

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Departamento de Enxeñaría Química



**CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE HIDROCOLOIDES
ALIMENTARIOS: GOMA GUAR, GOMA TRAGACANTO,
METILCELULOSA Y SUS MEZCLAS**

Memoria presentada por:

Claudia A. Silva Blanco

**Para optar al Grado de Doctor en
Ciencia e Ingeniería de los Alimentos
por la Universidade de Santiago
de Compostela**

Junio de 2010



**Departamento de Ingeniería Química
Escola Técnica Superior de Enxeñaría**

Rua Lope Gómez de Marzoa s/n
15782 Santiago de Compostela
Tel. 981563100 ext 16752 Fax: 981528050

FRANCISCO CHENLO ROMERO, Profesor Titular, y **RAMÓN FELIPE MOREIRA MARTÍNEZ**, Profesor Contratado Doctor, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidade de Santiago de Compostela,

INFORMAN:

Que la memoria titulada *“Caracterización Reológica de Hidrocoloides Alimentarios: Goma Guar, Goma Tragacanto, Metilcelulosa y sus Mezclas”*, que presenta **Dña. CLAUDIA ANDREA SILVA BLANCO** para optar al Grado de Doctor, Programa de Doctorado de Ciencia e Ingeniería de los Alimentos del Departamento de Ingeniería Química de la Universidade de Santiago de Compostela, fue realizada bajo nuestra inmediata dirección en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidade de Santiago de Compostela.

Considerando que constituye trabajo de Tesis, autorizan su presentación ante la Comisión de Tercer Ciclo de la Universidade de Santiago de Compostela.

Para que así conste, firman el presente informe en Santiago de Compostela, a 15 de junio de 2010.

Los directores de la Tesis

La Doctoranda

F. Chenlo Romero

R. Moreira Martínez

C. Silva Blanco

Esta Tesis Doctoral ha sido desarrollada con la financiación recibida a través de la Beca Predoctoral de la Vicerreitoría de Relacions Institucionais de la Universidade de Santiago de Compostela para estudiantes Iberoamericanos (2008/2010). Asimismo ha sido enriquecida con la realización de estancias de investigación y asistencias a congresos internacionales, posibles con la financiación del Proyecto FEDER (CTQ 2007-62009/PPQ) y la Ayuda de movilidad del Ministerio de Educación y Ciencia de España y las bolsas de viaxe de la Vicerreitoría de Investigación e Innovación de la Universidade de Santiago de Compostela.

AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Enxeñaría Química de la Universidade de Santiago de Compostela y al Grupo de Investigación Procesos de Secado y Absorción GI-1618 y a su Coordinador, Prof. F. Chenlo, por hacerme parte de su equipo de trabajo en el campus de Santiago.

A los profesores. F. Chenlo y R. Moreira, que guiaron este proyecto de principio a fin, de idea hasta lo que es hoy; que aportaron las condiciones y recursos para su realización, disposición de trabajo, discusión abierta, combinación sinérgica.

Al investigador L. Hilliou del Instituto de Polímeros e Compósitos de la Universidade do Minho por su asistencia técnico-científica a esta Tesis desde su inicio.

A los Prof. A. Guerrero y C. Bengoechea del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sevilla que proporcionaron a este proyecto equipos, tiempo y conocimientos

*este,
el resultado
de varios años de trabajo y esfuerzo
me dejó además,
el valor por lo sencillo
y la lógica de vivir intensamente*

Además de gratitud, un reconocimiento a las personas de siempre y a las de ahora...

Dios, presencia,
libertad e inmensidad

En el *más allá*
en Colombia,
Mi padre,
y su propósito de demostrar que las cosas pueden ser diferentes
Mi madre,
y su presencia donde quiera que voy
mis padres,
lo que aprendí en casa
lo usé acertadamente estos años fuera

Amparo Silva,
por el respaldo que me permitió dar el paso adelante (hasta que por fin se llegó el día)
mis amigas de siempre, Farith y Natalia
que siguen siendo en esencia

En el *mas acá*
en Santiago,
Chenlo y Moncho,
que cuidaron de los detalles y del sentido práctico, respectivamente

A Vosotros,
Bea, Rebeca y Carmela
que estuvisteis en este camino
por vuestras vidas compartidas
por el tiempo fuera del laboratorio
por dejar cosas que no pretendisteis enseñar

Loly y Diego
por los días de trabajo juntos,

... que demostraron la importancia del propósito y la presencia, los detalles y el sentido práctico, la autenticidad, el respaldo, el tiempo.

*una vez superada la cuesta
se cierra el ciclo
cada día, un nuevo futuro*

Claudia

ÍNDICE

1. RESUMEN (ABSTRACT)	1
2. INTRODUCCIÓN	19
2.1 GENERALIDADES	21
2.2 ADITIVOS ALIMENTARIOS.....	22
2.3 HIDROCOLOIDES DE USO ALIMENTARIO	23
2.3.1 Origen	24
2.3.2 Composición	27
2.3.3 Estructura molecular	30
2.3.4 Comportamiento reológico	32
2.3.5 Aplicaciones	34
2.3.6 Mercado	37
2.4 HIDROCOLOIDES OBJETO DE ESTUDIO	38
2.4.1 Goma guar (E-412)	39
2.4.2 Goma tragacanto (E-413)	42
2.4.3 Metilcelulosa (E-461)	49
2.5 ESTADO ACTUAL DE LA INVESTIGACIÓN	54
2.5.1 Viscosidad cinemática (sistemas newtonianos) y viscosidad intrínseca	55
2.5.2 Viscosidad aparente y viscoelasticidad (sistemas no newtonianos)	58
2.5.3 Viscosidad extensional	65
3. OBJETIVOS	67

4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	71
4.1 VISCOSIDAD	73
4.1.1 Viscosidad dinámica, cinemática y aparente	73
4.1.2 Viscosidad relativa, específica e intrínseca: Modelos de Huggins y de Kraemer	76
4.2 TIPOS DE COMPORTAMIENTO VISCOSO	78
4.2.1 No dependencia del tiempo: Flujo newtoniano y no- newtoniano	78
4.2.2 Ecuaciones para el flujo viscoso: Modelos de Ostwald de Waele, Herschel-Bulkley, Cross, Carreau y otros	81
4.2.3 Dependencia del tiempo. Tixotropía, reopexia. Histéresis	85
4.2.4 Efectos de la temperatura y la concentración. Modelos	86
4.3 VISCOELASTICIDAD	89
4.3.1 Viscoelasticidad lineal y no lineal	89
4.3.2 Ensayos oscilatorios de pequeña amplitud (SAOS) ...	93
4.3.3 Funciones del material. Módulos de almacenamiento y de pérdidas. Viscosidad compleja. Regla de Cox-Merz	94
4.3.4 Modelos mecánicos: Maxwell, Kelvin, otros. Modelos matemáticos	98
4.4 PROPIEDADES DEL FLUJO EXTENSIONAL	101
4.4.1 Viscosidad extensional y tiempo de relajación	103
4.4.2 Tensión superficial. Efectos de la temperatura y la concentración	110
5. EXPERIMENTAL	113
5.1 MATERIALES	115
5.1.1 Naturaleza de las muestras	115
5.1.2 Preparación de los sistemas acuosos binarios, ternarios y cuaternarios	115
5.2 EQUIPOS. METODOLOGÍA	119
5.2.1 Viscosímetro capilar	120
5.2.2 Reómetro de esfuerzo controlado	122
5.2.2.1 Ensayos en flujo estacionario	123
5.2.2.2 Ensayos en flujo oscilatorio	124
5.2.3 Tensiómetro	124
5.2.4 Reómetro extensional	128
5.2.5 Refractómetro	130
5.3 TRATAMIENTO DE DATOS Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO ..	133

6. SISTEMAS ENSAYADOS	135
6.1 SISTEMAS ACUOSOS DE UN COMPONENTE (SISTEMAS BINARIOS)	137
6.1.1 Hidrocoloides: Tragacanto, Guar y Metilcelulosa. Ensayos con la concentración, temperatura, tiempo de proceso, tiempo de almacenamiento y pH	137
6.1.2 Azúcares: Sacarosa, Glucosa. Cloruro de Sodio	137
6.2 SISTEMAS ACUOSOS DE DOS COMPONENTES (SISTEMA TERNARIOS): Tragacanto-Guar, Guar-Metilcelulosa, Tragacanto-Metilcelulosa y combinaciones de los sistemas binarios con sacarosa, glucosa y cloruro de sodio. Ensayos a diferentes concentraciones y temperaturas	138
6.3 SISTEMAS ACUOSOS DE TRES COMPONENTES (SISTEMAS CUATERNARIOS): Guar-Sacarosa-Cloruro de sodio y Tragacanto- Sacarosa-Cloruro de sodio	138
7. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN	147
7.1.VISCOSIDAD CINEMÁTICA DE SISTEMAS BINARIOS DILUIDOS (newtonianos): TRAGACANTO, GUAR, METILCELULOSA. VISCOSIMETRÍA CAPILAR	149
7.1.1 Efecto de la concentración y la temperatura	149
7.1.2 Correlación con la concentración a diferentes temperaturas	151
7.1.3 Viscosidad intrínseca	155
7.1.3.1 Modelos de Huggins y de Kraemer	155
7.1.3.2 Efecto de la temperatura	158
7.1.4 Análisis comparativo del comportamiento viscocinémático de los diferentes hidrocoloides	160
7.2 VISCOSIDAD CINEMÁTICA DE SISTEMAS BINARIOS NEWTONIANOS: SACAROSA, GLUCOSA Y CLORURO DE SODIO	161
7.2.1 Correlación con la concentración y la temperatura	161
7.2.2 Viscosidad intrínseca	164
7.3 VISCOSIDAD CINEMÁTICA DE SISTEMAS TERNARIOS (newtonianos): HIDROCOLOIDE-HIDROCOLOIDE, HIDROCOLOIDE-SACAROSA, HIDROCOLOIDE-SAL	166
7.3.1 Efecto de la relación de componentes	166
7.4 VISCOSIDAD APARENTE DE SISTEMAS BINARIOS (no newtonianos): TRAGACANTO, GUAR Y METILCELULOSA. REOMETRÍA: ENSAYOS EN FLUJO ESTACIONARIO	174
7.4.1 Sistemas acuosos de goma guar	174

7.4.1.1	<i>Efectos de la velocidad de cizalla, concentración y temperatura</i>	175
7.4.1.2	<i>Modelización de las curvas de flujo</i>	180
7.4.1.3	<i>Efecto del pH</i>	186
7.4.2	Sistemas acuosos de goma tragacanto	188
7.4.2.1	<i>Efectos de la velocidad de cizalla, concentración y temperatura</i>	189
7.4.2.2	<i>Modelización de las curvas de flujo</i>	192
7.4.2.3	<i>Efecto del pH</i>	199
7.4.3	Sistemas acuosos de metilcelulosa	201
7.4.3.1	<i>Efectos de la velocidad de cizalla, concentración y temperatura</i>	201
7.4.3.2	<i>Modelización de las curvas de flujo</i>	206
7.4.3.3	<i>Efecto del pH</i>	210
7.4.4	Influencia del tiempo de envejecimiento en la viscosidad: sistemas acuosos de goma guar y tragacanto	212
7.4.5	Análisis comparativo del comportamiento viscoso de los diferentes hidrocoloides	220
7.5.	VISCOSIDAD APARENTE DE SISTEMAS TERNARIOS (no newtonianos): HIDROCOLOIDE-HIDROCOLOIDE, HIDROCOLOIDE-AZÚCAR, HIDROCOLOIDE-SAL. REOMETRÍA: ENSAYOS EN FLUJO ESTACIONARIO	223
7.5.1	Sistemas acuosos de tragacanto-guar	223
7.5.1.1	<i>Efectos de la velocidad de cizalla, concentración, razón de componentes y temperatura</i>	223
7.5.1.2	<i>Modelización de las curvas de flujo</i>	228
7.5.2	Sistemas acuosos de tragacanto-metilcelulosa	233
7.5.2.1	<i>Efectos de la velocidad de cizalla, concentración, razón de componentes y temperatura</i>	234
7.5.3	Sistemas acuosos de goma guar-sacarosa	238
7.5.3.1	<i>Efectos de la velocidad de cizalla, contenido de azúcar y temperatura</i>	238
7.5.3.2	<i>Modelización de las curvas de flujo</i>	242
7.5.4	Sistemas acuosos de goma guar-glucosa	247
7.5.4.1	<i>Efectos de la velocidad de cizalla, contenido de azúcar y temperatura</i>	248
7.5.5	Sistemas acuosos de goma tragacanto-sacarosa ...	250
7.5.5.1	<i>Efectos de la velocidad de cizalla, contenido de azúcar y temperatura</i>	251
7.5.5.2	<i>Modelización de las curvas de flujo</i>	254
7.5.6	Sistemas acuosos de goma tragacanto-glucosa	259
7.5.6.1	<i>Efectos de la velocidad de cizalla, contenido de azúcar y temperatura</i>	259
7.5.6.2	<i>Modelización de las curvas de flujo</i>	261

7.5.7	Sistemas acuosos de hidrocoloide-cloruro de sodio	265
	7.5.7.1 Efectos de la velocidad de cizalla y la concentración de sal	266
7.5.8	Análisis comparativo del comportamiento viscoso de los diferentes sistemas ternarios	268
7.6.	VISCOSIDAD APARENTE DE SISTEMAS CUATERNARIOS (no newtonianos): HIDROCOLOIDE-AZÚCAR-SAL. REOMETRÍA: ENSAYOS EN FLUJO ESTACIONARIO	271
	7.6.1 Sistemas acuosos de goma guar-sacarosa-sal	271
	7.6.2 Sistemas acuosos de goma tragacanto-sacarosa-sal	273
7.7	VISCOELASTICIDAD DE SISTEMAS BINARIOS (no newtonianos): GUAR, TRAGACANTO Y METILCELULOSA. REOMETRÍA: ENSAYOS EN FLUJO OSCILATORIO	275
	7.7.1 Sistemas acuosos de goma guar	275
	7.7.1.1 Efectos de la frecuencia angular, concentración y temperatura. Tiempo de relajación	275
	7.7.1.2 Modelización de los espectros mecánicos.....	281
	7.7.1.3 Viscosidad compleja: Regla de Cox-Merz	284
	7.7.1.4 Efecto del pH	285
	7.7.2 Sistemas acuosos de goma tragacanto	288
	7.7.2.1 Efectos de la frecuencia angular, concentración y temperatura. Tiempo de relajación	288
	7.7.2.2 Modelización de los espectros mecánicos	291
	7.7.2.3 Viscosidad compleja: Regla de Cox-Merz	293
	7.7.2.4 Efecto del pH	294
	7.7.3 Sistemas acuosos de metilcelulosa	295
	7.7.3.1 Efectos de la frecuencia angular, concentración y temperatura. Tiempo de relajación	295
	7.7.3.2 Modelización de los espectros mecánicos	299
	7.7.3.3 Viscosidad compleja: Regla de Cox-Merz	302
	7.7.3.4 Efecto del pH	303

7.7.4	Influencia del tiempo de envejecimiento en las propiedades viscoelásticas: sistemas acuosos de goma guar y tragacanto	304
7.7.5	Análisis comparativo del comportamiento viscoelástico de los diferentes hidrocoloides	306
7.8	VISCOELASTICIDAD DE SISTEMAS TERNARIOS (<i>no newtonianos</i>): HIDROCOLOIDE-HIDROCOLOIDE, HIDROCOLOIDE-SAL. REOMETRÍA: ENSAYOS EN FLUJO OSCILATORIO	309
7.8.1	Sistemas acuosos de tragacanto-guar	309
7.8.1.1	<i>Efectos de la frecuencia angular, concentración y temperatura. Tiempo de relajación</i>	<i>309</i>
7.8.1.2	<i>Modelización de los espectros mecánicos</i>	<i>313</i>
7.8.1.3	<i>Viscosidad compleja: Regla de Cox-Merz</i>	<i>316</i>
7.8.2	Sistemas acuosos de tragacanto-metilcelulosa	317
7.8.2.1	<i>Efectos de la frecuencia angular, concentración y temperatura. Tiempo de relajación</i>	<i>317</i>
7.8.2.2	<i>Viscosidad compleja: Regla de Cox-Merz</i>	<i>323</i>
7.8.3	Sistemas acuosos de hidrocoloide-cloruro de sodio	324
7.8.3.1	<i>Efectos de la frecuencia angular y la concentración de sal</i>	<i>324</i>
7.8.4	Análisis comparativo del comportamiento viscoelástico de los diferentes sistemas ternarios .	326
7.9	VISCOELASTICIDAD DE SISTEMAS CUATERNARIOS (<i>no newtonianos</i>): HIDROCOLOIDE-SACAROSA-SAL. REOMETRÍA: ENSAYOS EN FLUJO OSCILATORIO	328
7.9.1	Sistemas acuosos de goma guar-sacarosa-sal-agua	328
7.9.2	Sistemas acuosos de goma tragacanto-sacarosa-sal-agua	330
7.10	TENSIÓN SUPERFICIAL DE SISTEMAS BINARIOS (GUAR Y TRAGACANTO) Y TERNARIOS (TRAGACANTO-GUAR). VISCOSIDAD EXTENSIONAL DE SISTEMAS BINARIOS	333
7.10.1	Sistemas acuosos de goma guar	333
7.10.1.1	<i>Tensión superficial. Efecto de la concentración y la temperatura</i>	<i>333</i>

7.10.1.2 <i>Modelización de la tensión superficial con la concentración y la temperatura</i>	334
7.10.2 Sistemas acuosos de goma tragacanto	335
7.10.2.1 <i>Tensión superficial. Efecto de la concentración y la temperatura</i>	336
7.10.2.2 <i>Modelización de la tensión superficial con la concentración y la temperatura</i>	337
7.10.3 Sistemas acuosos de tragacanto-guar	339
7.10.3.1 <i>Tensión superficial. Efecto de la concentración</i>	339
7.10.3.2 <i>Modelización de la tensión superficial con la concentración</i>	340
7.10.4 Viscosidad extensional de sistemas acuosos de las gomas guar y tragacanto	341
7.10.5 Análisis comparativo del comportamiento tensoactivo y extensional de los diferentes sistemas	348
8. CONCLUSIONES (CONCLUSIONS)	351
9. BIBLIOGRAFÍA	363
10. NOMENCLATURA	381

1. ABSTRACT (RESUMEN)

1. ABSTRACT

This Ph.D. Thesis concerns about the systematic research on the rheological behaviour at different types of flow (capillary, shear, oscillatory and extensional) of the aqueous systems of some hydrocolloids of interest. These materials are employed, among diverse applications, as food additives, mainly as thickeners and stabilisers of emulsions and suspensions. In contrast with the synthetic polymer systems, they show high apparent viscosities at relatively low concentrations ($\leq 1\%$) and due to their natural origin, are highly polydisperse. Flow properties depend on the concentration and/or composition of these hydrocolloids in specific way and deep studies are required, being their description through mathematical correlations, an important subject for engineering purposes.

The use of gums is common in many industrial fields, but particularly, in the food sector it has considerably grown in the last years due to the demand of ready-to-eat meals, low-fat food, long-life food, etc. The food additives must satisfy specific and restrictive standards as well as high chemical purity for their use. The world market of food hydrocolloids was recently estimated around 5000 millions of euros. Thus, the characterisation of natural gums in a wide range of operating conditions is clearly an interesting subject to the industry. Therefore, in this work some commercial gums from different sources and chemical nature were selected: from seed and non-ionic (guar gum), exudate and ionic (tragacanth gum), semi-synthetic and non-ionic (methylcellulose). The study of the rheological behaviour of these hydrocolloids, the effect on rheology of some common ingredients in foods such as sugars and salt and the rheological properties obtained by the simultaneous presence of two of the studied hydrocolloids to evaluate interactions and exaltation phenomena are considered as objectives of the present research activity.

The rheological characterisation of the studied hydrocolloids at different levels of concentration and temperature was performed. Regarding to concentration, the characterisation was focused to the study of diluted and semidiluted systems. In the former, a capillary viscometer was used and in the second case, stress controlled rheometers and an extensional capillary breakup rheometer were employed.

For the diluted systems, the kinematic viscosity behaviour and its dependence on concentration and temperature were studied, obtaining different empirical models to correlate these variables. In addition, the intrinsic viscosities that characterise the rheological behaviour of the material at infinite dilution were obtained at different temperatures, by means of the Huggins and Kraemer models.

Abstract

For semidiluted systems, the apparent viscosity behaviour and its dependence on shear rate (flow curves), concentration and temperature were studied applying different models, mainly Cross, Cross-Williamson and Carreau, to correlate these variables. Similarly to the diluted concentration range, the steady state tests were carried out for binary and ternary systems (hydrocolloid-hydrocolloid) at different polymer ratios.

Furthermore, the viscoelastic behaviour of semidiluted systems, storage and loss moduli as function of angular frequency (mechanical spectra), concentration and temperature, was also studied. These variables were particularly correlated by means of the Maxwell model. Oscillatory tests were conducted at the same experimental conditions employed in the steady tests.

Additionally, the rheological behaviour of diluted and semidiluted aqueous systems of different sugars (sucrose and glucose) at different levels of concentration and temperature was studied. Moreover, studies on mixtures hydrocolloid-sugar were carried out. The experimental data obtained from capillary viscometry, steady and oscillatory flow were evaluated using the models previously cited.

The rheological behaviour of some of the aforementioned systems, hydrocolloids as well as mixtures hydrocolloids-sugar, were studied in the presence of sodium chloride (quaternary systems) and at different pH levels, in order to evaluate the effect of the ionic strength or the acid conditions, respectively.

Rheological behaviour of the aqueous systems was also determined considering the aging time. The study was applied to guar and tragacanth gums and the evolutions of apparent viscosity and viscoelastic properties with time were established.

Finally, for the binary systems of the guar and tragacanth gums systems, tests on extensional flow using a capillary breakup rheometer were conducted, obtaining the relaxation time as well as the extensional viscosity as function of the polymer concentration. Surface tension, required for the extensional viscosity determination, was obtained at different concentrations and temperatures by means of a tensiometer following the Du Nöy ring method.

The results found for the kinematic viscosity of the aqueous systems of guar and tragacanth gums and methylcellulose at different concentration (diluted range, from 0.01 up to 0.1%) and different temperatures (25 to 65 °C) showed that for these systems, of Newtonian behaviour, this property increases with the polymer concentration (exponentially for the guar gum and linearly for tragacanth and methylcellulose) and decreases exponentially with temperature. The obtained correlations between kinematic viscosity and concentration, at each temperature, were satisfactory for the three systems. The correlation of kinematic viscosity with concentration and temperature simultaneously, obtaining empirical expressions that reproduce with good quality the experimental data in the range of operational variables assayed, has been established.

The application of the models proposed by Huggins and Kraemer to the systems of guar and tragacanth gums and methylcellulose at diluted concentration allowed to determine the values of the intrinsic viscosity at different temperatures. This property is less influenced by temperature for both gums and decreases for methylcellulose. A particular analysis of the Huggins and Kraemer constants has been carried out in order to establish the aggregation states of the polymers and the goodness of the solvent.

Regarding to the aqueous systems of sucrose, glucose and sodium chloride, tested at different concentrations (sucrose up to 60%, glucose up to 50% and sodium chloride up to 20%), at different temperatures (25 to 45 °C), the experimental data showed that the kinematic viscosity depends strongly on concentration for the sugars and less significantly for salt. Empirical correlations of the kinematic viscosity with concentration, temperature and simultaneously with both variables have been established by means of the combination of power and exponential functions. For the tested sugars, the intrinsic viscosity has been determined, similarly to the case of the hydrocolloids, finding similar values for both solutes.

The kinematic viscosity of the ternary systems hydrocolloid-hydrocolloid-water (tragacanth-guar; guar-methylcellulose and tragacanth-methylcellulose) at different total polymer concentration (0.01 to 0.1 %) and different polymer ratio (1:3; 1:1 and 3:1) and temperature (25 to 55 °C) was determined. A comparison between the resultant viscosity of the mixture and the corresponding values obtained applying the mixing rule from the viscosity of the individual systems was established, finding an exaltation effect, which was properly evaluated as function of concentration and polymer ratio, in each case.

In addition, the kinematic viscosity of the ternary systems hydrocolloid-sucrose-water (guar-sucrose; tragacanth-sucrose and methylcellulose-sucrose) and hydrocolloid-sodium chloride-water (guar-sodium chloride; tragacanth-sodium chloride and methylcellulose-sodium chloride) at a fixed polymer concentration (0.04%) and different concentrations of sucrose (10 to 40%) and salt (0.1 a 1.0%) at 25 °C, has been determined. It was found for the three hydrocolloid systems that the kinematic viscosity increases significantly with sucrose concentration at the assayed concentration range and it is not significantly different at the tested sodium chloride contents in non-ionic polysaccharides (guar gum and methylcellulose).

Flow curves have been obtained from the determination of apparent viscosity at different shear rates (0.01 to 1000 s⁻¹), polymer concentration (0.1 a 1%) and temperature (5 to 65 °C) for guar and tragacanth gums and (0.1 to 300 s⁻¹), (0.75 to 2%) and (5 to 35 °C) for methylcellulose. Particularly, the concentration effect was studied at constant temperature and vice versa. For the three systems, the apparent viscosity decreased with the shear rate showing clearly a non-Newtonian shear-thinning behaviour. In the cases of guar gum and methylcellulose a shear-thinning region at medium to high shear rates and a region of behaviour close to Newtonian type (*plateau*) at low shear rates described the rheological behaviour in steady state. Tragacanth gum systems showed a differentiated behaviour. Specifically, at low shear rates range, apparent viscosity sharply increased with the decrease on shear rate. In all cases, the apparent viscosity increased with the polymer concentration and decreased with

temperature. Experimental data corresponding to guar gum and methylcellulose systems (exhibiting a plateau) were satisfactorily modelled by means of the Cross and Cross-Williamson equations as a function of shear rate. Equations that reproduce the apparent viscosity simultaneously with concentration or temperature have been proposed. Tragacanth systems, due to their specific behaviour required more complex correlations. Empirical fit equations have been proposed to describe the viscous behaviour in a wide range of shear rate and for some cases the Cross-Williamson model was employed using narrower shear rate ranges.

The study of the pH variation and the presence of salt (ionic strength) in the rheological response showed that these variables are less significant in the cases of guar gum and methylcellulose and are important factors in the case of tragacanth systems (ionic nature).

The determination of master curves, regarding to a reference temperature allowed to establish, for the three hydrocolloid systems, that the tested samples did not experience any modification in nature due to the applied shear rates or temperatures.

The rheological response obtained in the ageing studies (up to 47 days) for the guar and tragacanth gums systems showed that the apparent viscosity decreases, in a different way in each case, with the storage time. During the first 20 days, the apparent viscosity of guar gum systems decreased reaching after this period a stabilisation and, in the case of tragacanth gum, systems remained stable during 15 days showing at longer periods a decrease on apparent viscosity. Different correlations of apparent viscosity with shear rate and ageing time have been obtained.

The determination of apparent viscosity of the aqueous ternary systems of tragacanth-guar at different shear rates (0.01 to 1000 s^{-1}), total polymer concentration (10 ; 12.5 and 15 g L^{-1}), polymer ratio T:G ($1:3$; $1:1$ and $3:1$) and temperatures (25 to $65\text{ }^{\circ}\text{C}$) was carried out. The found results showed flow curves that depend on shear rate, concentration and temperature, similar to the previously obtained for the binary systems. Shear-thinning behaviour was observed in all the cases. At low shear rates, high ratios of guar gum determined the presence of a Newtonian plateau and high ratios of tragacanth gum induced to the pronounced increase on viscosity at low shear rates, at 25 and 50% tragacanth gum contents. These systems showed exaltation on apparent viscosity compared with the viscosity of each component. The mixture effect is produced at low shear rates and low temperatures. The Cross-Williamson model was applied to correlate the apparent viscosity with the shear rate (1.5 to 300 s^{-1}) studying the influence of the total polymer concentration (and different polymer ratios) and studying (3 to 1000 s^{-1}) the temperature effect (system 10 g L^{-1} and different polymer ratios). In all systems, different correlations were proposed with acceptable results.

The apparent viscosities corresponding to the ternary systems of tragacanth-methylcellulose as a function of shear rate, total polymer concentration (12.5 ; 15.0 and 17.5 g L^{-1} ; with different polymer ratios T:MC $3:1$; $1:1$ and $1:3$) and temperature (25 to $65\text{ }^{\circ}\text{C}$) were determined. Similarly to the obtained results for the tragacanth-guar mixtures, all systems showed shear-thinning character and dependence on concentration, polymer ratio and temperature. High polymer ratio, T or MC, determined

at low shear rates, shear-thinning behaviour or the existence of a region showing a tendency to Newtonian behaviour, respectively. From the experimental data obtained at different temperatures the energy of activation for viscosity was determined. This parameter decreased with increasing shear rates.

The obtained results for the apparent viscosity of the ternary systems hydrocolloids (guar or tragacanth gums)-sugar (sucrose or glucose) at different shear rates (1 to 1000 s^{-1}) as a function of sugar content (sugar/water 10; 20 and 40%) at 5 °C, and as a function of temperature (5 to 65 °C) in systems of constant composition (hydrocolloid 2,5 g L^{-1} , sugar/water 40%) indicated that, in all the cases, the rheological behaviour can be classified as shear-thinning and the presence of sugar determined an increase on apparent viscosity showing an exaltation effect compared to the viscosity of the hydrocolloid and the sugar binary systems (the additivity rule showed the existence of a synergic effect). Semi-empirical correlations were obtained from the Cross model that reproduce satisfactorily the apparent viscosity data as a function of shear rate simultaneously with sugar content or temperature. Comparisons between the effects of sucrose and glucose were established, finding that the modification on apparent viscosity was practically similar, showing some differences on the energies of activation for viscosity related to the different molecular weight of the sugars. The obtained results at different temperatures for the mixtures guar-sucrose, guar-glucose, tragacanth-sucrose and tragacanth-glucose, as well as the reference systems guar and tragacanth, were superposed into the corresponding master curves.

The steady flow curves of the quaternary systems hydrocolloid-sucrose-sodium chloride at different shear rates (0.01 to 1000 s^{-1}), polymer concentration (2.5 and 10 g L^{-1} , low and high level), sucrose content (40%) and salt (1%), were obtained at 5 and 25 °C, respectively, at low and high polymer concentrations, showing that, similarly to the found results with binary systems, the presence of sodium chloride decreased noticeably the apparent viscosity of tragacanth gum systems.

The mechanical spectra of the hydrocolloids systems, at the same concentrations and temperatures previously indicated in the steady flow experiments were obtained for a wide range of angular frequency (0.01 to 100 rad s^{-1}). It was found that the storage and loss moduli increased with angular frequency at any concentration and temperature in the tested range. The values of the slopes of G' and G'' showed a tendency to the values 2 and 1 at low angular frequencies for the guar gum and methylcellulose, while for the tragacanth gum systems showed large deviations from these typical values. Values of $\tan \delta$ were obtained and the dependence on angular frequency was also discussed. G' and G'' moduli increased with increasing polymer concentration and decreased with increasing temperature. Regarding to the relative behaviour between the moduli, the obtained mechanical spectra for guar and methylcellulose systems corresponded to the description of random coil polymers, showing a crossover of the moduli at high frequencies, in the case of the systems at high polymer concentration and/or low temperature. The obtained relaxation times decreased with increasing temperature or decreasing concentration. Tragacanth gum system showed a specific behaviour without crossover of the moduli below effective concentrations of 9 g L^{-1} . The viscoelastic behaviour of the three hydrocolloid systems was predominantly viscous in the whole range of angular frequency, at the tested concentration and temperature range, with

exception of the cases previously referred. G' and G'' moduli were correlated with angular frequency by means of the Maxwell model and simultaneously with concentration or temperature. Satisfactory fittings in all the systems were found, when there was freedom on the values of the exponents of the model.

The correspondence of apparent viscosity (steady flow) and complex viscosity (oscillatory flow) data was established by means of the Cox-Merz rule. In general, in the systems, guar and tragacanth gums and methylcellulose, at the tested conditions, this rule was satisfactorily accomplished. The changes on pH and ionic strength (salt) modified the viscoelastic moduli in the same ranges as those previously described for apparent viscosity. They were practically no significant for guar gum and methylcellulose and significant for tragacanth gum. Regarding to the influence of the storage time, the elastic and viscous moduli decrease with time and the relaxation times were considerably modified. This behaviour was in agreement to the previous results described for apparent viscosity.

The viscoelasticity tests carried out in the tragacanth-guar and tragacanth-methylcellulose systems (ternary) at different angular frequencies (0.01 to 100 rad s⁻¹), at different total polymer concentration (T-G: 10, 12.5 and 15 g L⁻¹; T-MC: 12.5; 15 and 17.5 g L⁻¹), components ratio (1:3; 1:1 and 3:1) and different temperatures (25 to 65 °C (T-G) and 5 to 35 °C (T-MC)), showed that the dependence of elastic and viscous moduli on angular frequency, concentration and temperature was in the same range of the corresponding binary systems. Correlations of G' and G'' with angular frequency and simultaneously with concentration or temperature were established applying the Maxwell model. Analogously, as observed for apparent viscosity, a mixture effect was found, obtaining higher values of G' and G'' than the calculated from the corresponding binary systems and dependent on angular frequency and temperature. In addition, by means of the application of the Cox-Merz rule acceptable superpositions between apparent and complex viscosities were obtained.

The quaternary systems hydrocolloid-sucrose-salt (guar-sucrose-salt-water and tragacanth-sucrose-salt-water) evaluated at the same concentrations and temperatures employed in the steady flow tests, at different angular frequencies (0.01 to 100 rad s⁻¹), showed a behaviour mainly determined by the presence of the hydrocolloid; the sucrose increased the value of the G' and G'' moduli and the salt produced significant differences in the case of tragacanth gum systems.

The surface tension of the binary systems of guar and tragacanth gums was evaluated in a wide concentration range (0.5 to 9.7 g L⁻¹ and 0.1 to 14.1 g L⁻¹, respectively) at different temperatures (5 to 35 °C) finding that for both hydrocolloids surface tension decreased with increasing both variables. Additionally, the functions that fit the surface tension data at each concentration and temperature were obtained applying a semiempirical correlation and the Szyszkowski model for guar and tragacanth gum systems, respectively. Regarding to the ternary system tragacanth-guar, the surface tension data at different total polymer concentration (1; 2.5; 5.0; 7.5; 10 and 12.5 g L⁻¹) and different polymer ratio (1:3; 1:1 and 3:1) at 25 °C were obtained. Surface tension depended on the polymer ratio and intermediate values regarding to the corresponding binary systems were obtained.

Proposed correlations for the surface tension of tested polymer mixtures using guar gum content as variable were established to fit experimental data satisfactorily.

Finally, several properties obtained under extensional flow such as relaxation times and extensional viscosity were determined for the binary systems of guar and tragacanth gums at different polymer concentration (10; 12.5 and 15 g L⁻¹) at 25 °C. The values of the extensional viscosity, obtained with surface tension and diameter of the filament values, increased sharply at low Hencky strains. At higher strains, extensional viscosity tended to different constant values depending on polymer concentration. Different correlations of the extensional viscosity, as well as for the relaxation times, with concentration were obtained. The apparent viscosity data were compared with the extensional viscosity data by means of the Trouton number. At low Hencky strain and low shear rates, it was observed a trend to the theoretical value 3 of Trouton number, specific of the range of linear response, and in the other cases, the Trouton number had considerably higher values.

1. RESUMEN

Este trabajo de Tesis comprende la investigación sistemática del comportamiento reológico en diferentes tipos de flujo (laminar, cizalla, oscilatorio y extensional) de sistemas acuosos de determinados hidrocoloides de interés. Estos materiales se emplean, entre otras múltiples aplicaciones, como aditivos alimentarios, principalmente como espesantes y agentes estabilizadores de emulsiones y suspensiones. En contraste con los sistemas de polímeros sintéticos, dan lugar a viscosidades altas a concentraciones relativamente bajas ($\leq 1\%$) y debido a su origen natural son altamente polidispersos. La dependencia de las propiedades de flujo con la concentración y/o la composición de estos hidrocoloides, es específica y de estudio complejo, lo que hace que su descripción a través de correlaciones matemáticas sea un tema de gran interés.

El empleo de gomas es común en múltiples sectores industriales, pero particularmente en el alimentario ha tenido un incremento considerable en los últimos años debido al aumento de la demanda de platos preparados, alimentos bajos en grasa, productos con capacidad de almacenamiento durante largos tiempos, etc. Los aditivos alimentarios han de cumplir unos requerimientos específicos y restrictivos así como una alta pureza química para su utilización. Se estima que actualmente el mercado mundial de hidrocoloides alimentarios supone alrededor de 5.000 millones de euros de valor económico. Así, la caracterización de las gomas de origen natural en un amplio rango de condiciones de operación es claramente de interés industrial. Para ello, en este trabajo fueron seleccionadas gomas comerciales de diferente origen y naturaleza química: de semilla no iónico (guar), exudado iónico (tragacanto) y semisintética no iónica (metilcelulosa). El estudio sistemático del comportamiento reológico de los sistemas acuosos de estos hidrocoloides, el efecto sobre la reología, de la adición de ingredientes comunes en alimentos como azúcares y sal común y la determinación de las propiedades reológicas derivadas de la presencia simultánea de dos de los hidrocoloides estudiados, con el fin de generar posibles interacciones que den lugar a fenómenos de exaltación reológicos, se consideran objetivos de la actividad investigadora realizada.

Se ha llevado a cabo la caracterización reológica de los sistemas acuosos de los hidrocoloides objeto de estudio en diferentes niveles de concentración y de temperatura. En relación a la concentración, la caracterización se orientó al estudio de sistemas diluidos y sistemas semidiluidos. Para los primeros se utilizó un viscosímetro capilar tipo Ubbelohde y para los segundos se utilizaron reómetros de esfuerzo controlado y extensional de ruptura capilar.

Resumen

Para los sistemas diluidos se estudió el comportamiento de la viscosidad cinemática y su dependencia con la concentración y la temperatura, estableciéndose diferentes modelos empíricos para correlacionar estas variables. Adicionalmente, mediante los modelos de Huggins y de Kraemer, se obtuvieron a diferentes temperaturas, las viscosidades intrínsecas que caracterizan el comportamiento reológico del material (sistemas binarios) a dilución infinita.

Para los sistemas semidiluidos se estudió el comportamiento de la viscosidad aparente y su dependencia con la velocidad de cizalla (curvas de flujo), la concentración y la temperatura, aplicando diferentes modelos, principalmente los de Cross, Cross-Williamson y Carreau, para correlacionar estas variables. Al igual que en el rango de concentración diluido, los ensayos en estado estacionario se llevaron a cabo para los sistemas binarios y para los sistemas ternarios hidrocoloide-hidrocoloide con diferentes razones de componentes.

Por otra parte, para los sistemas semidiluidos se estudió el comportamiento viscoelástico, módulos de almacenamiento y de pérdidas, en función de la frecuencia angular (espectros mecánicos), la concentración y la temperatura. Estos módulos se correlacionaron con la frecuencia angular, particularmente mediante el modelo de Maxwell. Los ensayos oscilatorios fueron llevados a cabo para los mismos sistemas y condiciones de operación que los empleados en los ensayos estacionarios.

Adicionalmente, se estudió el comportamiento reológico de sistemas acuosos muy diluidos y semidiluidos de diferentes azúcares (sacarosa y glucosa) en diferentes niveles de concentración y temperatura. Asimismo, se llevaron a cabo ensayos con mezclas hidrocoloide-azúcar. Los datos experimentales obtenidos, procedentes tanto de los ensayos de viscosimetría capilar como en flujo estacionario y flujo oscilatorio fueron tratados con los modelos mencionados anteriormente.

El comportamiento reológico de algunos de los sistemas acuosos anteriores, tanto de un hidrocoloide como de las mezclas hidrocoloide-sacarosa, fue estudiados en presencia de sal común (sistemas cuaternarios) o en medio ácido, para determinar el efecto de la fuerza iónica o el efecto del pH, respectivamente.

La caracterización reológica también se llevó a cabo en función del tiempo transcurrido desde la preparación de los sistemas (ensayos de envejecimiento). Los estudios fueron aplicados a los sistemas de las gomas guar y tragacanto y se establecieron las correspondientes dependencias de la viscosidad aparente y de los módulos de almacenamiento y de pérdidas con el tiempo.

Por último, para los sistemas binarios de las gomas guar y tragacanto, se llevaron a cabo ensayos en flujo extensional empleando un reómetro extensional de ruptura capilar, obteniéndose tanto los tiempos de relajación como la viscosidad extensional en función de la concentración de polímero. La tensión superficial, necesaria para la determinación de la viscosidad extensional fue obtenida a diferentes concentraciones y temperaturas mediante un tensiómetro, empleando el método del anillo Du Noüy.

Los resultados encontrados para la viscosidad cinemática de los sistemas acuosos de las gomas guar y tragacanto y metilcelulosa a diferente concentración (rango diluido, 0,01 a 0,1%) y diferentes temperaturas (25 a 65 °C) mostraron que para estos sistemas, de comportamiento newtoniano, esta propiedad aumenta con la concentración de polímero (exponencialmente para la goma guar y linealmente en los casos de la goma tragacanto y la metilcelulosa) y disminuye exponencialmente con la temperatura. Las correlaciones establecidas entre la viscosidad cinemática y la concentración, a cada temperatura, fueron satisfactorias para los tres sistemas. También se ha establecido la correlación de la viscosidad cinemática simultáneamente con la concentración y la temperatura, obteniéndose expresiones empíricas que reproducen con buena calidad los datos experimentales dentro del intervalo de las variables de operación ensayadas.

La aplicación de los modelos de Huggins y de Kraemer a los sistemas acuosos de concentración diluida de las gomas guar y tragacanto y la metilcelulosa permitió determinar los valores de la viscosidad intrínseca a diferentes temperaturas. Los valores encontrados mostraron que esta propiedad está poco influenciada por la temperatura para los casos de las gomas guar y tragacanto y disminuye para el caso de la metilcelulosa. Se ha llevado a cabo un análisis de las constantes de Huggins y Kraemer para establecer el estado de agregación de los polímeros y la bondad del disolvente.

Para los sistemas acuosos de sacarosa, glucosa y cloruro sódico ensayados a diferente concentración (sacarosa hasta 60%, glucosa hasta 50% y sal común hasta 20%) a diferentes temperaturas (25 a 45 °C), los datos experimentales mostraron que la viscosidad cinemática depende fuertemente con la concentración para los azúcares sacarosa y glucosa y de forma poco significativa en el caso de la sal. Se han establecido correlaciones empíricas satisfactorias con la concentración, la temperatura y simultáneamente con ambas variables mediante la combinación de funciones potenciales y exponenciales. Para los azúcares ensayados se ha determinado, de forma análoga al caso de los hidrocoloides, la viscosidad intrínseca, encontrándose valores prácticamente comunes en ambos solutos.

Se ha determinado la viscosidad cinemática de los sistemas ternarios hidrocoloide-hidrocoloide-agua (tragacanto-guar; guar-metilcelulosa y tragacanto-metilcelulosa) a diferente concentración total de soluto (0,01 a 0,1%), diferente razón de hidrocoloide (1:3; 1:1 y 3:1) y temperaturas (25 a 55 °C). Se ha establecido la comparación entre la viscosidad de la mezcla resultante y la correspondiente a la suma ponderada de los sistemas individuales, encontrándose un efecto de mezcla que fue debidamente evaluado en función de la concentración y la razón de componentes en cada caso.

Asimismo, se ha determinado la viscosidad cinemática de los sistemas ternarios hidrocoloide-sacarosa-agua (guar-sacarosa; tragacanto-sacarosa y metilcelulosa-sacarosa) e hidrocoloide-cloruro sódico-agua (guar-cloruro sódico; tragacanto-cloruro sódico y metilcelulosa-cloruro sódico) a una concentración única de polímero (0,04%) y diferentes concentraciones de sacarosa (10 a 40%) y de sal común (0,1 a 1,0%) a 25 °C. Se ha encontrado que en el caso de los tres hidrocoloides, la viscosidad cinemática en el intervalo de concentraciones ensayado, aumenta con la concentración de sacarosa y no es sensible a la concentración de cloruro sódico en los polisacáridos no iónicos (goma guar y metilcelulosa).

Se han obtenido las curvas de flujo mediante la determinación de la viscosidad aparente a diferente velocidad de cizalla ($0,01$ a 1000 s^{-1}), concentración de polímero ($0,1$ a 1%) y temperatura (5 a $65 \text{ }^\circ\text{C}$) para los sistemas acuosos de las gomas guar y tragacanto y ($0,1$ a 300 s^{-1}), ($0,75$ a 2%) y (5 a $35 \text{ }^\circ\text{C}$) para el sistema acuoso de metilcelulosa. Particularmente, el efecto de la concentración se estudió a una temperatura fija y viceversa. Para los tres sistemas, la viscosidad aparente disminuye con la velocidad de cizalla mostrando claramente un comportamiento no newtoniano pseudoplástico. Para el caso de la goma guar y la metilcelulosa aparece una región de comportamiento pseudoplástico a velocidades de cizalla medio-altas y otra de comportamiento próximo a newtoniano (*plateau*), a velocidades de cizalla bajas. La goma tragacanto presenta un comportamiento diferenciado. Específicamente, en la zona de bajas velocidades de cizalla se observó un aumento notable de la viscosidad aparente al disminuir la velocidad de cizalla. En todos los casos la viscosidad aparente aumenta con la concentración de polímero y disminuye con la temperatura. Los datos experimentales correspondientes a los sistemas de guar y metilcelulosa (presencia de *plateau*) fueron modelizados satisfactoriamente a través de las ecuaciones de Cross y Cross-Williamson en función de la velocidad de cizalla y se han propuesto ecuaciones que reproducen la viscosidad aparente simultáneamente con la concentración y la temperatura. El sistema tragacanto, por su comportamiento específico, demandó correlaciones más complejas. Se han propuesto ecuaciones de ajuste empíricas para describir el comportamiento viscoso en un amplio intervalo de velocidad de cizalla, y para algunos tratamientos se ha empleado el modelo de Cross-Williamson, aplicable en intervalos de velocidad de cizalla más reducidos.

El estudio de la variación del pH o de la presencia de sal común (fuerza iónica) sobre la respuesta reológica mostró que estas variables son poco significativas en los casos de las gomas guar y metilcelulosa y sí lo son en el caso de la goma tragacanto (naturaleza iónica).

La determinación de las curvas maestras, tomando una temperatura de referencia, permitió establecer, para los tres hidrocoloides, que las muestras ensayadas no experimentaron ninguna alteración en su naturaleza en cuanto a la cizalla o la temperatura.

La respuesta reológica obtenida en los ensayos de envejecimiento (hasta 47 días) para los casos de las gomas guar y tragacanto mostró que se produce una disminución, diferente en cada caso, de la viscosidad aparente con el tiempo. Durante los primeros 20 días la viscosidad aparente de los sistemas de goma guar evolucionó para luego estabilizarse y, en el caso de la goma tragacanto los sistemas permanecieron estables durante los primeros 15 días observando que posteriormente se reduce el valor de la viscosidad aparente. Se han obtenido correlaciones con la velocidad de cizalla y con el tiempo de envejecimiento.

Se ha llevado a cabo la determinación de la viscosidad aparente de los sistemas acuosos ternarios de tragacanto-guar a diferentes velocidades de cizalla ($0,01$ a 1000 s^{-1}), concentraciones totales (10 ; $12,5$ y 15 g L^{-1}), razones de componentes T:G ($1:3$; $1:1$ y $3:1$) y temperaturas (25 a $65 \text{ }^\circ\text{C}$). Los resultados encontrados mostraron curvas de flujo variables con la velocidad de cizalla, la concentración y la temperatura, de la misma

forma que en los sistemas individuales. El carácter pseudoplástico fue observado en todos los casos, si bien, a bajas velocidades de cizalla, una mayor proporción de goma guar determinó la existencia de un *plateau* newtoniano y una mayor proporción de tragacanto, el incremento notable de la viscosidad a bajas velocidades de cizalla. Estos sistemas presentaron una exaltación de la viscosidad aparente respecto a las viscosidades de los componentes individuales, esto es, se ha producido un efecto de mezcla, más acusado a velocidades de cizalla y temperaturas bajas, a contenidos de goma tragacanto del 25 y 50%. Se aplicó el modelo de Cross-Williamson para correlacionar la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla ($1,5$ a 300 s^{-1}) en el estudio de la influencia de la concentración total (y diferentes razones de polímero) y en el estudio (3 a 1000 s^{-1}) de la influencia de la temperatura (sistema 10 g L^{-1} y diferentes razones de componente), en cuyo caso se obtuvo una correlación conjunta con la velocidad de cizalla y la temperatura. En todos los sistemas las correlaciones fueron muy satisfactorias.

Se estudió la viscosidad aparente de los sistemas ternarios de tragacanto-metilcelulosa en función de la velocidad de cizalla, concentración total de polímero ($12,5$; $15,0$ y $17,5\text{ g L}^{-1}$; correspondientes a las razones de componentes T:MC $3:1$; $1:1$ y $1:3$, respectivamente) y temperatura (25 a 65 °C). Análogamente a los resultados encontrados en las mezclas tragacanto-guar, todos los sistemas presentaron carácter pseudoplástico y dependencia con la concentración y la temperatura. El componente en mayor proporción, T o MC, determinó a bajas velocidades de cizalla, un comportamiento altamente pseudoplástico o la existencia de una región con tendencia a comportamiento newtoniano, respectivamente. A partir de los datos experimentales obtenidos a diferentes temperaturas se determinó la energía de activación para el flujo, encontrándose que alcanza valores mayores a bajas velocidades de cizalla.

Los resultados obtenidos para la viscosidad aparente de los sistemas ternarios hidrocoloide (gomas guar o tragacanto)-azúcar (sacarosa o glucosa) a diferentes velocidades de cizalla (1 a 1000 s^{-1}) en función del contenido de azúcar (% azúcar/agua 10 ; 20 y 40) a 5 °C , y en función de la temperatura (5 a 65 °C) en un sistema de composición constante (hidrocoloide $2,5\text{ g L}^{-1}$, azúcar/agua 40%) indicaron que, en todos los casos, el comportamiento es pseudoplástico y que la presencia de azúcar determina un aumento de la viscosidad aparente que muestra una exaltación respecto a la viscosidad del hidrocoloide y del azúcar por separado (la aplicación del modelo aditivo muestra la existencia de un efecto de mezcla). Se obtuvieron correlaciones semiempíricas a partir del modelo de Cross que reproducen satisfactoriamente los datos de la viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla simultáneamente con el contenido de azúcar o la temperatura. Se establecieron comparaciones entre los efectos causados por la sacarosa y la glucosa, encontrando que la influencia sobre la viscosidad es similar, apreciándose ligeras diferencias en las energías de activación relacionadas con las diferencias en peso molecular. Los resultados obtenidos de las mezclas guar-sacarosa, guar-glucosa, tragacanto-sacarosa y tragacanto-glucosa a diferentes temperaturas, así como los correspondientes sistemas de referencia, guar y tragacanto, pudieron ser superpuestos a través de las correspondientes curvas maestras.

Resumen

La viscosidad aparente de los sistemas cuaternarios compuestos de hidrocoloide-sacarosa-cloruro de sodio a diferentes velocidades de cizalla ($0,01$ a 1000 s^{-1}), concentraciones de polímero ($2,5$ y 10 g L^{-1} , nivel bajo y alto) y contenidos de sacarosa (40%) y sal (1%), fue obtenida a 5 y $25 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, para la concentración de polímero baja y alta, mostrando que, al igual que en los sistemas binarios, la presencia de sal disminuye la viscosidad aparente de forma más significativa para los sistemas que contienen goma tragacanto.

Los espectros mecánicos de los mismos sistemas acuosos de hidrocoloides tratados en el estudio del flujo estacionario (concentración y composición), fueron obtenidos, a las mismas temperaturas, bajo diferentes condiciones de frecuencia angular ($0,01$ a 100 rad s^{-1}). Se ha encontrado que los módulos de almacenamiento y pérdidas aumentan con la frecuencia angular para cualquier concentración y temperatura dentro del rango ensayado. Los valores de las pendientes de G' y G'' presentaron una tendencia a los valores 2 y 1 a bajas frecuencias angulares para la goma guar y metilcelulosa, mientras que en la goma tragacanto presentaron desviaciones respecto a estos valores. Asimismo, fueron obtenidos los valores de $\tan \delta$ y analizada su dependencia con la frecuencia angular. Los módulos G' y G'' aumentaron al aumentar la concentración de polímero y disminuyeron al aumentar la temperatura. En relación al comportamiento relativo de los módulos entre sí, los espectros mecánicos obtenidos para los sistemas de guar y metilcelulosa correspondieron a la descripción de polímeros que presentan reordenación aleatoria, presentando entrecruzamiento de los módulos a altas frecuencias solo en los sistemas de mayor concentración y/o de menor temperatura. Los tiempos de relajación obtenidos disminuyeron al aumentar la temperatura o al disminuir la concentración. El sistema de goma tragacanto presentó un comportamiento específico sin entrecruzamiento de los módulos por debajo de concentraciones efectivas a 9 g L^{-1} . El comportamiento viscoelástico de los sistemas de los tres hidrocoloides estudiados fue predominantemente viscoso ($G'' > G'$) en todo el rango de frecuencia angular, a los niveles de concentración y temperatura ensayados, con excepción de los casos anteriormente mencionados. Los módulos G' y G'' se correlacionaron con la frecuencia angular a través del modelo de Maxwell y simultáneamente con la concentración o la temperatura, encontrando ajustes satisfactorios en todos los sistemas, dándole libertad a los valores de los exponentes. La correspondencia de los datos de la viscosidad aparente (flujo estacionario) y la viscosidad compleja (flujo oscilatorio) fue establecida a través de la regla de Cox-Merz. En general, en los sistemas, gomas guar y tragacanto y metilcelulosa a las condiciones ensayadas, el cumplimiento de esta relación fue satisfactorio. Los cambios de pH y fuerza iónica (sal común) influyeron en los módulos de viscoelasticidad de forma análoga que en la viscosidad aparente, fueron muy poco significativos para la goma guar y metilcelulosa, y significativos para la goma tragacanto. En relación a la influencia del tiempo de envejecimiento, los módulos elástico y viscoso decrecieron con el tiempo y los tiempos de relajación se modificaron considerablemente. Este comportamiento es acorde con el observado en la viscosidad aparente.

