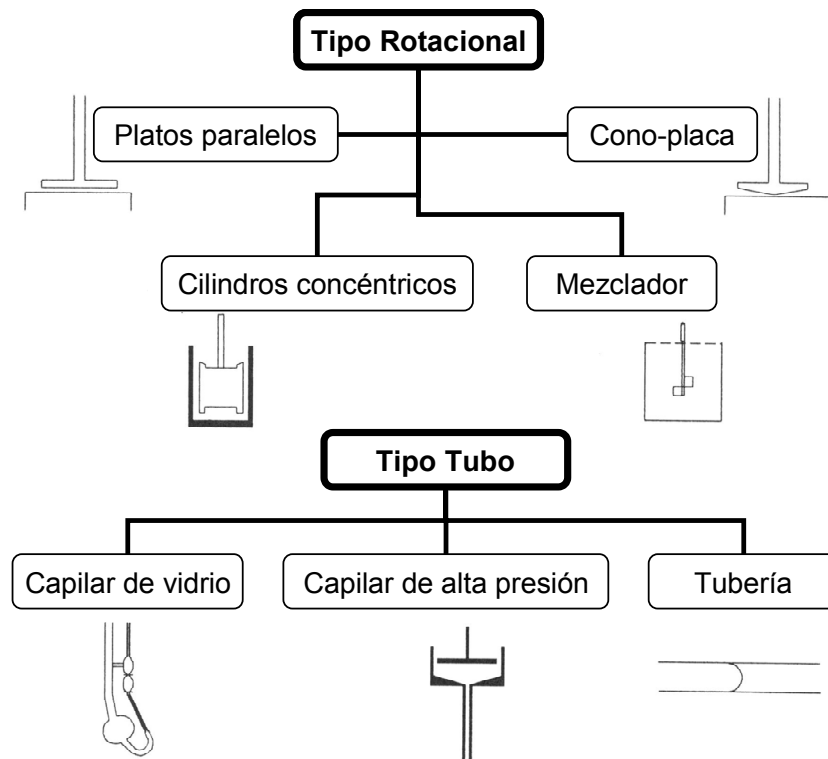


Figura 9. Instrumentos reológicos comunes.

Es evidente que todos los instrumentos que con líquidos newtonianos rinden resultados empíricos, también los dan con los no newtonianos; así sucede con los viscosímetros de orificio, los penetrómetros y los instrumentos que trabajan en condiciones de turbulencia.

Existen numerosos tipos de reómetros (figura 9), con mecanismos de funcionamiento muy diversos y que miden distintas variables en rangos de deformación o velocidad de cizalla muy diferentes. Suelen agruparse, según su principio de funcionamiento en cuatro grandes grupos: viscosímetros capilares, viscosímetros de cono-placa, vis-

cosímetros de caída de bola y viscosímetros de cilindros coaxiales. Se comentan a continuación las características generales de estos viscosímetros.

(a) Viscosímetros de caída de bola

Este tipo de reómetros se basa en la caída libre de una esfera a través de un fluido en estado de reposo. Sobre la esfera actúan dos fuerzas de sentido opuesto: la fuerza gravitatoria que hace que la bola descienda, la resistencia viscosa del fluido, que se opone al movimiento y viene dada por la ley de Stokes.

La velocidad de caída tiende hacia un valor límite, valor que se alcanza cuando se igualan la fuerza gravitatoria y la resistencia viscosa. En ese momento se cumple que:

$$\eta = K \cdot t \cdot (\rho_s - \rho_L) \quad (3)$$

Donde K es una constante.

Esta misma expresión es aplicable a los viscosímetros de caída de bola por tubo inclinado. En ellos, la esfera rueda por la pared del tubo y el valor del ángulo de inclinación ha de ser tomado en cuenta en el valor de la constante K. Esta se deduce por calibración con líquidos de viscosidad conocida. Las restricciones de este tipo de reometría son, al igual que para los viscosímetros capilares, las propias a la ley de Stokes.

Los viscosímetros de bola descendente no se pueden usar con líquidos no newtonianos si se pretende obtener resultados expresables en unidades fundamentales, porque aún no se han resuelto los problemas matemáticos implicados.

(b) Viscosímetros capilares y de tubo

Los viscosímetros de tubo son muy útiles en la toma de datos reológicos, y estos instrumentos se suelen dividir en tres categorías: (i) los viscosímetros capilares, denominados comúnmente de tubo en U (ver figura 10), (ii) los capilares de alta presión (ver figura 11) y (iii) los viscosímetros de tubo (ver figura 12). En todos los casos, este tipo de viscosímetros implican la existencia de una diferencia de presión para crear el flujo.

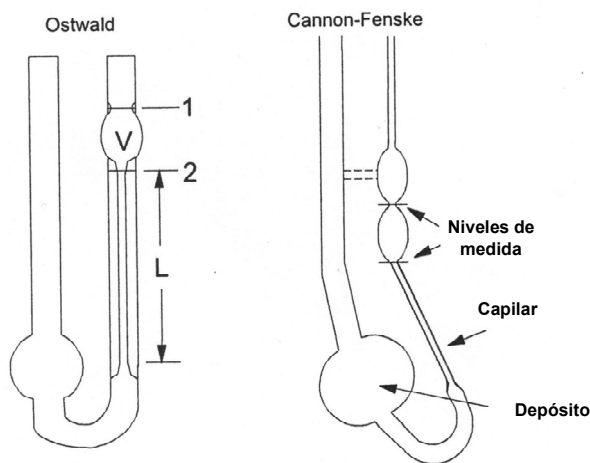


Figura 10. Viscosímetros capilares de vidrio (de tubo en U).

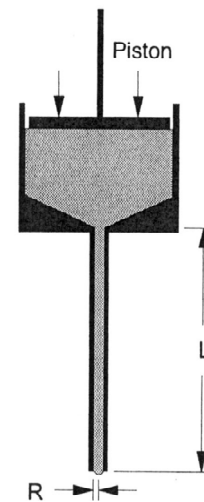


Figura 11. Viscosímetro capilar de alta presión.

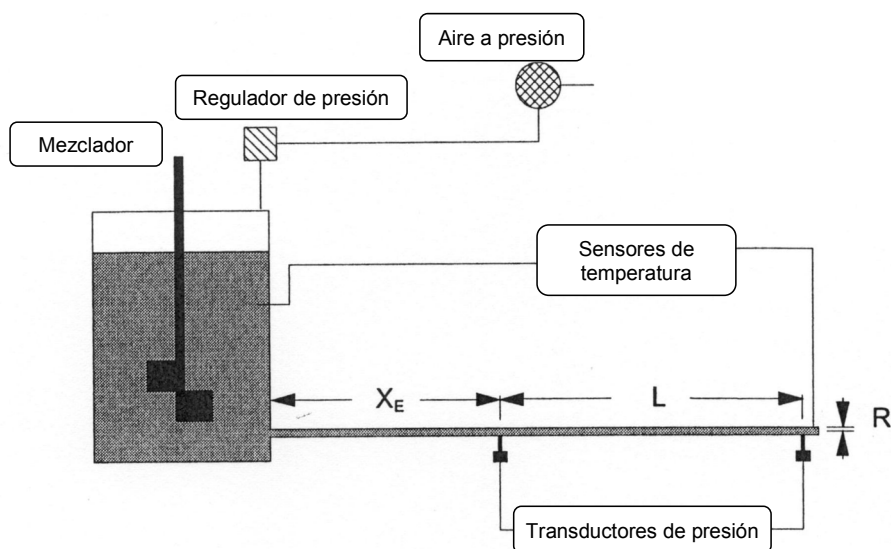


Figura 12. Viscosímetro de tubo mediante empuje de aire.

Los viscosímetros de tubo en U con presión de cabeza variable no se pueden usar porque no es constante en ellos la velocidad de deformación. La situación es ligeramente distinta en los viscosímetros de tubos capilares con presiones de cabeza constantes. La velocidad de deformación varía, en un tubo capilar, desde 0, en el eje del tubo, a un valor máximo en las proximidades de la pared; por ello, la viscosidad aparente varía también dentro de unos límites impuestos por las propiedades no newtonianas de la propia muestra. Se ha intentado establecer una corrección aplicable cuando se trata de líquidos cuyo comportamiento de flujo sea independiente del tiempo. Con los líquidos cuyo comportamiento depende del tiempo no pueden utilizarse tubos capilares, porque, además de la variación de la deformación con el radio, no se controla el tiempo de deformación y no pueden lograrse gráficas de histéresis. Estos viscosímetros están contruidos de forma que se mide el tiempo preciso para que se vacíe el depósito que contiene la muestra a través de un tubo capilar de características geométricas definidas (longi-

tud L y radio R). Una de las construcciones más sencillas de este tipo de viscosímetros es el viscosímetro de Ostwald. Las limitaciones de este tipo de viscosímetros son las inherentes a la ley de Hagen-Poiseuille. Entre ellas cabe destacar: (i) el flujo ha de ser laminar y (ii) los efectos finales deben ser despreciables (o corregidos). Además, el fluido debe comportarse como un medio continuo. Para sistemas dispersos, la fase dispersa tiene tendencia a migrar hacia el eje del capilar, y la capa de fase continua próxima a las paredes actúa como una capa de lubricante sobre la que se desliza la fase dispersa. Varios autores^{4, 5} han propuesto correcciones para subsanar el error que este efecto implica en la determinación de la viscosidad.

(c) Viscosímetros de cilindros concéntricos y de cono-placa

Los viscosímetros más adecuados para efectuar determinaciones con los líquidos no newtonianos son los de cilindros concéntricos y los de cono-placa. En éstos, la velocidad de deformación es idéntica en toda la muestra, siempre y cuando se minimicen todos los efectos de extremo; permiten modificar, de modo controlado, la velocidad de deformación tangencial variando la velocidad de giro y el tiempo que a cada una de ellas se está operando. El proceder experimental es crítico. El ajuste de velocidad (ascenso o descenso) y la lectura de los valores correspondientes deben efectuarse sin detener la rotación.

⁴ Vand, V. Viscosity of solutions and suspensions; theory. *Journal of Physical & Colloid Chemistry* 1948, 52, 277.

⁵ Higginbotham, G. H.; Oliver, D. R.; Ward, S. G. Studies of the viscosity and sedimentation of suspensions: Part 4. Capillary-tube viscometry applied to stable suspensions of spherical particles. *British Journal of Applied Physics* 1958, 9, 372.

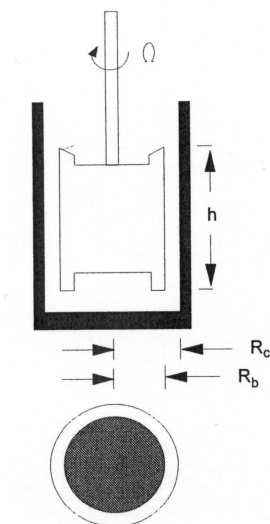


Figura 13. Viscosímetro de cilindros concéntricos típico.

Primero se aumenta la velocidad por etapas regulares y se disminuye luego del mismo modo; si se emplea un sistema de registro puede utilizarse un ciclo de cambio suave. Debe prestarse especial atención al llenado del instrumento, en particular si el producto ofrece un comportamiento de flujo dependiente del tiempo (es decir, si posee memoria reológica). Hay que evitar el deslizamiento del producto por las paredes; si es viscoelástico y tiende a trepar por el cilindro rotatorio interno, o si sobresale del espacio a él destinado en los viscosímetros de cono y placa, es preciso detener el experimento.

Un tipo de viscosímetro muy utilizado, sobre todo en el estudio de fluidos no newtonianos, es el de tipo cono-placa. Consta de un plato fijo y un cono móvil, que forma un ángulo α con el plato fijo. La muestra se coloca entre ambos y el cono gira sobre su eje para someter la muestra a cizalla.

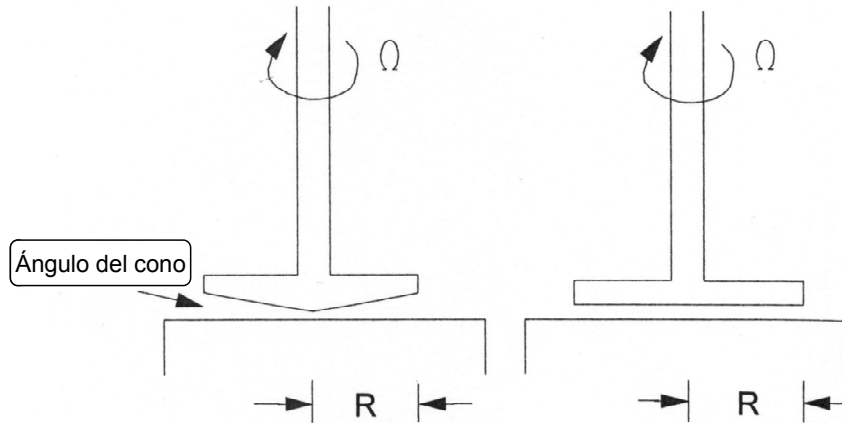


Figura 14. Viscosímetros de cono y placa y de platos paralelos.

Cuando el cono gira con una velocidad angular, Ω , la muestra ejerce un momento sobre él, M . La ecuación 4 muestra la expresión que responde a la velocidad de cizalla.

$$\gamma = \frac{\Omega}{\alpha} \quad (4)$$

y el esfuerzo medido viene dado por la ecuación 5:

$$\tau = \frac{3 \cdot M}{2 \cdot \pi \cdot R^3} \quad (5)$$

Cuando el ángulo entre el cono y la placa no supera los 6° , la velocidad de cizalla es constante en toda la muestra⁶ y se pueden despreciar las fuerzas inerciales⁷.

⁶ McKennell, R. Versatile cone and plate viscometer with automatic flow curve recording. *Proc. 2nd Intern. Congr. Rheol.* London. 1953.

⁷ Slattery, J. C. Analysis of the cone-plate viscometer. *Journal of Colloidal Science* 1961, 16, 431.

Este viscosímetro no resulta muy conveniente para el estudio de materiales altamente estructurados ya que, al ser el espacio reservado para la muestra muy pequeño, las operaciones de alineamiento de cono y placa pueden destruir la ordenación propia de la muestra. Otro inconveniente suele presentarse al estudiar suspensiones, ya que se han observado separaciones de fases en las paredes del cono rotor⁸.

Por otro lado, se encuentran los viscosímetros de cilindros coaxiales, en los cuales el fluido es cizallado en el espacio comprendido entre dos cilindros coaxiales de distinto radio. Pueden operar de tal forma que el cilindro móvil sea el interior (viscosímetro de tipo Searle) o bien que lo sea el cilindro externo (viscosímetro de tipo Couette). El cilindro móvil puede girar a una velocidad constante, midiéndose el momento ejercido por el fluido (como en el Rotovisco de Haake, el Rheotron de Brabender, etc), o bien se puede aplicar un momento constante y medir la velocidad angular (Deer, Carrimed, etc).

El flujo viscosimétrico obtenido en los viscosímetros coaxiales corresponde a una cizalla entre placas paralelas, con la particularidad de que las placas son curvadas y forman cilindros de radio variable. Así pues, tanto el esfuerzo cortante como la velocidad de cizalla serán función del radio, esto es, de la posición del elemento considerado en el espacio entre los dos cilindros. Por esta razón, sólo son comparables los valores de esfuerzo cortante y velocidad de cizalla medidos en la misma posición.

Las principales limitaciones de los viscosímetros de cilindros coaxiales son que, para los sistemas dispersos, pueden sufrir "deslizamiento" en las superficies de los cilindros debido a separaciones de fases⁹. En tales casos, el reómetro registra la viscosi-

⁸ Charles, M. Technical aspects of the rheological properties of microbial cultures. *Biochemical Engineering* 1978, 8, 1.

⁹ Van Wazer, J. R.; Lyons, J. W.; Kim, K. Y.; Colwell, R. E. *Viscosity and Flow Measurements*. Interscience. New York. 1963.

dad de la fase fluida y no la de la dispersión homogénea. Por otro lado, el cilindro rotor ha de estar completamente sumergido en el fluido de forma que las fuerzas que actúen sobre sus extremos se cancelen exactamente. Habitualmente los reservorios para muestra se llenan con un volumen prefijado de fluido o bien se utiliza el llamado "anillo guarda" para situar el nivel del líquido exactamente a la altura del cilindro rotor¹⁰. En la actualidad se trabaja en el diseño de reómetros en los que se sitúa una capa de mercurio líquido en la base del reservorio para la muestra para soslayar en lo posible este efecto final. La aproximación es tanto más válida cuanto mayor sea la viscosidad del fluido a medir¹¹.

2.2.5. Modelos de ajuste para comportamientos reológicos de alimentos.

Se han propuesto en la bibliografía numerosas ecuaciones empíricas para expresar el comportamiento reológico de fluidos no newtonianos. Sería deseable que tales funciones pudieran ser desarrolladas a partir de modelos matemáticos basados en la estructura molecular, pero en la actualidad las teorías moleculares no son capaces de describir satisfactoriamente el comportamiento real de materiales complejos, como suele ser habitual. Por ello, las fuentes más útiles de información reológica son habitualmente los modelos empíricos. A continuación se indican algunos de los modelos más utilizados.

Modelo de Ostwald de Waele

Se representa por la relación que se muestra en la ecuación 6 y a menudo recibe el nombre de ley de la potencia.

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (6)$$

¹⁰ Whorlow, R. W. *Rheological Techniques*. Ellis Horwood Ltd. Chichester. 1980.

¹¹ Princen, H. M. A novel design to eliminate end effects in a concentric cylinder viscometer. *Journal of Rheology* 1986, 30, 271.

Es un modelo de dos parámetros: K (índice de consistencia) y n (índice de comportamiento). Para $n = 1$, el modelo representa el comportamiento newtoniano, con $\eta = K$. Por consiguiente, la desviación del valor de n de la unidad es una medida del grado de desviación del comportamiento newtoniano. Para $n > 1$, el modelo sigue un comportamiento dilatante, mientras que $n < 1$ indica un comportamiento pseudoplástico.

Este modelo se puede aplicar en una forma modificada que se muestra en la ecuación 7 para evitar la dependencia de las unidades de K con n .

$$\tau = \tau_M \cdot \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_M} \right)^n \quad (7)$$

Donde τ_M es el esfuerzo cortante a una velocidad de cizalla de referencia $\dot{\gamma}_M$ y está relacionado con el índice de consistencia mediante la ecuación 8.

$$K = \frac{\tau_M}{\dot{\gamma}_M^n} \quad (8)$$

Una de las objeciones a este modelo es que predice valores de viscosidad aparente infinitos para líquidos dilatantes a altas velocidades de cizalla y nulas para líquidos pseudoplásticos. Por contra, predice viscosidad límite a cizalla cero, nula para líquidos dilatantes e infinita para líquidos pseudoplásticos. Para evitar este inconveniente, se utiliza el modelo de la ley potencial truncada.

Modelo de la ley Potencial Truncada

El fluido se comporta como newtoniano hasta un determinado valor de velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}_1$), a partir del cual fluye de acuerdo con el modelo de Ostwald:

$$\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_1 \quad \tau = \tau_1 \cdot \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_1} \right) \quad (9)$$

$$\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_1 \quad \tau = \tau_1 \cdot \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_1} \right)^n \quad (10)$$

Es un modelo de tres parámetros τ_1 , $\dot{\gamma}_1$ y n , y resuelve la inconsistencia del modelo de Ostwald a bajas velocidades de cizalla.

Modelo de Sisko

El modelo desarrollado por Sisko¹² adopta una expresión como la que se muestra en la ecuación 11.

$$\eta_{ap} = K_s \cdot \dot{\gamma}^{n_s-1} + \eta_{\infty} \quad (11)$$

siendo, igual que en casos anteriores, η_{ap} la viscosidad aparente, $\dot{\gamma}$, el gradiente de velocidad aplicada, K_s el índice de consistencia, n_s , el índice de comportamiento y, η_{∞} la viscosidad a gradiente infinito.

Este modelo puede ser aplicado en operaciones como el bombeo de alimentos líquidos y los procesos de mezcla que implican altos gradientes de velocidad. Este modelo se puede considerar como una generalización del modelo de la potencia, y que a su vez tiene una cierta componente newtoniana, siendo un modelo adecuado para sistemas

¹² Sisko, A. W. Flow of the lubricating greases. *Industrial Engineering and Chemistry*. 1958, 50, 1789.

en lo que bajo ciertas condiciones de operación pueda alcanzar un cierto comportamiento newtoniano.

Modelo de Eyring

La relación entre esfuerzo cortante y velocidad de cizalla es de la siguiente forma (ecuación 12).

$$\tau = \eta_0 \cdot \operatorname{arcsenh}\left(\frac{\dot{\gamma}}{B}\right) \quad (12)$$

Es un modelo de dos parámetros η_0 y B que predice el comportamiento pseudoplástico para valores finitos de τ , y tiende asintóticamente a la ley de viscosidad de Newton cuando la velocidad de cizalla tiende a cero, en cuyo caso $\eta = \eta_0$. Este modelo tiene una base teórica en la teoría cinética de los líquidos, desarrollada por Eyring et al¹³.

Modelo de Ellis

Es un modelo de tres parámetros, descrito por la expresión mostrada en la ecuación 13. Si el parámetro α es mayor que la unidad, el modelo tiende hacia comportamiento newtoniano para valores bajos de esfuerzo cortante, si es menor que la unidad, la convergencia hacia la ley de Newton se produce a altos valores de esfuerzo cortante. En ambos casos, el valor de viscosidad dinámica límite es η_0 . El parámetro $\tau_{1/2}$ es el valor del esfuerzo cortante para el que el valor de viscosidad dinámica sea justamente la mitad de η_0 .

¹³ Glasstone, S.; Laidler, K. J.; Eyring, H. *Theory of Rate Processes*. McGraw-Hill. New York. 1941.

$$\tau = \left[\frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_{1/2}} \right)^{\alpha-1}} \right] \cdot \dot{\gamma} \quad (13)$$

Este modelo también se suele presentar en la forma mostrada en la ecuación 14, la cual presenta gran flexibilidad, ya que en él están comprendidas tanto la ley de Newton (cuando $\phi_1=0$) como la ley potencial (cuando $\phi_0=0$).

$$\dot{\gamma} = \phi_0 \cdot \tau + \phi_1 \cdot \tau^n \quad (14)$$

Modelo de Reiner-Philippoff

Es un modelo de tres parámetros que toma la forma mostrada en la ecuación 15:

$$\tau = \left[\eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_s} \right)^2} \right] \cdot \dot{\gamma} \quad (15)$$

Representa un comportamiento estructural con viscosidad límite a baja velocidad de cizalla η_0 y a alta velocidad de cizalla η_∞ . El parámetro τ_s representa el valor de esfuerzo cortante para el que la viscosidad aparente toma el valor medio entre η_0 y η_∞ .

Modelo de Bingham

Es un modelo aplicable a fluidos con esfuerzo umbral. La ecuación 16 muestra la expresión que adopta

$$\begin{aligned} \tau \leq \tau_o & \quad \gamma = 0 \\ \tau > \tau_o & \quad \tau = \tau_o + \eta_o \cdot \dot{\gamma} \end{aligned} \quad (16)$$

El material no fluye hasta que no se aplica un esfuerzo superior al umbral τ_o . El parámetro η_o se denomina viscosidad plástica y está relacionada con la viscosidad aparente:

$$\eta_{ap} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \eta_o + \frac{\tau_o}{\dot{\gamma}} \quad (17)$$

Modelo de Herschel-Bukley

Es una generalización del modelo de Bingham, aplicable a fluidos plásticos pseudoplásticos y plásticos dilatantes. Se basa en la expresión mostrada en la ecuación 18.

$$\begin{aligned} \tau \leq \tau_o & \quad \dot{\gamma} = 0 \\ \tau > \tau_o & \quad \tau = \tau_o + K \cdot \dot{\gamma}^n \end{aligned} \quad (18)$$

En este modelo, K es un índice de consistencia y n es el índice de comportamiento. Con $n > 1$, representa un comportamiento plástico dilatante, mientras que para $n < 1$ representa un comportamiento plástico pseudoplástico. Para $n = 1$, el modelo es equivalente al modelo de Bingham con $K = \eta_o$.

Además de estos modelos existen algunos más de interés elevado entre los que se encuentran el modelo de, Casson, Carreau, Cross, y que se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Modelos reológicos para describir comportamientos independientes del tiempo.

<i>Modelo</i>	<i>Ecuación</i>
<i>Casson</i>	$\tau^{0,5} = \tau_o^{0,5} + k_1 \cdot \gamma^{0,5}$
<i>Carreau</i>	$\eta = \eta_\infty + (\eta_o - \eta_\infty) \cdot [1 + (k_1 \cdot \gamma)^2]^{(n-1)/2}$
<i>Cross</i>	$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_o - \eta_\infty}{1 + k_1 \cdot \gamma^n}$

En la tabla 4 se muestran los rangos de los parámetros de ajuste de distintos fluidos, así como la clasificación que con ellos se hace de dichos fluidos.

Tabla 4. Valores de los parámetros reológicos de algunos tipos de fluidos.

	<i>k</i>	<i>n</i>	σ_o	<i>Ejemplos</i>
Herschel-Bulkley	> 0	0 < n < ∞	> 0	Pasta de pescado
Newtoniano	> 0	1	0	Sumo de frutas, miel, aceite vegetal
Pseudoplástico	> 0	0 < n < 1	0	Puré de plátano, zumo de naranja concentrado
Dilatante	> 0	1 < n < ∞	0	Algunos tipo de miel, disoluciones almidón
Plástico de Bingham	> 0	1	> 0	Pasta de dientes, pasta de tomate

2.2.6. Estructura de los líquidos no newtonianos.

Los líquidos simples y las disoluciones verdaderas suelen ofrecer un comportamiento newtoniano. Los líquidos no newtonianos son generalmente muy complejos y constan de más de una fase, aunque las disoluciones de polímeros puedan considerarse como fases únicas. Una de las fases es continua y la otra discontinua (dispersa). Pese a lo mucho que se ha estudiado, la relación entre la reología y la estructura de los líquidos no newtonianos sigue sin estar demasiado clara.

Cualitativamente, la reología de un sistema disperso depende de las propiedades de la fase continua, las de la fase dispersa y la interacción entre ambas. En la fase continua, son de interés la viscosidad, la composición química, el pH y la concentración de electrolitos. En la dispersa, que puede ser líquida o sólida (emulsiones y suspensiones, respectivamente), la concentración en volumen (si se trata de una emulsión), el tamaño de partícula, la forma, la distribución por tamaños y la composición química. La interacción entre las dos fases puede verse afectada, también, por la presencia de agentes estabilizantes y surfactantes; el comportamiento puede verse modificado además por las propiedades de cualquier película estabilizante.

Un sistema tixotrópico puede visualizarse como un fluido en el que los enlaces químicos se rompen, o en el que las partículas se alinean, al aumentar la velocidad de deformación. En el comportamiento de flujo dependiente del tiempo el *status quo* se alcanza lentamente; en los fenómenos de estado estacionario, de un modo muy rápido. Se ha sugerido que en los sistemas espesantes (reopexía) la intensidad de las interacciones eléctricas aumenta con la velocidad de deformación.

2.2.7. Líquidos no newtonianos: ejemplos.

Casi todos los alimentos líquidos, ofrecen propiedades no newtonianas. A pesar de esto, son escasas las investigaciones reológicas fundamentales sobre sistemas tan complejos.

En algunas ocasiones y en las publicaciones pertinentes, no se expresa qué viscosímetro se ha usado y la mayor parte de los empleados no son los adecuados para líquidos no newtonianos. Algunas veces, en estos experimentos, se provoca deliberadamente turbulencia durante la medida, para mantener en suspensión la fase dispersa; en condiciones de turbulencia no pueden tomarse medidas fundamentales. Lo más frecuente es representar sólo la parte ascendente del diagrama de τ en función de γ y extrapolar esta parte de la gráfica por medio de una ley de la potencia, lo que es injustificable. Antes de aplicar una ley de potencia, debe comprobarse que las representaciones de τ en función de γ guardan una relación unívoca, de modo que para cada valor de τ sólo haya uno de γ . Hasta no haber confirmado esto, hay que determinar tanto el tramo ascendente como el descendente de la gráfica. Bajo ninguna circunstancia deben realizarse extrapolaciones.

Un claro ejemplo de comportamiento no newtoniano, ampliamente documentado en bibliografía^{14, 15, 16}, son las dispersiones hidrocoloidales. La característica práctica más importante de las gomas (carbohidratos), es la modificación que introducen en las propiedades reológicas de los alimentos a los que se añaden. Existen muchas gomas de este tipo y su clasificación es la siguiente:

¹⁴ Gómez-Díaz, D.; Navaza, J. M. Rheology of food stabilizers blends. *Journal of Food Engineering* 2004, 64, 143.

¹⁵ Lindberg, J. J., Sirviö, H.; Martinmaa, J. Rheological studies on CMC. *Cellulose Chemistry and Technology* 1987, 21, 379.

¹⁶ Gómez-Díaz, D.; Navaza, J. M. Caracterización reológica de dispersiones agua-alginato sódico con aplicación en la industria alimentaria. *Ciencia y Tecnología Alimentaria* 2002, 3, 302.

- a) De exudados (goma arábica, goma de traganto, goma de karaya).
- b) De algas (agar, algina, carrageno).
- c) De semillas (pectina, goma de guar, gomas de cascarilla de maíz y trigo, goma de membrillo y goma de algarrobas).
- d) Derivados del almidón y celulosas sustituidas, (metil y etil celulosa).

Sólo hay una goma, de las utilizadas en la industria alimentaria, que no es un carbohidrato y ofrece propiedades hidrofóbicas; es el chicle empleado para la fabricación de la goma de mascar. Todas las demas son carbohidratos, macromoléculas e hidrófilos. Las cuales con agua, producen disoluciones muy viscosas, suspensiones o geles. Existe una relación entre la estructura de estos polímeros y sus propiedades reológicas en disoluciones acuosas.

Como las moléculas son hidrófilas, interaccionan con las de agua adyacentes y las inmovilizan. Las moléculas adquieren así mayor volumen debido a su diámetro aparentemente agrandado. En el caso de los polímeros lineales, si el polisacárido se encuentra en la disolución en una forma extendida, con escasa tendencia a enrollarse, las moléculas rígidas giran en el disolvente y barren eficazmente un gran volumen esférico. Por eso, su viscosidad aparente es relativamente grande en relación con su peso molecular y aumenta rápidamente con la concentración. Si los polisacáridos son neutros, la viscosidad aparente apenas se ve afectada por el pH, o las sales, a menos que se formen complejos. Cuando las moléculas de polisacáridos lineales giran, pueden entrar en colisión, desprender cierta cantidad de agua y/o aglomerarse. De este modo, las partículas pueden aumentar su tamaño y acabar finalmente precipitando.

Los polisacáridos neutros ramificados tienen una viscosidad aparente muy inferior a la de los polímeros lineales de igual peso molecular, porque ocupan mucho menos volumen que los polisacáridos lineales.

Cuando estos polímeros ramificados entran en colisión, pueden “engancharse” y, si la concentración es suficientemente alta, formar un gel. Como las moléculas no encajan suficientemente bien, la asociación no es excesiva y raras veces precipitan de un modo espontáneo, como les sucede a los polímeros lineales. Esta es la razón por la que no forman películas fuertes, como los polímeros de cadena lineal, pero se rehumedecen rápidamente y por esto se emplean en la formulación de adhesivos.

La goma de guar ofrece un particular interés, derivado del hecho de presentar simultáneamente las propiedades de los polisacáridos lineales y los ramificados. Forma disoluciones muy viscosas, como lo hacen los polímeros lineales, pero sus disoluciones son estables y no forman precipitados. Se redissuelve fácilmente, mostrando las características típicas de un polímero ramificado. Forma, además, películas bastante fuertes y flexibles. La goma de guar ofrece, por tanto, una estructura interesante para estudiar las diferencias entre los polímeros de cadena lineal y ramificada. Un ejemplo típico de los primeros, es la pectina y de los segundos, la goma arábica.

La goma arábica, aunque ofrece un peso molecular muy grande, parece hallarse helicoidalmente enrollada, ofreciendo una forma groseramente esférica; por esta razón, sus disoluciones muestran propiedades newtonianas, hasta una concentración del 10 %. Se ha hecho notar que también la leche es un fluido fundamentalmente newtoniano, aunque contiene glóbulos grasos relativamente grandes. Mientras sus interacciones no dependan de la velocidad de flujo, la suspensión seguirá siendo newtoniana.

Las disoluciones acuosas de la mayor parte de estos carbohidratos muestran características pseudoplásticas, pero algunas ofrecen una pronunciada tixotropía; por ejemplo, el alginato de sodio y calcio a concentraciones elevadas de calcio.

Durante estas últimas décadas han ido surgiendo en el mercado una gran cantidad de nuevos productos alimenticios de características muy diversas (alimentos fun-

cionales, platos preparados, alimentos transgénicos, etc.) que son en general fruto de la aparición de nuevas tecnologías en la industria alimentaria.

Los consumidores cada día se preocupan más por estas innovaciones tecnológicas y piden que los alimentos sean lo más naturales, seguros y lo menos procesados posibles. Sin embargo, los consumidores disfrutan de esta gran oferta alimentaria y, en el caso de los platos preparados o alimentos de conveniencia se observa un incremento notable de la demanda.

El reto actual de los fabricantes de alimentos es por tanto, elaborar alimentos procesados atractivos, de sabor y textura agradable y de alta calidad, que mantengan las características organolépticas y nutritivas del alimento recién preparado durante largo periodo de tiempo.

Para ello, la industria alimentaria necesita materias primas y equipos de procesado/envasado de alta calidad y, por supuesto, cuando sea necesario, el empleo de los aditivos alimentarios. Dentro de los aditivos alimentarios, los aditivos estabilizantes de las características físicas (espesantes, gelificantes, emulsionantes...) conforman un grupo de gran importancia ya que aportan al alimento propiedades tales como textura, cuerpo, consistencia y estabilidad.

Si bien son muchos los factores que conllevan la elección de un producto frente a otro, entre los que factores no sensoriales (precio, valor nutritivo,...) tienen su importancia, las características organolépticas o sensoriales que el alimento produce al consumirlo son dominantes en el momento de elegir un producto. Así, textura y forma son elementos esenciales en la relación que el consumidor tiene individualmente con un producto determinado, interviniendo decisivamente en la elección de un producto frente a otros.

Los hidrocoloides son agentes texturizantes y, dentro de estos, se engloban en los agentes espesantes y gelificantes debido a su propiedad de formar líquidos espesos o geles con agua, o cualquier sistema acuoso. Los principales hidrocoloides de uso alimentario son los mostrados en la tabla 5.

Tabla 5. Hidrocoloides alimentarios.

<i>Origen</i>	<i>Naturales</i>	<i>Modificados</i>
Exudados de plantas	Goma Arábica Goma Tragacanto Goma Karaya	
Semillas	Goma Guar Goma Garrofin Goma Tara	Carboximetil-guar Carboximetil-garrofin
Algas Marinas	Agar-agar Alginatos Carragenatos	Alginato de propilenglicol
Frutos (cáscara de limón, manzanas, etc.)	Pectinas HM (alto metoxilo)	Pectinas LM (bajo metoxilo)
Tubérculos	Konjac, patata (almidones)	Almidones modificados
Celulosa	Celulosa microcristalina	Carboximetilcelulosa Metilcelulosa Hidroxipropilcelulosa
Fermentación (cultivo de ciertos microorganismos)		Goma Xantana Goma Gellan Goma Curdan
Animal	(gelatina) Caseinatos Proteína de suero	Gelatina modificada
Cereales (maíz, trigo, tapioca)	Almidón	Almidones modificados
Exoesqueleto de crustáceos	Quitina, quitosano	

Todos ellos son polímeros de peso molecular elevado (polisacáridos o proteínas), de extracción natural la mayoría, aunque en ocasiones se producen modificaciones sobre la estructura original con el objeto de desarrollar o mejorar determinadas propiedades funcionales.

La mayoría son de naturaleza polisacárida: largas cadenas, ramificadas o no, de glúcidos simples (glucosa, galactosa, manosa, gulosa y/o sus respectivos ácidos glucónico, galacturónico, manurónico, gulónico).

Desde un punto de vista funcional, todas ellas poseen un carácter altamente hidrófilo, es decir, absorben o retienen gran cantidad de agua en el alimento dando lugar a un aumento de la viscosidad y espesamiento del producto. Actúan así como agentes espesantes (guar, garrofin, xantana).

Algunos de ellos, son incluso capaces de ligar el agua en forma gel. Forman una red tridimensional ordenada que deja atrapada en su interior gran cantidad de una fase líquida continua. Son las llamadas sustancias gelificantes (agar, alginatos, pectinas, carragenatos), sustancias que no solo inmovilizan el agua del alimento sino que además le confieren una estructura característica.

La elección de un hidrocoloide u otro para una determinada aplicación depende básicamente de la viscosidad o fuerza de gel deseado, de sus características reológicas, del pH del sistema, de la temperatura durante el procesado, de las interacciones con otros ingredientes, textura y del coste de las cantidades requeridas para obtener los resultados que se desean.

Combinaciones de espesantes y gelificantes entre sí o con otros ingredientes permiten obtener una amplísima gama de agentes de textura; la selección de los componentes de dicha mezcla es la clave para la obtención de la reología deseada. En general, podemos afirmar que el uso de mezclas de hidrocoloides es una práctica general, que

presenta numerosas ventajas tanto desde el punto de vista comercial, como desde el industrial. Por una parte, es posible la aparición de sinergismos que permiten la reducción de las dosis totales y, por otro lado, pueden elaborarse formulaciones específicas dirigidas a diferentes condiciones de uso.

En la tabla 6 se muestran a continuación algunas características de los hidrocoloides empleados en el presente estudio: carboximetil celulosa, alginato, κ -carragenato y goma arábica, así como algunos de sus aplicaciones en la industria alimentaria.

Tabla 6. Principales características de los hidrocolooides empleados en el presente estudio

Hidrocoloide	Origen	Estructura química	Función	Principales aplicaciones
Goma Arábiga	Exudado de diversas especies de Acacia de países de África	Polisacárido complejo; los principales constituyentes son la D-galactosa y el Ac. D-glucurónico	Emulsionante Espesante Estabilizante	Bebidas refrescantes (encapsulado de aromas).
Carragenatos	Algas rojas (Furcellaria, Chondrus, etc.)	Polisacáridos formados por galactosa y anhidrogalactosa sulfatadas.	<p>Espesante</p> <p>Gelificante</p> <p>Estabilizante de grasa y espuma.</p> <p>Mantiene la suspensión de partículas.</p> <p>Previene la separación de suero.</p>	<p>Batidos de leche, helados, salsas, pet food (kappa), prod. cármicos</p> <p>procesados, brillos pasteleros, flan (Kappa e iota), nata (lambda).</p>
Alginatos	Algas pardas (Laminaria, Fucus, Macrocystis, etc.)	Polímeros constituidos por ácido manurónico y gulurónico.	<p>Espesante o ligante de agua</p> <p>Gelificante</p> <p>Estabilizante, Floculante.</p>	<p>Prod. reestructurados (pasta de anchoa y pimiento, etc.), prod. homeables, helados, cerveza (alginato de propilenglicol).</p>
Carboximetil celulosa	Derivado de la celulosa	NaOOC-CH ₂ -O-CeI	<p>Espesante o ligante de agua</p> <p>Gelificante</p> <p>Estabilizante, Floculante.</p>	<p>Panadería, salsas, productos dietéticos, bebidas, helados</p>

2.3. La miel

2.3.1. Características de la miel

La miel es un alimento energético elaborado por las abejas que se conoce desde hace mucho tiempo, así lo demuestran las pinturas rupestres como la la cueva de Bircop (Castellón), en la que se muestra un apicultor recogiendo los panales de una colmena. Sin embargo, y a pesar de utilizarse desde hace más de veinte mil años, todavía hoy no se conoce su composición exacta, pues es un alimento complejo que depende de muchos factores como la flora, la climatología, e incluso del tipo de abeja; por ello se suele hablar de “mieles” en general y no de una única miel.

Es energético por su contenido en azúcares simples, que son asimilados rápidamente por el organismo, contribuyendo al mantenimiento del esqueleto (calcio) y a la regeneración de la sangre (hierro). Los efectos medicinales de la miel son incuestionables: contiene propiedades antibióticas, antisépticas y cicatrizantes, siendo muy útil en casos de quemaduras, llagas y heridas. Su actividad antianémica, es muy notable por el aumento de la hemoglobina en sangre, facilita las funciones digestivas y respiratorias, tiene efectos diuréticos y sedativos. Popularmente se conocen sus efectos curativos de la tos, bronquitis, catarros, etc., así como contra el reumatismo y estreñimiento. Su valor energético y su fácil digestión son vitales para la actividad física y mental, por su fácil asimilación.

2.3.2. Definición de miel

Se entiende como miel *“la sustancia natural dulce producida por la abeja Apis mellífera a partir del néctar de plantas o de secreciones de partes vivas de plantas o de excreciones de insectos chupadores presentes en las partes vivas de plantas, que las abejas recolectan, transforman, combinándolas con sustancias específicas propias,*

depositan, deshidratan, almacenan y dejan en colmenas para que maduren. Este producto alimenticio puede ser fluido, espeso o cristalino”¹⁷.

2.3.3. Clasificación de la miel

Es considerada alimento de origen animal pero de hecho es de origen vegetal pues la abeja no produce la miel por si misma sino que transforma dos materias primas: el néctar de las flores (producido a partir de la savia, en unas glándulas llamadas nectarios, que generalmente se encuentran en las flores) y los mielatos de las plantas (originadas a partir de la savia circulante de los vegetales).¹⁸

Cada variedad de miel (brezo, eucalipto, tomillo etc.) tiene unas propiedades específicas, pero hay que destacarla según su origen botánico. Atendiendo a su origen botánico¹⁷, podemos clasificarla en tres grupos:

Miel de flores o de néctar: es la miel obtenida principalmente de los néctares de las plantas.

- a) Mieles uniflorales o monoflorales (romero, brezo, espliego, eucalipto, etc.): cuando el producto procede primordialmente del origen indicado y posee sus características organolépticas, físico-químicas y microscópicas
- b) Mieles multiflorales, poliflorales o milflorales: cuando en la mezcla de pólenes no hay una especie floral predominante.

¹⁷ RD1049/2003, por el que se aprueba la norma de la Calidad relativa a la miel

¹⁸ Louveaux, J. Honey. *Cahiers de Nutrition et de Dietetique* 1985, 20, 57.

Miel de mielada: es la miel obtenida en su mayor parte de excreciones de insectos chupadores de plantas presentes en las partes vivas de las plantas o de secreciones de partes vivas de las plantas. Su color varía del pardo claro o pardo verdoso a casi negro.

Miel de bosque: es una mezcla de miel de flores y miel de mielada.

Otra forma de clasificar este edulcorante natural es teniendo en cuenta su procedimiento de obtención:

Miel en panal o en secciones: es la miel depositada por las abejas en alvéolos operculados de panales recientemente contruidos por ellas, o en finas hojas de cera en forma de panal realizadas únicamente con cera de abeja, sin larvas y vendida en panales, enteros o no.

Miel con trozos de panal: contiene uno o varios trozos de panal exentos de larvas.

Miel decantada, escurrida o de gota: es la miel obtenida por escurrido de los panales desoperculados que no contengan larvas.

Miel centrifugada: es la que se obtiene por centrifugación de los panales desoperculados, sin larvas.

Miel prensada: es la obtenida mediante la compresión de los panales sin larvas con o sin aplicación de calor moderado, hasta un máximo de 45°C.

Miel cremosa: es aquella con apariencia untuosa obtenida por proceso de cristalización provocado y controlado.

Por último según su uso se pueden distinguir:

Miel para consumo directo o para utilización en la industria: considerándose como miel de industria o de pastelería aquella que no corresponda a las exigencias citadas en cuanto a contenido y humedad, enzimas (actividad diastásica) e hidroximetilfurfural.

2.3.4. Composición de la miel.

En la miel se han llegado a detectar 181 sustancias diferentes, su principal aporte son los hidratos de carbono, aunque también contiene proteínas, lípidos, sales de fósforo, potasio, calcio y vitaminas (A, E, C, B₆ y B₁₂). Es un producto complejo, rico en azúcares, vitaminas, minerales y enzimas (sustancias de naturaleza proteica que actúan en procesos vitales). La composición, el aspecto, el sabor, el color, etc., varían mucho dependiendo de las flores que proviene, de su origen y de la región.

La miel se compone esencialmente de azúcares (tabla 7), predominando los monosacáridos fructosa y glucosa, también se encuentran di- y trisacáridos (maltosa, sacarosa, melicitosa, etc.) e hidratos de carbono más complejos como las dextrinas.

Además de los azúcares, la miel contiene agua y una pequeña pero interesante presencia de ácidos orgánicos (de los cuales el más importante es el glucónico), ácidos inorgánicos, sustancias nitrogenadas (aminoácidos libres, proteínas y enzimas), sustancias minerales, vitaminas (en baja cantidad, siendo la más importante la vitamina C), compuestos aromáticos volátiles (alcoholes, cetonas, aldehídos,...) y residuos sólidos insolubles en agua, entre los que necesariamente están presentes el polen, así como vestigios de hongos, algas verdes y levaduras, según su origen botánico y forma de obtención.

Algunos estudios han llegado a detectar metales pesados en forma de trazas en mieles, relacionando la presencia y cantidad con la contaminación existente en el ambiente donde las abejas llevan a cabo su labor recolectora¹⁹.

¹⁹ Atrouse, O. M.; Oran, S. A.; Al-Abbadi, S. Y. Chemical analysis and identification of pollen grains from different Jordanian honey samples. *International Journal of Food Science and Technology*. 2004. 39, 413.

Tabla 7. Composición promedio de la miel floral y de mielada²⁰. Modificación realizada sobre dicha tabla separando los componentes mayoritarios de los minoritarios.