Los ensayos de viscoelasticidad llevados a cabo en los sistemas acuosos de tragacanto-guar y tragacanto-metilcelulosa (ternarios) a diferentes frecuencias angulares ($0,01$ a 100 rad s^{-1}), a diferente concentración total de polímero (T-G: 10 , $12,5$ y 15 g L^{-1} ; T-MC: $12,5$; 15 y $17,5 \text{ g L}^{-1}$), razón de componentes (1:3; 1:1 y 3:1) y diferentes

temperaturas (25 a 65 °C (T-G) y 5 a 35 °C (T-MC)), mostraron que la dependencia de los módulos elástico y viscoso con la frecuencia angular, concentración y temperatura fue similar a la mostrada por los correspondientes sistemas binarios. Se establecieron correlaciones de G' y G'' con la frecuencia angular simultáneamente con la concentración y la temperatura, aplicando el modelo de Maxwell. De forma análoga a como se observó en la viscosidad aparente, se detectó un efecto de mezcla, obteniendo valores mayores de G' y G'' que los correspondientes a los sistemas binarios, dependiente de la frecuencia angular y la temperatura. Una vez más, la aplicación de la regla de Cox-Merz condujo a superposiciones aceptables entre la viscosidad aparente y la viscosidad compleja.

Los sistemas cuaternarios hidrocoloide-sacarosa-sal (guar-sacarosa-sal-agua y tragacanto-sacarosa-sal-agua) evaluados, a las mismas concentraciones y temperaturas que en los ensayos estacionarios, a diferentes frecuencias angulares (0,01 a 100 rad s⁻¹), mostraron un comportamiento determinado fundamentalmente por la presencia del hidrocoloide; la sacarosa introduce un mayor valor en los módulos G' y G'' y la sal tiene cierta influencia en el caso de la goma tragacanto.

La tensión superficial de los sistemas binarios de las gomas guar y tragacanto fue evaluada para un amplio rango de concentraciones (0,5 a 9,7 g L⁻¹ y 0,1 a 14,1 g L⁻¹, respectivamente) y temperaturas (5 a 35 °C) encontrando que para los dos hidrocoloides se produce una disminución de la tensión superficial con el aumento de estas dos variables. Adicionalmente, se obtuvieron las funciones que permiten reproducir los valores de tensión superficial para cada concentración y cada temperatura, aplicando una correlación semiempírica y el modelo de Szyszkowski, respectivamente para guar y tragacanto. En relación al sistema ternario tragacanto-guar se obtuvieron los valores de tensión superficial a diferente concentración total de polímero (1; 2,5; 5,0; 7,5; 10 y 12,5 g L⁻¹) y diferentes razones de componentes (1:3; 1:1 y 3:1) a 25 °C, encontrando que esta propiedad cambia con las variables ensayadas, siguiendo una dependencia similar a la presentada por cada uno de los componentes. Este comportamiento permitió establecer la correlación conjunta de la tensión superficial de la mezcla con la composición de guar, reproduciendo de forma satisfactoria los datos experimentales.

Por último, se determinaron las propiedades en flujo extensional, tiempos de relajación y viscosidad extensional, para los sistemas binarios de las gomas guar y tragacanto a diferente concentración de polímero (10; 12,5 y 15 g L⁻¹) a 25 °C. Los valores de la viscosidad extensional, obtenidos una vez conocidos la tensión superficial y el diámetro del filamento, aumentaron con la deformación de Hencky y con la concentración de polímero con tendencia a alcanzar un valor constante. Fueron establecidas correlaciones de la viscosidad extensional, así como de los tiempos de relajación, con la concentración. Se compararon los valores de la viscosidad aparente con la viscosidad extensional mediante el número de Trouton, encontrándose que a deformaciones de Hencky y velocidades de deformación bajas, los valores experimentales tendieron al valor teórico de 3, característico del rango de respuesta lineal, y en los otros casos el número de Trouton alcanzó valores considerablemente más altos.

2. INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

Se trata de facilitar una información básica acerca de los hidrocoloides en general, de los hidrocoloides de uso alimentario y de los hidrocoloides que son objeto de estudio en esta Tesis, así como del estado actual de la investigación, del comportamiento reológico de estos sistemas, particularmente de la viscosidad cinemática, viscosidad aparente, viscoelasticidad y viscosidad extensional.

2.1 GENERALIDADES

El término **hidrocoloide** hace referencia a una sustancia natural polimérica soluble o dispersable en agua. Aunque el término se aplica de forma general a sustancias de composición polisacárida, generalmente gomas, algunas proteínas como la gelatina también se clasifican como hidrocoloides (Phillips y Williams, 2000; Cubero et al., 2002). Son moléculas altamente hidrofílicas que actúan en bajas concentraciones reduciendo la movilidad del agua y aumentando la viscosidad. Adicionalmente al efecto en la viscosidad de las disoluciones acuosas o la formación de geles, este mecanismo permite modificar y/o controlar las propiedades de flujo y la textura de alimentos fluidos y bebidas y las propiedades de deformación de alimentos semisólidos (Whistler y BeMiller, 1999). Además del efecto espesante, ofrecen muchas otras funciones en alimentos y bebidas como estabilizador, emulsionantes, agentes de suspensión, espumantes, agentes de control de la cristalización, de aglutinación, recubrimiento, encapsulación e inhibidores de la sinéresis (Dziezak, 1991; Sanderson, 1996; BeMiller y Whistler, 1996).

El concepto de **goma** corresponde a una molécula de naturaleza polisacárida de alto peso molecular, tanto de carácter hidrofóbico como hidrofílico, usualmente con propiedades coloidales que en un disolvente apropiado produce geles, disoluciones o dispersiones altamente viscosas a bajas concentraciones (Whistler, 1993).

Es preciso diferenciar el término **mucílago**, que define un material caracterizado por una alta solubilidad, una gran capacidad de hidratación y una baja viscosidad. En general se considera que los mucílagos son secreciones, a diferencia de las gomas que son tanto componentes de la pared celular como polisacáridos de reserva empleados por la planta como fuente de energía (Ramsden, 2004). El concepto de **exudado** define los polisacáridos producidos por plantas de zonas tropicales y subtropicales como resultado de una agresión externa, daño físico o ataque por insectos, bacterias u hongos (Jones y Smith, 1949; León de Pinto et al., 1989).

2.2 ADITIVOS ALIMENTARIOS

El uso de aditivos alimentarios está regulado a nivel internacional por la normativa del Codex Alimentarius. Las especificaciones de identidad y pureza de los aditivos alimentarios de uso permitido están definidas por la Comisión del Codex Alimentarius (FAO/OMS, 1992) y están contenidas en la “Norma General del Codex para los Aditivos Alimentarios”. Los aditivos son evaluados y aprobados por el Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios (JECFA) bajo la consideración de no presentar riesgo alguno para la salud del consumidor a los niveles de uso propuestos (FAO/OMS, 1997). La norma contiene en términos generales: los aditivos alimentarios de uso permitido, los alimentos en los que se permite y no se permite el uso de aditivos y las dosis de uso permitidas.

La Norma General del Codex para los aditivos alimentarios define el término “**aditivo alimentario**” como cualquier sustancia que por sí misma no se consume normalmente como alimento, ni se usa como ingrediente básico en alimentos, tenga o no valor nutritivo, y cuya adición al alimento con fines tecnológicos (incluidos los organolépticos) en sus fases de producción, fabricación, elaboración, preparación, tratamiento, envasado, empaquetado, transporte o almacenamiento, resulte directa o indirectamente por sí o sus subproductos, en un componente del alimento o bien afecte a sus características. Esta definición no incluye “contaminantes” o sustancias añadidas al alimento para mantener o mejorar las cualidades nutricionales (FAO/OMS, 2008).

Los niveles máximos de uso de los aditivos alimentarios en un alimento determinado están regulados en base a la “**ingestión diaria admisible**” (IDA). Este valor es una estimación efectuada por el JECFA de la cantidad de aditivo alimentario, expresada en relación con el peso corporal, que una persona puede ingerir diariamente durante toda la vida sin riesgo apreciable para su salud (referida a un peso estándar de 60 kg) (FAO/OMS, 2008).

Para las sustancias alimentarias consideradas de muy baja toxicidad en base a los datos (químicos, bioquímicos, toxicológicos y de otro tipo) disponibles, se establece una ingestión diaria admisible “no especificada” (NE). Se interpreta que la ingestión alimentaria total de la sustancia con referencia en las dosis requeridas para cumplir una función y de su concentración admisible anterior en los alimentos, no representa un riesgo para la salud.

El uso de aditivos alimentarios está justificado solo en los casos en que cumpla alguna de las siguientes funciones:

- a) Conservar la calidad nutricional del alimento
- b) Proporcionar los ingredientes o constituyentes necesarios para los alimentos fabricados para grupos de consumidores que tienen necesidades dietéticas especiales
- c) Aumentar la calidad de conservación o la estabilidad de un alimento o mejorar sus propiedades organolépticas, a condición de no alterar la naturaleza, sustancia o calidad del alimento

d) Proporcionar ayuda para la fabricación, elaboración, preparación, tratamiento, envasado, transporte o almacenamiento del alimento, a condición de no encubrir los efectos del empleo de materias primas defectuosas o de prácticas o técnicas indeseables

Los aditivos alimentarios se autorizan bajo los siguientes criterios (FAO/OMS, 1997):

- Inocuidad para la salud del consumidor a las dosis de uso propuestas, basada en evidencia.
- Ingestión diaria admisible establecida para el aditivo y para su ingestión diaria probable de todas las fuentes, considerando cuando sea el caso, los grupos especiales de consumidores.
- Que su uso justificado, si ello ofrece alguna ventaja, no presente riesgos para la salud del consumidor y no le induzca a error o a engaño.
- Desempeñar una o más de las funciones establecidas por el Codex y sólo cuando estos objetivos no puedan alcanzarse por otros medios que sean económica y tecnológicamente viables.

Nomenclatura

Los aditivos alimentarios de uso permitido en los países de la union europea se clasifican en 27 categorías funcionales principales del Sistema Internacional de Numeración (SIN) de Aditivos del Codex, donde se especifican los alimentos en los que pueden emplearse esos aditivos, así como sus dosis máximas de uso (FAO/OMS, 1989). En términos generales, los criterios de inclusión en el sistema INS se resumen en que el compuesto debe i) ser aprobado en uno de los países miembro de la unión europea como aditivo alimentario, ii) investigado en aspectos toxicológicos e iii) requerirse su identificación en la rotulación de los productos finales (Williams y Phillips, 2000).

El numero de identificación internacional (número E) es el indicador de la aceptación y uso permitido por el Codex Alimentarius, de un aditivo alimentario. Debe mencionarse que existen aditivos alimentarios que permanecen al nivel de especificación de la JECFA, siendo las recomendaciones en las condiciones dadas las que permiten su uso hasta que la aceptación oficial del aditivo por el Codex (Williams y Phillips, 2000).

Particularmente para los hidrocoloides alimentarios estudiados en esta Tesis, no existen diferencias entre la nomenclatura INS y E y se identifican:

Goma guar	E-412
Goma tragacanto	E-413
Metilcelulosa	E-461

2.3 HIDROCOLOIDES DE USO ALIMENTARIO

El amplio uso de los polisacáridos en alimentos se corresponde principalmente con su amplia disponibilidad, no toxicidad, diversidad de propiedades físicas y químicas, propiedades organolépticas aceptables y normalmente a su bajo costo. En aplicaciones no alimentarias su uso obedece a las propiedades específicas y los costos frecuentemente menores en comparación con los polímeros obtenidos por síntesis.

Los polisacáridos empleados como aditivos alimentarios son comúnmente almidones, derivados de celulosa y gomas (vegetales, provenientes de algas y microorganismos). A diferencia del almidón nativo y la gelatina, que son considerados ingredientes, los hidrocoloides se emplean como aditivos alimentarios para mejorar o controlar las propiedades de un alimento procesado y en algunos casos como materiales no calóricos para reducir el contenido y la densidad calórica de algunos alimentos.

Existen diferentes clasificaciones de las gomas naturales, aunque las más comunes se realizan con respecto al origen, la composición química o las propiedades generales (BeMiller, 2001). Estas clasificaciones serán presentadas conforme se comenten los aspectos más relevantes de cada criterio.

2.3.1 Origen

En la Tabla 2.1 se muestra la clasificación por origen de algunos hidrocoloides de importancia comercial:

Table 2.1. Source of some hydrocolloids used as food additives (Williams and Phillips, 2000)

<i>source</i>	<i>hydrocolloids</i>
<i>botanical</i>	<i>trees</i>
	– cellulose
	<i>tree gum exudates</i>
	– arabic, tragacanth, karaya, ghatti gums
	<i>plants</i>
	– starch, pectin, cellulose
<i>seeds</i>	– guar, locust bean, tara, tamarind gums
	<i>tubers</i>
	– konjac mannan
<i>algal</i>	<i>red seaweeds</i>
	– agar, carrageenan
	<i>brown seaweeds</i>
	– alginate
<i>microbial</i>	– xanthan gum, curdlan, dextran, gellan gum, cellulose
<i>animal</i>	– gelatin, caseinate, whey protein, chitosan

Otra clasificación muy empleada a nivel industrial, divide los hidrocoloides alimentarios en dos grandes grupos: almidones y otros polisacáridos diferentes de almidón (NSP, Non-Starch Polysaccharides). Esta diferenciación se realiza en razón a las diferencias debidas a la composición, el valor nutricional intrínscico y la seguridad en el uso, cuestiones que han sido objeto de un amplio debate (Stephen y Churms, 2006).

i) Polisacáridos vegetales

Alrededor de tres cuartas partes del peso seco del material vegetal está compuesto por polisacáridos, razón por la que se consideran abundantes y se obtienen a costos relativamente bajos. Sin embargo, en relación al proceso de separación se emplean específicamente aquellas plantas o partes de la planta que son ricas en un polisacárido en particular y que pueda ser extraído mediante procesos sencillos (Whistler, 1993). En las plantas, los polisacáridos pueden i) actuar como material de reserva, como ocurre con el almidón y las gomas guar y garrofín; ii) contribuir a la integridad del material estructural, como es el caso de las celulosas y las pectinas o iii) tener una función protectora frente a ataques por bacterias, en el caso de los exudados vegetales (Lapasin y Priel, 1999; Doublier et al., 1992).

ii) Exudados vegetales

Los exudados vegetales fueron las primeras gomas utilizadas por el hombre. Algunos autores sugieren que se producen como resultado del metabolismo de la planta, siendo función de las condiciones ambientales o a partir de condiciones patológicas (Smith y Montgomery, 1959). En este último caso, la producción está relacionada con un mecanismo de defensa natural para cerrar los daños en los tejidos y prevenir los ataques por bacterias y la desecación. Existen varias teorías respecto al origen y funciones de los exudados vegetales, pero no se dispone de una explicación aceptada de forma global. Respecto a la producción, se ha discutido que pueden formarse probablemente a través de algún tipo de polimerización enzimática más que por polimerización química directa (Barker y Bourne, 1953). Se obtienen usualmente a partir de arbustos o árboles por recolección manual, siendo ésta una gran parte de los costos asociados a su producción. Son polímeros de gran aplicación industrial, que pueden estar constituidos por unidades de hexosas (galactosa, manosa, glucosa), pentosas (arabinosa y xilosa), metil-pentosas (ramnosa) y ácidos urónicos (ácidos galacturónico, glucurónico y su 4-0-metil-éter) (Anderson et al., 1974). En su mayoría tienen estructuras compuestas por un galactano ramificado como cadena principal con ramificaciones de galactosa, arabinosa, ramnosa y ácidos urónicos (León de Pinto, 1992; 1993). Representan un segmento del 10-15% de las gomas naturales comercializadas (Whistler, 1993).

iii) Gomas de algas marinas

En las algas, los polisacáridos llevan a cabo un papel estructural similar al de la celulosa en las plantas, confiriéndoles una estructura más flexible y una función de soporte frente a las fuerzas y movimientos de las corrientes de agua (Lapasin y Priel, 1999). Entre las numerosas especies de algas existentes se diferencian cinco categorías principales en función de sus pigmentos y que producen polisacáridos de diferentes tipos (Doublier et al., 1992):

Algas verde-azuladas (*Cyanophyceae*)

Algas amarillo-verdosas (*Xantophyceae*)

Algas verdes (*Chlorophyceae*)

Algas rojas (*Rhodophyceae*)

Algas pardas (*Phaeophyceae*)

Entre estas familias de algas marinas, las que son de utilidad como aditivos alimentarios se mencionan en la Tabla 2.1.

iv) Polisacáridos de semillas

La mayoría de las semillas contiene almidón como principal polisacárido de reserva, empleado en funciones de crecimiento de la planta. También, muchas semillas contienen polisacáridos diferentes de almidón (NSP) como carbohidratos de reserva y en general las semillas presentadas en la Tabla 2.1, son cultivadas para la extracción de estas sustancias a nivel industrial (Whistler, 1993). En general, son aptas para la explotación aquellas semillas de plantas anuales con una temporada de crecimiento normal, que puedan ser cultivadas en terrenos agrícolas por métodos estándar y que puedan ser plantadas y cosechadas a través de maquinaria agrícola estándar.

v) Almidón y derivados de celulosa

El almidón y la celulosa son dos polisacáridos abundantes en la naturaleza, de fácil obtención y son excelentes materiales de partida para la producción de gomas a través de calor, oxidación o formación de derivados. La celulosa es un componente estructural de la pared celular de las plantas, insoluble en agua y formada por unidades de glucosa con enlaces β -1,4. Este tipo de enlace hace que la celulosa no sea digerible por el hombre. La diferencia en el tipo de enlace con el almidón, que presenta enlaces α -1,4, determina propiedades tecnológicas y nutricionales distintas.

El almidón se encuentra disponible comercialmente como almidón nativo o almidón modificado. Los almidones nativos se extraen de la materia prima vegetal después de la molienda por vía seca o húmeda. Los gránulos se hinchan en agua rápidamente y tienden a romperse, formando pastas de menor viscosidad, fibrosas y cohesivas. Son de baja estabilidad a pH bajos, extremos de temperatura y grandes fuerzas de cizalla. A nivel tecnológico y de procesamiento en la industria alimentaria presentan limitaciones debidas a los fenómenos de retrogradación y sinéresis, inestabilidad frente a ácidos, inestabilidad de las suspensiones y geles y texturas indeseables. Por esta razón se emplean almidones modificados obtenidos a partir del tratamiento físico y/o químico de los almidones nativos, en los que se mejoran las propiedades para su adaptación al procesamiento, la estabilidad y la textura (Cubero et al., 2002).

vi) Polisacáridos microbianos

Son polisacáridos extracelulares producidos por microorganismos, componentes estructurales de las células que crecen usualmente en medios de bajo coste energético a partir de una fuente renovable e inagotable, bajo condiciones controladas y que presentan una gran variedad en cuanto a composición y propiedades funcionales (Pace, 1987; Tombs y Harding, 1997). Por esta razón, constituyen una alternativa a los polisacáridos provenientes de plantas o algas, en cuanto a disponibilidad y uniformidad en las propiedades. Entre los exopolisacáridos de interés comercial se encuentran: celulosa, curdlano, dextrano, ácido hialurónico, alginatos, gelano, ramsano, xantana, welano, escleroglucano, levano y pulunano, entre otros. Aquellos aprobados como aditivos alimentarios se citan en la Tabla 2.1.

2.3.2 Composición

Las propiedades funcionales de estos compuestos dependen de la conformación que adoptan los polisacáridos en la disolución en función de la composición y la presencia de sustituyentes. Las interacciones se presentan en su mayoría a través de enlaces de hidrógeno y las dos conformaciones principales en disolución son de ordenación irregular y helicoidal.

Entre los factores que influyen en la composición y tamaño de las moléculas de polisacárido está el genotipo, las condiciones ambientales durante el cultivo y la edad de las plantas, entre otros. Debido a esta variación, la composición se expresa como porcentaje o razón de los principales monosacáridos (Ramsden, 2004).

La composición y las estructuras de los monómeros de los polisacáridos de uso más frecuente en aplicaciones alimentarias se presentan en la Tabla 2.2 y 2.3, respectivamente, donde pueden observarse las unidades monomeras comunes y las diferencias en la conformación según el tipo de enlace.

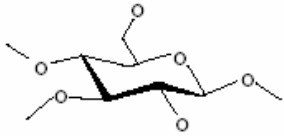
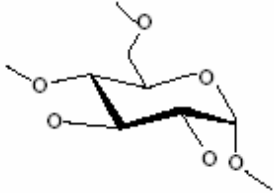
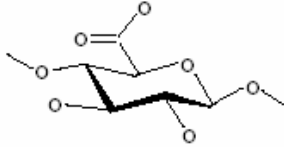
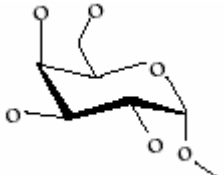
Table 2.2. Composition of some food hydrocolloids (Stephen and Churms, 2006)

<i>polysaccharide</i>	<i>main chain</i>	<i>monosaccharides present*</i>
<i>Plant cell wall polysaccharides</i>		
<i>cellulose</i>	1→4)-β-D-glucan	---
<i>pectins</i>	galacturonan	Galacturonic acid, rhamnose
<i>Plant reserve polysaccharides</i>		
<i>starch</i>	amilose 1→4)-α-D-glucan	---
<i>galactomannans (guar, locust bean, tara, fenugreek gums)</i>	mannan	mannose, galactose
<i>Plant exudates</i>		
<i>arabic gum</i>	galactan	galactose, arabinose, rhamnose, glucuronic acid
<i>tragacanth gum</i>		galactose, fucose, xylose, arabinose

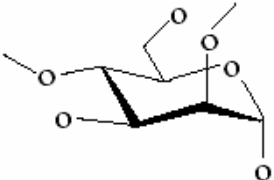
<i>polysaccharide</i>	<i>main chain</i>	<i>monosaccharides present*</i>
<i>Algal polysaccharides</i>		
<i>agar</i>	galactan	D-galactose, 3,6-anhydro-L-galactose
<i>k-carrageenan</i>		3,6-anhydro-D-galactose, D-galactose-4-sulfate
<i>alginate</i>	guluromannuronan	guluronic acid, manuronic acid
<i>exopolysaccharides</i>		
<i>xanthan gum</i>	cellulose	D-mannopyranose D-glucuronic

* in order of abundance

Table 2.3. Monosaccharides components of food hydrocolloids (Stephen and Churms, 2006)

<i>polysaccharide</i>	<i>unit</i>	<i>formula</i>
<i>cellulose</i>	β -D-glucopyranose	
<i>starch</i>	α -D-glucopyranose	
<i>arabic gum</i>	β -D-glucopyranosic acid	
<i>galactomanns (guar, locust bean, tara, fenugreek gums)</i>	α -D-galactopyranose	

<i>polysaccharide</i>	<i>unit</i>	<i>formula</i>
<i>galactomannns (guar, locust bean, tara, fenugreek gums)</i> <i>xanthan gum</i> <i>glucomannans</i>	β -D-mannopyranose	
<i>pectins</i>	α -L-rhamnopyranose	
<i>alginates</i>	α -L-gulupyranosic acid	
<i>alginates</i>	β -D-mannopyranosic acid	
<i>agar</i>	3,6-anhydro- α -L-galactose	
<i>k-carrageenan</i>	3,6-anhydro- α -D-galactose	
<i>pectins</i>	α -L-fucopyranose	
<i>pectins</i> <i>plant gums</i>	α -D-galactopyranosic	

<i>polysaccharide</i>	<i>unit</i>	<i>formula</i>
<i>xanthan gum</i>	α -D-mannopyranose	

2.3.3 Estructura molecular

Uno de los aspectos más relevantes en el comportamiento de los hidrocoloides es la dependencia de las propiedades físicas, químicas y reológicas, como resultado de una estructura molecular específica. La estructura, lineal o ramificada, y el grado de ramificación, determinan la capacidad de retención de agua y, por tanto, las características reológicas y la textura que confieren estos polisacáridos (Cubero et al., 2002). Es de considerar, que debido a su origen natural, la estructura molecular de estos materiales puede variar entre especies y dentro de una misma especie.

En general, estos polisacáridos de interés se clasifican según tres tipos de estructura con propiedades claramente diferenciadas: estructura lineal, estructura muy ramificada o globular y estructura lineal sustituida (Cubero et al., 2002).

La estructura lineal presenta la conformación más simple y está compuesta por moléculas de glúcidos unidos en cadena. Presentan un volumen hidrodinámico considerable y modifican la viscosidad de forma importante. En reposo, las moléculas adquieren un estado de equilibrio estabilizado por interacciones débiles intermoleculares, que se destruyen por la aplicación de una fuerza de cizalla, exhibiendo un comportamiento típicamente pseudoplástico. Pueden observarse fenómenos de precipitación en función de la concentración de polímero a través de la formación de unidades de gran peso molecular.

La estructura muy ramificada o globular presenta cadenas laterales que siguen un patrón de sustitución y que pueden alcanzar pesos moleculares elevados. Estas estructuras presentan tendencia a enrollarse dentro de si en una conformación compacta, ocupando un volumen pequeño en disolución y presentan un radio de rotación relativamente pequeño en relación a su peso molecular. Esto determina que la modificación de la viscosidad y las propiedades reológicas sea limitada. A concentraciones altas de hidrocoloide pueden formar geles. La existencia de cadenas laterales dificulta las interacciones para formar aglomerados, razón por la que no presentan tendencia a la precipitación. Presentan comportamiento reológico de tipo Newtoniano en un rango de concentración de polímero y aunque la viscosidad obtenida respecto a la concentración es generalmente más baja respecto a los polímeros con otro tipo de estructuras, esta propiedad se mantiene prácticamente inalterada con la velocidad de cizalla, aún a valores altos de esta variable.

La estructura lineal sustituida corresponde a una cadena lineal principal con ramificaciones cortas que se distribuyen de forma alterna, dando lugar a segmentos lisos y segmentos ramificados que le confieren un comportamiento mixto entre la estructura

lineal y la estructura ramificada. Este tipo de moléculas forma disoluciones muy viscosas, comparables a las obtenidas con polímeros lineales, son estables y no forman precipitados. Forman geles fuertes y flexibles (Cubero et al., 2002).

En relación con el tipo de estructura molecular, se mencionan algunos hidrocoloides representativos de cada categoría (Phillips y Williams, 2000; Izydorczyk et al., 2005), ilustrando las diferencias en la Fig. 2.1.

- Polímeros de estructura lineal: celulosas, pectina, almidón, alginatos, carragenina
- Polímeros de estructura ligeramente ramificada: dextrano
- Polímeros de estructura altamente ramificada: goma arábica, tragacanto
- Polímeros de estructura lineal substituida: goma guar, garrofín

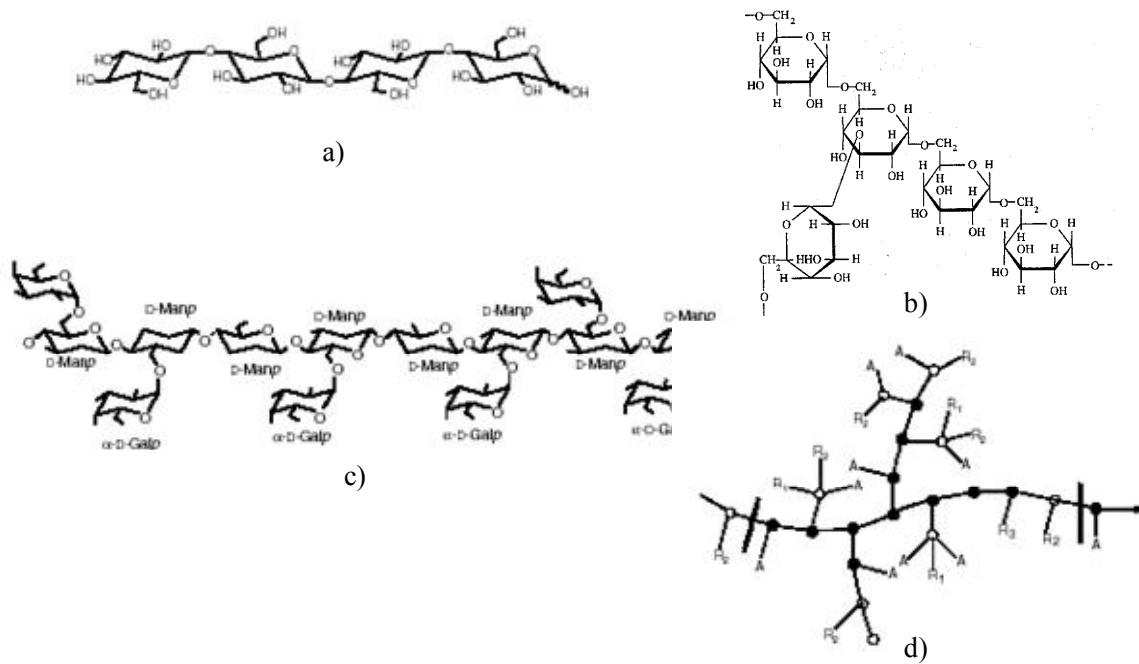


Fig. 2.1. Different types of molecular structure of some food hydrocolloids. a) cellulose, linear structure; b) dextran, slightly branched structure; c) galactomannans, substituted linear structure; d) arabic gum, highly branched structure (Izydorczyk et al., 2005)

Las diferencias en la dependencia de la viscosidad con la velocidad de cizalla y los rangos de viscosidad debidos a diferentes estructuras moleculares se pueden apreciar en la Fig. 2.2 para algunos hidrocoloides a diferente concentración de polímero (Williams y Phillips, 2000).

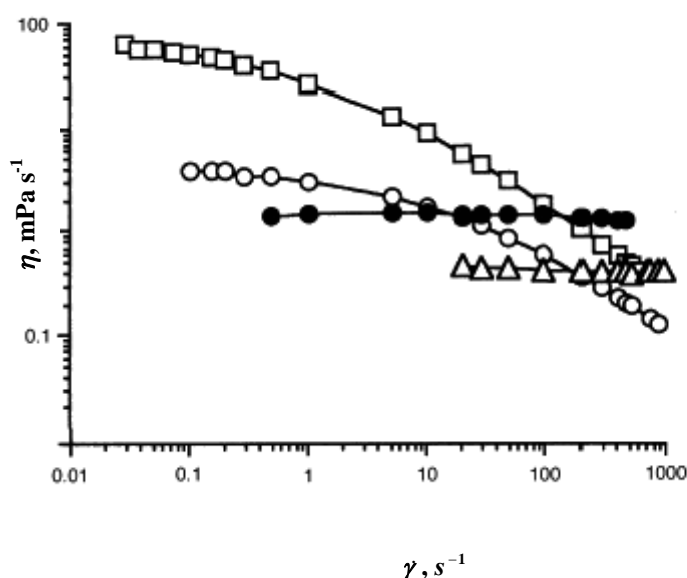


Fig. 2.2. Flow curves (apparent viscosity as function of shear rate) of some hydrocolloids solutions at different polymer concentration: (□) carboxymethylcellulose, CMC 1%; (o) hydroxyethylcellulose, HEC 1%; (●) dextran; (Δ) arabic gum 30%. (Williams and Phillips, 2000)

Los valores altos de viscosidad están directamente relacionados con el peso molecular y la rigidez de la cadena polimérica. Aunque no se ha establecido claramente la relación entre la composición de un polisacárido y la rigidez de sus moléculas, se conoce que i) los enlaces β -1,4 entre los monosacáridos dan lugar a cadenas con mayor rigidez comparado con los enlaces β -1,2 o β -1,3; ii) los enlaces α confieren mayor flexibilidad a la cadena que los enlaces β ; y iii) las ramificaciones y el patrón de sustitución influyen en la rigidez de la cadena (Lapasin y Pricl, 1999).

2.3.4 Comportamiento reológico

La propiedad más relevante de la mayoría de hidrocoloides que ha conducido a que su uso sea muy extendido en diferentes tipos de industrias es su capacidad para modificar significativamente el flujo de sistemas acuosos con pequeñas concentraciones de polímero, debido a su alto peso molecular. La cuantificación de estos efectos en la viscosidad, en las propiedades viscoelásticas y la microestructura, se ha investigado a través de técnicas de viscosimetría, reología y microscopía. En particular, el desarrollo de reómetros de esfuerzo y deformación controlada en los últimos 20 años ha significado un gran avance en la comprensión del comportamiento reológico, puesto que permiten la exploración a bajos valores de “torque” a frecuencias y velocidades de cizalla muy bajas (Williams y Phillips, 2000).

El rango de viscosidades de los hidrocoloides varía en un amplio rango (ver Tabla 2.4) y depende de numerosos factores como la composición de polisacáridos, la estructura y el peso molecular, la concentración, la temperatura, el pH, la presencia de iones, otros hidrocoloides y otros solutos y el gradiente de la velocidad de cizalla. Sólo algunas

tienen capacidad gelificante (típicamente las gomas provenientes de algas) y presentan en general un comportamiento no-Newtoniano de tipo pseudoplástico, dado por una disminución de la viscosidad a altas velocidades de cizalla. Los polisacáridos neutros presentan un comportamiento reológico estable al pH y aquellos que contienen grupos ionizables presentan un pH óptimo de máxima viscosidad. Los polisacáridos iónicos presentan mayor viscosidad que los de tipo no-iónico de peso molecular similar, debido a que las moléculas se expanden por efecto de repulsión de cargas intramoleculares. Asimismo, la viscosidad disminuye cuando se reduce el grado de disociación de los grupos cargados por adición de un electrolito o por el ajuste de pH, debido a un efecto de compactación de las moléculas (Williams y Phillips, 2000).

La masa molecular del polímero afecta significativamente la viscosidad, como se muestra a manera de ejemplo en las curvas de flujo de disoluciones de goma guar de diferente peso molecular a concentración del 1% (Fig. 2.3). En términos generales, la dependencia de la viscosidad con la velocidad de cizalla aumenta y la velocidad de cizalla crítica (correspondiente a la transición entre el comportamiento newtoniano y pseudoplástico) en algunos polímeros, disminuye con el aumento del peso molecular (Williams y Phillips, 2000).

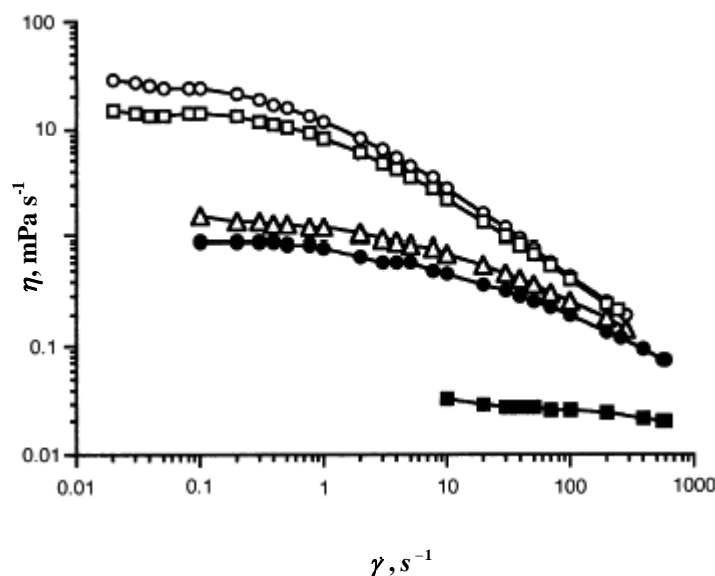


Fig. 2.3 Flow curves of guar gum solutions of different molecular weight: (o) $3.0 \cdot 10^6$; (\square) $2.7 \cdot 10^6$; (Δ) $1.9 \cdot 10^6$; (\bullet) $1.5 \cdot 10^6$; (\blacksquare) $7.9 \cdot 10^5$ g mol⁻¹, at 1% concentration. (Williams and Phillips, 2000)

Introducción

Table 2.4. Orientative values of apparent viscosities of aqueous gum systems (BeMiller, 2001)

<i>gum</i>	<i>%</i>	<i>apparent viscosity, mPa s</i>	<i>authors</i>
<i>arabic</i>	1	50	Whistler y BeMiller, 1993
<i>karaya</i>	0.5	250	Whistler y BeMiller, 1993
<i>ghatti</i>	5	288	Whistler y BeMiller, 1993
<i>tragacanth</i>	1	3500	Williams y Phillips, 2000
<i>arabinoxylan</i>	1	3000	Whistler y BeMiller, 1993
<i>larch arabinogalactan</i>	10	2	Whistler y BeMiller, 1993
<i>guar</i>	1	4800	Wielinga, 2000
<i>locust bean</i>	1	2000	Oakenfull et al., 2000
<i>tara</i>	1	3000	Jud and Lössl, 1986
<i>glucomannanan, konjac</i>	1	30000	Tye, 1990
<i>flaxseed</i>	1	600	Cui, 2001
<i>psyllium</i>	0.5	300	Whistler and BeMiller, 1993
<i>tamarind</i>	1	200	Morvay and Szendrei, 1967
<i>alginate</i>	1	500	Whistler and BeMiller, 1993
<i>alginate</i>	2	5000	Whistler and BeMiller, 1993
<i>agar</i>	1.5	4a	Rees, 1969
<i>k-carrageenan</i>	1	300a	Tye, 1990
<i>furcelluran</i>	1.5	80a	Whistler and BeMiller, 1993

Note. Values corresponded to neutral pH, room temperature and moderate shear (20 rpm). a. value at 60 °C

2.3.5 Aplicaciones

El uso principal de las gomas vegetales y de las gomas provenientes de algas es como hidrocoloides modificadores de la textura y agentes espesantes para controlar o modificar la reología de productos procesados. Aquellas que tienen aplicación como aditivos alimentarios, se agrupan bajo las categorías funcionales expuestas en la Tabla

2.5 de la clasificación del Codex Alimentarius (FAO/OMS, 1989). La clase funcional de espesantes incluye 84 sustancias de las cuales 14 son gomas de origen natural (10 de origen vegetal). En menor proporción, se emplean como estabilizadores y emulsionantes, donde el grupo de gomas naturales corresponde a un 8 y 7% respectivamente, del total de sustancias clasificadas en cada categoría.

Table 2.5. Functional classes of hydrocolloids as food additives (FAO/OMS, 1989)

<i>functional class, definition</i>	<i>technological functions</i>	
<p>Thickeners materials that increase the viscosity of a food</p>	thickeners	CMC(some types)
	bodying agent	guar gum
	binders	
	texturiser	
<p>Stabilisers materials that make it possible to maintain a uniform dispersion of two or more immiscible substances in a food</p>	stabilisers	CMC
	foam stabilisers	arabic gum
	colloidal stabilisers	tragacanth gum
	emulsion stabilisers	HPMC
		modified starches
		xanthan gum
<p>Emulsifiers materials that form or maintain a uniform mixture of two or more immiscible phases such surface as oil and water in a food</p>	emulsifiers	agar
	plasticizer	alginates
	dispersing agent	CMC
	surface active agent	galactomannans
	crystal inhibitors	tragacanth gum
	density correctors (aromatic oils in beverages)	arabic gum
	suspension stabilisers	pectins
	clouding agent	carrageenan

Las gomas de origen vegetal y aquellas provenientes de algas presentan enlaces resistentes a la acción de las enzimas humanas, por lo que son consideradas material indigerible y se clasifican como fibra dietética. No obstante, este tipo de enlaces es susceptible a la degradación microbiana y por efecto de la flora intestinal pueden liberarse monosacáridos absorbibles y otros productos del metabolismo microbiano (Ramsden, 2004). El aporte calórico de los hidrocoloides alimenticios varía desde $\sim 1 \text{ kJ g}^{-1}$, $\sim 17 \text{ kJ g}^{-1}$ para almidones y $\sim 3 \text{ kJ g}^{-1}$ para fibras dietéticas (Charrondiere et al., 2004). En la actualidad, uno de las aplicaciones más apreciadas y reconocidas es su uso como fuentes de fibra dietética y/o mimetizantes de grasas. A este particular es necesario mencionar que varios productos a partir de hidrocoloides se han diseñado específicamente como sustitutos de la grasa. En este segmento se encuentran los β -glucanos, varios tipos de celulosa, inulina, polidextrosa, goma de semillas de psyllium y almidones resistentes (Stephen y Churms, 2006).

Los hidrocoloides son aditivos de amplio uso en la industria de bebidas. Como referencia, en 2001 el mercado de bebidas no alcohólicas fue aproximadamente de

Introducción

US\$80.000 millones, dentro del cual la participación del segmento de bebidas funcionales fue aproximadamente del 7,0 % (Zammer, 2002). En las bebidas que contienen pulpa de frutas, el uso de hidrocoloides disminuye o controla la velocidad a la que las partículas sedimentan. El uso de hidrocoloides aniónicos previene el efecto de apastelamiento (*caking*), ampliamente documentado en el estudio de suspensiones farmacéuticas, en el cual la pulpa sedimentada forma una capa que es difícil redispersar por agitación del envase. Otro ejemplo es la adición de hidrocoloides en bebidas carbonatadas y mezclas en polvo para aportar textura con un bajo aporte calórico (Ramsden, 2004).

Los principales sectores de la industria de alimentos que emplean hidrocoloides son: confitería, lácteos, postres, alimentos para mascotas, cárnicos, platos preparados, salsas y aderezos (Gordon, 1992; Stephen y Merrifield, 2004). Además, los sustitutos de grasa, almidón u otros hidrocoloides, se consideran actualmente como aditivos de gran importancia (Morrison, 1992; Setser y Racette, 1992). En la Tabla 2.6 se resumen algunas de las principales aplicaciones de los hidrocoloides alimentarios.

Table 2.6. Functions and applications of the main food hydrocolloids (Stephen and Churms, 2006)

<i>hydrocolloid</i>	<i>function</i>	<i>application</i>
<i>guar and locust bean gums</i>	stabiliser, water retention	dairies, ice creams, desserts, bakery, ready-made meals, pet foods
<i>carrageenans</i>	stabiliser, thickener, gelling agent	ice creams, flans, meat products, dressings, instant puddings
<i>agars</i>	gelling agent	dairies, confectionery, meat products
<i>arabic gum</i>	stabiliser, thickener, emulsifier, encapsulation agent	confectionery, bakery, beverages, sauces
<i>tragacanth gum</i>	stabiliser, thickener, emulsifier	dairies, dressings, confectionery, sauces
<i>pectins</i>	gelling agent, thickener, stabiliser	jams, preserves, beverages, confectionery, dairies
<i>alginates</i>	stabiliser, gelling agent	ice creams, instant puddings, beverages
<i>xanthan gum</i>	stabiliser, thickener	dressings, beverages, dairies, bakery
<i>carboxymethylcellulose</i>	stabiliser, thickener, water retention	ice creams, batters, syrups, cake mixes, meat products
<i>methylcellulose</i>	gelling agent, stabiliser, water retention	fat reducer, bakery
<i>modified starches</i>	stabiliser, emulsifier	bakery, soups, confectionery

2.3.6 Mercado

Desde hace 30 años la industria de alimentos ha desarrollado una enorme variedad de alimentos procesados que ofrecen diversas ventajas al consumidor. Los cambios en el estilo de vida moderno, la consciencia de la relación directa entre dieta y salud y las nuevas tecnologías de procesamiento han conducido a un rápido aumento en el consumo y la oferta de platos preparados, alimentos innovadores y productos bajos en grasa. En consecuencia, esto ha conducido a un aumento en la demanda de los hidrocoloides, con un mercado estimado de 4.400 millones de dólares y un volumen total aproximado de 260.000 toneladas. La tasa de crecimiento en la década del 90 se situó entre el 2-3% (Williams y Phillips, 2000).

El mercado de gomas naturales obtenidas a partir de plantas y algas ha estado dominado los últimos 50 años por cinco tipos o grupos de hidrocoloides en particular: galactomananos, carrageninas, goma arábica, pectinas y alginatos (Trudso, 1988). En comparación con el almidón el uso relativo de otros hidrocoloides estuvo en relación 1 a 5 en el Reino Unido, para el año 1990. No obstante, los valores respecto al valor monetario por peso superaron esta relación en un factor de aproximadamente 8 (Lillford y Norton, 1992).

En los últimos años se ha registrado una tendencia en la expansión del mercado para gomas provenientes de otras fuentes naturales, así como la introducción de derivados químicos de polisacáridos naturales y de productos obtenidos a partir de síntesis microbiana. Sin embargo, esto no afecta la demanda para los productos extraídos tradicionalmente de plantas y algas, debido al crecimiento del mercado global de hidrocoloides (Ramsden, 2004).

La contribución relativa de algunas gomas naturales al mercado de hidrocoloides se presenta en la Tabla 2.7, mientras en la Fig. 2.4. se detallan las cifras del mercado de polisacáridos diferentes de almidón.

Table 2.7. World market of food hydrocolloids (Williams and Phillips, 2000; Lillford, 2000)

<i>hydrocolloid</i>	<i>% volume</i>	<i>% value</i>
Algal polysaccharides	36.9	32.7
Reserve polysaccharides	22.7	16.4
Plant exudates	17.0	13.6
Wall polysaccharides	14.2	22.7
Microbial polysaccharides	9.1	14.5

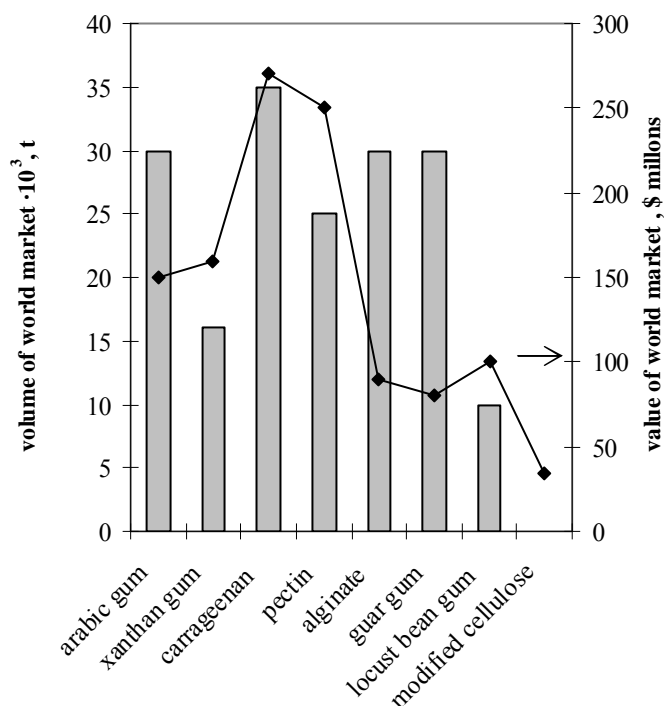


Fig. 2.4. Size and value of the food hydrocolloids market (— tendency in the value of the market) (Lillford, 2000)

2.4 HIDROCOLOIDES OBJETO DE ESTUDIO

Los hidrocoloides investigados en este trabajo, goma guar, goma tragacanto y metilcelulosa, fueron seleccionados tras la consideración de los factores más importantes descritos en la bibliografía, como la estructura molecular básica, el peso molecular, el grado de sustitución y la carga del polímero. A continuación, se presentan las características y propiedades específicas que están directamente relacionadas con el comportamiento reológico de sus sistemas acuosos. En esta caracterización se seguirá la estructura descrita a continuación:

- i. Descripción y origen
- ii. Estructura química y composición
- iii. Propiedades físicas y químicas (presentación, solubilidad, pH, peso molecular, contenido de humedad, actividad tensoactiva, incompatibilidades)
- iv. Reología.
- v. Aplicaciones. Niveles de uso
- vi. Datos económicos

2.4.1 Goma guar (E-412)

i) Descripción y origen

Es la goma obtenida del endospermo de *Cyamopsis tetragonolobus* (Linné) Taub. (Fam. *Leguminosae*), planta anual nativa de las regiones áridas de India y Pakistán. Es un hidrocoloide polidisperso de alto peso molecular ($5 \cdot 10^4$ - $8 \cdot 10^6$ Da) formado por unidades de galactano y manano. Se trata de un polisacárido de reserva de la semilla y es usado por la planta como fuente de energía durante la germinación.

El procesamiento de las semillas para la obtención de la harina de guar se resume en las siguientes etapas: (a) separación del cotiledón, (b) separación del tegumento y (c) molienda del endospermo para obtener un tamaño de partícula fino. Un procedimiento de purificación adicional empleado es el lavado con etanol.

En cuanto a los parámetros de calidad del producto obtenido, la graduación se realiza en función del tamaño de malla y la viscosidad. El tamaño de malla, un indicador del tamaño de partícula, es un determinante crítico de la cinética de hidratación del guar y por tanto de la viscosidad. Una vez alcanzado el nivel de hidratación máximo, la viscosidad depende de la concentración, el peso molecular y la distribución de peso molecular de la fracción de galactomanano contenida en la harina (Ellis et al., 2001).

ii) Estructura química y composición

La estructura de cadena principal y ramificaciones de la goma guar, indicando los enlaces correspondientes se presenta en la Fig. 2.5. En estas unidades denominadas guarano (galactomanano) cada 1,5 de las unidades de 1,4- β -D-manopiranosil contienen una cadena lateral de α -D-galactopiranosil unida por enlaces 1-6. La relación de D-galactosa a D-manosa varía con el origen de la muestra, pero típicamente se encuentra entre 1:1,5 – 1:1,8 (Dea y Morrison, 1975; Reid y Edwards, 1995; Rayment et al., 1995).

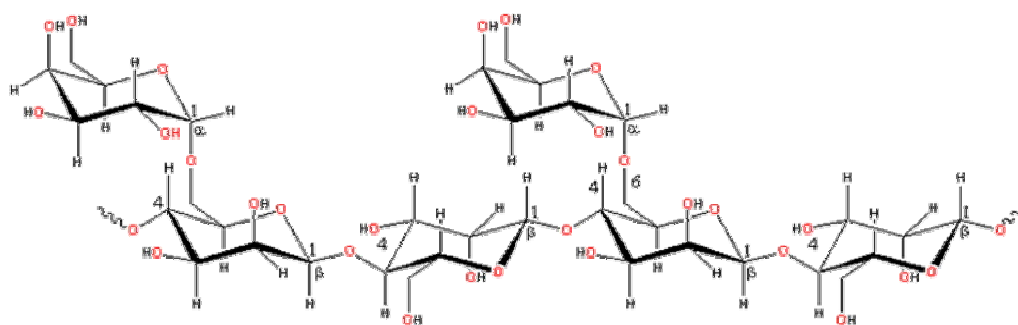


Fig. 2.5. Monomeric structure of guar galactomannan. (1 \rightarrow 4)-linked β -D-mannopyranose backbone with branchpoints from their 6-positions linked to α -D-galactose

Además de manosa y galactosa, están presentes otros monosacáridos como la glucosa y la arabinosa entre un 3-5% base seca (bs) de los polisacáridos totales (Wang, 1997). La Tabla 2.8 ilustra la composición típica de la harina de guar y sus rangos de variación.

Las desviaciones de estos valores pueden deberse a la obtención de grados de peso molecular bajo a partir de hidrólisis ácida, alcalina o enzimática de goma guar nativa.

Table 2.8. Chemical composition of commercial guar gum flour (Ellis et al., 2001).

<i>component</i>	<i>%, w/w</i>
moisture	8.0-14.0
galactomannan	73.0-86.7
Protein	3.0-6.0
crude fiber	1.0-4.0
ashes (total minerals)	0.8-2.0
fat	0.5-1.0
total impurities ^a	13.3-27.0

^a calculated as the total of other components different from galactomannan

El contenido de galactosa varía entre 33-40 % y se considera que se requiere un contenido mínimo de galactosa del 12 % para ser soluble en agua a 25 °C (Gidley y Grant Reid, 1995; Phillips y Williams, 2000). Además, previene la formación de regiones cristalinas en la cadena principal, lo que favorece la penetración del agua a nivel de las moléculas para hidratar o disolver el polímero.

iii) Propiedades físicas y químicas

Presentación: Se encuentra disponible en forma de polvo de flujo libre, color blanco o ligeramente amarillo, inodoro. Estable al calor y altamente higroscópico.

Solubilidad: Prácticamente insoluble en disolventes orgánicos. En agua fría o caliente se dispersa e hincha rápidamente para formar un sol altamente viscoso, tixotrópico (en torno al 1%). La solubilidad es proporcional al contenido de galactosa y depende, junto con la velocidad de hidratación, del tamaño de partícula, pH, fuerza iónica, temperatura, presencia de cosolutos y los métodos empleados para la agitación (Izydorczyk et al., 2005). La velocidad óptima de hidratación se encuentra entre pH 7,5 y 9,0.

pH: La dispersión acuosa al 1% p/v presenta valores de pH entre 5,0-7,0.

Peso Molecular: El rango de peso molecular promedio encontrado en la literatura es bastante amplio ($2,5 \cdot 10^5$ a $5,0 \cdot 10^6$ Da) dependiendo el método de determinación (Dea y Morrison, 1975; Reid et al., 1987). Los pesos moleculares medios para muestras de guar nativo determinados a través de las viscosidades intrínsecas y la relación de Mark-Houwink (constantes determinadas por la técnica de dispersión de luz), un método simple y preciso, varían en el rango de $2 \cdot 10^6$ a $3 \cdot 10^6$ Da (Ellis y Morris, 1991; Gatenby et al., 1996; Blake et al., 1997).

Contenido de humedad: Alcanza valores inferiores al 15% (105 °C, 5 h)

Tensión superficial: La goma guar reduce la tensión superficial del agua a bajas concentraciones. Este hecho está probablemente relacionado con un gran número de ramificaciones de galactosa. La tensión superficial de las dispersiones es dependiente del tiempo y como es predecible, los valores de tensión superficial en el equilibrio disminuyen y la velocidad de adsorción aumenta significativamente con el aumento de la concentración de goma (Reichman y Garti, 1990). Se han aportado valores de tensión superficial mínimos de 60 mN m (0,5% p/v, 25 °C) (Wu et al., 2009).

Incompatibilidades: Es una goma no iónica, compatible con la mayoría de hidrocoloides (tragacanto, karaya, arábica, agar, alginato, carragenina, garrofin, pectina, metilcelulosa y carboximetilcelulosa). También es compatible con la mayoría de almidones nativos y químicamente modificados, celulosa modificada, polímeros sintéticos y proteínas solubles en agua. Las dispersiones acuosas de goma guar tienen una acción tamponante y son estables entre pH 4,0-10,5 (Dreher, 1999). La presencia de sales polivalentes, disolventes miscibles con agua y azúcares de bajo peso molecular altera la hidratación y viscosidad de los soles de guar y produce geles (Kawamura, 2008). Es incompatible con taninos, ácidos fuertes y álcalis.

iv) Reología

La viscosidad dinámica de la dispersión al 1,0% p/v es aproximadamente 4,9 Pa s (Raymond et al., 2006).

Las dispersiones acuosas de goma guar de concentración entre 0,50 – 0,95% p/v a 20 rpm y 25 °C varían en un rango de viscosidad entre 0,1 y 7,0 Pa s, no tienen punto de fluidez y en algunos casos pueden presentar tixotropía (Williams et al., 2006). Esta última característica se considera no significativa a razones bajas de manosa/galactosa (Wu et al., 2009). La viscosidad es dependiente de la temperatura, el tiempo, la concentración, el pH, la velocidad de agitación y el tamaño de partícula del material (Dreher, 1999). El calentamiento prolongado de las dispersiones provoca una disminución de la viscosidad.

v) Aplicaciones

Su uso como aditivo alimentario se ha clasificado bajo las categorías de agente espesante, estabilizador, emulsionante e incrementador del volumen (FAO/OMS, 1995). En cuanto a los niveles de uso, el Codex Alimentarius establece para la goma guar, una ingestión diaria admisible “no especificada” (NE), es decir que su uso deberá obedecer a las buenas prácticas de fabricación y a la normativa vigente, teniendo en cuenta que no se establecen valores máximos permitidos. Su uso no está permitido en los alimentos que figuran en el cuadro 3 de la GSFA (FAO/OMS, 1995). La FDA, regula el uso y las cantidades máximas permitidas, como se especifica en la Tabla 2.9.

Table 2.9. Maximum levels permitted for use of guar gum in foods in the United States (FDA, 2007a)

<i>application</i>	<i>maximum usage levels, %</i>
baked goods and baking mixes	0.35
breakfast cereals	1.2
cheeses	0.8
fats and oils	2.0
jams and gellies	1.0
dairies	0.6
processed vegetables and juices	2.0
gravies and sauces	1.2
soups and soup mixes	0.8
sweet sauces, toppings and syrups	1.0
all other food categories	0.5

vi) Datos económicos

La mayor parte de plantaciones de *C. tetragonolobus* se cultivan en India y Pakistán. Se introdujo en las regiones semi-áridas del sur-oeste de Estados Unidos a inicios de 1900, aunque no se explotó en cantidades comerciales ni se empleó en usos industriales hasta la década de 1950 (Whistler y Hymowitz, 1979; Kay, 1979). Para cubrir el aumento en la demanda de los productos de guar y evitar la dependencia en el suministro de la materia prima, debido a las fluctuaciones de la oferta, se desarrollaron programas de cultivo de *C. tetragonoloba*, particularmente en áreas tropicales del hemisferio sur. En la actualidad se cultiva en países como Malawi, Australia, Colombia, Brasil y Argentina.

El mercado mundial de goma guar es aproximadamente 30.000-50.000 toneladas métricas anuales, siendo sobre el 40% empleado en la industria de alimentos. La producción está dominada por India y Pakistán y la parte residual, principalmente por Estados Unidos (Robbins, 1988).

2.4.2 Goma tragacanto (E-413)

i) Descripción y origen

La goma tragacanto está definida como el “exudado seco extraído de *Astragalus gummifer* Labillardière y otras especies de *Astragalus* (familia Leguminosae)” (Committee on Food Chemicals Codex, 2003) cultivadas principalmente en Irán, Siria y Turquía. Aunque se han identificado cerca de 2000 especies del género *Astragalus*, la mayor parte de goma tragacanto comercializada se obtiene de dos especies (*A. gummifer* Labill. y *A. microcephalus* Willd.) (Phillips y Williams, 2000). Es una mezcla comprendida por dos fracciones mayoritarias de polisacáridos solubles e insolubles en

agua. Entre el 60 y el 70% está constituido por ácido tragacántico o basorina, el principal componente, insoluble en agua, aunque con la capacidad de hincharse y formar geles (Aspinal y Baillie, 1963; Anderson y Bridgeman, 1985). La fracción soluble, designada tragacantina, es una mezcla compleja de polisacáridos, entre ellos un polímero neutro denominado arabinogalactano (Davidson, 1980; Tischer et al., 2002). La razón de las dos fracciones puede variar significativamente entre las diferentes especies (Verbeken et al., 2003), desde 9:1 a 1:1 (Nussinovitch, 2010).

La goma tragacanto es, entre los hidrocoloides autorizados como aditivos alimentarios, el que imparte mayor viscosidad produciendo disoluciones coloidales que tienen textura similar a la de un gel débil (Cubero et al., 2002; Izydorczyk, et al., 2005).

ii) Estructura química y composición

La goma tragacanto es un proteoglicano complejo, heterogéneo y altamente ramificado. Es de carácter ligeramente ácido y contiene grupos metoxilo y pequeñas proporciones de proteína asociadas, así como trazas de almidón y material celulósico.

El ácido tragacántico es la fracción de carácter ácido, posiblemente un complejo de ácidos polimetoxilados, que tiene mayor influencia en las propiedades de la goma tragacanto por ser el componente mayoritario. Esta fracción tiene peso molecular alto y forma de vara (Stephen y Churms, 1995) y se encuentra asociado a iones calcio, magnesio y potasio. La cadena principal está formada por residuos de D-galactosa enlazados 1,4- con cadenas laterales de D-xilosa enlazadas mediante uniones 1,3 (Fig. 2.6).

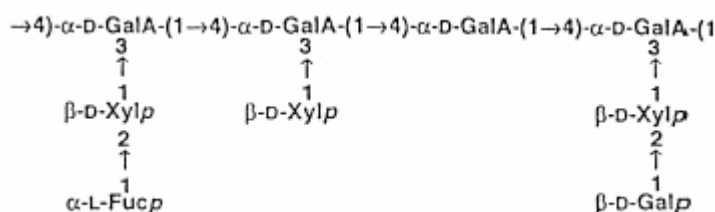


Fig. 2.6. Partial structure of the tragacanthic acid (Stephen y Churms, 1995)

La cadena principal (ver Fig. 2.7) es similar a la del ácido péctico, siendo la principal diferencia que en el ácido tragacántico posee muchas cadenas laterales de carácter neutro enlazadas a la cadena principal de carácter ácido. La conformación del ácido tragacántico es similar a la de la goma xantana siendo una de las diferencias principales, que en esta última, los componentes electroactivos se encuentran en las ramificaciones en lugar de en la cadena principal (Davidson, 1980).

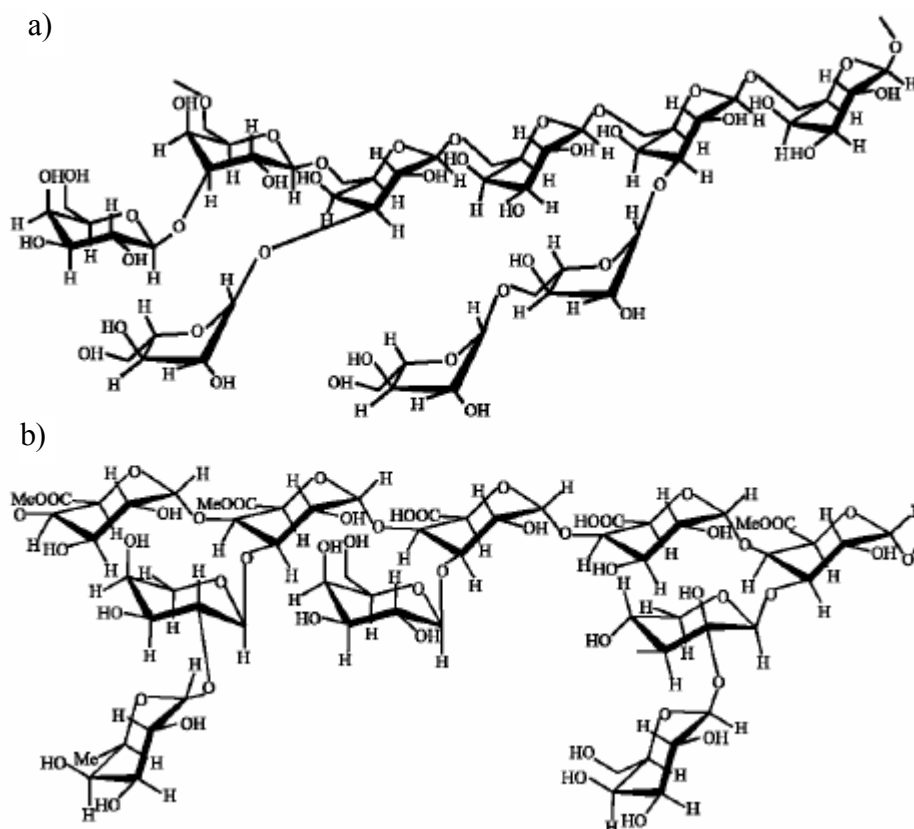


Fig. 2.7. Chemical structure of the main components of the tragacanth gum a) arabinogalactan, b) tragacanthic acid (Khajavi et al., 2007)

La fracción soluble en agua, designada tragacantina, da lugar a una disolución hidrosol coloidal de carácter neutro, que presenta mayor contenido de grupos metoxilo. Es una mezcla compleja de polisacáridos que contiene ácido D-galacturónico, pequeñas cantidades de un arabinogalactano altamente ramificado de forma molecular esférica (Howes, 1949). Se ha sugerido que la estructura de la tragacantina es de un núcleo compuesto por unidades de D-galactosa enlazadas 1,6- y 1,3- con cadenas enlazadas 1,2-, 1,3- y 1,5- de L-arabinosa (Mohammadifar, et al., 2006, Phillips y Williams, 2000). Se ha aportado que la mayoría de residuos de ácido D-galacturónico en la goma tragacanto contienen cadenas laterales de xilosa enlazadas a través de uniones C-3 (Kiumarsi, 1998). Entre los residuos de azúcares que hacen parte de las ramificaciones se han encontrado principalmente tres tipos: β -D-xilopiranosas; y las unidades de disacáridos de fucosa-xilosa y galactosa-xilosa (Aspinal y Baillie, 1963)

La Tabla 2.10 ilustra la variación en composición de las muestras de goma tragacanto procedentes de Turquía de dos especies de *Astragalus* (*A. microcephalus*, *A. gummifer*) explotadas comercialmente. Las diferencias más relevantes se encuentran en la composición de azúcares, contenido de metoxilo y proporción relativa de componentes solubles e insolubles (Anderson y Bridgeman, 1985).

Table 2.10. Composition of the exudates of two species of *Astragalus* from Turkey (Anderson and Bridgeman, 1985)

<i>component</i>	<i>A. microcephalus,</i> %	<i>A. gummifer,</i> %
<i>moisture</i>	12.7	9.9
<i>total ashes</i>	3.2	2.9
<i>nitrogen</i>	0.58	0.46
<i>total protein</i>	3.65	2.84
<i>metoxyl</i>	3.3	0.9
<i>ratio of soluble:insoluble components</i>	65:35	40:60
<i>galacturonic acid</i>	11	3
<i>galactose</i>	14	23
<i>arabinose</i>	37	63
<i>xylose</i>	22	5
<i>fucose</i>	12	2
<i>rhamnose</i>	4	4

iii) Propiedades físicas y químicas

Presentación: Se presenta en forma de hojuelas o cintas espiradas de 0,5-2,5 mm de grosor. El tragacanto en polvo es de color blanco a amarillo pálido o pardo rosado. La forma de cinta es reconocida como de mayor calidad y viscosidad más alta (hasta 3500 mPa s, sistema de 1% de goma, 25 °C, 24 h, 20 rpm, viscosímetro Brookfield) (Phillips y Williams, 2000).

Solubilidad: Prácticamente insoluble en agua, etanol (95%) y otros disolventes orgánicos. Absorbe rápidamente hasta 10 veces su peso en agua fría o caliente para producir soles coloidales viscosos o semigeles.

pH: La dispersión acuosa al 1,0% p/v es de carácter ácido, con un valor de pH natural entre 5-6 (Imeson, 1992).

Peso Molecular: Es aproximadamente 840.000 Da (Gliksman, 1982).

Contenido de humedad: Normalmente inferior al 16% (105 °C, 5 h).

Actividad tensoactiva: Produce un rápido descenso de la tensión superficial del agua a concentraciones inferiores al 0,25%, siendo el efecto superior para la goma tragacanto en forma de hojuelas (52,5 mN m⁻¹ a 1%, 25 °C) comparado con la forma de cintas (61,7 mN m⁻¹ a 1%, °C) (Stauffer, 1980) y observándose que los materiales de alta

viscosidad reducen en menor cuantía la tensión superficial. Las propiedades emulsionantes se han relacionado con el contenido de nitrógeno del material (Stauffer, 1980; Anderson y Grant, 1989).

Incompatibilidades: La viscosidad de las dispersiones puede reducirse por calentamiento, así como por la adición de ácidos fuertes y ácidos orgánicos, álcalis o cloruro de sodio (Howes, 1949; Mantell, 1947).

La goma tragacanto es compatible con concentraciones relativamente altas de sales y con gran parte de estabilizantes naturales y sintéticos como la carboximetilcelulosa, almidón y sacarosa. En combinación con la goma arábica, se produce una reducción en la viscosidad del sistema mezcla, convertida en una aplicación favorable en emulsiones.

Es considerada una de las gomas más resistentes a la acción de los ácidos, pues la viscosidad de sus dispersiones acuosas se mantiene estable sobre un amplio rango de pH (2–10) (Verbeken et al., 2003).

iv) Reología

La viscosidad dinámica de las dispersiones de tragacanto varía con el grado de pureza y origen del material. Generalmente el rango de viscosidad de las dispersiones acuosas al 1,0% varía entre 100-4000 mPa s a 20 °C. Exhibe el carácter pseudoplástico de la mayoría de las gomas y no presenta tixotropía ni punto de fluidez a bajas concentraciones y velocidades de cizalla (Krumel y Sarkar, 1975).

La estructura molecular alongada del polímero es un factor que determina, en general, la alta viscosidad de estas dispersiones. En particular, los valores altos de viscosidad que presenta a bajas velocidades de cizalla están relacionados con la repulsión de cargas debida a los residuos de ácido galacturónico, y contribuye a la estabilización de emulsiones y suspensiones (Nussinovitch, 1997).

Comparada con otras gomas, el tragacanto es razonablemente estable en un amplio rango de pH desde condiciones extremadamente ácidas, alrededor de pH 2 (Levy y Schwarz, 1958; Stauffer y Andon, 1975; Mantell, 1947). Así, la viscosidad aparente de dispersiones de goma tragacanto al 1% en ácido acético 1% presentó solo una reducción relativamente baja (~20%) y lenta durante un periodo de 21 días (Stauffer, 1980). La máxima viscosidad corresponde a pH 8,0, aunque el pH de máxima estabilidad está alrededor de 5,0 (Raymond et al., 2006). Los cambios en la viscosidad de las dispersiones de goma tragacanto asociados a los cambios en el pH han sido estudiados y se conocen algunos de los mecanismos implicados. Su estabilidad frente a ácidos está claramente relacionada con la estructura molecular del ácido tragacántico que presenta en la cadena principal enlaces estables entre las unidades de galactopiranososa A y las cadenas laterales de xilopiranososa y fucopiranososa, como grupos terminales. Esta disposición de las unidades susceptibles a la hidrólisis determina que no ocurran cambios importantes en el peso o en la forma molecular (Williams et al., 2006).

La viscosidad obtenida está determinada por la hidratación de la goma, considerándose el tamaño de partícula y la concentración entre los factores que la modifican. Siguiendo

la preparación en frío, se alcanza la máxima viscosidad después de 24 horas, reduciéndose este tiempo a dos horas cuando se aumenta la temperatura alrededor de 50 °C (Imeson, 1992).

Respecto a la relación entre viscosidad y composición, debido a que más de veinte especies diferentes se emplean para la producción de la goma, existe una amplia variación en la composición y el efecto espesante. Las variaciones en la razón tragacantina-basorina contribuyen a las variaciones en la viscosidad de la goma comercial (Nussinovitch, 2010). Se ha encontrado que la viscosidad aumenta con el contenido de metoxilo de la fracción de ácido tragacántico. Adicionalmente, el hecho que las dispersiones acuosas de la goma de tipo hojuelas presentan valores de viscosidad menor comparadas con las dispersiones de goma tipo cinta, es probablemente debido al mayor contenido de tragacantina esferoidal en la primera de ellas (Meer et al., 1973).

v) Aplicaciones

En aplicaciones alimentarias se emplea como agente estabilizador, espesante y emulsionante (FAO/OMS, 1995)

Table 2.11. Maximum levels permitted for use of tragacanth gum in foods in the United States (FDA, 2007b)

<i>categories</i>	<i>maximum usage level, %</i>	<i>function</i>
baked goods and baking mixes	0.2	emulsifier,
condiments and relishes	0.7	emulsifier salt,
fats and oils	1.3	formulation aid,
gravies and sauces	0.8	thickener/stabiliser
processed fruits and fruit juices	0.2	
all other food categories	0.1	
meat products	0.2	formulation aid, thickener, stabiliser

vi) Datos económicos

Los principales países productores son Irán y Turquía, siendo Irán el proveedor mayoritario con el 60% de las exportaciones, estimando el mercado mundial en alrededor de 1000 t/año (Iqbal, 1993). Se conoce que la goma se produce en países como Afganistán y Siria, sin embargo no se dispone de un informe oficial de exportaciones. Los niveles de producción son aproximadamente el 3% de la producción de la goma arábiga, aunque el precio es mucho mayor. El precio del tipo cintas oscila entre 3000–4000 dólares/t para el menor grado y hasta 22.000 dólares/t para el grado más alto.

Respecto a la comercialización, las principales regiones que importan la goma tragacanto son la Comunidad Europea, Estados Unidos, Japón y Rusia.

La situación política de Irán, la variación y la no competitividad de los precios así como los altos índices de inflación en Turquía, contribuyeron a la perspectiva de inestabilidad del mercado de la goma tragacanto. Adicionalmente, la variabilidad del producto final debida a factores estacionales o geográficos, los niveles inaceptables de contaminación de la goma, el aumento de los precios de exportación, la labor altamente intensiva de recolección y producción y la disponibilidad de la goma xantana como aditivo sustituto, se sumaron a la cadena de factores que desencadenó el desabastecimiento y la inestabilidad del mercado.

Sin embargo, como se puede observar en la Fig. 2.8, la recuperación prevista en el mercado de exportación indica que en la interpretación correcta del mercado y la oferta de un producto Premium subyace la perspectiva de un mercado más seguro de la goma tragacanto. Debido a sus propiedades emulsionantes y su alto grado de estabilidad en condiciones fuertemente ácidas no fue posible sustituir satisfactoriamente la goma tragacanto en ciertas aplicaciones. Una de las alternativas consideradas ha sido la implementación del cultivo en otras regiones, no obstante existe una limitación respecto al desconocimiento de los factores genéticos que determinan el rendimiento y la calidad (Iqbal, 1993).

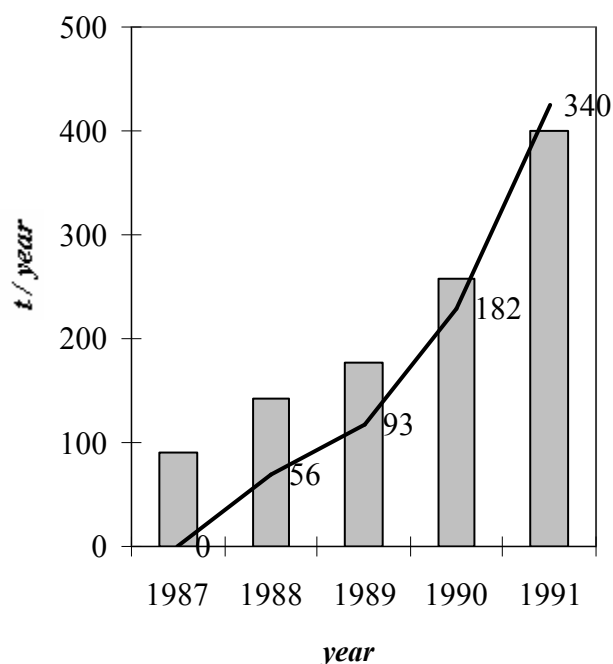


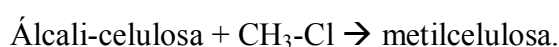
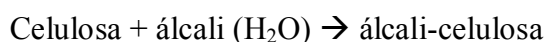
Fig. 2.8. Growth of the exportations tragacanth gum of Irán at the end of the decade of the 80s. (figures indicate the percentage of growth in reference to 1987) (Robbins, 1988).

Productores y proveedores de goma tragacanto (Verbeken et al., 2003):
Importers Service Corp., EEUU
Alok International, India
Natural Colloids, Singapur
AEP Colloids, EEUU

2.4.3 Metilcelulosa (E-461)

i) Descripción y origen

Es una celulosa sustituida de cadena larga, procedente de material fibroso vegetal de cepas naturales, en la cual aproximadamente el 27-32% de los grupos hidroxilos se encuentran en forma de metil-éter. El proceso de obtención consiste en el tratamiento de la pulpa de celulosa en disolución de álcali a altas presiones, para sustituir a través del intermediario álcali-celulosa y clorometano, los grupos hidróxilo de los monómeros de anhidroglucosa de la cadena de celulosa, según:



Posteriormente se realizan etapas de purificación y lavado para separar los subproductos de la reacción y obtener los niveles de pureza especificados para aditivos alimentarios (Phillips y Williams, 2000).

ii) Estructura química y composición

El monómero de metilcelulosa se presenta en la Fig. 2.9.

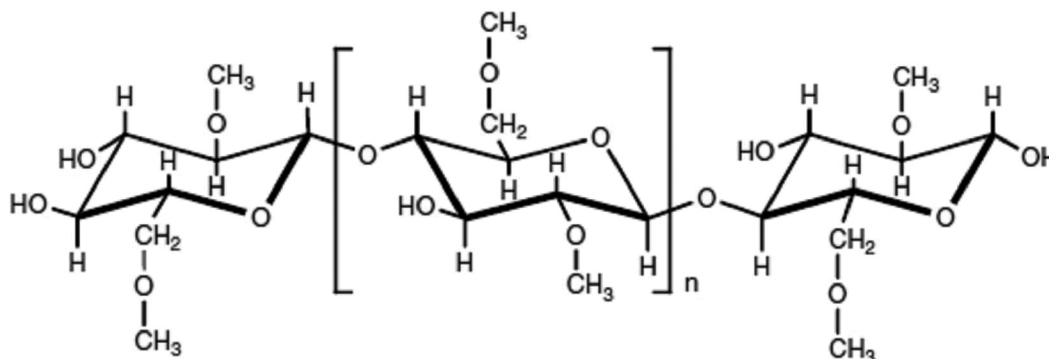


Fig. 2.9. Molecular structures of methylcellulose monomers (Izydorczyk et al., 2005)

La cadena de celulosa está compuesta por una serie de unidades de anhidroglucosa (residuos de β -glucopiranosas) enlazados a través de uniones 1, 4 glucosídicas. n indica el grado de polimerización (gp) que corresponde al número de unidades de anhidroglucosa y que determina la longitud de la cadena. Un aumento de las unidades de monómero determina un aumento de la viscosidad de las disoluciones. Cada unidad contiene tres grupos hidroxilo que pueden sustituirse. El número de sustituciones por unidad se denomina grado de sustitución (gs), siendo el máximo valor 3 (número de grupos $-OH$). Estos dos parámetros, el grado de polimerización y el grado de sustitución, determinan las propiedades de una celulosa modificada. Los productos comerciales se caracterizan por la viscosidad de la disolución acuosa al 2% y por el grado de sustitución. De interés comercial se producen dos tipos: (1) metilcelulosa

soluble en agua con grado de sustitución entre 1,4 y 2,0 (generalmente 1,8), (2) metilcelulosa soluble en álcali con grado de sustitución entre 0,25 y 1,0 (Brandt, 1986).

La norma oficial especifica que el contenido de grupos metoxilo (-OCH₃) debe estar entre 25-33 % y de grupos hidroxietoxilo (-OCH₂CH₂OH) no debe ser inferior al 5% (BOE, 1999).

iii) Propiedades físicas y químicas

Presentación: Se obtiene en forma de gránulos o polvo de color blanco o ligeramente amarillo, prácticamente inodoro e insípido. Es estable, aunque ligeramente higroscópico. Las disoluciones acuosas gelifican una vez superada la temperatura de gel incipiente (~ 52 °C). La gelación es reversible al disminuir la temperatura, aunque se produce una histéresis considerable entre el ciclo calentamiento-enfriamiento (BOE, 1999).

Solubilidad: En agua fría se hincha por absorción y se dispersa lentamente para formar disoluciones coloidales viscosas claras u opalescentes. En agua caliente es prácticamente insoluble. La solubilidad en algunos disolventes orgánicos depende del grado de sustitución. Con referencia al agua, materiales con grado de sustitución 0,1-1,0 hinchan, de 1,4-2,0 son solubles y de 2,4-2,8 son insolubles (Ye, 2005). En etanol se solubilizan a valores superiores a 2,1 (Croon y Manley, 1963). Es prácticamente insoluble en acetona, metanol, cloroformo, etanol, éter, disoluciones de sales saturadas y tolueno. Soluble en ácido acético glacial y en mezcla de partes iguales de etanol y cloroformo. Respecto a la hidratación del polímero, el tamaño de partícula y la densidad aparente son algunos factores que modifican las características de disolución.

pH: Las suspensiones acuosas al 1% p/v alcanzan valores de pH entre 5,5-8,0.

Peso Molecular: En el rango de 10.000 - 220.000 Da.

Contenido de humedad: Presenta valores inferiores al 10% (105 °C, 3 h).

Actividad tensoactiva: Las disoluciones acuosas tienen valores de tensión superficial entre 53-59 mN m (0,05% a 25 °C); 45-55 mN m (0,1% a 20°C) (Raymond et al., 2006; Dow Chemical, 2002).

Incompatibilidades: Altas concentraciones de electrolitos incrementan la viscosidad de las dispersiones de metilcelulosa debido a un efecto salino. A concentraciones muy altas de electrolitos, se puede precipitar completamente en forma de un gel discreto o continuo.

Es un polímero no iónico, por lo que no se precipita en forma de sales insolubles bajo la adición de iones de metales multivalentes. Sin embargo, las disoluciones de metilcelulosa son sensibles a la presencia de sales y otros solutos que compitan por el agua de hidratación disponible. La sensibilidad a algunos solutos se ve afectada por factores como el peso molecular, la concentración de polímero y la temperatura (Grover, 1993). Son estables a álcalis y ácidos diluidos entre pH 3-11, a temperatura

ambiente. A valores de pH inferiores a 3,0 tiene lugar la hidrólisis de los enlaces glucosa-glucosa catalizada por ácido y la viscosidad de las disoluciones se reduce. Es incompatible con taninos, formando complejos insolubles aún a bajas concentraciones (Levy y Schwarz, 1958; Brandt, 1986).

A temperatura inferior al punto de congelación del agua el hidrocoloide mantiene parte del agua en un estado de sobreenfriamiento, reduciendo el calor de fusión en función de la cantidad de agua en este estado y la concentración de la goma en solución. Como resultado, las disoluciones no sufren separación de fases cuando se congelan.

iv) Reología

La viscosidad dinámica de los productos varía dependiendo del grado de polimerización. Las disoluciones acuosas a concentraciones del 2% p/v producen viscosidades entre 5 y 75.000 mPa s (Dow Chemical, 2002). La reología de la disolución es dependiente del peso molecular del polímero, la concentración y la presencia de otros solutos. La relación entre el peso molecular y la viscosidad de las disoluciones acuosas de metilcelulosa, puede observarse en la Tabla 2.12 (Whistler y BeMiller, 1993).

Table 2.12. Relationship between molecular weight and viscosity of aqueous solutions of methylcellulose (Whistler and BeMiller, 1993).

<i>Viscosity 2%, 20 °C, mPa s</i>	<i>intrinsic viscosity, dL g⁻¹</i>	<i>number average molecular weight, 10³ g mol⁻¹</i>
5	1.2	10
10	1.4	13
40	2.05	20
100	2.65	26
400	3.9	41
1500	5.7	63
4000	7.5	86
8000	9.3	110
15000	11.0	120
19000	12.0	140
40000	15.0	180
75000	18.4	220
100000	21.0	246

La viscosidad aumenta con la concentración de metilcelulosa. Se ha determinado que la relación entre viscosidad y concentración es de tipo exponencial e incluye una constante de proporcionalidad específica del peso molecular y la química del polímero (Dow Chemical, 2002).

El aumento de la temperatura reduce la viscosidad de las disoluciones hasta que tiene lugar la formación de un gel a 50-60 °C, dependiendo de la estructura de la molécula (Brandt, 1986; Haque y Morris, 1993).

Las disoluciones exhiben un gran grado de pseudoplasticidad conforme aumenta la concentración y el peso molecular, un fenómeno característico de varios hidrocoloides (Whistler y BeMiller, 1993). Se observan propiedades de flujo no tixotrópico por debajo del punto de gelación.

Gelación

Dos características funcionales propias de los éteres de celulosa (MC y HPMC) son su temperatura de solubilidad inversa (insoluble en caliente y soluble en frío) y las propiedades de gelación térmica. Los geles se forman a altas temperaturas debido a las interacciones hidrofóbicas entre regiones altamente sustituidas (grupos metilo) que estabilizan los enlaces de hidrógeno intermoleculares (Izydorczyk et al., 2005). El proceso de termogelación es reversible. La formación del gel es dependiente del tiempo y la temperatura mínima de formación del gel es función de la velocidad de calentamiento (Grover, 1993), decrece en función de la concentración y el grado de sustitución (Brandt, 1986; Haque y Morris, 1993) y puede modificarse con la presencia de aditivos. Así, la adición de electrolitos, disminuye la temperatura de gelación en función del tipo y concentración de sal (Levy y Schwarz, 1958; Xu et al., 2004 a, b). El efecto está relacionado con la modificación de la solubilidad de la metilcelulosa. Se ha encontrado que el calentamiento y los electrolitos destruyen las estructuras hidratadas por ruptura de los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y de polímero (Levy y Schwarz, 1958; Brandt, 1986; Haque y Morris, 1993).

Las disoluciones se estabilizan por adición de disolventes orgánicos miscibles con agua como alcoholes y glicoles, con la formación de enlaces de hidrógeno fuertes y complejos solubles más estables y un aumento de la temperatura de gelación (Brandt, 1986; Kundu et al., 2003).

v) Aplicaciones

Se ha clasificado en varios tipos de aplicaciones como agente emulsionante, espesante, estabilizador, incrementador del volumen, agente de recubrimiento, desintegrante de comprimidos y cápsulas y aglutinante (FAO/OMS, 1995; Raymond et al., 2006).

Los productos de metilcelulosa de baja viscosidad se usan para emulsionar aceite de oliva, cacahuete y aceites minerales. También se emplean como espesantes para líquidos de administración oral en sustitución de jarabes de sacarosa y otras bases de suspensión. Los productos de alto grado de viscosidad se emplean como espesantes de productos tópicos como cremas y geles.

Los éteres de celulosa empleados como aditivos alimentarios están incluidos en el Anexo I de la Directiva 95/2/EC (1995), relativa a aditivos alimentarios distintos de los colorantes y edulcorantes, en el que se establece que se permite un nivel de uso “*quantum satis*” en aquellos productos en los que no hay regulación específica en cuanto a composición (Anexos VI, VII y VIII de la directiva en mención). El término

quantum satis indica que no se especifica un nivel máximo de uso del aditivo en un alimento y que las cantidades empleadas deberán corresponder a la aplicación de las buenas practicas de manufactura y a un nivel no superior que el necesario para lograr la función pretendida, de forma que tal uso no afecte al consumidor. Respecto a los niveles de ingestión diaria admisible (IDA), establecidos por el Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios (JECFA) en 1990, se encuentra la indicación “no especificado” para las celulosas modificadas.

A continuación se presentan en las Tablas 2.13 y 2.14, a nivel de recomendación algunos niveles de uso en aplicaciones alimentarias y no alimentarias:

Table 2.13. Typical levels of use of methylcellulose in the food industry (Whistler y BeMiller, 1993)

<i>application</i>	<i>concentration, %</i>
dressings and sauces	0.3-1.5
preserves	0.5-1.0
artificial syrups	1.0
bakery	0.07-0.3
extruded foods	0.1-1.0
frozen desserts	0.2-0.5

Table 2.14. Non-food uses of methylcellulose and concentration ranges employed (Raymond et al., 2006)

<i>application</i>	<i>concentration, %</i>
creams, gels and ointments	1.0-5.0
emulsifier	1.0-5.0
ophthalmic preparations	0.5-1.0
binder	1.0-5.0
suspensions	1.0-2.0
thickener of creams and lotions	< 2.5
coating agent	0.5-5.0
dispersing agent	2.0-10

vi) Datos económicos

La industria de la construcción usa alrededor del 47% de la producción mundial de metilcelulosa (aprox. 70.000 t/año) (Greminger, 1979; Greminger y Krumel, 1981; Donges, 1990; Greenway, 1994). Otras industrias como el sector de pinturas, adhesivos, cosmética, farmacéutico, detergentes y polímeros consumen 21%, 14%, 4% y 5% de metilcelulosa, respectivamente (Donges, 1990).

Entre los principales productores se encuentra Alemania, EEUU y Japón. Los productos se comercializan en forma de polvo, granular y las correspondientes formas dispersables (Grover, 1993). Además de los grados para uso industrial (grado estándar), existe la graduación Premium (grado P) y alimentaria (FG, Food grade), que tienen una especificación de pureza mayor que el grado estándar, y que están aprobadas para aplicaciones farmacéuticas y alimentarias respectivamente.

2.5 ESTADO ACTUAL DE LA INVESTIGACIÓN

A partir de la revisión bibliográfica que motivó y orientó el desarrollo de este estudio, es posible generalizar que a lo largo de los últimos 30 años se han logrado conformar las bases de la investigación de estos hidrocoloides (Duxenneuner et al., 2008). Esta tendencia se debe al uso creciente de estos polímeros, dada la ampliación de sus aplicaciones en el campo de alimentos así como en otros campos de la industria.

Respecto a la caracterización reológica de los hidrocoloides, en la gran mayoría de estos estudios se dedica una parte a la caracterización de materiales, en cuanto a composición química, viscosidad intrínseca, peso molecular, polidispersidad, grado de sustitución, entre otros, debido a las diferencias significativas determinadas principalmente por el origen en materiales naturales. En el caso de materiales semisintéticos, como la metilcelulosa, estos parámetros y otros como el grado de polimerización, grado de sustitución y la polidispersidad están controlados dentro de intervalos estrechos, obteniendo un mayor grado de uniformidad en las características y, en consecuencia, una mayor correspondencia entre los resultados de los estudios llevados a cabo. Es de mencionar, que algunos de estos estudios emplearon técnicas analíticas complementarias (cromatografía de exclusión molecular-dispersión de luz láser multiángulo HPSEC-MALS, dispersión de luz, infrarrojo, etc.) aportando nueva información a la caracterización y apoyando los resultados obtenidos por técnicas de viscosimetría y reología.

Entre las variables que se ha demostrado que tienen efecto en el comportamiento reológico de los sistemas acuosos de los hidrocoloides de estudio, está la velocidad de cizalla, concentración de polímero, temperatura, pH y la fuerza iónica, entre otros (Cubero et al., 2002), además de las características del polímero mencionadas anteriormente (peso molecular, polidispersidad, grado de sustitución, grado de polimerización, etc.). En general, respecto a los estudios disponibles se diferencian dos comportamientos dependientes de la concentración de polímero, el rango diluido y el rango concentrado. Dado que los fundamentos y las técnicas empleadas para cada rango de concentración son diferentes, los resultados se comentarán separadamente.

A continuación se presentan los aspectos más relevantes de los estudios reológicos ya existentes en la bibliografía en relación al efecto de algunas variables en los tres hidrocoloides objeto de esta investigación y que son la base de las hipótesis de trabajo en las que se apoya el desarrollo de esta Tesis Doctoral. La numeración de los apartados aplicada a continuación se corresponde con la estructura del Capítulo 7, Resultados e Interpretación de este trabajo. Asimismo, los conceptos de variables que se comentan a continuación son explicados con detalle en el Capítulo 4, Fundamentos Teóricos de la Tesis Doctoral.

2.5.1 Viscosidad cinemática (sistemas newtonianos) y viscosidad intrínseca

i) La determinación de la viscosidad cinemática se realiza a través de técnicas de viscosimetría capilar o a través de técnicas de reometría empleando geometrías que permitan la detección de los valores de “torque” muy bajos que presentan los sistemas diluidos. Debido a la importancia de la caracterización del material a través de su peso molecular y a la estimación del peso molecular promedio viscosidad (M_v) a través de técnicas viscosimétricas, la mayor parte de estudios en el rango diluido de concentración están orientados a la determinación de la viscosidad intrínseca $[\eta]$. Azero y Andrade (2002) determinaron la viscosidad intrínseca y los coeficientes de Huggins, k' , a 25 °C para una serie de muestras de galactomananos, incluida la goma guar ($[\eta]$ 10,30 dL g⁻¹, k' 0,59), purificados mediante centrifugación, empleando un reómetro con geometría de cilindros concéntricos en el rango de velocidad de cizalla 10⁻³-10² s⁻¹.

Picout, y Ross-Murphy (2007) efectuaron una revisión de datos publicados sobre los parámetros de Mark-Houwink (Robinson et al., 1982) de la goma guar y otros galactomananos. Encontraron que los valores aportados, obtenidos en su mayoría a través de técnicas de dispersión de luz, varían para el parámetro α entre 0,72-0,75 y K entre 3,04-6,0·10⁴ dL g⁻¹.

En contraste con los numerosos estudios que se disponen sobre el fenómeno de termogelación en los sistemas acuosos de metilcelulosa, existen pocos estudios sistemáticos sobre las propiedades reológicas en el rango de concentración diluido (Desbrières et al., 1998; Kobayashi et al., 1999). Entre estos, Nilsson (1995) realizó un extenso trabajo de caracterización de los éteres de celulosa, entre ellos la metilcelulosa, aportando información sobre la separación de fases, los parámetros hidrodinámicos ($[\eta]$ y k'), el peso molecular promedio en número (M_n) y peso (M_w) y los parámetros de caracterización de la técnica de dispersión de luz (segundo coeficiente virial, radio de rotación, distribución de peso molecular y tamaño de partícula hidrodinámico). Los autores aportaron valores de 40 dL g⁻¹, 0,25%, 1,20 y 2,98·10⁵ Da para la viscosidad intrínseca, la concentración de superposición, c^* , la constante de Huggins y el peso molecular medio, respectivamente en agua a 20 °C.

Otros estudios evaluaron la estabilidad de los sistemas acuosos diluidos en función del pH y la presencia de iones. Las propiedades viscoelásticas dinámicas, la viscosidad intrínseca y el efecto de la fuerza iónica (0; 2 y 40 mM NaCl) en sistemas diluidos de la goma guar (0,075%), a 20 °C, fueron investigadas por Khouryieh et al. (2007), empleando un reómetro capilar oscilante. Obtuvieron una estimación de la viscosidad intrínseca de 12 dL g⁻¹ a partir del intercepto de la función de Huggins y concluyeron que el efecto de la fuerza iónica en los niveles estudiados no es significativo, probablemente debido a la naturaleza no iónica de la goma guar. Como parte de la caracterización, determinaron el peso molecular (1,45·10⁶ Da) mediante cromatografía de exclusión molecular.

Wang et al. (2000) estudiaron las disoluciones acuosas diluidas de goma guar (0,07%) en medio ácido a las temperaturas de 25, 37 y 50 °C, mediante los cambios de viscosidad. Los resultados permitieron concluir que la temperatura tiene un efecto

pronunciado en la degradación, dependiente del pH, de las disoluciones de goma guar, particularmente a valores bajos de pH. Los valores de pH en los que la viscosidad no se alteró significativamente fueron 2,0; 3,0 y 3,5 para las tres temperaturas, respectivamente. Así mismo, las energías de activación estimadas correspondientes a los valores de pH 1,5; 2,0 y 3,0 fueron 117,4; 118,6 y 120,5 kJ mol⁻¹. En todos los casos, la viscosidad a pH ácido fue menor en comparación con la viscosidad a pH neutro, aún cuando no se detectó ningún proceso de degradación.

En contraste, el efecto del pH alcalino (NaOH 1 M) en comparación con el pH neutro disoluciones diluidas de goma guar (0,025-0,07%) a la misma fuerza iónica (NaCl 1 M) y 20 °C, se estudió a través de la estimación de la viscosidad intrínseca (Goycoolea et al., 1995a). Se obtuvo una disminución en esta propiedad en comparación con el valor a pH neutro, con valores de 11,9 y 12,5 dL g⁻¹, respectivamente. Como conclusión se establece que esta tendencia está relacionada con la disociación de los hiper-enmarañamientos a nivel molecular, siendo el efecto sobre la viscosidad intrínseca relativamente bajo, debido al mayor grado de sustitución de la goma guar en comparación con otros galactomananos. Adicionalmente, se observó el aumento que se produce en la viscosidad aparente cuando se neutralizan disoluciones alcalinas de goma guar, hecho que explica la formación de los hiper-enmarañamientos no covalentes entre las cadenas de polímero y permite concluir que la disminución de la viscosidad intrínseca a pH alcalino no es resultado de una reducción en el peso molecular debido a reacciones de degradación a pH alcalino.

Respecto a la dependencia de la viscosidad cinemática con la temperatura, Hirrien et al. (1996) llevaron a cabo estudios reológicos de muestras de metilcelulosa con diferentes grados de sustitución, en el rango diluido y semidiluido para temperaturas entre 20 y 50 °C. Los resultados obtenidos les permitieron concluir que a grados de sustitución superiores a 1,5 tienen lugar interacciones a temperaturas mayores de 45 °C, mientras que a un grado de sustitución menor no se observa una evidencia clara de agregación. Encontraron que la viscosidad intrínseca disminuye con el aumento de la temperatura y que k' se mantiene prácticamente constante para las muestras con sustitución inferior a 1,5 y aumenta a grados de sustitución mayores.

En el régimen diluido de concentración la dependencia de la viscosidad específica con el parámetro de superposición $C[\eta]$ es independiente del grado de sustitución y la temperatura. Aportaron una curva única para todas las muestras ensayadas y todas las temperaturas, debido a la mínima influencia del parámetro k' . Las desviaciones correspondieron con la muestra de mayor sustitución y concentración a temperaturas superiores a 40 °C debido a la presencia de interacciones como lo indica la variación de k' .

ii) En relación a la viscosidad cinemática de sistemas de comportamiento newtoniano, Seuvre y Mathlouthi (2009), trabajando en el rango de concentración diluido, realizaron la determinación de las viscosidades intrínsecas de sacarosa y glucosa y evaluaron la variación que presenta esta propiedad con la adición de cloruro de sodio (1, 3 y 5%) a 25 °C. Los resultados obtenidos demostraron un aumento de la viscosidad intrínseca con la concentración de sal, explicado por una movilidad reducida de las moléculas de disolvente y el cambio estructural del disolvente por las

interacciones soluto-disolvente. Las conclusiones de este trabajo señalan que las diferencias encontradas en la viscosidad intrínseca de sacarosa y glucosa ($24,10 \cdot 10^3$ y $23,80 \cdot 10^3$ dL g⁻¹, respectivamente) se deben al enlace de hidrogeno intramolecular presente en el disacárido.

Chenlo et al. (2002) y Moreira et al. (2003) determinaron la viscosidad cinemática de las disoluciones acuosas binarias de sacarosa, cloruro de sodio y glucosa en un amplio rango de concentración (0-4,5 mol kg⁻¹) y temperatura (20-50 °C) mediante un viscosímetro capilar Ubbelohde. Como resultado, aportaron las correlaciones del efecto conjunto de la concentración y la temperatura que describen satisfactoriamente estos sistemas de amplio uso en la industria de alimentos.

iii) En cuanto al estudio de la viscosidad cinemática de sistemas mezcla, se cuenta en la bibliografía con algunos estudios en el rango de concentración diluido referidos a la combinación de los hidrocoloides estudiados con sacarosa y cloruro de sodio. Respecto a las mezclas polímero-polímero propuestas en esta Tesis no se disponen referencias en la literatura. Las principales aportaciones extraídas de estos estudios se reúnen a continuación.

Launay et al. (1997), determinaron las viscosidades de las dispersiones de goma guar en el rango newtoniano de velocidad de cizalla como función de la temperatura (5-70 °C) y la concentración de polímero en disolventes acuosos diferentes (sacarosa, 2% NaCl, 0,2 M NaOH y 0,2 M HCl) por medio de un viscosímetro capilar Ubbelohde y un viscosímetro rotacional con geometría de cilindros concéntricos. Los resultados obtenidos indicaron que la viscosidad intrínseca y por tanto el volumen hidrodinámico no cambia con la presencia de sacarosa al 10 o al 40% (12,7; 12,3 y 12,6 dL g⁻¹ a 0, 10 y 40% sacarosa) y disminuye con la presencia de NaCl y con el cambio de pH (10,6 dL g⁻¹ a 2% NaCl; 10,3 dL g⁻¹ a HCl 0,2 M y 7,6 dL g⁻¹ a NaOH 0,2 M). Los coeficientes de Huggins para cada uno de los disolventes estudiados, indican que el medio alcalino puede considerarse un buen disolvente (disolvente- θ) del hidrocoloide. Los valores de la viscosidad específica fueron independientes de la temperatura y se ajustaron mediante la ecuación de Andrade. Los valores de la energía de activación aparente determinados no variaron significativamente con la fuerza iónica ni con la concentración de polímero en un rango limitado (13,2 y 13,0 kJ mol⁻¹ a concentración de guar de 0,6 y 1% respectivamente y 12,2 kJ mol⁻¹ para 0,75% guar+2% NaCl).

Por otra parte, Richardson et al. (1998) estudiaron el efecto de la presencia de sacarosa en concentración de 0-40% en la viscosidad intrínseca de disoluciones acuosas diluidas de guar a 25 °C, a través de un viscosímetro rotacional con sistema de cilindros concéntricos. En contraste con las conclusiones del estudio de Launay et al. (1997), los resultados obtenidos indicaron un valor máximo de la viscosidad intrínseca a concentración de sacarosa 20% (9,59 dL g⁻¹, comparado con 9,25 dL g⁻¹ a 0% sacarosa) relacionada con un efecto cosolvente, y una disminución de esta propiedad a un contenido de sacarosa de 40% (7,56 dL g⁻¹), relacionado con un efecto de competencia por el agua y de contracción de la cadena polimérica. Adicionalmente, determinaron una concentración de superposición c^* de 0,1% p/v de guar. Los valores obtenidos del coeficiente de Huggins fueron mayores en comparación con los obtenidos para disoluciones diluidas de la goma garrofín, debido probablemente a una conformación

más compacta de la goma guar en disoluciones azucaradas, así como a una menor solubilidad y un grado de ramificación mayor.

El efecto de la adición de cloruros de metales alcalinos sobre los parámetros viscosimétricos de los sistemas acuosos diluidos de la goma guar se evaluó en un estudio completo realizado por Ma y Pawlik (2007), a concentraciones de sal desde $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ hasta disoluciones saturadas, mediante un viscosímetro capilar Cannon-Fenske a $24 \text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados mostraron que no hay un cambio significativo en las viscosidades intrínsecas por adición de la sal hasta una concentración de $4,1 \text{ mol L}^{-1}$. A concentraciones mayores se observó un aumento en la viscosidad intrínseca probablemente relacionado con la formación de un tipo de estructura nueva, la agregación de las moléculas del hidrocoloide y la hidratación competitiva entre el polímero y los cationes. Adicionalmente, se determinó que el aumento de la temperatura causa una disminución en la viscosidad intrínseca de las disoluciones de goma guar, de tipo reversible en el proceso de enfriamiento, estimando un valor $11,0 \pm 0,25 \text{ dL g}^{-1}$ el rango $24\text{-}45 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.5.2 Viscosidad aparente y viscoelasticidad (sistemas no newtonianos)

iv); vii) A principios de la década de 1980 se desarrolló una completa actividad investigadora respecto a la caracterización reológica de algunos hidrocoloides de interés, entre ellos la goma guar. Una vez aportadas las bases del comportamiento reológico de estos sistemas, la investigación derivó hacia diversos campos de aplicación, como son los sistemas multicomponente de mayor complejidad (interacciones con polisacáridos, proteínas y estudio de emulsiones y separación de fases). A continuación se comentan algunos de los trabajos pioneros en la caracterización de los hidrocoloides en estudio en el rango de concentración semidiluido y concentrado:

Morris et al. (1981), realizaron un trabajo completo sobre el estudio del comportamiento reológico estacionario y oscilatorio de los sistemas acuosos de guar en el rango diluido y concentrado ($0,03\text{-}1,0\%$), empleando instrumentos diferentes acoplados con geometría de cilindros concéntricos y cono-placa. Su trabajo aporta correlaciones de la viscosidad específica con la concentración: $C^{1,4}$ en el rango diluido y $C^{3,3}$ en el rango concentrado. Así mismo, determinaron que la transición del comportamiento de régimen diluido a concentrado a $\eta_{sp} \approx 10$, corresponde a la concentración de superposición $c^* \approx 4/[\eta]$. Adicionalmente, verificaron a través de la aplicación de la regla de Cox-Merz, la correspondencia satisfactoria de los datos experimentales de los ensayos estacionarios y oscilatorios.

Robinson et al. (1982) evaluaron las propiedades de flujo de cinco fracciones purificadas de goma guar de diferente peso molecular en el rango de concentración diluido y concentrado ($1\text{-}3\%$) mediante ensayos estacionarios y dinámicos. A través de las determinaciones experimentales de la viscosidad a velocidad de cizalla cero en sistemas diluidos, obtenidas con un viscosímetro de cilindros coaxiales en el rango de velocidad de cizalla de $1\text{-}30 \text{ s}^{-1}$, calcularon los parámetros viscosimétricos ($[\eta]$ entre $4,5\text{-}12,5 \text{ dL g}^{-1}$ y M_w entre $4,4 \cdot 10^5$ y $16,5 \cdot 10^5$). Aplicando la técnica de dispersión de luz

estimaron las constantes α (0,723) y K ($3,8 \cdot 10^{-4}$) de la correlación de Mark-Houwink (Robinson et al., 1982) para la determinación del peso molecular promedio a través de la viscosidad intrínseca. Estos valores estuvieron en correspondencia satisfactoria con otros valores aportados previamente y permiten identificar este comportamiento por primera vez, con el de un polímero de ordenación irregular. A partir de las medidas de viscosidad en estado estacionario realizadas con un espectrómetro mecánico y geometría cono-placa en el rango de velocidad de cizalla de 0,01 a 2500 s^{-1} , reportaron que en el rango intermedio de concentración ($\eta_{sp} < 10$) la viscosidad es proporcional a $C^{1,3}$ y a concentraciones más altas proporcional a $C^{5,1}$, sugiriendo en este último caso la formación de hiper-enmarañamientos polímero-polímero más específicos (Newlin et al., 1962). Estos autores aportaron un parámetro adimensional que correlaciona la concentración de polímero y el peso molecular a partir de la dependencia de la viscosidad con la velocidad de cizalla, así como la curva maestra de los datos correspondientes a los ensayos estacionarios y oscilatorios.

Los ensayos dinámicos en el rango 0,01 a 100 $rad\ s^{-1}$ de velocidad angular, ω , indicaron un carácter predominantemente viscoso en todo el rango estudiado para la concentración de 1% y para las dispersiones al 2 y 3% un predominio del carácter elástico a frecuencias superiores a 20 $rad\ s^{-1}$ y 0,3 $rad\ s^{-1}$, respectivamente. Así mismo, a partir de los datos experimentales y del cálculo de los factores de desplazamiento en los dos ejes obtuvieron la curva maestra de superposición frecuencia-concentración.

En el rango concentrado, Oblonsek et al. (2003) investigó las propiedades reológicas de dispersiones de goma guar de diferente polidispersidad a concentraciones del 3,0; 6,0 y 9,0%, a diferentes temperaturas en condiciones de cizalla lineal y no lineal. Los datos experimentales de la viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla fueron correlacionados satisfactoriamente a través de la aplicación del modelo de Cross (Cross, 1965). La concentración de superposición entre el rango diluido y concentrado fue 0,17 $g\ dL^{-1}$ (goma guar purificada). Mediante los espectros mecánicos se detectaron desviaciones respecto a las pendientes de los módulos elástico y viscoso, G' y G'' , debidas a las impurezas (proteínas) y a sus interacciones con el hidrocoloide.

Wientjes et al. (2000) presentaron en su estudio el comportamiento viscoelástico lineal de disoluciones de goma guar purificada y su dependencia con la temperatura, la concentración de polímero y el peso molecular. El peso molecular y la viscosidad intrínseca de los materiales se determinó a partir de la viscosidad cinemática, aportando valores entre $2,7 \cdot 10^5$ - $9,1 \cdot 10^5$ Da y 3,33-12,17 $dL\ g^{-1}$, respectivamente. La constante de Huggins de las muestras estudiadas fue prácticamente constante ($0,55 \pm 0,05$). Los ensayos oscilatorios se realizaron en un rango de frecuencia de 0,001-20 Hz en el intervalo de temperaturas de 10 a 60 °C. En los espectros mecánicos se evidenció la existencia de dos regiones plateau para el módulo elástico a 0,01 y 10 Hz, respectivamente, que presentaron una dependencia diferente con la temperatura. Las muestras ensayadas mostraron un espectro similar a frecuencias superiores a 0,03 Hz, y por tanto una superposición tiempo-temperatura satisfactoria. La energía de activación estimada fue $10,0 \pm 0,5\ k_B T$ (k_B , constante de Boltzmann) y se demostró ser independiente del peso molecular y la concentración de goma. Así mismo, la forma de las curvas de flujo y los espectros mecánicos no presentó cambio con estas variables.

Las propiedades reológicas en estado estacionario de las disoluciones acuosas de metilcelulosa dependen de varios factores, entre los que se encuentran el peso molecular, la concentración de polímero, el grado de sustitución y la presencia de aditivos (Dow Chemical, 2002). Cuantitativamente, se conoce una correlación aproximada entre la viscosidad aparente y la concentración de polímero, que contiene un parámetro relacionado con el peso molecular (Dow Chemical, 2002). En relación a la temperatura, una de sus características más ampliamente exploradas es la termogelación, un fenómeno que se presenta a una concentración de polímero determinada y depende asimismo de los factores mencionados anteriormente. Este proceso que implica un cambio profundo en el carácter viscoelástico del sistema, se ha estudiado extensamente mediante ensayos dinámicos y otras técnicas (turbidimetría, DSC, HPSEC-MALS). A continuación, se mencionan los aspectos más relevantes de estos estudios.