<i>Componente</i>	<i>Miel floral</i>	<i>Miel de mielada</i>
<i>Componentes mayoritarios (≥ 99 %)</i>		
<i>humedad (%)</i>	17,20	16,30
<i>fructosa (%)</i>	38,19	31,80
<i>glucosa (%)</i>	31,28	26,08
<i>sacarosa (%)</i>	1,31	0,80
<i>otros azúcares:</i>		
<i>- maltosa aparente (%)</i>	7,31	8,80
<i>- azúcares superiores</i>	1,50	4,70
<i>Componentes minoritarios (≤ 1 %)</i>		
<i>acidez total (meq/kg)</i>	29,12	54,88
<i>cenizas (%)</i>	0,169	0,736
<i>sust. nitrogenadas (%)</i>	0,041	0,100

(Basado en la analítica de 490 muestras de miel floral y 14 de mielada)

2.3.5. Contenido en agua.

El contenido natural de agua en la miel es un parámetro de clasificación de calidad y es importante su relación con la fermentación, pues la granulación aumenta el contenido de agua superficial, haciendo a la miel susceptible de ataque microbiano. Las mieles contienen en mayor o menor cantidad ciertas levaduras osmófilas (tolerantes al

²⁰ White, J.W. Honey. *Advances in Food Research*. 1978, 24, 288.

azúcar) que se multiplican si el contenido en agua es suficientemente elevado y si la temperatura favorece su crecimiento.

El contenido natural en agua de una miel influye en la viscosidad, peso específico y sabor, condicionando por todo ello, la conservación, la palatabilidad y el valor comercial de este producto²¹.

Los apicultores, al igual que los consumidores, saben que el contenido en agua varía considerablemente en este alimento. El porcentaje de humedad se encuentra por general por debajo del 20%. En la miel madura, normalmente el contenido en agua oscila del 16% al 18%. Por debajo del 17,1% desaparece prácticamente, el peligro de multiplicación de levaduras osmófilas, que pasa a depender por completo de la tasa de gérmenes presentes cuando los porcentajes están comprendidos entre 17,1 y 20%. Las mieles con contenido en agua inferior al 14% son excesivamente viscosas y difíciles de extraer y utilizar, cristalizan en una masa excesivamente dura y son poco apreciadas por los consumidores; tal producto es difícil de manipular, aunque es sumamente útil para mezclarlo con otras mieles para reducir el contenido en humedad.²²

El contenido en agua influye en la formación de hidroximetilfurfural un mayor contenido en agua, produce una mayor formación de hidroximetilfurfural durante el almacenamiento²³.

El elevado contenido en agua de la miel induce una mayor disminución de la actividad de la diastasa e invertasa durante el almacenamiento.

²¹ Frias, I., Hardisson, A. Principal analytical parameters of honey. I. Moisture, acidity, formol index, hydroxymethylfurfural, and diastase index. *Alimentaria* 1992, 29, 71.

²² White, J. W. Spectrometric method for hydroxymethylfurfural in honey. *Journal of Association of Official Analytical Chemists* 1979, 62, 509.

²³ Schade, J. E.; Mars, Geo. L.; Eckert, J. E. Diastase activity and hydroxymethylfurfural in honey and their usefulness in detecting heat alteration. *Food Research* 1958, 23, 446.

El estudio de la influencia de diferentes condiciones de almacenamiento sobre el contenido en agua fue realizado por Takenaka y Echigo²⁴ durante un período de 3 meses y durante un período de 2 años por Grandi et al²⁵ en miel de gamón (*Asphodelus sp.*). Transcurridos los 2 años encuentran que la humedad permanece constante.

El *Codex Alimentarius Commission* (1983/84)²⁶ establece el límite para el contenido en agua en la miel de 21%, excepto en el caso de la miel de brezo (*Calluna vulgaris*), la cual puede alcanzar hasta un 23%.

La norma de calidad de la miel destinada al mercado interior²⁷, siguiendo las normas del *Codex Alimentarius Commission* hace referencia al contenido en agua como factor de calidad determinante de la madurez, admitiendo un máximo de 20% de agua, excepto en el caso de la miel de brezo (*Calluna vulgaris*), la cual puede alcanzar hasta un 23%. Las mieles con valores superiores (no maduras) sólo se pueden destinar a productos de pastelería.

El reglamento de la denominación “*Producto Galego de Calidade - Mel de Galicia*”²⁸ establece para la humedad un valor máximo de 18,5%, excepto para la miel de *Calluna* que podrá alcanzar el 21%.

²⁴ Takenaka, T.; Echigo, T. Changes in enzyme activity during honey storage. *Tamagawa Daigaku Nogakubu Kenkyu Hokoku* 1974, 14, 19.

²⁵ Grandi, A.; Rossi, J.; Bertuccioli, M. Variations of some parameters (chemical, physico-chemical and microbiological) during honey storage. *Tecnologie Alimentarie* 1980, 3, 19.

²⁶ *Codex Alimentarius Commission* (1983/84). “*Proposed draft Codex Standard for Honey (World-wide Standard)*”. (Rome: FAO/WHO) CX/PFV 84/13, also Revisions ALINORM 85/20, Appendix IX, Appendix X.

²⁷ RD1049/2003, por el que se aprueba la Norma de la Calidad relativa a la miel.

²⁸ Diario Oficial de Galicia. Orden del 8 de febrero. 1989.

2.3.6. Contenido en azúcares.

La miel es un producto extraordinariamente complejo cuyos componentes principales son los azúcares. Sin embargo gran parte de las características que distinguen a este alimento como el color, el aroma y el sabor, no son debidas a estos, sino a otros compuestos que se encuentran en la miel en muy pequeñas cantidades y que son en gran medida responsables de las diferencias entre los distintos tipos de mieles.

Los azúcares representan del 95 al 99% del total de sólidos de este producto y contribuyen a darle su sabor dulce. Su proporción está relacionada principalmente con la flora, mientras que la influencia del clima y el origen geográfico son menores.

Los hidratos de carbono son responsables en gran parte de las propiedades de la miel; tanto físico-químicas (entre las que destacamos el poder rotatorio, viscosidad, higroscopicidad y tendencia a la granulación), como antibacterianas.

La mayor parte de los azúcares de la miel no se encuentran en el néctar sino que se forman durante la maduración y almacenamiento de este producto, por lo cual la composición en estos dependerá de las transformaciones posteriores de los enzimas secretados por las abejas.

Hasta hoy se han identificado numerosos azúcares, de los cuales, los más importantes son la fructosa, glucosa, sacarosa y melicitosa. Además hay otros que están todavía sin identificar.

La fructosa y la glucosa son monosacáridos que constituyen del 85 al 95% del total de azúcares presentes en la miel. En la mayoría de las mieles, la fructosa se encuentra en proporción superior a la glucosa, excepto en mieles como la colza (*Brassica*

napus) o el diente de león (*Taraxacum officinale*) en las que predomina la glucosa. La relación fructosa /glucosa es en la mayoría de las mieles mayor que uno²⁹.

También se han identificado al menos 11 disacáridos, cuyos representantes más importantes son la maltosa (desde un punto de vista cuantitativo) y la sacarosa (puesto que en las legislaciones de muchos países se establecen contenidos máximos para este azúcar).

En cuanto a los trisacáridos, el principal es la melicitosa³⁰, el cual según señala White³¹ es el único azúcar conocido, además de la glucosa, que cristaliza en la miel concretamente, en la miel mielada. Aunque es relativamente raro encontrar concentraciones suficientemente altas de melicitosa para producir la granulación.

También se encuentran en la miel las dextrinas, polisacáridos de elevado peso molecular que usualmente se ponen de manifiesto mediante precipitación con alcohol.

En la tabla 8 se puede ver la relación completa de azúcares que han sido determinados con seguridad en la miel hasta ahora.

Con el paso del tiempo en la miel se producen variaciones en su composición en hidratos de carbono que ocurren de forma natural. Esta variación en la composición de azúcares parece ser función del período que transcurre desde que la miel es recolectada y de las condiciones de almacenamiento. Este cambio en azúcares consiste básicamente en un aumento de los disacáridos reductores (tipo maltosa) y de la sacarosa a costa del descenso en el contenido de fructosa y glucosa.

²⁹ White, J. Jr.; Riethof, M. L.; Subers, M. H.; Kushnir, I. Composition of american honeys. *U.S. Department of Agriculture Techniques Bulletin* 1962, 124, 1261.

³⁰ Piazza, M. G.; Acorti, M.; Persano O. L. Research on the physicochemical characteristics of chestnut and honeydew honeys produced in Italy. *Apicoltura Moderna* 1986, 77, 47.

³¹ White, J. W. Honey. *Advances in Food Research*. 1978, 24, 288.

Tabla 8. Relación completa de los azúcares cuya presencia hasta ahora se ha determinado con seguridad en la miel.

Monosacáridos (~70%)		
Fructosa		Glucosa
Disacáridos (~7%)		
<i>(Disacáridos reductores, calculados como maltosa)</i>		
Sacarosa (~ 1 a 3 %)	Nigerosa	Gencibiosa
Maltosa	Turanosa	Laminaribiosa
Isomaltosa	Kojibiosa	
Maltulosa	Neotrehalosa	
Isomaltulosa		
Trisacáridos y otros azúcares (~1,5%)		
Melicitosa	Erlosa	1-Cestosa
Rafínosa	Dextrantiosa	Panosa
Isopanosa	Maltotriosa	Isomaltotriosa
Isomaltotetrosa	Isomaltopentosa	3-Isomaltosil-glucosa
6-Glucosilsacarosa	Cestosa	Arabogalactomanano

En la legislación española³² adoptando la norma del *Codex Alimentarius Commission*, indica que la miel debe de tener un contenido en azúcares reductores igual o superior al 65% mientras que en la miel de mielada y su mezcla con miel de flores será del 60% ó más. También se establecen valores máximos para la sacarosa aparente (conjunto azúcares que producen un aumento del poder reductor cuando se hidrolizan con un

³² RD 1049/2003, por el que se aprueba la Norma de la Calidad relativa a la miel.

ácido en caliente) del 5% para la miel de flores y del 10% para la miel de mielada y sus mezclas con miel de flores.

Entre las propiedades que confieren los azúcares a la miel se hace hincapié en el poder rotatorio, ya que esta característica físico-química dependerá de los diferentes azúcares y su proporción en esta, por lo que se podría utilizar para estudiar la composición azucarada de la miel³³.

2.3.7. Factores esenciales de composición y calidad.

La miel, cuando se comercialice como tal o se utilice en cualquier producto destinado al consumo humano, no deberá tener ningún sabor, aroma o color desagradable, procedentes de la absorción de materias extrañas durante la elaboración, envasado y/o almacenamiento. No habrá comenzado a fermentar ni se calentará hasta el grado de que se inactiven, totalmente o en gran parte, las enzimas naturales que contiene. También está prohibida la adición de cualquier ingrediente o aditivo alimentario, así como de sustancias destinadas al aumento de peso.

³³ White, J. W. Jr.; Ricciuti, C.; Maher, J. Determination of dextrose and levulose in honey. Comparison of methods. *Journal of the Association of Official Agricultural Chemists*. 1952, 65, 859.

Tabla 9. Criterios de calidad referidos a mieles.

<i>Criterios de Calidad</i>	<i>DOCE(2002) / BOE(2003)</i>	<i>BOE(1983)</i>
<i>Azúcares reductores</i>		
Miel de flores en general		≥65 %
Miel de mielada y su mezcla con miel de flores		≥60 %
<i>Sacarosa aparente</i>		
Miel de flores en general	≤5%	≤5%
<i>Fructosa + Glucosa</i>		
Miel de flores en general	≥60 %	
Miel de mielada y su mezcla con miel de flores	≥45 %	
<i>Humedad o contenido en agua</i>		
Miel de flores en general	≤20 %	≤20 %
<i>Sólidos insolubles en agua</i>		
Miel de flores en general	≤0,1 %	≤0,1 %
Miel prensada	≤0,5 %	≤0,5 %
<i>Cenizas</i>		
Miel de flores en general		≤0,1 %
Miel de mielada y su mezcla con miel de flores		≤0,5 %
<i>Conductividad eléctrica</i>		
Miel de flores en general	≤0,8 mS/cm	
Miel de mielada y su mezcla con miel de flores	≥0,8 mS/cm	
<i>Acidez libre</i>		
Miel de flores en general	≤50 meq/Kg	≤40 meq/Kg
<i>Actividad diastásica</i>		
Miel de flores en general	≥8	≥8
<i>Hidroximetilfurfural</i>		
Miel de flores en general	≤40 mg/Kg	≤40 mg/Kg

Por último, la miel deberá de estar exenta de sustancias inorgánicas y organismos extraños a su composición, tales como mohos, insectos o sus restos, larvas o granos de arena. Además, la miel no deberá contener sustancias tóxicas que deriven de microorganismos o plantas en cantidades que puedan constituir un peligro para la salud (FAO 1990³⁴; *Codex alimentarius*, 1996³⁵; D.O.C.E³⁶; RD 1049/2003³⁷)

Los criterios de calidad que deben reunir las mieles comercializadas en España, vienen especificados en la norma de Calidad relativa a la miel que viene a sustituir desde el 1 de agosto de 2003 a la anterior³⁸. A partir de esta fecha, ha entrado en vigor la directiva 2001/110/CE, del Consejo de 20 de diciembre de 2001, relativa a la miel (DOCE) por la que se establecen los nuevos criterios de calidad. Esta directiva esta recogida en nuestra legislación en el Real Decreto 1049/2003. En esta nueva Norma de Calidad, se modifican los límites de algunos parámetros, y por otro lado se incluyen dos nuevas características, la conductividad eléctrica y el contenido en fructosa + glucosa en sustitución del contenido en cenizas y del contenido en azúcares reductores, respectivamente (Tabla 9).

2.3.8. Valor nutricional, dietético y terapéutico.

Debido a la composición de la miel se deduce que es un alimento energético, aunque existen alimentos dulces con aportes calóricos superiores. Es un alimento glucídico con alto poder calórico, 100 gramos de miel contienen 325 calorías. Por esto es re-

³⁴ Comisión del *codex alimentarius* FAO/OMS- Norma mundial del *codex* para la Miel *Codex Stan 12-1981*, Rev.1987, Roma, 1990 *CAC/Vol III*, Supl 2,1990.

³⁵ Comisión *Codex Alimentarius* sobre residuos de plaguicidas. CX/4/40.2 CL 1996/13 PR. Mayo 1996

³⁶ Diario Oficial Comunidad Europea 12/01/2002, Directiva 2001/110/CE, del consejo 20 de diciembre 2001 relativa a la miel.

³⁷RD 1049/2003. por el que se aprueba la Norma de Calidad relativa a la miel

³⁸ Boletín Oficial del Estado. Orden del 5 de agosto. Madrid. 1983.

comendable para quienes requieren dosis adicionales de energía, (deportistas, ancianos, niños,...). Aún así se puede decir, aunque con ciertas reservas, que la miel misma no engorda.

La miel esta compuesta principalmente por dos monosacáridos: glucosa, que es asimilada directamente por el organismo sin necesidad de digestión (generador de energía) y fructosa que tiene el mismo valor alimenticio, pues es transformada en glucosa por el hígado (es un hidrato de carbono de absorción digestiva lenta).

Aunque su principal aporte son los hidratos de carbono también contiene pequeñas cantidades de proteínas, lípidos, vitaminas y elementos minerales que son fijados y utilizados por el organismo.

La miel es un alimento que tiene unas propiedades nutritivas muy importantes que la hacen aconsejable en las dietas equilibradas: es fuente de azúcares, sales minerales y vitaminas que son aprovechadas directamente por el organismo.

Asociada a otros alimentos como leche, zumos de frutas, etc., puede servir de base para un régimen alimenticio completo.

El poder terapéutico de la miel es mítico. La farmacopea antigua la integraba en numerosas preparaciones medicinales que eran destinadas a curar las afecciones benignas de estómago, intestino y vías respiratorias, y a nivel externo se utilizaba como antiséptico sobre las heridas, llagas y afecciones cutáneas. Actualmente se puede encontrar como excipiente y/o coadyuvante en preparaciones farmacéuticas. A la miel se le han reconocido propiedades terapéuticas y preventivas muy interesantes como antimicrobiana y en afecciones del aparato respiratorio. Los científicos reconocen una acción eficaz contra las infecciones, reforzada por una acción descongestionante de las mucosas de la garganta, si se toma con leche caliente.

2.3.9. Producción de miel en Galicia.

La apicultura es un sector en continuo crecimiento, llegando en el caso concreto de nuestra Comunidad Autónoma a cifras importantes: mas de 30.000 colmenas, y una producción certificada de 303.990 Kg de miel con un valor económico estimado de 1.044.000 €, datos del 2007. Sin embargo, este no es un beneficio único y aislado sino que la apicultura aporta otros beneficios tanto o más importantes como son la polinización, las ventas de otros productos de la colmena (polen, jalea real, propóleos, ceras, etc.) y cría de reinas.

La Administración Autonómica ha impulsado el desarrollo del sector apícola con la introducción de la denominación: “*Producto Galego de Calidade - Mel de Galicia*”³⁹ para impedir que otras mieles producidas fuera de nuestra Comunidad Autónoma se vendan como miel de Galicia ya que el precio de esta es mucho mayor.

La miel de Galicia es un producto natural y fresco que se produce de manera artesanal desde hace cientos de años. El cuidado y las atenciones que se ponen en su elaboración le permiten a la miel conservar sus propiedades genuinas.

En Galicia se goza de un clima especialmente benigno con abundante lluvia a lo largo de todo el año. Estos factores, además de las características especiales de un suelo granítico y de la influencia de los vientos y de las brisas marinas, dan lugar a una flora rica y variada, que permite tanto la producción de miel monofloral como la de un amplio abanico de miel milflores. Los colmenares gallegos son pequeños y se dejan mimar con esmero por el apicultor. Se consigue así la calidad en los procesos de extracción y envasado del producto que nos caracteriza.

³⁹ Diario Oficial de Galicia. Orden del 8 de febrero. 1989.

2.3.10. Consejo Regulador.

La miel que se acoge a la denominación específica “*Mel de Galicia*”, lleva como sello de garantía la contraetiqueta identificativa propia. El consejo regulador certifica su calidad desde la producción hasta la llegada al punto de venta.

Denominación Específica es una calificación aplicable a un producto que tiene cualidades diferenciales entre los de su misma naturaleza debidas a la materia prima base de su elaboración, al medio natural o los métodos de elaboración.

El reglamento de protección de la denominación específica, hace referencia a:

- Lugar geográfico de procedencia del producto amparado.
- Raza o variedad productora de la materia prima.
- Método de elaboración, transformación o maduración.

Pensando en el consumidor, la miel de Galicia, así etiquetada por el Consejo Regulador de la Denominación Específica, debe reunir los requisitos señalados en la norma de calidad para la miel destinada al mercado interior ⁴⁰ y los propios restrictivos de la Denominación Específica Miel de Galicia.

Los parámetros que recoge esta normativa de consumo y comercialización son:

- Un máximo de humedad del 18,5%.
- Una actividad diastásica superior a 9 en la escala de Gothe, a excepción de las mieles con bajo contenido enzimático, en las que deberá ser superior a 4 (siempre que el hidroximetilfurfural no exceda de 10 mg/Kg.)
- Un máximo de 28 mg/kg de hidroximetilfurfural.

⁴⁰ RD 1049/2003, por el que se aprueba la Norma de Calidad relativa a la miel.

- Un espectro polínico que en su totalidad debe corresponder al propio de Galicia en función de los pólenes mayoritarios y al porcentaje mínimo exigido para la monofloralidad.
- Unas cualidades organolépticas que se correspondan con su origen botánico por lo que respecta al color, al aroma y al sabor.

La Denominación Específica Miel de Galicia fue reconocida por la Orden de la Conselleria de Agricultura, Gandería e Montes de 1 de octubre de 1997. Por la Orden de la Conselleria de Política Agroalimentaria e Desenvolvemento Rural de 19 de febrero de 2003 se aprueba el Reglamento de la Indicación Geográfica Protegida Miel de Galicia y de su consejo Regulador, modificado en la Orden del 10 de febrero de 2004 y ratificado por la Orden del Ministerio de Agricultura, Pesca y alimentación de 18 de junio de 2004.

La Denominación Específica Miel de Galicia cuenta con 410 apicultores, con 30952 colmenas y 38 plantas envasadoras inscritas. Los datos que se poseen referentes a la campaña de 2007 hablan de una producción de miel en los colmenares inscritos en el registro de productores que se aproxima 620 tn de las cuales 304 salen al mercado bajo la etiqueta distintiva de la Denominación Específica Miel de Galicia.

El Consejo Regulador de la Denominación Específica Miel de Galicia controla, ampara y certifica el producto que lleva la etiqueta identificativa de Miel de Galicia desde la producción hasta su presentación en el punto de venta (figura 15). Periódicamente se realizan controles del producto en origen con el fin de comprobar que las técnicas con las que los productores tratan la miel sean las correctas. En las plantas de envasado acogidas a la denominación se vigila además el proceso de manipulado de la miel y se establecen controles externos para que este producto cumpla las especificaciones de calidad exigidas por el reglamento del consejo.



Figura 15. Contraetiqueta identificativa de la denominación específica “Miel de Galicia”



capítulo 3

materiales y métodos

capítulo 3

materiales y métodos

3.1. Materiales

A continuación se detallan los materiales generales empleados a lo largo de este estudio, pero debido al importante número de métodos, los materiales específicos de cada metodología han sido incluidos dentro del apartado correspondiente de cada método, para facilitar el entendimiento de esta sección.

Para llevar a cabo el estudio previsto en la presente tesis doctoral respecto al análisis de las características reológicas de la miel, se han empleado once mieles comerciales, todas ellas incluidas dentro de la denominación específica, *Mel de Galicia*, las cuales fueron obtenidas en supermercados locales, dirigidas a consumidores finales.

Cuatro de ellas son de las denominadas de flores, del tipo unifloral, siendo dos de ellas de eucalipto, una de brezo, y la otra de castaño. Las demás mieles son del grupo denominado de mieles del bosque. Estas mieles han sido denominadas con letras y sub-índices, y su correspondencia se muestra en la tabla 10.

Tabla 10. Nomenclatura empleada en la tesis de licenciatura para las mieles analizadas.

<i>Tipo de miel</i>	<i>Nomenclatura</i>
De Eucalipto	M _A
De Brezo	M _B
De Bosque	M _C
De Bosque	M _D
De Bosque	M _E
De Bosque	M _F
De Bosque	M _G
De Bosque	M _H
De Bosque	M _I
De Eucalipto	M _J
De Castaño	M _K

Por su parte, dentro del estudio dedicado al análisis de la reología de dispersiones acuosas formadas por distintos hidrocoloides, se han empleados en estos estudios carboximetil celulosa en forma de sal sódica (número CAS 9004-32-4) y alginado sódico (número CAS 9005-38-3), ambos suministrados por Aldrich, y goma arábica (número CAS 9000-01-5) y κ -carragenato (número CAS 11114-20-8), fueron suministrados por Fluka.

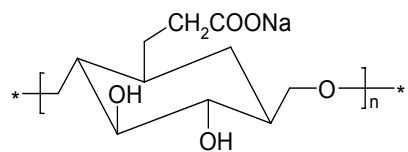


Figura 16. Estructura de la carboximetil celulosa.

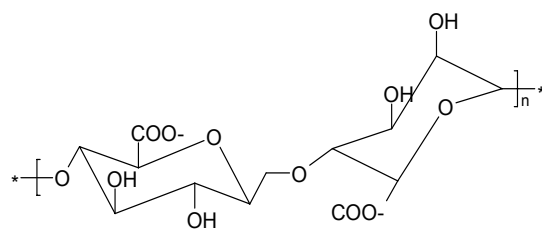


Figura 17. Estructura del alginato.

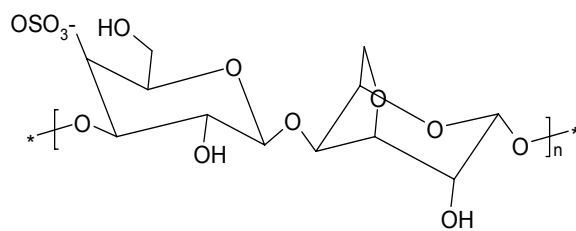


Figura 18. Estructura del κ-carragenato.

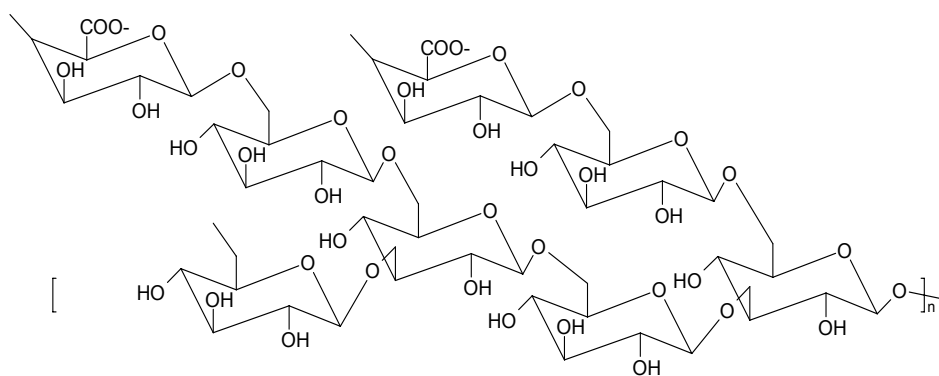


Figura 19. Estructura de la goma arábiga.

3.2. Métodos empleados para muestras de miel.

3.2.1 Preparación de las muestras de miel.

La preparación de la muestra consistió en el calentamiento de la muestra en un baño de agua a 40 °C durante 12 horas aproximadamente, seguido de un enfriamiento rápido.

Para ello se procedió a la apertura del recipiente comercial de la miel antes de introducirlo en el baño para deshacer el vacío y se mantuvo a dicha temperatura con el fin de disolver los cristales existentes y evitar la presencia de burbujas que pueden interferir en los distintos análisis que se llevarán a cabo.

3.2.2. Determinación de la humedad.

El procedimiento es simple y consiste en verter un pequeño volumen de muestra (miel) en el receptáculo termostatzado y se procede a determinar simultáneamente los valores del índice de refracción y los grados Brix. Para la medida de estas dos propiedades, se ha empleado un refractómetro Atago RX-5000 de tipo Abbe (figura 20)

Por su parte a partir del valor del índice de refracción se ha calculado la concentración de agua en la miel. Este método está recomendado por la *AOAC*⁴², y fue aportado por Chataway⁴³.

⁴² Association of Official Analytical Chemists. *Official Methods of Analysis*, 15th ed.; Arlington: VA, USA, 1990, 96, 38.

⁴³ Chataway H. D. Honey tables, showing the relation ship between various hydrometer scales and refractive index to moisture content and weight per gallon of honey. *Canadian Bee Journal*. 1935, 43, 215.

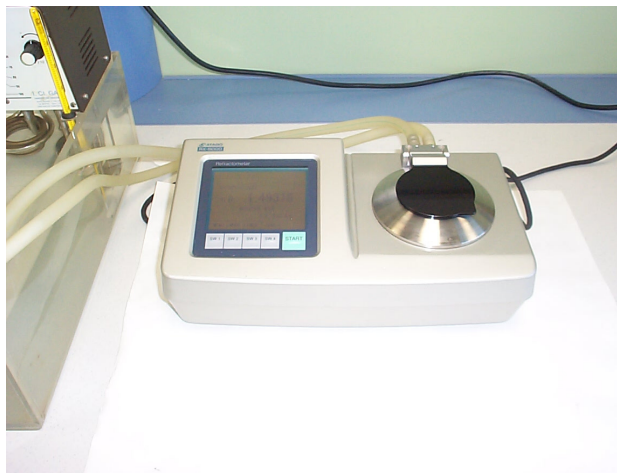


Figura 20. Refractómetro Atago RX-5000.

3.2.3. Determinación de la actividad de agua.

El procedimiento consiste en situar la muestra de miel en un pequeño recipiente el cual se termostatiza a una temperatura de 20 °C antes de que la muestra sea introducida en el correspondiente aparato para la medida del valor de la actividad de agua, que se encuentra a la misma temperatura (20 °C).

El equipo empleado ha sido un medidor de actividad de agua Aqua Lab-CX-2 (figura 21) el cual fue calibrado con disoluciones saturadas de distintas sales en el rango de medida de interés.

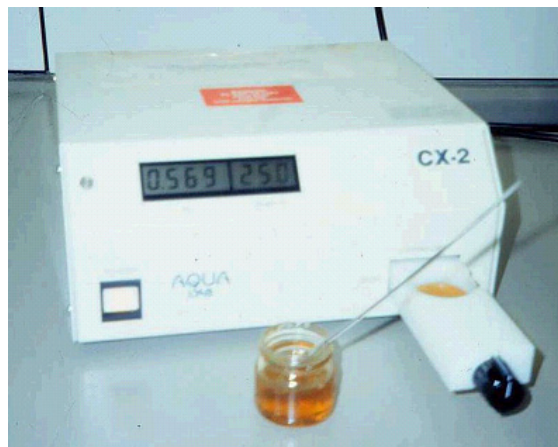


Figura 21. Medidor de actividad de agua Aqua Lab-CX-2.

3.2.4. Determinación de D-glucosa y D-fructosa.

Esta determinación se ha llevado a cabo mediante un método enzimático empleando los tests enzimáticos ultravioleta (UV) de Boehringer Mannheim⁴⁴ para la determinación de glucosa y fructosa.

Para la determinación de la absorbancia en la determinación de la glucosa y la sacarosa se empleó un espectrofotómetro UV-Vis Uvikon XS (figura 22). Dicho aparato tiene un rango de medida de 190-1100 nm, doble haz simétrico verdadero, y una rendija de 1,8 nm.

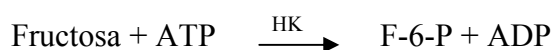
El test ultravioleta, se basa en el hecho de que los nicotinamida-adenín-dinucleótidos en forma reducida (NADH y NADPH) absorben la luz en una banda característica a una longitud de onda comprendida entre 338,5 y 340,5 nm, mientras que las formas oxidadas NAD y NADP no muestran absorción entre 300 y 400 nm.

⁴⁴ Boehringer-Mannheim. Análisis enzimático de alimentos. 1ª Ed. Barcelona 1975.

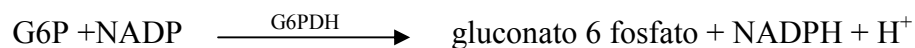


Figura 22. Espectrofotómetro UV-Vis Uvikon XS.

La glucosa y fructosa se fosforilan mediante la enzima hexoquinasa (HK) y adenosín-5-trifosfato (ATP) a glucosa-6-fosfato (G6P), respectivamente como indican las reacciones:

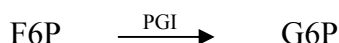


En presencia del enzima glucosa-6-fosfato deshidrogenasa (G6PDH), la G6P es oxidada por el nicotinamida-adenin-dinucleótido fosfato (NADP) a gluconato-6-fosfato. Se forma nicotinamida-adenin-dinucleótido fosfato reducido (NADPH).



La cantidad de NADPH formada durante la reacción equivale a la cantidad de glucosa. El NADPH es entonces medible y se determina por su absorbancia a la longi-

tud de onda de 340 nm. Una vez transcurrida esta reacción, la F6P es transformada por la fosfogluco-isomerasa (PGI) a G6P como se indica:



La glucosa-6-fosfato, formada proveniente de la F6P, vuelve a reaccionar con el NADP formándose gluconato-6-fosfato y NADPH. También aquí es medible el NADPH, cantidad ésta, que se equivale a la fructosa Boehringer Mannheim⁴⁵.

A partir de los datos de glucosa y fructosa, podemos obtener el valor de la maltosa aparente calculando su equivalente en azúcares reductores.

El test enzimático que se utiliza para esta determinación contiene los siguientes reactivos, en tres frascos, que cada uno contienen:

Frasco 1 con aproximadamente 5 g de liofilizado que contiene tampón trietanolamina con pH aproximado de 7.6; 64 mg de NADP; 160 mg de ATP; sulfato de magnesio y estabilizadores. Se disuelve en 27 ml de agua Milli-Q. Es necesario llevar esta disolución a temperatura de 20-25°C antes de su uso. Esta disolución es estable a +4°C durante cuatro semanas.

Frasco 2 con aproximadamente 0,7 ml de suspensión que contiene 200 U de hexoquinasa y 100 U de glucosa-6-fosfato-deshidrogenasa. Su contenido es estable a +4°C hasta la fecha de caducidad del test.

Frasco 3 con aproximadamente 0,7ml de suspensión que contiene 490 U de fosfoglucoisomerasa. Su contenido es estable a +4°C hasta la fecha de caducidad del test.

⁴⁵ Boehringer-Mannheim. *Análisis enzimático de alimentos*. 1ª Ed. Barcelona. 1975.

Para realizar la determinación se procede a pesar, con una balanza KERN 770, con una precisión de 10^{-4} gramos, 1 g de miel y se disuelven en un vaso de precipitados con 20 mL aproximadamente de agua destilada, y se pasan a un matraz aforado de 100 mL lavando varias veces el vaso y se enrasa. De este matraz se toma, con ayuda de una pipeta, la cantidad de 1 mL, que se pasa a un matraz aforado de 200 mL, procediendo a enrasar. Esta disolución es la que se utilizará posteriormente para realizar el test enzimático.

En primer lugar se realiza la medida de los “*blancos*”. Para ello se pipetea dentro de la cubeta 2 mL de agua destilada y 1 mL de disolución 1. Mezclar, agitando suavemente, y leer frente a agua destilada, la absorbancia de las soluciones a 340 nm, a los 5 minutos (B_1). Al cabo de ese tiempo iniciar la reacción para la determinación de glucosa añadiendo 20 μ L de suspensión 2. Mezclar y esperar a que se complete la reacción leyendo la absorbancia a los 15 minutos (B_2). A continuación, para la determinación de fructosa se añaden 20 μ L de suspensión 3. Mezclar y esperar a que se complete la reacción leyendo la absorbancia a los 15 minutos (B_3).

Para la realización de la muestra el procedimiento es el descrito anteriormente añadiendo 2 mL de disolución de muestra en lugar de la disolución del agua destilada. Las lecturas obtenidas serán respectivamente M_1 , M_2 y M_3 . La determinación de la absorbancia se hace por diferencia entre la de la muestra y la del blanco.

3.2.5. Determinación de azúcares reductores y sacarosa aparente.

Esta determinación se realiza mediante un método reductométrico y volumétrico. El método modificado de Lane-Eynon⁴⁶ que consiste en reducir la modificación de Soxhlet de la disolución de Fehling valorándola en el punto de ebullición y a volumen

⁴⁶ Norma del CODEX para la miel. CODEX SATM 12-1981

constante, con una disolución de los azúcares reductores. Este método todavía hoy es oficial en la *AOAC*⁴⁷.

El valor de sacarosa aparente es determinado por el método de inversión de Walker⁴⁸ en el cual el contenido en sacarosa aparente viene dado por la diferencia de poder reductor de los azúcares antes y después de la inversión.

Los reactivos utilizados en esta determinación son los siguientes: disolución de Feheling (A y B), disolución de azul de metileno, ácido clorhídrico 6,34 N e hidróxido sódico 5N.

Disolución de Soxhlet de la disolución de Fehling:

- Disolución A: se pesan 69,28 gramos de sulfato cúprico pentahidratado (número CAS 7758-99-8) para análisis Merck en agua destilada hasta obtener un litro de disolución. Conservar durante un día antes de proceder a la valoración.
- Disolución B: se pesan 346 gramos de tartrato sódico potásico tetrahidratado (número CAS 304-59-6) para análisis Merck y se disuelven en unos 300mL de agua destilada. A continuación se pesan 100 gramos de hidróxido de sodio (número CAS 1310-73-2) para análisis Merck y se disuelven en otros 300 mL de agua destilada y se enfrían lo más rápidamente posible. Cuando ambas disoluciones se encuentran a temperatura ambiente se mezclan y se lleva el volumen hasta un litro.
- Disolución de azul de metileno: Se pesan 2 gramos de azul de metileno (número CAS 7220-79-3) para electroforesis Merck por litro.

⁴⁷ Association of Official Analytical Chemists). *Official Methods of Analysis*, 16th ed.; Arlington: VA, USA, 1998

⁴⁸ Walker, H.S. A Simplified inversion process for the determination of sucrose by double polarisation. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry* 1917, 9, 490.

- Disolución de ácido clorhídrico (número CAS 7647-01-0) 6,34 N preparada a partir de ácido clorhídrico fumante 37% para análisis Merck.
- Disolución 5 N de hidróxido sódico (número CAS 1310-73-2) preparada a partir de hidróxido de sodio para análisis Merck.

Para la determinación de los azúcares reductores se pesan cuidadosamente una cantidad representativa de unos 0,5 gramos de la muestra de miel homogeneizada. Se disuelve en agua destilada y se diluye en un matraz aforado hasta obtener 100 mL de disolución:

Para la prueba de la sacarosa aparente se pasan también, 0,5 g de miel, los cuales se disuelven en 70mL de agua, y se realiza la inversión de los azúcares en esta disolución.

El primer paso en esta determinación es la normalización de la disolución Fehling modificada, de tal forma que a 5mL de la disolución A exactamente mezclados con 5mL de la disolución B de Fehling, reaccionen completamente con 0,050 gramos de azúcar invertido, añadido en forma de 25 mL de disolución diluida de azúcar invertido (2 gL^{-1}).

Se realiza una valoración preliminar en la cual al final de dicho proceso de reducción, el volumen total de los reactivos añadidos deberá ser de 35 mL. Esto se consigue añadiendo el volumen adecuado de agua antes de comenzar la valoración. Puesto que en los criterios de composición de la norma para la miel específica que ésta debe de contener más de un 60 % y menos de un 70 % de azúcares reductores (calculados como azúcar invertido), es necesaria una valoración preliminar.

Verter con una pipeta, 5 mL de disolución A de Fehling en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y añadir 5 mL de disolución B de Fehling.

Añadir unos 11 mL de agua destilada, unas perlas de vidrio y echar con la bureta de precisión unos 11 mL de disolución de miel. Calentar la mezcla fría sobre la tela de asbesto hasta la ebullición y mantener en ebullición moderada durante dos minutos. Añadir 1 mL de disolución acuosa de azul de metileno al 0,2 %, sin interrumpir la ebullición y completar la valoración sin que el tiempo total de ebullición pase de tres minutos, con pequeñas adiciones repetidas de disolución diluida de miel, hasta que el indicador pierda el color. Lo que hay que observar es el color del líquido que permanece en la parte superior. Tomar nota del volumen total de ésta (x mL) que se ha utilizado.

Para la valoración definitiva, es decir la determinación, se calcula la cantidad de agua que es necesario añadir para que al final de la valoración, el volumen total de los reactivos sea de 35 mL, para ello se debe restar de 25 mL la titulación preliminar (x mL).

Se vierte con una pipeta 5mL de disolución A de Fehling en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y añadir aproximadamente 5 mL de disolución B de Fehling.

Añadir (25-x) mL de agua destilada, unas perlas de vidrio y todo el volumen que resta hasta 25 mL, menos 1,5 mL de disolución de miel determinada en la disolución preliminar. Calentar la mezcla fría sobre placa de asbesto y repetir el procedimiento utilizado en la titulación preliminar.

Para la determinación de la sacarosa aparente antes se debe de realizar la inversión de la disolución azucarada de miel, esto se realiza con una hidrólisis de los azúcares. La forma de realizar dicha hidrólisis es la siguiente: se pone la disolución (70 mL) en un matraz aforado de 100 mL, se le añade 10mL de HCl 6,34 N, y se calienta la muestra de ensayo hasta una temperatura de 64 °C en un baño de agua en ebullición. Se retira a continuación el matraz del baño de agua y se enfría hasta 20 °C. Posteriormente se neutraliza con NaOH 5 N, completando el volumen hasta 100 mL. El resultado se expresará como gramos de azúcares invertidos en 100 gramos de miel.

Para la determinación de la sacarosa aparente se realiza calculando el tanto por ciento de azúcar invertido antes y después de la inversión. El resultado se expresa en gramos de sacarosa aparente por 100 gramos de miel.

3.2.6. Determinación del contenido en cenizas.

El contenido en cenizas ha sido determinado a una muestra de miel de una masa en torno a 5 gramos, la cual fue sometida durante 24 horas a una temperatura de 550 °C, hasta alcanzar una masa constante.



Figura 23. Mufla empleada para el análisis

3.2.7. Determinación de T_g . Análisis térmico.

La temperatura de transición vítrea ha sido determinada mediante un calorímetro diferencial de barrido (Metler-Toledo) habiendo sido calibrado con indio. Para realizar este tipo de estudios se emplearon muestras de cada miel en torno a $40-50 \cdot 10^{-3}$ gramos. Dichas muestras fueron enfriadas rápidamente mediante el uso de nitrógeno líquido hasta valores cercanos a -100 °C, y mantenidas a esa temperatura sobre 5 minutos, para

posteriormente ser calentadas hasta los 30 °C a una velocidad de 20 °C·min⁻¹. La temperatura de transición vítrea ha sido determinada como el punto de inflexión.



Figura 24. DSC empleado en la determinación de Tg.

3.2.8. Determinación de densidad.

Para la determinación de la densidad de las mieles, se ha empleado una técnica picnométrica. Para ello se ha determinado la masa de un recipiente con un volumen de 10 mL, el cual fue llenado con cada muestra de miel. La diferencia entre la masa de dicho recipiente vacío y seco, y lleno de cada una de las mieles ha sido empleado para la determinación de la densidad.

3.2.9. Determinación de pH y conductividad eléctrica.

La determinación del pH ha sido llevada a cabo empleando un pHmetro Crison 2000 a una disolución del 10% (peso/volumen) en agua destilada⁴⁹. Por su parte, la conductividad eléctrica fue determinada empleando un Metler-Toledo SevenMulti conductímetro, a una disolución acuosa al 20% (peso/volumen).



Figura 25. pHmetro Crison 2000 (izquierda) y conductímetro Metler-Toledo SevenMulti (derecha).

3.2.10. Influencia del tiempo sobre el comportamiento reológico.

Para llevar a cabo este estudio se ha medido la viscosidad aparente de las muestras en el viscosímetro a 25 °C. La temperatura se ha mantenido constante empleando un termostato/criostato.

⁴⁹ Bogdanov, S.; Martin, P.; Lullman, C.; Borneck, R.; Morlot, M.; Heritier, J.; Vorwohl, G.; Russmann, H.; Persano-Oddo, L.; Sabatini, A. G.; Marcazzan, G. L.; Marioleas, P.; Tsigouri, A.; Kerkvliet, J.; Ortiz, A.; Ivanov, T. Harmonised methods of the european honey commission. *Apidologie* 1997, extra issue, 1.

La viscosidad aparente se ha determinado mediante un viscosímetro rotacional, Visco Star L (Fungilab), de cilindros coaxiales (figura 26). El modo de operación de este aparato consiste en aplicar un gradiente de velocidad a la muestra haciendo girar el cilindro interno (husillo). De esta manera la pantalla digital ofrece un valor de viscosidad aparente distinto para cada gradiente aplicado (en el caso de fluidos no newtonianos). El espacio reservado para la muestra se encuentra termostatzado mediante una camisa conectada a un baño termostático, permitiendo así trabajar a una temperatura constante, lo que es necesario ya que los parámetros reológicos están influenciados por el valor de temperatura. En la figura 27 se muestran los husillos empleados en los distintos experimentos llevados a cabo en este trabajo.



Figura 26. Viscosímetro rotacional empleado en el presente estudio.

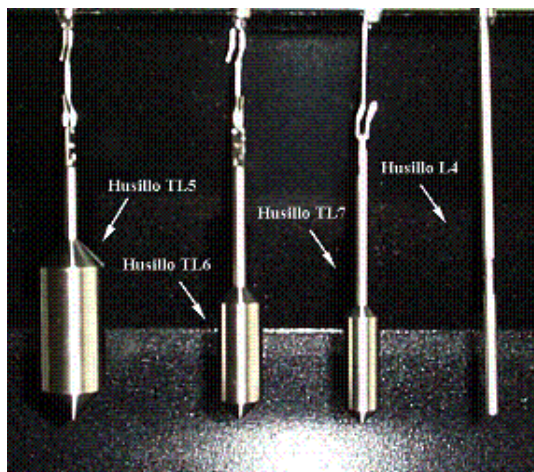


Figura 27. Husillos empleados correspondientes al viscosímetro rotacional.

Para cada una de las mieles se ha determinado la variación de la viscosidad aparente respecto al gradiente de velocidad. Se ha realizado un barrido de valores de gradiente de velocidad en orden creciente en un primer momento y posteriormente en or-

den decreciente, teniendo especial cuidado de tomar los valores de viscosidad a intervalos constantes de tiempo entre los distintos valores de gradiente.

Posteriormente se vuelven a realizar las medidas disminuyendo el gradiente de velocidad, para comprobar si el efecto de cizalla del husillo influye en el valor de la viscosidad aparente.

3.2.11. Influencia del gradiente sobre el comportamiento reológico.

Se ha determinado la viscosidad aparente a distintos valores de gradientes de velocidad. Se toma una muestra de miel y se lleva a la temperatura de 25 °C, y se realiza la medida de viscosidad aparente a diferentes valores del gradiente de velocidad. Se toman medidas de viscosidad cuando se alcanza un valor estable de la propiedad.

3.2.12. Influencia de la temperatura sobre la viscosidad aparente.

Se ha procedido a determinar la influencia de la temperatura sobre la viscosidad aparente de las distintas mieles analizadas. Se determinó la viscosidad para distintas temperaturas, más concretamente para: 7, 15, 25, 35, 45 y 55 °C. De igual manera que anteriormente, se procede a la toma de valores a lo largo del tiempo hasta alcanzar un valor constante. Para la variación de la temperatura se ha empleado un termostado-criostato Selecta Frigiterm.

Las medidas se han realizado a un gradiente de velocidad fijo y en este caso debido al valor de la viscosidad aparente obtenido, se emplearon distintos husillos según la temperatura a la cual se estaba realizando la medida de la viscosidad aparente.

En general, para la temperatura mas elevada, 55 °C, se empleó el husillo TL5, para 45 °C la medida se realiza con TL6 y para 35 y 25 °C, se ha utilizado el husillo

TL7. Para las temperaturas mas bajas se necesita usar el husillo L4 y la medida se lleva a cabo en una célula de vidrio construida para esta determinación.

Durante el proceso de termostatación se tuvo especial atención a las posibles modificaciones del contenido en agua debido a procesos de evaporación o condensación, por lo que la célula de medida se mantuvo cubierta durante los periodos de termostatación. Esto es importante porque la cantidad de humedad de la muestra puede influir de manera determinante sobre el valor de la viscosidad.

3.2.13. Influencia del contenido en agua sobre la viscosidad aparente.

Para determinar la variación de la viscosidad aparente con el contenido en agua, se determinó la viscosidad en muestras variando la cantidad de agua presente en ellas, y las medidas se realizaron a diferentes temperaturas.

Se empleó, para la presente determinación, el viscosímetro de cilindros coaxiales utilizado en los análisis anteriores. Las medidas, al igual que en el apartado anterior, se han realizado a un gradiente de velocidad fijo, empleando distintos husillos debido a los distintos valores de la viscosidad aparente medidos. Estas variaciones de viscosidad son debidas a las diferentes temperaturas usadas y a la diferencia de contenido en agua de las muestras.

Para la preparación de las muestras se toman cuatro mieles clasificadas de bosque, denominadas en este trabajo como M_C , M_D , M_E , M_H a una misma cantidad de muestra (100 mL) y se le añaden distintas cantidades de agua (15, 30 y 45 mL), obteniendo así tres muestras distintas para cada una de las mieles. Cada una de la muestras fueron denominadas como se muestra en la tabla 11, dependiendo de la cantidad de agua que se le añadió. Cada una de las muestras fueron estudiadas a varias temperaturas (7, 25 y

55 °C). De este modo, además de analizar la influencia de la cantidad de agua, también se estudia la influencia de la temperatura.

A estas muestras también se les ha determinado el índice de refracción y los grados Brix, utilizando para ello el mismo procedimiento previamente descrito.

Tabla 11. Nomenclatura utilizada en las mieles con agua añadida.

<i>Muestra</i>	<i>V_{agua}/mL</i>
<i>M_C(0)</i>	0
<i>M_C(1)</i>	15
<i>M_C(2)</i>	30
<i>M_C(3)</i>	45
<i>M_D(0)</i>	0
<i>M_D(1)</i>	15
<i>M_D(2)</i>	30
<i>M_D(3)</i>	45
<i>M_E(0)</i>	0
<i>M_E(1)</i>	15
<i>M_E(2)</i>	30
<i>M_E(3)</i>	45
<i>M_H(0)</i>	0
<i>M_H(1)</i>	15
<i>M_H(2)</i>	30
<i>M_H(3)</i>	45

3.3. Métodos empleados para dispersiones acuosas de hidrocoloides..

3.3.1 Preparación de las muestras de hidrocoloides.

Las disoluciones fueron preparadas gravimétricamente empleando una balanza analítica con una precisión de $\pm 10^{-7}$ kg. El agua empleada en la preparación de las dispersiones fue en todos los casos agua bi-distilada.

Para los estudios empleando dispersiones acuosas de hidrocoloides, se han empleado distintas concentraciones que ha permitido comparar el valor de la viscosidad. Las concentraciones ensayadas fueron para dispersiones acuosas de carboximetil celulosa y κ -carragenato entre 0 y 10 g·L⁻¹. Por su parte, estas concentraciones variaron para los otros dos polímeros, variando para las dispersiones de alginato entre 0 y 5 g·L⁻¹ y para la goma arábica entre 0 y 400 g·L⁻¹.

3.3.2. Determinación de la viscosidad intrínseca y peso molecular medio.

La determinación de la viscosidad intrínseca de los polímeros empleados se calculó mediante el uso combinado de las ecuaciones de Huggins y Kramer⁵⁰. Para ello se empleó un viscosímetro capilar Schott-Gerate AVS 350 (figura 28) el cual se mantuvo a 25 °C por inmersión en un baño termostático. Las disoluciones ensayadas fueron preparadas en una disolución 0,1 M de NaCl en agua destilada, con el fin de evitar la expansión de los polielectrolitos⁵¹. Este hecho se debe a que los estudios de determinación de constantes de Mark-Houwink y su relación con el peso molecular suelen emplear disoluciones de NaCl o de acetatos para evitar dicha expansión, ya que tiene influencia en

⁵⁰ Rao, M. A. *Rheology of fluids and semisolid foods: principles and applications*. Gaithersburg, MD. Aspen. 1999.

⁵¹ Eremeeva, T. E.; Bykova, T. O. SEC of mono-carboxymethyl cellulose (CMC) in a wide range of pH; Mark-Houwink constants. *Carbohydrate Polymers* 1998, 36, 319.

los resultados obtenidos por cromatografía de exclusión de tamaño (SEC), normalmente empleada en los citados estudios.

Para la determinación de la viscosidad intrínseca, se hace necesario el conocimiento de la viscosidad dinámica y por lo tanto es necesario determinar la densidad de la dispersión. La determinación de dicha propiedad física fue realizada a 25 °C empleando un densímetro de tubo vibrante Antón Paar DSA 5000 (figura 29).



Figura 28. Viscosímetro capilar Shott-Gerate AVS 350.



Figura 29. Densímetro Antón Parr

3.3.3. Estudio del comportamiento reológico.

Los procedimientos empleados para el estudio del comportamiento viscosimétrico de las dispersiones acuosas de los distintos hidrocoloides empleados en el presente estudio, son los mismos que los realizados para las muestras de miel comentadas en anteriores apartados, se ha estudiado la influencia del gradiente de velocidad y de la temperatura sobre el valor de la viscosidad aparente y por lo tanto sobre el comportamiento reológico. Para la realización de las medidas de la viscosidad se ha empleado el mismo viscosímetro rotacional descrito en el apartado anterior, utilizando también el mismo sistema para el control de la temperatura.

3.3.4. Influencia de la mezcla sobre el comportamiento reológico.

El estudio del comportamiento reológico de las mezclas de polímeros ha sido realizado empleando las metodologías anteriormente comentadas para los otros sistemas respecto a la influencia del gradiente de velocidad sobre el esfuerzo o la viscosidad aparente, y utilizando el mismo viscosímetro rotacional

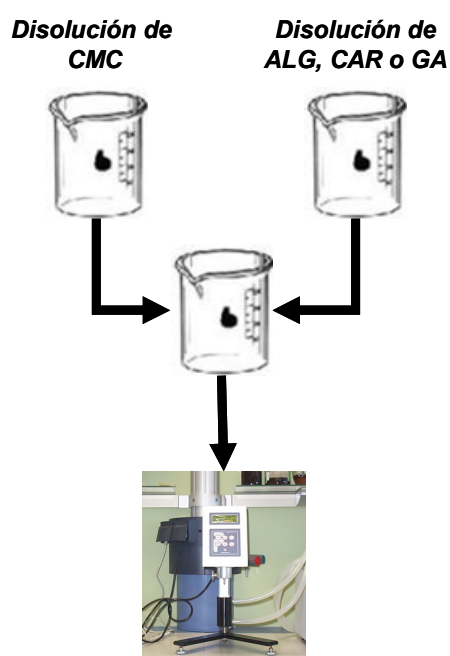


Figura 30. Procedimiento de mezcla de dispersiones de polímeros individuales.

Para la formulación de las distintas mezclas se ha seguido un procedimiento como el mostrado en la figura 30. Para ello se parte de dos disoluciones, cada una de ellas de uno de los polímeros objeto de la mezcla, y dicha mezcla se realiza en volumen en distintas proporciones, desde una fracción en volumen de 0 hasta 1.

3.3.5. Análisis de las interacciones por espectroscopia infrarroja.

Para el análisis de espectroscopia infrarroja con el fin de evaluar la posible formación de interacciones fuertes o enlaces entre los distintos polímeros se ha empleado un espectrómetro Bruker (IFS 66 V FT-IR) mostrado en la figura 31, con el fin de obtener y poder comparar los espectros de cada sistema.

Las muestras empleadas para los análisis de este tipo fueron películas de polímeros (ver figura 32) obtenidas a partir de las mezclas de disoluciones acuosas de ambos polímeros individuales. Dichas mezclas fueron mantenidas a 40 °C durante 24 horas hasta que se produjo la evaporación del disolvente, y la película fue obtenida para su análisis.



Figura 31 Espectrómetro Bruker (IFS 66 V FT-IR).



Figura 32. Ejemplo de las películas obtenidas para el análisis.



capítulo 4

resultados y discusión

capítulo 4

resultados y discusión

4.1. Reología de muestras de miel.

A lo largo de la primera parte de la sección de Resultados y Discusión de la presente memoria se muestran los resultados obtenidos para el comportamiento reológico de mieles gallegas con denominación específica *Mel de Galicia*, pero atendiendo en un primer momento a aspectos basados en la composición, que además de ser de gran interés en lo que se refiere a la conservación y calidad del producto, pueden tener gran influencia sobre el comportamiento reológico, o sobre la magnitud de la viscosidad. Así a las muestras objeto de estudio se les ha determinado el contenido en humedad, la actividad de agua, la composición en azúcares (glucosa, fructosa, sacarosa, maltosa y azúcares reductores) y el contenido en cenizas. Por otra parte, y siendo el centro de atención del presente estudio, se han analizado la influencia que tiene el tiempo, el valor del gradiente de velocidad aplicado y la temperatura a la cual se somete las distintas muestras de miel, sobre el comportamiento reológico.

4.1.1. Contenido en humedad y grados Brix.

El primer paso realizado para llevar a cabo la caracterización de las mieles empleadas en la presente tesis doctoral ha consistido en determinar su contenido en agua así como los grados Brix, la cual es una medida de gran interés en la evaluación de la calidad y en la producción de multitud de alimentos. Como se ha comentado con anterioridad, estas dos determinaciones son de gran importancia debido a la influencia que provoca el contenido en agua y la presencia de azúcar en cualquier fase líquida^{52, 53}.

Respecto a la determinación del contenido en agua, se ha empleado una técnica propuesta por Chataway⁵⁴ desde hace varias décadas y revisada por otros autores⁵⁵. Éste procedimiento forma parte de las *Final Action* en la *AOAC*⁵⁶ y es oficial en España⁵⁷.

La humedad, según el procedimiento anteriormente comentado, se relaciona con el valor del índice de refracción a una temperatura dada, en el caso del presente trabajo las medidas se han realizado a 20 °C, según el comportamiento que se muestra en la figura 33, observándose una tendencia de tipo lineal. Dicha regresión lineal mostrada en la figura 33, indica la relación entre la humedad y el índice de refracción aportada por Abu-Jdayil et al⁵⁸ y que responde a una expresión como la mostrada en la ecuación 19.

$$\%_{\text{agua}} = 608,277 - 395,743 \cdot n_D \quad (19)$$

⁵² Gómez-Díaz, D.; Navaza, J.M. Rheology of solutions of food additives. Effect of concentration, temperature and blending. *Journal of Food Engineering* 2003, 56, 387.

⁵³ Moreira, R.; Chenlo, F.; Pereira, G. Viscosities of ternary aqueous solutions with glucose and sodium chloride employed in osmotic dehydration operation. *Journal of Food Engineering* 2003, 57, 173.

⁵⁴ Chataway, H. D. Honey tables, showing the relation ship between various hydrometer scales and refractive index to moisture content and weight per gallon of honey. *Canadian Bee Journal* 1935, 43, 215.

⁵⁵ Wedmore, E. B. The accurate determination of the water content in honeys. Part I. Introduction and results. *Bee world* 1995, 36, 197.

⁵⁶ Association of Official Analytical Chemists. *Official Methods of Analysis*, 16th ed.; Arlington: VA, USA, 1998

⁵⁷ Boletín Oficial del Estado. Decreto del 18 de Junio. Norma sobre la miel. Madrid. 1986.

⁵⁸ Abu-Jdayil, B.; Ghzawi, A. A.; Al-Malah, K. I. M.; Zaitoun, S. Heat effect on rheology of light- and dark-colored honey. *Journal of Food Engineering* 2002, 51, 33.

siendo $\%_{\text{agua}}$ el porcentaje en peso de agua presente en la miel y n_D el valor del índice de refracción a la temperatura de 20 °C.

En la tabla 12 se resumen los valores obtenidos para el índice de refracción de las mieles estudiadas a la temperatura de 20 °C, así como el valor del contenido en agua calculado tal y como se ha comentado anteriormente, empleando la ecuación 19. Asimismo se listan también los valores de los grados Brix para cada una de las mieles analizadas en el presente trabajo.

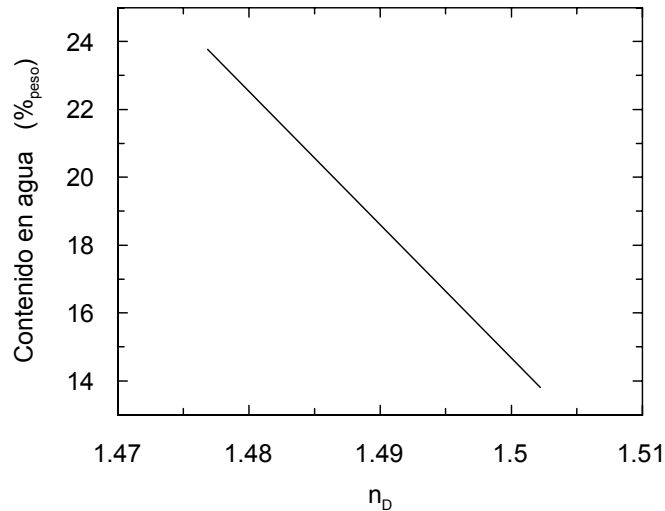


Figura 33. Determinación del contenido en agua empleando los valores de índice de refracción. T = 20 °C.

En base a los resultados experimentales obtenidos para el índice de refracción y por lo tanto para el contenido en agua, se observa que todas las mieles analizadas están de acuerdo con la normativa de la denominación específica *Mel de Galicia* ya que su

contenido en agua es inferior al 18%⁵⁹, aunque siempre en valores relativamente próximos al límite. Los valores del índice de refracción son de magnitud similar a los observados para otras mieles^{60, 61}. Valores similares respecto al índice de refracción indica que el contenido en humedad también debe ser relativamente parecido.

Tabla 12. Valores de índice de refracción (T = 20 °C), contenido en agua y grados Brix.

<i>Muestra</i>	<i>n_D</i> / -	[H ₂ O] / % _{peso}	° Brix / %
<i>M_A</i>	1,49317	17,37	80,96
<i>M_B</i>	1,49437	16,89	81,41
<i>M_C</i>	1,49375	17,14	81,18
<i>M_D</i>	1,49360	17,20	81,12
<i>M_E</i>	1,49391	17,07	81,24
<i>M_F</i>	1,49312	17,39	80,95
<i>M_G</i>	1,49334	17,30	81,00
<i>M_H</i>	1,49475	17,14	81,53
<i>M_I</i>	1,49337	17,29	81,02
<i>M_J</i>	1,49241	17,67	80,56
<i>M_K</i>	1,49403	17,03	81,26

⁵⁹ Reglamento del Consejo Regulador Denominación Específica “*Mel de Galicia*”. DOG Orden del 3 de marzo. 2003.

⁶⁰ Ouchemoukh, S.; Louaileche, H.; Schweitzer, P. Physicochemical characteristics and pollen pectrum of some Algerian honeys. *Food Control* 2006, 18, 52.

⁶¹ da Costa, C. C.; Pereira, R. G.. The influence of propolis on the rheological behaviour of pure honey. *Food Chemistry* 2002, 76, 417.

4.1.2. Relación entre la actividad del agua y el contenido en humedad.

La actividad de agua (a_w) de un alimento es uno de los principales parámetros que controla el crecimiento de microorganismos. De todos los factores que influyen en él (temperatura, pH, oxígeno, etc...) la actividad de agua es el más complejo y por ese motivo ha sido ampliamente estudiado. Para el caso de la miel con un alto contenido en glucosa y fructosa y un bajo contenido en agua, el valor de la actividad de agua debe estar alrededor de 0,60, la cual es suficiente para inhibir el crecimiento de microorganismos⁶².

Normalmente el contenido en agua se suele determinar mediante una técnica refractométrica, como se ha realizado anteriormente, la cual es la metodología más empleada en la industria relacionada con el procesado de mieles, aunque se debe tener en cuenta que esta técnica no aporta el valor exacto del agua que contiene la miel. A favor tiene que es un método simple y reproducible, lo cual lo hace ideal para el control de calidad.

El procedimiento experimental empleado para la determinación del coeficiente de actividad ha sido comentado previamente en esta memoria. En la tabla 13, se resumen los valores obtenidos para el coeficiente de actividad así como el correspondiente valor del contenido en agua determinado mediante la técnica refractométrica.

Los datos experimentales mostrados anteriormente, como se puede apreciar en la tabla 13, muestran que todas ellas no superan el límite de 0,60 que se había indicado como valor de seguridad para el control microbiano, salvo en el caso de la última muestra (M_K), la cual tiene un valor ligeramente superior. La media de todas las muestras analizadas en este trabajo ha sido de 0,538.

⁶² Chirife, J.; Zamora, M. C.; Motto, A. The correlation between water activity and % moisture in honey: Fundamental aspects and application to Argentine honeys. *Journal of Food Engineering*, 2006, 72, 287.

Tabla 13. Valores de la actividad de agua y contenido en humedad.

<i>Muestra</i>	<i>a_w</i>	<i>[H₂O] / %_{peso}</i>
<i>M_A</i>	0,593	17,37
<i>M_B</i>	0,579	16,89
<i>M_C</i>	0,592	17,14
<i>M_D</i>	0,586	17,20
<i>M_E</i>	0,588	17,07
<i>M_F</i>	0,596	17,39
<i>M_G</i>	0,592	17,30
<i>M_H</i>	0,587	17,14
<i>M_I</i>	0,599	17,29
<i>M_J</i>	0,597	17,67
<i>M_K</i>	0,602	17,03

Otros investigadores han concluido en estudios⁶³ previos, en base a trabajos de investigación sobre coeficientes osmóticos de los azúcares presentes en la miel, que existe una ecuación adecuada para el ajuste de los datos de actividad de agua con respecto a la concentración de sólidos (ecuación 20), para el caso de sistemas con concentraciones elevadas en azúcares (como es el caso de la miel) y empleando intervalos de concentración no demasiado elevados.

$$a_w = A - B \cdot [s] \quad (20)$$

donde *s*, es la concentración de sólidos, y *A* y *B* son parámetros de ajuste. En este caso, el parámetro *B* puede estar relacionado según estos investigadores con el coeficiente osmótico de la mezcla.

⁶³ Favetto, G. J.; Chirife, J. Simplified method for the prediction of water activity in binary aqueous solutions. *Journal of Food Technology*, 1985, 20, 631.

De todas maneras, resulta de mayor interés el emplear el contenido en humedad determinado por el método refractométrico (ya que es sencillo, aporta resultados reproducibles y se emplea poco tiempo en su determinación) para relacionarlo con el valor de la actividad de agua en este tipo de sistemas. De esta manera, se puede emplear igualmente una relación de tipo lineal como la que se ha mostrado previamente, sustituyendo la concentración de sólidos por el contenido en humedad expresado en porcentaje.

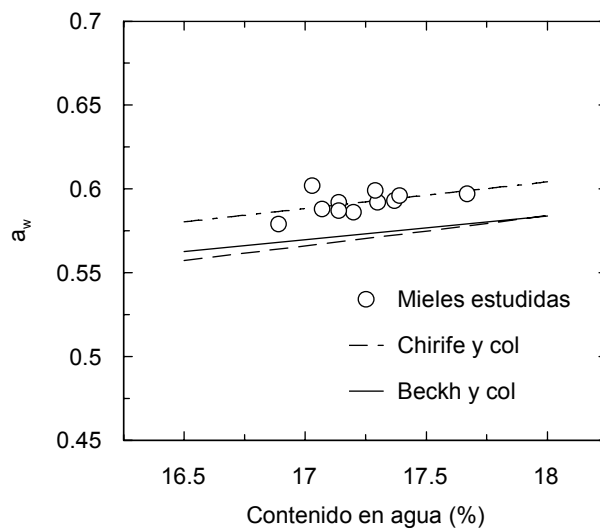


Figura 34. Relación entre el contenido en humedad y la actividad de agua.

Los resultados de dicha correlación se muestra en la figura 34, así como la comparación con correlaciones previamente desarrolladas por otros investigadores empleando mieles de otros orígenes geográficos^{64, 65}. Se observa que los resultados obtenidos en

⁶⁴ Chirife, J.; Zamora, M. C.; Motto, A. The correlation between water activity and % moisture in honey: Fundamental aspects and application to Argentine honeys. *Journal of Food Engineering* 2006, 72, 287.

⁶⁵ Beckh, G.; Wessel, P.; Lüllmann, C. Naturliche bestandteile des honigs: Hefen und deren stoffwechselprodukte—Teil 2: Der wassergehalt und die wasseraktivität als qualitätsparameter mit bezug zum hefewachstum. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* 2004, 1, 14.

este trabajo de investigación toman valores superiores que los obtenidos en otros estudios, aunque si se considera una escala de valores un poco mayores para la actividad de agua, se sitúan realmente cerca de los resultados previamente determinados por estos grupos de investigación.

4.1.3. Contenido en D-glucosa y D-fructosa.

La determinación de estos compuestos (glucosa y fructosa) se ha llevado a cabo siguiendo los protocolos de los métodos de Boehringer Mannheim⁶⁶ para alimentos. Se ha empleado la fórmula de cálculo general para la determinación de la concentración de estas sustancia en g·L⁻¹. En el caso de la miel, siguiendo el procedimiento empleado en este estudio, se ha introducido una modificación en la fórmula para expresar el resultado de glucosa y fructosa en tanto por ciento. El porcentaje en glucosa se calcula mediante la expresión mostrada en la ecuación 21.

$$\%_{\text{glucosa}} = \frac{\Delta A_G \times 3,020 \times 180,16}{6,30 \times l \times V_m \times 1000} \times \frac{500}{1000} \times \frac{1000}{5\text{ml}} \times \frac{100}{p} \quad (21)$$

donde la nomenclatura empleada se define de la manera que se muestra a continuación:

- $\Delta A_G = (M_2 - M_1) - (B_2 - B_1)$, donde $(M_2 - M_1)$ es la absorbancia de la muestra y $(B_2 - B_1)$ es la absorbancia del blanco en el ensayo de glucosa.
- 6,30, es el coeficiente de extinción del NADPH a 340 nm ($\text{mmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), ya que una solución de NADPH de concentración 0,05 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ presenta una absorbancia de 0,315 a 340 nm.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \varepsilon = \frac{A}{c \cdot d} \quad \varepsilon_{340} = \frac{0,315}{0,015} = 6,30 \text{mmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

- l, es el espesor de la cubeta.
- 3,020, es el volumen final del test en mL de ensayo de glucosa.
- 2,000, es el volumen de la muestra en mL sometida al ensayo.

⁶⁶ Boehringer-Mannheim. Análisis enzimático de alimentos. 1975. 1ª Ed. Barcelona.

- 180,16, es el peso molecular de la glucosa.
- 500/1000, g de glucosa en 500 mL.
- 1000/5, g de glucosa en 1000 mL.
- 100 g en 100 g de miel.
- p, es el peso de la muestra en g.

El porcentaje de fructosa se calcula con la misma expresión, teniendo en cuenta que solamente varía el volumen final del test, que será en este caso de 3,040 mL. Quedando finalmente la ecuación de la forma siguiente (ecuación 22).

$$\%_{\text{fructosa}} = \frac{\Delta A_G \times 3,040 \times 180,16}{6,30 \times 2000 \times V_m \times 1000} \times \frac{500}{1000} \times \frac{1000}{5\text{ml}} \times \frac{100}{p} \quad (22)$$

En la tabla 14 se muestran los resultados obtenidos para las mieles objeto de este trabajo, en la que se puede apreciar que no existen grandes diferencias entre ellas, así como que todas cumplen la normativa publicada ⁶⁷ El contenido en glucosa y fructosa puede ser un parámetro que sirve para identificar las mieles de flores en general y las mieles de mielada, ya que estas últimas tienen un contenido inferior (~45%), con respecto a las mieles de flores (~60%). Como se puede apreciar en nuestro caso todas las muestras corresponden a miel de flores⁵⁷.

⁶⁷ RD 1049/2003, por el que se aprueba la Norma de Calidad relativa a la miel.

Del mismo modo, como se puede apreciar en los datos mostrados en la tabla 14, existen ciertas variaciones en el valor del contenido en glucosa, mientras que para la fructosa se han obtenido valores similares. En todas las mieles se puede ver que el valor de la fructosa es mucho mayor que el valor de la glucosa.

La relación fructosa/glucosa (F/G) para la miel de flores está en el rango de 1,03-1,33, mientras que para las muestras analizadas en este trabajo, es superior a estos valores, lo que es indicativo de que no se trata de mieles de flores, sino de miel de bosque. En el caso de las mieles M_A , M_B , M_I , M_K , que si son de flores, puede deberse a un exceso de madurez.

Tabla 14. Contenido en glucosa y fructosa de las mieles analizadas en el presente estudio.

<i>Muestra</i>	<i>Glucosa / %</i>	<i>Fructosa / %</i>	<i>F/G</i>	<i>Total / %</i>
M_A	27,66	38,80	1,43	67,60
M_B	23,66	38,31	1,66	63,09
M_C	24,25	37,48	1,56	62,56
M_D	26,68	38,69	1,48	65,37
M_E	25,37	38,27	1,53	63,64
M_F	23,12	45,32	1,96	68,44
M_G	26,33	36,81	1,41	63,14
M_H	25,18	39,88	1,57	65,05
M_I	23,85	37,49	1,57	61,34
M_J	28,51	39,05	1,36	67,56
M_K	21,86	39,00	1,78	60,86

4.1.4. Contenido en azúcares reductores y sacarosa.

Para llevar a cabo los análisis correspondientes a este estudio, se ha empleado el método modificado de Lane-Eynon⁶⁸, que consiste en reducir la modificación de Soxhlet de la disolución de Fehling valorándola en el punto de ebullición y a volumen constante, con una disolución de azúcares reductores.

El contenido de sacarosa aparente vendrá dado por la diferencia del poder reductor de los azúcares después y antes de la inversión⁶⁹. El resultado se expresará como gramos de azúcares invertidos en 100 gramos de miel y se calculará aplicando la siguiente fórmula:

$$C = \frac{2}{p} \times \frac{1000}{V} \quad (23)$$

donde p, son los gramos de la muestra de miel utilizada y V, son los mililitros de la solución diluida de miel consumida durante la determinación efectuada.

El cálculo del valor de la sacarosa aparente se realiza empleando el tanto por ciento de azúcar invertido antes y después de la inversión, utilizando la ecuación 23. El resultado de la diferencia de los dos datos anteriores, es el contenido en azúcares reductores debido a la sacarosa de la muestra, la cual se calcula multiplicando este resultado por 0,95. El formato del resultado se expresa en gramos de sacarosa aparente por 100 gramos de miel. Las mieles que han sido estudiadas en este trabajo, han aportado los resultados experimentales que aparecen en la tabla 15.

⁶⁸ Norma del CODEX para la miel. CODEX STAN 12-1981

⁶⁹ Walker, H.S. A simplified inversion process for the determination of sucrose by double polarisation. *Journal of Industrial Engineering Chemistry* 1917, 9, 490.

Tabla 15. Contenido en azúcares reductores y sacarosa aparente de las mieles analizadas en el presente estudio.

<i>Muestra</i>	<i>Az. Reductores %</i>	<i>Sacarosa ap g/100g miel</i>
<i>M_A</i>	72,5	1,5
<i>M_B</i>	70,9	1,6
<i>M_C</i>	69,6	1,5
<i>M_D</i>	71,5	1,1
<i>M_E</i>	69,8	2,3
<i>M_F</i>	72,4	0,4
<i>M_G</i>	70,3	2,9
<i>M_H</i>	72,0	0,9
<i>M_I</i>	70,1	2,8
<i>M_J</i>	71,9	1,0
<i>M_K</i>	69,3	1,2

A la vista de estos resultados experimentales obtenidos, se puede observar que en el caso de los azúcares reductores se cumple la normativa de calidad⁷⁰.

Como anteriormente, se concluyó para el contenido en humedad en este estudio, también se confirma que todas las mieles de este estudio, están dentro de la denominación de miel de bosque, debido a que para todas las muestras analizadas, la cantidad de azúcares reductores es siempre superior al 60%. No se aprecia una diferencia significativa en cuanto al contenido en azúcares entre las mieles que se están estudiando, con un valor promedio del 70,9% teniendo los valores extremos en 69,0% y 72,5%. El porcentaje de azúcares reductores es una forma de clasificar las mieles que puede resultar de gran utilidad.

⁷⁰ RD 1049/2003, por el que se aprueba la Norma de Calidad relativa a la miel.

En el caso de la sacarosa, también cumple la normativa⁷¹, que no debe de superar en ningún caso el 5%. Ninguna de las mieles lo supera, obteniéndose una media del 1,5 %, aunque tres de ellas superan esta media al obtener un valor superior a 2, pero siguen estando dentro de los límites de calidad de la miel clasificada como flores en general. La determinación de sacarosa en las mieles es una de las más habituales de llevar a cabo dicha clasificación.

El rango para las mieles de flores está entre 0,25-7,57 y para la miel de mielada 0,44-1,14, en nuestro caso son mieles de bosque por eso está entre esos rangos. El bajo contenido en sacarosa puede indicar un elevado grado de madurez, como es el caso de la muestra M_F.

⁷¹ RD 1049/2003, por el que se aprueba la Norma de Calidad relativa a la miel

4.1.5. Contenido en maltosa aparente.

La maltosa es uno de los azúcares considerados mayoritarios, el promedio está sobre el 7,31%⁷², pero en cambio, no está considerado por la Norma de Calidad (B.O.E.⁷³) como un parámetro de la calidad de la miel, aunque su determinación puede resultar interesante, debido a su proporción en la miel.

Para su determinación necesitamos el contenido de glucosa, fructosa y azúcares reductores de la miel que se ha obtenido anteriormente. Los cálculos que se deben llevar a cabo es en primer lugar, a cuántos gramos de azúcares reductores corresponden el % de glucosa y el % de fructosa determinado para cada una de las mieles. Esto se lleva a cabo mediante datos tabulados en bibliografía, la cual puede determinar los azúcares reductores totales requeridos para la reducción completa de 10 mL de solución Soxhelt para usarse conjuntamente con el método volumétrico general de Lane-Eynon⁷⁴. Aplicando la siguiente expresión calculamos los azúcares invertidos que corresponden a la maltosa aparente:

$$A_{\text{maltosa}} = \%AR - (AI_G + AI_F) \quad (24)$$

Con el dato de los azúcares invertidos que corresponden a la sacarosa, se vuelve de nuevo a la tabla anterior, y se calcula el porcentaje de maltosa aparente a la que corresponden. En la tabla 16, podemos ver los resultados obtenidos en las mieles objeto de este estudio.

⁷² Manresa, A. *Clasificación de mieles de abeja uniflorales mediante propiedades químicas, físicas y sensoriales*. Tesis doctoral. 2005.

⁷³ RD 1049/2003, por el que se aprueba la Norma de Calidad relativa a la miel

⁷⁴ Norma del CODEX para la miel. CODEX STAN 12-1981

Tabla 16. Valores de maltosa aparente obtenidos para las mieles analizadas en este estudio.

<i>Muestra</i>	<i>Maltosa aparente (%)</i>
<i>M_A</i>	10,6
<i>M_B</i>	15,2
<i>M_C</i>	11,9
<i>M_D</i>	10,9
<i>M_E</i>	10,6
<i>M_F</i>	7,2
<i>M_G</i>	11,8
<i>M_H</i>	11,2
<i>M_I</i>	13,6
<i>M_J</i>	7,2
<i>M_K</i>	13,4

El contenido medio de la maltosa en las mieles está alrededor del 8,8% para la miel de mielada que es nuestro caso. En las mieles de este estudio, se obtiene un valor mayor que el anteriormente comentado, obteniéndose un 10,9 %. Solamente existen tres mieles que se encuentran en la media del 7% que es la que correspondería a las mieles de flores. El rango de maltosa aparente de las mieles está entre 5,11-12,48, para la miel de mielada y entre 2,74-15,98% para la de flores. Existen tres mieles que sobrepasan el 15%, dos de las cuales si son de flores. La maduración de la miel es la causante de la obtención de estos valores superiores⁷⁵.

⁷⁵ Zandamela, E. M. F. *Caracterización físico-química y evaluación sanitaria de la miel de Mozambique*. Tesis doctoral. 2008.

4.1.6. Determinación de cenizas en mieles.

En la tabla 17 se muestran los resultados obtenidos para el contenido en cenizas de cada una de las mieles analizadas en el presente estudio. Se observa que los valores para estas mieles varían desde los 0,216 y 0,548%. Estos valores obtenidos coinciden con estudios previos de mieles de otros orígenes y su principal característica es que no superan en ningún caso el 0,6%, lo cual es necesario para cumplir los estándares de la Unión Europea. Si este límite es superado podría indicar que la miel ha sido adulterada. Las diferencias que se observan en los valores del contenido en cenizas son debidas principalmente a las características del suelo y del clima.

Tabla 17. Valores del contenido en cenizas para las mieles analizadas en este estudio.

<i>Muestra</i>	<i>Cenizas (%)</i>
<i>M_A</i>	0,216
<i>M_B</i>	0,424
<i>M_C</i>	0,423
<i>M_D</i>	0,460
<i>M_E</i>	0,535
<i>M_F</i>	0,447
<i>M_G</i>	0,548
<i>M_H</i>	0,482
<i>M_I</i>	0,479
<i>M_J</i>	0,277
<i>M_K</i>	0,509

4.1.7. Determinación de T_g Análisis térmico.

La metodología empleada para la determinación de la temperatura de transición vítrea ha sido descrita en el capítulo de *Materiales y Métodos*, y la figura 35 muestra un ejemplo de los datos experimentales obtenidos para dos de las mieles analizadas en el presente estudio mediante calorimetría diferencial de barrido.

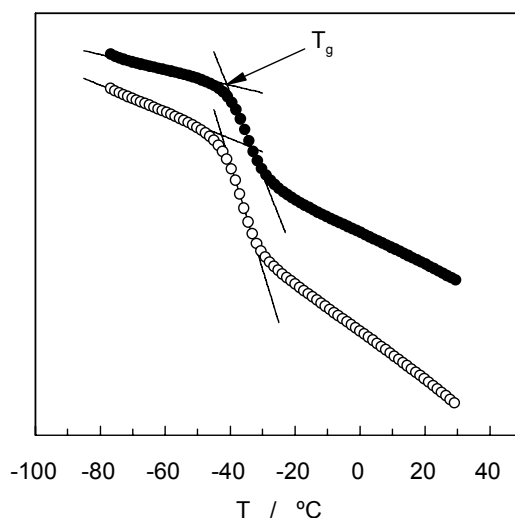


Figura 35. Determinación de la temperatura de transición vítrea mediante calorimetría de transición vítrea. (○) Miel M_C. (●) Miel M_D.

En dicha figura se señala el punto de inflexión que corresponde con el valor de la temperatura de transición vítrea, mientras que en la tabla 18 se encuentran resumidos los valores de este parámetro para cada una de las mieles analizadas. El comportamiento observado en estos análisis es similar a los obtenidos previamente por otros autores para mieles de otros orígenes⁷⁶ y analizando los datos existentes en bibliografía, se puede ob-

⁷⁶ Sopade, P. A.; Halley, P.; Bhandari, B.; D'Arcy, B.; Doebler, C.; Caffin, N. Application of the Willian-Landel-Ferry model to the viscosity – temperature relationship of australian honeys. *Journal of Food Engineering* 2002, 56, 67.

servar que los resultados obtenidos en el presente estudio están dentro de los rangos obtenidos en estudios previos⁷⁷ (-34.6 a -47.15 °C).

Tabla 18. Valores de la temperatura de transición vítrea, T_g , correspondientes a las mieles analizadas en este estudio.

<i>Muestra</i>	<i>T_g (°C)</i>
<i>M_A</i>	-43,0
<i>M_B</i>	-41,2
<i>M_C</i>	-42,9
<i>M_D</i>	-42,2
<i>M_E</i>	-42,7
<i>M_F</i>	-43,0
<i>M_G</i>	-42,8
<i>M_H</i>	-42,3
<i>M_I</i>	-43,2
<i>M_J</i>	-43,0
<i>M_K</i>	-43,2

La figura 36 muestra el efecto del contenido en agua, previamente determinado, en forma de actividad de agua sobre el valor de la temperatura de transición vítrea. El efecto observado es similar al que ha sido obtenido por otros autores⁷⁸, indicando que se produce una disminución de la temperatura de transición vítrea a medida que el contenido en agua de las mieles aumenta.

⁷⁷ Lazaridou, A.; Biliaderis, C. G.; Bacandritsos, N.; Sabatini, A. G. Composition, thermal and rheological behaviour of selected Greek honeys. *Journal of Food Engineering*, 2004, 64, 9.

⁷⁸ Juszczak, L.; Witeczak, M.; Fortuna, T.; Banys, A. Rheological properties of commercial mustards. *Journal of Food Engineering*, 2004, 63, 209.

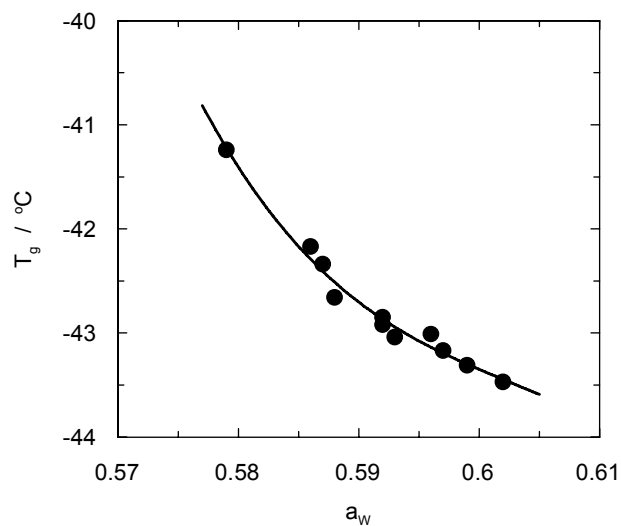


Figura 36. Efecto del contenido en agua de las mieles sobre el valor de la temperatura de transición vítrea.

4.1.8. Densidad.

En la tabla 19 se resumen los valores obtenidos para la densidad de mieles. En este caso, se vio que existiera ningún efecto importante de la composición sobre dicha propiedad física. La comparación con otras muestras de mieles⁷⁹, indica que la magnitud de la densidad es menor para este tipo de mieles, ya que, por ejemplo, para mieles de origen argelino el valor de la densidad está cercano a 1,41 g·cm⁻³.

Tabla 19. Valores de la densidad, ρ , correspondientes a las mieles analizadas en este estudio. T = 20 °C.

<i>Muestra</i>	ρ (g·cm ⁻³)
M_A	1,2684
M_B	1,2690
M_C	1,2629
M_D	1,2695
M_E	1,2669
M_F	1,2648
M_G	1,2671
M_H	1,2680
M_I	1,2642
M_J	1,2663
M_K	1,2697

⁷⁹ Ouchemoukh, S.; Louaileche, H.; Schweitzer, P. Physicochemical characteristics and pollen spectrum of some Algerian honeys. *Food Control*, 2007, 18, 52.

4.1.9. pH y conductividad eléctrica.

A las muestras de miel analizadas en el presente estudio también se le ha determinado el valor del pH así como la conductividad eléctrica, y dichos valores obtenidos se encuentran resumidos en la tabla 20. En el caso de los valores del pH, estos toman valores entorno a 4, lo cual coincide con la mayoría de los estudios^{80, 81, 82}, aunque en ciertos estudios se han obtenidos valores mas bajos para este parámetro⁸³, incluso por debajo de la normativa del país de procedencia. Respecto a los valores de la conductividad eléctrica de las muestras de miel, se ha observado que al igual que sucedía en el caso del pH se encuentran valores parecidos dentro del rango observado para otros estudios, incluso en aquellos en los que el pH tenía valores muy diferentes⁷⁹⁻⁸¹.

Las medidas del pH y de la conductividad eléctrica dependen de la concentración de iones, o de ciertos iones en la miel, así que se observa que a medida que el pH es mayor en las mieles, sucede lo mismo en el caso de la conductividad eléctrica (ver figura 37), por lo que parece que tiene especial importancia sobre el valor de la conductividad eléctrica la concentración de iones H⁺. Un comportamiento similar ha sido observado en estudios previos⁸¹ para la mayoría de las muestras analizadas, aunque también se ha obtenido para ciertas muestras el comportamiento contrario.

⁸⁰ Mendes, E.; Brojo Proença, E.; Ferreira, I.M.P.L.V.O.; Ferreira, M. A.. Quality evaluation of Portuguese honey. *Carbohydrate Polymers*, 1998, 37, 219.

⁸¹ Popek, S. A procedure to identify a honey type. *Food Chemistry*, 2002, 79, 401.

⁸² Acquarone, C.; Buera, P.; Elizalde, B. Pattern of pH and electrical conductivity upon honey dilution as a complementary tool for discriminating geographical origin of honeys. *Food Chemistry*, 2007, 101, 695.

⁸³ Marchini, L. C.; de Camargo, A. C.; Moreti, C.; Pozar Otsuk, I.; da Silva Sodr e, G. Physicochemical composition of *apis mellifera* honey samples from s o paulo state, Brazil. *Quim. Nova*, 2007, 30, 1653.

Tabla 20. Valores del pH y la conductividad eléctrica, κ , correspondientes a las mieles analizadas en este estudio. T = 20 °C.

<i>Muestra</i>	<i>pH</i>	κ ($mS \cdot cm^{-1}$)
M_A	3,816	0,734
M_B	4,493	1,389
M_C	4,361	0,997
M_D	4,136	0,920
M_E	4,534	1,337
M_F	3,921	0,763
M_G	4,142	0,816
M_H	4,208	0,825
M_I	4,267	0,748
M_J	4,003	0,754
M_K	4,498	1,219

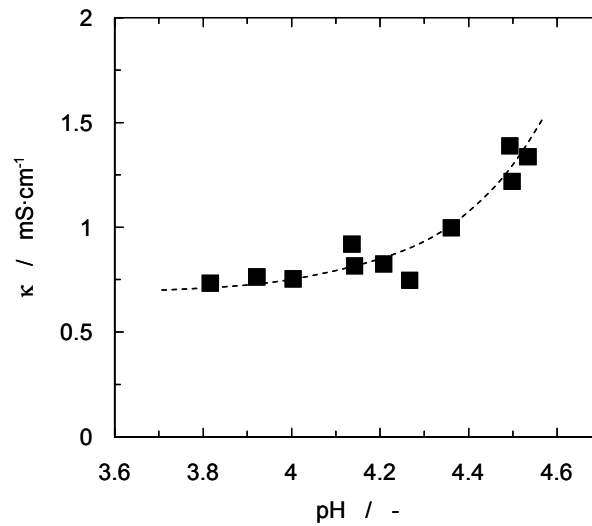


Figura 37. Relación entre la conductividad eléctrica y el pH en las mieles analizadas en el presente estudio.

4.1.10. Influencia del tiempo sobre el comportamiento reológico.

Las mieles objeto de estudio han sido sometidas a un análisis en relación con la influencia del tiempo sobre el valor de la viscosidad con el fin de determinar si estas muestras adquieren un comportamiento dependiente o independiente del tiempo, el cual ha sido definido previamente en el apartado de *Aspectos teóricos y antecedentes bibliográficos* dedicado a los conceptos de reología aplicada.

El procedimiento experimental ha consistido en la determinación del esfuerzo cortante y la viscosidad aparente a distintos valores de gradiente de velocidad llevando a cabo en primer lugar la determinación de estas propiedades en orden creciente de valores del gradiente de velocidad y posteriormente en orden decreciente. El *modus operandi* de este proceso se encuentra reflejado en la figura 38.

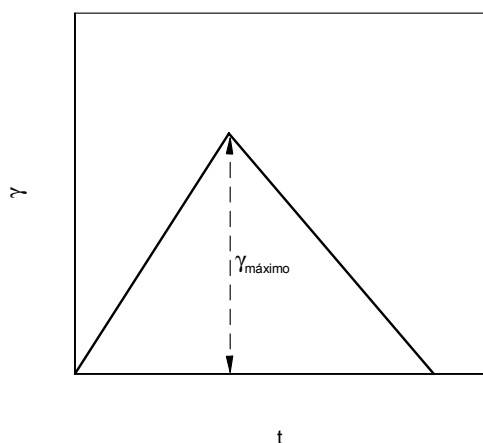


Figura 38. Modo de operación.

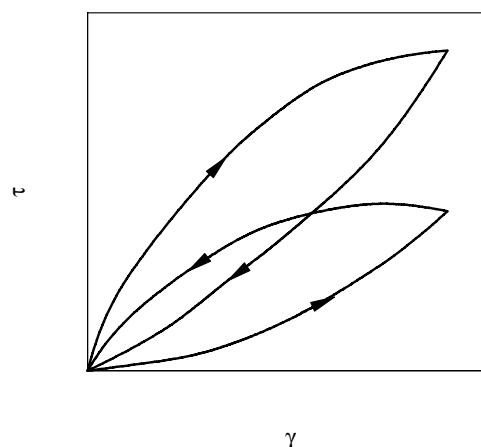


Figura 39. Ciclos de histéresis reológica.

Este procedimiento se ha llevado a cabo con la totalidad de las mieles analizadas en el presente trabajo con el fin de caracterizarlas y aportar, si es posible, alguna conclusión sobre dicho comportamiento correspondiente a las mieles analizadas y pertenecientes a la denominación específica *Mel de Galicia*.

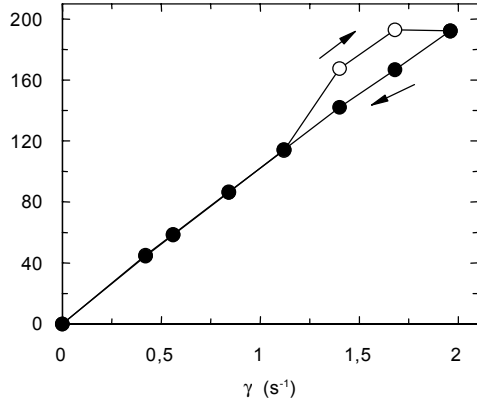


Figura 40. Efecto del gradiente de velocidad sobre el esfuerzo. Miel M_A. T = 25 °C.