Kobayashi et al. (1999) realizaron una investigación acerca del proceso de gelación termoreversible de una metilcelulosa comercial ($4,54 \text{ Pa s}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, grado de sustitución 1,79; peso molecular promedio en peso, M_w , $3,8 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) en disolución acuosa a través de diferentes técnicas, dispersión de luz estática y dinámica, dispersión de neutrones de pequeño ángulo y reología. Los ensayos oscilatorios de disoluciones semidiluidas ($C > 0,3 \text{ g dL}^{-1}$) fueron realizados a amplitud de deformación γ del 5% y velocidad angular ω 1 rad s^{-1} en el rango de temperatura de 20 a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ($0,5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$). Los resultados indicaron que la gelación se produce en dos etapas, al aumentar la temperatura a partir de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y a través de asociaciones supermoleculares débiles. En la primera etapa, que se extiende hasta $50 \text{ }^\circ\text{C}$, se observó un aumento del módulo elástico a bajas frecuencias, y se relaciona con la agrupación de las cadenas causada por asociaciones de tipo hidrofóbico entre grupos metoxilo. La segunda etapa ocurre a partir de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, G' aumenta rápidamente con la temperatura, y se atribuye a la separación de fases acompañada de la gelación. La temperatura de gelación depende de la concentración y se encontró ser próxima a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. En contraste, las disoluciones diluidas no forman geles, aunque a altas temperaturas evidenciaron un estado de agregación al superar los $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Otro estudio sobre la gelación en disoluciones de metilcelulosa (C , 39 g L^{-1} ; grado de sustitución 1,7; M_v , $1,49 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) a través de ensayos mecánicos en un amplio rango de frecuencia ($0,1$ - 10000 Hz), empleando un piezo-reómetro (Desbrières et al., 2000). Los resultados de las rampas de temperatura (20 - $75 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) definieron tres dominios de temperatura. Entre 20 - $40 \text{ }^\circ\text{C}$, el espectro de frecuencias, típico de disoluciones con enmarañamientos, presentó una correlación del aumento de $G' \omega^{1,53}$ y $G'' \omega^{0,9}$ y una energía de activación de $31,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Los espectros mecánicos a cada temperatura se ajustaron a la ecuación empírica de Cole-Cole (Tschoegl, 1989) obteniendo que el tiempo característico mayor τ , es aproximadamente $0,03 \text{ s}$ para todas las temperaturas. El punto de entrecruzamiento entre G' y G'' fue $51 \text{ }^\circ\text{C}$. En el tercer dominio ($T > 60 \text{ }^\circ\text{C}$), el espectro mecánico correspondió a una estructura de gel y fue modelizado satisfactoriamente a través del modelo de Maxwell.

Yin et al. (2006) estudiaron el comportamiento dinámico de disoluciones acuosas de metilcelulosa en el rango de concentración ($1,0$ - 10 g L^{-1}) en función de la temperatura

(20-80 °C; 1 °C min⁻¹) haciendo el seguimiento del valor del módulo elástico en rampas de calentamiento (ω 1 rad s⁻¹). Las mediciones fueron realizadas en un reómetro de esfuerzo controlado con geometría de cono-placa. Observaron en el rango de temperatura un comportamiento que se describe en tres etapas (20-35 °C; 35-50 °C y >60 °C). A partir de 60 °C se observaron tendencias diferentes con la concentración: una tendencia asintótica con la temperatura a concentraciones inferiores a 4 g L⁻¹ y un aumento pronunciado para las concentraciones 8 y 10 g L⁻¹ de polímero, indicador de la formación de un gel maduro. Para las concentraciones intermedias el aumento de G' correspondió a la formación de un gel débil alrededor de 66 °C. Los resultados obtenidos en la segunda etapa (35-50 °C) indicaron que G' aumenta monótonamente con la temperatura pero no con la concentración, observando para las diferentes temperaturas que aumenta con la concentración hasta 4 g L⁻¹, presenta un valor mínimo aproximadamente a 6 g L⁻¹ y aumenta a concentraciones mayores. Este comportamiento se encontró que está en correspondencia con otros estudios en disoluciones liotrópicas líquido-cristalinas.

El efecto de la concentración de polímero (5-25 g L⁻¹) y la adición de aditivos (etanol, propilenglicol, glicerol y xilitol) en disoluciones acuosas de metilcelulosa comercial (2% 0,4 Pa s a 20 °C; peso molecular de 130.000 g mol⁻¹; grado de sustitución 1,8) fue estudiada por Kuang et al. (2006) a través de ensayos mecánicos en función del tiempo, la temperatura y la frecuencia angular. Los sistemas de metilcelulosa se caracterizaron a través de rampas de temperatura (30-80 °C, 2 °C min⁻¹, 1 Hz, γ 5%), encontrando en correspondencia con otros autores, 3 segmentos diferenciados (<40°C; 40-60 °C y 60-75 °C) y una temperatura de entrecruzamiento ($G' = G''$) de 52,4 °C. Se determinó que la fuerza del gel en relación con G' , aumenta con la concentración y que la variación en la temperatura de gelación con la concentración es menor. En cuanto a la presencia de aditivos, el etanol y el propilenglicol aumentaron la solubilidad y la temperatura de gelación y el glicerol y el xilitol favorecieron la gelación a temperaturas más bajas.

En comparación con otros hidrocoloides, en cuanto a la caracterización reológica de la goma tragacanto, existen pocos estudios disponibles (Marcotte et al., 2001; Yaseen et al., 2005; Balagui et al., 2010) y los estudios recientes se orientan hacia la investigación del efecto emulsificante (Azarikia y Abassi, 2009; Taherian et al., 2008). Esta goma está compuesta por dos fracciones químicamente caracterizadas, soluble e insoluble en agua. En términos generales, se conoce que la respuesta reológica está determinada por la composición y que la variación que se presenta entre las diferentes especies de *Astragalus* es significativa. Es un sistema característicamente pseudoplástico, que a diferencia de otros hidrocoloides no presenta "plateau" newtoniano a bajas velocidades de cizalla. Balaghi et al. (2010) atribuyeron esta característica a la presencia de la fracción insoluble, en comparación con las curvas de flujo obtenidas para mezclas de polímeros y sistemas polidispersos.

Mohammadifar et al. (2006) evaluaron mediante ensayos estacionarios y oscilatorios el efecto de la velocidad de cizalla, la temperatura (5-55 °C) y la adición de NaCl 0,1 M en las propiedades reológicas de las dispersiones acuosas de goma tragacanto y de sus correspondientes fracciones soluble e insoluble en agua, tragacantina y basorina, respectivamente. La experimentación se llevó a cabo en sistemas de concentración 1%, mediante un reómetro de esfuerzo controlado con geometría de cono-placa. Se estimó la

velocidad de cizalla crítica ($\dot{\gamma}_c$) y se empleó el modelo de la ley de la potencia para describir la dependencia de la viscosidad en el rango de velocidad de cizalla mayor que $\dot{\gamma}_c$.

Comparando los espectros mecánicos de la fracción insoluble y la goma, esta última se describió en términos de una estructura de gel más débil. Por otra parte, la adición de NaCl determinó un cambio de la estructura de gel débil hacia el comportamiento típico de disoluciones semidiluidas de polímeros que presentan enmarañamientos.

Las propiedades fisicoquímicas y reológicas de goma tragacanto proveniente de diferentes especies de *Astragalus* fueron investigadas recientemente (Balaghi et al., 2010). En este estudio se evaluó el efecto de la velocidad de cizalla (0,0001-900 s⁻¹), la concentración de biopolímero en el rango diluido y semidiluido (0,05-1,5%), la temperatura (3, 25 y 45 °C) y la fuerza iónica (NaCl) en las propiedades reológicas en estado estacionario de sistemas acuosos de goma tragacanto, medidas a través de un reómetro de esfuerzo controlado. Los datos experimentales de viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla se ajustaron satisfactoriamente a la ley de la potencia, en el rango medio de velocidades de cizalla. En términos generales, los resultados obtenidos les permitieron concluir que la disminución de la concentración del biopolímero, así como el aumento del contenido de NaCl y de la temperatura en las dispersiones acuosas de goma tragacanto causan una disminución del coeficiente de consistencia y un aumento del valor del índice de flujo. Su trabajo propone una correlación del coeficiente de consistencia con la concentración de tipo logarítmico y con la temperatura de tipo Arrhenius. A partir de esta última, determinaron las energías de activación para el flujo, encontrando que este parámetro aumenta con la disminución de la concentración y con la presencia de NaCl.

En cuanto al efecto de la fuerza iónica, encontraron que la adición de NaCl reduce la viscosidad por un efecto de pantalla a valores altos de la fuerza iónica, induciendo una conformación más compacta del biopolímero. Este efecto se produce debido a que la fracción principal de la goma tragacanto (fracción insoluble) presenta carácter aniónico (ácido tragacántico).

Harry-O'Kuru et al. (1999) aportan los datos oscilatorios de dispersiones acuosas de goma tragacanto a concentración del 2% a 25 °C, indicando que se comportan como bobinas flexibles (*flexible coils*) y que corresponden a las descripciones previas de polímeros que presentan reordenación aleatoria (*entangled random coil polymers*) en el rango semidiluido a concentrado (Ferry, 1980).

v); vii) Respecto a la investigación de la viscosidad aparente de sistemas mezcla polímero-polímero, las combinaciones propuestas en este trabajo no se han estudiado previamente. Los trabajos disponibles en los rangos diluido y concentrado, han sido producto de la investigación realizada en esta Tesis (Chenlo et al., 2008; Chenlo et al., 2009). En consecuencia, los trabajos del comportamiento reológico de sistemas mezcla que incorporan como componente alguno de los hidrocoloides objeto de este estudio sólo se pueden considerar como aproximaciones en casos determinados o como aportes para el desarrollo de la experimentación. Estos estudios corresponden en su mayor parte

a sistemas gel en los que uno de los componentes es por naturaleza un agente gelificante o gelifica con la adición de electrolitos. A continuación se comentan algunos de ellos.

Uno de los sistemas mezcla ampliamente estudiados es la combinación de las gomas guar y xantana, debido al interés que tiene el efecto sinérgico en la viscosidad resultante. Schorsch et al. (1997) investigaron los sistemas mezcla de las gomas guar y xantana a concentración total de polímero fija (0,5%), mediante ensayos oscilatorios (ω , 0,01-100 rad s⁻¹; γ 5%) y mediciones de fluidez-recuperación (*creep-recovery*), variando el peso molecular de la goma guar, la razón de componentes (1/99-90/10) y la fuerza iónica (0; 0,013 y 0,13 M KCl), a 25 °C. En los dos tipos de ensayos, confirmaron la transición de la disolución macromolecular de la goma guar a un sistema estructurado con propiedades de gel y carácter elástico predominante. La interacción sinérgica evidenciada a través del aumento del valor de los módulos elástico y viscoso y la viscosidad en estado estacionario fueron mayores con el aumento del peso molecular, la proporción de goma xantana y la fuerza iónica.

Un estudio extensivo de la influencia de las condiciones de preparación de las mezclas y otras variables en la viscosidad aparente de los sistemas guar-xantana fue realizado por Casas et al. (2000) mediante técnicas de viscosimetría. El efecto de las variables: temperatura de preparación (25, 40, 60 y 80 °C), velocidad de cizalla (0,4-79,2 s⁻¹), concentración total de polímero (1,0; 1,5 y 2,0 g L⁻¹) y razón de componentes (1/5; 2/4; 3/3; 4/2 y 5/1) fue investigado. Entre las conclusiones extraídas de este trabajo, se encontró que la concentración de polímero determina el aumento de la viscosidad aparente de los sistemas y que la temperatura de preparación fue la variable más relevante en la viscosidad resultante. El valor más alto de la viscosidad se obtuvo a 2 g L⁻¹, razón de componentes 3/3 y temperatura de preparación de las disoluciones de 40 y 80 °C para la goma guar y la goma xantana, respectivamente.

Las propiedades reológicas de esta combinación empleando goma guar sustituida y no sustituida se han estudiado bajo numerosas variables como la composición de la goma guar (razón manosa/galactosa, MA/GA), la fuerza iónica y la temperatura de preparación; caracterizando los sistemas a través de los espectros mecánicos, el punto de fluidez, la temperatura de gelación y la firmeza del gel, entre otros (Bresolin et al., 1999; Pai y Khan, 2002).

Ahmed et al. (2005) realizaron la caracterización reológica de la combinación de goma arábica y goma guar en función de la concentración y la temperatura (20-80 °C) mediante un reómetro de esfuerzo controlado en el rango de velocidad de cizalla de 0-500 s⁻¹. Las mezclas se prepararon a 20% de goma arábica y concentración variable de goma guar (0,25-1,25%). Los datos experimentales en flujo estacionario fueron correlacionados a través del modelo de Herschel-Bulkley y la dependencia de los parámetros con la temperatura, a través de una ecuación cuadrática. A partir de los resultados, los autores concluyeron que la temperatura y la concentración tienen efecto en todos los parámetros viscosimétricos y que la goma arábica disminuye las propiedades reológicas de la goma guar.

Los estudios de este tipo se han ampliado hacia combinaciones con otros polímeros, carboximetilcelulosa (CMC) y derivados de la goma guar (hidroxipropil guar) (Zhang y Kong, 2006), encontrando fenómenos de sinergia y propiedades tixotrópicas.

En el estudio de mezclas existen varios trabajos referentes al efecto de la adición de goma guar (generalmente $< 1,0\%$) en el comportamiento reológico de sistemas compuestos por almidón de diferentes fuentes (Closs et al., 1999; Ahmad y Williams, 2001; Shi y BeMiller, 2002), considerando las principales variables (peso molecular, concentración de hidrocoloide, ciclos de temperatura, etc.). El interés de estas mezclas consiste en que los hidrocoloides modifican las propiedades de flujo y la gelificación del almidón y evitan la retrogradación (Ferrero et al., 1996; Ferrero y Zaritzky, 2000).

El efecto de la adición de sales en el proceso de termogelación de disoluciones acuosas de metilcelulosa (4,54 Pa s al 2%, 20 °C; PM $3,1 \cdot 10^5$ g mol⁻¹, grado de sustitución 1,8) fue investigado por Xu y Li (2005). Se emplearon disoluciones de metilcelulosa a concentración fija de 0,03 mM (9,3 g L⁻¹), las sales NaCl y NaI (rango de concentración 0,2 a 0,6 M) y una mezcla NaCl+NaI (razón 1:3; 1:1 y 3:1; concentración total 0,4 M). Los ensayos mecánicos se realizaron en un reómetro con sensor de placas paralelas, en función de la temperatura (10-80 °C, 1 °C min⁻¹, ω 1 rad s⁻¹) dentro del rango de viscoelasticidad lineal. En todos los casos se observó un aumento de G' con la temperatura, alcanzando un plateau indicador de la formación de una estructura de gel elástico. Se encontró que el NaCl promueve la transición sol-gel de la metilcelulosa resultando en una temperatura crítica de gelación menor y aumentando el valor de G' en la región plateau debido a la fuerte asociación hidrofóbica que induce, relacionada con un efecto de “salting out”. El NaI presentó un efecto de “salting in”, con una mayor temperatura crítica y un efecto débil en el proceso de transición de estado. La temperatura crítica encontrada con la adición de la mezcla de sales siguió la regla de mezcla, indicando que la transición sol-gel de la metilcelulosa es independiente del efecto de las sales.

En los últimos años y en atención a la característica de termogelación reversible de la metilcelulosa, se han explorado algunas mezclas hidrocoloide-hidrocoloide a través de contribuciones específicas orientadas a la obtención de hidrogeles. A continuación, se mencionan algunas combinaciones investigadas.

El comportamiento reológico de las mezclas de goma xantana y metilcelulosa en presencia de NaCl 0,1 M se investigó en función de la temperatura a diferente razón de componentes (xantana/metilcelulosa 2/8; 5/5; 6/4; 8/2) a través de la variación del módulo de elasticidad, relacionado con la fuerza del gel (Rinaudo y Moroni, 2009). Las mediciones se realizaron en un reómetro de esfuerzo controlado con geometría cono-placa en el rango de temperatura 20-70 °C (3 °C min⁻¹) dentro de la región viscoelástica lineal. A 37 °C, observaron que los valores de G' a 1 Hz se desvían de la aditividad, lo que señala la incompatibilidad de la mezcla. Incrementando la temperatura hasta 70 °C, G' aumenta en dependencia con el contenido de metilcelulosa. Por enfriamiento consecutivo a 37 °C se mantiene la estructura de gel y se observa aditividad. Los resultados indicaron que en la estructura de la mezcla resultante, la goma xantana está retenida entre la matriz gelificada de metilcelulosa, sin que se presente una interacción específica entre los componentes.

Los sistemas gelificados de metilcelulosa y κ -carragenina fueron investigados mediante ensayos oscilatorios en régimen lineal por Tomsic et al. (2008) en función de la temperatura (rango 20-80 °C, 1 °C min⁻¹, ω 3 rad s⁻¹), a concentración total de polímero de 1 y 2% y partes iguales de cada componente en la mezcla. Se empleó un reómetro de esfuerzo controlado acoplado con geometría cono-placa. Como resultado de las propiedades evaluadas, se obtuvo que el sistema a concentración total de polímero de 2%, con propiedades de gel a bajas y altas temperaturas y temperatura de transición sol-gel y gel-sol de 43,0 y 33,1 °C, respectivamente, tiene propiedades adecuadas para la incorporación de partículas y uso potencial como vehículo en múltiples aplicaciones.

Las propiedades reológicas y la termogelación de los sistemas acuosos diluidos (0,15 y 0,20%) y moderadamente concentrados (3%) de metilcelulosa-alcohol polivinílico a diferente razón de componentes, se estudiaron mediante las técnicas de viscosimetría capilar y rotacional, respectivamente (Bochek et al., 2006). A partir de los valores de viscosidad de las mezclas concluyeron que existen en el rango diluido y concentrado desviaciones respecto a los valores aditivos, sugiriendo un cambio en la conformación de las moléculas y una reordenación estructural de las disoluciones. El contenido de alcohol polivinílico en la mezcla determinó la viscosidad de la mezcla a 20 °C y la dependencia de la viscosidad con la temperatura. Respecto al valor de viscosidad calculado por la regla de aditividad, estos autores concluyeron que a contenidos inferiores al 20% de alcohol polivinílico la viscosidad experimental fue menor, debido a la destrucción de los enlaces de hidrogeno intermoleculares en la metilcelulosa; mientras a concentraciones superiores, la viscosidad fue mayor debido a la separación de fases. A temperaturas inferiores al punto de gelación (40 °C) la viscosidad obtenida fue menor. A temperaturas superiores a 40 °C se presentaron dos procesos: separación de fases y aumento de la calidad del disolvente. Esto último, dificulta la formación del gel por un efecto lubricante en los puntos de nucleación de la metilcelulosa y disminuye la viscosidad respecto al valor calculado.

Liang et al., (2004) desarrollaron un gel mezcla a partir de metilcelulosa y alginato con cloruro de sodio, que demostró tener una excelente sensibilidad al pH para ser empleado como vehículo en la liberación selectiva de proteínas bioactivas en el intestino. Aunque su trabajo no incluye la caracterización reológica, aporta la variación de la temperatura de gelación (T_g) por la adición de diferentes sales. Reportan que a una concentración de 0,1 M, T_g disminuye en el orden NaCl > CaCl₂ > Na₂HPO₄ ($p < 0,05$).

2.5.3 Viscosidad extensional

viii) En la actualidad, los estudios sobre las propiedades extensionales de las disoluciones de hidrocoloides son escasos y han sido desarrollados durante la última década. Estos trabajos estudian sistemas modelo o sistemas de interés particular para alguna aplicación en concreto. Entre los hidrocoloides estudiados en este trabajo, solamente se dispone información de la caracterización de las propiedades extensionales de los sistemas de goma guar y sus derivados (Tatham et al., 1995; Stelter y Brenn, 2000; Wunderlich et al., 2000; Bourbon et al., 2010).

Recientemente se publicó un estudio sobre las propiedades reológicas en flujo estacionario y en flujo extensional en función de la concentración de polímero (0,2-

1,0%) y la temperatura (25, 40, 50, 60 y 80 °C) de los sistemas acuosos de dos galactomananos extraídos de fuentes no convencionales en comparación con los sistemas de goma guar (Bourbon et al., 2010). Para la determinación de los tiempos de relajación, se realizó la medida de la tensión superficial de las muestras en el rango de concentración y temperatura estudiado. Para la goma guar, se aportaron valores en el rango 0,056 a 0,064 N m⁻¹. Se estableció que los polímeros en disolución presentan dos tiempos de relajación, asociados con la elongación de las moléculas y la ruptura de enlaces entre las cadenas, respectivamente. Los resultados obtenidos mostraron que los parámetros de tiempo de relajación y módulo elástico disminuyeron con la disminución de la concentración de biopolímero y el aumento de la temperatura.

Otros trabajos se han llevado a cabo en relación a la actividad superficial de las disoluciones de goma guar (Gaonkar, 1991; Garti y Reichman, 1994; Garti et al., 1997; Garti y Leser, 2001). Wu et al. (2009) estudiaron la tensión superficial de diferentes disoluciones acuosas de galactomananos, incluyendo la goma guar, en el rango de concentración 0,01-0,5% a 22,0±0,5 °C. El rango de tensión superficial encontrado para las disoluciones de goma guar fue de 60-72 mN m⁻¹. Los resultados obtenidos permitieron concluir que la tensión superficial es dependiente de la concentración y que la solubilidad de la muestra, relacionada con la razón manosa/galactosa (MA/GA) del material (mayor solubilidad conforme disminuye la razón MA/GA), es también un factor determinante. Así mismo, un análisis de la composición permitió establecer que el contenido de proteína no tiene un efecto significativo en la actividad superficial de estos hidrocoloides.

El derivado soluble de la goma guar, hidroxipropil éter de goma guar, ha sido objeto de estudio respecto a las propiedades extensionales en diferentes dispositivos de medida. A manera de ejemplo, se cita el trabajo de Duxenneuner et al. (2008) con disoluciones diluidas del derivado hidroxipropil éter de la goma guar, que evaluó el efecto de la concentración de polímero en los tiempos de relajación y en la viscosidad extensional mediante un reómetro extensional de ruptura capilar (CaBER). Los resultados obtenidos les permitieron concluir que la concentración de polímero causa un aumento en la viscosidad extensional y de los tiempos de relajación siguiendo una correlación lineal hasta valores de ρc^* . La razón de Trouton fue determinada a diferentes concentraciones encontrando que disminuye con el aumento de la concentración de polímero.

3. OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

Los **objetivos generales** de esta Tesis Doctoral son la caracterización reológica, mediante diferentes técnicas experimentales, de sistemas hidrocoloidales de amplio uso a nivel industrial, en un rango de concentración y temperatura de interés en el ámbito alimentario. Asimismo, se plantea obtener las correlaciones matemáticas (empleando preferentemente modelos ya anteriormente propuestos por otros autores) que permitan evaluar e interpretar de un modo sencillo, los valores de las propiedades reológicas con las distintas variables objeto de estudio (concentración de polímero, temperatura, presencia simultánea de gomas, azúcares (sacarosa y glucosa), fuerza iónica (cloruro sódico), pH y estabilidad en el tiempo. Para ello, se han seleccionado tres hidrocoloides (gomas guar y tragacanto y metilcelulosa) por su interés industrial, naturaleza química, comportamiento reológico y nivel de estudio en investigación. Se espera, como objetivo indirecto, se generen nuevos conocimientos científicos y tecnológicos que puedan ser transferidos beneficiosamente a este campo de conocimiento y al sector productivo.

Como **objetivos específicos** se establecen los siguientes:

Llevar a cabo una profunda revisión bibliográfica sobre condiciones de operación, rangos de las variables de interés, etc., para establecer la caracterización reológica de este tipo de sistemas, toda vez que este trabajo de investigación constituye la primera Tesis Doctoral que se realiza sobre el tema, en este Grupo de Investigación.

Conseguir la puesta a punto, manejo de equipos y adquisición de datos para la aplicación de las diferentes técnicas empleadas: viscosimetría capilar, reometría de esfuerzo controlado (curvas de flujo y viscoelasticidad), reometría extensional, tensiometría y refractometría, principalmente.

Establecer protocolos de preparación de las dispersiones de hidrocoloides, para garantizar la reproducibilidad de las medidas reométricas, así como de las técnicas de determinación de la concentración real de polímero.

Identificar y establecer rangos y tipos del comportamiento reológico de los sistemas objeto de estudio en función de la concentración de polímero: muy diluido, diluido, semidiluido o concentrado para el empleo de técnicas viscosimétricas o reológicas.

Obtener a través de los datos experimentales de la viscosimetría capilar y de la aplicación de modelos teóricos, propiedades características de los polímeros, como peso molecular medio, criterios para los estados de agregación o bondad de disolvente en función de la temperatura, etc. Asimismo, determinar las viscosidades cinemáticas en función de la concentración y la temperatura de los sistemas binarios y los sistemas

Objetivos

ternarios hidrocoloide-hidrocoloide, hidrocoloide-azúcar e hidrocoloide-sal para cuantificar el carácter predominante de cada soluto en función de su naturaleza y las posibles interacciones en estos sistemas de interés alimentario.

Obtener las curvas de flujo y determinar el comportamiento viscoelástico bajo diferentes condiciones experimentales en un rango amplio de concentración y temperatura, lo que permitirá aplicar modelos matemáticos que cuantifiquen el efecto de las variables de estudio. Evaluar en los sistemas acuosos de un soluto, el efecto de la concentración y de la temperatura, así como del pH, que se espera sea diferente en función de la naturaleza iónica del polímero, sobre la viscosidad aparente (en un rango amplio de velocidad de cizalla) y de los módulos de almacenamiento y de pérdidas (en un amplio rango de frecuencia angular). Establecer la preponderancia del carácter elástico o viscoso, presencia de punto de entrecruzamiento, tiempo de relajación, etc.

Determinar, desde el punto de vista práctico de las operaciones industriales y de la investigación en laboratorio, si los sistemas coloidales presentan estabilidad en el tiempo una vez preparados o si, por el contrario, evolucionan por reacciones o procesos de degradación modificando la viscosidad aparente y el carácter viscoelástico. Este estudio se considera de interés particular en sistemas de esta naturaleza.

Proponer sistemas ternarios de diferente naturaleza. Así, se pretende estudiar, en primer lugar los sistemas hidrocoloide-hidrocoloide (que no presenten separación de fases) a diferente concentración total de polímero, proporción de cada uno de los polímeros a concentración total de polímero constante y temperatura. Este estudio permitirá establecer la posible existencia de efectos sinérgicos en la viscosidad aparente, así como la modificación del carácter viscoelástico del sistema en función del predominio de uno u otro hidrocoloide. Se pretende obtener modelos sencillos que cuantifiquen los posibles efectos de mezcla para los sistemas ensayados.

Llevar a cabo en otros sistemas ternarios constituidos por mezclas, en diferentes proporciones y concentraciones, de hidrocoloide-azúcar (sacarosa y glucosa) e hidrocoloide-sal, el mismo tipo de estudios que los indicados en el párrafo anterior.

Verificar, para todos los sistemas binarios y ternarios ensayados en diferentes condiciones de concentración y temperatura, el cumplimiento de la regla de Cox-Merz, una vez determinada previamente la viscosidad compleja. Asimismo, obtener las curvas maestras de superposición del comportamiento reológico a diferentes temperaturas y, para los casos en que sea procedente, evaluar los tiempos de relajación.

Evaluar la viscosidad extensional ya que estos hidrocoloides están presentes en operaciones donde el flujo extensional es predominante. Para ello, previamente se ha de evaluar la tensión superficial de los sistemas binarios y ternarios bajo diferentes condiciones de concentración y temperatura. La determinación de las propiedades extensionales se llevará a cabo en un equipo específico que requerirá la realización de estancias puntuales en otro Centro de investigación. Este estudio se considera procedente por ser un tema novedoso para este tipo de sistemas.

4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Se abordan conceptos, definiciones y otros aspectos básicos necesarios en el desarrollo de esta Tesis Doctoral: viscosidad, tipos de comportamiento viscoso, modelos de simulación matemática, viscoelasticidad, modelos mecánicos, flujo extensional, tensión superficial, etc.

4.1 VISCOSIDAD

Se trata de exponer los conceptos fundamentales relativos, con carácter general, a los diferentes tipos de viscosidad (dinámica, cinemática, aparente), o con carácter específico, relativos a otros tipos de viscosidad (específica, relativa, intrínseca, extensional).

4.1.1 Viscosidad dinámica, cinemática y aparente

La reología está definida como la ciencia de la deformación y el flujo de la materia. Comprende el estudio de la forma como los materiales responden a un esfuerzo o deformación aplicada.

El concepto de viscosidad descrito originalmente por Newton fue definido como "*la resistencia ejercida, y que surge a partir de una falta en el deslizamiento de un fluido, si el resto de factores se mantienen, es proporcional a la velocidad a la que las partes de un fluido son separadas entre sí*". De este modo, se estableció la proporcionalidad existente entre el esfuerzo por unidad de área (F/A) necesario para producir un gradiente de velocidades en un fluido, siendo la constante de proporcionalidad (denominado coeficiente de viscosidad o viscosidad newtoniana, μ), un factor que describe "la capacidad de deslizamiento de un fluido".

El término de **viscosidad absoluta** (η , Pa s) está definido como la fricción interna de un fluido o su tendencia a resistir al flujo (Carreau et al., 1997). Así, para describir el comportamiento reológico de un fluido se requiere realizar diferentes pruebas variando la aplicación de la deformación y observando como responde, los esfuerzos que se generan y la forma en que fluye el material. Los tipos de flujo empleados actualmente en reología se han desarrollado en base a su factibilidad experimental y a la posibilidad de calcular, bien el perfil de velocidad o el campo de esfuerzo, a través de las ecuaciones constitutivas propuestas (Morrison, 2001). El flujo de tipo cortante es el tipo

de flujo más ampliamente discutido en reología. Consiste en el deslizamiento de las capas de fluido, una sobre otra, sin que ocurra la mezcla. El flujo es rectilíneo y solo varía en una dirección, como se muestra en la Fig. 4.1.

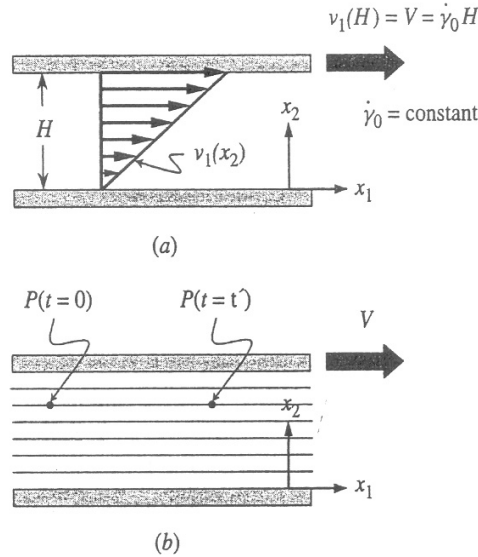


Fig. 4.1. Flow field in simple shear in the geometry of parallel plates. (a) velocity profile. (b) Particle path lines (Morrison, 2001)

El perfil de velocidad que se genera por un flujo de tipo cortante se define en coordenadas cartesianas, según la Ec. 4.1.

$$\underline{v} = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix}_{123} = \begin{pmatrix} \zeta(t)x_2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_{123} \quad (4.1)$$

El flujo cortante puede producirse de varias formas. La dirección 1 corresponde a la dirección del flujo cortante, la dirección 2 se reserva para la dirección del gradiente de velocidad y la dirección 3 se conoce como dirección neutra, puesto que no ocurre flujo ni cambios en esta dirección (Fig. 4.2). La función $\zeta(t)$, equivale a la derivada dv_1/dx_2 y usualmente se denota por el símbolo $\dot{\gamma}_{21}(t)$ que corresponde al componente 21 del tensor de velocidad de corte.

El **esfuerzo cortante** (σ , Pa) es la componente vectorial del esfuerzo, aplicado tangencial al plano en el que actúa la fuerza. El esfuerzo está definido como la fuerza aplicada por unidad de área y puede ser de tipo tensión, compresión o cizalla.

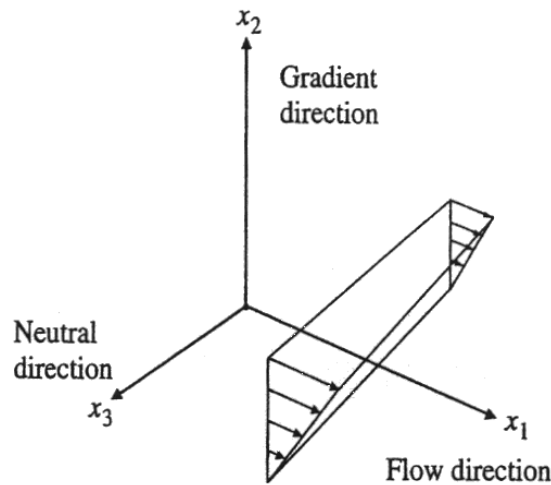


Fig. 4.2. Standard coordinate system used for describing shear flow (Morrison, 2001)

La **velocidad de cizalla** ($\dot{\gamma}$, s^{-1}), también denominada velocidad de deformación, es el gradiente de velocidad que se establece en un fluido como resultado de la aplicación de un esfuerzo cortante. Considerando el caso de flujo laminar entre placas paralelas, separadas una distancia H , la velocidad de cambio de la deformación se expresa de acuerdo con la Ec. 4.2:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\delta L}{H} \right) = \frac{V}{H} \quad (4.2)$$

donde γ es la deformación (Pa), t el tiempo (s), V la velocidad a la que se mueve la placa superior ($m s^{-1}$), consecuencia del flujo, y que puede interpretarse como el cambio en la posición en un intervalo pequeño de tiempo $\delta L/dt$ (Fig. 4.1) (Steffe, 1996). Para lograr el movimiento, la fuerza por unidad de área en la placa, da como resultado el esfuerzo cortante σ_{21} , que se detecta en la placa superior.

Los rangos de velocidad de cizalla empleados en algunos procesos industriales se mencionan en la Tabla 4.1.

La **viscosidad cinemática** (ν , $m^2 s^{-1}$) está definida como la relación entre la viscosidad absoluta y la densidad del fluido (ρ) a una temperatura de referencia (Ec. 4.3). Se obtiene mediante el empleo de viscosímetros capilares, puesto que en este diseño, la velocidad de flujo es proporcional a la viscosidad y la densidad del fluido.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = \frac{\sigma}{\rho \dot{\gamma}} \quad (4.3)$$

Table 4.1. Frequent shear rate ranges in some industrial operations (Steffe, 1996; Macosko, 1994)

<i>operation</i>	$\dot{\gamma}, s^{-1}$	<i>applications</i>
sedimentation	10^{-6} - 10^{-4}	shelf life stability of suspensions, paints
draining under gravity	10^{-1} - 10^1	vats, filling of small containers, painting and coating
extrusion	10^0 - 10^3	foods, toothpaste, melts
compression moulding	10^0 - 10^1	
calendering	10^1 - 10^2	dough sheeting
pouring from a bottle	10^1 - 10^2	foods, cosmetics, toiletries
dip coating	10^1 - 10^2	paints, confectionery
mixing and stirring	10^1 - 10^3	food processing
pipe flow	10^0 - 10^3	food processing, dumping
injection	$>10^3$	polymer melts

La **viscosidad aparente** (η , Pa s) es un concepto propio de fluidos no newtonianos. Cuantitativamente es un coeficiente calculado a partir de datos empíricos y una medida de la propiedad de un material de resistir la deformación con el aumento de la velocidad de deformación. Esta propiedad definida como el cociente entre el esfuerzo cortante y la velocidad de cizalla en flujo estacionario, según:

$$\eta = f(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (4.4)$$

4.1.2 Viscosidad relativa, específica e intrínseca: Modelos de Huggins y de Kraemer

La **viscosidad relativa** (η_r , -), también denominada razón de viscosidad, está definida como la relación de viscosidades de una disolución en el rango diluido de concentración (η) y la viscosidad del disolvente a la misma temperatura (η_s), según:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} \quad (4.5)$$

Considerando que la densidad de una disolución muy diluida es aproximadamente la densidad del disolvente ($\rho_s \approx \rho$), la viscosidad relativa equivale a la razón de tiempo de paso de un volumen definido a través de una sección. Así, la **viscosidad específica** (η_{sp} , -) se define según la Ec. 4.6:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} = \eta_r - 1 = \frac{t\rho_s}{t_s\rho} - 1 \approx \frac{t}{t_s} - 1 \quad (4.6)$$

el subíndice s designa al disolvente y t corresponde al tiempo de paso determinado mediante la técnica de viscosimetría capilar.

En relación a la viscosidad cinemática del disolvente se dispone de algunas correlaciones semiempíricas que permiten obtener el valor de viscosidad cinemática del agua, ν ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), a diferentes temperaturas (Ec. 5.2, Tabla 5.7).

La **viscosidad intrínseca** ($[\eta]$, dL g^{-1}) es un parámetro empleado en el estudio de disoluciones de macromoléculas en el rango de concentración diluido. En disoluciones diluidas, en las que por definición las cadenas poliméricas están separadas y no interactúan entre sí, la viscosidad intrínseca depende únicamente de las dimensiones y el peso molecular de la cadena polimérica (Khouryieh et al., 2007) y es una medida del volumen hidrodinámico ocupado por moléculas de polímero aisladas. Se define como el límite a concentración cero de la **viscosidad reducida** (η_{sp}/C) (Ec. 4.7) y se determina por extrapolación de las correlaciones de Huggins (Ec. 4.8) y Kraemer (Ec. 4.9), η_{sp}/c y $\text{Ln } \eta_r/c$, respectivamente.

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) \quad (4.7)$$

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k'[\eta]^2 C \quad (4.8)$$

$$\frac{\text{Ln } \eta_r}{C} = [\eta] + k''[\eta]^2 C \quad (4.9)$$

k' y k'' son las constantes de las funciones de Huggins y Kraemer, respectivamente, y c es la concentración del polímero en disolución (g dL^{-1}). La viscosidad intrínseca $[\eta]$ y el coeficiente de Huggins k' , son parámetros fisicoquímicos relacionados con el sistema polímero-disolvente. La extrapolación a $[\eta]$ es adecuada entre valores de 1,2 a 2,0 de η_r y valores experimentales de η_{sp} en el rango 0,2 a 1,0 (Khouryieh, 2006). El coeficiente de Huggins es un indicador de la interacción entre las moléculas de solvente y las macromoléculas en disolución y es independiente del peso molecular del polímero. La interacción polímero-disolvente está relacionada a la pendiente $k'[\eta]^2$ y sus valores varían con la calidad del disolvente (Macosko, 1994). En los casos en los que la interacción polímero-polímero está favorecida sobre la interacción polímero-disolvente, el valor del coeficiente k' es mayor. Es por esta razón un indicador muy sensible de los estados de agregación y una medida del poder del disolvente (Ma y Pawlik, 2007). Así,

para un polímero en condiciones de buen solvente, el coeficiente de Huggins adquiere valores inferiores a 0,5 y en disolventes θ ($k' 0,5-0,8$) indica la existencia de interacciones polímero-polímero.

En disoluciones muy diluidas no hay interacción entre las moléculas de polímero y la viscosidad de la disolución corresponde a la viscosidad del disolvente y a la contribución de las moléculas como entidades individuales. De esta forma, la viscosidad intrínseca es una medida del volumen hidrodinámico de una molécula de polímero en un disolvente determinado. El volumen hidrodinámico es proporcional a la viscosidad intrínseca y al peso molecular (M_v). Esta relación está expresada por la ecuación de Mark-Houwink, útil en la determinación de pesos moleculares de polímeros de alto peso molecular, donde la viscosidad intrínseca es proporcional al peso medio molecular elevado a una potencia de valor entre 0,5 y 0,9 (Steffe, 1996):

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad (4.10)$$

donde K y α son parámetros determinados por técnicas de presión osmótica o dispersión de luz para un determinado sistema soluto-disolvente a una temperatura y válidas sólo en un rango determinado de pesos moleculares (Brandrup e Immergut, 1989). M_v es el peso medio molecular-viscosidad.

4.2 TIPOS DE COMPORTAMIENTO VISCOSO

Se trata de exponer los principios básicos respecto a los tipos de flujo, newtoniano y no newtoniano (no dependiente del tiempo), las ecuaciones más conocidas para modelizar este comportamiento, los casos de tixotropía y reopexia (dependencia del tiempo), así como la influencia producida por la concentración o la temperatura de los sistemas.

4.2.1 No dependencia del tiempo: Flujo newtoniano y no-newtoniano

Una ecuación constitutiva es una expresión completa del comportamiento reológico de un fluido en respuesta a cualquier tipo de flujo. La ecuación constitutiva newtoniana o ecuación de estado de los líquidos (Ec. 4.11), para fluidos incompresibles, fue en su forma original una ecuación empírica deducida a partir de las observaciones experimentales y los principios básicos descritos por Newton y no se obtuvo a partir de un principio fundamental. La Ec. 4.11 se presenta en su forma más simplificada: una ecuación tensor (operador compuesto de magnitud y dos o más direcciones) expresada en la forma:

$$\underline{\underline{\sigma}} = -\mu \underline{\underline{\dot{\gamma}}} \quad (4.11)$$

Esta relación fue enunciada a partir de la observación de que en fluidos incompresibles, aquellos en los que la densidad no es función del espacio o el tiempo, la relación entre el esfuerzo cortante σ_{21} es directamente proporcional al gradiente de velocidad, dando lugar a la Ec. 4.12, una forma alternativa de la Ec. 4.2.

$$\frac{F}{A} = \frac{V}{H} \quad (4.12)$$

donde F , corresponde a la fuerza aplicada, A , el área, V , la velocidad y H , la separación entre placas. De acuerdo con la definición de esfuerzo cortante y velocidad de cizalla, se obtienen las siguientes expresiones derivadas de la forma general expresada anteriormente en la Ec. 4.11:

$$\sigma_{21} = -\mu \frac{dv_1}{dx_2} \quad (4.13)$$

$$\sigma_{21} = -\mu\gamma \quad (4.14)$$

Esta ecuación escalar (Ec. 4.14) representa la relación entre esfuerzo cortante y velocidad en un tipo particular de flujo. La constante de proporcionalidad, el denominado coeficiente de viscosidad, μ , (viscosidad dinámica) para fluidos newtonianos (Steffe, 1996) es un término cuantitativo, constante y obtenido a partir de la dependencia lineal del esfuerzo cortante con la velocidad de deformación. Presenta dependencia con la temperatura, la concentración y la composición (Rao, 1977).

El comportamiento newtoniano es el tipo de flujo más simple. Es por definición un comportamiento de flujo en el que la viscosidad es independiente de la historia mecánica de la muestra y de la velocidad de cizalla dentro del régimen de flujo laminar y se corresponde con la pendiente de la función del esfuerzo cortante vs. velocidad de cizalla, de acuerdo con la ley de Newton (Ec. 4.11).

El fluido newtoniano describe una situación ideal de flujo, carece de propiedades elásticas y es incompresible (a excepción de los gases) e isótropo (Muller, 1973). Fluidos como los gases, el agua o los disolventes orgánicos, compuestos de moléculas de tamaño molecular relativamente pequeño, son algunos ejemplos de fluidos newtonianos; presentan un valor de la viscosidad a una temperatura y presión determinada, constante para cualquier valor de la velocidad de cizalla e independiente del tiempo de aplicación de la deformación. Las principales desviaciones de este comportamiento se pueden clasificar en:

- 1) Variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla
- 2) Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de la cizalla

Los materiales en los que el coeficiente de viscosidad (relación entre esfuerzo cortante y velocidad de deformación) no es constante y es una función de la velocidad de deformación del fluido, se denominan fluidos no newtonianos. En estos casos el coeficiente de viscosidad se denomina viscosidad aparente, η .

A diferencia de los fluidos newtonianos (fluidos simples y disoluciones verdaderas), en general el comportamiento no newtoniano está asociado a fluidos de estructura compleja, de moléculas de gran tamaño molecular o sistemas que constan de más de una fase (Muller, 1973). La viscosidad de los materiales puede ser afectada significativamente por factores como velocidad de cizalla, temperatura, presión y

tiempo de cizalla. Adicionalmente, otros factores que afectan a la viscosidad aparente son la viscosidad del disolvente o la fase continua, la composición, el pH, la fuerza iónica, el porcentaje de la fase dispersa y la forma y distribución de tamaño de partícula (Muller, 1973, Cubero et al., 2002).

En relación a la variación con la velocidad de cizalla e independiente del tiempo de aplicación de la deformación, los fluidos no newtonianos pueden presentar comportamiento dilatante o pseudoplástico, según aumente o disminuya respectivamente, el valor de la viscosidad aparente con el aumento de la velocidad de cizalla.

La pseudoplasticidad es un fenómeno ampliamente estudiado, en razón a que una gran parte de los fluidos de interés industrial, entre los que se encuentran los sistemas dispersos (suspensiones, emulsiones), presenta este tipo de comportamiento. Se ha encontrado que la pseudoplasticidad y los parámetros que la definen dependen de la distribución de pesos moleculares, la polidispersidad y la estructura del polímero. En polímeros fundidos o disueltos la respuesta pseudoplástica a la velocidad de cizalla se puede explicar por la formación y ruptura de interacciones entre las moléculas del polímero y al desenmarañamiento de las mismas, conforme aumenta la velocidad de cizalla, causando una disminución de la viscosidad aparente.

El comportamiento pseudoplástico se caracteriza por tres regiones diferenciadas (Fig. 4.3). Una región newtoniana (I) a bajas velocidades de cizalla en la que la viscosidad aparente, denominada viscosidad limitante a velocidad de cizalla cero (η_0), se mantiene constante con el cambio de la velocidad de cizalla; una región intermedia (II) en la que la viscosidad aparente disminuye con la velocidad de cizalla y se describe adecuadamente a través de la ley de la potencia y una región newtoniana superior (III) en la que la pendiente, denominada viscosidad limitante a velocidad de cizalla infinita (η_∞) es constante con el cambio de la velocidad de cizalla. Frecuentemente, la región intermedia es aquella de interés para las consideraciones relativas a los equipos de procesamiento. La región newtoniana a bajas velocidades de cizalla se estudia en fenómenos tales como la sedimentación de partículas (Steffe, 1996).

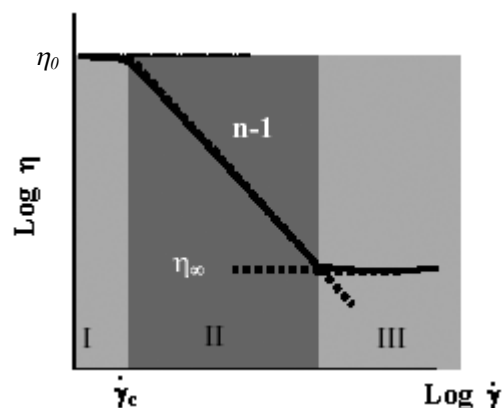


Fig. 4.3. Scheme of the shear-thinning behaviour of a polymer melt

4.2.2 Ecuaciones para el flujo viscoso: Modelos de Ostwald de Waele, Herschel-Bulkley, Cross, Carreau y otros

Los modelos que describen la dependencia de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla a temperatura y presión constantes, se clasifican en modelos lineales y no lineales, según se trate de fluidos de comportamiento newtoniano o no newtoniano. Los modelos lineales, son funciones que describen la dependencia directa del esfuerzo cortante con la velocidad de cizalla. Los modelos no lineales permiten describir los procesos de dilatancia y pseudoplasticidad de los fluidos no newtonianos. De acuerdo a la complejidad del sistema estudiado pueden aplicarse modelos simples, de dos parámetros o modelos complejos. En el primer grupo se comentarán los modelos de Bingham, Ostwald de Waele, y Herschel-Bulkley, y bajo la segunda categoría los modelos de Cross, Carreau y Sisko.

i) Modelo de Bingham (Bingham, 1922)

El modelo de Bingham (Ec. 4.15) describe un comportamiento newtoniano del material una vez superado un valor de esfuerzo cortante conocido como punto de fluidez, σ_0 . Es un modelo de tres parámetros empleado para describir fluidos denominados viscoplásticos que presentan un umbral de fluidez. El material de Bingham ideal es un sólido elástico a bajos valores de esfuerzo cortante, a los que no se deforma y no fluye, y un fluido newtoniano a valores superiores a σ_0 .

$$\sigma_{21} = -\mu\dot{\gamma} + \sigma_0 \quad (4.15)$$

ii) Modelo de Ostwald-de Waele (Ostwald, 1925)

El modelo de la ley de la potencia o modelo de Ostwald-de Waele es la particularización más usada de la ecuación constitutiva general para el flujo viscoso, que en el caso del flujo cortante simple tiene la forma de las Ecs. 4.16 y 4.17.

$$\sigma = k\dot{\gamma}^n \quad (4.16)$$

$$\eta = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (4.17)$$

Es una relación empírica, útil para describir varios casos de flujo no-newtoniano, en su mayoría líquidos estructurados en un rango de velocidad de cizalla intermedio (aprox. entre 1 a 10^3 s^{-1}), pues presenta limitaciones en los extremos de velocidad de cizalla. Para el caso de fluidos pseudoplásticos, el índice de flujo n , un indicador del grado de no linealidad de la relación σ vs. $\dot{\gamma}$, es menor que uno y el modelo predice una viscosidad η que tiende a infinito conforme la velocidad de cizalla se aproxima a cero, lo que es causa de sobreestimaciones a velocidades de deformación muy bajas (Carreau et al., 1997). A velocidades de cizalla altas, se presenta, por lo general, un comportamiento asintótico que este modelo no reproduce. Las unidades de la constante de tiempo son Pa s^n , indicando que dependen del valor del exponente.

iii) Todos los tipos de flujo pueden describirse a través de la ecuación general de viscosidad (Ec. 4.18; 4.19):

$$\sigma = k\dot{\gamma}^n + \sigma_0 \quad (4.18)$$

$$\eta = k(\dot{\gamma})^{n-1} + \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}} \quad (4.19)$$

donde k es un factor de proporcionalidad, el factor de viscosidad μ para el caso de los fluidos newtonianos.

Esta relación se conoce como **modelo de Herschel-Bulkley** (1926) (Herschel y Bulkley, 1926) y sus particularizaciones derivan en el modelo de flujo newtoniano ($n=1$, $\sigma_0=0$), el modelo de la ley de la potencia ($0 < n < 1$ para comportamiento pseudoplástico y $1 < n < \infty$ para comportamiento dilatante, $\sigma_0=0$) y el comportamiento plástico de Bingham (1922) ($n=1$, $\sigma_0 > 0$). Para los modelos de flujo newtoniano y plástico de Bingham, k se denomina viscosidad μ y viscosidad plástica, μ_{pl} , respectivamente.

En este tipo de función, la viscosidad tiende a infinito (comportamiento de sólido) cuando la velocidad de cizalla tiende a cero, sin indicación de plateau newtoniano y una correlación del tipo de la ley de la potencia puede ser suficiente para ajustar los datos. Por esta razón, el significado del parámetro σ_0 del modelo de Herschel-Bulkley ha sido discutido por varios autores, pues en realidad corresponde a un parámetro de ajuste matemático del modelo de la ley de la potencia, que con frecuencia no puede asociarse al significado físico del esfuerzo de fluidez (Carreau, 2002).

La dependencia de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla se presenta en la Fig. 4.4 para diferentes comportamientos independientes del tiempo.

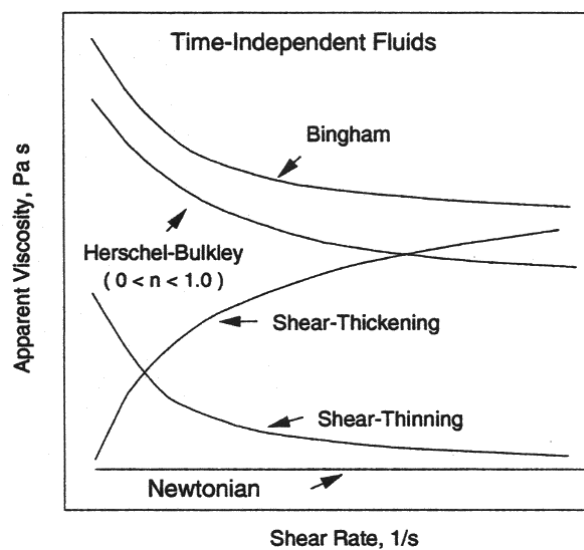


Fig. 4.4. Apparent viscosity of time-independent fluids (Steffe, 1996)

iv) Modelo de Cross (1965)

El modelo de Cross fue propuesto con el propósito de describir las regiones newtonianas a velocidades de cizalla bajas y altas. Es un modelo de cuatro parámetros, según:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (k\dot{\gamma})^{(1-n)}} \quad (4.20)$$

donde η_0 y η_{∞} son la viscosidad a velocidad de cizalla cero y la viscosidad a velocidad de cizalla infinita (Pa s), respectivamente, k (s), el índice de consistencia y n el índice de flujo. Otra forma alternativa de la ecuación de Cross muy utilizada en la bibliografía corresponde a la forma presentada en la Ec. 4.21.

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + k(\dot{\gamma})^{(1-n)}} \quad (4.21)$$

Una de sus modificaciones, el modelo de **Cross-Williamson** (1965) (Ec. 4.22), es un modelo de tres parámetros η_0 , k (s^{1-n}) y n , que describe la transición desde el comportamiento a velocidad de corte cero al comportamiento potencial. Es aplicable en aquellos casos en los que $\eta_0 \gg \eta_{\infty}$, donde este último parámetro puede despreciarse sin que se afecte significativamente la calidad del ajuste. En algunos casos sobreestima el valor de η_0 (Carreau et al., 1997).

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + k(\dot{\gamma})^{(1-n)}} \quad (4.22)$$

En contraste con el modelo de Carreau de tres parámetros (Carreau, 1972), que subestima ligeramente la predicción de η_0 , la Ec. 4.22 tiene tendencia a sobreestimar el valor de este parámetro (Carreau et al., 1997) y predice transiciones más largas del plateau newtoniano. En la Ec. 4.22 cabe destacar que en su denominador aparecen dos sumandos: la unidad y una forma potencial que involucra a la velocidad de cizalla. Cuando este último término toma un valor despreciable frente a la unidad, la viscosidad toma valor constante, independientemente de la velocidad de cizalla y describe un fluido newtoniano (línea horizontal en el reograma). Por el contrario, cuando la expresión potencial es sensiblemente mayor que la unidad, se recupera la forma de la ley de la potencia (línea dependiente variable en el reograma). Así pues, ello ha de ser tenido en cuenta según el análisis se haga en regiones de velocidad de cizalla bajas (carácter newtoniano, con n tendente a la unidad) o en la región de velocidades de cizalla altas (carácter pseudoplástico o dilatante, con n alejándose de la unidad).

v) Modelos de Carreau (1972) y Carreau-Yasuda (1979)

Es un modelo de cuatro parámetros (Ec. 4.23) que reproduce el comportamiento de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla de forma similar al modelo de Cross a velocidades de cizalla muy bajas y muy altas y difiere ligeramente a $k\dot{\gamma} \sim 1$ (Barnes, 2000).