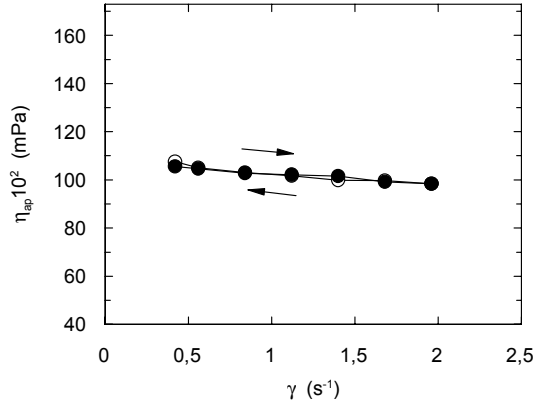


Figura 41. Efecto del gradiente de velocidad sobre la viscosidad. Miel M_A. T = 25 °C.

En las figuras 40 y 41 se muestran los resultados experimentales obtenidos empleando la miel M_A. En la figura 40 se ha representado el efecto del gradiente de velocidad sobre el valor del esfuerzo, representación típica llevada a cabo con el fin de determinar la formación o no, de ciclos de histéresis, lo que indicaría la influencia del tiempo sobre la viscosidad. En dichas figuras se representan los dos caminos (de ascenso y descenso del gradiente de velocidad) realizados y a la vista de los datos experimentales no se puede concluir claramente que exista un comportamiento dependiente del tiempo ya que no se observa la formación clara de un ciclo de histéresis.

Si se analiza la figura 41 en la cual se muestra el efecto del gradiente de velocidad sobre el valor de la viscosidad aparente, se observa que no existe la formación de un ciclo de histéresis que podría indicar que la miel analizada tiene un comportamiento ligeramente tixotrópico.

En base a los datos experimentales mostradas en la figura 41 también se pueden obtener otras conclusiones. Se observa que a medida que el gradiente de velocidad tiende a cero, el esfuerzo generado también tiende a adoptar un valor nulo. Esto implica

que, en este caso la miel M_A , no muestra la existencia de un esfuerzo umbral necesario para que la miel comience a fluir. De esta manera se descarta que esta miel tenga un comportamiento del tipo de plásticos de Bingham.

Los mismos estudios han sido realizados para el resto de las mieles incluidas en el presente proyecto y los resultados experimentales obtenidos, se muestran a continuación de la misma manera que han sido introducidos previamente para la miel M_A , es decir, analizando el efecto del gradiente de velocidad aplicado sobre el valor del esfuerzo y de la viscosidad aparente.

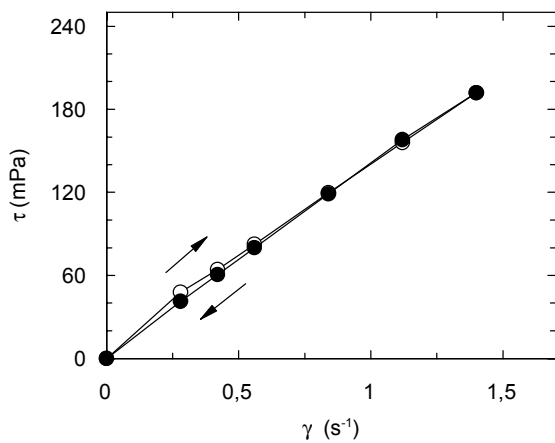


Figura 42. Efecto del gradiente de velocidad sobre el esfuerzo. Miel M_B . $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

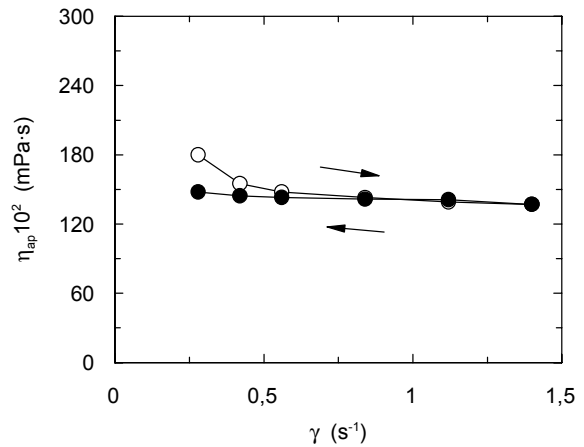


Figura 43. Efecto del gradiente de velocidad sobre la viscosidad. Miel M_B . $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

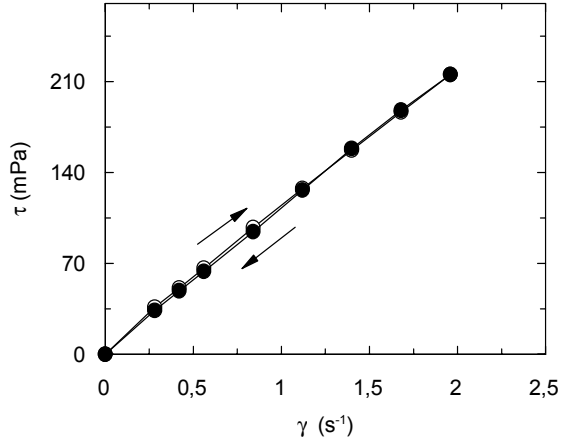


Figura 44. Efecto del gradiente de velocidad sobre el esfuerzo. Miel M_C . $T = 25^\circ C$.

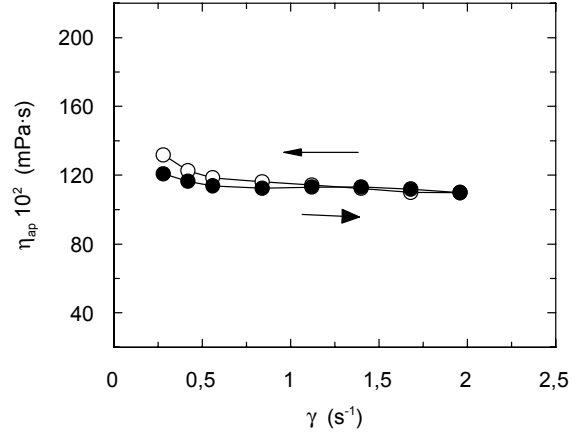


Figura 45. Efecto del gradiente de velocidad sobre la viscosidad. Miel M_C . $T = 25^\circ C$.

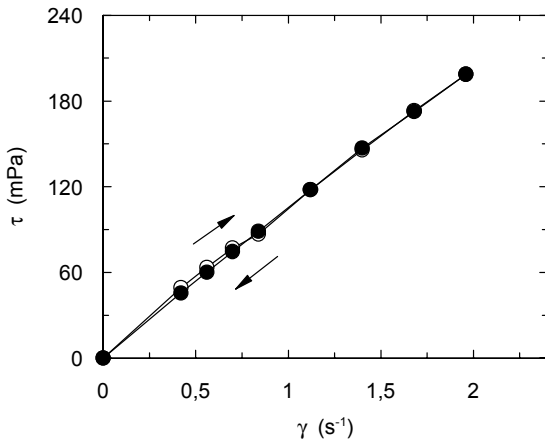


Figura 46. Efecto del gradiente de velocidad sobre el esfuerzo. Miel M_D . $T = 25^\circ C$.

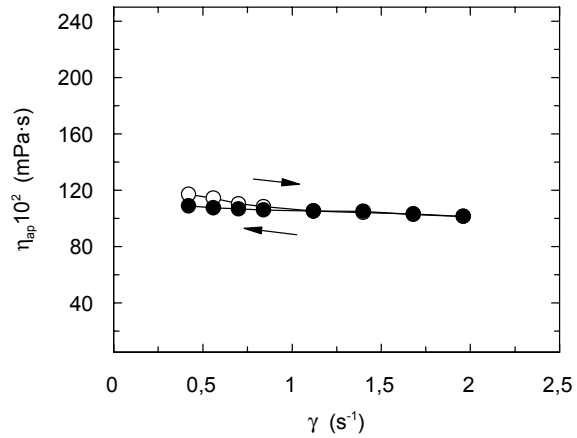


Figura 47. Efecto del gradiente de velocidad sobre la viscosidad. Miel M_D . $T = 25^\circ C$.

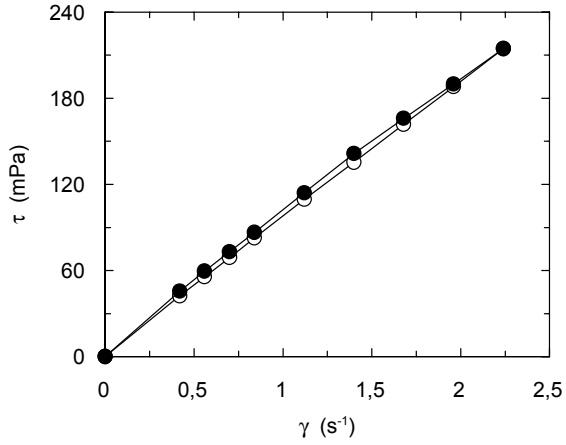


Figura 48. Efecto del gradiente de velocidad sobre el esfuerzo. Miel M_E . $T = 25^\circ C$.

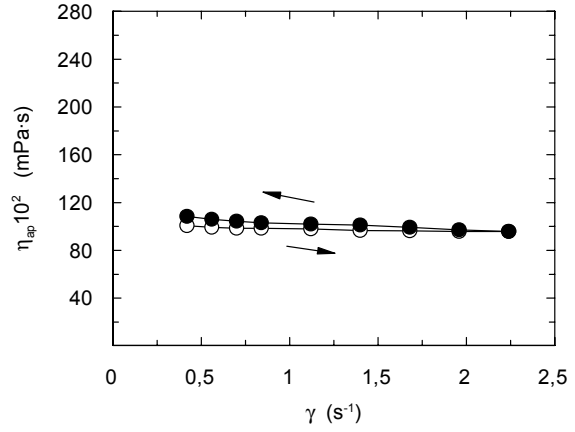


Figura 49. Efecto del gradiente de velocidad sobre la viscosidad. Miel M_E . $T = 25^\circ C$.

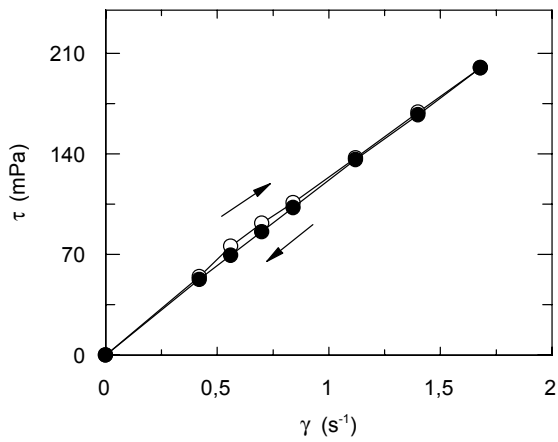


Figura 50. Efecto del gradiente de velocidad sobre el esfuerzo. Miel M_F . $T = 25^\circ C$.

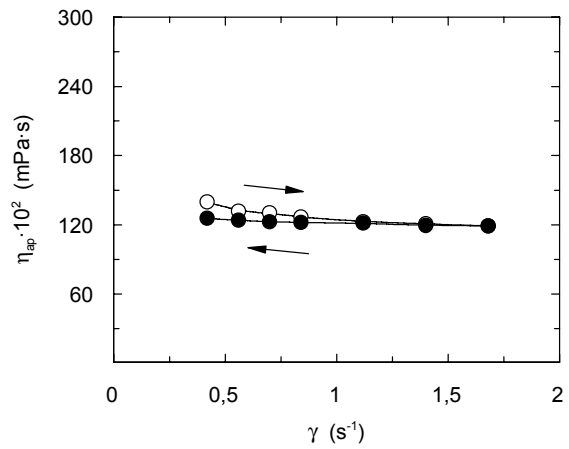


Figura 51. Efecto del gradiente de velocidad sobre la viscosidad. Miel M_F . $T = 25^\circ C$.

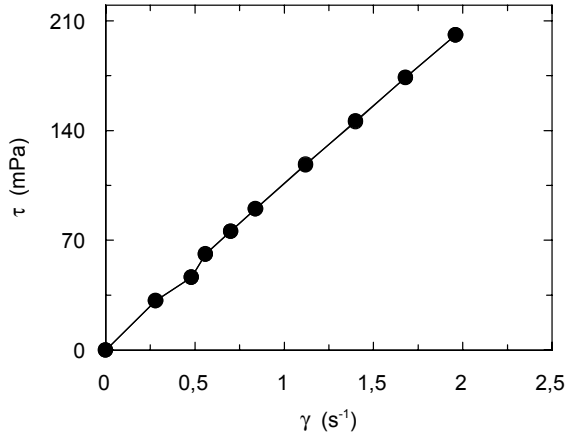


Figura 52. Efecto del gradiente de velocidad sobre el esfuerzo. Miel M_G. T = 25 °C.

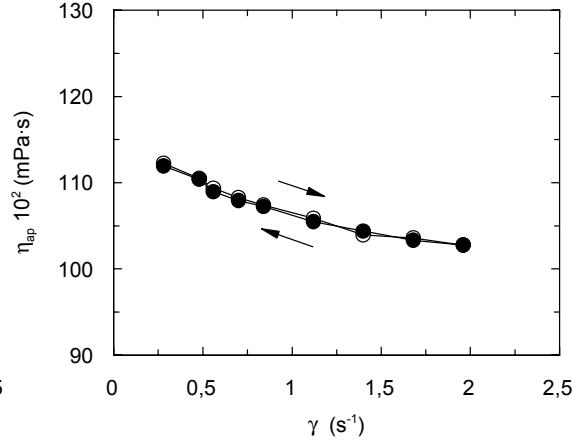


Figura 53. Efecto del gradiente de velocidad sobre la viscosidad. Miel M_G. T = 25 °C.

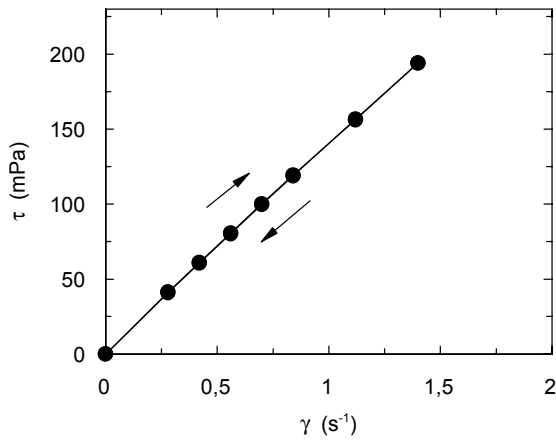


Figura 54 Efecto del gradiente de velocidad sobre el esfuerzo. Miel M_H. T = 25 °C.

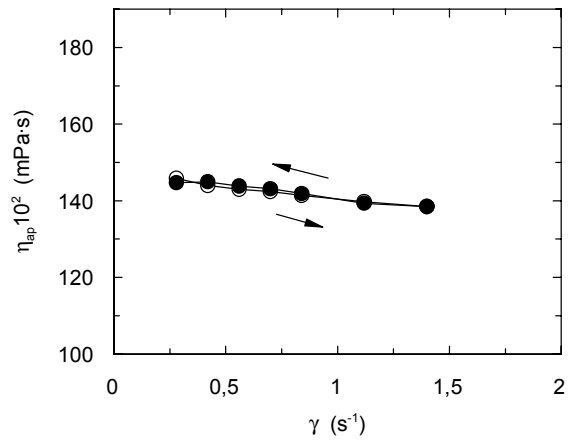


Figura 55. Efecto del gradiente de velocidad sobre la viscosidad. Miel M_H. T = 25 °C.

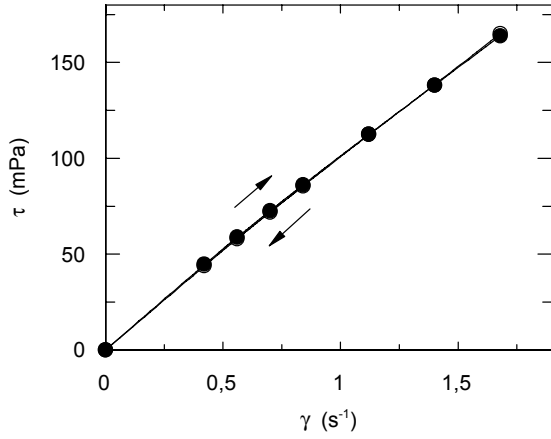


Figura 56. Efecto del gradiente de velocidad sobre el esfuerzo. Miel M₁. T = 25 °C.

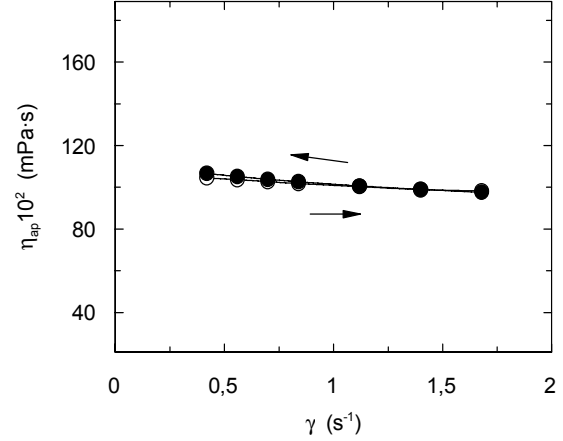


Figura 57. Efecto del gradiente de velocidad sobre la viscosidad. Miel M₁. T = 25 °C.

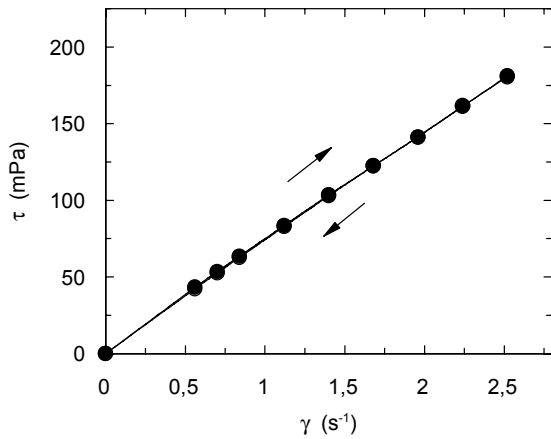


Figura 58. Efecto del gradiente de velocidad sobre el esfuerzo. Miel M_j. T = 25 °C.

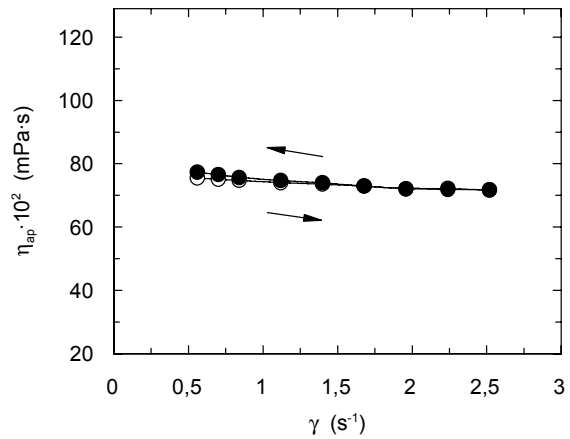


Figura 59. Efecto del gradiente de velocidad sobre la viscosidad. Miel M_j. T = 25 °C.

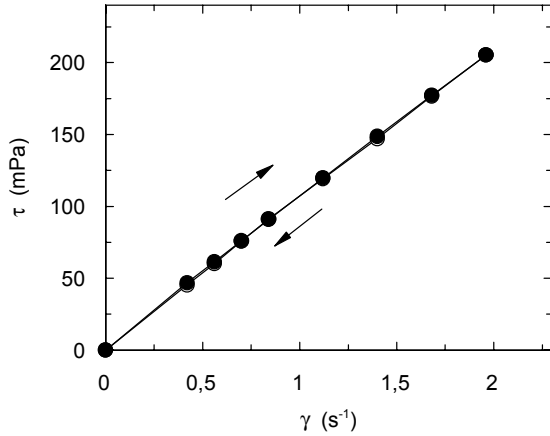


Figura 60. Efecto del gradiente de velocidad sobre el esfuerzo. Miel M_K . $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

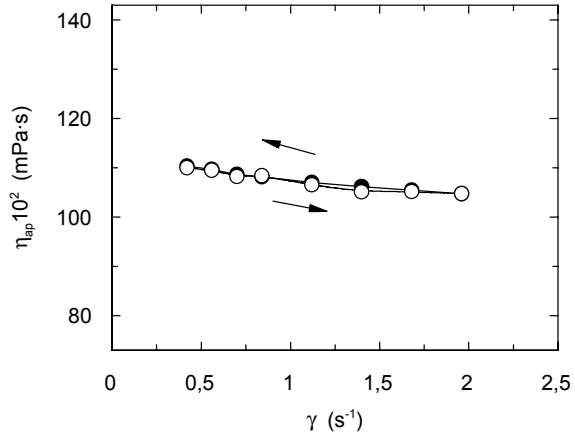


Figura 61. Efecto del gradiente de velocidad sobre la viscosidad. Miel M_K . $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A la vista de los resultados experimentales mostrados en las figuras previas se observa que en las representaciones del esfuerzo cortante frente al gradiente de velocidad, no se ha obtenido la formación de ciclos de histéresis, aunque, en el caso de las mieles M_E y M_F , se podría concluir que un ligero ciclo de histéresis se ha formado, no se considera suficiente para concluir que estos sistemas están incluidos dentro de los fluidos de tipo tixotrópico.

Con respecto a las representaciones gráficas de la viscosidad aparente respecto al gradiente de velocidad, los resultados experimentales no muestran una variación apreciable entre el camino de ascenso y el de descenso. Lo cual nos indica que, realmente, no existe un comportamiento reológico dependiente del tiempo, y analizando más en detalle los estudios realizados se ha llegado a la conclusión, ya que el comportamiento de un fluido dependiente del tiempo, bien sea reopéctico o tixotrópico tiene un comportamiento como el mostrado en la figura 62.

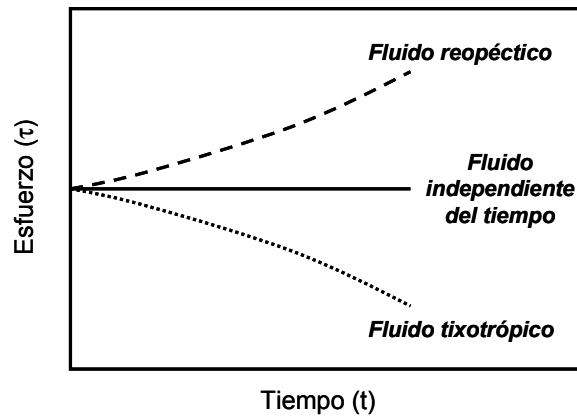


Figura 62. Comparación del comportamiento de fluidos dependientes e independientes del tiempo sometidos a un gradiente constante

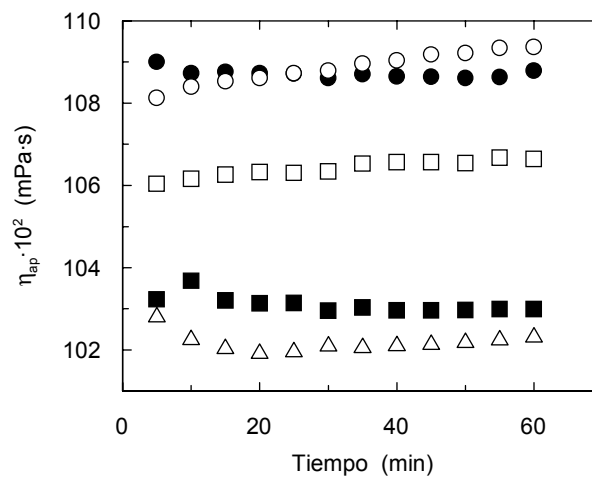


Figura 63. Efecto del tiempo sobre el valor de la viscosidad aparente para la miel MF. (○) $\gamma = 0,56 \text{ s}^{-1}$; (●) $\gamma = 0,84 \text{ s}^{-1}$; (□) $\gamma = 1,12 \text{ s}^{-1}$; (■) $\gamma = 1,40 \text{ s}^{-1}$; (△) $\gamma = 1,68 \text{ s}^{-1}$.

Si se lleva a cabo este tipo de representación para las mieles analizadas, no se observa el comportamiento de tipo dependiente del tiempo (figura 63).

Por lo tanto la conclusión que se alcanza es que la medida de la viscosidad aparente para estas mieles necesita un cierto tiempo en alcanzar un valor constante. Por lo tanto, aunque para alguna miel de las estudiadas pueda observarse un comportamiento dependiente del tiempo muy ligero, se puede concluir que las mieles analizadas en el presente trabajo muestran un comportamiento reológico independiente del tiempo, es decir, estacionario.

4.1.11. Influencia del gradiente sobre el comportamiento reológico.

Una vez caracterizadas las mieles objeto de estudio respecto a la influencia del tiempo, se ha procedido en el presente apartado a caracterizarlas aún más en profundidad estudiando el efecto del gradiente de velocidad aplicado a las distintas muestras, sobre la viscosidad aparente. Para ello se ha dejado estabilizar el valor de la viscosidad ya que los estudios previos realizados indicaron que para determinar el valor de la viscosidad para estas mieles, a un valor de gradiente de velocidad dado, era necesario esperar un cierto tiempo hasta que se alcanzase un valor estable. Se observa, como ya se comentó con anterioridad, que la viscosidad evoluciona en lo que se refiere a su valor, a lo largo del tiempo hasta que tiende a estabilizarse en un valor constante. Estos valores de viscosidad aparente son los que posteriormente se han empleado para realizar los estudios del efecto del gradiente de velocidad aplicado sobre el valor de la viscosidad aparente de las mieles.

De esta manera, se ha llevado a cabo la representación de la viscosidad aparente frente al gradiente de velocidad, así como de la influencia del gradiente de velocidad también sobre el esfuerzo, y se muestra en la figura 64. En ella se observa que a medida que el gradiente de velocidad incrementa su valor, la viscosidad aparente disminuye su magnitud con una tendencia potencial. Este comportamiento es característico de los fluidos que muestran un carácter no newtoniano de tipo pseudoplástico. El comportamiento observado para el esfuerzo cortante confirma los resultados obtenidos para la influencia sobre la viscosidad aparente respecto a que este tipo de mieles muestra un comportamiento de tipo pseudoplástico.

Este comportamiento ha sido observado en la totalidad de las mieles analizadas en el presente trabajo. Más adelante se mostraran los resultados experimentales obtenidos para las distintas mieles estudiadas.

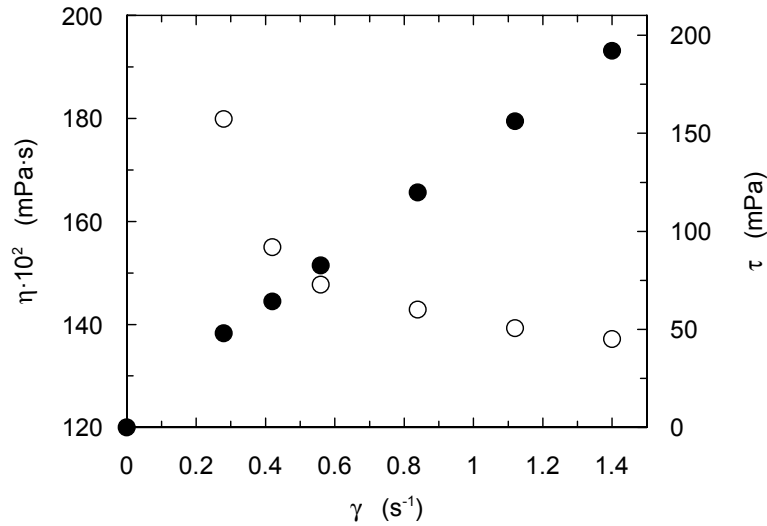


Figura 64. Efecto del gradiente de velocidad sobre la viscosidad aparente (○) y el esfuerzo (●). M_H . $T = 25$ °C.

Con el fin de modelizar el comportamiento anteriormente comentado, se ha optado por emplear modelos adecuados, ampliamente utilizados en bibliografía. Existen distintos modelos que permiten el ajuste de los datos experimentales obtenidos para estas mieles como se ha comentado previamente en la sección de antecedentes bibliográficos. Por su sencillez y alta aplicación, en primer lugar se ha optado por aplicar el modelo de Ostwald, o también denominado Ley de la Potencia, el cual tiene una expresión como la que se muestra en la ecuación 25, cuando se expresa en base a la viscosidad aparente^{84, 85}.

$$\eta_{ap} = K \cdot \gamma^{n-1} \quad (25)$$

⁸⁴ Esnoz, A.; Ros, M.; López, A. Caracterización reológica de zumo concentrado de limón. *III Congreso Español de Ingeniería de Alimentos*. Pamplona. 2004.

⁸⁵ Kayacier, A.; Dogan, M. Rheological properties of some gums-salep mixed solutions *Journal of Food Engineering*, 2006, 72, 261.

siendo η_{ap} la viscosidad aparente, γ el gradiente de velocidad aplicado, K el índice de consistencia y n el índice de comportamiento.

El buen ajuste de los datos experimentales al modelo de Ostwald se encuentra reflejado en la figura 65, en la cual se observa que el modelo ajusta de manera eficaz a las variaciones de la viscosidad aparente observadas cuando el gradiente de velocidad fue variado.

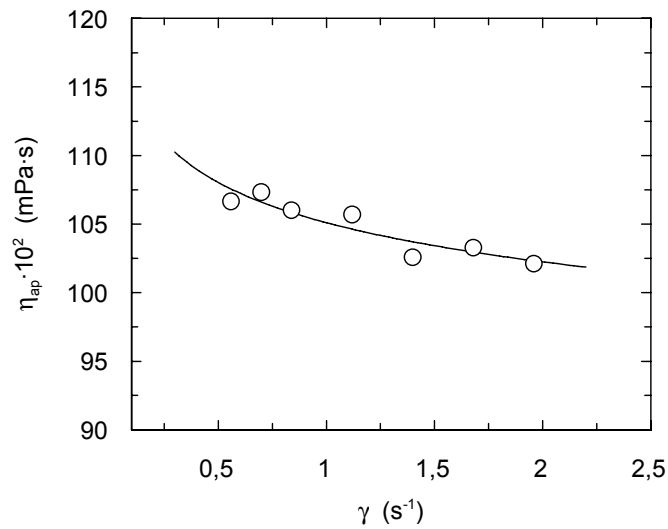


Figura 65. Ajuste del modelo de Ostwald a los pares de datos viscosidad/gradiente de velocidad. M_E . $T = 25$ °C.

En segundo lugar, aplicamos el modelo desarrollado por Sisko⁸⁶ a las mismas mieles objeto de este estudio. La expresión matemática de este modelo es la que se muestra en la ecuación 26.

$$\eta_{ap} = K_s \cdot \gamma^{n_s-1} + \eta_{\infty} \quad (26)$$

⁸⁶ Sisko, A. W. Flow of the lubricating gresis. *Industrial Engineering and Chemistry*, 1958, 50, 1789.

siendo, igual que en el caso anterior, η_{ap} la viscosidad aparente, γ el gradiente de velocidad aplicada, K_s el índice de consistencia, n_s el índice de comportamiento y η_{∞} la viscosidad a gradiente infinito. El ajuste de los datos de la misma miel anterior (M_E) al modelo de Sisko se observan en la figura 66.

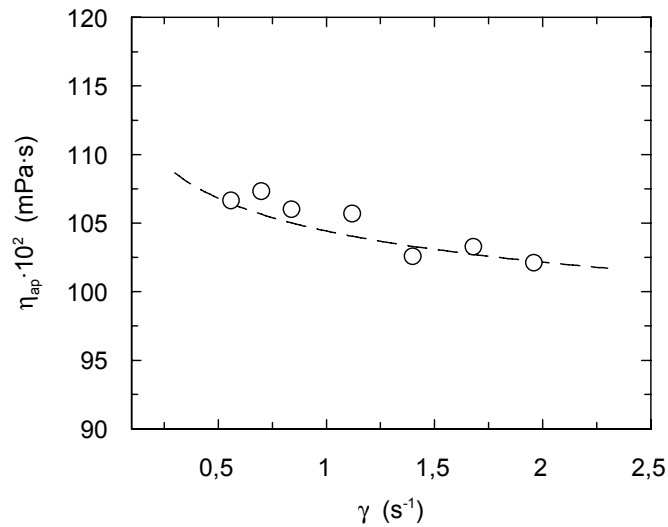


Figura 66. Ajuste del modelo de Sisko a los pares de datos viscosidad/gradiente de velocidad. M_E . $T = 25$ °C.

Para llevar a cabo el ajuste de los datos experimentales a los modelos propuestos (modelo de Ostwald y de Sisko) se ha empleado un paquete informático comercial de ajuste multivariable (Grafit v3.0).

El mismo tratamiento ha sido llevado a cabo para el resto de las mieles objeto de estudio observándose comportamientos similares en todos los casos. Asimismo se aplicaron los dos modelos, el de Ostwald y el de Sisko, con el fin de modelizar el comportamiento entre estas dos variables de interés. En las siguientes figuras se puede observar como se comportan los dos modelos, aplicados a todas las mieles estudiadas en este trabajo.

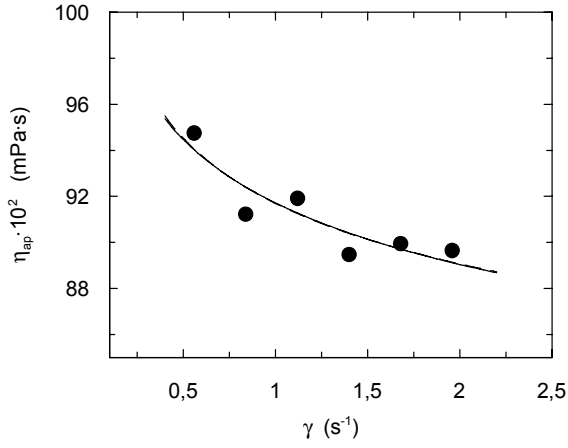


Figura 67. Ajuste de los modelos de Sisko (—) y Ostwald (- - -) para miel M_A . $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

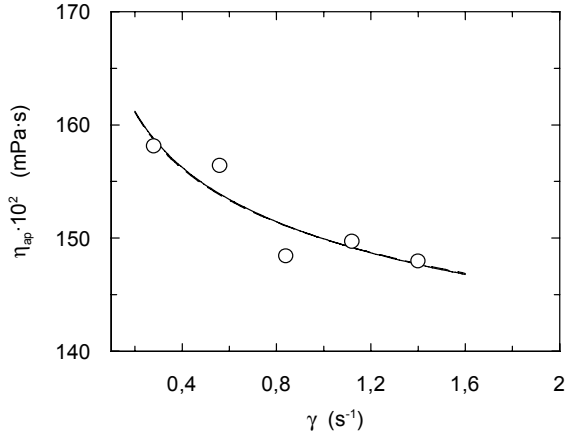


Figura 68. Ajuste de los modelos de Sisko (—) y Ostwald (- - -) para miel M_B . $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

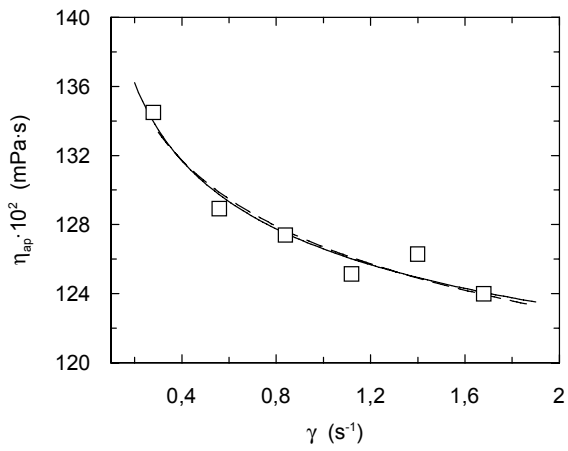


Figura 69. Ajuste de los modelos de Sisko (—) y Ostwald (- - -) para miel M_C . $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

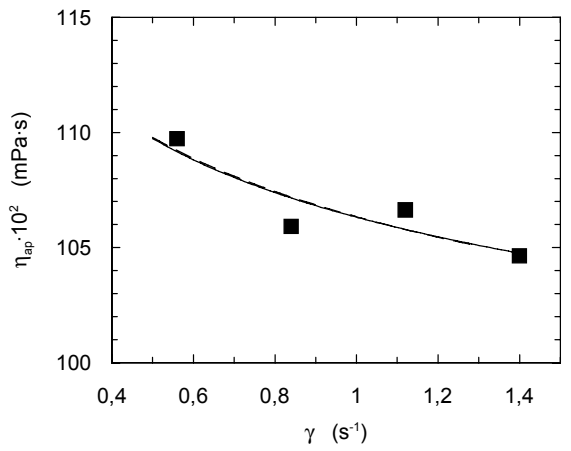


Figura 70. Ajuste de los modelos de Sisko (—) y Ostwald (- - -) para miel M_D . $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

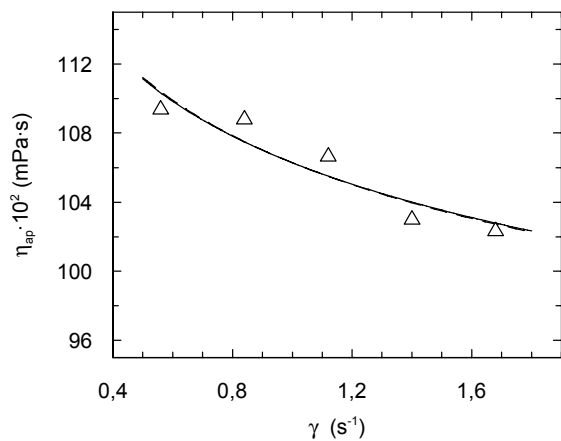


Figura 71. Ajuste de los modelos de Sisko (—) y Ostwald (- - -) para miel M_F . $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

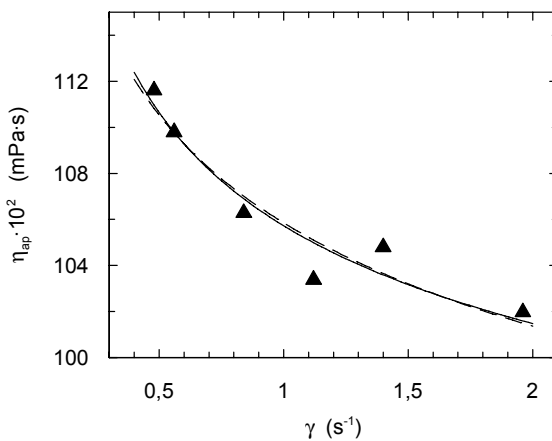


Figura 72. Ajuste de los modelos de Sisko (—) y Ostwald (- - -) para miel M_G . $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

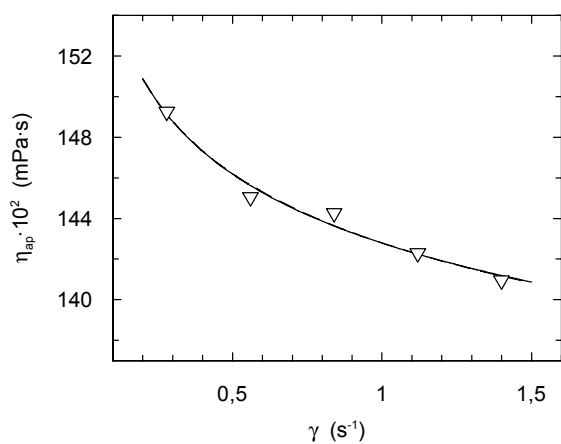


Figura 73. Ajuste de los modelos de Sisko (—) y Ostwald (- - -) para miel M_H . $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

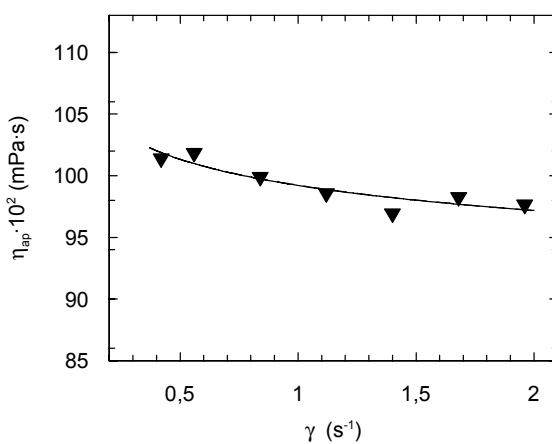


Figura 74. Ajuste de los modelos de Sisko (—) y Ostwald (- - -) para miel M_I . $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

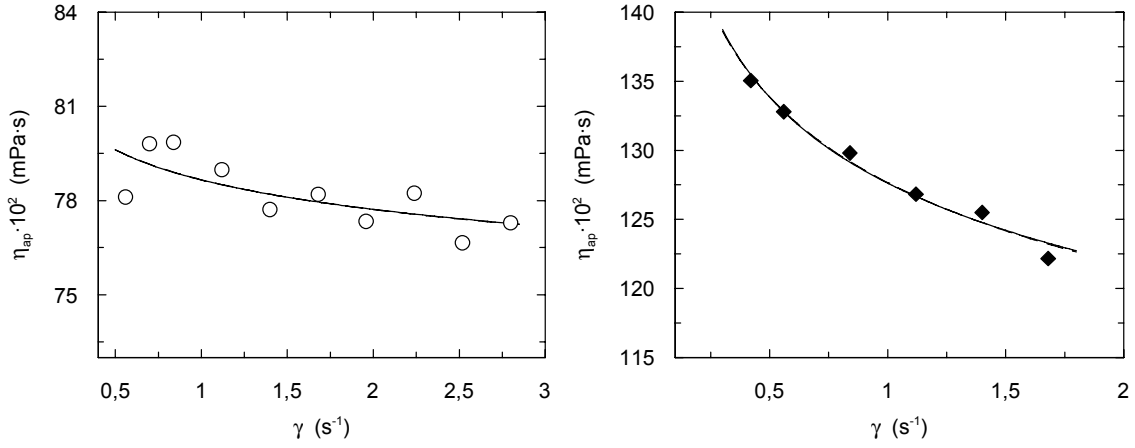


Figura 75. Ajuste de los modelos de Sisko (—) y Ostwald (- - -) para miel M_J . $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.
 Figura 76. Ajuste de los modelos de Sisko (—) y Ostwald (- - -) para miel M_K . $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 21. Parámetros reológicos correspondientes al modelo de Ostwald. $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

<i>Muestra</i>	<i>K / mPa·sⁿ</i>	<i>n / -</i>
M_A	9171	0,957
M_B	12670	0,958
M_C	12630	0,954
M_D	10649	0,951
M_E	10447	0,968
M_F	10628	0,933
M_G	10585	0,938
M_H	14279	0,965
M_I	9922	0,969
M_J	7887	0,982
M_K	12570	0,969

En la tabla 21 se encuentran listados los valores obtenidos para los parámetros reológicos del modelo de Ostwald (índice de consistencia y de comportamiento). Se observa que en todos los casos el valor del índice de comportamiento (n) es inferior a 1, lo cual indica que el comportamiento de estas mieles es de carácter no newtoniano y pseudoplástico. De todas maneras, a pesar de que en todos los casos el índice de comportamiento toma valores inferiores a uno, dichos valores son muy próximos a la unidad, por lo que el grado de pseudoplasticidad es realmente bajo, y existe poca influencia del gradiente de velocidad sobre la viscosidad de las mieles analizadas.

Tabla 22. Parámetros reológicos correspondientes al modelo de Sisko. T = 25°C.

<i>Miel</i>	$K_s / \text{mPa}\cdot\text{s}^n$	$n_s / -$	$\eta_\infty / \text{mPa}\cdot\text{s}$
M_A	3547	0,889	5621
M_B	9299	0,929	5693
M_C	2644	0,807	10012
M_D	4143	0,886	6489
M_E	4575	0,927	5867
M_F	7452	0,907	3175
M_G	3107	0,788	7465
M_H	7624	0,937	6654
M_I	4664	0,936	5256
M_J	4269	0,968	3596
M_K	5406	0,929	7169

Los valores de los parámetros reológicos del modelo de Sisko, (índice de consistencia, índice de comportamiento y la viscosidad a gradiente infinito) se muestran en la tabla 22. Aquí también se puede observar que el valor de n_s , índice de comportamiento, es inferior a 1 en todos los casos, lo cual confirma lo dicho anteriormente que el comportamiento de estas mieles es de carácter no newtoniano y pseudoplástico.

4.1.12. Influencia de la temperatura sobre la viscosidad aparente.

Una vez concluida la caracterización de las mieles empleadas en el presente trabajo de investigación respecto a la influencia del gradiente de velocidad, al cual se encuentra sometida la muestra, sobre los valores de la viscosidad aparente y el esfuerzo, se ha procedido a evaluar la influencia de la temperatura sobre el valor de la viscosidad aparente, ya que la temperatura suele ser una variable de gran importancia sobre el valor de la viscosidad en general^{87, 88}.

Los estudios correspondientes a este apartado han sido llevados a cabo a un gradiente de velocidad fijo ($1,4 \text{ s}^{-1}$) y las temperaturas empleadas han sido 7, 15, 25, 35 45 y 55 °C.

Al igual que en el anterior apartado, se ha procedido a tomar el valor de la viscosidad aparente una vez se ha alcanzado un valor estable. Un ejemplo de los valores experimentales obtenidos para la viscosidad aparente a lo largo del tiempo se muestra en la figura 77.

A la vista de los resultados experimentales obtenidos se observa que a mayores temperaturas el valor estable para la viscosidad aparente se alcanza en un menor tiempo de operación, probablemente debido a las dificultades existentes para que la muestra de la miel alcanzase la temperatura programada en todo el seno de la muestra, ya que a bajas temperaturas la viscosidad de la miel es muy elevada, como se verá mas adelante y esto dificulta la transmisión del calor, a través el fluido. También los datos experimentales representados en la figura 77 indican que a medida que la temperatura a la cual se lleva a cabo los experimentos, se incrementa, la viscosidad sufre una caída en su valor.