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{\left[1 + (k_{CA}\dot{\gamma})^2\right]^{\frac{(1-n)}{2}}} \quad (4.23)$$

donde η_0 (Pa s) es el valor asintótico de la viscosidad aparente a muy bajas velocidad de cizalla y k_{CA} (s) es el tiempo característico.

El modelo de Carreau de cuatro parámetros (Carreau et al., 1979) es una particularización de la ecuación general de Carreau-Yasuda (1979) (Ec. 4.24) de cinco parámetros (η_0 , η_{∞} , k_{CA} , a , n), donde el exponente a corresponde a 2 (Carreau et al., 1997; Macosko, 1994). La Ec 4.24 es un modelo complejo que puede ajustar en su mayoría, los datos experimentales de viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla.

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{\left[1 + (k_{CA}\dot{\gamma})^a\right]^{\frac{(1-n)}{a}}} \quad (4.24)$$

El efecto de los parámetros de este modelo sobre la predicción de la viscosidad aparente se resume a continuación (Morrison, 2001; Macosko, 1994):

La función de la viscosidad aparente se aproxima al valor constante η_0 y η_{∞} en los extremos inferior y superior de la velocidad de cizalla, respectivamente.

El exponente a afecta la forma de la región de transición entre el plateau newtoniano y la región media de dependencia potencial de la viscosidad con la velocidad de cizalla. El aumento en el valor del exponente anticipa la transición.

k_{CA} es un tiempo de relajación del material que puede ser correlacionado con la estructura molecular. El valor de k_{CA} determina la velocidad de cizalla a la cual ocurre la transición desde η_0 al segmento medio de dependencia de tipo exponencial y desde este a la región asintótica correspondiente a η_{∞} .

El exponente n es un parámetro asimilable al índice de flujo de la ley de la potencia que describe la pendiente del segmento decreciente de la curva de flujo.

En algunos casos se presenta solo una mínima diferencia con los ajustes obtenidos por el modelo de Cross-Williamson, aunque en general es considerado el modelo más confiable para la estimación en polímeros de la viscosidad a velocidad de cizalla cero (Carreau et al., 1997).

Una forma más simplificada del modelo de Carreau de cuatro parámetros se presenta en la Ec. 4.25, en aquellos casos en los que el valor de η_∞ puede considerarse despreciable frente al valor de η_0 , dando lugar al modelo de tres parámetros:

$$\eta = \frac{\eta_0}{\left[1 + (k_{CA}\dot{\gamma})^2\right]^{\frac{(1-n)}{2}}} \quad (4.25)$$

vi) Modelo de Sisko (1958)

En la mayoría de líquidos estructurados se obtiene que el parámetro $\eta_0 \gg \eta_\infty$ y $k\dot{\gamma} \gg 1$, simplificándose la expresión de Cross al modelo de Sisko:

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0}{k(\dot{\gamma})^{(1-n)}} \quad (4.26)$$

Así mismo, el modelo de Sisko puede considerarse una generalización del modelo de la ley de la potencia para ajustar la región de velocidades de cizalla altas que se identifican con la viscosidad a velocidad de cizalla infinita:

$$\eta = k_S(\dot{\gamma})^{n-1} + \eta_\infty \quad (4.27)$$

O su equivalente en términos de esfuerzo cortante

$$\sigma = k_S\dot{\gamma}^n + \eta_\infty\dot{\gamma} \quad (4.28)$$

donde k_S equivale a η_0/k . Se aplica en la modelización de la mayoría de emulsiones y suspensiones en el rango de velocidad de cizalla de 0,1 a 1000 s⁻¹ (Barnes, 2000).

4.2.3 Dependencia del tiempo. Tixotropía, reopexia. Histéresis

En algunos fluidos existe además de la dependencia del esfuerzo cortante con la velocidad de cizalla, una dependencia con el tiempo durante el cual se aplica la fuerza de corte. Los fenómenos que se pueden presentar con este tipo de dependencia, se clasifican en tixotropía y reopexia, en los casos en que el tiempo de aplicación de una fuerza de corte constante determina una disminución y un incremento en el esfuerzo cortante, respectivamente (Steffe, 1996). Es preciso diferenciar a este respecto, que este tipo de fenómenos pueden deberse a artefactos debidos al calentamiento viscoso de la muestra, la inercia del sistema de medida o ensayos realizados en tiempos muy cortos.

Debe considerarse que en materiales viscoelásticos, aquellos que presentan un componente viscoso similar al de los líquidos puros y un componente elástico asimilable a la respuesta que presentan los sólidos frente a la aplicación de una de formación, los efectos observados en el esfuerzo cortante debidos al tiempo de aplicación de la deformación están asociados a que la respuesta del material no es inmediata y no están asociados a cambios estructurales del material. Las escalas de tiempo de la respuesta debido a una dependencia verdadera con el tiempo y de la

respuesta debida al carácter viscoelástico pueden ser diferentes y los dos comportamientos pueden presentarse simultáneamente (Steffe, 1996). La diferencia entre el carácter viscoelástico y la tixotropía subyace en que dentro de las condiciones de la región viscoelástica lineal, la microestructura de una muestra presenta una respuesta reológica sin cambio en una escala de tiempo característica, mientras en la tixotropía o en la reopexia la microestructura cambia, por ruptura o asociación, presentándose como una función del tiempo de aplicación de la fuerza (Barnes, 2000).

El concepto de tixotropía, es por convención, un fenómeno completamente reversible (Mewis, 1979) función del tiempo y la velocidad de cizalla. La microestructura está sometida durante la aplicación de la cizalla a la competencia entre los cambios inducidos por el campo mecánico y la asociación debida al flujo y la colisión inducida por el movimiento browniano. En suspensiones coloidales floculadas, la ruptura y reconstrucción de la estructura no procede a través de los mismos estados intermedios, dando lugar a una dependencia compleja de la estructura con la historia mecánica (Macosko, 1994). Cuando cesa el flujo, el movimiento browniano, la única fuerza que permanece, en un proceso lento, reorienta los elementos a posiciones más favorables y reconstruye la estructura hasta lograr el estado de equilibrio inicial (Barnes, 2000).

Un ciclo de histéresis corresponde al área entre dos curvas de flujo realizadas sucesivamente en sentido creciente y decreciente de aplicación de la velocidad de cizalla (Fig. 4.5). Debido a las diferencias que se presentan entre los primeros ciclos de histéresis, este tipo de ensayos no logra una descripción cuantitativa correcta del fenómeno de dependencia con el tiempo debido a la variación simultánea de las variables tiempo y velocidad de cizalla.

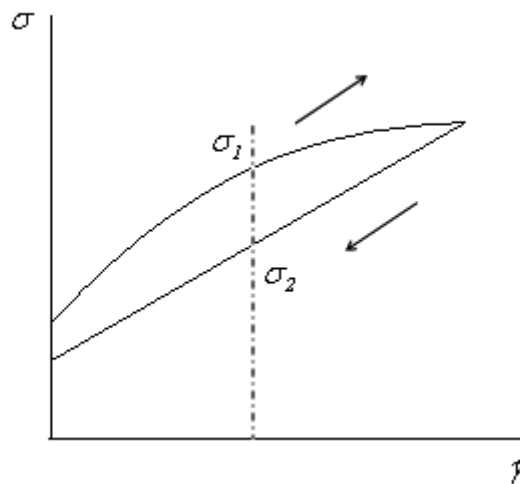


Fig. 4.5. Hysteresis loop from an up-hold-down shear rate sweep

4.2.4 Efectos de la temperatura y la concentración. Modelos

i) Efecto de la temperatura

La viscosidad en flujo estacionario tiene una clara dependencia con la temperatura para muchos fluidos. En procesos no isotérmicos, esta relación adquiere una importancia comparable con la dependencia de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla. En

general, para todos los líquidos la viscosidad disminuye con el aumento de la temperatura, siendo en la mayoría de los casos la dependencia de la viscosidad con la temperatura de tipo exponencial.

La influencia de la temperatura en la viscosidad de fluidos con comportamiento newtoniano puede expresarse en términos de una ecuación de tipo Arrhenius, a través de la temperatura absoluta (T , K), la constante universal de los gases (R , $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y la energía de activación para la viscosidad (energía de activación para el flujo viscoso) (E_a , J mol^{-1}) (Ec. 4.29) (Rao y Anantheswaran, 1982; Rao y Kenny, 1975, Speers y Tung, 1986). Los valores de A_A (factor de frecuencia, Pa s) y E_a/R son constantes del material y dependen en general del disolvente, la concentración y la distribución de peso molecular del polímero (Shah y Parsania, 1984).

$$\mu = f(T) = A_A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.29)$$

En fluidos no newtonianos, la influencia de la temperatura sobre la viscosidad aparente puede cuantificarse a través de la correlación de los parámetros reológicos. Las dependencias pueden ser de tipo lineal para el índice de flujo y de tipo exponencial (Arrhenius) para el índice de consistencia y la viscosidad a velocidad de cizalla cero, según las Ecs. 4.30 y 4.31:

$$n = a + bT \quad (4.30)$$

$$k; \eta_0 = A_A \exp(E_a/RT) \quad (4.31)$$

Valores altos de energía de activación, indican un cambio mayor en la viscosidad con la temperatura. La energía de activación E_a para líquidos de bajo peso molecular es del orden de 10^4 J mol^{-1} y para muchos polímeros lineales presenta valores entre $25 \cdot 10^3$ - $30 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$. La introducción de ramificaciones de cadena larga puede duplicar este valor y aumenta en dependencia con la rigidez de cadena y el tamaño de las ramificaciones.

De forma análoga a la Ec. 4.29, la relación de Arrhenius también puede aplicarse para describir el efecto de la temperatura en la viscosidad aparente de sistemas que siguen la ley de la potencia. A velocidad de cizalla constante y asumiendo un efecto despreciable de la temperatura en el índice de flujo, n , se obtiene:

$$\eta = f(T)_{\dot{\gamma}} = A_A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.32)$$

De esta forma, conociendo la viscosidad aparente a una temperatura de referencia, la Ec. 4.32 se transforma en:

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_r}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right) \quad (4.33)$$

El efecto conjunto de las variables velocidad de cizalla y temperatura en la viscosidad aparente puede obtenerse en fluidos que sigan el modelo de la ley de la potencia a partir de las Ecs. 4.19 y 4.34, obteniendo la expresión presentada en la Ec. 4.35 (Harper y El Sahrighi, 1965).

$$k = k_T \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.34)$$

$$\eta = f(T, \dot{\gamma}) = k_T \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) (\dot{\gamma})^{\bar{n}-1} \quad (4.35)$$

donde \bar{n} es el promedio del índice de flujo a todas las temperaturas de estudio. Esta correlación es de gran valor práctico, puesto que permite generar la curva de flujo para el sistema a cualquier temperatura dentro del rango de temperaturas estudiado.

La dependencia de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla hace más compleja la dependencia de la temperatura con la viscosidad. Debido a que las curvas de flujo a diferentes temperaturas tienen la misma forma, los datos experimentales se pueden presentar de forma unificada aplicando el principio de superposición tiempo-temperatura para obtener una curva maestra (Bird et al., 1987). El procedimiento es una aplicación del método de variables reducidas (Ferry, 1980) que puede también incluir el efecto de la concentración o la presión en las propiedades reológicas. Este principio es válido para materiales cuyos tiempos de relajación tengan la misma dependencia con la temperatura. La modelización se realiza a partir del cálculo de un parámetro de desplazamiento en el eje vertical para lograr la coincidencia de los valores de η_0 y de un factor de desplazamiento en el eje horizontal para obtener la superposición de las curvas de flujo (Morrison, 2001).

La aplicación práctica de esta metodología es la de investigar el comportamiento reológico en escalas de tiempo muy pequeñas o grandes, que presentan limitación a nivel experimental. Además de la viscosidad, puede aplicarse a funciones del material como los módulos elástico y viscoso (en ensayos SAOS) y a la relación deformación – tensión constante (creep compliance). La superposición satisfactoria de las funciones a diferentes temperaturas permite establecer que los tiempos de relajación tienen la misma dependencia con la temperatura.

ii) Efecto de la concentración

A temperatura constante, la dependencia con la concentración de soluto es usualmente directa y no lineal. Así mismo, el rango de concentración puede determinar el tipo de comportamiento del sistema. Disoluciones muy diluidas presentan comportamiento newtoniano y con la concentración puede variar por lo general con una dependencia exponencial o potencial, hasta presentar un valor de punto de fluidez, σ_0 (Rao y Kenny, 1975; Speers y Tung, 1986).

El efecto conjunto de la temperatura y la concentración en la viscosidad a velocidad de cizalla constante, está definido por la Ec. 4.36 (Steffe, 1996; Vitali y Rao, 1984; Castaldo et al., 1990).

$$\eta = f(T, C) = k_{TC} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) C^B \quad (4.36)$$

donde k_{TC} , E_a y B se determinan a partir de los datos experimentales. El efecto de la velocidad de cizalla puede incluirse en la forma de una función potencial, dando lugar a (Mackey et al., 1989):

$$\eta = f(T, \dot{\gamma}, C) = k_{\dot{\gamma}TC} (\dot{\gamma})^{\bar{n}-1} \exp\left[\left(\frac{E_a}{RT}\right) + DC\right] \quad (4.37)$$

Los parámetros se calculan por regresión asumiendo que los efectos de interacción son despreciables (p.e. dependencia de los exponentes \bar{n} y B con la temperatura). $k_{\dot{\gamma}TC}$ es la constante que combina el efecto de la velocidad de cizalla, la temperatura y la concentración. Además de la interacción intermolecular dependiente del volumen hidrodinámico, un segundo tipo de interacción se debe al contacto segmento-segmento entre las moléculas, conocido como entrelazamiento. Este proceso ocurre por movimientos aleatorios que sigue una cinética de segundo orden (bimolecular).

4.3 VISCOELASTICIDAD

4.3.1 Viscoelasticidad lineal y no lineal

Con el propósito de conceptualizar el comportamiento reológico de los materiales viscoelásticos se han definido modelos mecánicos en los que el elemento idealmente elástico o sólido ideal, está descrito por la ley de Hooke (Ec. 4.38) y el elemento viscoso ideal o líquido ideal está descrito por la ley de Newton (Ec. 4.15).

$$\sigma = G\gamma \quad (4.38)$$

donde G es el módulo de cizalla y γ la deformación de cizalla.

La **viscoelasticidad** es una propiedad dependiente del tiempo de los materiales que exhiben simultáneamente un comportamiento reológico de líquido ideal (viscoso) y sólido ideal (elástico).

Los materiales se clasifican en sólidos y líquidos ideales y en sólidos y líquidos viscoelásticos, en función de la respuesta de relajación del esfuerzo a la aplicación de una deformación. Los fluidos de comportamiento viscoso ideal, se deforman irreversiblemente puesto que la energía de deformación se disipa en forma de calor y al desaparecer la fuerza no recuperan la forma original.

En contraste, en el comportamiento elástico en sólidos ideales, la energía de deformación y la forma original se recuperan totalmente cuando cesa la aplicación de la fuerza. En la práctica, la mayoría de los materiales exhiben un comportamiento viscoelástico, intermedio entre sólido puro y líquido puro, en el que disipan parte de la energía de deformación al fluir y almacenan otra parte de la energía, empleándola para

recuperar parcialmente la forma original al interrumpir la aplicación de la fuerza externa.

La respuesta del esfuerzo en el tiempo a una deformación instantánea se ilustra en la Fig. 4.6, para el comportamiento viscoelástico, en comparación con la respuesta ideal puramente elástica y viscosa. Se observa que la aplicación de una deformación en un fluido viscoelástico (Fig. 4.6c), como es el caso de un polímero líquido, se manifiesta en una disminución del esfuerzo o relajación, de tipo exponencial. Un líquido puramente viscoso (Fig. 4.6b) sometido al mismo tipo de deformación, muestra que el esfuerzo es instantáneamente cero cuando la deformación es constante, mientras que un sólido elástico (Fig. 4.6a) no presenta una respuesta de relajación con la aplicación de la deformación.

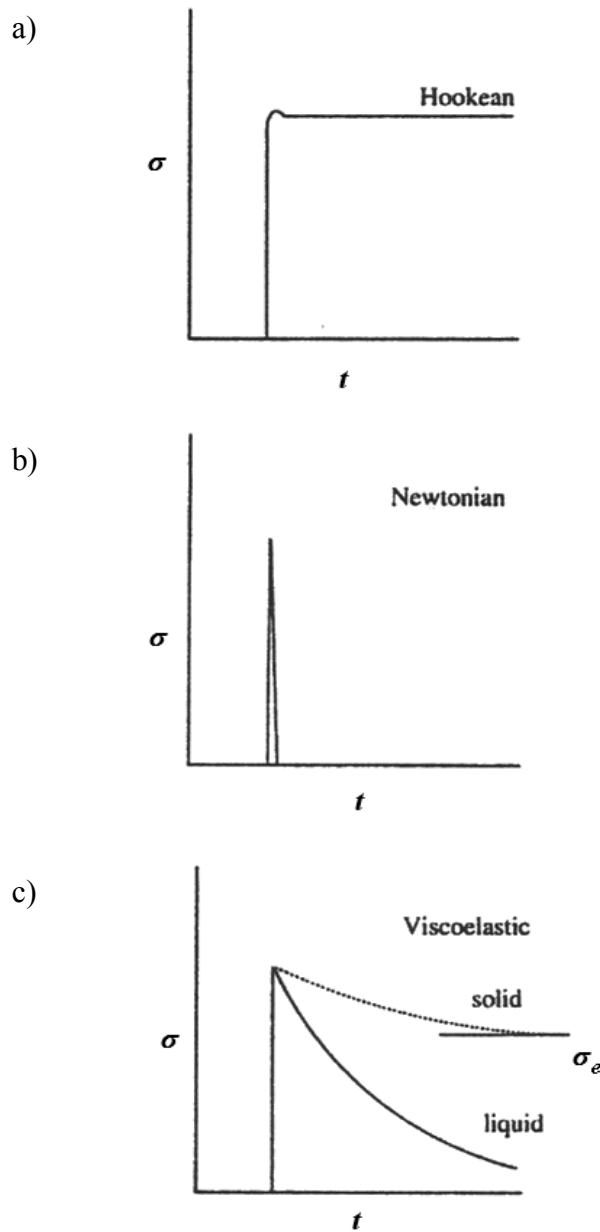


Fig. 4.6. Stress response σ vs. time t , for a step input in strain γ . a) Hookean solid, b) Newtonian fluid, c) viscoelastic liquid (Macosko, 1994)

La función del material que cuantifica el comportamiento se denomina módulo de relajación lineal, $G(t)$ (Pa), es una particularización de la ley de Hooke (Ec. 4.38) definida por:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma} \quad (4.39)$$

En el estudio del comportamiento viscoelástico pueden darse dos condiciones:

i) Viscoelasticidad lineal. Se refiere a un rango de magnitud de la deformación (deformación o velocidad de deformación) en el que la relación es lineal con el esfuerzo generado (Fig. 4.7) y en el que las propiedades reológicas dependen únicamente del tiempo (Morrison, 2001). Para un gran conjunto de sistemas de interés industrial en el rango de valores bajos de la deformación, la relación expresada por el módulo de relajación es constante, definiendo así las condiciones de viscoelasticidad lineal en el que se cumple $\gamma < \gamma_c$, siendo γ_c la deformación crítica. Para polímeros líquidos las deformaciones en el rango de viscoelasticidad lineal son por lo general inferiores a 0,5 (Macosko, 1994).

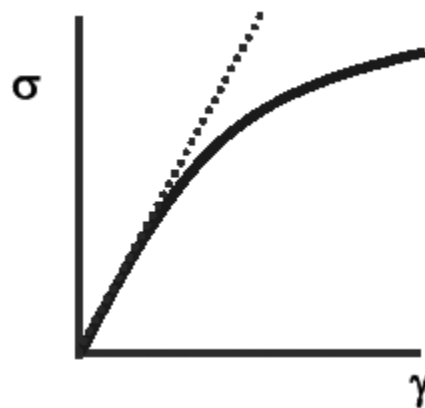


Fig. 4.7. Dependence of shear stress on strain for a viscoelastic fluid (full line) compared to the condition of linear viscoelasticity of strain (dotted line)

Las bajas deformaciones conseguidas en los reómetros permiten la medición de las funciones del material en el régimen de viscoelasticidad lineal, de forma que la respuesta de un material en este régimen, que está fuertemente condicionada con su estructura molecular, es una herramienta importante para la caracterización de materiales.

ii) Viscoelasticidad no lineal. Las propiedades mecánicas son función del tiempo durante el que se aplica el esfuerzo, la magnitud del esfuerzo y frecuentemente de la velocidad impuesta. El módulo de relajación depende además del tiempo de la deformación aplicada, esto es $G(t, \gamma)$. El estudio, tanto teórico como experimental, en estas condiciones es mucho más complejo, aunque resulta de interés práctico pues varios procesos industriales se caracterizan por grandes deformaciones.

Es de considerar que el estudio de los dos rangos de comportamiento es complementario. En el diseño de ciertas operaciones unitarias de procesado de polímeros es necesario considerar los dos regímenes de viscoelasticidad, tanto para investigar y valorar la identidad del material, como para conocer la respuesta que presenta a las altas deformaciones a las que es sometido durante el proceso. En el campo de los polímeros, concretamente en operaciones del tipo del calandrado, hilado, prensado y soplado, esta evaluación debe ser llevada a cabo para lograr un diseño del proceso acorde con la realidad.

La relación entre el esfuerzo de deformación, la deformación y su dependencia con el tiempo viene dada por la ecuación constitutiva o ecuación reológica de estado. Para un sistema sometido a una cizalla simple, asumiendo que se cumple el principio de aditividad de cambios secuenciales de deformación, la ecuación constitutiva se puede desarrollar a partir de la Ec. 4.39. Considerando un cambio pequeño en el esfuerzo cortante debido a un cambio en la deformación, se obtienen las siguientes expresiones (Ecs. 4.40 y 4.41):

$$\partial\sigma = G\partial\gamma \quad (4.40)$$

$$\partial\sigma = G \frac{\partial\gamma}{\partial t} \partial t = G\dot{\gamma}\partial t \quad (4.41)$$

Integrando la expresión (4.41), se obtiene,

$$\sigma = \int_{-\infty}^t G(t-t')\dot{\gamma}(t')\partial t' \quad (4.42)$$

donde t es el tiempo actual y t' un instante anterior cualquiera del proceso. La Ec. 4.40 corresponde al modelo constitutivo en una dimensión del comportamiento viscoelástico lineal, descrito a partir del módulo de relajación (Macosko, 1994). Este define el esfuerzo como la integral, en el intervalo de tiempo transcurrido, del módulo de relajación por la velocidad de deformación. Debido a que la deformación puede cambiar con el tiempo, $\dot{\gamma}$ es función del tiempo. Esta forma del modelo es una de las más ampliamente empleadas, debido a que la función $G(t)$ puede medirse directamente. La dependencia del módulo de relajación con el tiempo, sugiere un decrecimiento exponencial,

$$G(t) = G_0 \exp^{-t/\tau} \quad (4.43)$$

La Ec. 4.43 se obtiene a partir del modelo de Maxwell que describe el comportamiento viscoelástico a partir de los elementos muelle y pistón en serie (ver sección 4.3.4). El parámetro τ , es el tiempo de relajación, definido como la escala de tiempo para la relajación del esfuerzo en un fluido y que es útil para caracterizar y describir los efectos de memoria observados en polímeros.

4.3.2 Ensayos oscilatorios de pequeña amplitud (SAOS)

Los ensayos oscilatorios de pequeña amplitud se realizan a amplitudes o deformaciones dentro del régimen de viscoelasticidad lineal y son, por tanto, ensayos no destructivos. El concepto de deformación (γ) refiere el cambio en tamaño o forma de un material cuando se somete a la aplicación de un esfuerzo. Este tipo de ensayos, consisten en la aplicación de un esfuerzo o deformación sinusoidal de pequeña amplitud, variable (armónica) sobre un campo de corte simple (Steffe, 1996). La respuesta sinusoidal obtenida, deformación o esfuerzo, es resuelta o separada en sus componentes elástico y viscoso (Fig. 4.8).

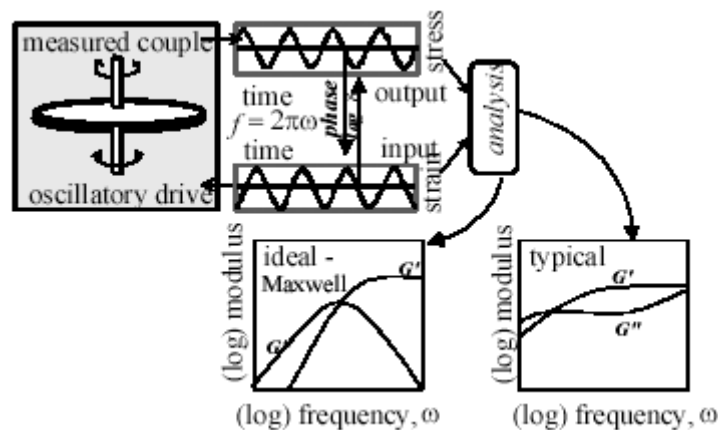


Fig. 4.8. A schematic representation of oscillatory testing (Barnes, 2000)

Los ensayos oscilatorios pueden realizarse en tensión, compresión o cizalla. Los equipos comerciales operan en modo de deformación, a velocidad controlada, en los que la deformación es fijada y se mide el esfuerzo, y en modo de esfuerzo controlado, en los que la amplitud de esfuerzo es fijada y se mide la deformación. Como condiciones para la adecuada descripción de los ensayos oscilatorios a través de las correspondientes ecuaciones matemáticas se asume que la deformación es igual en todos los puntos de la muestra, la inercia de la muestra es despreciable y se cumplen las condiciones de viscoelasticidad lineal.

En la Fig. 4.9 se ilustran los fundamentos de los ensayos de pequeña amplitud en una geometría de placas paralelas. Considerando que la muestra se deforma de manera sinusoidal, en unos cuantos ciclos el esfuerzo oscila también sinusoidalmente, a la frecuencia de la onda de deformación con un desplazamiento respecto a esta, dado por el ángulo de fase δ .

La deformación oscilatoria en el material dispuesto entre las placas se expresa matemáticamente como:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (4.44)$$

donde γ_0 es la amplitud de la deformación equivalente a la razón entre diámetro y separación de las placas (L/h), cuando el movimiento de la placa superior es $L \sin(\omega t)$; ω se denomina frecuencia angular (rad s^{-1}) y t , el tiempo (s).

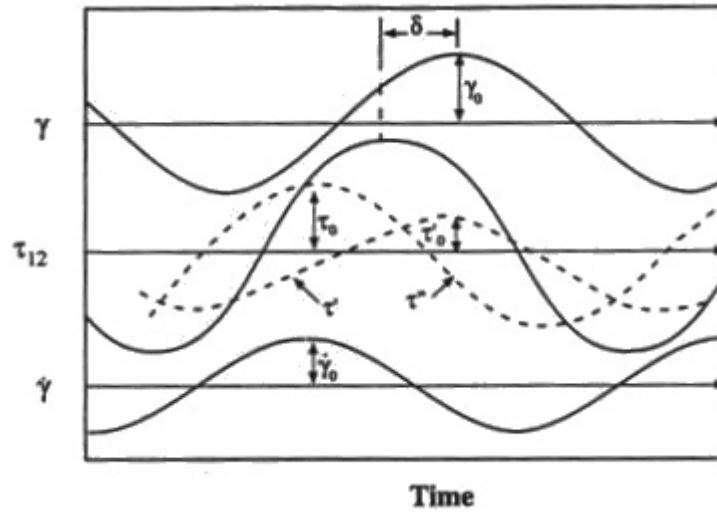


Fig. 4.9. Components of the stress wave obtained by sinusoidal oscillating shear strain: τ' in phase and τ'' out of phase with γ (Macosko, 1994) (τ se identifica con σ esfuerzo)

Empleando los valores de deformación pequeños para mantener las condiciones de viscoelasticidad lineal, el esfuerzo producido por la deformación aplicada equivale a:

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (4.45)$$

donde σ_0 es la amplitud del esfuerzo cortante y δ la diferencia de fase entre la onda de deformación y el esfuerzo respuesta, denominado como ángulo de fase relativo a la deformación.

4.3.3 Funciones del material. Módulos de almacenamiento y de pérdidas. Viscosidad compleja. Regla de Cox-Merz

i) Las **funciones del material** para los ensayos oscilatorios de pequeña amplitud (SAOS, *small amplitude oscillatory shear*) se definen en base a esta respuesta en el esfuerzo cortante. Expandiendo la expresión 4.45 por medio de entidades trigonométricas, se obtiene

$$\sigma = \sigma_0 (\text{sen} \omega t \cos \delta + \text{sen} \delta \cos \omega t) \quad (4.46)$$

$$\sigma = (\sigma_0 \cos \delta) \text{sen} \omega t + (\sigma_0 \text{sen} \delta) \cos \omega t \quad (4.47)$$

La Ec. 4.47 recoge las funciones del material obtenidas a través de los ensayos de pequeña amplitud, observando que una parte de la onda de esfuerzo está en fase con la deformación impuesta (proporcional a $\text{sen} \omega t$) y la otra parte de la onda de esfuerzo está en fase con la velocidad de deformación impuesta (proporcional a $\cos \omega t$). Esta observación está en correspondencia con la definición de componente viscoso y elástico, respectivamente, a partir de la ley de Newton (Ec. 4.15) y Hooke (Ec. 4.38).

Para un sólido elástico ideal, el esfuerzo cortante está en fase con la deformación aplicada y para un fluido newtoniano (liquido viscoso ideal) el esfuerzo cortante está 90° ($\pi/2$) fuera de fase con la deformación aplicada. Para un fluido viscoelástico el esfuerzo cortante se desplaza respecto a la señal de deformación un ángulo de diferencia δ de valor entre 0° y 90° . En la Fig. 4.10 pueden diferenciarse los tres tipos de comportamientos en función de las respuestas obtenidas.

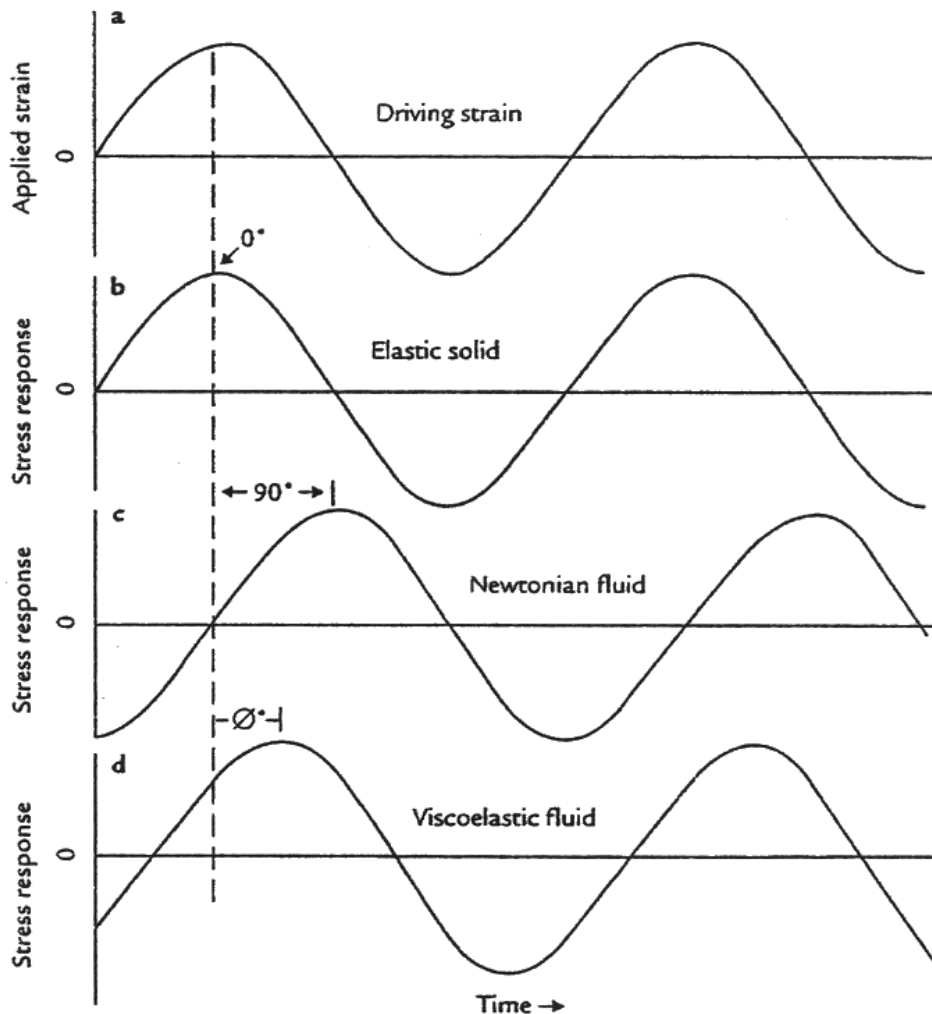


Fig. 4.10. Scheme of the fundamentals of oscillatory measurements. (a) applied strain versus time and resultant stress versus time that is measured in (b) a elastic solid, (c) Newtonian liquid and (d) viscoelastic liquid (Bourne, 2002)

ii) La curva esfuerzo cortante vs. tiempo puede dividirse en dos componentes o funciones que varían con la frecuencia aplicada (ω , rad s^{-1}):

La componente esfuerzo en fase con la deformación cortante, definida como módulo de almacenamiento o módulo elástico (G' , Pa), equivale a la razón del esfuerzo cortante (en fase con la deformación, σ') con la deformación:

$$G' = \frac{\sigma'}{\gamma} \quad (4.48)$$

La componente 90° fuera de fase respecto a la deformación cortante, definida como módulo de pérdidas o módulo viscoso (G'' , Pa), es expresada como la razón del esfuerzo cortante (fuera de fase con la deformación, σ'') con la deformación (Bourne, 2002).

$$G'' = \frac{\sigma''}{\gamma} \quad (4.49)$$

Las Ecs. 4.48 y 4.49 se unifican en la expresión (4.50) y su combinación da lugar a varias funciones dependientes de la frecuencia, como se detalla en la Tabla 4.2.

$$\sigma = G'\gamma + (G''/\omega)\dot{\gamma} \quad (4.50)$$

Table 4.2. Frequency dependent material functions determined in oscillatory shear tests (Steffe, 1996)

<i>function</i>	<i>equation</i>
complex modulus (G^* , Pa)	$G^* = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (4.51)$
complex viscosity (η^* , Pa s)	$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} = \sqrt{(\eta')^2 + (\eta'')^2} \quad (4.52)$
dynamic viscosity (η' , Pa s)	$\eta' = \frac{G'}{\omega} \quad (4.53)$
out of phase component of the complex viscosity (η'' , Pa s)	$\eta'' = \frac{G''}{\omega} \quad (4.54)$
tangent of the phase shift ($\tan \delta$, -)	$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (4.55)$

A través de la Ec. 4.53, la Ec 4.50 puede expresarse en la forma de la Ec. 4.56, que representa claramente el comportamiento resultante a través de su naturaleza elástica ($G'\gamma$) y viscosa ($\eta'\dot{\gamma}$).

$$\sigma = G'\gamma + \eta'\dot{\gamma} \quad (4.56)$$

En términos cualitativos, la información obtenida de los ensayos oscilatorios es un espectro que permite interpretar el estado de la microestructura de un material e identificar y cuantificar varios mecanismos en función de la frecuencia y la magnitud de la señal respuesta. Entre algunas de sus aplicaciones, se mencionan:

- La determinación del parámetro η_0 a muy bajas frecuencias. Así mismo puede identificarse la desviación de la linealidad del módulo elástico con la frecuencia que corresponde a una desviación del estado estacionario en las curvas de flujo.
- A partir de la frecuencia de entrecruzamiento ($G' = G''$) es posible calcular el mayor tiempo de relajación de un material.
- Para sistemas poliméricos muy elásticos pueden presentarse limitaciones experimentales para medir la viscosidad aparente en estado estacionario, siendo posible reconstruir estos datos a partir de la información obtenida en los ensayos oscilatorios.

iii) Regla de Cox- Merz

La regla de Cox-Merz (1958) surgió como una extrapolación derivada de la observación dada por la Ec. 4.57, cuando la velocidad de cizalla y la frecuencia de la oscilación tienden a cero:

$$\eta^*(\omega)|_{\omega \rightarrow 0} = \eta(\dot{\gamma})|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \cong \eta_0 \quad (4.57)$$

Es una relación empírica que establece una igualdad entre la viscosidad compleja en el rango viscoelástico lineal y la viscosidad aparente en estado estacionario a un valor equivalente de la velocidad de cizalla o la frecuencia angular (Steffe, 1996).

$$\eta^*(\omega) = \eta(\dot{\gamma})|_{\omega = \dot{\gamma}} \quad (4.58)$$

Una de las ventajas de esta relación entre las funciones del material η^* y η , es la posibilidad de abarcar un rango más amplio de la velocidad de cizalla en los ensayos estacionarios en comparación con el rango de velocidad angular que se puede cubrir experimentalmente. De forma inversa, es posible evaluar la viscosidad a través de los ensayos oscilatorios de sistemas en los que la medición a altas velocidades de cizalla plantea dificultades experimentales, como es el caso de los fluidos altamente elásticos en dispositivos rotacionales y de los polímeros fundidos con geometrías de cono placa y placas paralelas (Carreau et al., 1997).

Es importante mencionar que estas relaciones son válidas sólo para algunos tipos de materiales y/o algunos rangos de condiciones. Se ha comprobado que se cumple satisfactoriamente para disoluciones homogéneas de polímeros y polímeros fundidos y que falla en algunos polietilenos lineales y ramificados, copolímeros de bloque y moléculas rígidas (Morrison, 2001). Da Silva y Rao (1992) verificaron que algunos sistemas alimentarios y varios sistemas poliméricos en rango de frecuencia bajos e intermedios (Morrison, 2001) siguen satisfactoriamente esta regla, sin embargo en algunos estudios se han encontrado inaplicable para otros alimentos (Bistany y Kokini, 1983) y se han definido otras relaciones que vinculan estas dos funciones.

Su aplicación se limita a evaluar cada sistema individualmente y en sistemas poliméricos similares a aquellos en los que esta relación haya sido verificada (Carreau et al., 1997).

4.3.4 Modelos mecánicos: Maxwell, Kelvin-Voigt, otros. Modelos matemáticos

Los modelos definidos para describir el comportamiento reológico de los materiales viscoelásticos están compuestos de un elemento idealmente elástico, representado por el muelle que sigue la ley de Hooke (Ec. 4.38) y de un elemento viscoso ideal representado por el pistón, que sigue la ley de Newton (Ec. 4.15). La Fig. 4.11 muestra una representación de cada elemento y la dependencia del esfuerzo cortante con la deformación en cada caso. Con el pistón, el esfuerzo aplicado es independiente de la deformación aplicada, en contraste con lo que ocurre con el muelle, en el cual son directamente proporcionales y se relacionan a través del módulo G .

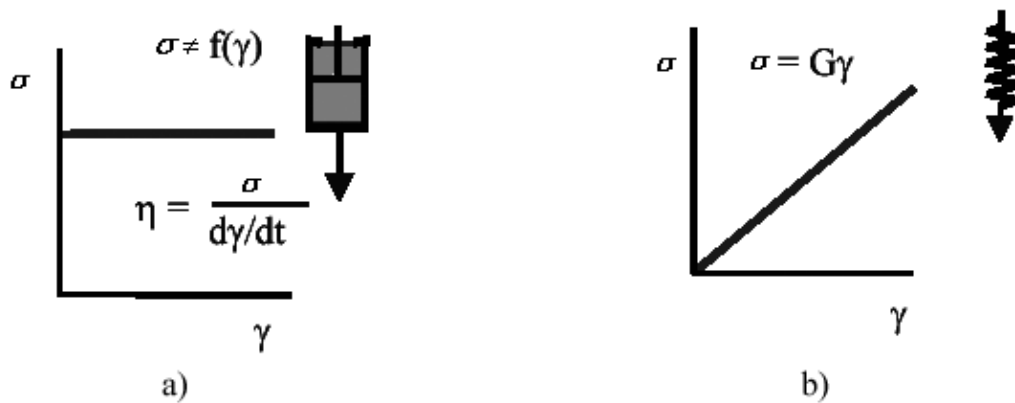


Fig. 4.11. Illustration of a) viscous behaviour as a dashpot and b) elastic behaviour as a spring

Estas relaciones son independientes del tiempo. Un arreglo de muelle y pistón en serie se conoce como elemento Maxwell y es la representación más simple de un líquido viscoelástico, mientras que esta combinación en paralelo se conoce como elemento Kelvin-Voigt y representa un sólido viscoelástico.

Un esquema de la disposición de los elementos en el modelo simple de Maxwell y Kelvin-Voigt se presenta a continuación:

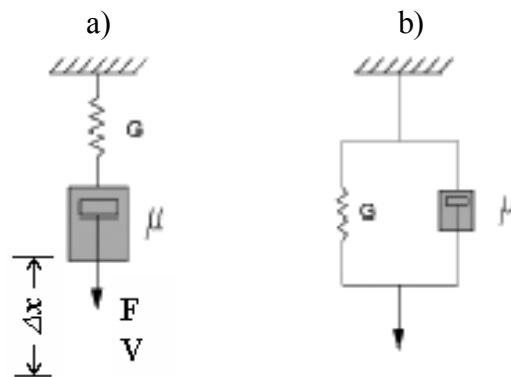


Fig. 4.12. Representation of the a) Maxwell and b) Kelvin-Voigt models (Steffe, 1996)

La ecuación diferencial del modelo de Maxwell se obtiene resolviendo la respuesta de fuerza F y desplazamiento Δx de los elementos de pistón y muelle respectivamente, que son ilustrados. Se asume que la inercia de los dos elementos es despreciable, y que la velocidad del pistón contenido en el cilindro, V_1 (Ec. 4.59) y el desplazamiento del muelle, Δx (Ec. 4.60), son proporcionales a la fuerza aplicada, F_1 y F_2 .

$$F_1 = K_1 V_1 \quad (4.59)$$

$$F_2 = K_2 \Delta x \quad (4.60)$$

En razón a la disposición en serie de los elementos, la fuerza en los dos componentes es la misma y la velocidad es la suma de las velocidades individuales, V_1 para el pistón y $V_2 = \Delta x / dt$ para el muelle.

$$V = V_1 + V_2 = \frac{F}{K_1} + \frac{1}{K_2} \frac{dF}{dt} \quad (4.61)$$

$$F + \frac{K_1}{K_2} \frac{dF}{dt} = K_1 V \quad (4.62)$$

Para un elemento fluido en flujo cortante, la fuerza corresponde al esfuerzo cortante y la velocidad a la velocidad de cizalla, obteniendo la Ec. 4.63 que corresponde al modelo simple de Maxwell para la descripción de las propiedades viscoelásticas.

$$\sigma + \tau \frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\mu \dot{\gamma} \quad (4.63)$$

donde μ (Pa s) es el término de viscosidad constante, antes denominado K_1 . τ (s) es el tiempo característico, obtenido como la relación entre la viscosidad constante y el módulo elástico (antes K_2) (Carreau et al., 1997).

A partir del desarrollo matemático de la Ec. 4.63, los módulos G' y G'' se expresan a través del modelo simple de Maxwell (Sittikiyothin et al., 2005), según:

$$G'(\omega) = \frac{G(\omega\theta)^2}{1 + (\omega\theta)^2} \quad (4.64)$$

$$G''(\omega) = \frac{G\omega\theta}{1 + (\omega\theta)^2} \quad (4.65)$$

donde G es el módulo de almacenamiento, ω la frecuencia angular y θ el tiempo de relajación terminal. Con el propósito de dar libertad a los exponentes y obtener mejores ajustes, puede emplearse la expresión genérica:

$$G'(\omega) = \frac{a\omega^b}{1+c\omega^d} \quad (4.66)$$

donde $a = G\theta^b$ y $c = \theta^d$.

En el caso del modelo de Maxwell generalizado, los valores de G' y G'' a cualquier frecuencia se obtienen a través de la suma de cuatro o más elementos de Maxwell en paralelo que corresponden cada uno al término de la derecha de las Ecs. 4.64 y 4.65, definiendo para cada elemento un valor de G y θ .

Así como en el modelo de Maxwell la disposición en serie determina que la deformación total corresponda a la suma de la deformación en el muelle y el pistón, un desarrollo similar al descrito anteriormente puede llevarse a cabo en el modelo de Kelvin-Voigt, en el que los elementos se deforman en la misma magnitud, obteniendo: $\gamma = (\gamma)_{\text{muelle}} = (\gamma)_{\text{pistón}}$.

Aunque el modelo de Kelvin-Voigt describe acertadamente el retardo de tipo elástico, no se ajusta en general para describir el comportamiento viscoelástico de muchos materiales biológicos. Uno de los modelos aplicados en estos casos es la combinación de un modelo de Maxwell y Kelvin-Voigt en serie, denominado modelo de Burgers (Fig. 4.13, Ec. 4.67).

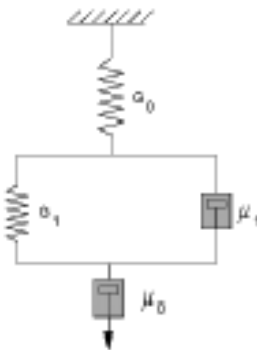


Fig. 4.13. Four elements Burgers model (Steffe, 1996)

$$\frac{\gamma(t)}{\sigma} = \underbrace{\frac{1}{G_0}}_1 + \underbrace{\frac{1}{G_1} \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\lambda_{ret}}\right) \right)}_2 + \underbrace{\frac{t}{\mu_0}}_3 \quad (4.67)$$

En la Ec. 4.67, el tiempo de retardo de la parte correspondiente al modelo de Kelvin-Voigt es $\lambda_{ret} = \mu_1/G_1$, caracteriza la respuesta tardía del modelo, debida al componente elástico. A tiempos muy cortos, la respuesta es viscosa y $\gamma \approx t\sigma/\mu$. A $t=\lambda$, la deformación alcanza un 63% de su valor final asintótico σ/G (Barnes, 2000). El comportamiento observado para los líquidos típicamente viscoelásticos es representado en la Fig. 4.14 mediante una curva de fluidez, describiendo cada uno de los términos de la Ec. 4.67.

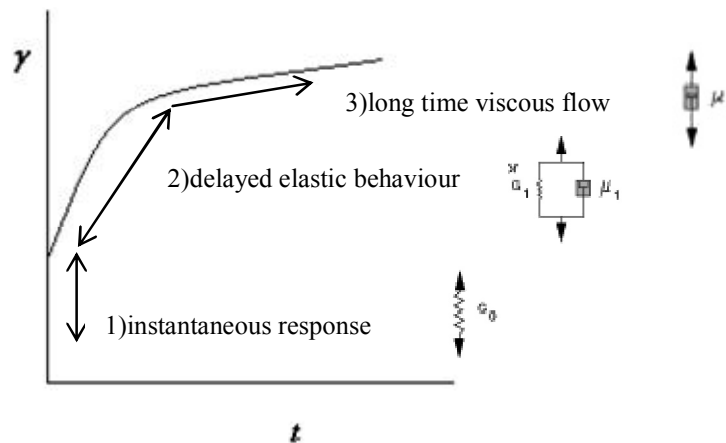


Fig. 4.14. Creep curve showing the elements of the Burgers model (Fig. 4.13, Eq. 4.67) to describe the flow behaviour (Steffe, 1996)

Los datos que siguen este análogo mecánico presentan (ver Fig 4.14): 1) una respuesta inicial debida al muelle libre, 2) un comportamiento elástico retardado debido a la combinación muelle-pistón paralela y 3) un flujo de tipo newtoniano, después de largo periodos de tiempo, debido al pistón libre. Este modelo abarca todos los aspectos básicos para el estudio de los materiales viscoelásticos, aunque con la complejidad asociada al número de elementos que contiene y su disposición relativa (Barnes, 2000).

Por otra parte, para conseguir mejores ajustes de los datos experimentales se suelen utilizar los modelos denominados generalizados, que se obtienen superponiendo el suficiente número de elementos de Maxwell o Kelvin.

4.4 PROPIEDADES DEL FLUJO EXTENSIONAL

La mayor parte de los estudios reológicos sobre sistemas fluidos se realiza a través de experimentos en flujo cortante (esfuerzos de cizalla), sin embargo, algunas operaciones se caracterizan frecuentemente por fuerzas de tracción (elongación), que conducen al establecimiento de un nuevo fenómeno conocido como flujo extensional. La respuesta de los materiales fluidos frente al flujo extensional puede diferir de aquella presentada por el flujo de tipo viscoso y, además, aportar información de interés en ciertos sectores de aplicación práctica. A continuación se exponen los conceptos básicos relativos al flujo extensional.

En el flujo extensional, los elementos del fluido son sometidos a esfuerzos de elongación o compresión. Un buen ejemplo de esto se encuentra en el flujo de un fluido en el paso a través de un tubo estrecho. Es el tipo de flujo que experimenta un líquido, (salsa de tomate, detergente líquido, loción para la piel, crema dental, queso fundido, etc.) cuando se comprime en botellas de plástico o desde tubos; es muy frecuente en los fluidos y para algunos presenta grandes diferencias con las viscosidades del flujo en cizalla. Existen tres tipos de flujo extensional: uniaxial, biaxial y en el plano. Las diferencias entre estos tipos de flujo se pueden apreciar en la Fig. 4.15.

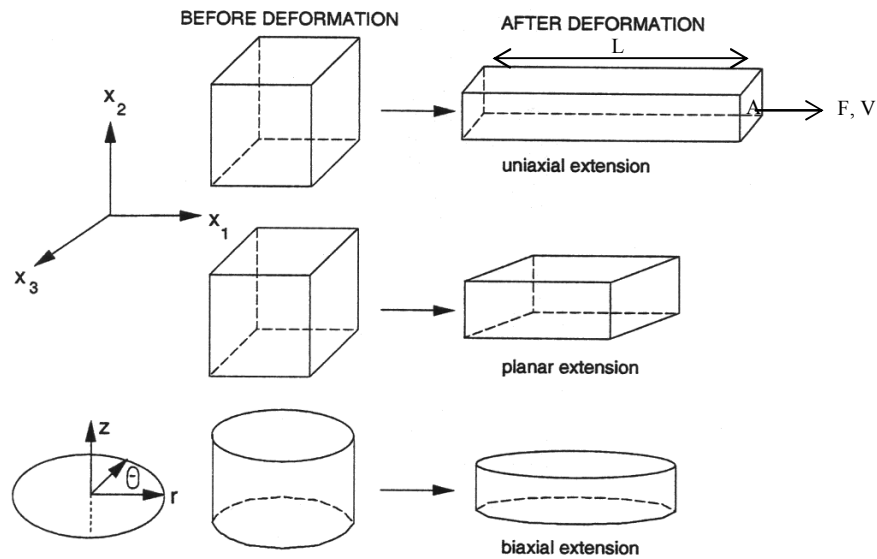


Fig. 4.15. Uniaxial, planar and biaxial extension (Steffe, 1996)

La forma más simple es el flujo de tipo uniaxial, en el que el material es elongado en una dirección con la correspondiente reducción de tamaño en las otras dos direcciones. El gradiente de velocidad está en la dirección del flujo, a diferencia del flujo en cizalla en el que el gradiente de velocidad está en orientación de ángulo recto respecto a la dirección del flujo.

Por otra parte, en el flujo de tipo biaxial, la elongación se aplica en dos direcciones opuestas y la compresión en otra dirección, debido a la disminución en el espesor del elemento. El flujo extensional en el plano, se realiza en dos dimensiones: la elongación tiene lugar en una dirección y se presenta compresión debido a la disminución en el espesor de la muestra.

Son múltiples las situaciones que se caracterizan por el flujo extensional uniaxial: flujo dentro y fuera de orificios, atomización y aspersion, expansión de burbujas en espumas y masas, nebulización (indeseable) en operaciones de impresión y recubrimiento, succión y deglución, moldeo por compresión, soplado o inyección, termoformado de componentes plásticos, extrusión y flujo a través de medios porosos, entre otros (Barnes, 2000). Adicionalmente, el flujo extensional es considerado un factor importante en la percepción de la textura en relación con el gusto y la deglución de alimentos fluidos (Steffe, 1996).

Análogamente al flujo en cizalla, se pueden definir las correspondientes funciones que describen el flujo extensional uniaxial son el esfuerzo extensional (σ_E , Pa), la deformación de Hencky (ε_h , -), la velocidad de extensión ($\dot{\varepsilon}_h$, s^{-1}) calculada con el gradiente de velocidad en la dirección del flujo (dV/dx) y la viscosidad extensional uniaxial (η_E , Pa s).

La **deformación de Hencky**, que causa la elongación L_0+dL se obtiene a partir de la integral:

$$\varepsilon_h = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = Ln \frac{L}{L_0} \quad (4.68)$$

La velocidad de deformación $\dot{\varepsilon}_h$, está definida a partir de la Ec. 4.68:

$$\dot{\varepsilon}_h = \frac{d\varepsilon_h}{dt} = \frac{1}{L} \frac{dL}{dt} \quad (4.69)$$

donde dL/dt corresponde a u_l , la velocidad en la porción final de la muestra. Integrando la Ec. 4.69, para una velocidad de deformación constante ($\dot{\varepsilon}_{h0}$) a una longitud inicial de la muestra L_0 , se obtiene:

$$\int_0^t \dot{\varepsilon}_h dt = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} \quad (4.70)$$

$$L=f(t)=L_0 \exp(\dot{\varepsilon}_{h0}t) \quad (4.71)$$

Sustituyendo la equivalencia entre longitud y velocidad en la Ec. 4.71, se obtiene que para mantener una deformación constante, es preciso mantener un aumento exponencial de la velocidad con el tiempo.

$$u_l = \dot{\varepsilon}_{h0} L_0 \exp(\dot{\varepsilon}_{h0}t) \quad (4.72)$$

Considerando que el material es incompresible, el volumen ha de ser constante, de acuerdo con ($AL=A_0L_0$), donde A_0 es el área de sección transversal inicial. Sustituyendo en la Ec. 4.71, se puede demostrar que el área transversal de la muestra debe disminuir exponencialmente durante el ensayo como consecuencia de un cambio exponencial en la longitud, según:

$$A=f(t)=A_0 \exp(-\dot{\varepsilon}_{h0}t) \quad (4.73)$$

Por definición, el **esfuerzo extensional** σ_E , es la fuerza por unidad de área y puede expresarse como:

$$\sigma_E = \frac{FL}{A_0L_0} \quad (4.74)$$

4.4.1. Viscosidad extensional y tiempo de relajación

En muchos procesos técnicos, los fluidos están sometidos a esfuerzos complejos que involucran componentes extensionales. La deformación y rotura de filamentos líquidos es crucial en operaciones industriales de atomización y pulverización, operaciones de recubrimiento, filtración, hilado de fibras, impresión de tintas, procesado de alimentos,

así como en operaciones cotidianas, como el llenado o vaciado de envases, aplicación de cuidados personales, uso de detergentes, operaciones de jardinería, etc., en las que la deformación extensional juega un papel importante. Por tanto, no sólo las propiedades de flujo debidas a cizalla, sino las derivadas del flujo extensional han de ser estudiadas para el correcto uso en procesos y aplicaciones. Sin embargo, la determinación de la viscosidad elongacional de fluidos de baja viscosidad (recubrimientos, tintas, adhesivos, y productos de cuidado personal) con valores en el rango de 0,01 a 1 Pa s es todavía un reto experimental (Kheirandish et al., 2009).

La rotura de capilares fue ya objeto de estudio en el siglo XIX (Plateau, 1863; Rayleigh, 1879). De esta época proceden muchos estudios que ayudaron a establecer el entendimiento de este fenómeno y que se convirtieron en las bases de la reología extensional. Actualmente, hay varios equipos instrumentales capaces de medir deformaciones extensionales para fluidos de alta viscosidad basados en mediciones de flujo a través de medios porosos, pérdidas de presión del fluido a la entrada de capilares, etc. (Macosko, 1994), que aportan viscosidades extensionales aparentes debido a que los fenómenos medidos no son puramente extensionales. Entre las técnicas más comunes válidas para fluidos de baja viscosidad destacan las conocidas como FiSER (“Filament Stretching Extensional Rheometer”) y CaBER (“Capillary Breakup Extensional Rheometer”) (Entov y Hinch, 1997). El fundamento de medida de la técnica FiSER consiste en imponer una separación de platos a una velocidad exponencial para garantizar una velocidad de deformación elongacional constante. Las variables de medida son la evolución temporal de la fuerza de tensión que actúa sobre el filamento y el diámetro en el punto medio del filamento, considerando que para obtener resultados adecuados es necesario una viscosidad del fluido superior 1 Pa s (Bhardwaj et al., 2007).

Por su parte, los experimentos realizados en el CaBER consisten en confinar una muestra líquida entre dos placas horizontales coaxiales generando un puente de conexión entre ambas placas con el propio fluido. La placa superior se mueve rápidamente hacia arriba, apartándose de la otra, y se genera un esfuerzo-deformación sobre el fluido. El puente líquido resultante se deforma gradualmente bajo la acción de fuerzas capilares y viscoelásticas, contrayéndose, y finalmente, rompiéndose. La única medición que ha de realizarse en este caso, es la evolución temporal del diámetro del puente líquido en el punto medio. Esto ya constituye una ventaja del CaBER sobre el FiSER, que además puede ser aplicada a un mayor rango de líquidos con viscosidades extensionales desde $5 \cdot 10^{-3}$ hasta prácticamente 10^4 Pa s. La técnica es sencilla, directa, rápida y requiere una pequeña cantidad de muestra (en ocasiones menos de 0,1 mL).

Las investigaciones en flujo extensional con ambas técnicas comenzaron con disoluciones de polímeros diluidas. En estas circunstancias, las disoluciones suelen formar filamentos cilíndricos uniformes y su diámetro en la técnica CaBER cae exponencialmente (Bazilevskii et al., 2001a; Rodd et al., 2004). En estos casos, el esfuerzo de tensión está directamente relacionado con la tensión superficial del fluido, la velocidad de deformación viene dada por el cambio del diámetro del filamento y finalmente la viscosidad extensional se puede deducir a partir de la deformación total.

La **viscosidad extensional** (η_E , Pa s), es una propiedad física del material implícita en el campo de la deformación extensional, que complementa la comprensión del comportamiento reológico más allá del conocimiento del carácter viscoso. Esta propiedad está definida por la razón entre esfuerzo y velocidad extensional, a partir de las Ecs. 4.71 y 4.72, cuando el tiempo tiende a infinito y se obtiene un valor constante del esfuerzo extensional:

$$\eta_E = \lim_{t \rightarrow \infty} \eta_E^+ = \frac{\sigma_E}{\dot{\epsilon}_{h0}} = \frac{FL}{A_0 L_0 \dot{\epsilon}_{h0}} = \frac{FL(\dot{\epsilon}_{h0} t)}{A_0 \dot{\epsilon}_{h0}} \quad (4.75)$$

En comparación con los mecanismos que dan lugar a la viscosidad aparente del flujo en cizalla, en el que los elementos se alinean respecto al eje del flujo y la resistencia frente al disolvente es mínima, los mecanismos implicados en la viscosidad extensional son mucho mayores y la alineación de partículas con el flujo da lugar una resistencia máxima al flujo, pues el líquido que está siendo elongado actúa con el mismo efecto sobre el filamento formado y los elementos no experimentan rotación durante la deformación.

Factores como la estructura (lineal o ramificada) y la rigidez de la molécula pueden influir de forma importante el comportamiento en el flujo extensional. Las moléculas ramificadas son menos pseudoplásticas a la tensión que las moléculas lineales y las cadenas más rígidas (p.e. biopolímeros con forma de bastón, como la goma xantana) se orientan más rápidamente en un campo de flujo extensional.

La dependencia de la viscosidad extensional con la concentración de polímero y el peso molecular ha sido estudiada para espesantes sintéticos (poliacrilamida, óxido de polietileno, etc.) y naturales (goma xantana) encontrándose diferencias entre polímeros rígidos y flexibles (Kheirandish et al., 2008). Los polímeros rígidos presentan viscosidades extensionales aparentes menores y el endurecimiento por deformación es también menos pronunciado (Dexter, 1996; Stelter et al., 2002).

En los ensayos de reometría de ruptura capilar, las disoluciones de polímeros presentan esfuerzos elásticos crecientes durante los procesos elongacionales, superando los esfuerzos de tipo extensional a los esfuerzos viscosos en el cuello del filamento. La relajación y evolución del radio del filamento está gobernada por fuerzas de tipo viscoso, elástico, gravitacional y capilar. Entov y Hinch (1997) describieron un régimen intermedio prolongado en el que las fuerzas elásticas y de tensión superficial se equilibran mientras que otras fuerzas debidas a la inercia, la gravedad y los efectos viscosos no son significativas. En esta etapa las fuerzas capilares dominan el proceso y las fuerzas viscoelásticas se oponen a la evolución del filamento. Como resultado se observa que el radio del filamento decrece continuamente a una velocidad proporcional a la velocidad de relajación característica del fluido. El balance de fuerzas elastocapilares que predice la evolución del radio del filamento en el tiempo esta dada por:

$$\frac{R_{med}(t)}{R_0} = \left(\frac{G' R_0}{2\sigma_{ts}} \right)^{1/3} \exp\left(\frac{-t}{3\lambda_E} \right) \quad (4.76)$$

R_{med} (D_{med}) representa el radio (diámetro) medido en el plano medio del filamento de radio (diámetro) inicial en la deformación R_0 , σ_{ts} , el coeficiente de tensión superficial y G' , el modulo elástico. La constante λ_E (ms) se conoce como **tiempo de relajación**, puesto que se asocia con el esfuerzo de relajación que sigue a la detención de la cizalla, sin embargo, en los ensayos de ruptura capilar, el esfuerzo no es de relajación e incluso el esfuerzo de tensión diverge conforme el radio se aproxima a cero. Así esta constante de tiempo se designa de forma más adecuada como la “escala de tiempo característica para la evolución del esfuerzo viscoelástico en flujo elongacional uniaxial”. Esta relación se ha empleado para determinar el tiempo de relajación para una variedad de disoluciones poliméricas en diferentes rangos de concentración y pesos moleculares. (Bazilevskii et al., 1990; Liang y Mackley, 1994; Bazilevskii et al., 1997; Anna y McKinley, 2001; Stelter et al., 2000).

Una serie representativa de experimentos con diversas disoluciones de polímeros se presenta en la Fig. 4.16. En cada caso, se obtiene un tiempo característico de relajación $\lambda_E(C)$, mediante la regresión exponencial. Conforme aumenta la concentración de polímero, el proceso de evolución elastocapilar decrece como consecuencia del aumento de tiempo de relajación del material. El desafío experimental en las técnicas disponibles se mantiene en la comprensión de la dependencia del tiempo de relajación con la concentración a valores inferiores a c^* (Tirtaatmadja et al., 2006; Bazilevskii et al., 2001a).

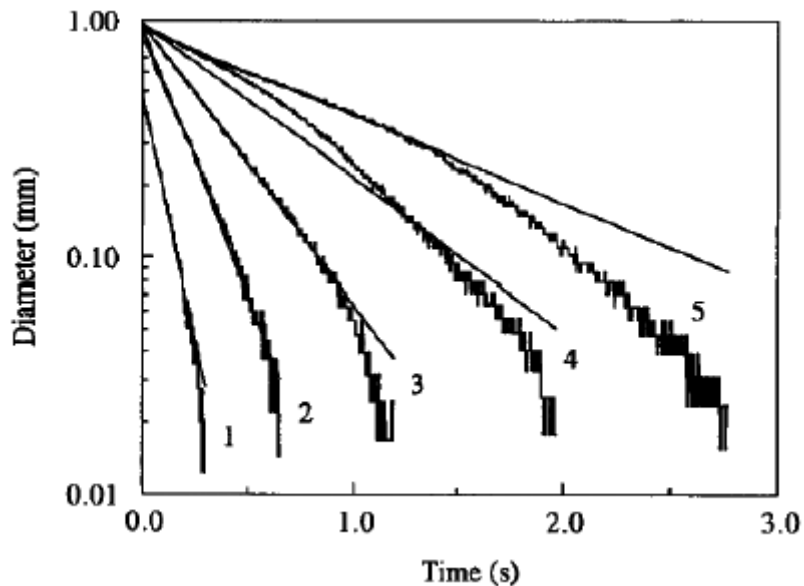


Fig. 4.16. Elastocapillary thinning for a series of semi-dilute polyisobutylene solutions in decalin at different concentrations: 1; 2; 3; 4 and 5% (Liang and Mackley, 1994)

Así mismo, algunos estudios en dinámica extensional han permitido clasificar algunos polímeros a través de nomogramas del tiempo de relajación y la viscosidad elongacional estacionaria (Fig. 4.17). En estos estudios fue posible diferenciar el comportamiento de polímeros no-iónicos flexibles (curva 1) de aquel de polímeros iónicos (curva 2) que presentan las características de bastones rígidos como resultado de las fuerzas de repulsión entre las cadenas (Stelter et al., 1999; Stelter et al., 2002).

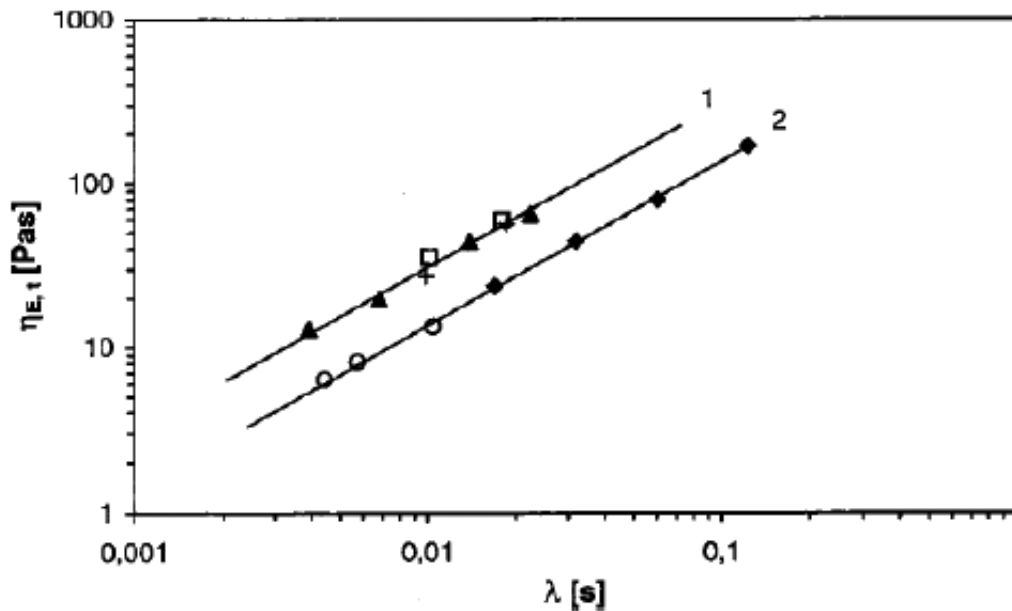


Fig. 4.17. Variation of the steady-state apparent extensional viscosity with the characteristic relaxation time for a number of aqueous solutions: (▲) polyacrylamide (PRAESTOL 2500); (◆) polyacrylamide (PRAESTOL 2540) (+) polyethylene oxide; (□) carboximethylcellulose (CMC-g-PAM), (○) xanthan gum. 1. flexible coil behaviour; 2. rigid rod behaviour. (Stelter et al., 2002)

Los tiempos de relajación, λ_E , obtenidos por esta técnica y los tiempos de relajación, τ , obtenidos mediante experimentos tipo SAOS sólo coinciden cuando los sistemas están diluidos bien por debajo de c^* (Clasen et al., 2006). Este tipo de experimentos revelaron un endurecimiento significativo con la deformación aún a concentraciones bajas de disoluciones de polímeros de alto peso molecular con lo que la razón entre viscosidad extensional y viscosidad aparente fue mucho mayor que el valor teórico 3, esperado (Rothstein, 2008). Las disoluciones micelares exhibieron comportamientos de flujo similares a las disoluciones de polímeros, pero a diferencia de los polímeros, como las micelas son agrupaciones pueden romper bajo grandes esfuerzos elásticos, lo que provoca que existan grandes diferencias entre las viscosidades extensionales medidas por la técnica FiSER o CaBER (Bhardwaj et al., 2007).

Estudios previos sobre la rotura elongacional de fluidos complejos indicaron que la forma del filamento del fluido no es implícitamente cilíndrica, y la forma depende específicamente del material objeto de estudio (Kheirandish et al., 2009). Únicamente los fluidos débilmente viscoelásticos, como las disoluciones poliméricas diluidas o semidiluidas sufren un estrechamiento uniforme del filamento cilíndrico (Oliveira et al.,

2006). Incluso en el caso de líquidos newtonianos el adelgazamiento del filamento no es homogéneo en la extensión del filamento (McKinley, 2005). A menudo tiene lugar sólo en un volumen restringido del filamento y prácticamente es inapreciable fuera de esa región. Con estos perfiles, el diámetro del filamento y el tiempo de vida del filamento dependen significativamente de la altura a la que se realizan las mediciones. Ni la deformación ni la velocidad de deformación son constantes a través de la longitud del filamento. En tales casos, no es suficiente medir el decaimiento del diámetro únicamente en el punto medio para analizar el proceso de estrechamiento y los datos obtenidos han de considerarse como aparentes (Willenbacher, 2004).

Aunque la mayoría de los estudios viscométricos y reológicos se llevan a cabo en simples flujos de corte, tal como los obtenidos empleando viscosímetros rotacionales, el flujo experimentado por los líquidos reales es muy a menudo de tipo extensional (estiramiento o elongacional) en la naturaleza. La primera gran diferencia entre la viscosidad en cizalla y en flujo extensional (aparte de una función matemática que establece que para todos los líquidos a muy baja velocidad de cizalla, $\eta_E = 3\eta$) se ilustra mejor al considerar una sola fibra en suspensión en un líquido no newtoniano. Si el líquido con la fibra en suspensión es sometido a un flujo de cizalla, la fibra se alinea a lo largo del eje de flujo, y la perturbación que presenta al líquido que rodea es mínima. Por otra parte, si la misma fibra en suspensión es sometida a un flujo extensional, se alinea de nuevo, pero ahora la resistencia que presenta al flujo se maximiza, ya que se estira el líquido trata de estirar a su vez a la fibra. Esto se refleja en que la viscosidad de una suspensión de estas fibras disminuya a medida que se suma un flujo de la fibra en el flujo de cizalla, pero aumente mientras se adapta al flujo extensional. La diferencia entre las viscosidades en cizalla y flujo extensional a altas velocidades de deformación aumenta con la relación de aspecto cada vez mayor de las fibras.

Si la concentración de fibras es mucho mayor, aumentan los contactos entre las fibras individuales, y el número de estos contactos domina la viscosidad. La situación es muy similar a una disolución de polímeros, en cuyo caso los contactos se deben a enmarañamientos intermoleculares. En ambos casos es preciso conocer la dinámica de estas interacciones, por ejemplo, como una función de la velocidad de extensión.

Este tipo de sistemas en reposo forman continuamente una red transitoria debido a que las fibras o cadenas se enredan y desenrollan bajo la acción del movimiento browniano. El fenómeno de estiramiento interfiere fuertemente en esta dinámica de formación de redes transitorias. Si la inversa de la velocidad de extensión es mayor que el promedio de vida de los enredos que forman la red, el segmento de polímero entre dos enredos está actuando momentáneamente como parte de un sólido elástico, y la tensión aumenta considerablemente hasta la rotura de los enredos. Si, en esta situación, el número medio de enredos es constante, entonces se puede demostrar que la viscosidad extensional aumenta apreciablemente con la velocidad de extensión mientras que la viscosidad de corte permanece constante. Sin embargo, en realidad, así como el aumento de velocidad de deformación, el número de enredos (y posiblemente su tiempo de vida medio) comienza a disminuir con el incremento de la velocidad de extensión, entonces la viscosidad, después de incrementarse, cae de nuevo, y en ese mismo instante la viscosidad en cizalla también comienza a caer. Este comportamiento se observa en muchos sistemas poliméricos y fundidos.

El efecto más considerable en el flujo extensional se observa en las disoluciones muy diluidas de polímeros lineales de alto peso molecular donde las propiedades se deben exclusivamente al polímero individual aislado. A bajos esfuerzos de cizalla y velocidades de extensión, las cadenas de polímeros son esferas sin interacciones y la viscosidad es baja. Sin embargo, a una tasa crítica de flujo extensional, el polímero de repente se desenrolla en una cadena larga y tensa. Esto se conoce como transición de bobinado-tensionado y resulta en un aumento dramático de la resistencia extensional, que puede dar lugar a una viscosidad hasta miles de veces mayor que la viscosidad equivalente en flujo de tensiones.

La relación entre la viscosidad aparente y la viscosidad extensional está definida a través del número de Trouton (N_{Tr} , -) (1906), como la razón de viscosidades correspondientes a una velocidad de cizalla determinada y a la raíz de tres veces la velocidad de extensión equivalente, de acuerdo con la Ec. 4.77. En todos los casos esta relación se inicia en 3 a pequeñas deformaciones y, a continuación, en un momento crítico comienza a aumentar de forma exponencial con el tiempo (Carreau et al, 1997). El aumento puede ser bastante espectacular en el caso de encontrarse ante la mencionada transición de bobinado-tensionado en disoluciones diluidas de polímeros lineales de alto peso molecular.

$$(N_{Tr})_{uniaxial} = \frac{\eta_E(\dot{\epsilon}_h)}{\eta(\sqrt{3}\dot{\epsilon}_h)} \quad (4.77)$$

En la Fig. 4.18 se presenta la respuesta al flujo extensional de fluidos con diferentes comportamientos. Así, para fluidos newtonianos o a valores pequeños de la velocidad de deformación para fluidos no-newtonianos, se encuentra que el valor de esta razón es, por lo general, 3 (Dealy, 1994; Petrie, 1979) (Ec. 4.77), aumenta a partir de un punto crítico y disminuye a velocidades de deformación muy altas. Valores altos del número de Trouton son indicadores de grados de elasticidad altos, como en el caso de las mezclas de polímeros ramificados fundidos y polímeros lineales con transición bobinado-tensionado.

Para algunos polímeros fundidos el aumento también puede ser marcado. En todos los casos la relación Trouton alcanza un valor constante a muy alta velocidad de deformación. El valor constante final de la relación de Trouton para polímeros con transición bobinado-tensionado puede ser de miles, mientras que para un polímero fundido puede variar de 5 a 100, con valores típicos alrededor de 15.

Los sistemas coloidales, puesto que no presentan elementos alineados en su microestructura presentan un número de Trouton de aproximadamente 3, es decir que su comportamiento elástico es menor. El grado de ramificación del polímero es determinante, así como su peso molecular y la temperatura. Polímeros espesantes muy ramificados como el Carbopol no presentan una relación de Trouton alta y aumentan la viscosidad sin percibirse como materiales fibrosos.

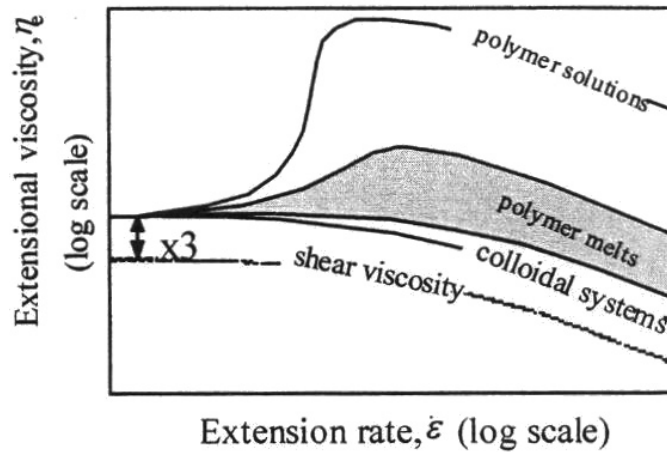


Fig. 4.18. The extensional flow curves of different fluids (Barnes, 2000)

Debido a que las curvas de flujo son paralelas en un rango determinado de velocidad de cizalla o velocidad de deformación, la tendencia es que el valor del número de Trouton sea constante (Ec. 4.78) y si el comportamiento sigue la ley de la potencia, el índice de flujo es el mismo en ambos casos.

$$\lim_{\dot{\epsilon}_h \rightarrow 0} \eta_E(\dot{\epsilon}_h)_{uniaxial} = 3 \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}) \quad (4.78)$$

La diferencia obvia entre los dos tipos de viscosidad es más marcada en los casos en que la viscosidad extensional aumenta a velocidades de extensión cada vez mayores. Incluso si la viscosidad comienza finalmente a decrecer a velocidades de extensión altas, todavía los valores de la viscosidad extensional superan considerablemente a los valores de la viscosidad en cizalla.

En el fenómeno aquí tratado intervienen diferentes variables físicas: la fuerza gravitatoria, la fuerza de tracción y la tensión superficial. Para la determinación experimental de la viscosidad extensional es necesario considerar la tensión superficial del fluido. A continuación se exponen los conceptos básicos relativos a esta propiedad.

4.4.2 Tensión superficial. Efectos de la temperatura y la concentración

La tensión superficial (σ_{ts} , mN m^{-1}) es una manifestación de las fuerzas intermoleculares en los líquidos e implica una resistencia del líquido para aumentar su superficie. Está definida como la cantidad de energía necesaria para disminuir la unidad de área de la superficie del líquido (razón entre fuerza y longitud) y representa la medida de la energía cohesiva presente en la interfase aire/líquido en estado de reposo. Las fuerzas de tensión en la superficie o bien la energía de superficie, afectan las formas y movimientos de los líquidos. Esta energía está en correspondencia con las fuerzas de atracción entre las moléculas de un líquido y el equilibrio en las interacciones de las moléculas en el seno del líquido, establecido a través de una fuerza atractiva igual en todas las direcciones. Las moléculas en la superficie del líquido no pueden formar estos tipos de enlaces y satisfacer este equilibrio, por lo que se presenta una energía de exceso cuando se compara con la energía que presentan las moléculas en el seno del líquido.

Esta energía de exceso se denomina energía libre de superficie (E_s , mN m) y puede cuantificarse a partir de la razón entre fuerza y longitud, según la Ec. 4.79 (Eustathopoulos et al., 1999).

$$E_s = \sigma_{ts} A \quad (4.79)$$

donde A es la superficie (m^2).

La tensión superficial cambia con la temperatura, disminuyendo a medida que aumenta esta variable. Esto es debido a que la energía cohesiva entre las moléculas disminuye por el aumento del movimiento browniano promovido por el aumento de la temperatura, causando que la tensión superficial disminuya progresivamente hasta anularse en un punto crítico.

La tensión superficial de un líquido se modifica con la presencia de los componentes denominados surfactantes, que tienen la característica de ser adsorbidos en la superficie de la disolución. Estas moléculas presentan grupos o unidades de carácter hidrofílico y lipofílico en una misma molécula. El grupo hidrofóbico, aunque forzado a mantenerse en disolución por causa del grupo hidrofílico, presenta una fuerte tendencia a escapar del contacto con el agua y se ubica hacia la superficie. Cuando la superficie se satura debido a la concentración del surfactante, los grupos hidrofóbicos pueden formar agregados denominados micelas. A partir de esta concentración, denominada concentración crítica, la tensión superficial es constante, debido a que se logra la máxima concentración posible en la superficie (Toyoichi, 1998).

La evaluación de esta propiedad es necesaria para el estudio de las propiedades en flujo extensional, Ecs. 5.6 y 5.7, correspondientes al tiempo de relajación y a la viscosidad extensional.

Efectos de la temperatura y la concentración

A partir del balance de energía descrito por Gibbs, referido a la superficie de un líquido, se puede expresar:

$$d\sigma_{ts} = -\Delta SdT + \Delta VdP - \frac{RT\Gamma}{C} dC \quad (4.80)$$

que involucra temperatura (T , K), volumen (V , m^3), presión (P , Pa) y concentración molar de surfactante (C , $mol\ m^{-3}$) como variables, la entropía (S , $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) y la superficie de exceso de Gibbs (Γ , $mol\ m^{-2}$) como propiedades termodinámicas específicas, y R la constante universal de los gases ($8,3144\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$).

A partir de este modelo, asumiendo presión y temperatura constantes se desarrolló la correlación conocida como isoterma de adsorción de Gibbs (Ec. 4.81), entre superficie de exceso, Γ , concentración molar de surfactante C , y tensión superficial, σ_{ts} .

$$\frac{d\sigma_{ts}}{d \ln C} = -RT\Gamma \quad (4.81)$$

Esta ecuación puede integrarse para obtener la tensión superficial como función de la concentración de surfactante, una vez conocida la relación entre la superficie de exceso y la concentración. La energía libre de adsorción puede asumirse como constante, según la isoterma de Langmuir (Figura y Teixeira, 2007), obteniendo:

$$\omega_s \Gamma = \frac{K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \quad (4.82)$$

donde ω_s ($\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$) es el área de sección transversal del surfactante y K_{ad} ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$) es la constante de equilibrio para la adsorción.

Resolviendo la isoterma de Langmuir para la energía de exceso, sustituyendo en la ecuación de Gibbs e integrando, se obtiene la correlación de Szyszkowski (Ec. 4.85) (Paine y Paine, 1995), una relación teórica derivada de las reglas de la termodinámica, que permite determinar la tensión superficial en función de la concentración y la temperatura.

$$\frac{d\sigma_{ts}}{d \ln C} = -\frac{RT}{\omega_s} \left(\frac{K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \right) \quad (4.83)$$

$$d\sigma_{ts} = -\frac{RT}{\omega_s} \left(\frac{K_{ad}}{1 + K_{ad} C} \right) dC \quad (4.84)$$

$$\sigma_{ts} = \sigma_{ts0} - \frac{RT}{\omega_s} \ln(1 + K_{ad} C) \quad (4.85)$$

donde σ_{ts0} (N m^{-1}) se identifica con la tensión superficial del disolvente (usualmente agua pura). Es importante mencionar que la isoterma de adsorción de Gibbs solo considera la adsorción del soluto en la superficie y por tanto la Ec. 4.85 no corresponde a la concentración crítica.

5. EXPERIMENTAL

5. EXPERIMENTAL

Se realiza una descripción de los materiales de estudio, así como de los equipos y los procedimientos experimentales seguidos en el desarrollo experimental del trabajo orientados a la caracterización reológica de las muestras.

5.1 MATERIALES

Se aporta la información relativa a la naturaleza y propiedades específicas de las muestras de ensayo así como a los protocolos de preparación de los sistemas acuosos de las mismas.

5.1.1 Naturaleza de las muestras

Como sistemas básicos de estudio se emplearon los hidrocoloides de grado alimentario: goma guar, G, (Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, MO); goma tragacanto, T, (Merck KGaA., Darmstadt, Alemania) y metilcelulosa (4000 cP, 2%, 20 °C), MC, (Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, MO) sin tratamiento previo de purificación.

Como componentes adicionales se emplearon cloruro de sodio, NaCl, (PRS-Codex, Panreac Química SA, Barcelona, España) y los azúcares D(+)-glucosa anhidra, GL, (PA-ACS, Panreac Química SA, Barcelona, España) y sacarosa comercial, S. El pH de las disoluciones binarias de hidrocoloides se ajustó mediante la adición de una disolución 2 N preparada a partir de ácido clorhídrico 37% (PA-ACS, Panreac Química SA, Barcelona, España).

Las disoluciones se prepararon por peso, empleando como disolvente agua destilada y desgasificada.

5.1.2 Preparación de los sistemas acuosos binarios, ternarios y cuaternarios

El contenido de humedad de las gomas se determinó siguiendo el ensayo de pérdida de agua por secado (AOAC, 2000) en las condiciones establecidas en la British Pharmacopoeia (British Pharmacopoeia Commission, 1998) y comparando con las especificaciones referidas y con las especificaciones del fabricante.

Experimental

Los hidrocoloides guar y tragacanto, se equilibraron a humedad constante en una cámara con una disolución de saturada de cloruro de sodio a temperatura ambiente, con el fin de evitar variaciones en la concentración de los sistemas, debidas al carácter altamente higroscópico del material. Los sistemas acuosos de metilcelulosa se prepararon a partir del material seco (6 h, $105 \pm 0,1$ °C). Para la preservación de las muestras frente a la contaminación microbiana se empleó azida de sodio al $0,2 \text{ g L}^{-1}$ (Mothé y Rao, 1999).

Los **sistemas binarios** agua-hidrocoloide y los sistemas matriz, se prepararon por dispersión de los polímeros guar y tragacanto en agua destilada y desgasificada mediante agitación magnética (1400 rpm), durante 15 h a temperatura ambiente. Las dispersiones fueron posteriormente almacenadas a 4 °C durante 12 h antes de efectuar las mediciones. Las condiciones de preparación descritas anteriormente (velocidad, tiempo de agitación y tiempo de refrigeración) fueron consideradas para asegurar un proceso de hidratación satisfactorio y se encuentran referenciadas en la literatura (Goycoolea et al., 1995a; Casas et al., 2000; Cook et al., 2002; Oblonsek et al., 2003; Yaseen et al., 2005). Después del almacenamiento, las dispersiones de goma guar fueron sometidas a centrifugación (3600 rpm) a temperatura ambiente durante periodos de 15 min para concentraciones de polímero hasta $10,0 \text{ g L}^{-1}$ y durante 1 hora para concentraciones de hasta $15,0 \text{ g L}^{-1}$, para separar el material insoluble y las partículas más gruesas.

La preparación de las disoluciones de metilcelulosa se llevó a cabo siguiendo la técnica de dispersión en agua caliente (Sigma-Aldrich, 2007). El método consiste en dispersar el material en polvo en agua a una temperatura superior a la temperatura de gelación del polímero (90 °C), con ayuda de agitación. Posteriormente para completar la solubilización se adiciona otra porción de disolvente (agua fría o hielo) para disminuir la temperatura y se mantiene con agitación de 0-5 °C de 20-40 minutos. Una vez terminado este proceso, se continúa la operación de agitación durante el tiempo establecido de 15 h.

Las muestras fueron evaluadas en diferentes rangos de concentración de polímero en función de la técnica de estudio empleada. Por la técnica de viscosimetría capilar se emplearon disoluciones en el rango diluido de concentración y en las técnicas de reometría y reometría extensional en el rango semidiluido. Los sistemas binarios se prepararon en el rango de concentración nominal (C_N) de 0,01 a $0,1 \text{ g dL}^{-1}$ para los ensayos de viscosimetría capilar y en el rango de concentración nominal detallado en la Tabla 5.1 para los ensayos por reometría. En el caso de los sistemas acuosos de metilcelulosa el rango de concentración se amplió hasta $20,0 \text{ g L}^{-1}$ para evitar limitaciones experimentales debidas a valores de “torque” demasiado bajos. La concentración final o efectiva de los sistemas concentrados se obtuvo a partir de la determinación del residuo seco de tres muestras independientes por duplicado y se expresa en g L^{-1} .

Table 5.1. Nominal concentration of the binary systems of hydrocolloids in the semidiluted range

T, G $C_N, g L^{-1}$	MC $C_N, g L^{-1}$
--	20.0
15.0	15.0
12.5	12.5
10.0	10.0
7.5	7.5
5.0	--
2.5	--
1.0	--

Los sistemas binarios de hidrocoloides se evaluaron a diferentes valores de pH (2; 4 y 6), ajustando los valores de pH 2 y 4 mediante una disolución de ácido clorhídrico 2 N. El valor de pH 6 corresponde aproximadamente al pH natural de las dispersiones acuosas de los hidrocoloides a concentración nominal de 10 g L⁻¹ para las gomas guar y tragacanto y 20 g L⁻¹ para metilcelulosa (G, 6,22 ± 0,05; T, 5,97 ± 0,11; MC, 6,33 ± 0,27).

Los **sistemas ternarios agua-hidrocoloide-hidrocoloide** (tragacanto-guar, guar-metilcelulosa y tragacanto-metilcelulosa, designados como T-G, G-MC y T-MC, respectivamente) a diferentes proporciones de polímeros (0,25:0,75; 0,5:0,5 y 0,75:0,25) y en el rango de concentración total de polímero de 0,01-0,1 g L⁻¹ para sistemas diluidos y de 1,0-15,0 y 12,5-17,5 g L⁻¹ para las mezclas T-G y T-MC (sistemas semidiluidos), respectivamente, se prepararon mezclando las cantidades correspondientes del sistema matriz de mayor concentración: 0,1 g L⁻¹ concentración nominal en el rango diluido, 10,0 g L⁻¹ concentración nominal para las gomas tragacanto y guar y 20 g L⁻¹ para metilcelulosa, en el rango semidiluido (Tabla 5.2). Posteriormente, se mezclaron mediante agitación a 1400 rpm durante 1 h y se refrigeraron a 4 °C durante 12 h, previo a la realización de las mediciones. La concentración final de todos los sistemas estudiados está expresada en g dL⁻¹ y g L⁻¹ para los rangos de concentración diluido y semidiluido, respectivamente.

Table 5.2. Composition of the ternary systems expressed as component ratio based on 100 g of dispersion

<i>system</i>	<i>ratio</i>	<i>1:0</i>	<i>1:3</i>	<i>1:1</i>	<i>3:1</i>	<i>0:1</i>
T-G $C_{N-TOT}, 10.0 g L^{-1}$	T(g) / (T(g)+G(g))	1.00	0.25	0.50	0.75	--
	T(g) / G(g)	---	0.33	1.00	3.00	---
T-MC	T(g) / (T(g)+MC(g))	1.00	0.14	0.33	0.60	--
	$C_{N-TOT}, g L^{-1}$	10.00	17.50	15.00	12.50	20.00
	T(g) / MC(g)	---	0.17	0.50	1.50	---

Experimental

Adicionalmente, el almacenamiento a 4 °C se prolongó durante 2 semanas. Durante este periodo se verificó que en el sistema ternario G-MC a concentración total de polímero de 10 g L⁻¹, se produce una clara separación de fases. Por esta razón, el estudio de este sistema se limita al rango de concentración diluido. Los otros sistemas estudiados permanecieron visual y reológicamente inalterados durante periodos limitados de almacenamiento.

Los **sistemas ternarios agua-hidrocoloide-azúcar** (guar-sacarosa, guar-glucosa, tragacanto-sacarosa y tragacanto-glucosa, fueron designados como G-S, G-GL, T-S y T-GL, respectivamente). Se estudió el efecto de un monosacárido (glucosa) y un disacárido (sacarosa) en las propiedades de flujo en estado estacionario. Los sistemas mezcla se prepararon por peso a concentración nominal de polímero constante (0,25 %) a partir de las cantidades correspondientes de sacarosa y de la dispersión matriz de concentración conocida. La variable contenido de azúcar, expresada como la razón % azúcar-agua (% Az/A) se estudió a cuatro niveles (0, 10, 20 y 40 %). La composición de los sistemas se presenta en la Tabla 5.3 y 5.5 para los sistemas G-Az y T-Az, respectivamente. Las cantidades correspondientes de sacarosa secada (6 h, 105 ± 0,1 °C) o de glucosa anhidra, se disolvieron previamente en agua destilada y desgasificada y se mezclaron con la dispersión de hidrocoloide con ayuda de agitación magnética (1400 rpm) durante 30 minutos a temperatura ambiente. Previo a la realización de las mediciones, las muestras se almacenaron a 4 °C, durante 12 h.

Table 5.3. Composition of the aqueous ternary systems of G-Az and G-NaCl and quaternary systems at 0.22% G/A. Weight of each component in 100 g of dispersion. (G, guar gum; Az, sugar; S, sucrose; A, water)

	G-Az0	G-Az1	G-Az2	G-Az3	G-NaCl	G-S3-NaCl
G (g)	0.200	0.200	0.183	0.157	0.200	0.157
Az (g)	---	9.072	16.636	28.527	---	28.527
A (g)	99.780	90.728	83.181	71.316	99.780	71.316
G/Az (%)	---	2.205	1.100	0.550	---	0.550
Az/A (%)	---	10.00	20.00	40.00	---	40.00
NaCl (g)	---	---	---	---	1.000	1.000

Table 5.4. Composition of the aqueous ternary systems of G-S3 and G-NaCl and quaternary system at 0.79% G/A. Weight of each component in 100 g of dispersion. (G, guar gum; S, sucrose; A, water)

	G-S0	G-S3	G-NaCl	G-S3-NaCl
G (g)	0.784	0.561	0.784	0.561
Az (g)	---	28.411	---	28.411
A (g)	99.21	71.028	99.21	71.028
G/Az (%)	---	1.97	---	1.97
Az/A (%)	---	40.00	---	40.00
NaCl (g)	---	---	1.000	1.000

Table 5.5. Composition of the aqueous ternary systems of T-Az and T-NaCl and quaternary system at 0.25% T/A. Weight of each component in 100 g of dispersion. (T, tragacanth gum; Az, sugar; S, sucrose; A, water)

	T-Az0	T-Az1	T-Az2	T-Az3	T-NaCl	T-S3-NaCl
T (g)	0.249	0.227	0.208	0.178	0.249	0.178
Az (g)	--	9.070	16.632	28.520	--	28.520
A (g)	99.750	90.703	83.160	71.301	99.750	71.301
T/Az (%)	--	2.50	1.25	0.62	---	0.62
Az/A (%)	--	10.00	20.00	40.00	---	40.00
NaCl (g)	---	---	---	---	1.000	1.000

Table 5.6. Composition of the aqueous ternary systems of T-S and T-NaCl and quaternary systems at 0.92% T/A. Weight of each component in 100 g of dispersion. (T, tragacanth gum; S, sucrose; A, water)

	T-S0	T-S3	T-NaCl	T-S3-NaCl
T (g)	0.911	0.656	0.911	0.656
S (g)	---	28.384	---	28.384
A (g)	99.08	70.960	99.08	70.960
T/S (%)	---	2.31	---	2.31
S/A (%)	---	40.00	---	40.00
NaCl (g)	---	---	1.000	1.000

Los **sistemas ternarios de hidrocoloide-cloruro de sodio** se prepararon por peso a concentración nominal de polímero constante (2,5 y 10 g L⁻¹) a partir de la dispersión matriz de las gomas correspondientes de la misma concentración (Tabla 5.4 y 5.6). Se emplearon cuatro niveles de concentración de cloruro de sodio (0; 0,1; 0,6 y 1,0%). Los componentes se mezclaron mediante agitación (1400 rpm) durante 30 min y se almacenaron a 4 °C durante 12h, hasta la realización de los ensayos reológicos.

Los **sistemas cuaternarios agua-hidrocoloide-sacarosa-cloruro de sodio** (guar-sacarosa-cloruro de sodio y tragacanto-sacarosa-cloruro de sodio, designados como G-S-NaCl y T-S-NaCl, respectivamente), se prepararon a concentración nominal de hidrocoloide de 2,5 y 10,0 g L⁻¹, al nivel de concentración mayor de sacarosa y cloruro de sodio (S/A 40% y 1,0%, respectivamente) (Tablas 5.3 a 5.6), a partir de la adición de cloruro de sodio a los sistemas hidrocoloide-sacarosa correspondientes y realizando la mezcla mediante agitación durante 30 min.

5.2 EQUIPOS. METODOLOGÍA

En este capítulo se describen los aspectos más importantes relativos a los equipos de experimentación empleados y a los procedimientos experimentales aplicados en la realización de los ensayos.

5.2.1 Viscosímetro capilar

Para la determinación experimental de la viscosidad cinemática de los sistemas diluidos, se dispuso de un viscosímetro automático tipo Ubbelohde (AVS 350, Schott-Geräte, GmbH, Alemania) acoplado a un sistema de control de temperatura (baño termostático, Digiterm 3000542, P-Selecta, España) de precisión $\pm 0,1$ °C. El equipo está compuesto por un tubo capilar, un soporte y un panel de control. El esquema detallado del tubo capilar se presenta en la Fig. 1. El dispositivo está compuesto por tres secciones o tubuladuras (1: tubo con capilar, 2: tubo de ventilación y 3: tubo de llenado). El líquido de ensayo se alimenta al depósito inferior (4) del cual pasa al reservorio (5). Entre la línea inferior (6) y la superior (8) se encuentra la sección capilar (7). En un nivel superior se encuentra el bulbo temporizador (8) y el reservorio superior (9). En la parte superior e inferior del bulbo se encuentran impresas las marcas de paso M_1 y M_2 , que además de definir el volumen de paso de la muestra, definen la presión hidrostática media.

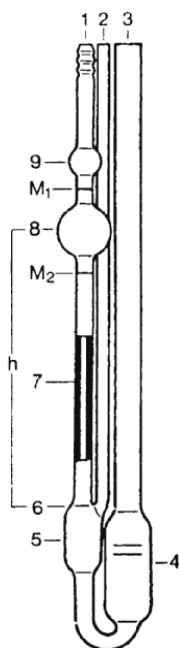


Fig. 5.1. Capillar tube of the Ubbelohde viscometer

Las medidas realizadas por el equipo corresponden al tiempo de paso (s) del fluido en estudio, entre las dos marcas del capilar de diámetro y longitud estandarizados. El fundamento de la técnica está basado en la ley de Hagen-Poiseuille, por lo que el flujo debe ser laminar y el comportamiento de los fluidos de tipo newtoniano. La determinación de los valores de viscosidad cinemática, ν ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), se realiza a partir de la aplicación de la siguiente ecuación:

$$\nu = K_{cp}(t - \theta) \quad (5.1)$$

donde K_{cp} ($\text{m}^2 \text{s}^{-2}$) es la constante específica del tubo capilar, t (s) es el tiempo de paso y θ el factor de corrección de Hagenbach definido para cada capilar y tiempo de paso.

La selección del tubo capilar se realiza de manera que la incertidumbre inherente a la corrección de la energía cinemática (corrección de Hagenbach-Couette) no supere el error aceptado para la medición del tiempo de paso.

i) Calibración

Los capilares utilizados se calibraron en el rango de temperaturas de estudio, utilizando agua tridestilada. Se determinó la constante K_{cp} específica de cada capilar a partir de los datos experimentales de la viscosidad cinemática del agua, para la cual existen algunas correlaciones semiempíricas que permiten obtener los valores de viscosidad cinemática ν , a diferentes temperaturas. Entre ellas se cita el trabajo de Moreira et al. (2003) que aporta la Ec. 5.2 junto con los valores experimentales de la viscosidad cinemática y la densidad a diferentes temperaturas (Tabla 5.7).

$$\nu = 0,09607 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{2,900}{(T/273,1)^3}\right) \quad (5.2)$$

Table 5.7. Values of the kinematic viscosity and density of water at different temperatures (Eq. 5.2) (Moreira et al., 2003)

$T, ^\circ\text{C}$	$\mu^a \cdot 10^3, \text{Pa s}$	$\rho^a, \text{kg m}^{-3}$	$\nu^b \cdot 10^6, \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
25	0.8904	0.9970	0.8933
35	0.7194	0.9940	0.7240
45	0.5960	0.9902	0.6020
55	0.5040	0.9857	0.5116
65	0.4335	0.9806	0.4429

^a(Weast y Astle, 1982); ^b(Moreira et al., 2003)

ii) Determinación de la viscosidad cinemática

Mediante la técnica de viscosimetría capilar se ensayaron los sistemas en el rango diluido de concentraciones nominales de 1 a 0,1 g L⁻¹ en los sistemas binarios y de 0,01 a 0,1 g L⁻¹ en los sistemas ternarios; a las temperaturas de 25,0, 35,0, 45,0 y 55,0 ± 0,1 °C. Se realizaron como mínimo cinco mediciones del tiempo de paso para cada muestra *i* a cada nivel de concentración C_i y cada nivel de temperatura T , aplicando el criterio de desviación entre datos inferior al 0,5%.

iii) Determinación de la viscosidad intrínseca

La viscosidad intrínseca se determinó para cada sistema acuoso binario a partir de la medición de las viscosidades cinemáticas en el rango de concentración diluido y el cálculo de η_{sp}, η_r y su estimación se corresponde con la ordenada en el origen obtenida por extrapolación de las dos funciones lineales de Huggins y de Kraemer (Ecs. 4.8 y 4.9).

5.2.2 Reómetro de esfuerzo controlado

Las determinaciones reológicas en modo rotacional y oscilatorio se llevaron a cabo mediante un reómetro de esfuerzo controlado (MCR 301, Anton Paar Physica, Austria) (Fig. 5.2) con sensor de placas paralelas (diámetro 50 mm), control “true gap” y sistema Peltier de control de temperatura ($\pm 0,01$ °C). El equipo puede operar además en modo de esfuerzo controlado, en modo simulado de velocidad constante. La unidad del MCR 301 consta de un motor de “torque” y un sensor de deflexión. El equipo tiene un control de “gap” automático que permite detectar la variación de este parámetro y recalculer los valores en función del valor real de este parámetro. El rango de operación de velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) está entre 10^{-7} y 3000 min^{-1} y de velocidad angular (ω) 10^{-5} a 628 rad s^{-1} . El sistema Peltier de control de temperatura opera entre -40 a 200 °C. Como sistemas de apoyo para la operación del equipo se requiere un suministro de aire filtrado (seco, libre de partículas y aceite) a una presión recomendada de 5 bar y un baño de agua como sistema de refrigeración. El instrumento dispone de un software de control (Rheoplus®, Anton Paar GmbH, Alemania) para la adquisición, registro, evaluación y presentación del conjunto de mediciones.

Todos los ensayos fueron realizados en modo de esfuerzo controlado.



Fig. 5.2. Stress controlled rheometer (MCR 301, Paar Physica)

i) Establecimiento de las variables de operación

Los sistemas en el rango concentrado, se ensayaron mediante la técnica de reometría de esfuerzo controlado en el rango de concentraciones nominales de $1,0$ a $15,0 \text{ g L}^{-1}$ en los sistemas binarios de las gomas guar y tragacanto a las temperaturas de $5,0$; $15,0$; $25,0$; $35,0$; $45,0$ y $55,0 \pm 0,1$ °C y de $1,0$ a $20,0 \text{ g L}^{-1}$ en el sistema binario de metilcelulosa a las temperaturas de $5,0$; $15,0$; $25,0$ y $35 \pm 0,1$ °C.

Se ensayaron muestras frescas, a menos de que se indiquen otras condiciones. La muestra se homogenizó antes de tomar una parte representativa para los ensayos reológicos. Para la realización de los ensayos, las muestras se colocan en la placa inferior y la placa superior se desplaza en el plano vertical hasta la distancia de separación de placas fijada mediante control a través del ordenador. La cantidad en exceso se retira para obtener un menisco alrededor de las placas, como indica el fabricante. Se empleó parafina líquida para cubrir la superficie expuesta al ambiente, con el fin de evitar la evaporación. En todos los ensayos, la muestra dispuesta entre las placas se equilibró durante un tiempo establecido a la temperatura de estudio.

En el ensayo de los sistemas que contienen metilcelulosa se incluyó una etapa de cizalla previa a la realización del ensayo reológico a manera de preparación de la muestra con el propósito de tener el mismo historial mecánico y evitar la falta de reproducibilidad en los resultados asociada al comportamiento de fluido estructurado que presenta.

ii) Calibración

La calibración certificada del equipo fue aportada por el fabricante. Como parte de algunos ensayos complementarios, se llevaron a cabo las mediciones en el rango de viscosidad de los sistemas de estudio, mediante patrones reológicos estándar certificados de viscosidad 9,6, 46,7 y 480 mPa s a 25 °C, obteniendo resultados dentro de especificaciones en todos los casos.

5.2.2.1 Ensayos en flujo estacionario

Se estableció un protocolo para algunas de las condiciones experimentales que deben ajustarse en función de las variables estudiadas. Respecto a la variable concentración, los ensayos se realizaron a un valor de separación entre placas (*gap*) de 1 mm para las dispersiones de mayor concentración (10-20 g L⁻¹); para concentraciones inferiores, se establecieron valores de *gap* de 0,75 mm para concentración de 7,5 y 5,0 g L⁻¹; 0,50 mm para concentración 2,5 g L⁻¹ y 0,30 mm para 1,0 g L⁻¹. El valor del límite inferior de la velocidad de cizalla se corresponde con la obtención de valores de “torque” dentro de las especificaciones del equipo (“torque” mínimo 0,1 μN m) y resultados reproducibles entre ensayos originales y réplicas.

Algunos ensayos previos para evaluar ciclos de histéresis y confirmar que las curvas de flujo obtenidas corresponden al estado estacionario se llevaron a cabo. De acuerdo con los resultados obtenidos en esta etapa preliminar se estableció que para todos los sistemas ensayados, las curvas de flujo deberían realizarse en sentido decreciente para obtener resultados reproducibles. Estas conclusiones están de acuerdo con otros estudios realizados en dispersiones de hidrocoloides (Rayment et al., 2000). A partir de esta evaluación preliminar, se elaboró un protocolo experimental general para los ensayos reológicos de los sistemas ensayados, que permitió asegurar la obtención de resultados reproducibles.

Las curvas de flujo en estado estacionario se realizaron por duplicado para cada variable o combinación de variables ensayada, en el rango de velocidad de cizalla de 0,01 a 1000 s⁻¹, cuando se obtuvieron valores válidos de “torque” a velocidades de cizalla bajas. La verificación del estado estacionario es efectuada automáticamente por el equipo. El

“torque” se impuso en forma de rampa logarítmica, con el fin de disminuir la aceleración inicial y los efectos debidos a la inercia del instrumento (Sittikiyothin et al., 2005). Adicionalmente, se realizaron ensayos transitorios de viscosidad en función del tiempo a velocidad de cizalla constante (a diferentes valores en el rango de velocidad de cizalla ensayado), como una forma alternativa de construir las curvas de flujo en estado estacionario y determinar los tiempos de relajación a través de la exaltación del esfuerzo (*stress overshoot*).

5.2.2.2 Ensayos en flujo oscilatorio

Se realizaron ensayos de barrido de deformación (G' vs. γ) en el rango 0,01 a 100 % a la frecuencia estándar de 1 Hz y a la temperatura de ensayo en cada caso, para determinar el intervalo de deformación correspondiente al comportamiento viscoelástico lineal, en el que el esfuerzo cortante varía linealmente con la deformación aplicada. El criterio aplicado para la definición del rango viscoelástico lineal fue de una desviación entre los valores de G' inferior al 2,0%.

Los ensayos de barrido de frecuencia se realizaron a un valor de deformación dentro del intervalo viscoelástico lineal previamente determinado (γ 3% para tragacanto y 5% para guar y metilcelulosa), en el rango de frecuencia angular de 100 a 0,1 rad s⁻¹ a la temperatura de estudio. Las funciones del material obtenidas como resultados de este ensayo son: esfuerzo cortante, ángulo de fase, deformación y “torque”. A partir de estas determinaciones, el software de control calcula las funciones derivadas: módulo elástico y viscoso, tangente del ángulo de fase, viscosidad compleja y módulo complejo, entre otras.

Como verificación adicional de las condiciones de viscoelasticidad lineal y de la estabilidad de la muestra, para cada variable experimental ensayada el barrido de frecuencia se realizó en sentido decreciente-creciente de la frecuencia angular, con el propósito de comprobar la superposición satisfactoria de los espectros y que no se produce ninguna alteración de la muestra.

5.2.3 Tensiómetro

Medida de la tensión superficial

Esta propiedad se determina mediante equipos denominados genéricamente, tensiómetros. Estos aparatos hacen uso de un elemento metálico (normalmente de platino) de forma y dimensiones geométricas definidas con exactitud que establecen un contacto con el líquido cuya tensión superficial se quiere medir. Los elementos más comunes son el anillo Du Noüy y la placa de Wilhelmy.

Método del anillo Du Noüy

Este método emplea la interacción de un anillo de platino con la superficie a evaluar. El anillo se sumerge por debajo de la interfase y posteriormente se eleva, elevando consigo un menisco del líquido (Fig. 5.3). El volumen y en correspondencia la fuerza ejercida alcanza un valor máximo y desciende antes de que tenga lugar la ruptura de la película, como se representa en la Fig. 5.3.