⁸⁷ Gómez-Díaz , D.; Navaza, J.M. Rheology of aqueous solutions of food aditives. Effect of concentration, temperature and blending. *Journal of Food Engineering*, 2003 , 56, 387.

⁸⁸ Pilizota, V.; Subaric ,D. ; Louric, t. Rheological properties of CMC dispersions low temperatures. *Food Technology and Biotechnology*, 1996, 34, 87.

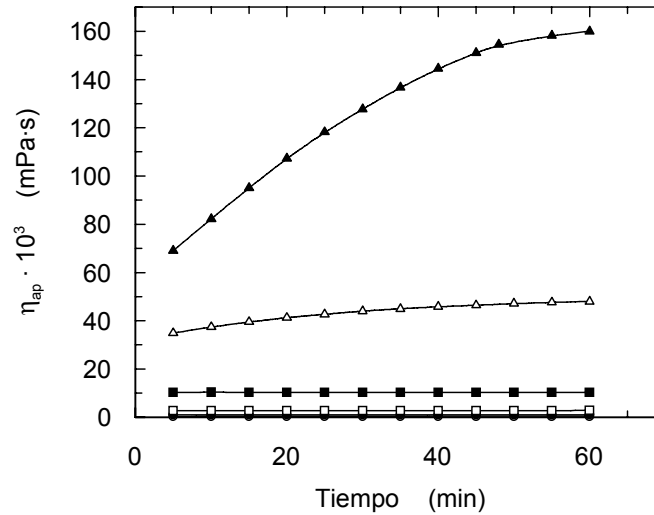


Figura 77. Efecto del tiempo y la temperatura sobre la viscosidad aparente. Miel M_F. (▲) T = 7 °C, (△) T = 15 °C, (■) T = 25 °C, (□) T = 35 °C, (●) T = 45 °C, (○) T = 55 °C. $\dot{\gamma} = 1.4 \text{ s}^{-1}$.

Para analizar con más detenimiento los resultados obtenidos en el presente estudio se ha optado por representar los valores obtenidos de la viscosidad aparente estable, frente a la temperatura de operación. Dicha representación ha sido realizada como ejemplo, para la miel M_D y mostrada en la figura 78.

Como ya se había comentado anteriormente se observa la brusca caída que sufre el valor de la viscosidad aparente a medida que la temperatura de operación aumenta, en el rango inferior de temperatura. A medida que la temperatura se incrementa (en la zona superior del rango de temperaturas empleado) llega un momento en el cual la viscosidad tiende hacia un valor constante, y a estabilizarse en un valor bajo.

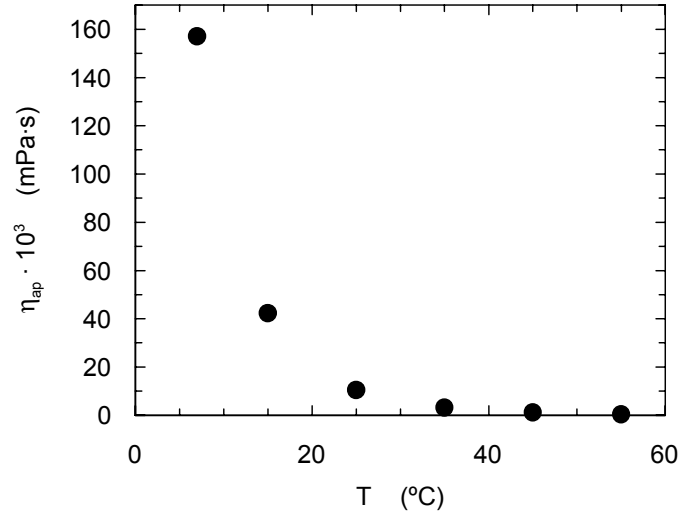


Figura 78. Efecto de la temperatura sobre la viscosidad aparente.
Miel M_D. $\gamma = 1.4 \text{ s}^{-1}$.

Al igual que en el apartado anterior, se ha procedido al uso de modelos de ajuste de los datos experimentales para comprobar su aplicación a las mieles analizadas en el presente trabajo.

En este caso se han analizado distintos modelos basados la mayoría de ellos en un parámetro característico denominado, temperatura de transición vítrea (T_g). Dicho valor de la temperatura es característica de cada miel aunque se sitúa en el rango de -40 a -50 °C. En un apartado anterior de la presente memoria se ha determinado el valor de la temperatura de transición vítrea para cada una de las mieles analizadas, y dichos valores han sido empleados en el ajuste de los datos de la influencia de la temperatura sobre la viscosidad de mieles. A continuación se muestran los distintos modelos que van a ser analizados.

Modelo Vogel-Tamman-Fulcher (V-T-F)

$$\eta = A \cdot \exp\left[\frac{B}{(T - T_g)}\right] \quad (27)$$

Modelo de la Ley de la Potencia

$$\eta = A \cdot (T - T_g)^B \quad (28)$$

Modelo de Arrhenius

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{R \cdot T}\right] \quad (29)$$

Modelo Williams-Landel-Ferry (W-L-F).

$$\ln\left[\frac{\eta}{\eta_g}\right] = \frac{-C_1 \cdot (T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (30)$$

Como parámetros más importantes, T_g es la temperatura de transición vítrea, η_g la viscosidad a esa temperatura de transición y η_0 es la viscosidad a una temperatura de referencia que ciertos autores la han tomado como “temperatura infinita” (ya que la viscosidad a alta temperatura tiende a un valor constante).

A partir de aquí se han ensayado los ajustes de los distintos modelos a los datos experimentales obtenidos y mostrados en este trabajo. Para la miel M_A se muestra en la figura 79 el comportamiento de los modelos propuestos anteriormente.

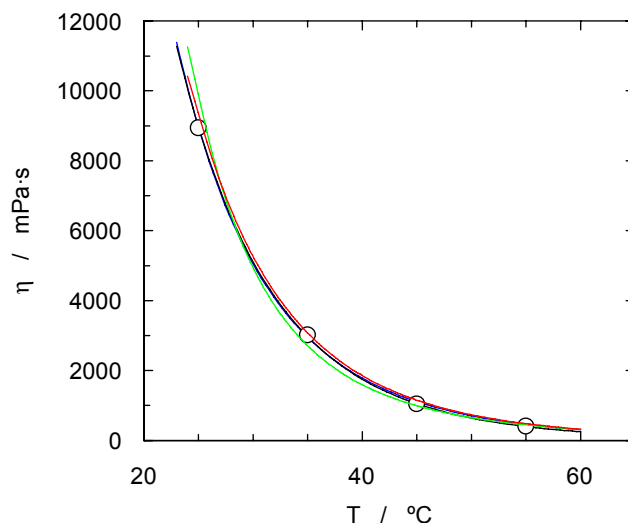


Figura 79 Ajuste de los distintos modelos a los datos de viscosidad / temperatura. Modelo Arrhenius (—), modelo WLF (—), modelo de VTF (—), modelo Ley de la potencia (—). Miel M_A .

En las figuras 80 a 89 se muestra la aplicación de los modelos objeto de estudio a las distintas mieles que se han estudiado. Se observa que la tendencia de los datos experimentales es similar para las distintas muestras de miel analizadas, observándose el característico descenso muy acusado en el rango de temperaturas bajas, y posteriormente una influencia menor de la variación en el valor de la temperatura sobre la viscosidad de las mieles.

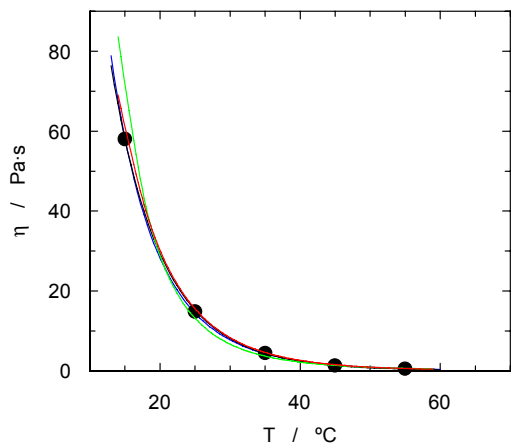


Figura 80. Ajuste de los distintos modelos a los datos de viscosidad / temperatura. Modelo Arrhenius (—), modelo WLF (—), modelo de VTF (—), modelo Ley de la potencia (—). Miel M_B.

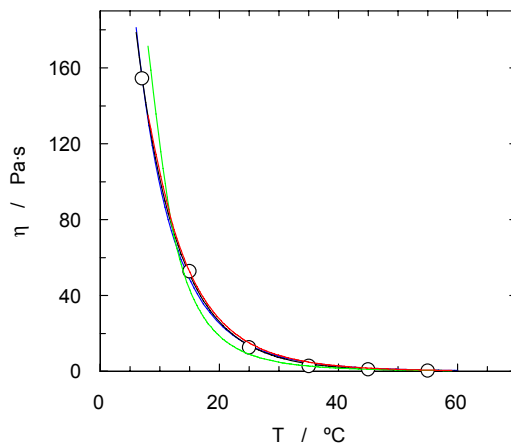


Figura 81. Ajuste de los distintos modelos a los datos de viscosidad / temperatura. Modelo Arrhenius (—), modelo WLF (—), modelo de VTF (—), modelo Ley de la potencia (—). Miel M_C.

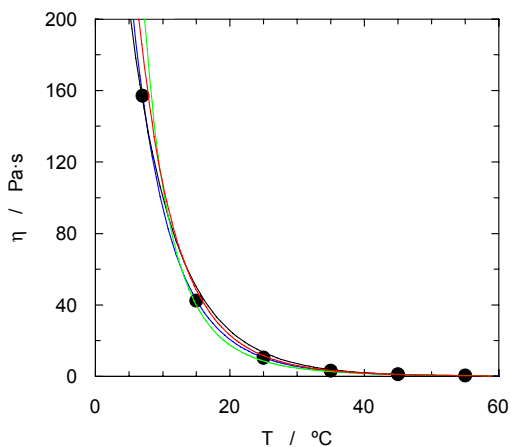


Figura 82. Ajuste de los distintos modelos a los datos de viscosidad / temperatura. Modelo Arrhenius (—), modelo WLF (—), modelo de VTF (—), modelo Ley de la potencia (—). Miel M_D.

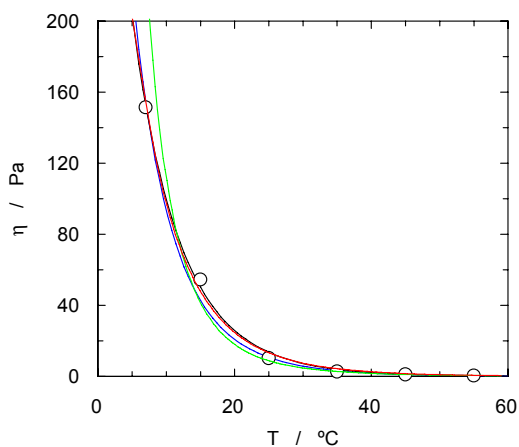


Figura 83. Ajuste de los distintos modelos a los datos de viscosidad / temperatura. Modelo Arrhenius (—), modelo WLF (—), modelo de VTF (—), modelo Ley de la potencia (—). Miel M_E.

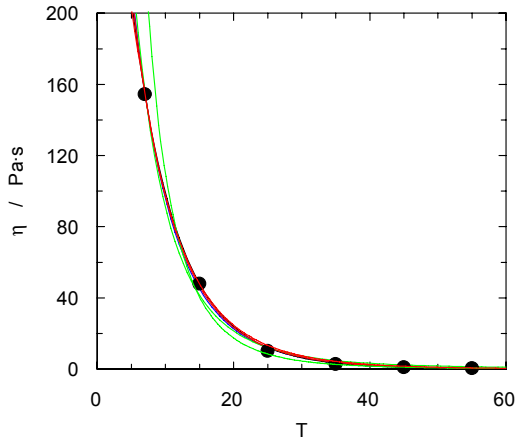


Figura 84. Ajuste de los distintos modelos a los datos de viscosidad / temperatura. Modelo Arrhenius (—), modelo WLF (—), modelo de VTF (—), modelo Ley de la potencia (—). Miel M_F.

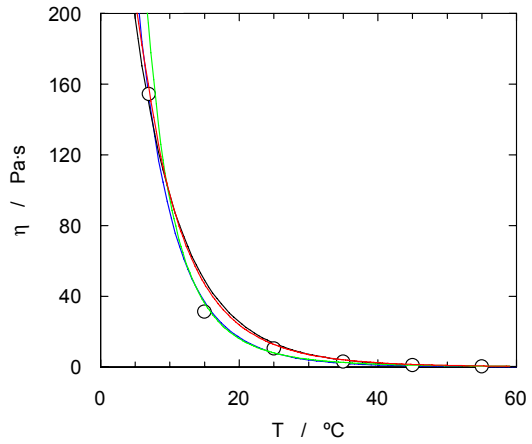


Figura 85. Ajuste de los distintos modelos a los datos de viscosidad / temperatura. Modelo Arrhenius (—), modelo WLF (—), modelo de VTF (—), modelo Ley de la potencia (—). Miel M_G.

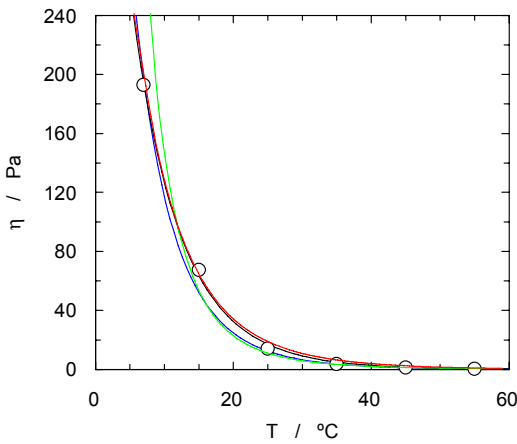


Figura 86. Ajuste de los distintos modelos a los datos de viscosidad / temperatura. Modelo Arrhenius (—), modelo WLF (—), modelo de VTF (—), modelo Ley de la potencia (—). Miel M_H.

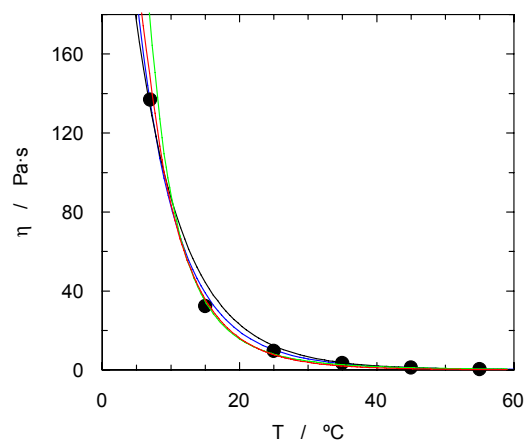


Figura 87. Ajuste de los distintos modelos a los datos de viscosidad / temperatura. Modelo Arrhenius (—), modelo WLF (—), modelo de VTF (—), modelo Ley de la potencia (—). Miel M_I.

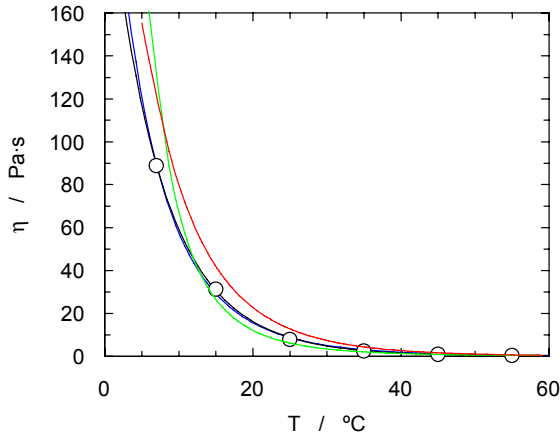


Figura 88. Ajuste de los distintos modelos a los datos de viscosidad / temperatura. Modelo Arrhenius (—), modelo W-L-F (—), modelo de V-T-F (—), modelo Ley de la potencia (—). Miel M_j .

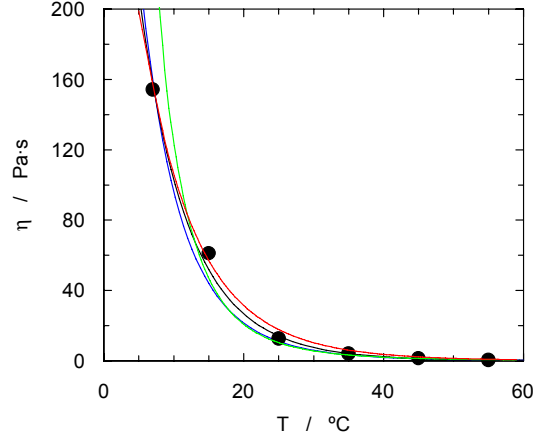


Figura 89. Ajuste de los distintos modelos a los datos de viscosidad / temperatura. Modelo Arrhenius (—), modelo WLF (—), modelo de VTF (—), modelo Ley de la potencia (—). Miel M_k .

En la tabla 23 se resumen los valores de ajuste del modelo de la Ley de la Potencia, mientras que en las tablas 24, 25 y 26 se muestran los valores de los parámetros de ajuste para cada uno de los modelos: Arrhenius, Vogel-Tamman-Fulcher (V-T-F) y Williams-Landel-Ferry (W-L-F) respectivamente.

Se ha empleado la desviación media (AAD), definida como se muestra en la ecuación 31, con el fin de comparar los datos experimentales de viscosidad a las distintas temperaturas con el valor que permiten calcular los distintos modelos, previamente comentados. El resultado global de dicha desviación indica que el modelo de la Ley de la Potencia es el que ajusta los datos experimentales de un modo más eficaz, y por lo

tanto, con una desviación menor. En previos estudios⁸⁹ se ha llegado a la misma conclusión respecto al mejor ajuste por parte del modelo de la Ley de la Potencia, aunque se debe señalar igualmente, que en otros estudios, el modelo W-L-F fue recomendado para el ajuste de los datos experimentales⁹⁰ de este tipo de sistemas.

$$AAD = \frac{1}{n} \cdot \sum \frac{|\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{calc}}|}{\eta_{\text{exp}}} \cdot 100 \quad (31)$$

Tabla 23. Parámetros de ajuste del modelo de la Ley de la Potencia para las mieles estudiadas.

<i>Miel</i>	<i>A (mPa·s·°C⁻¹)</i>	<i>B (-)</i>	<i>AAD (%)</i>
<i>M_A</i>	9,59·10 ⁺¹⁹	-8,68	2,47
<i>M_B</i>	1,71·10 ⁺²¹	-9,25	3,37
<i>M_C</i>	9,47·10 ⁺²⁰	-9,17	9,37
<i>M_D</i>	3,89·10 ⁺²⁰	-8,98	1,63
<i>M_E</i>	6,74·10 ⁺²⁰	-9,10	9,85
<i>M_F</i>	8,74·10 ⁺²⁰	-9,17	5,06
<i>M_G</i>	1,99·10 ⁺²⁰	-8,84	8,48
<i>M_H</i>	1,83·10 ⁺²¹	-9,28	7,10
<i>M_I</i>	8,85·10 ⁺¹⁹	-8,65	7,83
<i>M_J</i>	4,96·10 ⁺¹⁹	-8,57	4,40
<i>M_K</i>	4,21·10 ⁺²⁰	-8,95	9,27
<i>AAD (%)</i>			6,3

⁸⁹ Recondo, M. P.; Elizalde, B. E.; Buera, M. P. Modelling temperature dependence of honey viscosity and of related supersaturated model carbohydrate system. *Journal of Food Engineering*, 2006, 77 126.

⁹⁰ Juszczak, L.; Fortuna, T. Rheology of selected Polish honeys *Journal of Food Engineering*, 2006, 75, 43.

Tabla 24. Parámetros de ajuste del modelo de Arrhenius para las mieles estudiadas.

<i>Miel</i>	η_0 (mPa·s)	E_a (J·mol ⁻¹)	AAD (%)
M_A	$1,75 \cdot 10^{-11}$	83880	1,04
M_B	$8,45 \cdot 10^{-13}$	92697	4,29
M_C	$2,60 \cdot 10^{-13}$	95176	9,53
M_D	$5,72 \cdot 10^{-13}$	93056	9,86
M_E	$3,54 \cdot 10^{-13}$	94302	14,88
M_F	$2,52 \cdot 10^{-13}$	95062	11,05
M_G	$9,62 \cdot 10^{-13}$	91581	13,14
M_H	$2,00 \cdot 10^{-13}$	96312	9,00
M_I	$2,06 \cdot 10^{-12}$	89684	10,04
M_J	$2,12 \cdot 10^{-12}$	88978	5,76
M_K	$6,91 \cdot 10^{-13}$	93019	6,62
\overline{AAD} (%)			8,7

Tabla 25. Parámetros de ajuste del modelo V-T-F para las mieles estudiadas.

<i>Miel</i>	A (mPa·s)	B (°C)	AAD (%)
M_A	0,336	718,94	8,48
M_B	0,544	704,66	13,86
M_C	0,879	645,6	20,69
M_D	1,001	633,04	15,78
M_E	0,899	641,81	16,60
M_F	0,813	646,36	17,48
M_G	1,067	623,45	16,84
M_H	0,962	652,9	22,18
M_I	1,303	609,17	17,62
M_J	1,108	602,85	21,10
M_K	1,269	628,68	26,12
\overline{AAD} (%)			17,9

Tabla 26. Parámetros de ajuste del modelo W-L-F para las mieles estudiadas.

<i>Miel</i>	C_1 (-)	C_2 (°C)	η_g (mPa·s)	<i>AAD</i> (%)
M_A	33,3	84,5	$3,3 \cdot 10^{10}$	7,91
M_B	36,8	95,7	$8,6 \cdot 10^{10}$	6,64
M_C	34,4	107,0	$1,2 \cdot 10^{10}$	36,44
M_D	37,1	73,8	$7,9 \cdot 10^{11}$	6,68
M_E	47,2	221,9	$1,2 \cdot 10^{10}$	34,37
M_F	33,4	80,8	$7,1 \cdot 10^{10}$	35,43
M_G	33,8	73,1	$1,9 \cdot 10^{11}$	31,30
M_H	32,2	81,1	$5,6 \cdot 10^{10}$	51,07
M_I	39,9	77,9	$1,2 \cdot 10^{12}$	27,98
M_J	33,1	112,4	$4,1 \cdot 10^9$	19,45
M_K	37,4	167,0	$1,1 \cdot 10^9$	42,04
\overline{AAD} (%)				27,2

La figura 90 muestra una comparación global de todos los valores experimentales obtenidos para las distintas temperaturas y para todas las mieles analizadas en el presente estudio, con los correspondientes valores calculados empleando el modelo de Arrhenius. Dicho modelo ha mostrado, como el de la Ley de la Potencia, bajas desviaciones respecto a los datos experimentales. Los resultados mostrados en la figura indican que este modelo aporta resultados satisfactorios que permiten calcular el valor de la viscosidad de la miel a distintas temperaturas con bajas desviaciones.

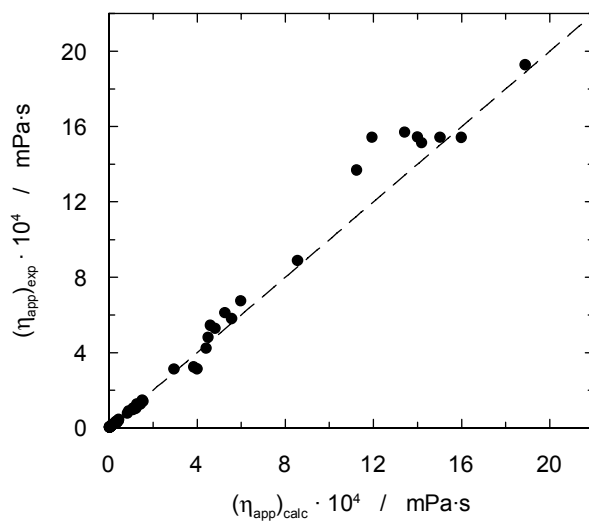


Figura 90. Comparación entre los valores experimentales de viscosidad y los calculados empleando el modelo de Arrhenius para distintas muestras de miel y distintas temperaturas.

4.1.13. Influencia del contenido en agua sobre la viscosidad aparente.

En el presente apartado se ha tratado de relacionar la presencia de agua y la viscosidad de las mieles empleadas en el presente estudio. Debido a que las mieles analizadas tienen un contenido similar de agua, para analizar este efecto, se ha procedido a adicionar distintas cantidades de agua de manera controlada, manteniendo el valor del contenido en humedad en valores típicos de mieles que no se encuentran dentro de la denominación específica “Mel de Galicia”. También se han realizado medidas del índice de refracción y de grados Brix, los cuales tiene una relación directa con el contenido en sólidos y de agua.

Se ha llevado a cabo la medida de la viscosidad, para las mieles cuya humedad fue modificada, empleando el viscosímetro de cilindros coaxiales usado en los análisis anteriores. Las medidas se realizaron a un gradiente de velocidad constante, tomando valores de viscosidad a lo largo del tiempo hasta la obtención de un valor estable para la propiedad física determinada. En cada una de las muestras se varió el contenido en agua y la temperatura a la que fueron llevadas a cabo las medidas.

Las muestras utilizadas en este estudio, pertenecen a la variedad de mieles de bosque, y a cada una de ellas le fueron añadidas distintas cantidades de agua, y la viscosidad aparente fue medida a diferentes temperaturas.

En primer lugar, se determinó el actual contenido en agua de cada una de las mieles estudiadas sin llevar a cabo modificaciones en el contenido de humedad y después de añadirle las distintas cantidades de agua. Los datos obtenidos se encuentran recogidos en la tabla 27, y fueron calculados a partir del valor del índice de refracción

empleando la ecuación 32, aportada por Abu-Jdayil et al⁹¹ (basada en los datos experimentales de Chataway⁹² que ha sido usada anteriormente).

$$\%_{\text{agua}} = 608,277 - 395,743 \cdot n_D \quad (32)$$

Mediante el empleo del mismo equipo, fue determinado el valor de grados Brix con el fin de observar las variaciones provocadas por la modificación del contenido en agua.

Las mieles utilizadas en este estudio, pertenecen a la denominación específica, “*Mel de Galicia*” y como tal no pueden superar el 18% de contenido en agua, lo cual cumplen, y en la tabla se puede apreciar que tanto el índice de refracción como los grados Brix, sufren una variación en su valor a medida que aumentamos el contenido en agua.

Las muestras de mieles que aparecen en la tabla 27 fueron objeto de la determinación de la viscosidad aparente. Para ello se han medido las diferentes muestras a un mismo gradiente de velocidad, en este caso $1,4 \text{ s}^{-1}$, variando los valores de la temperatura desde los $7 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta los $55 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 91 para la miel M_C , en la que se representa la viscosidad frente al contenido en agua de cada una de las muestras

⁹¹ Abu-Jdayil, B.; Ghzawi, A. A.; Al-Malah, K. I. M.; Zaitoun, S. Heat effect on rheology of light- and dark-colored honey. *Journal of Food Engineering*, 2002, 51, 33.

⁹² Chataway, H. D. Honey tables, showing the relationship between various hydrometer scales and refractive index to moisture content and weight per gallon of honey. *Canadian Bee Journal*, 1935, 43, 215.

Tabla 27 Valores del índice de refracción (T = 20 °C), grados Brix y valores calculados para el contenido en agua.

<i>Muestra</i>	<i>n_D</i> / -	<i>[H₂O]</i> / % <i>masa</i>	<i>° Brix</i> / % <i>masa</i>
<i>M_C(0)</i>	1,49375	17,14	81,18
<i>M_C(1)</i>	1,48097	22,20	76,80
<i>M_C(2)</i>	1,47487	24,61	74,65
<i>M_C(3)</i>	1,46044	30,33	69,54
<i>M_D(0)</i>	1,49360	17,20	81,12
<i>M_D(1)</i>	1,47138	26,00	74,40
<i>M_D(2)</i>	1,46538	28,37	69,90
<i>M_D(3)</i>	1,45101	34,06	64,38
<i>M_E(0)</i>	1,49391	17,07	81,24
<i>M_E(1)</i>	1,48165	21,93	77,20
<i>M_E(2)</i>	1,47155	25,93	72,90
<i>M_E(3)</i>	1,46092	30,14	68,34
<i>M_H(0)</i>	1,49475	17,14	81,53
<i>M_H(1)</i>	1,47652	23,96	74,46
<i>M_H(2)</i>	1,46495	28,54	69,86
<i>M_H(3)</i>	1,45799	31,30	66,93

Otros autores^{93, 94} han llevado a cabo diferentes estudios donde se ha demostrado la importante influencia del contenido en agua en el valor de la viscosidad. El comportamiento observado ha sido similar al de otros sistemas líquidos⁹⁵. Así a medida que se

⁹³ Lazaridou, A.; Biliaderis, C. G.; Bacandritsos, N.; Sabatini, A. G. Composition, thermal and rheological behaviour of selected Greek honeys. *Journal of Food Engineering*, 2004, 64, 9.

⁹⁴ Yoo, B. Effect of temperature on dynamic rheology of Korean honeys. *Journal of Food Engineering*, 2004, 65, 459.

⁹⁵ Gómez-Díaz, D.; Navaza, J.M. Rheology of solutions of food additives. Effect of concentration, temperature and blending. *Journal of Food Engineering*, 2003, 56, 387.

aumenta el contenido en agua, hay un notable descenso en el valor de la viscosidad. Este comportamiento ha sido observado en todas las mieles que se han estudiado, como se puede apreciar en las siguientes figuras (91-94).

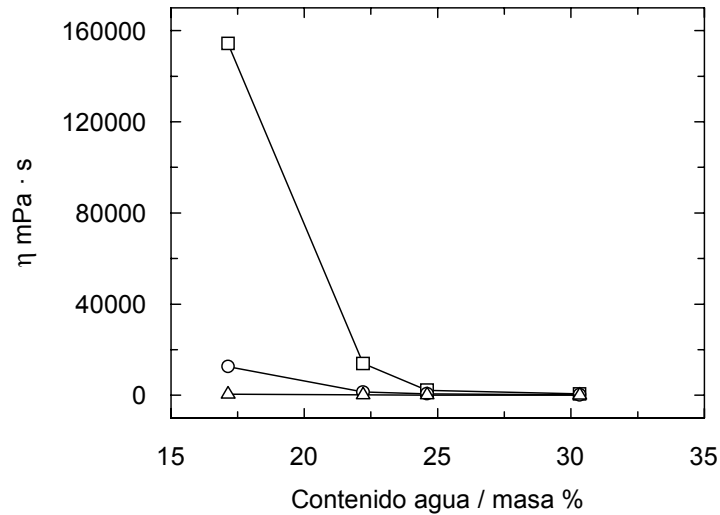


Figura 91. Efecto del contenido en agua frente al valor de la viscosidad para la miel M_C a diferentes temperaturas: (\square) $T = 7$ °C; (\circ) $T = 25$ °C; (\triangle) $T = 55$ °C.

En la figura 91 se puede apreciar igualmente el efecto que tiene la temperatura sobre la viscosidad de las mieles sometidas a estudio, en ellas se puede observar que se produce una disminución del valor de la viscosidad a medida que se va aumentando el valor de la temperatura. Este descenso del valor de la viscosidad se hace mas pronunciado en las temperaturas mas bajas del rango empleado en este estudio.

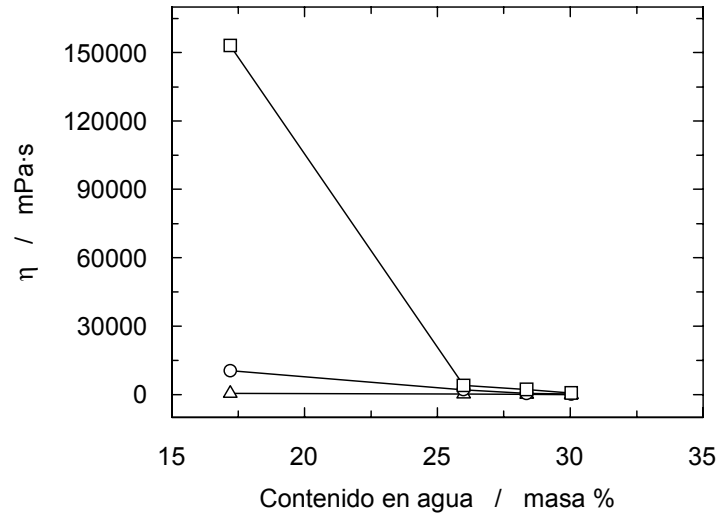


Figura 92. Efecto del contenido en agua frente al valor de la viscosidad para la miel M_D a diferentes temperaturas: (\square) $T = 7$ °C; (\circ) $T = 25$ °C; (\triangle) $T = 55$ °C.

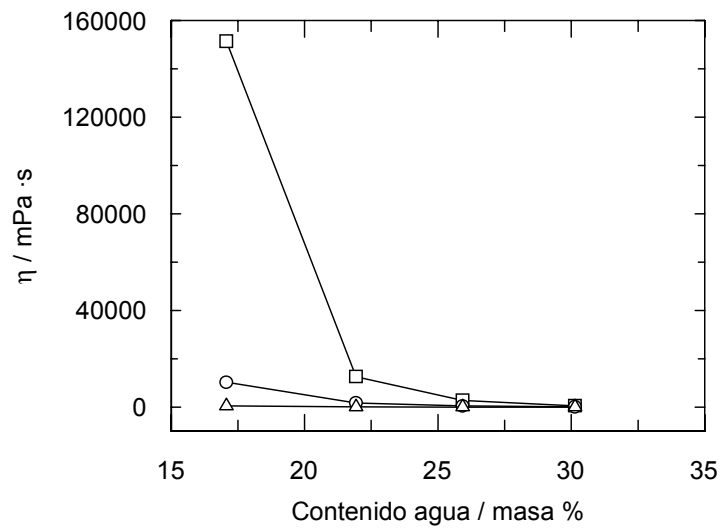


Figura 93. Efecto del contenido en agua frente al valor de la viscosidad para la miel M_E a diferentes temperaturas: (\square) $T = 7$ °C; (\circ) $T = 25$ °C; (\triangle) $T = 55$ °C.

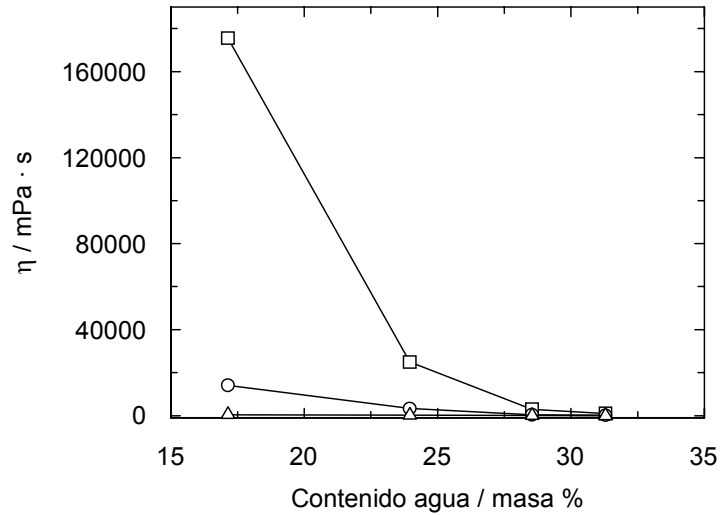


Figura 94. Efecto del contenido en agua frente al valor de la viscosidad para la miel M_H a diferentes temperaturas: (\square) $T = 7\text{ }^\circ\text{C}$; (\circ) $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; (\triangle) $T = 55\text{ }^\circ\text{C}$.

En las figuras 92, 93 y 94, se puede apreciar un comportamiento similar. Se observa en todos los casos la gran influencia que tiene el contenido en agua en el valor de la viscosidad, así como el valor de la temperatura a la que es sometida la muestra.

Si se analizan todos los datos obtenidos en este estudio de manera conjunta, (figura 95) se puede concluir que no existen diferencias apreciables en el valor de la viscosidad para los distintos tipos de mieles que se han estudiado. De esta manera se puede decir que el tipo de miel no es una condición a tener en cuenta a la hora de tomar decisiones sobre el diseño de unidades o condiciones de operación en el que tengan importancia el valor de la viscosidad.

En estudios anteriores⁹⁶ Junzheng y Changying desarrollaron una ecuación de regresión múltiple, que relaciona la temperatura con el contenido en agua. Dicha ecuación responde a una expresión como la mostrada en la ecuación 33.

$$\eta = a \cdot e^{(b \cdot W + c \cdot T)} \quad (33)$$

donde η es la viscosidad; w es el contenido en agua; T es la temperatura en grados centígrados; a y c son parámetros de ajuste. Empleando esta ecuación para ajustar los datos experimentales obtenidos en este estudio y en la figura 96 se puede observar que los resultados son satisfactorios.

Los valores obtenidos en este trabajo para los parámetros de ajuste (a , b y c) para las mieles con denominación específica *Mel de Galicia* ($19,2 \cdot 10^6$ mPa·s, $-0,30\%^{-1}$ y $-0,085$ °C⁻¹ respectivamente) han sido similares a los obtenidos por Junzheng y Changying ($14,2 \cdot 10^6$ mPa·s, $-0,31\%^{-1}$ y $-0,085$ °C⁻¹ respectivamente) empleando mieles de origen chino.

Dicha ecuación (ecuación 33), y el ajuste de los datos experimentales incide en la gran importancia de estos dos parámetros (contenido en agua y temperatura) sobre el valor de la viscosidad.

⁹⁶ Junzheng, P.; Changying, J. General rheological model for natural honeys in China. *Journal of Food Engineering*, 1998, 36, 165.

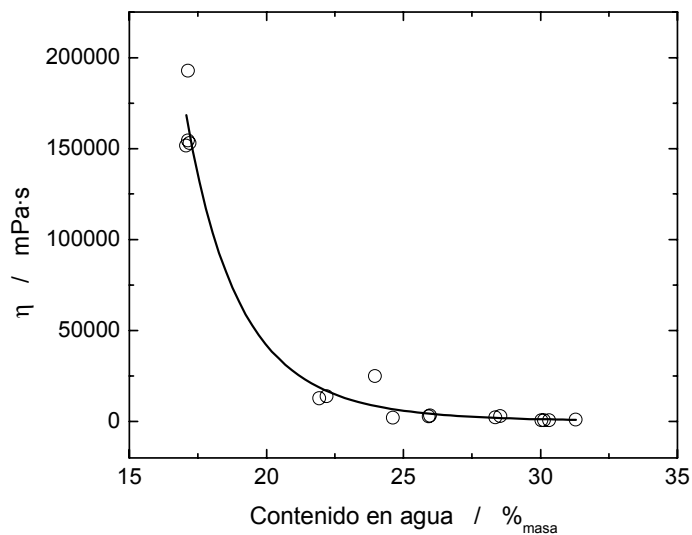


Figura 95. Efecto del contenido en agua en la viscosidad para todas las mieles estudiadas. $T = 7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

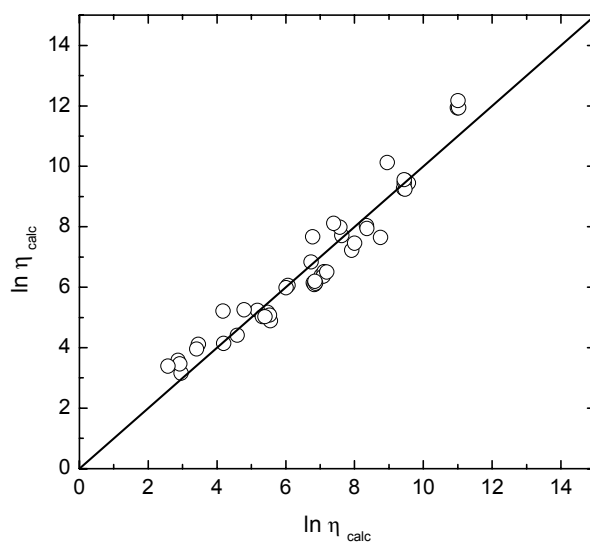


Figura 96. Comparación entre valores experimentales de viscosidad a diferentes temperaturas y valores calculados utilizando la ecuación desarrollada por Junzheng y Changying (ecuación 33).

4.1.14. Influencia de la composición sobre la viscosidad aparente.

Como último punto del análisis de la viscosidad en mieles de origen gallego, y una vez llevadas a cabo la determinación de la viscosidad aparente bajo las distintas condiciones, tanto de gradiente de velocidad como de temperatura, se ha procedido a analizar la influencia de la composición de las mieles objeto de análisis en el presente trabajo de investigación sobre el valor de la viscosidad aparente determinada dentro de los rangos de trabajo empleados en los anteriores apartados.

Para analizar la influencia de la composición se ha empleado los dos parámetros determinados al comienzo de la sección de resultados y discusión de la tesis doctoral, es decir, el contenido en agua y de azúcares globales de cada una de las mieles estudiadas.

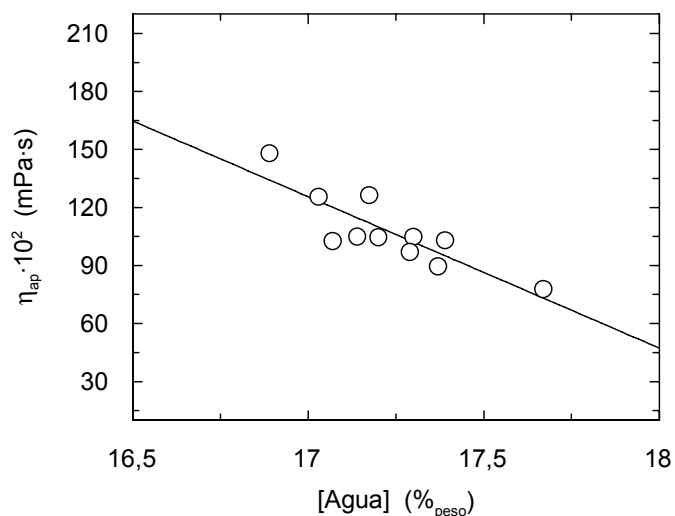


Figura 97. Efecto del contenido en agua sobre el valor de la viscosidad aparente. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. $\dot{\gamma} = 1,40 \text{ s}^{-1}$.

De esta manera, en la figura 97 se ha pretendido analizar el efecto del contenido en agua sobre la viscosidad aparente para la totalidad de las mieles a un valor constante de gradiente de velocidad y a la temperatura de 25 °C.

En dicha figura se observa claramente que el contenido en agua provoca la disminución de la viscosidad aparente aunque todas las mieles se sitúan en valores relativamente parecidos de contenido en agua, lo cual nos indica la importancia de este parámetro de la composición, ya que sin haber variaciones substanciales en lo que respecta a la cantidad de agua presente en las mieles analizadas, se observa un efecto relativamente acusado.

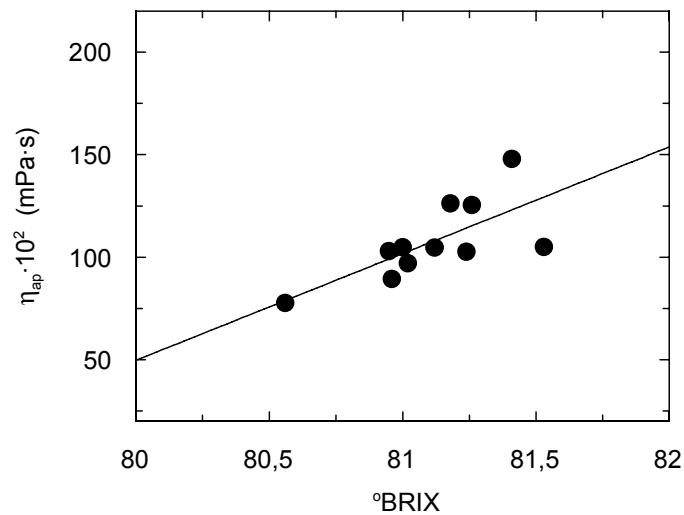


Figura 98. Efecto del contenido en azúcar sobre el valor de la viscosidad aparente. $T = 25 \text{ °C}$. $\gamma = 1,40 \text{ s}^{-1}$.

Por su parte se ha llevado a cabo un análisis semejante con el fin de analizar el efecto de la cantidad de azúcar presente en las mieles sobre la viscosidad. Ya se comentó con anterioridad y apoyado en estudios bibliográficos desarrollados por otros

grupos de investigación que una mayor presencia de azúcar⁹⁷ en un fluido provoca un incremento de su viscosidad. La comparativa realizada con este fin se muestra en la figura 98, y nuestros datos experimentales confirman las hipótesis anteriormente formulada, ya que se observa que la viscosidad aparente aumenta su valor cuando el valor de los grados Brix, y por lo tanto el contenido en azúcar, aumenta continuamente.

Los comportamientos analizados previamente a la temperatura de 25 °C y un valor de gradiente de velocidad de 1,40 s⁻¹ han sido similares que los encontrados para otras temperaturas y el mismo de gradiente de velocidad, como se puede ver en las figuras 99 y 100.

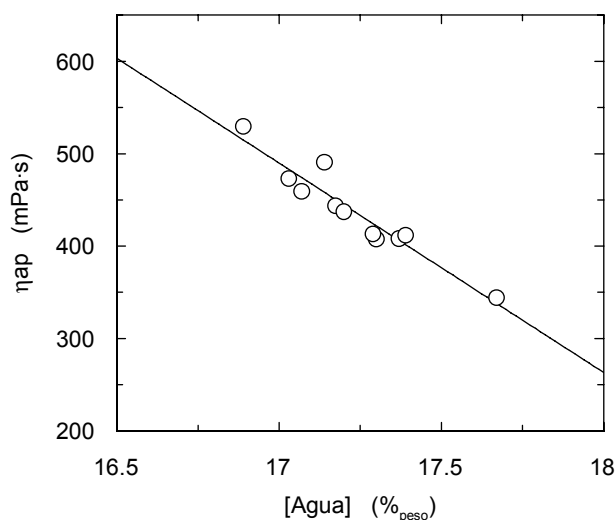


Figura 99. Efecto del contenido en agua sobre el valor de la viscosidad aparente. T = 55 °C. $\gamma = 1,40 \text{ s}^{-1}$.