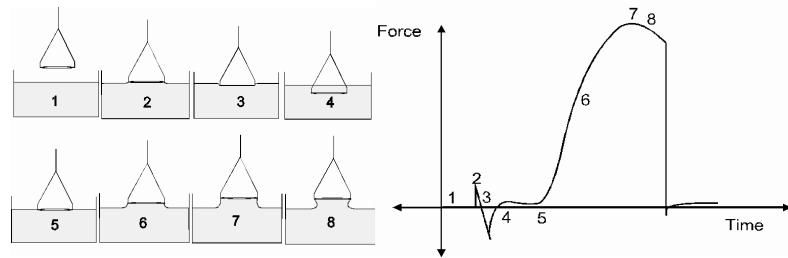


Fig. 5.3. Scheme of the sequence of measurement with the Du Noüy ring method

El cálculo de la tensión superficial o interfacial por esta técnica está basado en la medición de la máxima fuerza alcanzada, siguiendo la ecuación, (Harkins y Jordan, 1930).

$$\sigma_{ts} = \frac{F_{max}}{4\pi R_r f(r, R_r, \rho)} \quad (5.3)$$

donde se relaciona el valor de fuerza máxima (F_{max} , mN), el radio del anillo (R_r , m), el factor de corrección del anillo dependiente de la geometría del anillo y la densidad (f , -), el espesor del anillo (r , m) y la densidad de la muestra (ρ , kg m^{-3}).

Método de la placa de Wilhelmy

Este método realiza la medición de la tensión superficial a partir de la interacción de una placa de platino con la superficie a evaluar. Los cálculos en esta técnica están basados en la geometría de la placa completamente humedecida en la disolución, no sumergida y en contacto con la fase líquida, de acuerdo con la Fig. 5.4.

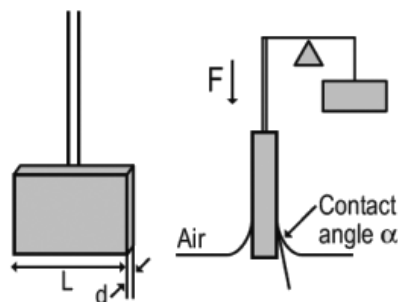


Fig. 5.4. Scheme of the surface tension measurement using the plate method

En la práctica puede asumirse el mojado completo (ángulo de contacto cero) pues el ángulo de contacto entre la placa y la superficie es raras veces se mide. Cuando la placa se extrae posteriormente del líquido, se registra la fuerza que se emplea para calcular la tensión superficial mediante la ecuación de Wilhelmy:

$$\sigma_{ts} = \frac{F}{2(L + d) \cos(\alpha)} \quad (5.4)$$

Experimental

que correlaciona la fuerza medida (F , mN), la longitud mojada de la placa Wilhelmy (L , m), el ángulo de contacto entre la fase líquida y la placa (α , rad) y el espesor de la placa (d , m).

Existen numerosos métodos disponibles para la medida de la tensión superficial, que se fundamentan en la determinación de la fuerza ejercida en la superficie del líquido. Entre aquellos más frecuentemente empleados en el estudio de disoluciones de polímeros están los métodos de la gota pendiente, presión de burbuja y ascenso capilar, entre otros.

Las medidas de tensión superficial (σ_{ls} , mN m⁻¹) fueron determinadas en un tensiómetro automático (Lauda TC2) (Fig. 5.5) empleando el método del anillo Du Noüy, acoplado a un baño termostático (Lauda Ecoline Staredition RE 100) con un rango de operación de -10 a 150 °C y precisión de $\pm 0,02$ °C.

El equipo consta de una celda de carga de alta resolución y un motor de corriente continua que permite el movimiento de la superficie de soporte en 10 velocidades ajustables. La medida de la fuerza libre de desplazamiento se logra a través de una compensación electromagnética de los transmisores de la fuerza desde el material ensayado a un haz de medición, con una precisión de $\pm 0,01$ mN m⁻¹. La intensidad requerida para realizarlo es directamente proporcional a la fuerza, que por conversión es transformada en los valores de tensión superficial. La determinación de la posición de medida se realiza a través de un detector electrónico.



Fig. 5.5. Automatic tensiometer (TD 2, Lauda)

i) Calibración

Antes de efectuar las mediciones es preciso emplear la función de tara con un peso patrón. Se realizaron mediciones de la tensión superficial de agua destilada a diferentes temperaturas, disoluciones de cloruro de sodio a diferentes concentraciones (20 °C) y

acetona con el propósito de verificar la correcta operación del equipo y la validez de las mediciones. Los valores obtenidos corresponden a los valores aportados en la bibliografía con una desviación estándar relativa máxima de 0,3 %, para los sistemas ensayados.

ii) Determinación de la tensión superficial

Previo a cada ensayo se realizó la limpieza del anillo con agua y acetona. Se efectuaron como mínimo cuatro mediciones de la tensión superficial para cada muestra i a cada nivel de concentración C_i y cada nivel de temperatura T , aplicando el criterio de desviación entre datos inferior al 0,25% y calculando el valor medio para el análisis de los datos experimentales.

Las muestras se dispusieron en el recipiente provisto con el equipo, cubierto y adaptado al baño termostático, equilibrando a la temperatura de ensayo. Se dispone el anillo suspendido y se desplaza el conjunto de la muestra hasta que el anillo entra en contacto con la superficie. La medición se realiza en varios movimientos del anillo, hasta lograr la estabilización del valor máximo de fuerza medido. Se empleó la misma muestra para los ensayos a diferentes temperaturas.

Existen cuatro parámetros ajustables para realizar la medición: velocidad de movimiento, tiempo de ruptura entre cada movimiento, posición del anillo en la ruptura e incertidumbre de la medida. Estos parámetros fueron seleccionados mediante varios ensayos en dispersiones acuosas de goma guar y se resumen en la Tabla 5.8.

Table 5.8. Measurement parameters of surface tension

Speed	2/10, -
Break time	1 min – 3min
Ring break position	20 %
Uncertainty	$\pm 0,05 \text{ mN m}^{-1}$

Se seleccionó la velocidad de ruptura 2, optimizando el tiempo de medida. Valores inferiores prolongan innecesariamente el tiempo de medición y valores mayores interfieren con la estabilización de la medida de tensión superficial.

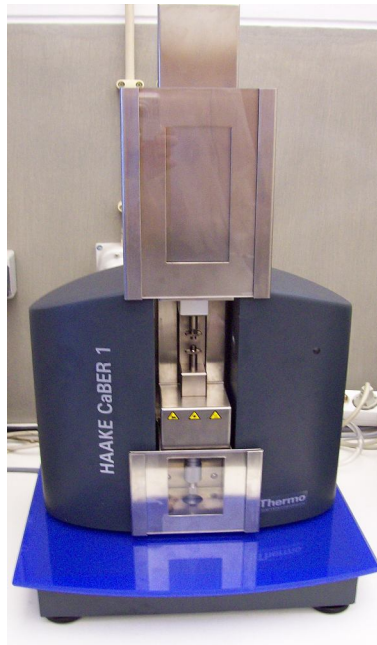
La posición de ruptura del anillo se fijó en un 20% entre la superficie del líquido y la posición en el límite superior. A valores inferiores, las muestras de menor viscosidad cubren el anillo y a valores mayores la estructura de la superficie se deforma.

La variación del tiempo de ruptura fue necesaria según la viscosidad de las muestras. A un tiempo mayor, pueden ocurrir interacciones con el ambiente que influyen la medida, como en el caso del agua. En contraste, a tiempos muy pequeños no se logra estabilizar la superficie para realizar medidas reproducibles. Se establecieron como adecuados un tiempo de 3 min para las muestras de mayor viscosidad y de 1 min para aquellas de menor viscosidad.

5.2.4 Reómetro extensional

La caracterización de las propiedades en flujo extensional se llevó a cabo mediante un reómetro extensional de ruptura capilar, Capillary Breakup Extensional Rheometer (Haake CaBER1) (Thermo Haake GmbH, Alemania), con sistema de placas paralelas ($D_0 = 6$ mm) (Fig. 5.4a y 5.4b) y altura de separación (h_f) ajustable entre 8 y 15 mm. El instrumento dispone de software de control (Haake CaBER V.450[®], Thermo Haake GmbH, Alemania) para adquisición, registro, evaluación y presentación de las medidas.

a)



b)



Fig. 5.6. a) Capillary Breakup Extensional Rheometer (CaBER), b) Detail of the plates

Previo a la realización de estos ensayos se realizó la determinación de la tensión superficial de las muestras en el rango de concentración de trabajo a 25 °C. Para efectuar las mediciones, una vez dispuesta la muestra entre las placas a la distancia de separación fijada, la placa superior asciende hasta la altura final en el tiempo de separación y el software del equipo registra el diámetro del filamento formado, $D(t)$, en el punto medio del eje axial entre placas, en función del tiempo, mediante un láser infrarrojo cercano con resolución de aproximadamente 20 μm . Para el control de temperatura se empleó un baño de agua termostático con precisión de $\pm 0,1$ °C.

i) Determinación de la viscosidad extensional

Todos los ensayos en flujo extensional se realizaron a 25 °C. Las muestras se disponen sobre la placa inferior con ayuda de una espátula teniendo la precaución de evitar la presencia de burbujas de aire. La placa superior se desplaza hasta la altura de medición a través del software de control y se verifica la formación de un filamento. Para efectuar la medición, la placa superior asciende y barre, con un perfil de velocidad exponencial, la altura de separación de placas en el tiempo preestablecido (50 ms). Con el propósito de definir las condiciones experimentales, se realizaron ensayos a tres niveles de altura de separación (8,5; 12 y 15 mm), partiendo de una separación inicial, h_0 , entre placas de 2,0 mm (para obtener una relación inicial de aspecto Λ_0 de 0,5) (Duxenneuner et al., 2008; Chan et al., 2009; Rodd et al., 2005). Estas condiciones experimentales determinaron un diámetro inicial del filamento inmediatamente después de la finalización de la etapa de separación de las placas en el rango de 1,0-1,5 mm, para así asegurar que las fuerzas capilares predominan frente a las fuerzas gravitacionales. Esto es necesario para que el puente líquido esté controlado únicamente por el correspondiente balance de fuerzas capilares y viscoelásticas. Se realizó un mínimo de tres ensayos por cada muestra.

La única medida que se realiza es la disminución del diámetro con el tiempo, $D(t)$, en el punto medio de altura del filamento, siendo el conjunto de datos experimentales aplicados en los cálculos, desde D_i (interrupción de la elongación) hasta 0 (ruptura), como se presenta en la Fig. 5.7.

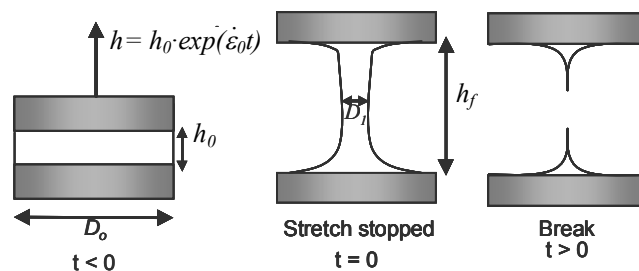


Fig. 5.7. Diagram of capillary breakup extensional rheology (CaBER) experiment

Se considera que la deformación de un elemento de fluido en plano axial del puente formado es puramente uniaxial. Durante este proceso, tienen lugar esfuerzos extensionales importantes hasta la rotura del filamento. Las bases teóricas del estrechamiento capilar de filamentos de fluidos han sido ya bien establecidas (Entov y Hinch, 1997). A partir de los cambios en el diámetro del filamento en función del tiempo, $D(t)$, la escala de tiempo característica para los esfuerzos viscoelásticos en flujo

elongacional uniaxial λ_E (Ec. 5.5), la velocidad de deformación $\dot{\varepsilon}_h$ (Ec. 5.6), el esfuerzo de tensión σ_E (Ec. 5.7) y la viscosidad extensional aparente η_E (Ec. 5.8) pueden calcularse a través de ecuaciones simplificadas (McKinley y Tripathi, 2000; Kheirandish et al., 2008), según :

$$\frac{D(t)}{D_1} = \exp\left(\frac{-t}{3\lambda_E}\right) \quad (5.5)$$

$$\dot{\varepsilon}_h = \frac{-2}{D(t)} \frac{dD(t)}{dt} \quad (5.6)$$

$$\sigma_E = \frac{2\sigma_{ts}}{D(t)} \quad (5.7)$$

$$\eta_E = \frac{-\sigma_{ts}}{\frac{dD(t)}{dt}} \quad (5.8)$$

donde σ_{ts} es la tensión superficial del fluido. El tiempo justamente después de cesar el movimiento del plato se define como $t = 0$ y el correspondiente diámetro del filamento se denomina D_1 , que se emplea para calcular la deformación de Hencky, $\varepsilon_h(t)$, definida por:

$$\varepsilon_h(t) = 2\ln\left(\frac{D_1}{D(t)}\right) \quad (5.9)$$

5.2.5 Refractómetro

El índice de refracción fue determinado empleando un refractómetro digital Abbe DR-A1 acondicionado con un baño termostático Digiterm 100 para el control de temperatura ($\pm 0,05$). El rango de medición del equipo varía desde 1,3000 a 1,7100 con precisión de $\pm 0,0002$ en un rango de temperatura de 15 a 50 °C. La medición consiste en situar la línea guía de refracción en las líneas transversales y efectuar la lectura del índice de refracción y la temperatura en la pantalla digital.

i) Calibración

El ajuste del punto de referencia se realiza en el modo *ajuste* del equipo, empleando agua destilada, ubicando la línea guía en el punto de intersección de las líneas transversales y presionando la tecla SET. La calibración del equipo se realiza automáticamente con el valor de referencia del agua destilada a la temperatura de medición. La calibración se realizó satisfactoriamente a diferentes temperaturas (15; 20; 25 y 30 °C), comprobando los resultados obtenidos con los datos bibliográficos (Weast, 1982).

ii) Determinación del índice de refracción. Estimación de la concentración efectiva de los sistemas de las gomas guar y tragacanto a 25 °C

El índice de refracción es una propiedad óptica que representa las características eléctricas de un medio y que se emplea frecuentemente en la caracterización de disoluciones de azúcares y polisacáridos como criterio de identidad y pureza y en la determinación de la concentración y la densidad (Gallova, 1992).

En este tipo de materiales de origen natural, la determinación de la concentración de material soluble (concentración efectiva) determina muchas de las propiedades físicas de interés y aplicación práctica, como es el caso de la viscosidad. Por otra parte, la afinidad de estos materiales por el agua, les caracteriza como materiales higroscópicos, lo que representa una dificultad experimental relacionada con la medida de una cantidad exacta de material, produciendo una variación en la concentración efectiva de los sistemas.

Un estudio reciente en sistemas acuosos de goma guar ha explorado la técnica de refractometría como alternativa para la determinación indirecta de la concentración, obteniendo resultados exactos y reproducibles ($\pm 0,5\%$), además de ser un método sencillo, seguro y que no involucra variables adicionales que puedan conducir a error en los resultados (Ng et al., 2009).

Para realizar la medición, la muestra se dispone en la superficie prismática principal del equipo, cerrando el segundo prisma y permitiendo, con el transcurso del tiempo, que el líquido alcance la temperatura de ensayo. La línea guía se ajusta para superponerla con el punto de intersección de la línea transversal y la medición se realiza directamente en la pantalla digital.

A continuación se presentan los resultados obtenidos por la técnica de refractometría y las correlaciones correspondientes con la concentración, que se emplearon en este trabajo de Tesis como un método alternativo a la determinación del residuo seco para la determinación de la concentración de los sistemas de las gomas guar y tragacanto a 25 °C. En la Fig. 5.8, se representan los datos experimentales correspondientes al índice de refracción de las dispersiones de goma guar de diferente concentración (2; 4; 6; 8; 9,7 y 14,5 g L⁻¹) a 25 °C.

A partir de los datos determinados para el índice de refracción en función de la concentración de goma guar a la temperatura de 25 °C, se obtuvo la correlación lineal (Ec. 5.10), que permite obtener la concentración de un sistema acuoso de goma guar a partir de los datos experimentales del índice de refracción de la muestra n_{ir} y del agua n_0 , a 25 °C.

$$n_{ir} = 1,4 \cdot 10^{-4} C + n_0 \quad R^2 = 0,999 \quad (5.10)$$

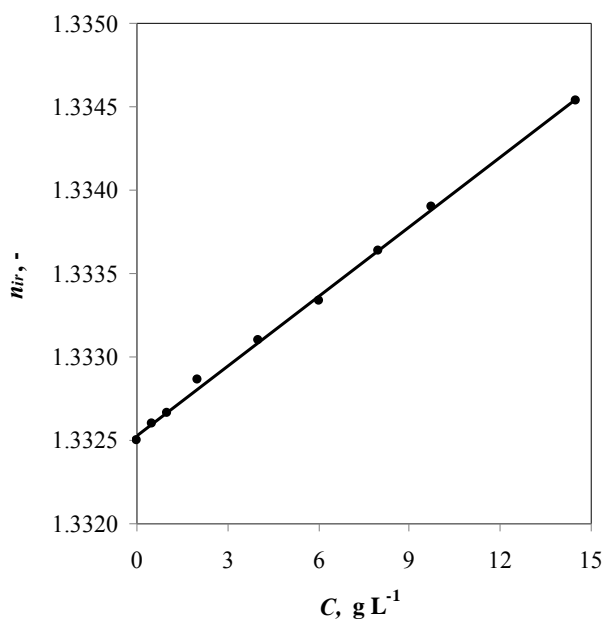


Fig. 5.8. Experimental data and correlation (Eq. 5.10) of the refractive index as function of polymer concentration for systems of guar gum. (—) correlation $n_{ir} = f(C)$

Los datos experimentales de índice de refracción de las dispersiones de goma tragacanto se representan en función de la concentración de polímero (0,1; 1; 2; 3; 6; 8,4; 11,2; 14,1 g L^{-1}) a 25 °C en la Fig. 5.9.

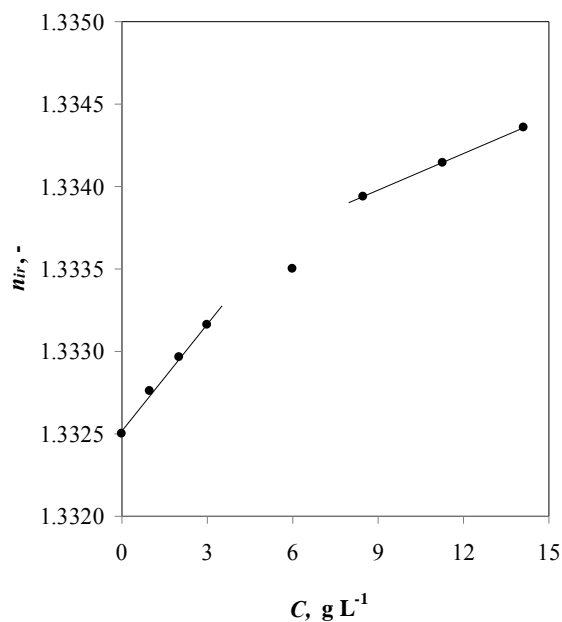


Fig. 5.9. Experimental data and correlation (Eq. 5.11) of the refractive index as function of polymer concentration for systems of tragacanth gum. (—) correlation $n_{ir} = f(C)$

A diferencia de los sistemas de goma guar se diferencian dos dependencias de tipo lineal con la concentración. La primera evolución lineal correspondiente a bajas concentraciones es similar a la obtenida en los sistemas de goma guar, obteniendo la ecuación de ajuste:

$$n_{ir} = 2,0 \cdot 10^{-4} C + n_0 \quad R^2 = 0,995 \quad (5.11)$$

El punto de entrecruzamiento entre las dos funciones lineales corresponde a la concentración crítica ($C_C = 5,33 \text{ g L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Es de mencionar que este valor fue muy próximo al determinado a través de la tensión superficial ($5,32 \text{ g L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$), lo que permite establecer la validez y confiabilidad en la determinación del parámetro C_C a través de las dos técnicas.

El principio de medición de la técnica del índice de refracción se fundamenta en la distribución de la radiación electromagnética causada por los átomos o moléculas del medio. La dependencia observada a concentraciones de polímero superiores al parámetro C_C no fue correlacionada con la concentración, pues la técnica de índice de refracción no es adecuada en este rango. No obstante, es importante mencionar que este rango de concentración ($C > C_C$) es útil en algunas aplicaciones alimentarias y en otro tipo de industrias, con lo que se constituye en un método rápido, sencillo y económico para la determinación indirecta de la concentración de estos sistemas que presentan variaciones en la concentración debido al carácter altamente higroscópico del hidrocoloide. Alternativamente, para sistemas de mayor concentración resulta de gran interés práctico la determinación indirecta de la concentración a partir de la medición de la tensión superficial (Ec. 4.75, en el rango de concentración de $0\text{-}6 \text{ g L}^{-1}$).

La Ec. 5.11 permite la obtención del índice de refracción de las dispersiones de goma tragacanto a bajas concentraciones ($\leq 3 \text{ g L}^{-1}$), de forma similar que la correlación obtenida para los sistemas de goma guar, con una desviación máxima de 0,0001 unidades (que se corresponde con la precisión de medición del equipo).

5.3 TRATAMIENTO DE DATOS Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los datos experimentales obtenidos por la técnica de reometría fueron evaluados a través de los modelos reológicos de Ostwald de Waele, Cross, Carreau, y Herschel-Bulkley a través del software del equipo Rheoplus/32 (1992-2007) (versión 3.21, Anton Paar, Alemania). Las correlaciones numéricas y las correlaciones de dos variables se obtuvieron mediante el software Table Curve Windows (1998-2002) (versión 1.0, Jandel scientific, USA). Las correlaciones obtenidas se evaluaron a través de los coeficientes de determinación y el cálculo de las desviaciones relativas.

En la comparación de tratamientos con diferentes variables (tiempo de envejecimiento, pH, efecto del cloruro de sodio) se aplicó el análisis de varianza (ANOVA) de un factor empleando el paquete de análisis estadístico PASW Statistics (v.18, IBM, USA, anteriormente SPSS Statistics). Se evaluaron las medias de los parámetros obtenidos a los diferentes niveles de la variable, en aquellos casos en los que cuantitativamente fue difícil diferenciar la magnitud de un efecto. La significación del factor fue evaluada con

Experimental

los valores críticos de F ($p= 0,05$). En caso de detectarse diferencias significativas, se aplicó la prueba de comparación de Duncan ($p= 0,05$) para establecer las diferencias estadísticas entre las medias de los parámetros a cada nivel de la variable ensayada.

6. SISTEMAS ENSAYADOS

6. SISTEMAS ENSAYADOS

En los organigramas adjuntos se presenta el conjunto de sistemas acuosos estudiados y las condiciones de operación ensayadas.

Particularmente, en la Fig. 6.1 se resume el conjunto de todos los sistemas ensayados, en el que en la columna de la izquierda se presentan de manera individual y de manera combinada los hidrocoloides guar, tragacanto y metilcelulosa; en la columna central de forma individual los azúcares, sacarosa y glucosa, y en la columna de la derecha se presenta la sal. Asimismo, se muestran las combinaciones de cada uno de los hidrocoloides y de cada par de hidrocoloides, bien con la sacarosa, bien con la glucosa. Por último, se presenta las combinaciones de cada uno de los hidrocoloides con la sacarosa y con la sal. De esta forma, es posible obtener una información exhaustiva sobre el comportamiento reológico de los diferentes hidrocoloides y azúcares actuando de forma individual o combinada en sus mezclas acuosas.

6.1 SISTEMAS ACUOSOS DE UN COMPONENTE (*SISTEMAS BINARIOS*)

Se presentan aquí los sistemas acuosos de un soluto, bien hidrocoloide, bien azúcar, y el conjunto de condiciones de operación y propiedades reológicas estudiadas.

6.1.1 Hidrocoloides: Guar, Tragacanto y Metilcelulosa. Ensayos con la concentración, temperatura, tiempo de proceso, tiempo de almacenamiento y pH.

En la Fig. 6.2 (Sistemas Binarios (I)) se muestra el conjunto de sistemas acuosos ensayados de forma individualizada para los diferentes hidrocoloides, guar, tragacanto y metilcelulosa. Se indican las diferentes propiedades reológicas estudiadas, viscosidad cinemática, intrínseca, aparente, módulos de almacenamiento y de pérdidas, tensión superficial y viscosidad extensional. Asimismo, se indican los intervalos de concentración de cada polímero y de temperatura ensayados, así como los rangos de velocidad de cizalla, frecuencia angular, deformación y otros parámetros.

6.1.2 Azúcares: Sacarosa, Glucosa. Cloruro de Sodio

En la Fig. 6.3 (Sistemas Binarios (II)) se muestra el conjunto de sistemas acuosos ensayados de forma individualizada para los diferentes componentes, azúcares y sal comun. Considerando el carácter newtoniano de estos sistemas, se estudian las propiedades reológicas en flujo laminar a través de la técnica de viscosimetría capilar (viscosidades cinemática e intrínseca) a diferentes rangos de concentración y temperatura.

6.2 SISTEMAS ACUOSOS DE DOS COMPONENTES (*SISTEMAS TERNARIOS*): Tragacanto-Guar, Guar-Metilcelulosa, Tragacanto-Metilcelulosa y combinaciones de los sistemas binarios con sacarosa, glucosa y cloruro de sodio. Ensayos a diferentes concentraciones y temperaturas

Los sistemas correspondientes a las combinaciones estudiadas hidrocoloide-hidrocoloide (Sistemas Ternarios (I)), hidrocoloide –sacarosa (Sistemas Ternarios (II)-A), hidrocoloide-glucosa (Sistemas Ternarios (II)-B) e hidrocoloide-sal común (Sistemas Ternarios (II)-C) se muestran, respectivamente en las Figs. 6.4, 6.5, 6.6 y 6.7. Los sistemas hidrocoloide-hidrocoloide corresponden a las mezclas acuosas guar-tragacanto y tragacanto-metilcelulosa. Los sistemas acuosos hidrocoloide-sacarosa corresponden a las combinaciones de este azúcar con la goma guar, la goma tragacanto o la metilcelulosa. Los sistemas acuosos hidrocoloide-glucosa corresponden a las combinaciones de este azúcar con la goma guar, la goma tragacanto o la metilcelulosa. Los sistemas acuosos hidrocoloide-sal común corresponden a las combinaciones de este componente con la goma guar, la goma tragacanto o la metilcelulosa. Se especifican las diferentes propiedades reológicas estudiadas, viscosidad cinemática y aparente y módulos de almacenamiento y de pérdidas. Adicionalmente, para algunos sistemas se determinó la tensión superficial y viscosidad extensional. Asimismo, se indican los intervalos de concentración de cada polímero y de temperatura ensayados, así como los rangos de velocidad de cizalla, frecuencia angular, deformación y otros parámetros.

6.3 SISTEMAS ACUOSOS DE TRES COMPONENTES (*SISTEMAS CUATERNARIOS*): Guar-Sacarosa-Cloruro de sodio y Tragacanto- Sacarosa-Cloruro de sodio

En la Fig. 6.8 (Sistemas Cuaternarios) se muestran, por último, aquellos sistemas resultantes de las mezclas acuosas de hidrocoloides con sacarosa y sal, que se toman como ejemplo de las múltiples combinaciones cuaternarios posibles. Se han elegido dos concentraciones diferenciadas de polímero y dos temperaturas de ensayo. Se muestran las condiciones de operación correspondientes a los ensayos de reometría, indicando los rangos de velocidad de cizalla, frecuencia angular y deformación.

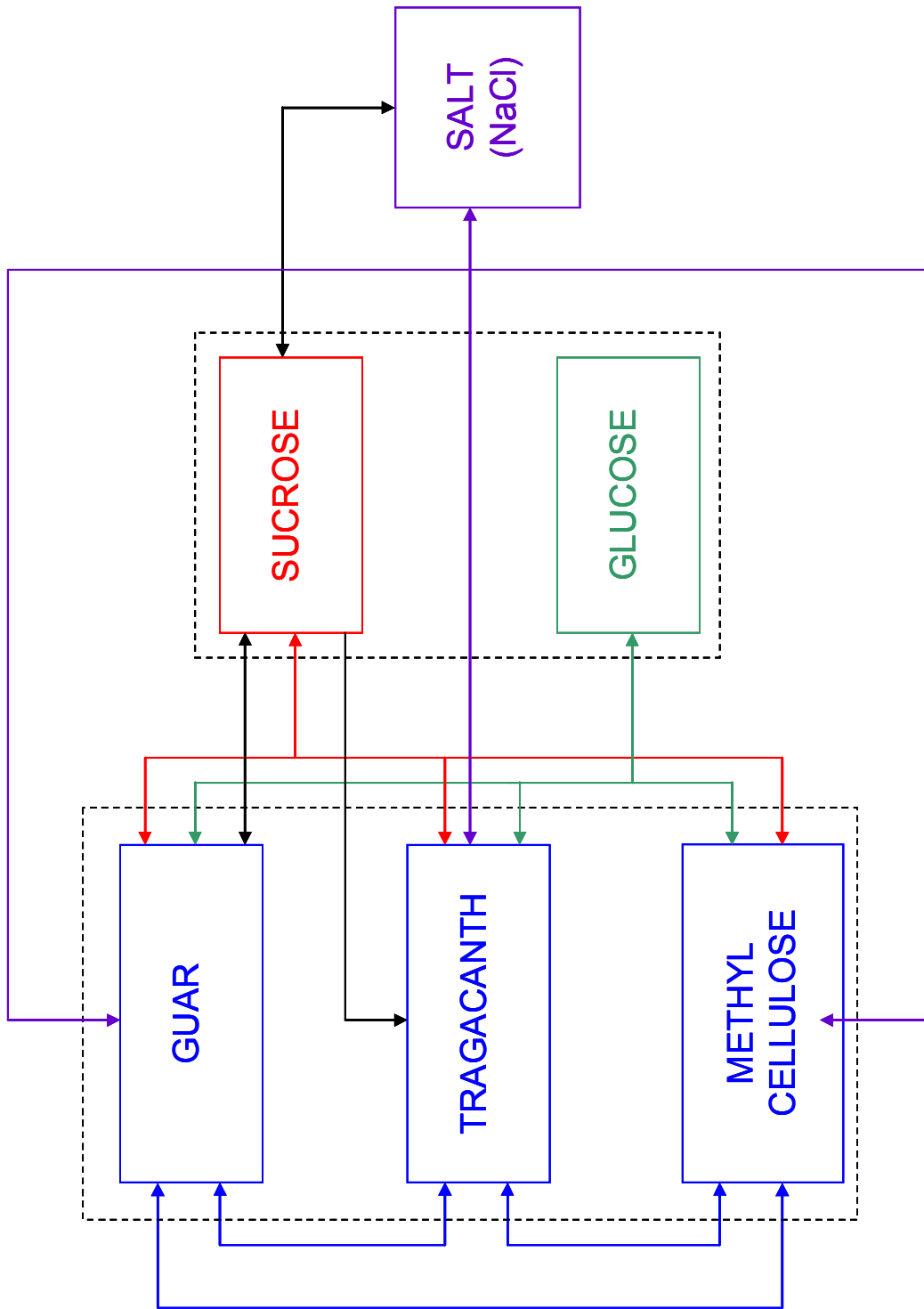


Fig. 6.1. Systems assayed for the rheological characterisation

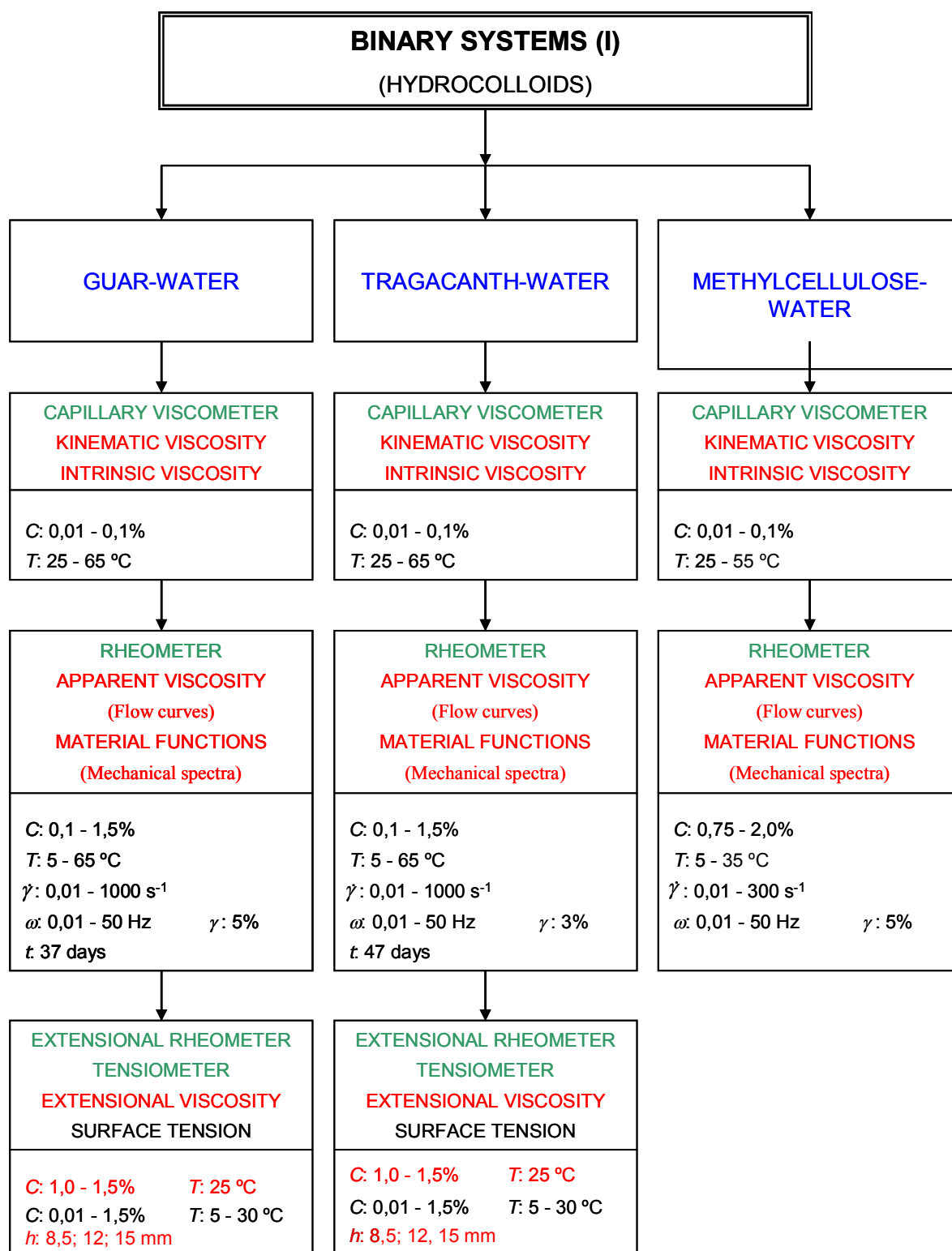


Fig. 6.2. Aqueous systems of a single component. Hydrocolloids: guar, tragacanth and methylcellulose

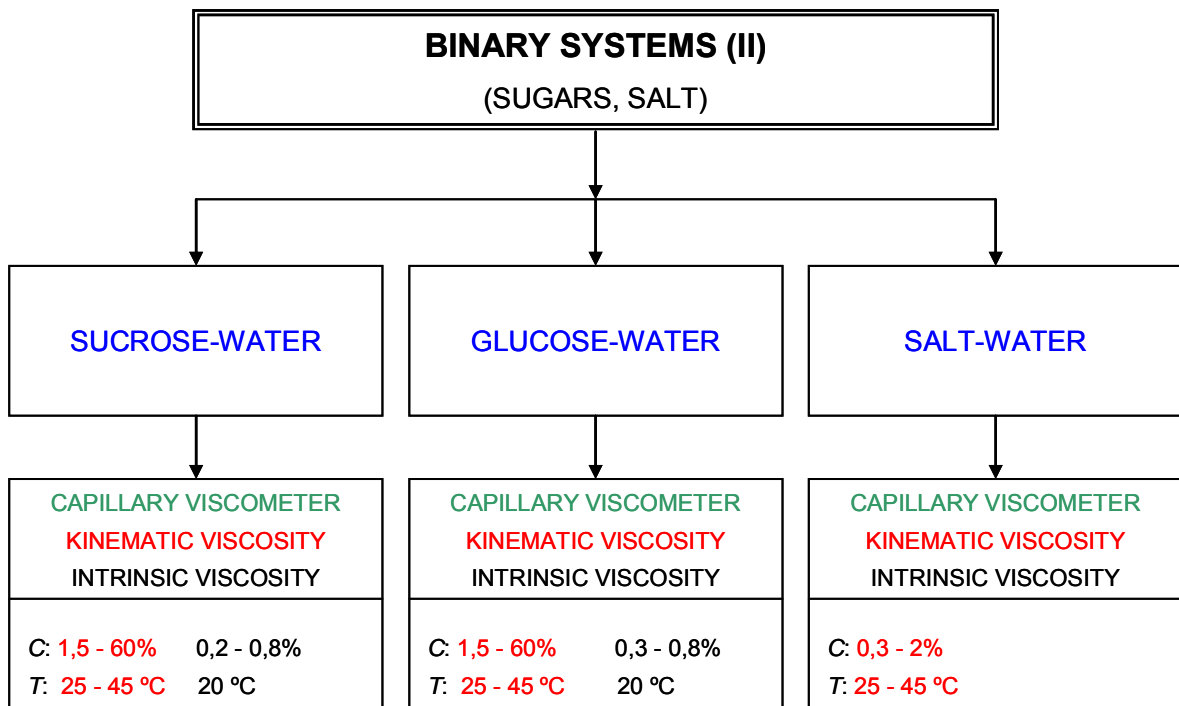


Fig. 6.3. Aqueous systems of a single component. Sugars: sucrose and glucose. Sodium chloride

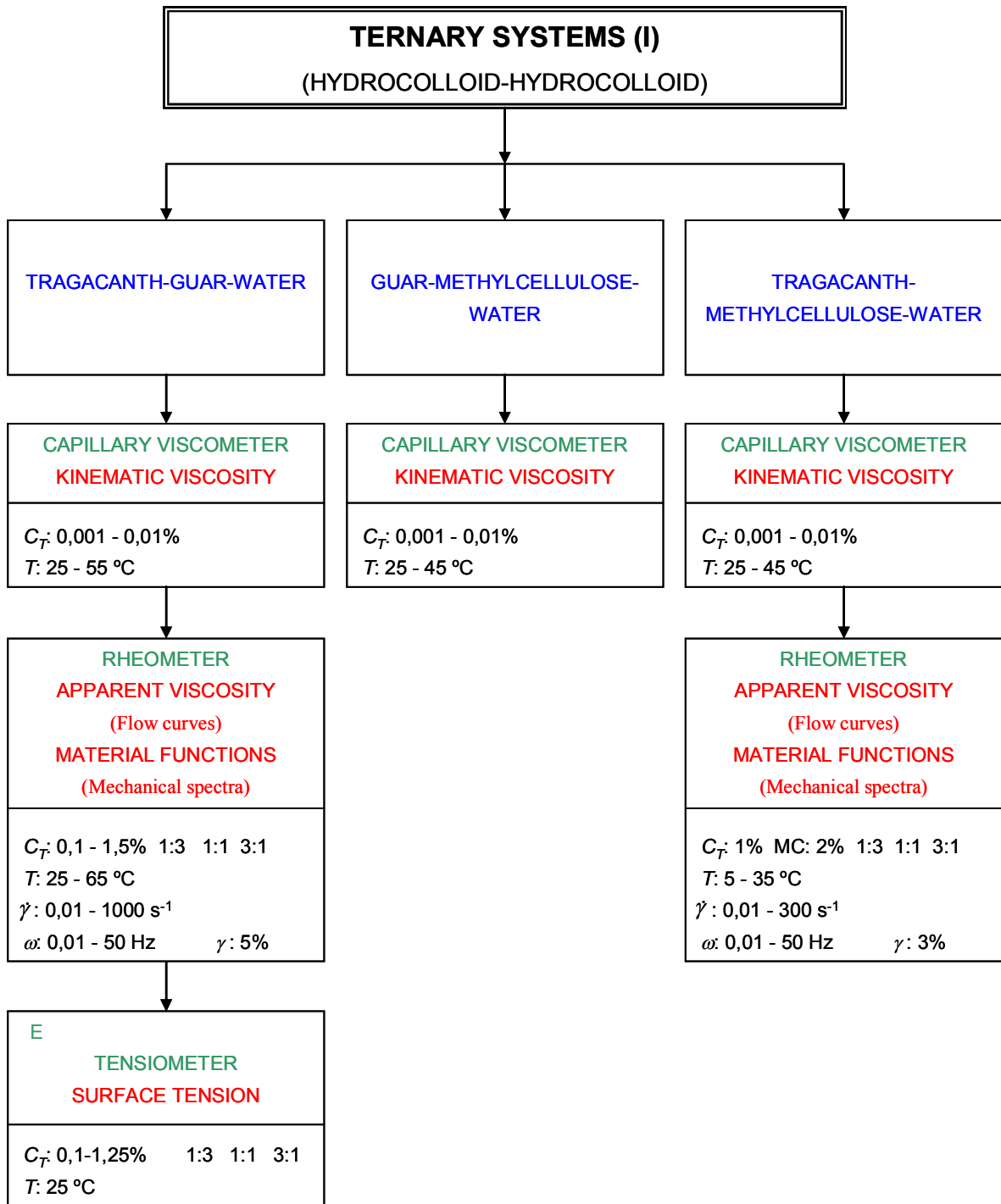


Fig. 6.4. Aqueous systems of two components. Hydrocolloid-Hydrocolloid: guar-tragacanth, guar-methylcellulose and tragacanth-methylcellulose

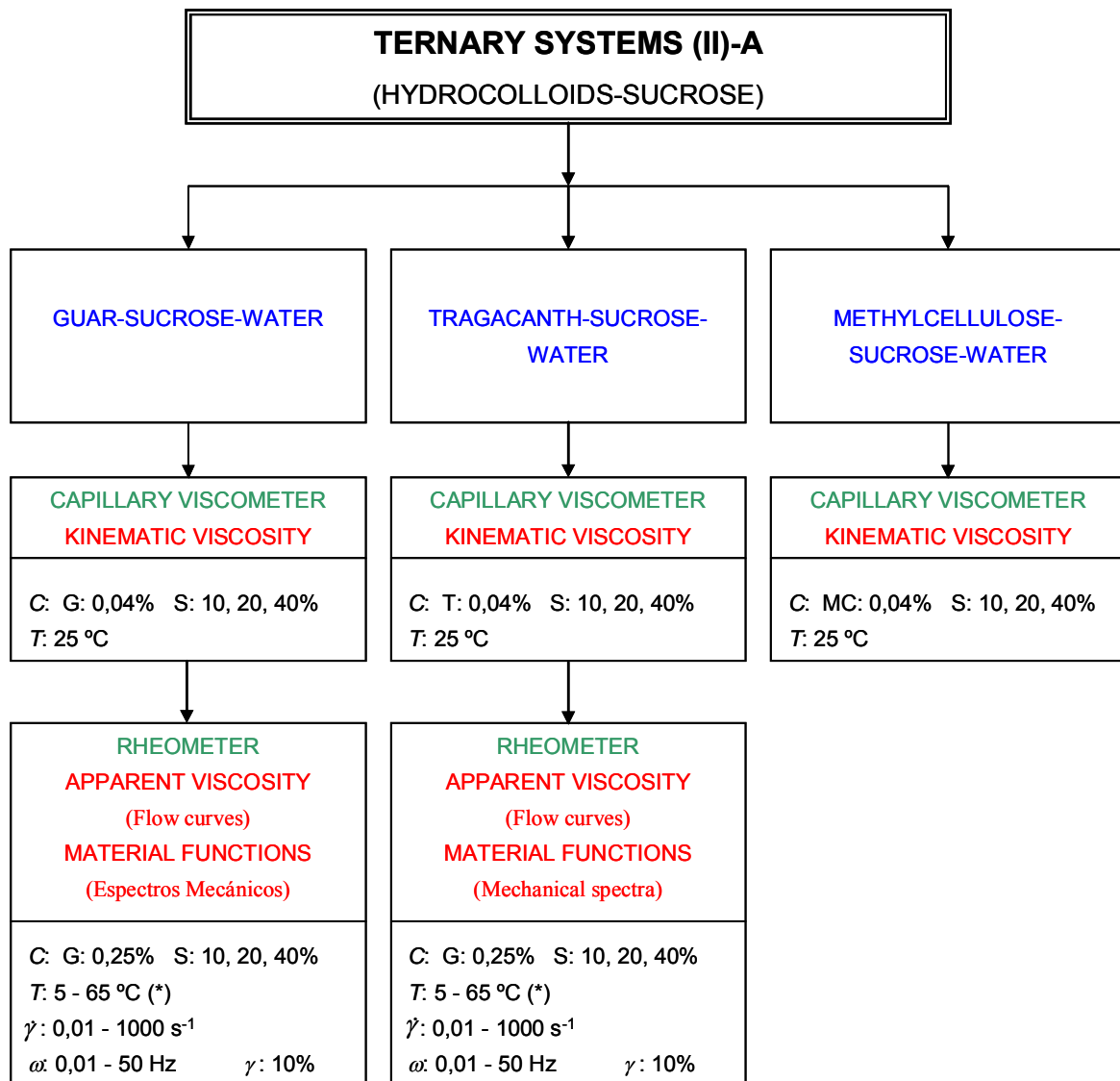


Fig. 6.5. Aqueous systems of two components. Hydrocolloid-Sucrose: guar-sucrose, tragacanth-sucrose and methylcellulose-sucrose. (*) all concentration levels are not available at all the studied temperatures.

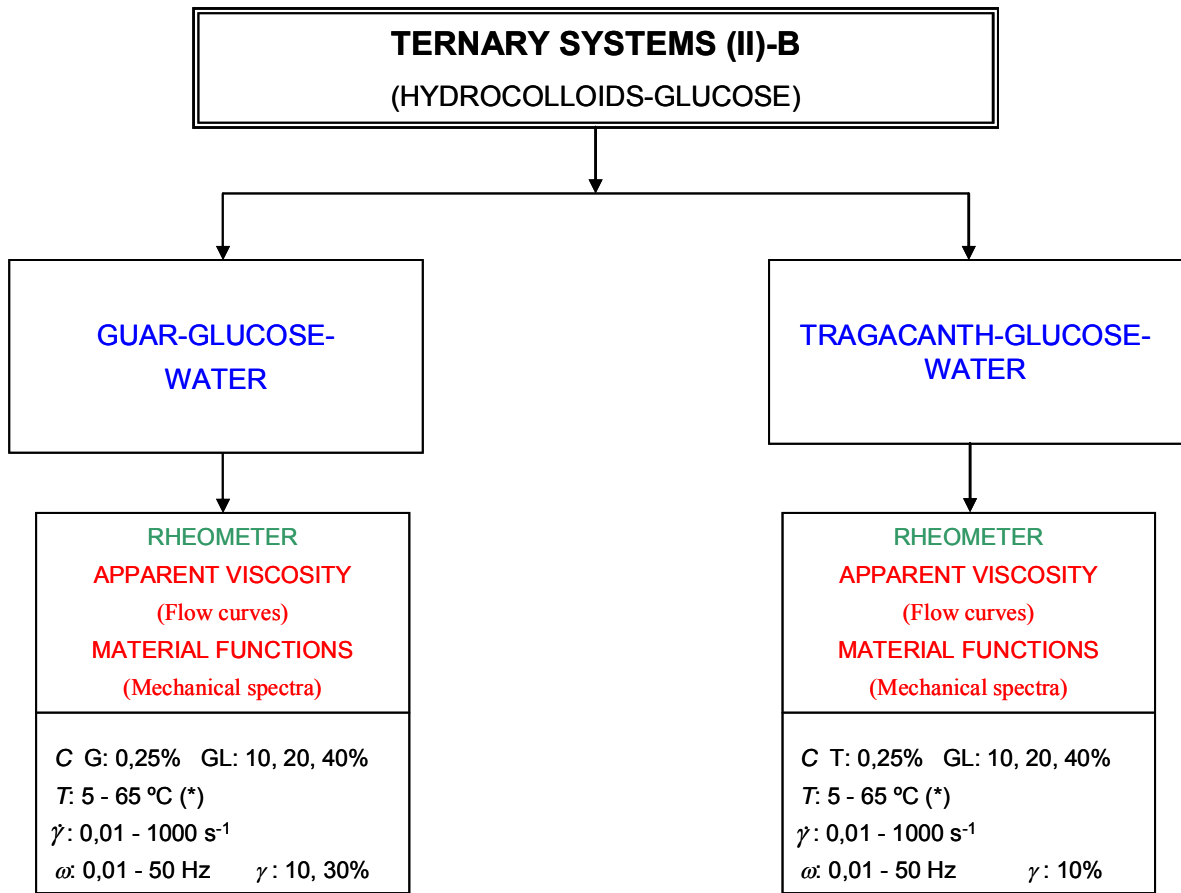


Fig. 6.6. Aqueous systems of two components. Hydrocolloid-Glucose: guar-glucose and tragacanth-glucose. (*) all concentration levels are not available at all the studied temperatures.

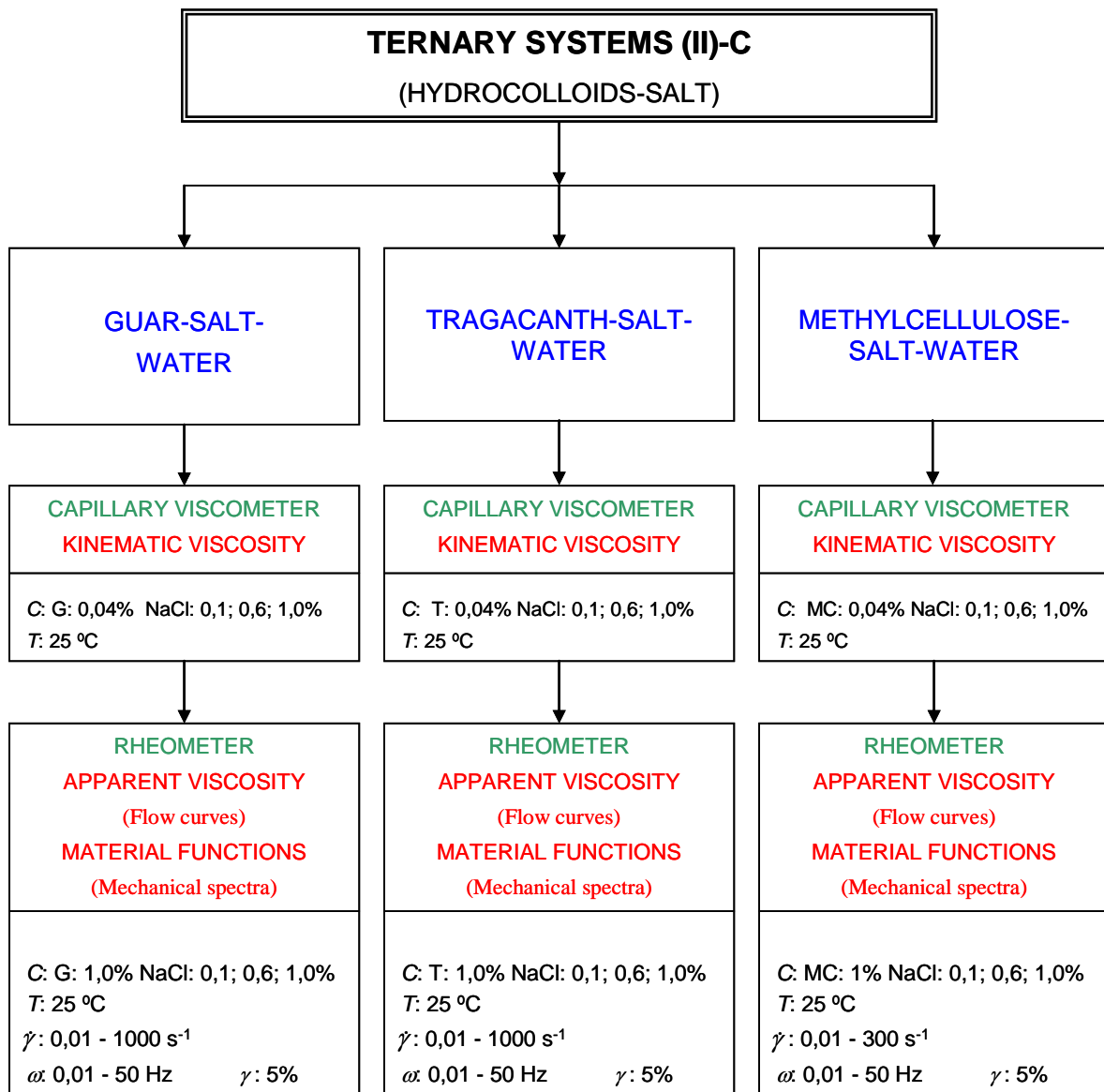


Fig. 6.7. Aqueous systems of two components. Hydrocolloid-Salt: guar-salt, tragacanth-salt and methylcellulose-salt

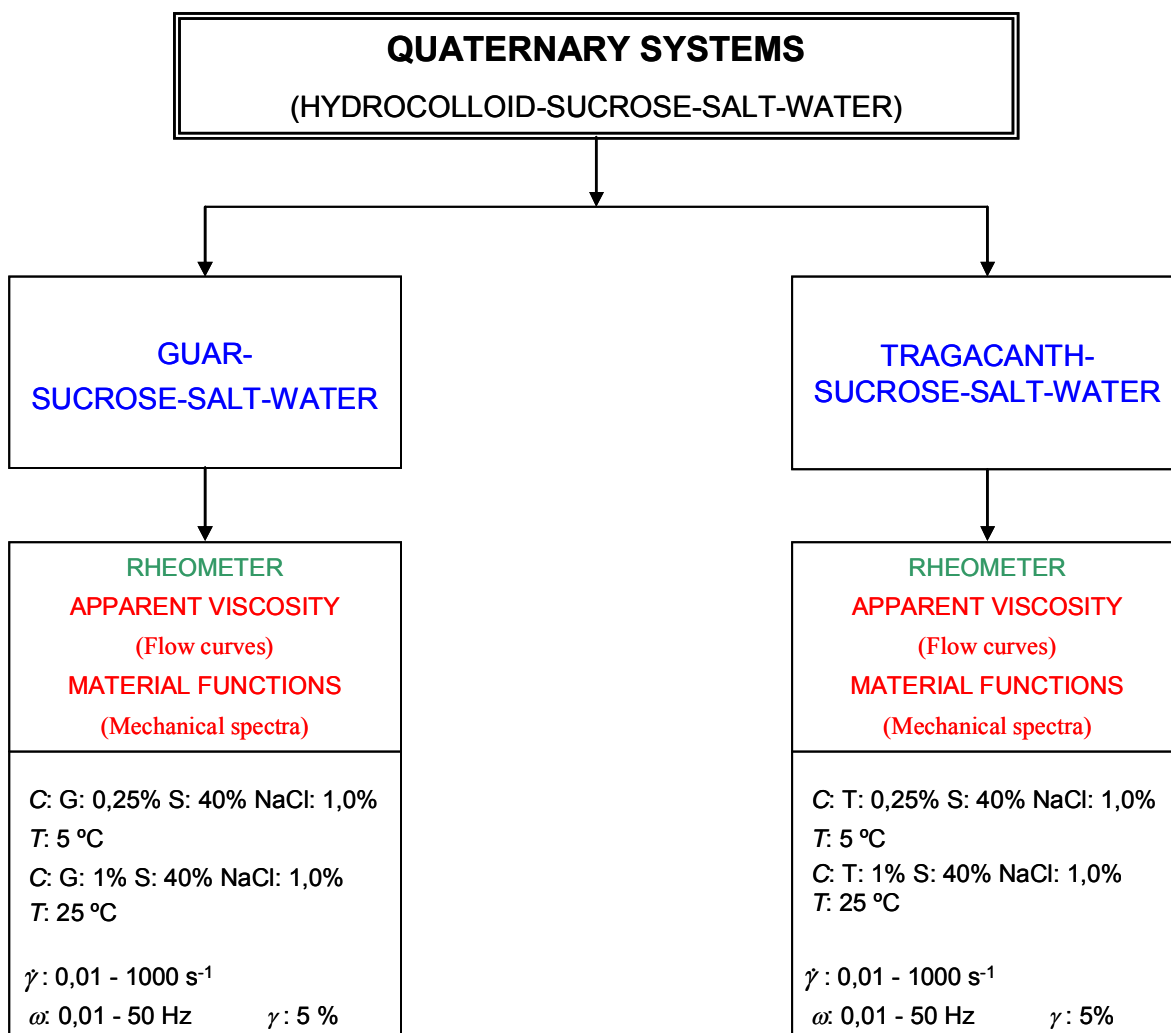


Fig. 6.8. Aqueous systems of three components. Hydrocolloid-Sucrose-Salt: guar-sucrose-salt and tragacanth-sucrose-salt

7. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

7. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

Se exponen los datos experimentales, su tratamiento y en su caso, las correlaciones obtenidas a través de diferentes modelos. Este capítulo está estructurado tomando como parámetro de clasificación las diferentes propiedades reológicas de los sistemas, esto es, se expone en primer lugar la viscosidad cinemática de los sistemas de carácter newtoniano (sistemas acuosos muy diluidos de hidrocoloides y sistemas acuosos de diferentes azúcares); en segundo lugar, se aportan los resultados referentes a la viscosidad aparente de los sistemas de comportamiento no newtoniano (hidrocoloides y sus mezclas); en tercer lugar, se exponen los módulos de pérdida y de almacenamiento de los ensayos oscilatorios para los sistemas de los diferentes hidrocoloides y sus mezclas y, por último, se aportan los datos experimentales y su interpretación de la viscosidad extensional. Esta estructura está complementada con tratamientos puntuales relativos al efecto del pH, estabilidad frente al tiempo, presencia de sal y otros.