⁹⁷ Mossel, B.; Bhandari, B.; D'Arcy, B.; Caffin, N. Determination of Viscosity of Some Australian Honneys Based on Composition. *International Journal of Food Properties*, 2003, 6, 87.

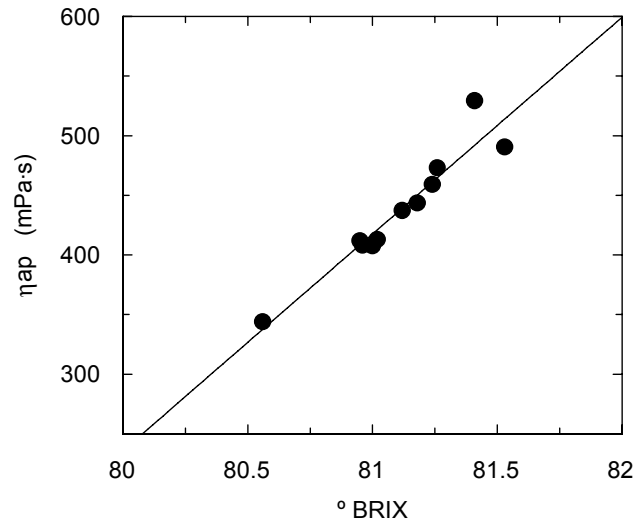


Figura 100. Efecto del contenido en sólidos sobre el valor de la viscosidad aparente. $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\gamma = 1,40\text{ s}^{-1}$.

4.2. Reología de dispersiones de hidrocoloides.

4.2.1. Determinación de la viscosidad intrínseca y peso molecular medio.

Respecto a los polímeros empleados en este estudio, existen ciertas características típicas de este tipo de compuestos que deben ser conocidas, ya que permiten caracterizar completamente los polímeros. Por esta razón se consideró interesante aportar más información sobre ellos y por lo tanto calcular un parámetro de gran interés como es la viscosidad intrínseca. Para ello, se empleó un método basado en la aplicación conjunta de las ecuaciones de Huggins y Kramer (ecuaciones 34 y 35).

$$\frac{\eta_e}{c} = [\eta] + k_1 \cdot [\eta]^2 \cdot c \quad (34)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + k_2 \cdot [\eta]^2 \cdot c \quad (35)$$

donde $\eta_e = (\eta - \eta_s) / \eta_s$ y $\eta_r = \eta / \eta_s$, son la viscosidad específica y la viscosidad relativa, η y η_s son la viscosidad de las disoluciones y del disolvente (agua) respectivamente.

Para calcular la viscosidad dinámica a partir de la viscosidad cinemática se empleó la ecuación 44. El producto de la viscosidad cinemática y la densidad de las distintas dispersiones de polímeros permite calcular el valor de la viscosidad dinámica.

$$\eta = \nu \cdot \rho \quad (36)$$

Los valores de la densidad para las disoluciones acuosas de los polímeros analizados se muestran en la figura 101. Se observa que a medida que la concentración de polímero aumenta en el seno de la disolución, el valor de la densidad se incrementa continuamente. Este comportamiento está de acuerdo con estudios previos desarrollados

por otros investigadores en los cuales se observó un comportamiento semejante para distintos tipos de polímeros⁹⁸.

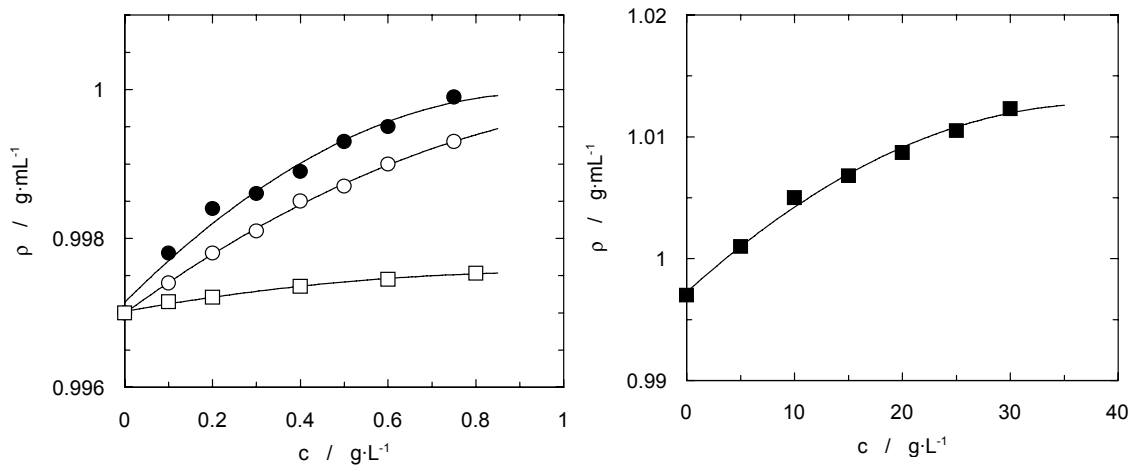


Figura 101. Influencia de la composición sobre el valor de la densidad en dispersiones acuosas de carboximetil celulosa (○), alginato (●), κ-carragenato (□) y goma arábica (■). T = 25 °C.

Como se comentó con anterioridad, utilizando el valor de la densidad y de la viscosidad cinemática se ha podido conocer el valor de la viscosidad dinámica que ha sido empleada para el ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones 34 y 35. En las figuras 102 a 105 se muestran los ajustes de las ecuaciones de Huggins y Kramer para los distintos polímeros estudiados en el presente trabajo de investigación. Con el fin de aplicar las ecuaciones 34 y 35 se han empleado distintas concentraciones de polímero en las disoluciones acuosas, en las cuales la viscosidad relativa estuvo comprendida entre 1,2 y 1,6 con el fin de asegurar una buena precisión y linealidad en la extrapolación hasta concentración de polímero igual a cero. El valor obtenido a concentración de

⁹⁸ Cancela, M. A.; Álvarez, E.; Maceiras, R. Effects of temperature and concentration on carboxymethyl-cellulose with sucrose rheology. *Journal of Food Engineering*, 2005, 71, 419.

polímero igual a cero es el correspondiente a la viscosidad intrínseca. En la tabla 28 se muestran los valores determinados para la viscosidad intrínseca de cada polímero.

Tabla 28. Valores de viscosidad intrínseca para los polímeros estudiados.

<i>Polímero</i>	<i>Visc. Intrínseca</i> <i>L·g⁻¹</i>
<i>Carbox. Celulosa</i>	0,64
<i>Alginato</i>	1,06
<i>κ-Carragenato</i>	6,03
<i>Goma Arábica</i>	$1,8 \cdot 10^{-2}$

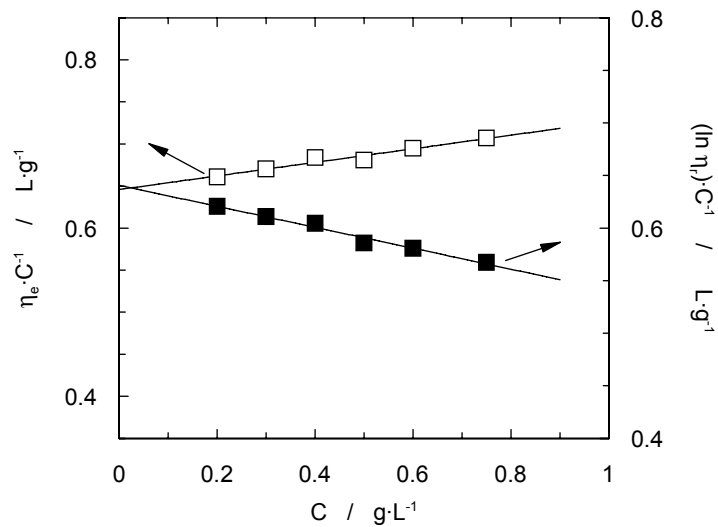


Figura 102. Determinación de la viscosidad intrínseca para carboximetil celulosa, empleando las ecuaciones aportadas por Huggins y Kramer.

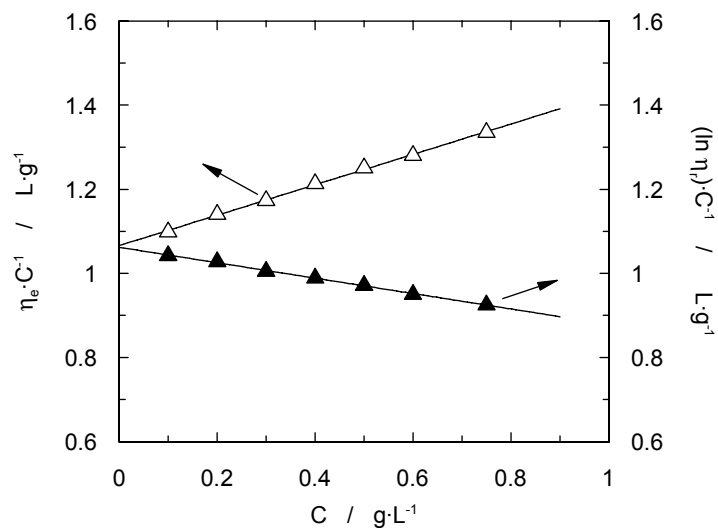


Figura 103. Determinación de la viscosidad intrínseca para alginato, empleando las ecuaciones aportadas por Huggins y Kramer.

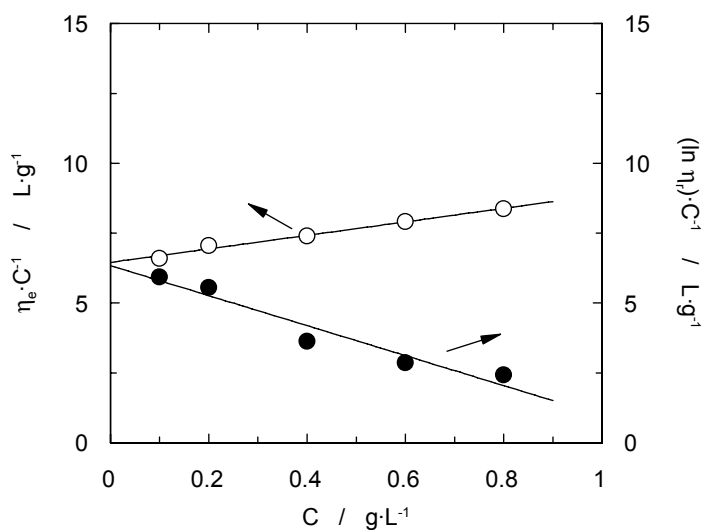


Figura 104. Determinación de la viscosidad intrínseca para κ-carragenato empleando las ecuaciones aportadas por Huggins y Kramer.

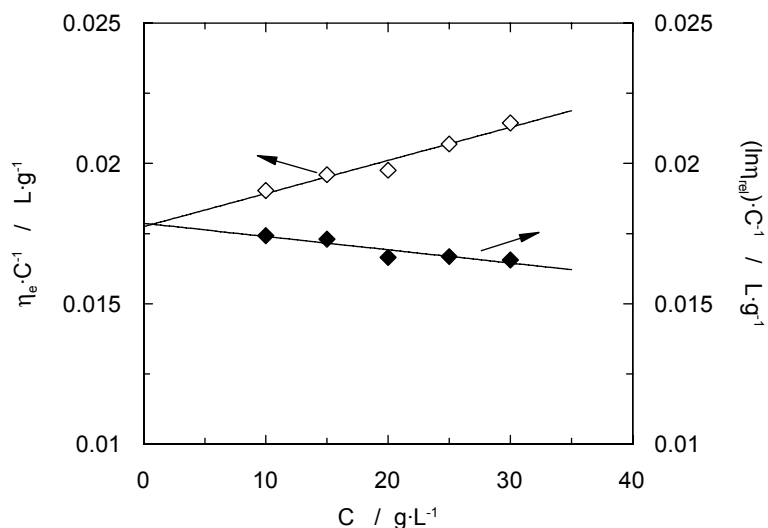


Figura 105. Determinación de la viscosidad intrínseca para goma arábiga, empleando las ecuaciones aportadas por Huggins y Kramer.

Una vez determinado el valor de la viscosidad intrínseca para cada uno de los polímeros, se procedió a calcular el peso molecular medio de cada uno de los aditivos empleados, mediante el uso de la ecuación de Mark-Houwink (ecuación 37). Los valores de las constantes de Mark-Houwink para estos polímeros fueron obtenidos a partir de estudios previos bibliográficos^{99,100,101,102}.

⁹⁹ Eremeeva, T. E.; Bykova, T. O. SEC of mono-carboxymethyl cellulose (CMC) in a wide range of pH; Mark-Houwink constants. *Carbohydrate Polymers*, 1998, 36, 319.

¹⁰⁰ Martinsen, A.; Skjåk-Bræk, G.; Smidsrød, O. Comparison of different methods for determination of molecular weight and molecular weight distribution of alginates. *Carbohydrate Polymers*, 1991, 15, 171.

¹⁰¹ Ramakrishnan, S.; Gerardin, C.; Prud'homme, R. K. Syneresis of carrageenan gels: NMR and rheology. *Soft Materials*, 2004, 2, 145.

¹⁰² Idris, O.H.M.; Williams, P.A.; Phillips, G.O. Characterization of gum from Acacia Senegal trees of different ages and location using multidetection gel permeation chromatography. *Food Hydrocolloids*, 1998, 12, 379.

$$[\eta] = K \cdot P_m^a \quad (37)$$

En la tabla 29 se muestran los valores de las constantes de Mark-Houwink así como de los valores de pesos moleculares medios calculados a partir de valores de viscosidad intrínseca.

Tabla 29. Constantes de Mark-Houwink y pesos moleculares calculados.

	<i>Carbox. Celulosa</i>	<i>Alginato</i>	<i>κ-Carragenato</i>	<i>Goma Arábica</i>
<i>K / dl·g⁻¹</i>	5,37·10 ⁻⁴	7,30·10 ⁻⁵	8,84·10 ⁻⁵	1,3·10 ⁻⁴
<i>a</i>	0,73	0,92	0,86	0,53
<i>P_m / kD</i>	386	410	6440	845

Los parámetros de Mark-Houwink dependen del sistema polímero-disolvente. Por ejemplo valores del parámetro *a* entorno a 0,8 indican que el disolvente es muy adecuado. Aunque éste parámetro también está influenciado por la flexibilidad del polímero. Generalmente el parámetro *a* tiende a variar entre 0,5 y 0,8 para conformaciones de cadenas flexibles, mientras que varía entre 0,8 y 1 para macromoléculas rígidas. En el caso del parámetro *k* tiende a disminuir cuando lo hace el parámetro *a*¹⁰³.

¹⁰³ Moreira, J. C.; da Silva, I. F. Wang, S. H.; Valgo, D. T. Determinação das Constantes K e α da Equação de Mark-Houwink de Poli(p-acetóxiestireno). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2004, 14, 80.

4.2.2. Comportamiento reológico de dispersiones de polímeros.

Distintos investigadores han estudiado el comportamiento reológico de disoluciones acuosas de distintos polímeros^{104, 105, 106}. La mayoría de estos estudios concluían que estas disoluciones tenían un comportamiento no newtoniano de tipo pseudoplástico en casi todos los casos estudiados. En el presente estudio, se han realizado experimentos similares empleando los polímeros usados en este estudio.

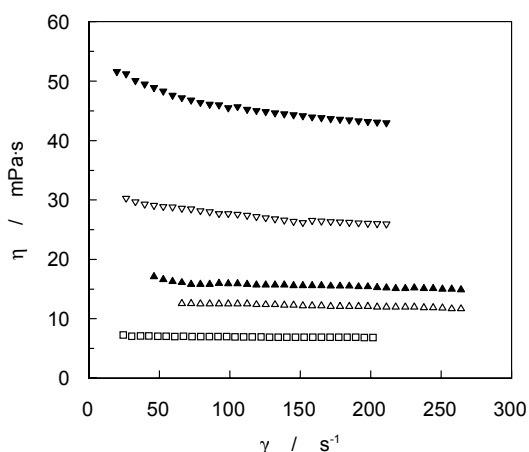


Figura 106. Viscosidad vs gradiente de velocidad para disoluciones acuosas de carboximetil celulosa a T = 20 °C. 2 g·L⁻¹ (□), 4 g·L⁻¹ (Δ), 6 g·L⁻¹ (▲), 8 g·L⁻¹ (▽), 10 g·L⁻¹ (▼)

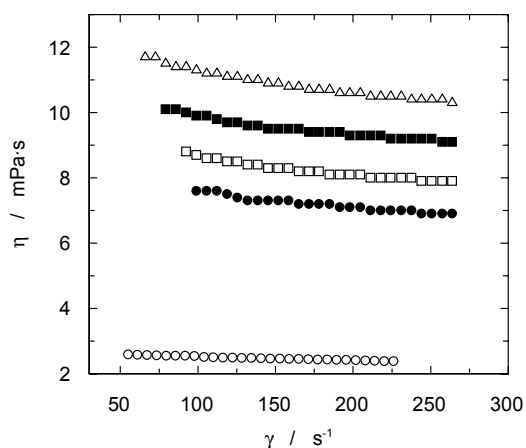


Figura 107. Viscosidad vs gradiente de velocidad para disoluciones acuosas de alginato. T = 20 °C. 0,3 g·L⁻¹ (○), 0,6 g·L⁻¹ (●), 1,0 g·L⁻¹ (□), 1,25 g·L⁻¹ (■), 1,5 g·L⁻¹ (Δ).

¹⁰⁴ Lindberg, J. J.; Sirviö, H.; Martinma, J. Rheological studies on CMC. *Cellulose Chemical Technology*, 1987, 21, 379.

¹⁰⁵ King, K. Changes in the functional properties and molecular weight of sodium alginate following g irradiation. *Food Hydrocolloids*, 1994, 8, 83.

¹⁰⁶ Gómez-Díaz, D.; Navaza, J. M. Rheology of aqueous solutions of food additives: Effect of concentration, temperature and blending. *Journal of Food Engineering*, 2003, 56, 387.

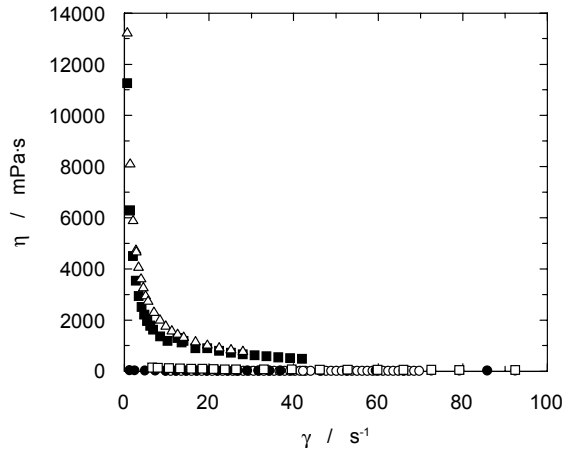


Figura 108. Viscosidad vs gradiente de velocidad para disoluciones acuosas de κ -carragenato a $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (\circ), $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (\bullet), $6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (\square), $8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (\blacksquare), $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Δ).

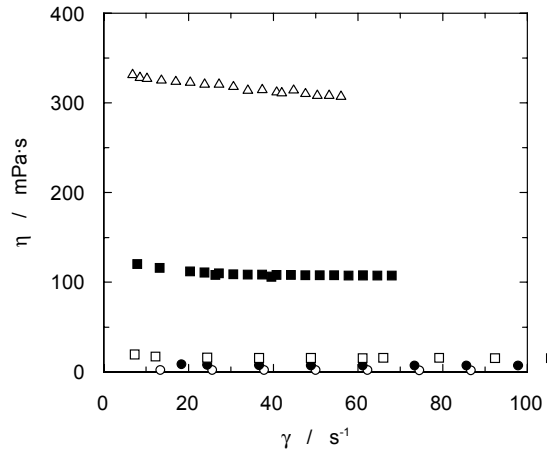


Figura 109. Viscosidad vs gradiente de velocidad para disoluciones acuosas de goma arábica. $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (\circ), $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (\bullet), $150\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (\square), $300\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (\blacksquare), $400\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Δ).

En las figuras 106-109 se muestran ejemplos de los resultados experimentales obtenidos para distintas disoluciones acuosas formadas por distintos polímeros, respecto a la influencia del gradiente de velocidad sobre el comportamiento reológico.

En base a los resultados experimentales mostrados en dichas figuras en los cuales se evalúa el efecto del gradiente de velocidad aplicado a las distintas dispersiones de polímeros, así como el efecto de la concentración de estas sustancias en el seno de la fase líquida, se puede observar que existe una clara influencia en todos los casos del gradiente de velocidad aplicado por el husillo. Dicho efecto ha provocado para todos los polímeros empleados, una disminución del valor de la viscosidad aparente a medida que el valor del gradiente de velocidad aumentaba. Dicha disminución era más acusada a valores de gradiente más bajos (en el rango analizado), observándose una tendencia hacia un valor prácticamente constante en el valor de la viscosidad a valores elevados del gra-

diente de velocidad. Para el caso de disoluciones acuosas de κ -carragenato se observa que el efecto del gradiente de velocidad sobre la viscosidad aparente es mucho más importante, que para el resto de disoluciones acuosas de los otros polímeros.

El comportamiento descrito en el párrafo anterior sobre la influencia del gradiente de velocidad, muestra una tendencia relacionada con los fluidos de tipo no newtoniano, y más concretamente de los pseudoplásticos, los cuales bajo un aumento del gradiente aplicado, o del esfuerzo, tienden a disminuir su viscosidad¹⁰⁷.

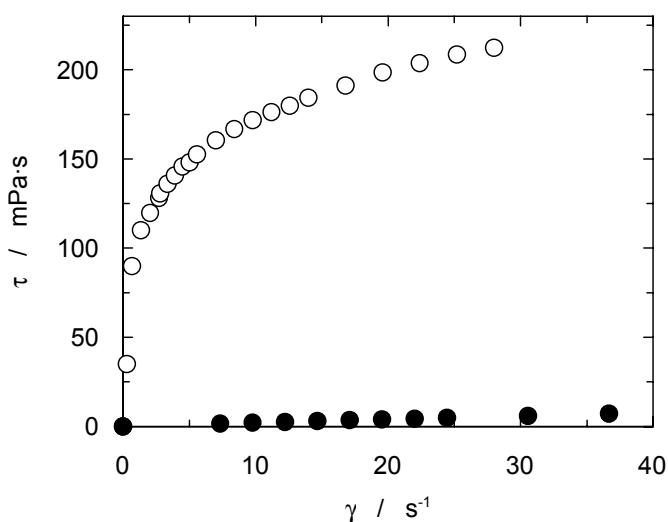


Figura 110. Efecto del gradiente de velocidad y la concentración de polímero sobre el valor del esfuerzo. T = 20 °C. (○) [κ-carragenato] = 10 g·L⁻¹, (●) [κ-carragenato] = 4 g·L⁻¹.

De igual manera, la influencia de la concentración de cada uno de los polímeros sobre el comportamiento reológico o sobre la magnitud de la viscosidad se observa

¹⁰⁷ Cheng, H. N.; Takai, M; Ekong, E. A. Rheology of carboxymethyl cellulose made from bacterial cellulose. *Macromolecular Symposia*, 1999, 140, 145.

también de manera clara. A medida que la presencia de cada uno de los polímeros aumenta en la fase líquida, se produce un claro aumento del valor de la viscosidad.

Respecto a la influencia del gradiente de velocidad sobre el valor del esfuerzo, en la figura 110 se muestra un ejemplo de los resultados obtenidos, concretamente para disoluciones acuosas de κ -carragenato, a dos concentraciones distintas. Se observa que no existe una relación lineal, lo cual es más destacable a la mayor concentración mostrada. Dicha desviación respecto a la linealidad también indica que el comportamiento de este tipo de sistemas se aleja del correspondiente a fluidos de tipo newtoniano.

Los resultados experimentales de esfuerzo *vs* gradiente y de viscosidad *vs* gradiente fueron ajustados al modelo de *Ostwald* o Ley de la Potencia cuya expresión también relaciona la viscosidad aparente y el gradiente de velocidad como se muestra en la ecuación 39. Los parámetros reológicos (n y k) han sido calculados linealizando las ecuaciones 38 ó 39.

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (38)$$

$$\eta_{\text{app}} = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (39)$$

Las representaciones gráficas (por ejemplo la figura 111) muestran el buen comportamiento del modelo de *Ostwald* en el ajuste de los resultados experimentales.

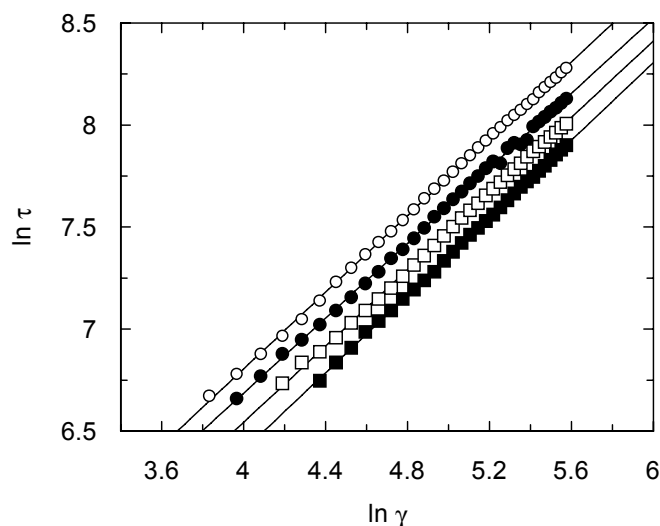


Figura 111. Efecto de la temperatura y el gradiente de velocidad sobre el esfuerzo para la carboximetil celulosa. $[CMC] = 5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (○), $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ (●), $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ (□), $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ (■).

Con respecto a los parámetros reológicos, los resultados obtenidos tras los ajustes de los datos experimentales a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ se muestran en las tablas 30-33. En estas tablas, y para todas las disoluciones de los distintos polímeros, se puede observar que el índice de comportamiento, n , toma valores inferiores a 1, lo cual indica el carácter pseudoplástico de este tipo de dispersiones, lo cual confirma las conclusiones previas obtenidas a partir de los datos experimentales de la viscosidad respecto al gradiente de velocidad.

La magnitud tanto del índice de comportamiento como del índice de consistencia es diferente en función del polímero empleado, así como de la composición. El índice de comportamiento da idea de la proximidad al comportamiento newtoniano, mientras que el índice de consistencia da idea de la magnitud del valor de la viscosidad.

Tabla 30. Parámetros reológicos correspondientes al modelo de Ostwald para dispersiones acuosas de carboximetil celulosa. T = 20 °C.

$[\text{Carbox. Celulosa}] / \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	n	$k / \text{mPa}\cdot\text{s}^n$
2	0,972	8,84
4	0,946	15,38
6	0,921	31,30
8	0,907	48,00
10	0,898	60,40

Tabla 31. Parámetros reológicos correspondientes al modelo de Ostwald para dispersiones acuosas de alginato. T = 20 °C.

$[\text{Alginato}] / \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	n	$k / \text{mPa}\cdot\text{s}^n$
0,3	0,923	7,6
0,6	0,889	13
1,0	0,883	17,5
1,25	0,897	20,6
1,5	0,915	23,2
5	0,945	71,3

Tabla 32. Parámetros reológicos correspondientes al modelo de Ostwald para dispersiones acuosas de κ -carragenato. T = 20 °C.

$[\kappa\text{-Carragenato}] / \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	n	$k / \text{mPa}\cdot\text{s}^n$
2	0,948	16,8
4	0,918	33,4
6	0,656	311,2
8	0,435	1880
10	0,270	7320

Tabla 33. Parámetros reológicos correspondientes al modelo de Ostwald para dispersiones acuosas de goma arábica. T = 20 °C.

[Goma Arábica] g·L⁻¹	<i>n</i>	<i>k</i> mPa·s^{<i>n</i>}
40	0,942	3,5
100	0,956	8,7
150	0,967	16,7
300	0,982	119,8
400	0,985	352,4

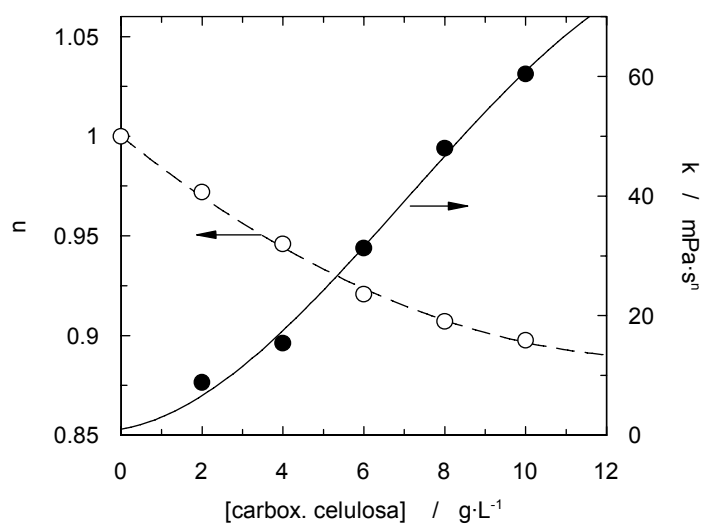


Figura 112. Influencia de la concentración de carboximetil celulosa sobre los parámetros reológicos, *n* (○), *k* (●).

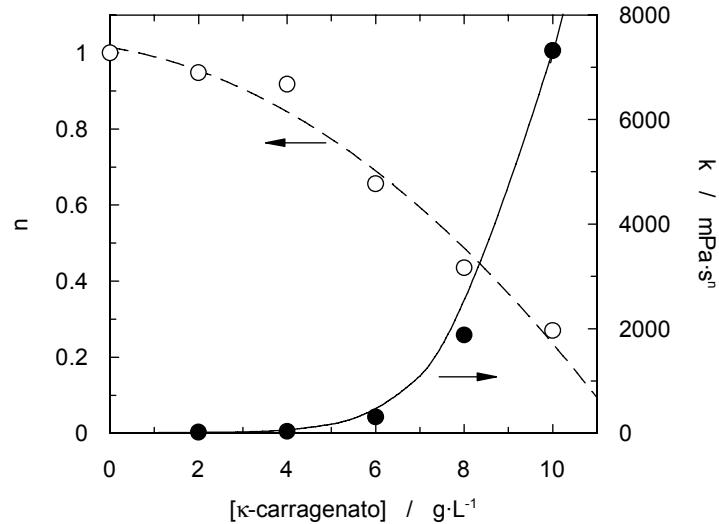


Figura 113. Influencia de la concentración de κ -carragenato sobre los parámetros reológicos, n (○), k (●). $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La influencia de la concentración, así como del tipo de polímero, también se muestra en las figuras 112 y 113 para facilitar el entendimiento de los resultados. En primer lugar se muestran los datos del índice de comportamiento y del índice de consistencia para disoluciones acuosas de carboximetil celulosa y κ -carragenato. El comportamiento observado para ambos sistemas es relativamente parecido, ya que un aumento en la concentración de polímero provoca una disminución continua del índice de comportamiento, alejándose cada vez más del comportamiento newtoniano. Cuando se comparan ambos polímeros se observa que el índice de comportamiento para las dispersiones acuosas de κ -carragenato toma valores mucho menores que los calculados para las dispersiones acuosas de carboximetil celulosa.

Por su parte, respecto a la influencia sobre el índice de consistencia, se observa el comportamiento contrario, ya que se produce un aumento a medida que la concentra-

ción de polímero se incrementa en la disolución acuosa. El aumento observado es distinto para cada uno de los polímeros, mientras que para disoluciones acuosas de carboximetil celulosa, el aumento se aproxima a una tendencia lineal. En el caso de disoluciones acuosas de κ -carragenato, el aumento es de tipo exponencial, ya que a partir de una concentración entorno a $6\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, pequeñas modificaciones en la concentración de polímero provocan grandes incrementos en el valor del índice de consistencia.

Cuando se analizan los resultados obtenidos para los otros dos polímeros empleados en el presente estudio (alginato y goma arábica), los resultados son ligeramente diferentes que los previamente comentados (ver figuras 114 y 115). Respecto al índice de consistencia, los resultados son coincidentes con los comportamientos previos obtenidos para disoluciones acuosas de carboximetil celulosa y κ -carragenato. Pero existen diferencias importantes respecto a la tendencia observada para el índice de comportamiento. Para estos dos polímeros (alginato y goma arábica) se observa que a medida que la concentración de ambos polímeros aumenta, se produce una disminución en el valor del índice de comportamiento, al igual que para los otros polímeros anteriormente analizados, pero llega un cierto valor de concentración que produce un mínimo en el valor del índice de comportamiento, y posteriormente, al continuar aumentando la concentración de polímero se observa un aumento del índice de comportamiento acercándose nuevamente a valores cercanos a la unidad y por lo tanto a un comportamiento de tipo newtoniano. Mothé y Rao¹⁰⁸ observaron un comportamiento similar cuando el polímero estudiado era goma *cashew*. En la figura 116 se muestra el comportamiento observado por estos investigadores, el cual es similar al que presenta las disoluciones de alginato y de goma arábica.

¹⁰⁸ Mothé, C. G.; Rao, M. A. Rheological behavior of aqueous dispersions of cashew gum and gum arabic: effect of concentration and blending. *Food Hydrocolloids*, 1999, 13, 501.

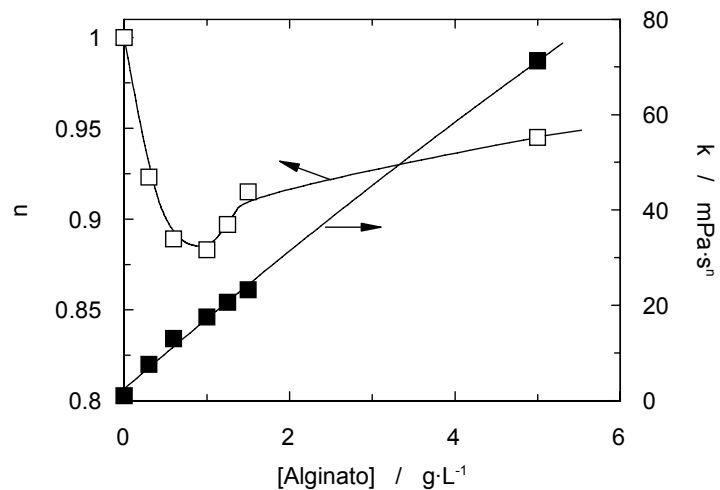


Figura 114. Influencia de la concentración de alginato sobre los parámetros reológicos, n (○), k (●). $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

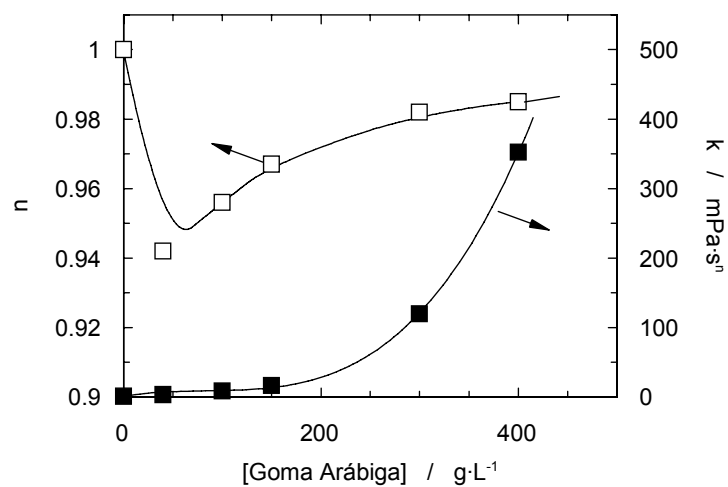


Figura 115. Influencia de la concentración de goma arábica sobre los parámetros reológicos, n (○), k (●). $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

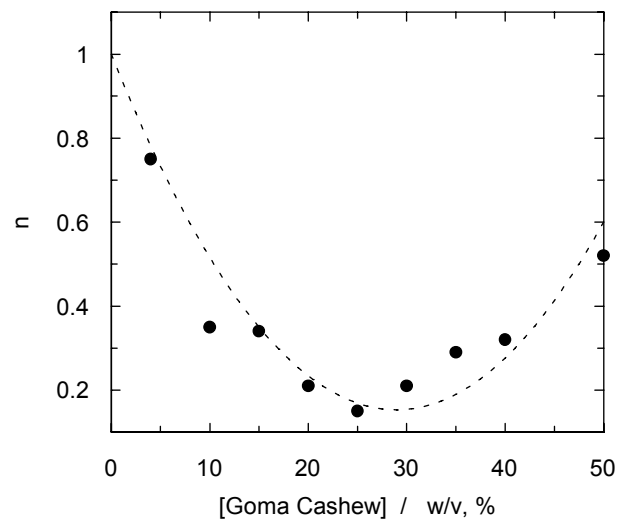


Figura 116. Influencia de la concentración de goma “Cashew” sobre el índice de comportamiento, n , determinado por Mothé y Rao¹⁰⁹. T = 20 °C.

¹⁰⁹ Mothé, C. G.; Rao, M. A. Rheological behavior of aqueous dispersions of cashew gum and gum arabic: effect of concentration and blending. *Food Hydrocolloids*, 1999, 13, 501.

4.2.3. Efecto de la temperatura sobre el comportamiento reológico.

También se ha estudiado el efecto que causa la temperatura sobre el comportamiento reológico de estas mismas disoluciones de polímeros. En todos los casos, un descenso en el valor experimental de la viscosidad aparente fue detectado al incrementar la temperatura.

En la figura 117 se muestra un ejemplo de la influencia de la temperatura sobre el valor de la viscosidad, y sobre el comportamiento reológico. Como se comentó anteriormente, se observa una disminución tanto en el valor de la viscosidad como en el correspondiente al esfuerzo cortante.

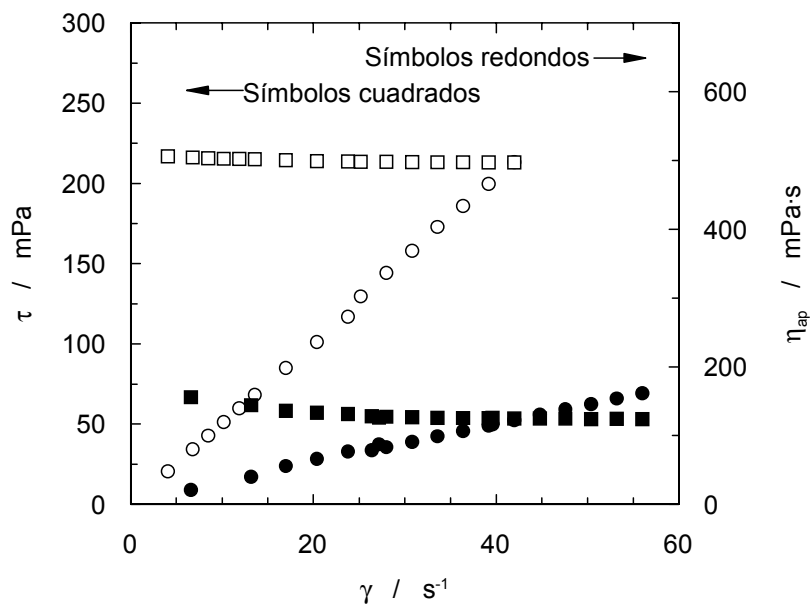


Figura 117. Influencia del gradiente de velocidad y la temperatura sobre el valor del esfuerzo y la viscosidad aparente. [GA] = 400 g·L⁻¹. (○) esfuerzo a 10°C; (●) esfuerzo a 50 °C; (□) viscosidad aparente a 10 °C; (■) viscosidad aparente a 50 °C.

Un ejemplo de la influencia que tiene esta variable de operación (temperatura) sobre los parámetros reológicos de Ostwald se puede observar en las figuras 118 y 119, más concretamente para el índice de consistencia. Se observa que la concentración de polímero provoca un aumento del índice de consistencia, mientras que la temperatura produce el efecto contrario, pudiendo causar importantes modificaciones (ver figura 119).

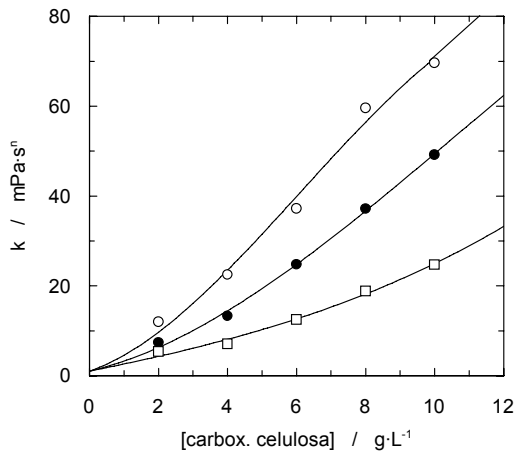


Figura 118. Influencia de la concentración de carboximetil celulosa sobre el índice de consistencia, k , a distintas temperaturas $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (○), $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (●), $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (□).

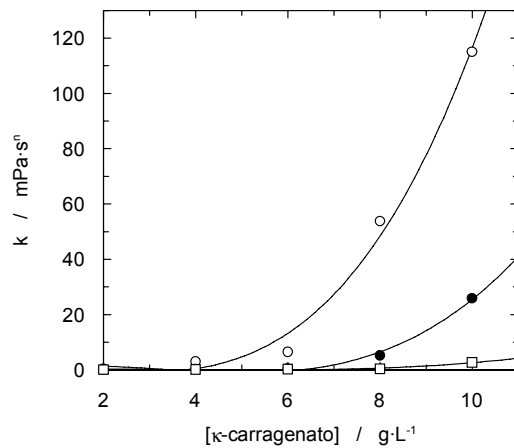


Figura 119. Influencia de la concentración de κ -carragenato sobre el índice de comportamiento, n , a distintas temperaturas. $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (○), $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (●), $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (□).

En las tablas 34-41 se muestra la influencia de la temperatura sobre el valor de los parámetros reológicos del modelo de Ostwald para las distintas dispersiones analizadas para cada uno de los hidrocoloides.

Tabla 34. Valores obtenidos para el índice n en dispersiones acuosas de carboximetil celulosa a distintos valores de concentración de polímero y temperatura.

[Carbox. Celulosa] g·L⁻¹	T / °C				
	10	20	30	40	50
2	0,964	0,972	0,982	0,981	0,988
4	0,937	0,946	0,953	0,960	0,969
6	0,911	0,921	0,932	0,946	0,955
8	0,891	0,907	0,922	0,936	0,946
10	0,874	0,898	0,914	0,928	0,938

Tabla 35. Valores obtenidos para el índice k en dispersiones acuosas de carboximetil celulosa a distintos valores de concentración de polímero y temperatura.

[Carbox. Celulosa] g·L⁻¹	T / °C				
	10	20	30	40	50
2	12,01	8,84	7,40	5,62	5,37
4	22,48	15,38	13,31	9,75	7,08
6	37,24	31,30	24,80	17,20	12,50
8	59,59	48,00	37,20	26,80	18,80
10	69,65	60,40	49,20	39,39	24,72

Tabla 36. Valores obtenidos para el índice n en dispersiones acuosas de κ -carragenato a distintos valores de concentración de polímero y temperatura.

[κ-Carragenato] g·L⁻¹	T / °C				
	10	20	30	40	50
2	0,793	0,948	0,975	0,975	0,987
4	0,602	0,918	0,943	0,957	0,982
6	0,550	0,656	0,870	0,934	0,941
8	0,371	0,435	0,662	0,870	0,935
10	0,245	0,270	0,404	0,664	0,900

Tabla 37. Valores obtenidos para el índice k en dispersiones acuosas de κ -carragenato a distintos valores de concentración de polímero y temperatura.

[κ-Carragenato] $g \cdot L^{-1}$	$T / ^\circ C$				
	10	20	30	40	50
2	38,44	16,79	12,52	12,47	8,39
4	305,66	33,40	23,50	18,12	13,54
6	652,80	311,15	48,08	27,56	23,57
8	5380	1880	515,9	49,01	36,73
10	11500	7320	2590	970.1	270,0

Tabla 38. Valores obtenidos para el índice n en dispersiones acuosas de alginato a distintos valores de concentración de polímero y temperatura.

[Alginato] $g \cdot L^{-1}$	$T / ^\circ C$				
	10	20	30	40	50
0,3	0,903	0,923	0,95	0,96	0,976
0,6	0,872	0,889	0,911	0,932	0,947
1,0	0,861	0,883	0,908	0,923	0,939
1,25	0,882	0,897	0,916	0,935	0,952
1,5	0,894	0,915	0,935	0,946	0,963
5	0,949	0,956	0,962	0,967	0,974

Tabla 39. Valores obtenidos para el índice k en dispersiones acuosas de alginato a distintos valores de concentración de polímero y temperatura.

[Alginato] $g \cdot L^{-1}$	$T / ^\circ C$				
	10	20	30	40	50
0,3	14,8	7,6	4,9	4,1	3,1
0,6	24,3	13	8,8	6,6	5,5
1,0	29,5	17,5	13,1	9,4	7,5
1,25	33,4	20,5	15,6	11,7	9,2
1,5	36,8	23,5	18,2	14,2	11,2
5	85,5	66,3	55,6	45,0	34,6

Tabla 40. Valores obtenidos para el índice n en dispersiones acuosas de goma arábica a distintos valores de concentración de polímero y temperatura.

[Goma Arábica] g·L⁻¹	T / °C				
	10	20	30	40	50
40	0,932	0,942	0,947	0,956	0,961
100	0,950	0,956	0,964	0,970	0,978
150	0,962	0,967	0,972	0,978	0,986
300	0,974	0,982	0,986	0,992	0,999
400	0,978	0,985	0,989	0,995	1,002

Tabla 41. Valores obtenidos para el índice k en dispersiones acuosas de goma arábica a distintos valores de concentración de polímero y temperatura.

[Goma Arábica] g·L⁻¹	T / °C				
	10	20	30	40	50
40	4,8	3,5	4,7	2	3
100	11,9	8,7	6,9	5,3	4,5
150	23,9	16,7	13,1	10,7	8,0
300	168,9	119,8	86,0	62,2	44,0
400	488,3	352,4	266,4	207,8	164,9

En las figuras 120-123 se muestra la representación gráfica de los valores listados en las tablas 34-41. A la vista de los resultados calculados para el índice de comportamiento y el de consistencia respecto a la influencia de la temperatura, respecto al primero de ellos, se observa que a medida que la temperatura es mayor, el índice de comportamiento aumenta su valor tendiendo a aproximarse a la unidad. Estos resultados experimentales muestran una pérdida de carácter no newtoniano en todos los casos a medida que se incrementa la temperatura (n aumenta su valor). La tendencia observada en todos los casos es de tipo lineal.

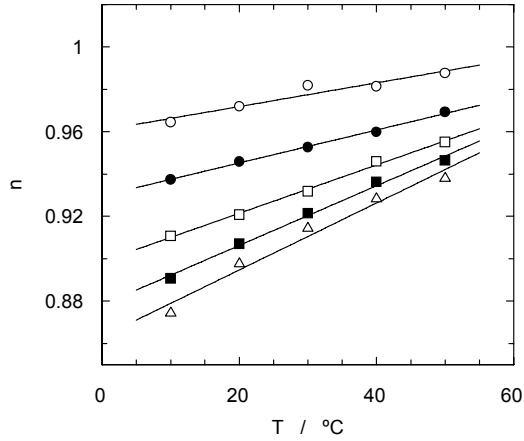


Figura 120. Influencia de la temperatura sobre el índice de comportamiento en disoluciones acuosas de carboximetil celulosa. 2 g·L⁻¹ (○), 4 g·L⁻¹ (●), 6 g·L⁻¹ (□), 8 g·L⁻¹ (■), 10 g·L⁻¹ (Δ).

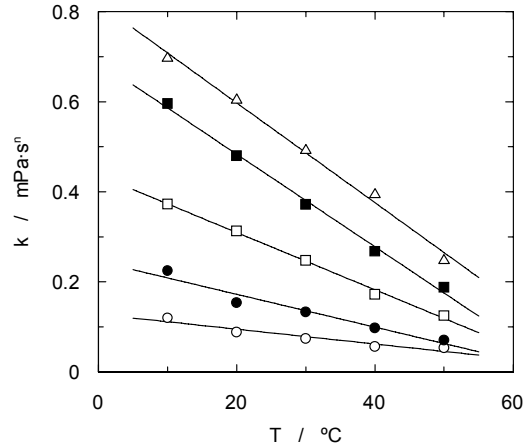


Figura 121. Influencia de la temperatura en el índice de consistencia en disoluciones acuosas de carboximetil celulosa. 2 g·L⁻¹ (○), 4 g·L⁻¹ (●), 6 g·L⁻¹ (□), 8 g·L⁻¹ (■), 10 g·L⁻¹ (Δ).

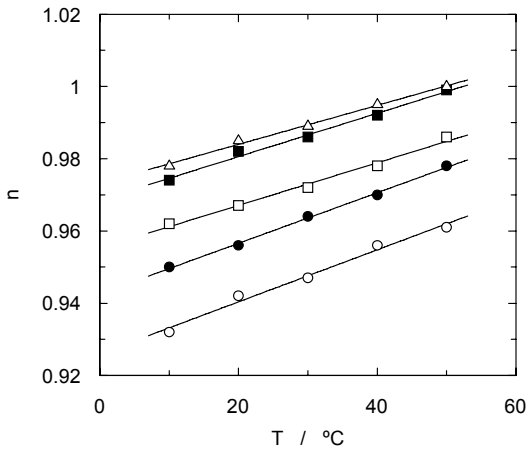


Figura 122. Influencia de la temperatura sobre el índice de comportamiento en disoluciones acuosas de Goma Arábica. 40 g·L⁻¹ (○), 100 g·L⁻¹ (●), 150 g·L⁻¹ (□), 300 g·L⁻¹ (■), 400 g·L⁻¹ (Δ).

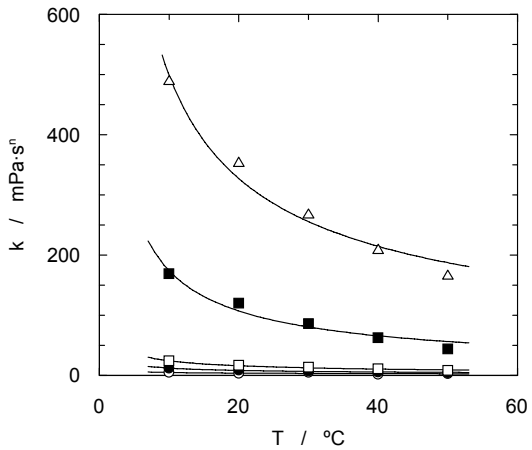


Figura 123. Influencia de la temperatura en el índice de consistencia en disoluciones acuosas de Goma Arábica. 40 g·L⁻¹ (○), 100 g·L⁻¹ (●), 150 g·L⁻¹ (□), 300 g·L⁻¹ (■), 400 g·L⁻¹ (Δ).

Por su parte, en relación a la influencia de la temperatura sobre el índice de consistencia, para todos los sistemas analizados, se observa una disminución continua a medida que se aumenta la temperatura. Este comportamiento es común si se tiene en cuenta que este parámetro está relacionado directamente con la magnitud de la viscosidad, y esta variable se encuentra altamente influenciada por la temperatura, provocando una disminución en su valor. Respecto a la tendencia observada para el índice de consistencia, se observaron distintos comportamientos en función del sistema analizado, obteniéndose tendencias tanto de tipo lineal, como de tipo potencial.

Representando el $\log k$ en vez de k (figuras 124 y 125) se observa que la pendiente de los ajustes lineales es similar. Esto permite ajustar los resultados del índice de consistencia calculados a partir de resultados experimentales mediante una expresión tipo como la que se muestra en la ecuación 40. Los parámetros a ajuste (A y B) se muestran en la tabla 42.

$$\log k = A + B \cdot T \quad (40)$$

Tabla 42. Parámetros de la ecuación 48 para los distintos sistemas analizados.

<i>[CMC]</i> <i>g·L⁻¹</i>	<i>A</i> / -	<i>B</i> <i>°C⁻¹</i>
<i>2</i>	1,14	-0,010
<i>4</i>	1.46	-0,012
<i>6</i>	1.72	-0,012
<i>8</i>	1.92	-0,013
<i>10</i>	1.99	-0,011
<i>[ALG]</i> <i>g·L⁻¹</i>	<i>A</i> / -	<i>B</i> <i>°C⁻¹</i>
<i>0,3</i>	1,26	-0,016
<i>0,6</i>	1,48	-0,016
<i>1,0</i>	1,57	-0,015
<i>1,25</i>	1,60	-0,015
<i>1,5</i>	1,64	-0,015
<i>[k-CAR]</i> <i>g·L⁻¹</i>	<i>A</i> / -	<i>B</i> <i>°C⁻¹</i>
<i>2</i>	1,62	-0,015
<i>4</i>	2,45	-0,030
<i>6</i>	3,14	-0,039
<i>8</i>	4,37	-0,059
<i>10</i>	4,59	-0,041
<i>[GA]</i> <i>g·L⁻¹</i>	<i>A</i> / -	<i>B</i> <i>°C⁻¹</i>
<i>40</i>	0,73	-0,007
<i>100</i>	1,16	-0,011
<i>150</i>	1,47	-0,011
<i>300</i>	2,37	-0,015
<i>400</i>	2,79	-0,012

El valor del parámetro B, que se corresponde con la pendiente de la influencia de la temperatura sobre la viscosidad, es mayor para aquellos sistemas en los que se alcanzan viscosidades mayores, como es el caso de disoluciones acuosas de κ -carragenato. En las figuras 124 y 125 se observa que el ajuste es satisfactorio para los distintos sistemas analizados. Muller y Davidson¹¹⁰ emplearon ecuaciones similares para ajustar los valores del índice de consistencia para diferentes tipos de carboximetil celulosa y poliacrilamida.

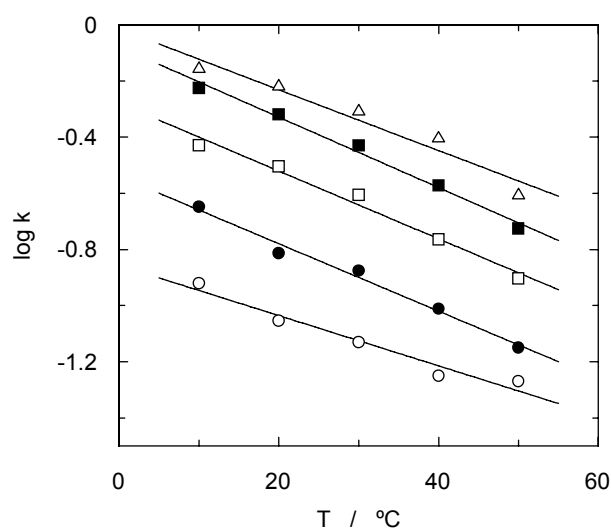


Figura 124. Influencia de la temperatura sobre el índice de consistencia para diferentes concentraciones de carboximetil celulosa. 2 g·L⁻¹ (○), 4 g·L⁻¹ (●), 6 g·L⁻¹ (□), 8 g·L⁻¹ (■), 10 g·L⁻¹ (Δ).

¹¹⁰ Muller, F. L.; Davidson, J. F. Rheology of Shear Thinning Polymer Solutions *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1994, 33, 2364.

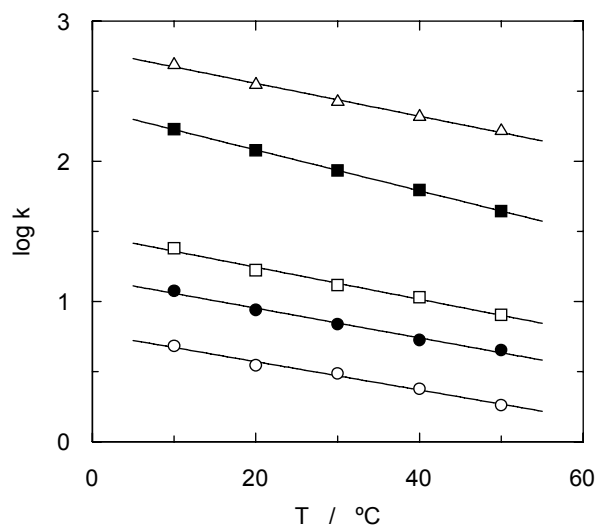


Figura 125. Influencia de la temperatura sobre el índice de consistencia para diferentes concentraciones de goma arábica. 40 g·L⁻¹ (○), 100 g·L⁻¹ (●), 150 g·L⁻¹ (□), 300 g·L⁻¹ (■), 400 g·L⁻¹ (Δ).

4.2.4. Comportamiento reológico de sistemas agua/carboximetil celulosa/alginato.

En los últimos años se han llevado a cabo numerosos estudios que han mostrado la importancia de ciertas cualidades o propiedades reológicas de las dispersiones acuosas empleadas en distintas aplicaciones industriales. Con el fin de obtener propiedades adecuadas, tanto de tipo reológico como funcional, se suelen emplear mezclas de polímeros¹¹¹. Estas mezclas pueden ser de gran interés ya que los materiales preparados a partir de estos sistemas pueden poseer propiedades diferentes que las propiedades individuales de los polímeros que los forman¹¹². Ejemplos de aplicación de estas mezclas se encuentran, sobre todo, en la industria farmacéutica y alimentaria.

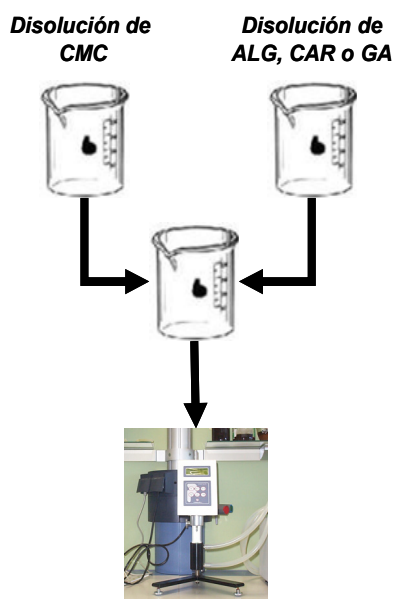


Figura 126. Procedimiento de mezcla de disoluciones acuosas de polímeros.

¹¹¹ Khouryieh, H. A.; Herald, T. J.; Aramouni, F.; Alavi, S. Influence of mixing temperature on xanthan conformation and interaction of xanthan–guar gum in dilute aqueous solutions. *Food Research International*, 2006, 39, 964.

¹¹² Gupta, R. K. Gaba, I. D.; Pande, C. P. Singh, Y. P.; Singh, R. P. *Polyimides*. Plenum Press. New York, 1987.

El estudio reológico de mezclas acuosas de polímeros se ha realizado con el fin de encontrar diferencias en el comportamiento respecto a las disoluciones acuosas de polímeros individuales. Para ello se han analizado distintas mezclas partiendo de disoluciones individuales de los dos polímeros que han centrado los apartados anteriores de la presente memoria. Como disoluciones de partida se han empleado en un primer estudio dispersiones acuosas de alginato y de carboximetil celulosa de concentraciones altas, medias y bajas en los rangos estudiados previamente (figura 127). Un resumen de las mezclas realizadas en función de las disoluciones empleadas se muestra en la tabla 43, y que han sido objeto de estudio.

Tabla 43. Disoluciones de partida empleadas para la formulación de las mezclas de polímeros.

<i>Denominación</i>	<i>[Alginato] / g·L⁻¹</i>	<i>[Carboximetil Celulosa] / g·L⁻¹</i>
<i>A</i>	1,25	3
<i>B</i>	1	1
<i>C</i>	5	1
<i>D</i>	1	10

La mezcla denominada *A* en la tabla 43 corresponde a disoluciones acuosas de los polímeros con una viscosidad similar. Dicha viscosidad estaba entorno a $\sim 9,5$ mPa·s a un gradiente de velocidad de $\dot{\gamma} = 100$ s⁻¹ y a 20 °C. A partir de aquí, fue estudiado el comportamiento reológico de mezclas del 20, 40, 60 y 80% en volumen de la disolución de carboximetil celulosa. Estos porcentajes fueron los analizados en todos los casos para todas las mezclas citadas en la tabla 43.

En lo que respecta al comportamiento reológico en relación a la influencia del gradiente de velocidad, al igual que las disoluciones mezcladas de polímeros individuales, han mostrado un comportamiento no newtoniano y de tipo pseudoplástico, y de igual manera que ocurrió en apartados previos, el modelo de Ostwald ha sido empleado para el ajuste de los datos experimentales y la obtención de los parámetros reológicos. El ajuste en todos los casos fue satisfactorio, como se muestra en la figura 127.

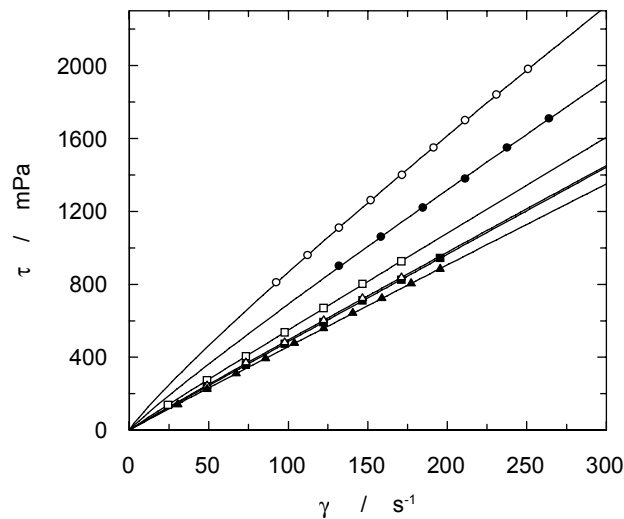


Figura 127. Relación entre el esfuerzo y el gradiente de velocidad para disoluciones acuosas de mezclas de polímeros tipo B. (○) [CMC] = 0%, (●) [CMC] = 20%, (□) [CMC] = 40%, (■) [CMC] = 60%, (△) [CMC] = 80%, (▲) [CMC] = 100%. Las líneas corresponden al modelo de Ostwald.

Al analizar los resultados experimentales de viscosidad aparente en relación con la influencia de la composición, que es la parte principal del estudio de mezclas de polímeros, una primera conclusión que se puede extraer, es que existe una clara desviación respecto al comportamiento lineal que se podía esperar que mostrasen estas mezclas si fuesen consideradas como ideales. La figura 128 muestra un ejemplo de los resultados experimentales obtenidos cuando se procede a analizar estas mezclas. El tipo

de desviación obtenida es de carácter negativo, lo cual indica que al producirse la mezcla de estos dos polímeros, la viscosidad es menor que el valor que le correspondería considerando el sistema como ideal. Por otro lado, en la figura 129 se observa el efecto de la temperatura sobre la viscosidad aparente de las distintas mezclas estudiadas. El efecto de la temperatura, como se puede observar en la figura 129, sobre las desviaciones no es demasiado significativo, aunque produce una pequeña disminución en ésta cuando la temperatura de operación aumenta.

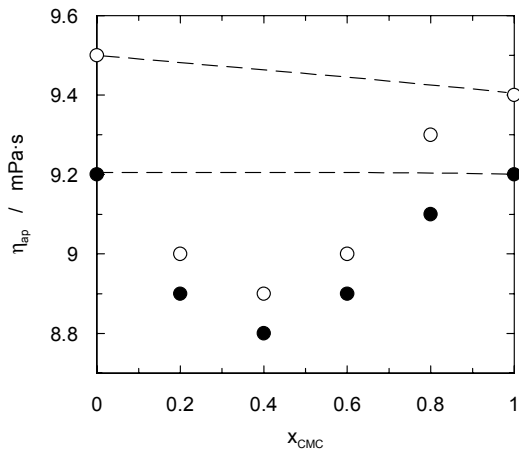


Figura 128. Influencia del gradiente de velocidad sobre la viscosidad. $\gamma = 165 \text{ s}^{-1}$ (○), $\gamma = 231 \text{ s}^{-1}$ (●). Mezcla A.

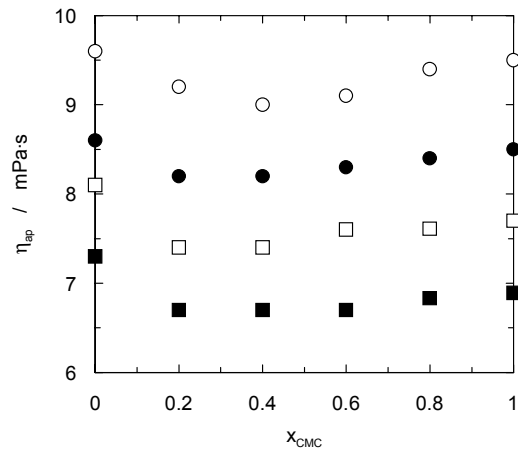


Figura 129. Influencia de la temperatura en la viscosidad aparente. $T = 25 \text{ °C}$ (○), $T = 30 \text{ °C}$ (●), $T = 35 \text{ °C}$ (□), $T = 40 \text{ °C}$ (■). Mezcla A.

Las desviaciones observadas en las figuras 128 y 129, también se han encontrado en el resto de mezclas analizadas. Dicho comportamiento ha sido más o menos acusado en función de la mezcla analizada. Los comportamientos observados se muestran en las figuras 130-133 para valores fijos del gradiente de velocidad, y a una temperatura dada.

Otros autores han observado desviaciones semejantes en lo que respecta a la influencia de la composición de las mezclas de polímeros sobre el valor de la viscosidad^{113, 114}. Estos autores encontraron desviaciones significativas en distintas mezclas de hidroxipropilmetil celulosa y carboximetil celulosa, así como para mezclas de xantano con goma guar. Las desviaciones obtenidas respecto a la linealidad por parte de estos investigadores han sido asignadas a interacciones intermoleculares entre los distintos polímeros que forman la mezcla.

Con el fin de obtener más información sobre el comportamiento de este tipo de sistemas, así como para modelizar dicho comportamiento, se ha procedido en un primer momento a emplear una regla de mezcla de tipo logarítmico como la mostrada en la ecuación 41.

$$\log \eta = x_1 \cdot \log \eta_1 + x_2 \cdot \log \eta_2 \quad (41)$$

donde x_1 y x_2 son las fracciones en volumen de cada disolución mezclada y η_1 , η_2 y η son la viscosidad de las disoluciones de polímeros individuales y la viscosidad de la mezcla respectivamente.

Debido a que el modelo mostrado en la ecuación 40 no ajusta adecuadamente los datos experimentales se suele emplear otro modelo ligeramente más complejo que se basa en la introducción de un parámetro de ajuste, obteniéndose una expresión similar al modelo de Grumberg-Nissan¹¹⁵, el cual ha sido ampliamente utilizado en estudios relacionados con la viscosidad (ecuación 42).

¹¹³ Álvarez-Lorenzo, C.; Duro, R.; Gómez-Amoza, J. L.; Martínez-Pacheco, R.; Souto, C.; Concheiro, A. Influence of polymer structure on the rheological behavior of hydroxypropylmethylcellulose-sodium carboxymethyl cellulose dispersions. *Colloid & Polymer Science*, 2001, 270, 1045.

¹¹⁴ Khoryieh, H. A.; Herald, T. J.; Aramouni, F.; Alavi, S. Intrinsic viscosity and viscoelasticity properties of xanthan/guar mixtures in dilute solutions: Effect of salt concentration on the polymer interactions. *Food Research International*, 2007, 40, 883.

¹¹⁵ Grumberg, L.; Nissan, A. H. Mixture law for viscosity. *Nature*, 1949, 164, 799.

$$\log \eta = x_1 \cdot \log \eta_1 + x_2 \cdot \log \eta_2 + x_1 \cdot x_2 \cdot \log \eta_{12} \quad (42)$$

donde η_{12} es el parámetro de ajuste.

Respecto a las mezclas analizadas en el presente apartado, las figuras anteriormente comentadas (figuras 130-133), revelan dos importantes puntos de interés, (i) en todos los casos estudiados, las mezclas de disoluciones acuosas de polímeros individuales exhiben desviaciones de tipo negativo respecto a un comportamiento lineal y, (ii) estas desviaciones de los datos experimentales de viscosidad aparente observadas, disminuyen a medida que el gradiente de velocidad aplicado es mayor.

En los gráficos incluidos en las figuras 130-133 se muestran las desviaciones observadas en las distintas mezclas resumidas en la tabla 43, para valores fijos del gradiente de velocidad y de temperatura. Asimismo, en estas figuras se muestran algunos ejemplos del efecto del gradiente de velocidad y de la temperatura a la cual se ha llevado a cabo el estudio viscosimétrico. En las figuras 130-133, se ha variado el efecto del gradiente de velocidad, mientras que en las restantes figuras se ha analizado el efecto causado por la temperatura. En ambos casos, se observa que un incremento tanto en el gradiente de velocidad como en la temperatura de operación provocan una disminución en la viscosidad de la dispersión polimérica, como ya se había observado en la figura 130. Con respecto a la desviación observada, también existe una disminución en la magnitud de ésta al incrementar el valor de estar dos variables.

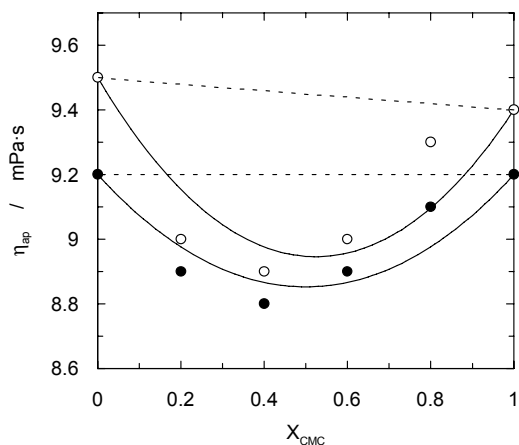


Figura 130. Efecto de la composición de la mezcla sobre la viscosidad aparente. Mezcla A. (○) $\gamma = 165 \text{ s}^{-1}$, (●) $\gamma = 231 \text{ s}^{-1}$. $T=25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

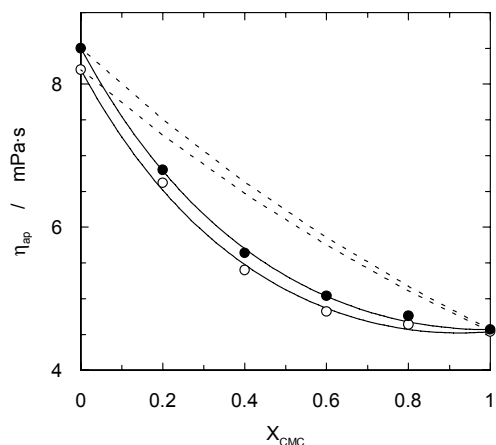


Figura 131. Efecto de la composición de la mezcla sobre la viscosidad aparente. Mezcla B. (○) $\gamma = 171 \text{ s}^{-1}$, (●) $\gamma = 122 \text{ s}^{-1}$. $T=25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

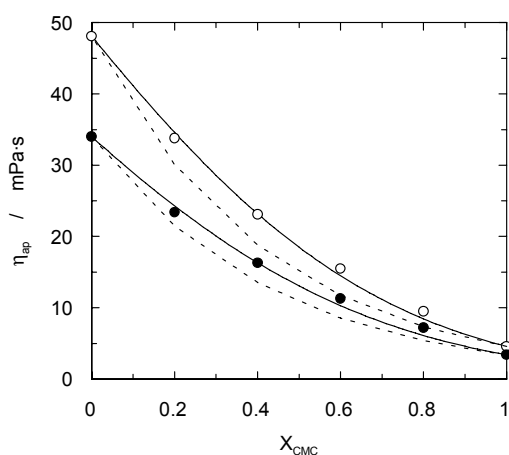


Figura 132. Efecto de la composición de la mezcla sobre la viscosidad aparente. Mezcla C. (○) $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, (●) $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$. $\gamma=105,6 \text{ s}^{-1}$.

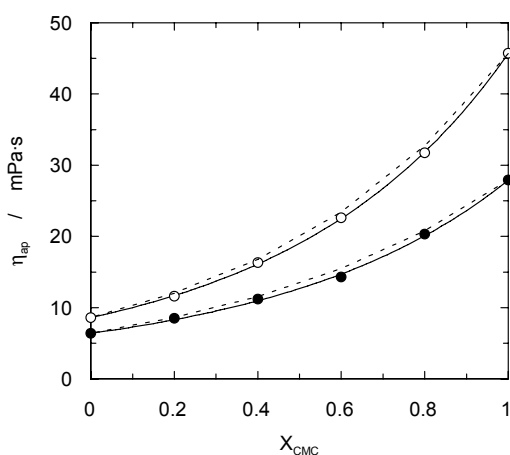


Figura 133. Efecto de la composición de la mezcla sobre la viscosidad aparente. Mezcla D. (○) $T=25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, (●) $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$. $\gamma=105,6 \text{ s}^{-1}$.

En estas figuras (134 a 136), además de los datos experimentales se muestran los ajustes a los modelos presentados en las ecuaciones 41 y 42, mostrando en trazo discon-

tinuo el primero de los modelos ecuación 41 y con línea continua el segundo (ecuación 42).

En todos los casos, aunque más acusado en ciertas mezclas, se observa una clara desviación al ajuste respecto al modelo representado en la ecuación 41, totalmente predictivo. Al analizar el modelo mostrado en la ecuación 42, en el cual existe ya un parámetro de ajuste, este se muestra más flexible y ajusta de manera eficaz los datos experimentales de viscosidad frente a la concentración de la mezcla para la mayoría de los casos analizados. En todos los casos, el modelo que emplea un parámetro de ajuste muestra un ajuste más eficaz que el primero de los modelos analizados.

La explicación de este fenómeno, con respecto al valor de la viscosidad aparente, al llevar a cabo el estudio de mezclas de polímeros, se basa en una mejor disposición espacial de las cadenas de polímeros en una disolución acuosa, debido a las interacciones entre cadenas. Una mejor disposición provoca que la manera de fluir del líquido sea más ventajosa al producirse una disminución de la viscosidad. Pal¹¹⁶ observó efectos similares en otro tipo de sistemas tales como suspensiones y emulsiones. Como ya se comentó anteriormente, otros investigadores^{117,118} han observado también desviaciones respecto a la idealidad debido a dichas interacciones, aunque el tipo de desviación obtenida para otras mezclas fue de carácter positivo (valores mayores de viscosidad que el correspondiente lineal), al contrario de lo observado en el presente estudio.

¹¹⁶ Pal, R. Rheology of Blends of Suspensions and Emulsions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 38, 5005.

¹¹⁷ Khouryieh, H. A.; Herald, T. J.; Aramouni, F.; Alavi, S. Influence of mixing temperature on xanthan conformation and interaction of xanthan-guar gum in dilute aqueous solutions. *Food Research International*, 2006, 39, 964.

¹¹⁸ Álvarez-Lorenzo, C.; Duro, R.; Gómez-Amoza, J. L.; Martínez-Pacheco, R.; Souto, C.; Concheiro, A. Influence of polymer structure on the rheological behavior of hydroxypropylmethylcellulose-sodium carboxymethyl cellulose dispersions. *Colloid Polimer Science*, 2001, 270, 1045.

Con el fin de corroborar esta explicación se ha procedido a analizar las dispersiones de polímeros mediante espectroscopia infrarroja, así como analizando la viscosidad de estos sistemas habiéndolos modificado mediante la adición de un electrolito, con el objetivo de evaluar la existencia de interacciones o enlaces.

Con respecto al análisis de espectroscopía infrarroja, distintas muestras de las dispersiones de las mezclas situadas en recipientes, fueron introducidas en un baño termostático a 40 °C alrededor de 24 horas provocando la evaporación del disolvente y obteniéndose una película de la mezcla de polímeros. Dichas películas fueron analizadas empleando espectroscopia infrarroja con el fin de detectar posibles interacciones entre las cadenas de los distintos polímeros empleadas en la mezcla analizada.

En base a los espectros mostrados en las figuras 134-136, para carboximetil celulosa, alginato y la mezcla de estos respectivamente, se observan distintas bandas correspondientes a los distintos grupos funcionales. Se observa que el espectro de la mezcla de polímeros muestra bandas muy similares a las observadas en los espectros de las dispersiones de polímeros individuales. Ciertas variaciones en las longitudes de onda a las cuales, ciertos grupos muestran sus bandas puede indicar el establecimiento de interacciones hidrofóbicas entre los dos tipo de polímeros¹¹⁹. Por su parte, la no presencia en los espectros correspondientes a las mezclas de polímeros de la banda asignada a enlaces tipo ester (entorno a 1715 y 1200 cm^{-1}) indican que no se establecen enlaces fuertes ente los dos polímeros y por lo tanto las interacciones producidas son probablemente de tipo electrostático e hidrofóbico. Resultados parecidos fueron obtenidos por otros autores¹²⁰.

¹¹⁹ Álvarez-Lorenzo, C.; Duro, R.; Gómez-Amoza, J. L.; Martínez-Pacheco, R.; Souto, C.; Concheiro, A. . Influence of polymer structure on the rheological behavior of hydroxypropylmethylcellulose-sodium carboxymethyl cellulose dispersions. *Colloid Polimer Science*, 2001, 270, 1045.

¹²⁰ Zhang, L. M. Synergistic blends from aqueous solutions of 2 cellulose derivatives. *Colloid Polymer Science*, 1999, 277, 886.

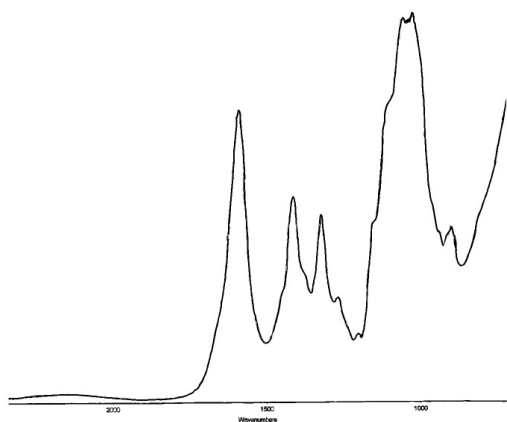


Figura 134. FTIR correspondiente a muestras de carboximetil celulosa.

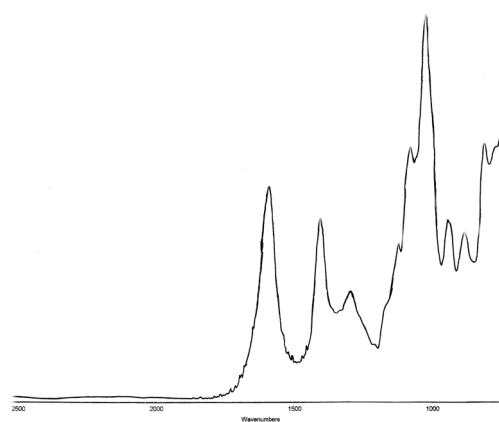


Figura 135. FTIR correspondiente a muestras de alginato

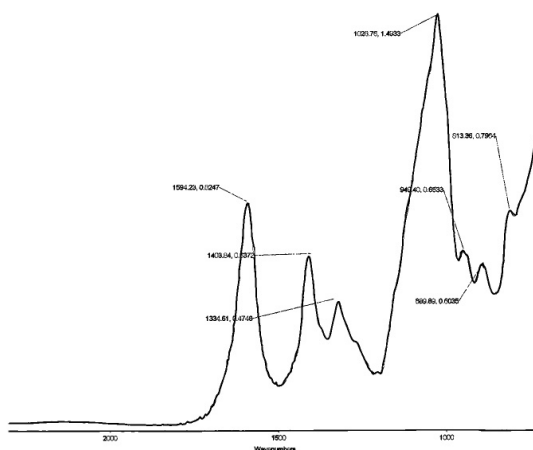


Figura 136. FTIR correspondiente a muestras de la mezcla de los dos polímeros empleados en el presente estudio.

A la vista de los resultados experimentales obtenidos, los efectos observados sobre la viscosidad de dispersiones acuosas de mezclas de polímeros (en este caso carboximetil celulosa y alginato) se atribuyen a interacciones entre las cadenas de los dos polímeros.

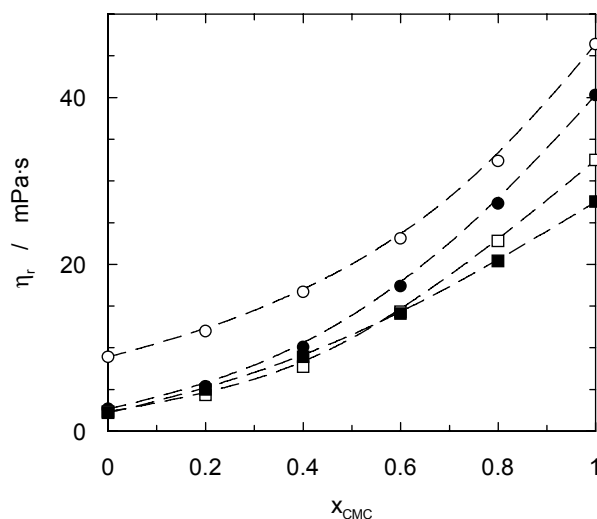


Figura 137. Efecto causado por la adición de NaCl sobre la viscosidad obtenida para la mezcla D. (○) [NaCl] = 0 M, (●) [NaCl] = 20 mM, (□) [NaCl] = 200 mM, (■) [NaCl] = 500 mM.

Otro modo de comprobar el tipo de interacciones que se producen entre estos dos polímeros en disoluciones acuosas y analizar así el comportamiento sinérgico de este tipo de sistemas, es mediante el análisis de la viscosidad de estas mezclas modificadas mediante la adición de distintas cantidades de NaCl. La figura 137 muestra un ejemplo de los resultados experimentales obtenidos sobre la influencia de la concentración de NaCl sobre la viscosidad. Para disoluciones de polímeros individuales, la presencia de NaCl en la disolución produce la disminución en la viscosidad. Esta disminución es debida a la eliminación de las repulsiones electrostáticas por la compensación de las cargas¹²¹, lo cual provoca una conformación más compacta y por lo tanto se observa una reducción del tamaño hidrodinámico de la molécula, produciéndose una disminución en la viscosidad.

¹²¹ Khoryieh, H. A.; Herald, T. J.; Aramouni, F.; Alavi, S. Intrinsic viscosity and viscoelasticity properties of xanthan/guar mixtures in dilute solutions: Effect of salt concentration on the polymer interactions. *Food Research International*, 2007, 40, 883.

En la figura 137 se puede observar como la adición de una pequeña cantidad de de NaCl (20 mM), no produce cambios significativos en la desviación observada respecto a la linealidad, pero a medida que se aumenta la concentración de sal en la disolución llega un momento en el que se pierde dicha desviación obteniéndose cada vez más una tendencia lineal, y por lo tanto tiene un comportamiento de tipo lineal.

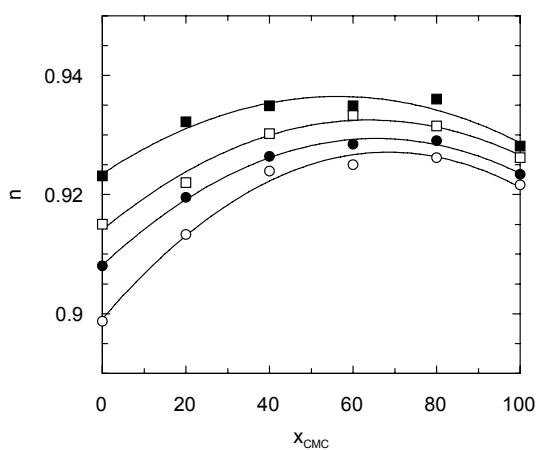


Figura 138. Efecto causado por la mezcla de polímeros sobre el índice de comportamiento. T=20 °C (○), T=30 °C (●), T=40 °C (□), T=50 °C (■). Mezcla D.

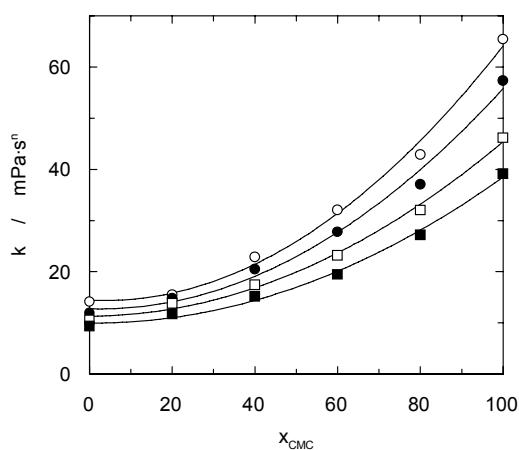


Figura 139. Efecto de la mezcla de polímeros sobre el índice de consistencia. T=20 °C (○), T=30 °C (●), T=40 °C (□), T=50 °C (■). Mezcla D.

Empleando el modelo de Ostwald se han ajustado los datos experimentales de esfuerzo respecto al gradiente de velocidad, como previamente para disoluciones acuosas de polímeros individuales.

En lo que respecta a los índices reológicos de estas mezclas de polímeros, al igual que ocurría con la viscosidad, demuestran desviaciones respecto al comportamiento lineal. En las figuras 138 y 139 se muestra ejemplos de estos comportamientos. Se observa que a medida que la temperatura aumenta, se produce una disminución de las desviaciones, y cuando la temperatura alcanza los 40 °C los valores de n y de k , se aproximan cada vez más a una tendencia lineal.

4.2.5. Comportamiento reológico de sistemas agua/carboximetil celulosa/ κ -carragenato.

El procedimiento de estudio realizado para este sistema ha sido similar al mostrado en el apartado anterior para la mezcla formada por disoluciones acuosas de carboximetil celulosa y alginato. La siguiente tabla (tabla 44) muestra las mezclas empleadas para analizar el sistema formado por la mezcla de disoluciones acuosas de carboximetil celulosa y κ -carragenato.

Tabla 44. Disoluciones de partida empleadas para la formulación de las mezclas de polímeros.

<i>Denominación</i>	<i>[κ-Carragenato]</i> <i>$g \cdot L^{-1}$</i>	<i>[Carboximetil Celulosa]</i> <i>$g \cdot L^{-1}$</i>
<i>E</i>	4,0	4,0
<i>F</i>	2,0	8,0
<i>G</i>	8,0	2,0

La mezcla denominada *E* en la tabla 44 correspondió a disoluciones acuosas de los polímeros con una misma concentración. Las demás mezclas empleadas en el presente estudio usan disoluciones de distinta concentración de cada uno de los polímeros, y por lo tanto, se presente usar dispersiones de polímeros individuales de distintas viscosidades con el fin de analizar los distintos comportamientos. A partir de aquí, fue estudiado el comportamiento reológico de mezclas del 20, 40, 60 y 80% en volumen de la disolución de carboximetil celulosa. Estos porcentajes fueron analizados en todos los casos para todas las mezclas citadas en la tabla 44.

En lo que respecta al comportamiento reológico, al igual que las disoluciones mezcladas de polímeros individuales, han mostrado un comportamiento no newtoniano

y de tipo pseudoplástico, y de igual manera que ocurrió en apartados previos de este capítulo el modelo de Ostwald ha sido empleado para el ajuste de los datos experimentales y la obtención de los parámetros reológicos. El ajuste en todos los casos fue satisfactorio, como se muestra en la figura 140.

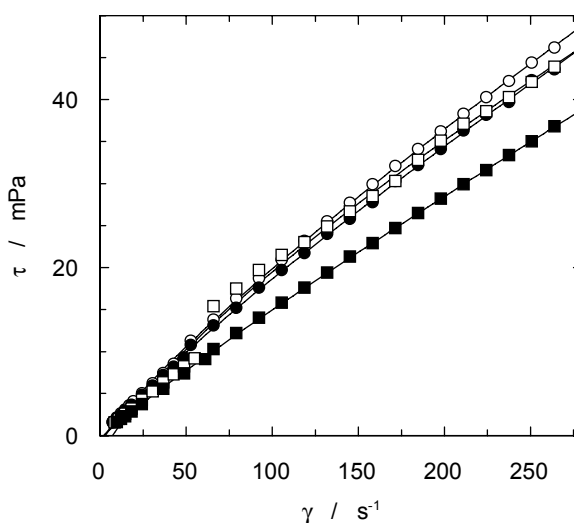


Figura 140. Relación entre el esfuerzo y el gradiente de velocidad para disoluciones acuosas de mezclas de polímeros de la mezcla tipo E. (○) 20%, (●) 40%, (□) 60%, (■) 80%. Las líneas corresponden al modelo de Ostwald.

La figura 141 muestra el comportamiento general de este tipo de sistemas, representando conjuntamente el efecto del gradiente de velocidad y la temperatura a la que se someten a las distintas mezclas. A la vista de los datos experimentales mostrados en la figura 141, se observa que la temperatura tiene un efecto muy importante. Además, cuando la viscosidad aumenta debido a la disminución de la temperatura, el papel que juega el gradiente de velocidad se vuelve determinante también sobre el valor de la viscosidad aparente.

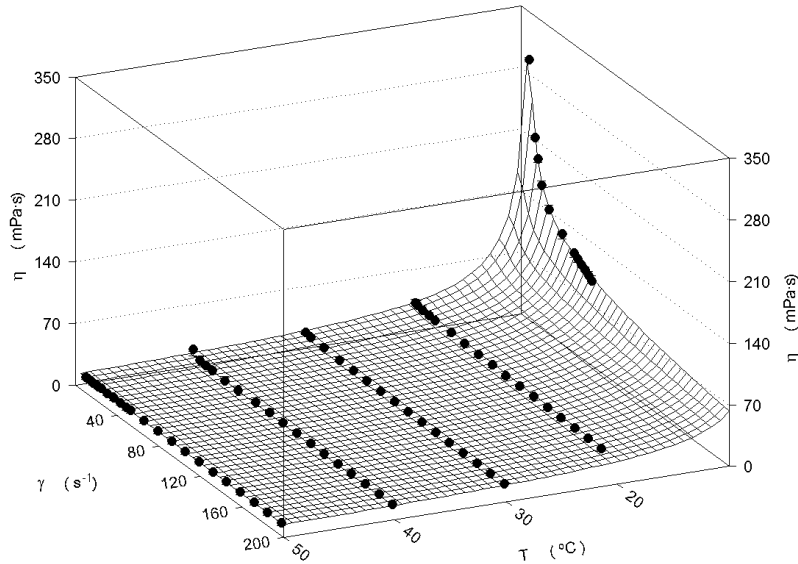


Figura 141. Influencia del gradiente de velocidad y la temperatura sobre la viscosidad aparente de la mezcla F con una relación CMC:CAR de 40%:60%.

Al analizar los resultados experimentales en relación con la influencia de la composición, una primera conclusión que se puede extraer, es que en determinados casos, existe cierta desviación respecto al comportamiento lineal de la viscosidad al variar la composición de la mezcla. El comportamiento es relativamente parecido al previamente obtenido para las mezclas entre dispersiones de carboximetil celulosa y alginato. Las figuras 142 y 143 muestran ejemplos de lo que se obtiene cuando se procede a analizar reológicamente estas mezclas.

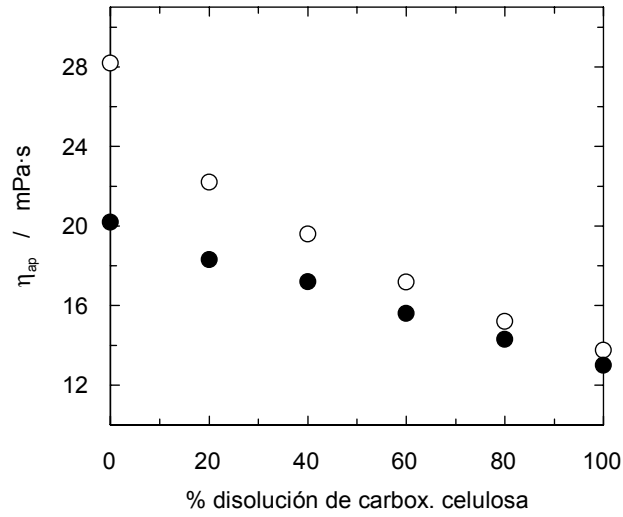


Figura 142. Influencia del gradiente de velocidad sobre la viscosidad. $\gamma = 30.57 \text{ s}^{-1}$ (○), $\gamma = 198 \text{ s}^{-1}$ (●). Mezcla E.

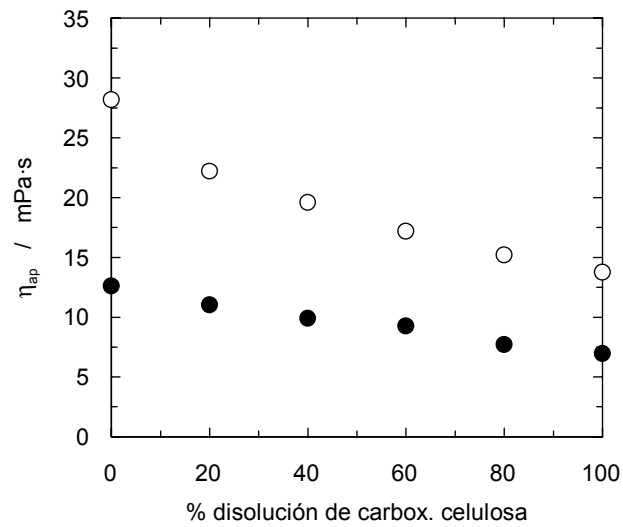


Figura 143. Influencia de la temperatura en la viscosidad aparente. T = 20 °C (○), T = 50 °C. Mezcla E.

Por otro lado, en la figura 143 se observa también el efecto de la temperatura sobre la viscosidad aparente de las distintas mezclas estudiadas. En base a los resultados observados en dichas figuras, se puede concluir que tanto un aumento en el valor del gradiente de velocidad como en la temperatura tienden a disminuir la magnitud de la desviación respecto a la linealidad, probablemente debido a que disminuye también la magnitud de la viscosidad aparente.

Las desviaciones observadas en las figuras 142 y 143, también se han encontrado en el resto de mezclas analizadas (tabla 44). Dicho comportamiento ha sido más o menos acusado en función de la mezcla analizada.

Por lo tanto, a la vista de los resultados experimentales obtenidos, el comportamiento general es relativamente parecido al obtenido para el sistema formado por disoluciones acuosas de carboximetil celulosa y alginato, observándose en todos los casos desviaciones de carácter negativo.

En las figuras 144-146 se muestran ejemplos de los comportamientos obtenidos para las distintas mezclas analizadas en el presente apartado. En todos los casos se observaron claras desviaciones respecto al comportamiento lineal, siendo más notables en el caso de la mezcla F, ya que la mezcla fue producida entre dispersiones acuosas de muy distinta viscosidad. También en estas figuras se puede analizar el efecto del gradiente de velocidad sobre la magnitud de la viscosidad y el grado de desviación respecto al comportamiento ideal. Se observa en todos los casos un efecto similar al obtenido para la mezcla formada por carboximetil celulosa y alginato, ya que un aumento en el gradiente de velocidad produce por una parte una disminución de la viscosidad aparente (comportamiento típico en fluidos no newtonianos de tipo pseudoplástico), y también una disminución de la magnitud de la desviación.

Se han empleado los modelos mostrados con anterioridad en las ecuaciones 49 y 50 para ajustar el comportamiento experimental, tal y como se había realizado para la

mezcla entre dispersiones de carboximetil celulosa y alginato. Los resultados mostrados en las figuras 144-146 corroboran los resultados previamente obtenidos para la mezcla de disoluciones acuosas de carboximetil celulosa y alginato, ya que el modelo con un parámetro de ajuste correlaciona de manera satisfactoria los resultados experimentales.

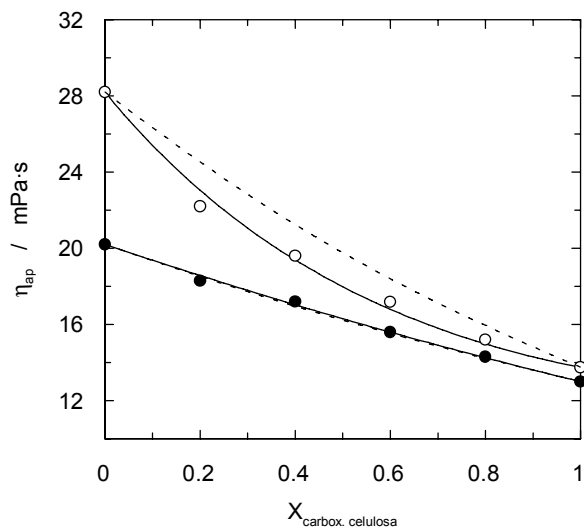


Figura 144. Efecto de la composición de la mezcla sobre la viscosidad aparente. Mezcla E. (○) $\gamma = 30.6 \text{ s}^{-1}$, (●) $\gamma = 198 \text{ s}^{-1}$. T = 20 °C.

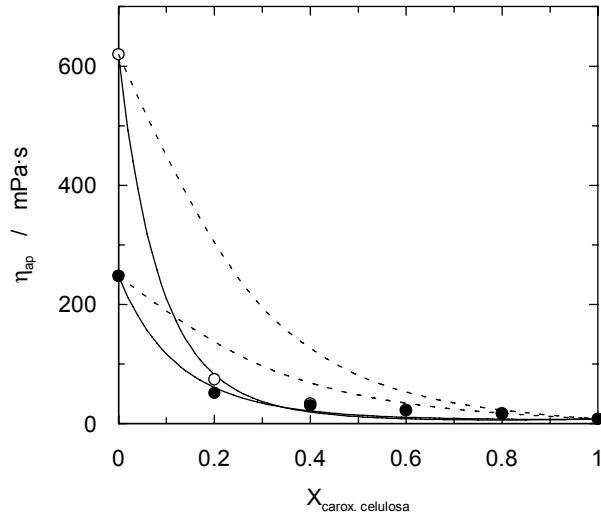


Figura 145. Efecto de la composición de la mezcla sobre la viscosidad aparente. Mezcla F. (○) $\gamma = 30.6 \text{ s}^{-1}$, (●) $\gamma = 92.4 \text{ s}^{-1}$. $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

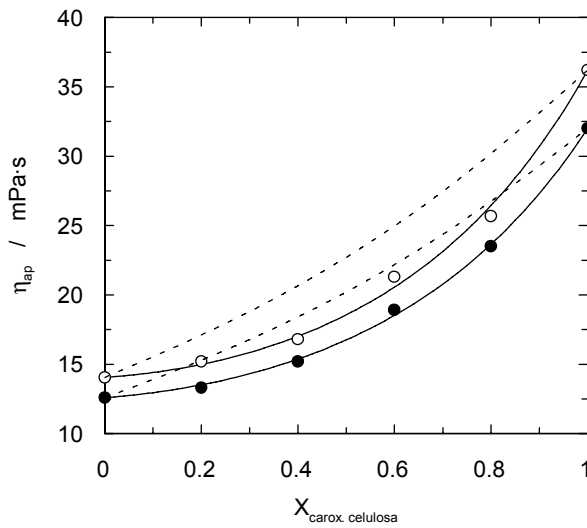


Figura 146. Efecto de la composición de la mezcla sobre la viscosidad aparente. Mezcla G. (○) $\gamma = 30.6 \text{ s}^{-1}$, (●) $\gamma = 198 \text{ s}^{-1}$. $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Del mismo modo que previamente para la mezcla de dispersiones acuosas de otros hidrocoloides, el comportamiento observado ha sido asignado a interacciones entre las cadenas de los polímeros¹²². Para confirmar esta hipótesis fue analizada la influencia de la adición de distintas cantidades de NaCl sobre el comportamiento reológico de las mezclas. La figura 146 muestra un ejemplo de los resultados experimentales obtenidos para la mezcla G.

Se observa en la figura 147 que para dispersiones acuosas de ambos polímeros usados de manera individual, una mayor presencia de NaCl provoca una disminución de la viscosidad. Este descenso en el valor de dicha propiedad física es asignado a la reducción de la repulsión electrostática, y por lo tanto la obtención de una conformación más compacta, disminuyendo el tamaño hidrodinámico, que provoca que el fluido fluya mejor¹²³.

¹²² Pal, R. Rheology of Blends of Suspensions and Emulsions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 38, 5005.

¹²³ Khouryieh, H. A.; Herald, T. J.; Aramouni, F.; Alavi, S. Influence of mixing temperature on xanthan conformation and interaction of xanthan–guar gum in dilute aqueous solutions. *Food Research International*, 2006, 39, 964.

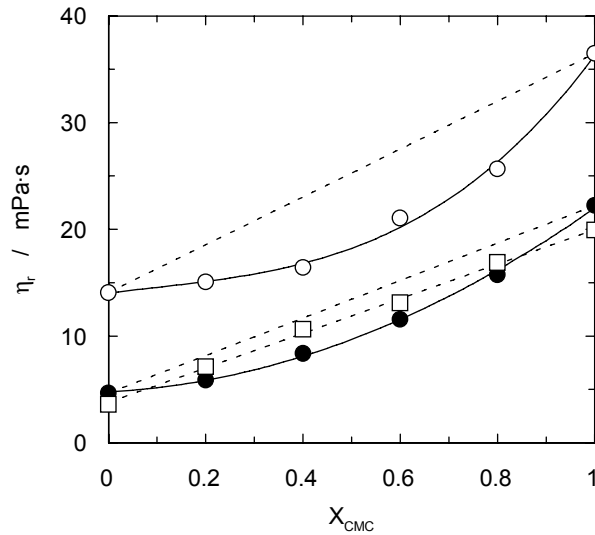


Figura 147. Influencia de la presencia de NaCl sobre la viscosidad de las mezclas de carboximetil celulosa + κ -carragenato correspondientes a la mezcla tipo G. (○) 0 mM, (●) 20 mM, (□) 200 mM. $\gamma = 30.6 \text{ s}^{-1}$. $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la figura 147 se observa que cuando se adiciona una cantidad suficiente de NaCl, se logra eliminar la desviación respecto a la linealidad, evitando la presencia de efectos sinérgicos.

En lo que respecta a los índices reológicos de estas mezclas de polímeros, al igual que ocurría con la viscosidad, demuestran desviaciones respecto al comportamiento lineal.

En las figuras 148 y 149 se muestra ejemplos de estos comportamientos. Se observa que a medida que la temperatura es aumentada, se produce una disminución de las desviaciones, y cuando la temperatura alcanza los $50 \text{ }^\circ\text{C}$, los valores de n y de k , se aproximan cada vez más a una tendencia lineal.

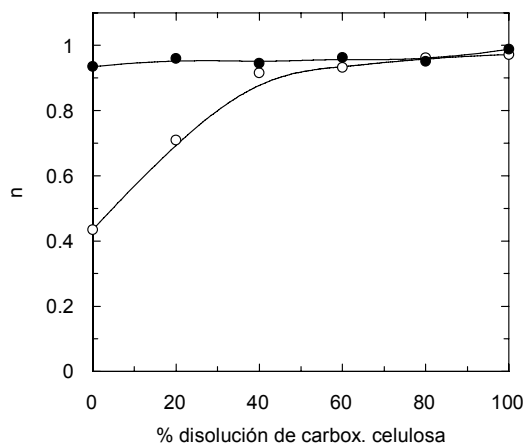


Figura 148. Efecto causado por la mezcla de polímeros sobre el índice de comportamiento. $T=20\text{ °C}$ (○), $T=50\text{ °C}$ (●). Mezcla F.

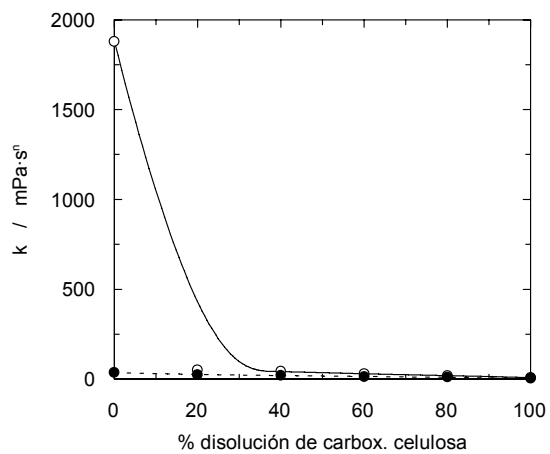


Figura 149 Efecto de la mezcla de polímeros sobre el índice de consistencia. $T=20\text{ °C}$ (○), $T=50\text{ °C}$ (●). Mezcla F.

4.2.6. Comportamiento reológico de sistemas agua/carboximetil celulosa/goma arábica.

La última mezcla de dispersiones acuosas de hidrocoloides que ha sido analizada en la presente tesis doctoral ha sido la formada por dispersiones acuosas de carboximetil celulosa y goma arábica. En la tabla 45 se muestra la nomenclatura de las mezclas analizadas, así como las dispersiones acuosas de cada uno de los polímeros empleadas para la formulación.

Tabla 45. Disoluciones de partida empleadas para la formulación de las mezclas de polímeros.

<i>Denominación</i>	<i>[Goma Arábica] / g·L⁻¹</i>	<i>[Carboximetil Celulosa] / g·L⁻¹</i>
<i>H</i>	100	2
<i>I</i>	300	4
<i>J</i>	400	8
<i>K</i>	400	2
<i>L</i>	100	8

Al igual que en casos anteriores, para otro tipo de mezclas, se ha realizado un barrido de concentraciones de las dispersiones acuosas de cada polímero para ser mezcladas, así como teniendo en cuenta el valor de la viscosidad.

El comportamiento reológico de este tipo de mezclas se muestra en las figuras 150 y 151 en las cuales se observa que los resultados experimentales indican que adoptan un comportamiento de tipo no newtoniano y pseudoplástico.

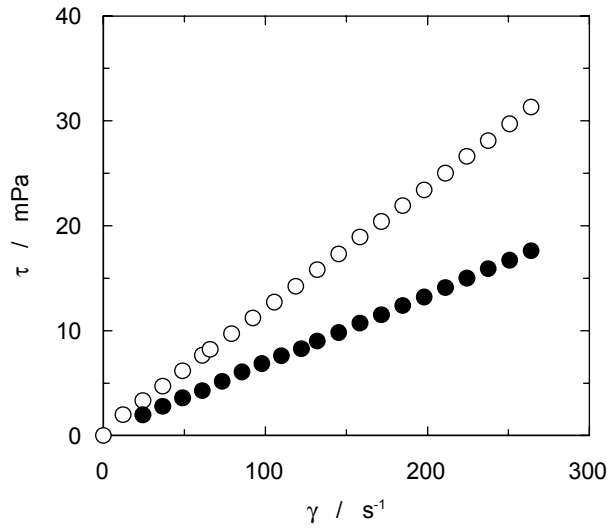


Figura 150. Influencia del gradiente de velocidad sobre el esfuerzo. Mezcla I. Relación CMC:GA = 80%/20%. (○) T = 10 °C; (●) T = 30 °C.

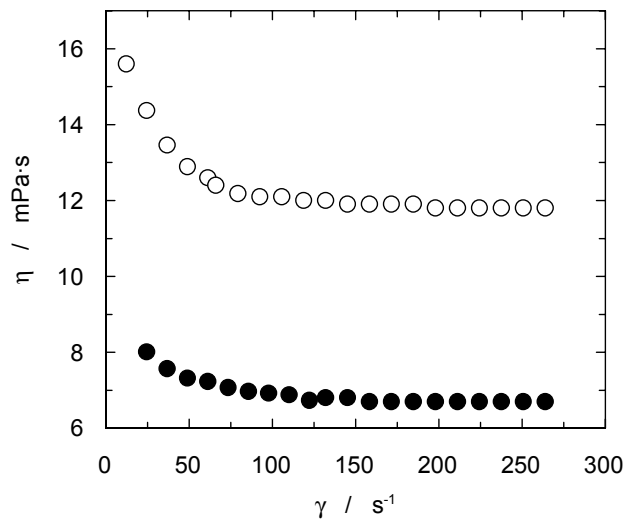


Figura 151. Influencia del gradiente de velocidad sobre la viscosidad aparente. Mezcla I. Relación CMC:GA = 80%/20%. (○) T = 10 °C; (●) T = 30 °C.

Este comportamiento observado en las figura 150 y 151 es coincidente con los resultados obtenidos previamente para dispersiones acuosas de estos mismos polímeros tratados de manera individual. Siguiendo el mismo procedimiento empleado con anterioridad, se ha empleado el modelo de Ostwald para ajustar los datos experimentales del comportamiento reológico y la obtención de los parámetros reológicos (índice de comportamiento y de consistencia).

A la hora de analizar la influencia de la composición sobre el valor de la viscosidad a valores constantes del gradiente de velocidad, se han obtenido comportamientos similares, en todos los casos, a los resultados mostrados en las figuras 152-155.

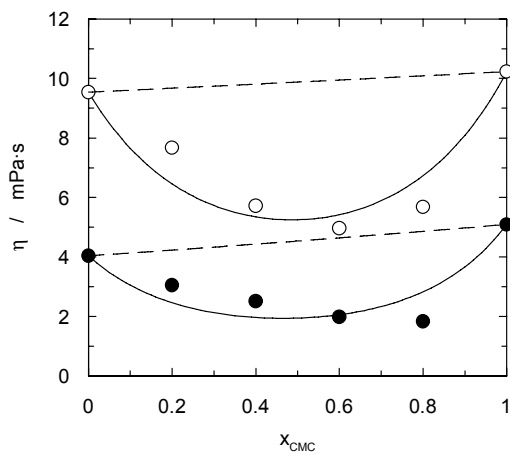


Figura 152. Efecto de la composición de la mezcla sobre la viscosidad aparente. Mezcla H. (○) T=10 °C, (●) T=50 °C. $\gamma=85,6 \text{ s}^{-1}$.

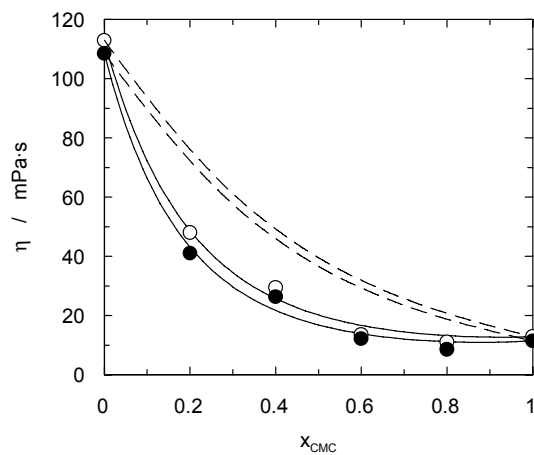


Figura 153. Efecto de la composición de la mezcla sobre la viscosidad aparente. Mezcla I. (○) $\gamma=26,4 \text{ s}^{-1}$, (●) $\gamma=237,2 \text{ s}^{-1}$. T=20 °C

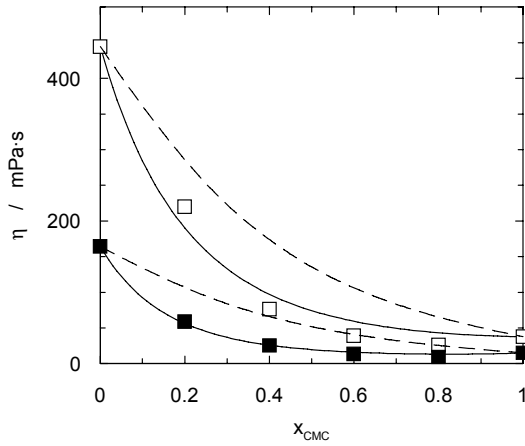


Figura 154. Efecto de la composición de la mezcla sobre la viscosidad aparente. Mezcla J. (□) $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, (■) $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\gamma = 66\text{ s}^{-1}$.

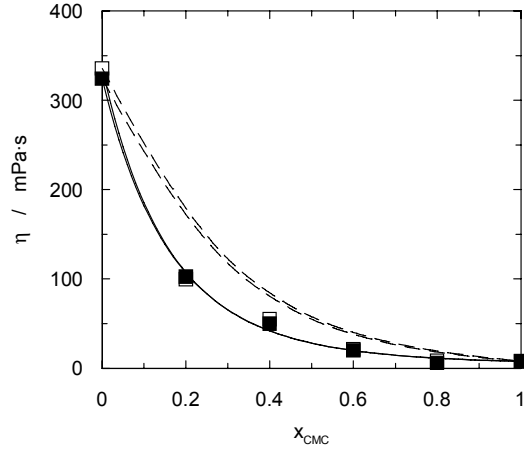


Figura 155. Efecto de la composición de la mezcla sobre la viscosidad aparente. Mezcla K. (□) $\gamma = 24,5\text{ s}^{-1}$, (■) $\gamma = 250,8\text{ s}^{-1}$. $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

En las figuras 152-155, los resultados experimentales permiten concluir que los comportamientos obtenidos siguen la misma tendencia que los previamente analizados para mezclas de dispersiones acuosas de carboximetil celulosa con las correspondientes de alginato y de κ -carragenato. O sea, que existen en todos los casos desviaciones de carácter negativo respecto a la linealidad, alejándose el comportamiento de este tipo de mezclas de la idealidad.

Por otro lado, respecto a la influencia del gradiente de velocidad y de la temperatura sobre el comportamiento obtenido para estos sistemas, se observa que ambos producen una reducción en la desviación, aunque para este sistema, la temperatura causa un efecto mucho mas importante, ya que un aumento en el gradiente de velocidad prácticamente no tiene efecto sobre la magnitud de la desviación, ya que reduce relativamente poco el valor de la viscosidad.

En las figura 152-155 también se muestra el ajuste de los dos modelos empleados para correlacionar los datos experimentales de viscosidad en este tipo de sistemas, y

se observa al igual que en los otros sistemas analizados previamente que el modelo de un parámetro de ajuste correlaciona de manera altamente satisfactoria los datos experimentales, mientras que el modelo totalmente predictivo sufre importantes desviaciones.

También se ha llevado a cabo el análisis de la influencia de la adición de NaCl sobre la magnitud de la desviación respecto a la linealidad, con el fin de comprobar, al igual que en los sistemas anteriores.

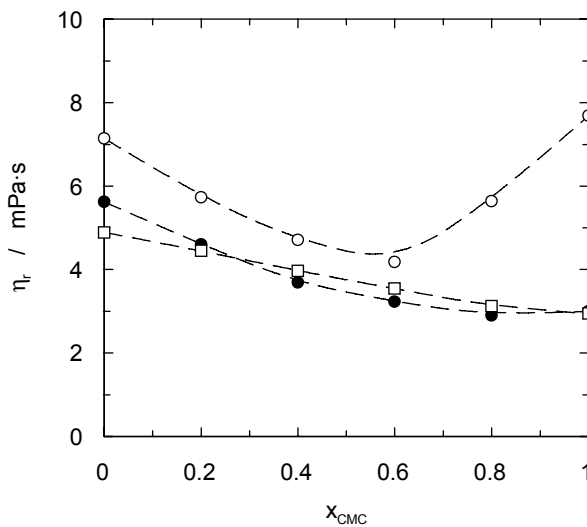


Figura 156. Influencia de la presencia de NaCl sobre la viscosidad de la mezclas de carboximetil celulosa + goma Arábica correspondientes a la mezcla tipo H. (○) 0 mM, (●) 200 mM, (□) 500 mM. $\gamma = 110 \text{ s}^{-1}$. $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Al igual que en los otros sistemas analizados, se observa que se produce una reducción de la desviación (figura 156) y este comportamiento permite concluir que se producen interacciones débiles entre las moléculas de polímero y que estas son las causantes de las desviaciones obtenidas respecto a la linealidad.



capítulo 5

conclusiones

capítulo 5

conclusiones

Una vez llevado a cabo todo el procedimiento experimental que se pretendía en los objetivos mostrados al comienzo de este estudio, se ha procedido a comentarlos en la sección de *Resultados y Discusión*. Cada uno de los apartados de la primera parte de la tesis doctoral ha permitido extraer distintas conclusiones respecto a las propiedades de flujo y otras características de las mieles gallegas con denominación específica *Mel de Galicia*.

En un primer momento se ha obtenido en base al uso de una técnica refractométrica el cálculo del contenido en agua de las mieles con esta denominación específica y se obtuvieron resultados concordantes con las exigencias de un contenido en agua menor al 18 %. Se ha obtenido el valor de la actividad de agua en las muestras de miel, el cual es un parámetro que aporta una mayor exactitud en la determinación del contenido en agua, que el obtenido mediante la técnica refractométrica. Se ha correlacionado el valor de la actividad de agua con el contenido en humedad determinado previamente, obteniéndose una relación lineal satisfactoria. Los valores de actividad de agua se encuentran dentro de los límites marcados por la ley al igual que sucedía en los valores

calculados a partir del índice de refracción. También se han caracterizado las mieles en base a su contenido en sólidos mediante el valor de los grados Brix.

En la determinación de azúcares de las mieles se verifica que todas las mieles analizadas en este trabajo se encuentran dentro de los límites legales de la rigurosa denominación *Producto galego de calidade - Mel de Galicia*. Se produce una diferencia, en el contenido en azúcares, dependiendo del origen botánico de cada una de las mieles, así como en el estado de madurez.

Otros parámetros determinados, como el contenido en cenizas, la temperatura de transición vítrea, la densidad, el pH o la conductividad eléctrica, mostraron valores dentro de los márgenes marcados por la ley, y similares en la mayoría de los casos, a mieles de otros orígenes geográficos.

Para la caracterización viscosimétrica de las mieles se ha estudiado el efecto del gradiente de velocidad, al cual se someten las mieles, sobre el valor de la viscosidad aparente. Debido a que a medida que el gradiente de velocidad se incrementaba la viscosidad de estas muestras disminuía se concluyó que tenían un comportamiento no newtoniano de tipo pseudoplástico, aunque no muy acusado.

Los datos experimentales fueron ajustados a dos modelos, el de Ostwald y el de Sisko, respondiendo satisfactoriamente a ambos a pesar de la sencillez de estos modelos. Además de esto se confirma la clasificación anterior de fluido no newtoniano pseudoplástico, mediante el ajuste de los datos a la ecuación de Ostwald, en la cual el índice de comportamiento siempre tuvo valores inferiores a 1.

Se ha evaluado también la influencia de la temperatura sobre el valor de la viscosidad de las mieles gallegas. Se observó un gran efecto con una brusca disminución de la viscosidad cuando la temperatura se incrementaba, aunque la influencia más acusada se detectaba en el rango inferior de temperaturas. Se ha estudiado un intervalo de

temperaturas elevado y esto ha permitido seleccionar un buen modelo que ajustase de manera adecuada el valor de la viscosidad en todo el rango de temperaturas. Para el uso de distintos modelos fue necesario el empleo de la temperatura de transición vítrea de este tipo de muestras. De los modelos seleccionados, el modelo de la Ley de la Potencia se mostró como el más eficaz para correlacionar los datos experimentales.

En una segunda parte y respecto a los análisis de la reología de dispersiones acuosas de hidrocoloides, se procedió en un primer momento a caracterizar los distintos polímeros respecto al valor de la viscosidad intrínseca y a partir de este valor, calcular el peso molecular medio de cada uno de ellos.

En relación al estudio reológico, todos los sistemas mostraron influencia del gradiente de velocidad aplicado sobre el valor de la viscosidad, provocando una disminución en el valor de dicha propiedad física a medida que aumentaba el gradiente aplicado. Este comportamiento indicó que este tipo de sistemas eran fluidos de tipo pseudoplástico.

Se aplicó el modelo de Ostwald para el ajuste de los datos experimentales debido a su sencillez y buenos resultados en el caso de las muestras de miel. Los parámetros reológicos han sido obtenidos y confirman la naturaleza pseudoplástica de estos fluidos. Las dispersiones acuosas de κ -carragenato fueron las que más se alejaron del comportamiento newtoniano, obteniendo valores del índice de comportamiento muy alejados de la unidad. Por su parte, las dispersiones acuosas de alginato y goma arábiga mostraron un comportamiento característico obteniéndose un mínimo en el valor del índice de comportamiento a medida que aumenta la concentración de estos polímeros.

El efecto de la temperatura sobre la magnitud de la viscosidad, así como sobre los parámetros reológicos ha sido analizada observándose que a medida que la temperatura a la que se sometía a las distintas muestras, la viscosidad disminuía de manera apreciable. El mismo comportamiento fue observado cuando se analizaba el índice de

consistencia, pero en cambio, el índice de comportamiento aumentaba cuanto mayor era la temperatura del estudio, acercándose cada vez más a la unidad (correspondiente a un fluido newtoniano).

Por último, se ha analizado el comportamiento reológico de dispersiones acuosas que contenían mezclas de polímeros. El comportamiento general respecto a la influencia del gradiente de velocidad fue similar al previamente obtenido cuando se empleaba solamente un polímero en fase acuosa, o sea, que su modo de fluir se incluía dentro de los fluidos no newtonianos de tipo pseudoplástico. Pero el análisis de la influencia de composición de la mezcla sobre la viscosidad mostró que existían desviaciones evidentes respecto al comportamiento ideal de estos sistemas. Un análisis pormenorizado de distintas mezclas de carboximetil celulosa con los otros polímeros empleados en la presente memoria ha permitido concluir que este tipo de desviaciones existieron para todas las mezclas analizadas, y que en todos los casos tenía un carácter negativo, o sea, que a concentraciones intermedias tomaban valores de viscosidad menores que los correspondientes a un comportamiento ideal. Distintos estudios de estas mezclas por espectroscopia infrarroja y el análisis de la influencia de la presencia de electrolitos sobre la viscosidad en estos sistemas, ha permitido concluir que entre las moléculas de polímeros se producen interacciones de carácter débil que permiten una conformación más compacta y por lo tanto con una menor resistencia a fluir, por lo que el valor de la viscosidad toma valores menores.



capítulo 6

apéndice

**ESTUDIO VISCOSIMÉTRICO PRELIMINAR DE MIELES DE BOSQUE
DENOMINACIÓN ESPECÍFICA «MIEL DE GALICIA»**

**VISCOSIMETRIC STUDY OF MULTIFLORAL HONEYS
WITH SPECIFIC GUARANTEE «MIEL DE GALICIA»**

**ESTUDO VISCOSIMÉTRICO DE MELES DE BOSQUE
DENOMINACIÓN ESPECÍFICA «MEL DE GALICIA»**

Gómez-Díaz, D.; Navaza, J. M.*; Quintáns-Riveiro, L. C.

Departamento de Ingeniería Química. ETSI. Universidad de Santiago de Compostela. Lope Gómez de Marzoa s/n. E-15706. Santiago de Compostela. España.

*Autor para la correspondencia. FAX: +3481595012. E-mail: eqnavaza@usc.es

Recibido: 30 de Octubre 2003; recibida versión revisada: 4 de Junio 2004; aceptado: 11 de Junio 2004
Received: 30 October 2003; revised version received: 4 June 2004; accepted: 11 June 2004

Abstract

The present paper shows experimental results about the viscosimetric characterization of multifloral honeys included in the specific guarantee "miel de Galicia" (Galician honey). The characterization carried out in the present paper consist in the classification of these honeys in the different kinds of fluids and comparison with honeys of other origins. Also, several empirical models have been employed to fit the experimental data of viscosity / shear rate and viscosity / temperature. © 2004 Altaga. All rights reserved.

Keywords: honey, specific guarantee, rheology, viscosity

Resumen

En el presente artículo se muestran los resultados obtenidos en la caracterización viscosimétrica de mieles denominadas de bosque y englobadas bajo la denominación específica «miel de Galicia». Dicha caracterización ha consistido en la clasificación dentro de los tipos de fluidos de las mieles, y su comparación con mieles correspondientes a otras localizaciones. También se han empleado modelos empíricos para el ajuste de los datos experimentales de viscosidad frente a gradiente de velocidad y frente a temperatura. © 2004 Altaga. Todos los derechos reservados.

Palabras clave: miel, denominación específica, reología, viscosidad

Resumo

No presente artigos móstranse os resultados obtidos na caracterización viscosimétrica de meles denominadas de bosque e englobadas baixo a denominación específica «mel de Galicia». Dita caracterización consistiu na clasificación dentro dos tipos de fluidos das meles, e a súa comparación con meles correspondentes a outras localizacións. Tamén se empregaron modelos empíricos para o axuste dos datos experimentais de viscosidade fronte a gradiente de velocidade e fronte a temperatura. © 2004 Altaga. Tódolos dereitos reservados.

Palabras chave: mel, denominación específica, reoloxía, viscosidade

EJEAFChe

Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry

ISSN: 1579-4377

EFFECT OF WATER CONTENT UPON THE GALICIAN HONEY VISCOSITY

Diego Gómez-Díaz*, José Manuel Navaza, Lourdes Consuelo Quintáns-Riveiro

Department of Chemical Engineering. High Technical School of Engineering. University of Santiago de Compostela. Spain.

KEYWORDS

Honey, viscosity, temperature, water content.

ABSTRACT

The present paper includes rheological studies of Galician honeys (north-west of Spain) with the specific designation "*miel de Galicia*" (Galician honey). To be precise, we have developed experiments to determine the effect of water content upon the apparent viscosity value. The effect observed was a clear decrease in the viscosity value when the water content was increased. The effect of temperature upon the viscosity value was also analysed in different honeys where its water content had been modified.

INTRODUCTION

Rheological properties of food materials are very interesting and useful for their processing and storage process [1]. The food material employed in the present paper has been honey. To be more specific, honey from Galicia (a region in the north-west of Spain). As regards honey, several studies have reported in the last decade the connection between the viscosity of different honeys at different shear rate values or temperatures [2-4].

Honey is a concentrated solution of several sugars, a viscous and aromatic liquid produced by bees from the nectar collected from flowers (or honeydew). Honey contains fructose and glucose as predominant monosaccharides, maltose and sucrose as the most important disaccharides, melezitose as the main trisaccharide, and other low-weight molecular oligosaccharides [5]. The composition of honey (sugars and moisture content) is considered responsible for its physicochemical properties, for example viscosity. Most of the honeys are supersaturated solutions of glucose, which have a tendency to crystallize spontaneously at room temperature into the form of a glucose monohydrate [6].

The water content is the main factor that influences the preservation of the honey's quality or its storage. Sensory and physicochemical properties are very important parameters in determining the quality and acceptability of honey, and many studies have been devoted to explore such determinants of the product quality [7, 8]. The composition and properties of honey change depending on the floral and honeydew sources used by honeybees, as well as on regional and climatic conditions. Some physicochemical parameters have been studied for their use in the identification of the botanical and geographical origin of honey [9].

* Department of Chemical Engineering. ETSE. University of Santiago de Compostela. Rúa Lope Gómez de Marzoa s/n. E-15706. Santiago de Compostela. Spain. FAX: +3481595012. E-mail: egomezd@usc.es

EJEAFChe

Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry

ISSN: 1579-4377

INFLUENCE OF CONCENTRATION AND TEMPERATURE UPON RHEOLOGY OF κ -CARRAGEENAN AQUEOUS SOLUTIONS

Diego Gómez-Díaz*, José M. Navaza, Lourdes C. Quintáns-Riveiro

Department of Chemical Engineering, ETSE, University of Santiago de Compostela

KEYWORDS

Rheology, K-carrageenan, polymer, viscosity.

ABSTRACT

Rheological properties of aqueous solutions of κ -carragenan had been studied. The apparent viscosity has been determined and the influence of shear rate was studied when the polymer concentration (0-10 g/L) in aqueous solutions was varied. The effect of temperature (10-50 °C) on rheological behaviour was also studied. In the present paper, due the behaviour shown by the aqueous solutions of κ -carragenan, the Ostwald model has been employed to correlate experimental data of shear stress (or apparent viscosity) – shear rate. The values of rheological parameters have been calculated and the effect of polymer concentration and temperature upon these parameters was determined.

INTRODUCTION

Polymers are high molecular weight substances widely used in food industry to control functional properties of food products. The most important properties of a solution made from a hydrocolloid are water binding and viscosity in terms of thickening. In addition to those functions, they are also used in food formulations for emulsion stabilization, prevention of ice recrystallization and sensory attributes. There are many types of gums which are of plants, seaweeds, microbial or synthetic origin, available in the market. They are also obtained by chemical or enzymatic treatment of starch or cellulose.

Non-newtonian polymers are present in industries such as food, textile, pharmaceutical, cosmetics, etc [1]. For example, some polymers are used as additives to contribute to texture or to stabilize some industrial products. Industrially manufactured products contain additives to optimize the flow behavior. Furthermore, the rheology is an important tool for products like drinks in which the rheological property is considered as an indicator of the product quality.

The consistency index (k) and flow index (n) are typical rheological parameters used in the power law model and others. Many factors including the concentration of polymers, temperature, electrical charge, previous thermal and mechanical treatments and presence of electrolytes may affect the rheology of a fluid food containing gums [2-4].

Polymers solutions are generally non-Newtonian pseudoplastic fluids as the apparent viscosity decreases with increasing shear rate, therefore they exhibit a shear-thinning behaviour.

*To whom correspondence should be addressed: Department of Chemical Engineering, University of Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, E-15782, Spain. egomez1@usc.es

Eur Food Res Technol (2006) 222: 439–442
DOI 10.1007/s00217-005-0120-0

ORIGINAL PAPER

Diego Gómez-Díaz · José M. Navaza ·
Lourdes C. Quintáns-Riveiro

Rheological behaviour of Galician honeys

Received: 17 May 2005 / Accepted: 13 July 2005 / Published online: 26 October 2005
© Springer-Verlag 2005

Abstract In the present paper, rheological behaviour of different Galician honeys (north-west of Spain) with the specific designation “*miel de Galicia*” (Galician honey) has been analysed to classify this food such as a Newtonian or non-Newtonian fluid. To carry out this study, a rotational viscosimeter has been used to analyse the effect of time and shear rates upon the apparent viscosity. Measurements have been carried out at 25 °C. The work developed in the present paper indicates that Galician honeys have a pseudoplastic behaviour in all cases when low values of shear rate are applied. For this reason, Ostwald model (power law) to correlate pseudoplastic behaviour has been used to fit experimental data with acceptable results.

Introduction

Rheological properties of food materials are very interesting and useful for their processing and storage process [1]. The food material employed in the present paper has been honey. To be more specific, honey from Galicia (a region in the north-west of Spain). As regards honey, several studies in the last decade have reported the connection between the viscosity of different honeys at different shear rate values or temperatures [2–4].

Honey is a concentrated solution of several sugars, a viscous and aromatic liquid produced by bees from the nectar collected from flowers (or honeydew). Honey contains fructose and glucose as predominant monosaccharides, maltose and sucrose as the most important disaccharides, melezitose as the main trisaccharide, and other low-weight molecular oligosaccharides [5]. The composition of honey (sugars and a moisture content) is considered responsible for its

physicochemical properties, for example viscosity. Most of the honeys are supersaturated solutions of glucose, which have a tendency to crystallize spontaneously at room temperature into the form of a glucose monohydrate [6].

Water content is the main factor that influences the preservation of the honey's quality or its storage. Sensory and physicochemical properties are very important parameters in determining the quality and acceptability of honey, and many studies have been devoted to explore such determinants of the product quality [7, 8]. The composition and properties of honey change depending on the floral and honeydew sources used by honeybees, as well as on regional and climatic conditions. Some physicochemical parameters have been studied for their use in the identification of the botanical and geographical origin of honey [9].

The rheological behaviour of honey has been investigated for proper handling, packing and processing issues [10]. The rheological properties of honey, like many other physical properties, depend on many factors including composition and temperature.

Experimental section

The honey varieties used (11 samples) were obtained from local markets. Before being used they were warmed up to 55 °C to dissolve any crystals, and kept in flasks at 30 °C to remove air bubbles that could interfere in rheological studies, as Mossel et al. [11] recommend.

An Anton Paar DV-1P digital thermostated rotational viscometer with two coaxial cylinders was used to carry out the rheological measurements. The rotational viscometer was connected to a thermostat–cryostat (Selecta–Frigitem) to maintain a constant temperature of 25.0 ± 0.1 °C.

Refractive index and Brix grades were determined using an Atago RX-5000 refractometer. Before doing the measurements, the refractometer was calibrated using distilled-deionised water in accordance with the instrument's instructions. Water was circulated into the instrument through a thermostatically controlled bath, kept constant at ± 0.1 °C.

D. Gómez-Díaz · J. M. Navaza (✉) · L. C. Quintáns-Riveiro
Department of Chemical Engineering, ETSE,
University of Santiago de Compostela,
Santiago de Compostela, E-15782 Spain
e-mail: eqnavaza@usc.es

International Journal of Food Properties, 11: 773–780, 2008
Copyright © Taylor & Francis Group, LLC
ISSN: 1094-2912 print / 1532-2386 online
DOI: 10.1080/10942910701596918



INTRINSIC VISCOSITY AND FLOW BEHAVIOUR OF ARABIC GUM AQUEOUS SOLUTIONS

Diego Gómez-Díaz, José M. Navaza, and L.C. Quintáns-Riveiro

Department of Chemical Engineering, University of Santiago de Compostela, A Coruña, Spain

The intrinsic viscosity and flow behaviour of aqueous solutions of different concentrations of Arabic gum were studied. The molecular weight of this polymer was calculated using the value of the intrinsic viscosity, employing both Huggins and Kramer and Mark-Houwink equations. The value of the apparent viscosity and the influence of the shear rate on the rheological behaviour of different polymer concentrations in aqueous solution were determined. The effect of temperature over the flow behaviour was also studied. The Ostwald model has been employed to fit the experimental data and model parameters have been obtained.

Keywords: Arabic gum, Intrinsic viscosity, Flow behaviour index, Consistency index.

Downloaded By: [Buğalicia, 2007] At: 10:39 26 November 2008

INTRODUCTION

Non-Newtonian polymers are present in industries such as food, textile, pharmaceutical or cosmetics ones,^[1, 2] due to their important properties in terms of gelling and shear-thinning. For example, polymers are used as additives to stabilize some industrial products or to contribute their texture. Industrially manufactured products contain additives to optimize the flow behaviour. This is also valid for the food industry, where the selection of the best additive must be made employing rheological parameters as a criterion. The consistency index (k) and flow index (n) are typical rheological parameters used in the power law model. Different authors^[3] have concluded that index k is a strong function of the solution and the temperature concentration, whereas n does not have a strong dependence on the concentration and temperature of the polymeric solution.

In this work we have studied the change in the behaviour of some aqueous solutions when different quantities of polymers were added. The polymer employed has been Arabic gum, which is widespread used in the soft drinks industry for the stabilization of dispersed flavour oils. The Arabic gum can enhance not only the viscosity of the aqueous medium like most of other polysaccharide gums, but it also forms a thick macromolecular layer around the emulsion droplets resulting in good steric stabilization.^[4] Arabic gum is also an important hydrocolloid because it is compatible with a great number of polymers

Received 14 January 2007; accepted 27 July 2007.

Address correspondence to José M. Navaza, Department of Chemical Engineering, UTSE, University of Santiago de Compostela, c/Lope Gomez de Marzoa s/n, Santiago de Compostela, A Coruña E-15782, Spain. E-mail: eqnavaza@usc.es

Eur Food Res Technol (2008) 227:1397–1402
DOI 10.1007/s00217-008-0858-2

ORIGINAL PAPER

Influence of mixing and temperature on the rheological properties of carboxymethyl cellulose/ κ -carrageenan mixtures

Diego Gómez-Díaz · José M. Navaza ·
Lourdes C. Quintáns-Riveiro

Received: 22 November 2007 / Revised: 26 February 2008 / Accepted: 29 February 2008 / Published online: 18 March 2008
© Springer-Verlag 2008

Abstract Rheological properties of carboxymethyl cellulose and κ -carrageenan mixtures have been studied. The influence of shear rate has been determined on different polymer ratios in aqueous solutions, upon the relative viscosity. The important effect caused by temperature on rheological behaviour has also been studied. Characteristic behaviours were found for the mixtures analysed, with clear deviations from linear trends that involves the existence of interactions between polymers. Models based on the viscosity of individual polymer solutions have been employed to analyse the experimental results.

Keywords Rheology · Polymer ·
Carboxymethyl cellulose · κ -Carrageenan · Blend

Introduction

Gums are high molecular weight, hydrophilic biopolymers, and they are widely used in the food industry to control functional properties of food products. The most important properties of a solution made from gum, in terms of gelling and shear-thinning, are water binding and viscosity. In addition to these functions, they are also used in food formulations for emulsion stabilisation, prevention of ice recrystallisation and sensory attributes. There are many types of hydrocolloids available in the market, from plants, seaweeds, microbes or of synthetic origin. They are also

obtained by chemical or enzymatic treatment of starch or cellulose [1].

Colloidal dispersions are involved in many food products. In most of them, polysaccharides are present and contribute to their structure, texture and stability [2]. Several polysaccharides have been used to enhance of the stability emulsions [3].

The present study has employed two well-known polymers, carboxymethyl cellulose and κ -carrageenan, with wide uses in industry (i.e. bakery, sauces and emulsion stabiliser, fatty substitute, foam stabiliser, drink texture, creams, etc.) and a very interesting point of view, is the joint use of these two polymers in several formulations (i.e. ice-creams formulation).

The resulting rheological properties vary depending on the polymer concentration, polysaccharide molecular weight and the presence of functional groups. The rheological properties of gums are particularly important when used in the formulation of any food, due to its effect on the texture attributes. Calculations in the processes involving fluid flows, such as pump sizing, extraction or filtration, require a knowledge of rheological data [4]. The rheology of a product is also necessary for the analysis of flow conditions in various food processes [5]. Many factors, including polymer concentration and temperature, may affect the rheology of a fluid food [6].

The use of two or more polymers in the formulation of a food is put into practice in the industry to achieve a synergistic effect. The product quality could be improved by means of a synergism of the polymers' properties. They can attribute better rheological properties to the product, which may also bring about a cost reduction during manufacture [7].

The synergetic effects have been found by different researchers [8–10] in aqueous solutions of different

D. Gómez-Díaz (✉) · J. M. Navaza · L. C. Quintáns-Riveiro
Department of Chemical Engineering, E.T.S.E.,
University of Santiago de Compostela,
St/Lope Gómez de Marzoa s/n,
15782 Santiago de Compostela, A Coruña, Spain
e-mail: eqnava1@usc.es