7.1 VISCOSIDAD CINEMÁTICA DE SISTEMAS BINARIOS DILUIDOS (*newtonianos*): TRAGACANTO, GUAR, METILCELULOSA. VISCOSIMETRÍA CAPILAR

En este apartado se tratan, en particular, los datos de la viscosidad cinemática obtenidos por viscosimetría capilar de los sistemas acuosos de hidrocoloides en régimen muy diluido. Como caso específico se tratan los resultados de la viscosidad intrínseca.

7.1.1 Efecto de la concentración y la temperatura

La evaluación de la viscosidad cinemática en viscosímetros de flujo se fundamenta en que la velocidad de flujo es proporcional a la viscosidad y la densidad del fluido. Para dar cumplimiento a esta condición, se requiere que los sistemas ensayados por esta técnica exhiban comportamiento de flujo newtoniano. En consideración a lo anterior, se confirmó a través de la técnica de viscosimetría rotacional que las disoluciones de los hidrocoloides estudiados a concentración inferior al 0,01 g dL⁻¹ presentan carácter newtoniano a todas las temperaturas de ensayo.

La viscosidad cinemática de los sistemas acuosos de los hidrocoloides estudiados se determinó en el rango diluido de concentración de polímero en un amplio intervalo de temperaturas, con el propósito de establecer la dependencia con la concentración de polímero y la temperatura de cada sistema.

Los datos experimentales obtenidos por viscosimetría capilar corresponden a las mediciones del tiempo de paso (s) para los sistemas acuosos de tragacanto, guar y metilcelulosa de concentración nominal de 0,01 a 0,1 g dL⁻¹ a las temperaturas de 25, 35, 45, 55 y 65 °C ± 0,1 °C para T y G y en el intervalo 25 a 55 °C, para MC, temperaturas a las que no se observaron fenómenos de agregación en este sistema. La determinación experimental se llevó a cabo mediante el viscosímetro capilar tipo Ubbelohde, siguiendo el protocolo descrito en la sección 5.2.1. A partir de los datos experimentales del tiempo de paso de muestras de diferente concentración a temperatura constante se observó que el tiempo de paso aumenta conforme aumenta la concentración de polímero.

La viscosidad cinemática, ν (m² s⁻¹), de los sistemas binarios a cada concentración de polímero se calculó a partir de la Ec. 5.1 y se representa en función de la concentración de polímero a las temperaturas citadas para los hidrocoloides goma guar, goma tragacanto y metilcelulosa en las Figs. 7.1, 7.2 y 7.3, respectivamente. En estas representaciones se observa el aumento de la viscosidad cinemática con el aumento de la concentración a temperatura constante y de disminución con el aumento de la temperatura a concentración constante. Los rangos de viscosidad cinemática varían entre 0,5·10⁻⁶ y 3,5·10⁻⁶ m² s⁻¹ para las gomas guar y tragacanto y entre 0,5·10⁻⁶ y 1,8·10⁻⁶ m² s⁻¹ para metilcelulosa en el rango de temperaturas estudiado.

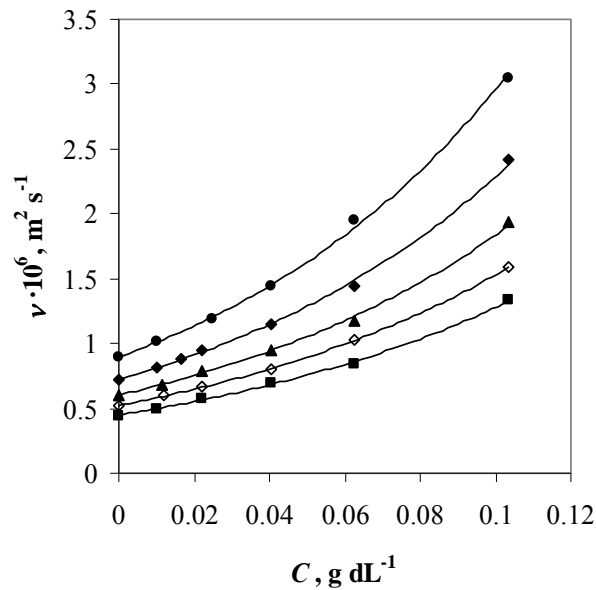


Fig. 7.1. Dependence of kinematic viscosity with concentration for the binary system of guar gum at different temperatures: (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (◇) 55, (■) 65 °C, (—) correlation $\nu = f(C)_T$ (Eq. 7.1)

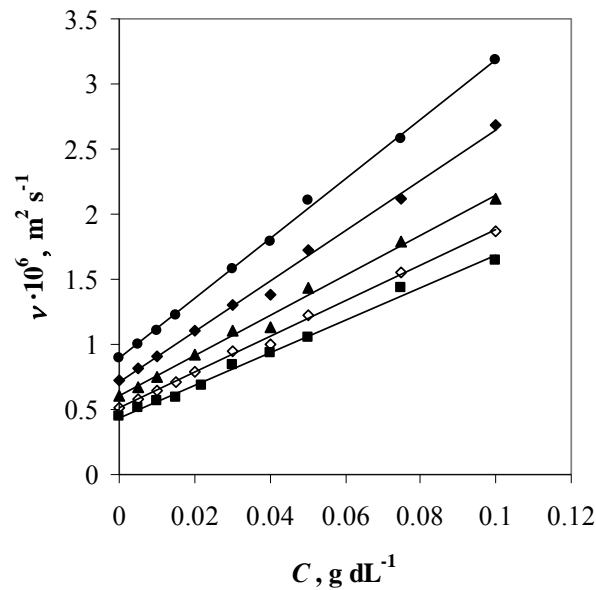


Fig. 7.2. Dependence of kinematic viscosity with concentration for the binary system of tragacanth gum at different temperatures: (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (◇) 55, (■) 65 °C, (—) correlation $\nu = f(C)_T$ (Eq. 7.2)

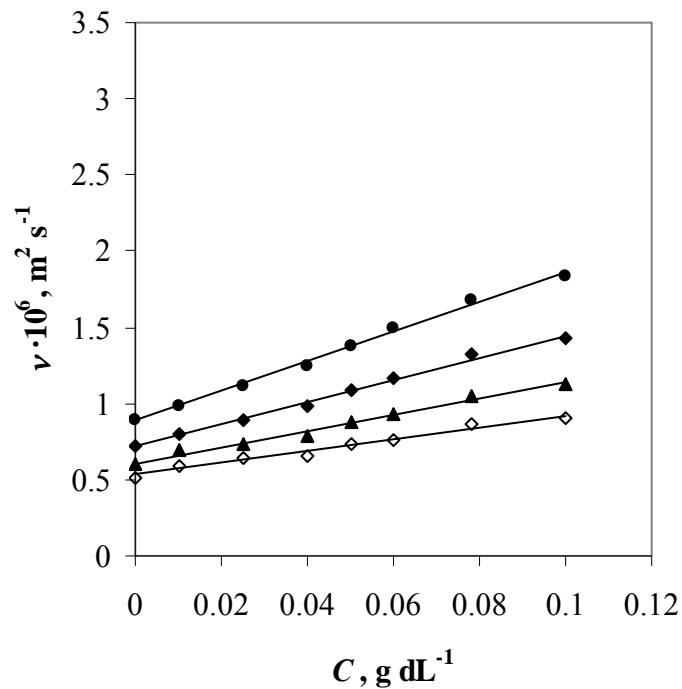


Fig. 7.3. Dependence of kinematic viscosity with concentration for the binary system of methylcellulose at different temperatures: (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (◇) 55 °C, (—) correlation $\nu = f(C)_T$ (Eq. 7.2)

7.1.2 Correlación con la concentración a diferentes temperaturas

A lo largo de los años de investigación en el comportamiento reológico de los sistemas acuosos diluidos de hidrocoloides, son pocos los estudios que tratan sobre la modelización conjunta del efecto de la concentración de polímero y la temperatura para

Resultados e Interpretación

predecir la viscosidad. Steffe (1996) presenta dos tipos de correlación, dependiendo del comportamiento newtoniano o no-newtoniano del sistema y/o de si el proceso se estudia a velocidad de cizalla constante. El caso más sencillo implica una correlación de tipo potencial con la concentración de polímero y de tipo Arrhenius para la dependencia con la temperatura a velocidad de cizalla constante (Ec. 4.34) y puede aplicarse a los sistemas newtonianos.

No obstante, se encontraron diferentes tipos de dependencia de la viscosidad cinemática con la concentración de polímero para cada hidrocoloide. Así, las correlaciones encontradas fueron de tipo exponencial para guar y de tipo lineal para tragacanto y metilcelulosa, según las Ecs. 7.1 y 7.2 y corresponden al trazado de líneas en las Figs. 7.1 a 7.3. Los parámetros correspondientes para cada sistema se recogen en las Tablas 7.1 y 7.2.

$$\nu = a \cdot \exp(bC) \quad (7.1)$$

$$\nu = aC + b \quad (7.2)$$

donde ν corresponde a la viscosidad cinemática de la disolución y C a la concentración de polímero. El parámetro de ajuste a (Ec. 7.1) y b (Ec. 7.2) corresponden a la viscosidad cinemática del agua, ν_w , a la temperatura de ensayo.

Table 7.1. Binary system of guar gum. Fitting parameters of the function $\nu = f(C)_T$ (Eq. 7.1), at each temperature

$T, ^\circ C$	a	b	$R^2, -$
25	0.893	12.039	0.999
35	0.724	11.602	0.999
45	0.602	11.315	0.998
55	0.512	11.256	0.996
65	0.443	10.950	0.995

Table 7.2. Binary systems of tragacanth gum and methylcellulose. Fitting parameters of the function $\nu = f(C)_T$ (Eq. 7.2), at each temperature

$T, ^\circ C$	T			MC		
	a	b	$R^2, -$	a	b	$R^2, -$
25	22.963	0.893	0.999	9.656	0.893	0.996
35	19.159	0.724	0.995	7.286	0.724	0.993
45	15.568	0.602	0.994	5.532	0.602	0.984
55	13.826	0.512	0.997	4.334	0.512	0.960
65	12.550	0.443	0.995	--	--	--

La dependencia de la viscosidad cinemática con la concentración de polímero en sistemas de comportamiento newtoniano depende de la estructura y el peso molecular.

En polímeros de alto peso molecular como los hidrocoloides, pequeños incrementos en la concentración causan grandes cambios en la viscosidad asociados a hinchamiento e interacciones entre los grupos hidrofílicos (Whistler, 1993). Se ha observado que estos sistemas presentan comportamiento newtoniano en un rango de concentración reducido, en el que hay ausencia de interacciones moleculares. En relación al peso molecular de estos hidrocoloides, la goma guar es la que presenta mayor valor ($2 \cdot 10^6$ a $3 \cdot 10^6$ Da) (Ellis et al., 1991; Gatenby et al., 1996; Blake et al., 1997), con diferencia de varios órdenes respecto al tragacanto (840.000 Da) (Gliksman, 1982) y la metilcelulosa (10.000 - 220.000 Da) (Dow Chemical, 2002). Esto justifica que la dependencia de la viscosidad cinemática con la concentración sea exponencial a diferencia de la dependencia lineal obtenida para los sistemas de goma tragacanto y metilcelulosa.

La función general $\nu=f(C, T)$ que describe simultáneamente la viscosidad cinemática en función de la concentración de polímero y la temperatura se obtuvo correlacionando con la temperatura, cada uno de los parámetros expuestos en las Tablas 7.1 y 7.2. La tendencia observada de los parámetros a y b en todos los casos es de una disminución con el aumento de temperatura. Esta dependencia se correlacionó satisfactoriamente mediante una función tipo Arrhenius para los dos parámetros. A partir de este desarrollo se construyeron las funciones $\nu=f(C, T)$ que siguen la forma de la Ec. 7.3 para los sistemas de goma guar y de la Ec. 7.4. para los sistemas de tragacanto y metilcelulosa.

$$\nu = a_1 \cdot \exp(a_2/T) \cdot \exp[(b_1/T + b_2) \cdot C] \tag{7.3}$$

$$\nu = C \cdot a_1 \cdot \exp(a_2/T) + b_1 \cdot \exp(b_2/T) \tag{7.4}$$

Los parámetros correspondientes a las funciones descritas por las Ecs. 7.3 y 7.4 se presentan en las Tablas 7.3 y 7.4, respectivamente.

Table 7.3. Binary system of guar gum. Fitting parameters of each coefficient of $\nu = f(C)_T$ (Eq. 7.1) as function of temperature to obtain the fitting $\nu = f(C, T)$ (Eq. 7.3)

<i>system</i>	<i>a</i> ₁	<i>a</i> ₂	<i>b</i> ₁	<i>b</i> ₂
G	$2.01 \cdot 10^{-3}$	1813.51	2557.86	3.37
<i>R</i> ²	0.999		0.955	

Table 7.4. Binary systems of tragacanth gum and methylcellulose. Fitting parameters of each coefficient of $\nu = f(C)_T$ (Eq. 7.2) as function of temperature to obtain the fitting $\nu = f(C, T)$ (Eq. 7.4)

<i>system</i>	<i>a</i> ₁	<i>a</i> ₂	<i>b</i> ₁	<i>b</i> ₂
T	0.123	1553.51	0.00201	1813.51
<i>R</i> ²	0.986		0.999	
MC	0.00147	2620.86	0.00176	1855.09
<i>R</i> ²	1.000		0.999	

Una representación de cada tipo de ajuste se presenta a manera de ejemplo en las Figs. 7.4 y 7.5 para los sistemas de goma guar y metilcelulosa, donde puede apreciarse la reproducción adecuada de los datos experimentales a través de los modelos propuestos. El ajuste de las funciones obtenidas a los datos experimentales es satisfactorio con desviaciones máximas del 5,0; 9,8 y 5,3% para los sistemas de goma guar, goma tragacanto y metilcelulosa, respectivamente.

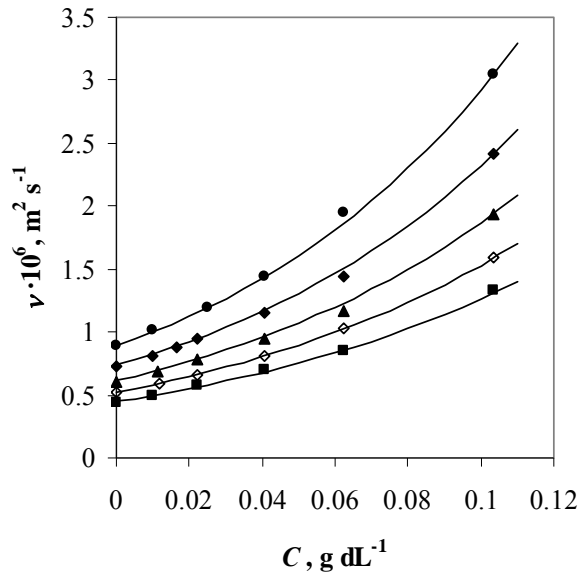


Fig. 7.4. Dependence of kinematic viscosity with concentration and temperature for the binary system of guar gum. (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (◇) 55, (■) 65 °C, (—) correlation $\nu = f(C, T)$ (Eq. 7.3)

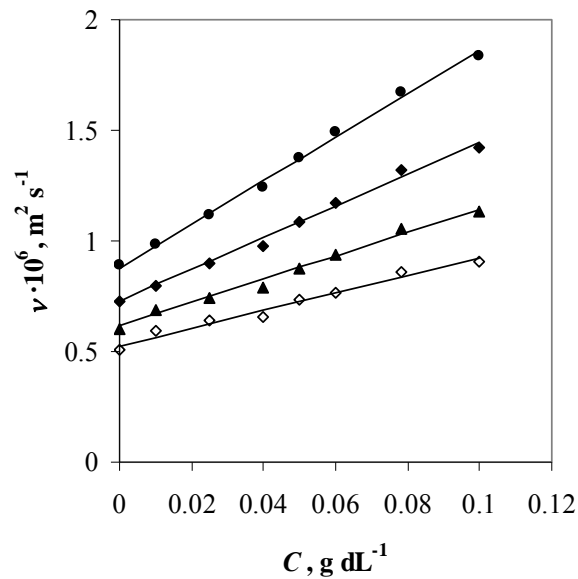


Fig. 7.5. Dependence of kinematic viscosity with concentration and temperature for the binary system of methylcellulose. (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (◇) 55 °C. (—) correlation $\nu = f(C, T)$ (Eq. 7.4)

7.1.3 Viscosidad intrínseca

Se presentan los resultados encontrados para esta propiedad, su determinación mediante la aplicación de los modelos de Huggins y de Kraemer y el efecto causado por la temperatura.

7.1.3.1 Modelos de Huggins y de Kraemer

Existen varios procedimientos descritos en la literatura para la determinación de la viscosidad intrínseca $[\eta]$, generalmente por extrapolación múltiple (dos o más funciones) de la ordenada en el origen de diversas funciones (Huggins, Kraemer, Meffroy-Biget). También se han descrito otras funciones, como la ecuación de Jones–Dole para moléculas de pequeño tamaño (Seuvre y Mathlouthi, 2009).

Una de las técnicas empleadas frecuentemente consiste en la extrapolación a dilución infinita, de acuerdo con las expresiones empíricas de Huggins (Ec. 4.8) y Kraemer (Ec. 4.9). La ordenada en el origen obtenida por extrapolación de las dos funciones lineales es un método aplicado por varios autores para la determinación de la viscosidad intrínseca de polímeros en disolución diluida (Wanchoo y Sharma, 2003; Higiroy et al., 2007; Khouryieh et al., 2007;). Los datos de viscosidad cinemática se obtuvieron a partir de los datos experimentales de tiempo de paso y fueron transformados en viscosidad relativa y viscosidad específica a partir de las Ecs. 4.5 y 4.6, respectivamente.

La estimación de la viscosidad intrínseca se realizó a partir de las correlaciones de Huggins y Kraemer, en el rango de concentración en el que estas funciones son lineales. En disoluciones de hidrocoloides, la dependencia lineal se verifica en el régimen diluido, donde $c < c^*$. La selección del rango de concentración correspondiente a la dependencia lineal de estas funciones se realizó a través de los valores de viscosidad relativa y del valor de los coeficientes de determinación. En cada caso se obtuvo un ajuste lineal satisfactorio en el intervalo de viscosidad relativa de 1,0 a 2,0, de acuerdo con otros autores (Khouryieh, 2006).

La viscosidad cinemática del disolvente agua a diferentes temperaturas en el rango 25-65 °C, empleada en el cálculo de la viscosidad relativa, se determinó a partir de la correlación semiempírica de tipo Arrhenius (Ec. 5.2) aportada por Moreira et al. (2003). Los valores obtenidos fueron presentados en las Tablas 5.7, 7.1 y 7.2.

Las gráficas de Huggins y Kraemer obtenidas a partir de los datos experimentales a las temperaturas de ensayo, se presentan en la Fig. 7.6. Las constantes de estos modelos, k' y k'' , fueron obtenidas a partir de la pendiente de las rectas correspondientes y la viscosidad intrínseca, a partir de la ordenada en el origen (Wanchoo y Sharma, 2003).

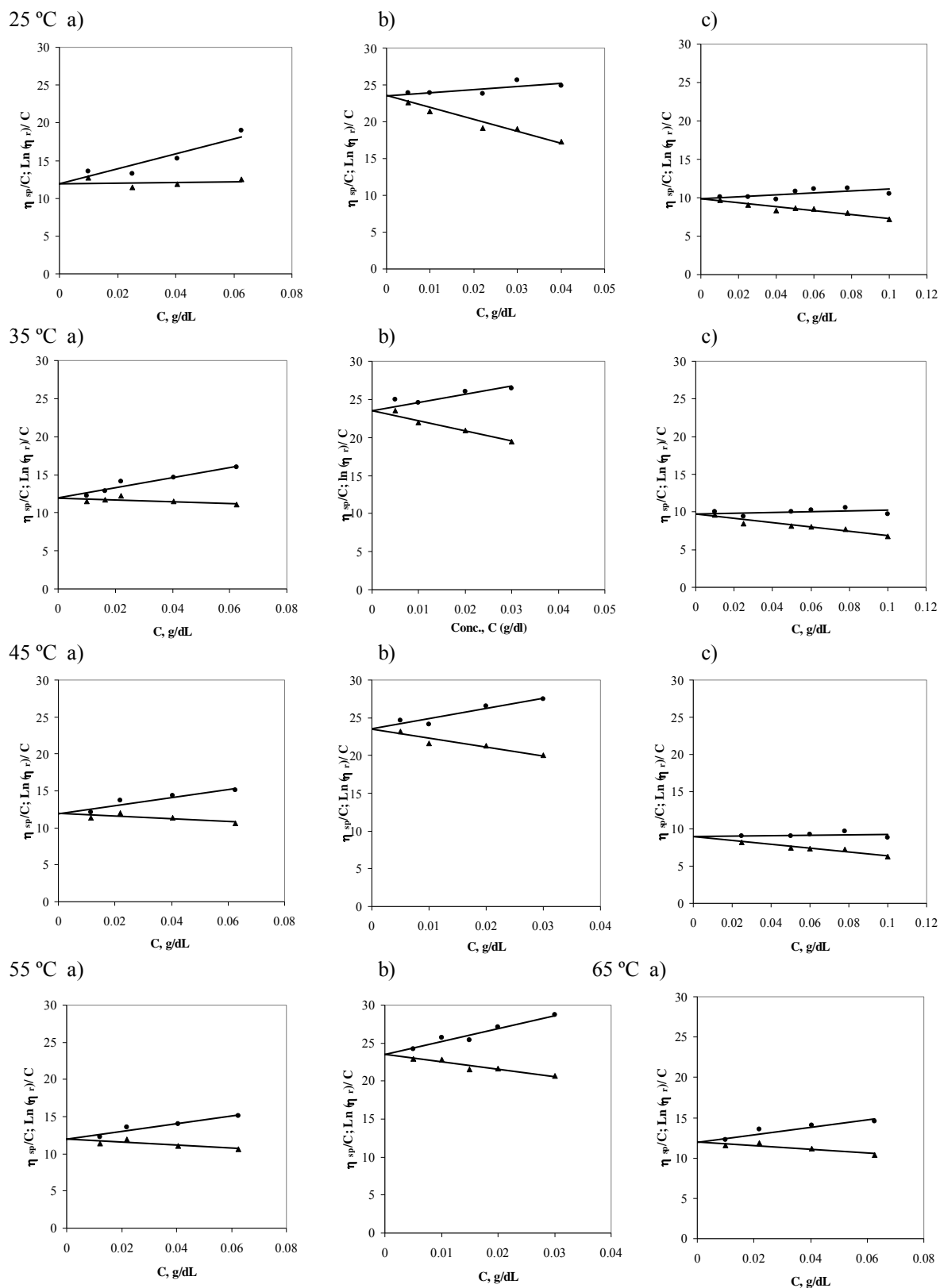


Fig. 7.6. Determination of the intrinsic viscosity of the binary systems of a) guar, b) tragacanth and c) methylcellulose at different temperatures (25, 35, 45, 55 y 65 °C) Huggins (●) and Kraemer (▲), (—) Eqs. 4.8 and 4.9

Los parámetros de los modelos de Huggins y Kraemer (Ecs. 4.8 y 4.9) obtenidos a través de las funciones representadas en la Fig. 7.6 se reúnen en la Tabla 7.5. Adicionalmente, se presentan los valores estimados del peso molecular promedio viscosidad (M_v).

Table 7.5. Binary systems of guar, tragacanth and methylcellulose. Fitting parameters of the Huggins, Kraemer and Mark-Houwink functions (Eqs. 4.8 to 4.10) at different temperatures

<i>system</i>	<i>T, °C</i>	$[\eta], dL g^{-1}$	$k', -$	$k'', -$	α	$M_v, g mol^{-1}$
G	25	11.95 ± 0.18	0.694	0.031	0.72 ^a	$1.76 \cdot 10^6$
	35		0.464	-0.082		
	45		0.383	-0.129		
	55		0.363	-0.141		
	65		0.325	-0.160		
T	25	23.52 ± 0.29	0.077	-0.294	NA	NA
	35		0.197	-0.239		
	45		0.243	-0.214		
	55		0.307	-0.177		
MC	25	9.85	0.130	-0.265	0.63 ^b	$4.26 \cdot 10^5$
	35	9.70	0.054	-0.305		
	45	8.95	0.033	-0.325		

^a (Robinson et al., 1982; Cunha et al., 2005, ^b Donges, 1990), NA. Not Available

Se observa que los valores correspondientes a la viscosidad intrínseca varían ampliamente entre los hidrocoloides de estudio, siendo mayor para la goma tragacanto y menor para la metilcelulosa. Como se analizará posteriormente, la viscosidad intrínseca es directamente proporcional al peso molecular medio del polímero.

El parámetro de Huggins, k' , se considera una medida de las interacciones hidrodinámicas entre moléculas, indicador de la interacción entre moléculas de solvente y las macromoléculas en disolución (Funami et al., 2005; Durand, 2007). Un criterio teórico aplicado a la constante de Huggins establece que valores entre 0,3 y 0,8 son referencia de estados de no agregación (Morris, 1995). Adicionalmente se ha establecido el criterio ($k' - k'' = 0,5$) basado en la bondad del disolvente (disolvente θ), una condición en la que no se produce ninguna agregación inter o intra molecular del polímero y se comportan como unidades no perturbadas (Funami et al., 2007). Los valores calculados de k' y k'' cumplieron con el criterio teórico en los sistemas de goma guar, mientras que para la goma tragacanto fueron menores debido al carácter de dispersiones coloidales de sus sistemas acuosos.

La viscosidad intrínseca se relaciona con el peso molecular promedio, M_v , a través de la ecuación empírica de Mark-Houwink (Ec. 4.10), (Brandrup e Immergut, 1989). Los valores M_v fueron calculados para aquellos hidrocoloides de los que se han aportado las constantes α y K . Los valores determinados se presentan en la Tabla 7.5 y se corresponden con los valores aportados por otros autores; así, para la goma guar, $1,45 \cdot 10^6$ a $1,9 \cdot 10^6 g mol^{-1}$ (Frollini et al., 1995; Khouryieh, 2006; Cunha et al., 2005) y para la metilcelulosa $1,56 \cdot 10^5$ a $3,77 \cdot 10^5 g mol^{-1}$ (Funami, et al., 2007).

7.1.3.2 Efecto de la temperatura

Los estudios que tratan la dependencia de los parámetros viscosimétricos con la temperatura para estos hidrocoloides, son escasos. En cuanto al parámetro de la viscosidad intrínseca fue posible identificar dos tendencias respecto a la dependencia con la temperatura. Así, para los sistemas de las gomas guar y tragacanto se observó una variación mínima de este parámetro con la temperatura. En estos casos, el valor de viscosidad intrínseca que se presenta en la Tabla 7.5 es la media de los valores determinados en el rango de temperatura ensayado. En correspondencia con estos resultados, Ma y Pawlik (2007) en un estudio similar con dispersiones acuosas de goma guar encontraron que la viscosidad intrínseca no depende de la temperatura en el rango de 24-45 °C. En este caso, la media del valor de viscosidad intrínseca se realizó en el intervalo 25-65 °C, en razón a que los valores obtenidos a 55 y 65 °C no afectan de forma importante el valor medio ni aumentan considerablemente la desviación estándar.

En contraste, se observa que los valores de viscosidad intrínseca de la metilcelulosa disminuyen con la temperatura. El comportamiento observado para la metilcelulosa se debe a que un aumento de temperatura determina la pérdida de agua de hidratación de las moléculas causando una disminución de la viscosidad (Dow Chemical, 2002). Posteriormente, a temperaturas superiores a la temperatura crítica, tiene lugar el proceso de termogelación, probablemente a través de un nuevo estado de agregación (Desbrières et al., 1998; Desbrières et al., 2000). Esta misma tendencia de la viscosidad con la temperatura fue descrita por Hirrien et al. (1996) para disoluciones de metilcelulosa.

En relación a la variación de las constantes de Huggins y Kraemer, se observaron asimismo, dos tendencias en la dependencia con la temperatura. Para la goma guar y la metilcelulosa un aumento de la temperatura determinó una disminución en el valor de los dos parámetros, en tanto que para los sistemas de goma tragacanto, un aumento de la temperatura fue seguido de un aumento del valor de las constantes. Los resultados relativos a la goma guar están de acuerdo con el estudio de Ma y Pawlik (2007) a diferentes temperaturas. También es de mencionar la tendencia observada a partir de los resultados obtenidos en los sistemas de metilcelulosa y descrita por otros autores, en la que $[\eta]$ y k' decrecen con la temperatura mientras que $[\eta]$ aumenta con k' (Keary, 2001; Funami et al., 2007). Ma y Pawlik (2007) obtuvieron valores de la constante de Huggins superiores a uno, trabajando con sistemas acuosos de goma guar a 24 °C. Estos autores argumentaron sus resultados en base a que la valoración de k' (0,5-0,8) está definida para polímeros flexibles, en contraste con la evidencia de que las moléculas de goma guar se comportan como cadenas rígidas y, por tanto, este no sería un criterio aplicable.

La temperatura influye los estados de agregación y la interacción soluto-disolvente, más aún, se ha reportado ser un factor que aumenta el poder solvente del agua respecto a algunos hidrocoloides. Así, un aumento de la temperatura se espera que cause una disminución en los parámetros k' y k'' (sistemas de goma guar y metilcelulosa), estando en correspondencia con la destrucción o disolución de los agregados coloidales (Ma y Pawlik, 2007). En contraste, a partir de valores bajos de la constante k' , el aumento de temperatura causa un aumento de los valores, alcanzando el rango definido para los estados de no agregación (0,3 a 0,8), como sucede en el caso de la goma tragacanto.

Por otra parte, la dependencia de la viscosidad intrínseca con la temperatura no es tan clara. En cuanto el efecto de la temperatura sobre el volumen hidrodinámico de la molécula sólo estaría justificado en aquellos casos particulares en los que los cambios de temperatura o altas temperaturas promuevan el plegamiento o la agregación de las moléculas, como en el caso de la metilcelulosa en el que se encuentran implicados mecanismos de deshidratación dependientes de la temperatura.

Las energías de activación para la viscosidad (E_a) se determinaron a partir de las funciones tipo Arrhenius de la viscosidad cinemática y la temperatura absoluta (Ec. 4.29) para algunas de las concentraciones de polímero evaluadas en la determinación de la viscosidad intrínseca (disoluciones muy diluidas). Los valores obtenidos a través de estas funciones se presentan en la Tabla 7.6.

Table 7.6. Binary systems of guar, tragacanth and methylcellulose in the dilute range of concentration. Energies of activation for viscosity at different polymer concentrations

<i>system</i>	<i>C, g dL⁻¹</i>	<i>E_a, kJ mol⁻¹</i>	<i>R², -</i>
G	0.01	14.71	0.998
	0.04	15.37	0.998
	0.06	17.21	0.989
	0.10	17.38	1.000
T	0.005	12.93	0.969
	0.04	13.76	0.968
	0.05	14.44	0.999
	0.10	14.89	0.991
MC^a	0.01	13.45	0.995
	0.04	17.32	0.998
	0.06	18.12	1.000
	0.10	18.99	1.000

^a25-55 °C

Puede observarse que conforme aumenta la concentración de polímero aumenta el valor de E_a , en todos los casos. En general, los valores mayores de E_a correspondieron al sistema de metilcelulosa, lo que indica que los cambios en la viscosidad debidos a los cambios en temperatura son más importantes para estos sistemas. Esto sugiere que las interacciones que dan lugar a la viscosidad son más sensibles a la temperatura, en comparación a las que se presentan en los otros sistemas de hidrocoloides estudiados.

Los valores de energía de activación para los sistemas de goma tragacanto son los más bajos, lo que justifica que el efecto de la temperatura en la viscosidad cinemática de estos sistemas sea menor.

7.1.4 Análisis comparativo del comportamiento viscocinemático de los diferentes hidrocoloides

Los tres hidrocoloides objeto de estudio en esta Tesis Doctoral presentaron carácter reológico newtoniano en el rango de concentración diluido o muy diluido y temperatura ensayados. Del análisis de su comportamiento se establecieron analogías y diferencias entre ellos. Así, en el mismo rango de concentración, la dependencia de la viscosidad cinemática de los sistemas de guar con la concentración fue del tipo exponencial mientras que la goma tragacanto y la metilcelulosa mostraron una dependencia de tipo lineal. El rango de viscosidad cinemática fue común para el guar y el tragacanto (p.e., de $0,89$ a $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) y notablemente más reducido para la metilcelulosa (p.e., de $0,89$ a $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$). En todos los casos, el aumento de la temperatura disminuyó la viscosidad cinemática de los sistemas a una concentración de polímero constante, lográndose establecer correlaciones tipo Arrhenius con la temperatura. Los tipos de las funciones matemáticas que describen simultáneamente el efecto de la concentración y de la temperatura, por las características dependencias comentadas, fueron distintos para el guar respecto al empleado para el tragacanto y la metilcelulosa.

En los sistemas estudiados se aplicaron con éxito las ecuaciones de Huggins y de Kraemer, permitiendo obtener valores de la viscosidad intrínseca y de los respectivos parámetros. En los sistemas guar y metilcelulosa, en los que se poseían valores de los parámetros de la función propuesta por Mark-Houwink se obtuvieron los correspondientes pesos moleculares medios de los polímeros, que fueron acordes con los encontrados por otros autores en la bibliografía.

Los resultados relativos a la determinación de la viscosidad intrínseca (dL g^{-1}) indicaron que la goma tragacanto presentó un mayor valor ($23,52 \pm 0,29$) que el guar ($11,95 \pm 0,18$) y que la metilcelulosa (entre $8,95$ y $9,85$). Una importante diferencia fue que en los dos primeros casos se pudo obtener un valor común en el rango de temperaturas estudiado, mientras que la metilcelulosa mostró una disminución de la viscosidad intrínseca con la temperatura, posiblemente por pérdida de agua de hidratación y por la aproximación a la temperatura de termogelación de este hidrocoloide (alrededor de 60°C). Este fenómeno fue también posiblemente el responsable principal de que este hidrocoloide fuera el que mostrara más dependencia con la temperatura (por medio de la evaluación de la energía de activación para el flujo viscoso), mientras que el tragacanto fue la goma que proporcionó menor valor de energía de activación.

El análisis de los valores de los parámetros k' y k'' de las ecuaciones de Huggins y de Kraemer permitió extraer unas conclusiones adicionales. Así, k' indicó que el criterio de estado de no agregación sólo se cumplió estrictamente en el caso de la goma guar y fue rebajándose a medida que aumenta la temperatura. El tragacanto incumplió dicho criterio, pero se fue aproximando a él conforme la temperatura aumentó, y la metilcelulosa lo incumplió en todo el rango de temperatura ensayado. Por último, el criterio de bondad de disolvente ($k' - k''$) básicamente mantuvo el mismo comportamiento que el señalado para el criterio de no agregación, por lo que, en el caso de la goma guar, puso de manifiesto que los fenómenos de agregación estuvieron favorecidos por la temperatura.

7.2 VISCOSIDAD CINEMÁTICA DE SISTEMAS BINARIOS NEWTONIANOS: SACAROSA, GLUCOSA Y CLORURO DE SODIO

En este apartado se tratan e interpretan los datos de la viscosidad cinemática obtenidos por viscosimetría capilar correspondientes a los sistemas acuosos de azúcares estudiados y cloruro de sodio. Particularmente, se determinan y analizan los resultados concernientes a la viscosidad intrínseca.

7.2.1 Correlación con la concentración y la temperatura

Los datos experimentales de la viscosidad cinemática y sus correlaciones con la concentración y la temperatura para las disoluciones acuosas de sacarosa, glucosa y cloruro de sodio, en un rango amplio de temperaturas, fueron aportados en trabajos previos por Chenlo et al. (2002) y Moreira et al. (2003). Estas funciones semiempíricas son de tipo exponencial y corresponden a la Ec. 7.5 para sacarosa y cloruro de sodio y a la Ec. 7.6 para glucosa:

$$v_r = 1 + aC \exp\left(\frac{C^b}{dT_R + e}\right) \quad (7.5)$$

$$v_r = 1 + aC \exp\left(\frac{C^b}{dT_R^3 + e}\right) \quad (7.6)$$

donde $v_r = v/v_w$, siendo v y v_w la viscosidad cinemática de la disolución y del agua a la temperatura de ensayo (ver Tabla 5.7), respectivamente, $T_R = T/273.1$ y C la concentración en molalidad (moles soluto kg^{-1} disolvente).

La Ec. 7.7 corresponde a la conversión de la concentración de molalidad a porcentaje en peso, donde m es la concentración expresada en molalidad y M es el peso molecular del soluto (g mol^{-1}).

$$\%p / p = \frac{mM10^2}{mM + 10^3} \quad (7.7)$$

Los parámetros de las Ecs. 7.5 y 7.6 para las disoluciones acuosas de sacarosa, cloruro de sodio y glucosa obtenidos a través de regresión múltiple se muestran en las Tablas 7.7 y 7.8.

Table 7.7. Aqueous solutions of sucrose and sodium chloride. Correlation of kinematic viscosity with concentration at different temperatures, $v = f(C)_T$ (Chenlo et al., 2002)

<i>system</i>	<i>a, 1/m</i>	<i>b, -</i>	<i>d, m^f/K</i>	<i>e, m^f</i>
<i>sucrose</i>	0.730	1.10	8.345	-7.042
<i>NaCl</i>	0.120	-0.44	-3.713	2.792

Table 7.8. Aqueous solutions of glucose. Correlation of kinematic viscosity with concentration at different temperatures, $\nu=f(C)_T$ (Moreira et al., 2003)

<i>system</i>	<i>a, 1/m</i>	<i>b, -</i>	<i>d, m^f/K³</i>	<i>e, m^f</i>
<i>glucose</i>	0.325	0.89	3.73	-1.689

Los datos experimentales obtenidos para la viscosidad cinemática y la función resultante del ajuste se representan en las Figs. 7.7, 7.8 y 7.9, correspondientes a las disoluciones acuosas de sacarosa, cloruro de sodio y glucosa, respectivamente, para un rango de concentración que corresponde al de los sistemas ensayados en este trabajo de investigación.

En las figuras aportadas es posible apreciar el ajuste satisfactorio de la función propuesta. La desviación máxima es del 1,5; 1,2 y 1,0% para los sistemas acuosos de sacarosa, glucosa y cloruro de sodio, respectivamente (Chenlo et al, 2002; Moreira et al., 2003).

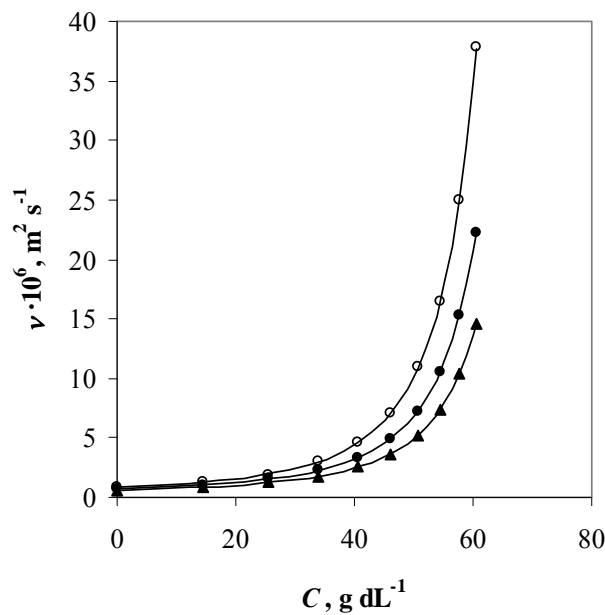


Fig. 7.7. Dependence of kinematic viscosity with concentration and temperature for the aqueous solutions of sucrose. (o) 25, (♦) 35, (▲) 45 °C, (—) correlation $\nu = f(C, T)$. (Eq. 7.5)

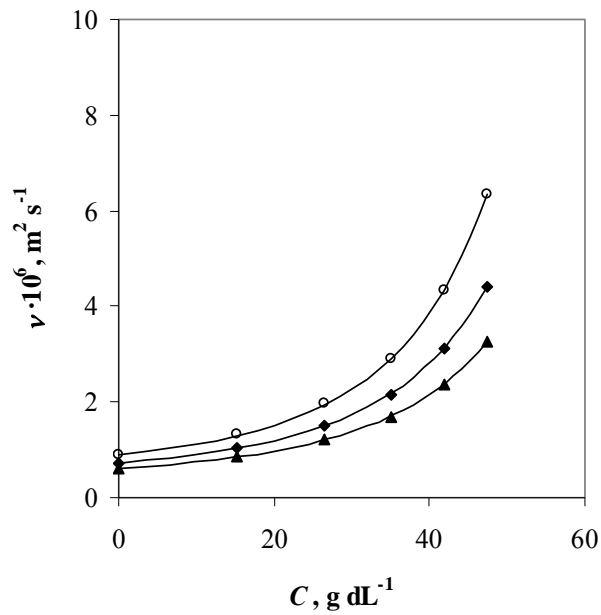


Fig. 7.8. Dependence of kinematic viscosity with concentration and temperature for the aqueous solutions of glucose. (o) 25, (♦) 35, (▲) 45 °C, (—) correlation $\nu = f(C, T)$. (Eq. 7.6)

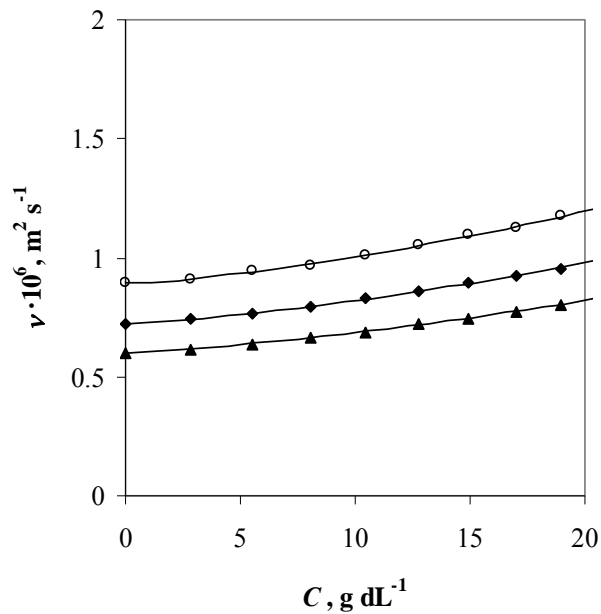


Fig. 7.9. Dependence of kinematic viscosity with concentration and temperature for the aqueous solutions of sodium chloride. (o) 25, (♦) 35, (▲) 45 °C, (—) correlation $\nu = f(C, T)$, (Eq. 7.5)

7.2.2 Viscosidad intrínseca

La viscosidad intrínseca de las disoluciones diluidas de sacarosa y glucosa fue determinada a partir de los datos aportados en la bibliografía, a 20 °C (Weast y Astle, 1982) Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente para la determinación de la viscosidad intrínseca de los sistemas de hidrocoloides (sección 7.1.2.1) se aplicaron las funciones de Huggins y Kraemer (Ecs. 4.8 y 4.9) en el rango de concentración donde la dependencia de la viscosidad cinemática con la concentración, es lineal. El rango de concentración seleccionado para obtener una dependencia lineal de la viscosidad cinemática con la concentración se evaluó a través de los valores de viscosidad relativa y del valor de los coeficientes de determinación. El mejor ajuste lineal en cada caso fue obtenido en el intervalo de viscosidad relativa de 1,0 a 1,2. Las funciones correspondientes se presentan en las Fig. 7.10 y Fig. 7.11 para sacarosa y glucosa, respectivamente.

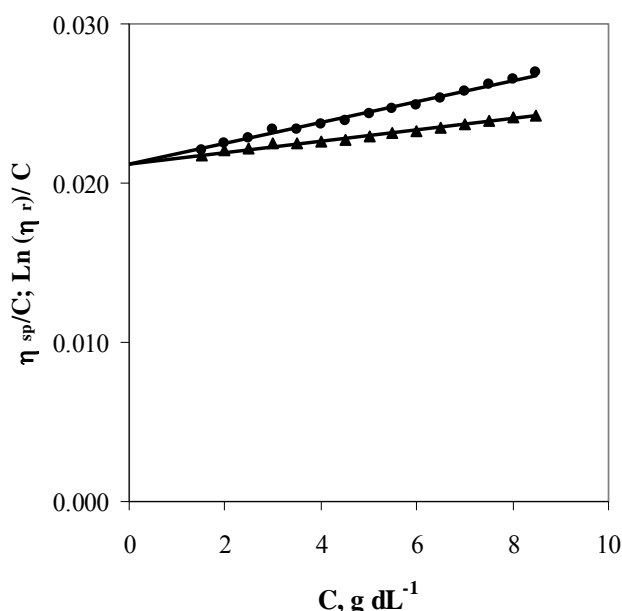


Fig. 7.10. Determination of the intrinsic viscosity of the aqueous solutions of sucrose at 20 °C, by means of the functions of Huggins (●) and Kraemer (▲), (—) Eqs. 4.8 and 4.9

Los parámetros correspondientes a las funciones de Huggins y Kraemer, se presentan en la Tabla 7.9. para las disoluciones acuosas de sacarosa y glucosa. Un análisis de los valores obtenidos indica que la viscosidad intrínseca es prácticamente igual a 20 °C para los dos azúcares y la constante k' presenta en ambos casos valores superiores a los criterios definidos para estados de agregación.

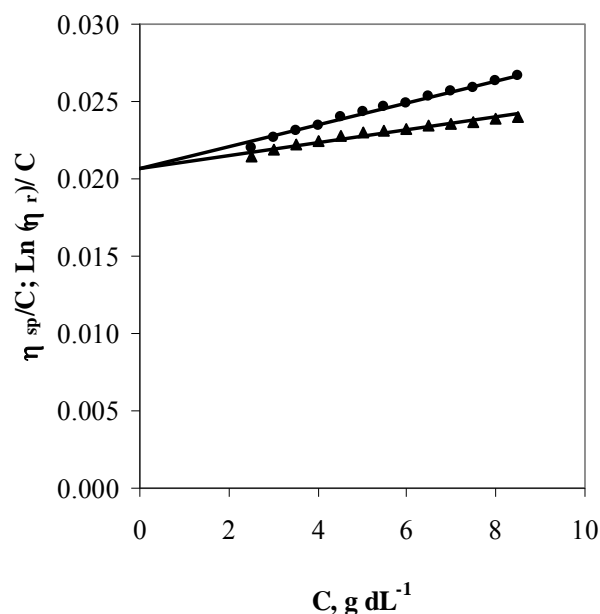


Fig. 7.11. Determination of the intrinsic viscosity of the aqueous solutions of glucose at 20 °C, by means of the functions of Huggins (●) and Kraemer (▲), (—) Eqs. 4.8 and 4.9

Table 7.9. Aqueous solutions of the studied sugars. Parameters of capillary viscometry at 20 °C.

<i>system</i>	$[\eta] \cdot 10^3, \text{dL g}^{-1}$	$k', -$	$k'', -$
<i>sucrose</i>	21.2	1.45	0.799
<i>glucose</i>	20.7	1.66	0.983

Seuvre y Mathlouthi (2009), aportaron valores de la viscosidad intrínseca de $24,10 \cdot 10^{-3}$ y $23,80 \cdot 10^{-3} \text{ dL g}^{-1}$ y de la constante k' 1,023 y 1,31 para disoluciones acuosas de sacarosa y glucosa a 25°C, respectivamente; determinados a través de las funciones de Huggins y Kraemer. En ambos casos, los valores de los parámetros viscosimétricos a 20 y 25 °C presentan mínimas diferencias entre sacarosa y glucosa.

7.3 VISCOSIDAD CINEMÁTICA DE SISTEMAS TERNARIOS (*newtonianos*): HIDROCOLOIDE-HIDROCOLOIDE, HIDROCOLOIDE-SACAROSA, HIDROCOLOIDE-SAL

En este apartado se tratan, en particular, los datos de la viscosidad cinemática obtenidos por viscosimetría capilar correspondientes a los sistemas de hidrocoloideos en régimen muy diluido en presencia de sal y diferentes azúcares.

7.3.1 Efecto de la relación de componentes

i) *Sistemas ternarios newtonianos hidrocoloide-hidrocoloide*

El efecto de la razón de componentes en la viscosidad cinemática de sistemas mezcla hidrocoloide(1)-hidrocoloide(2) de comportamiento newtoniano fue estudiado en el rango de concentración diluido a diferentes temperaturas. Se emplearon tres niveles de la razón de componentes (0,25:0,75; 0,5:0,5 y 0,75:0,25), en un rango de concentración total de polímero de 0,1 a 1,0 g L⁻¹. A partir de los datos de tiempo de paso obtenidos por la técnica de viscosimetría capilar se calculó la viscosidad cinemática a diferentes temperaturas para cada sistema (Ec. 5.1). El efecto de la concentración total de polímero en la viscosidad específica de los sistemas mezcla se representa en las Figs. 7.12, 7.13 y 7.14, para las tres combinaciones posibles de los hidrocoloideos estudiados: tragacanto-guar (T-G), guar-metilcelulosa (G-MC) y tragacanto-metilcelulosa (T-MC), respectivamente, cada sistema a las tres razones de componente estudiadas, a 25 °C, como temperatura de referencia.

En las figuras se observa que la viscosidad cinemática de los sistemas mezcla sigue una dependencia lineal con la concentración total de polímero. Comparando los rangos de viscosidad de cada combinación de polímeros a diferentes razones de componentes, se observan las diferencias en los valores de viscosidad para una misma concentración total de polímero y es posible apreciar en algunos casos la diferencia en el valor de la pendiente de la función lineal.

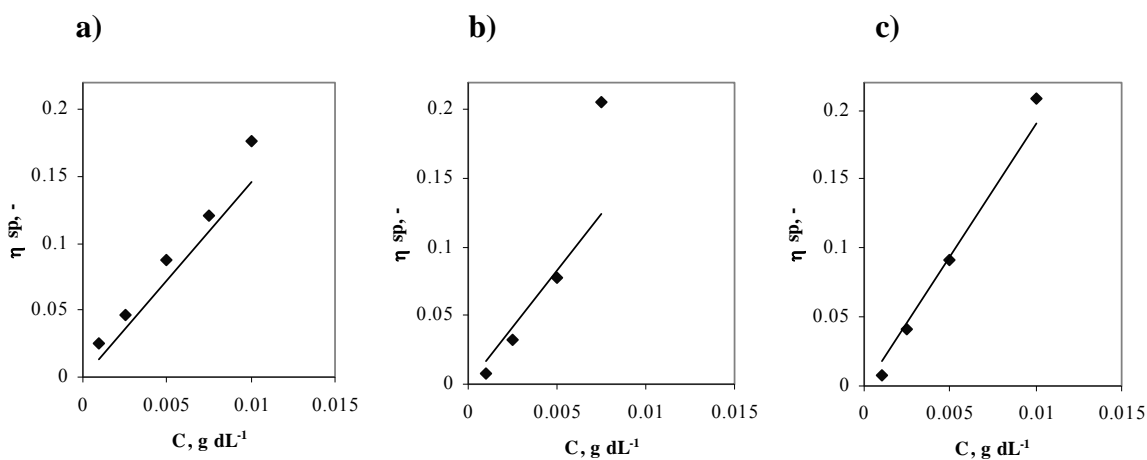


Fig. 7.12. Experimental data of viscosity and additive model of the specific viscosity as function of concentration for the ternary system T-G (—) Eq. 7.8, at 25 °C. a) 0.25:0.75; b) 0.5:0.5; c) 0.75:0.25

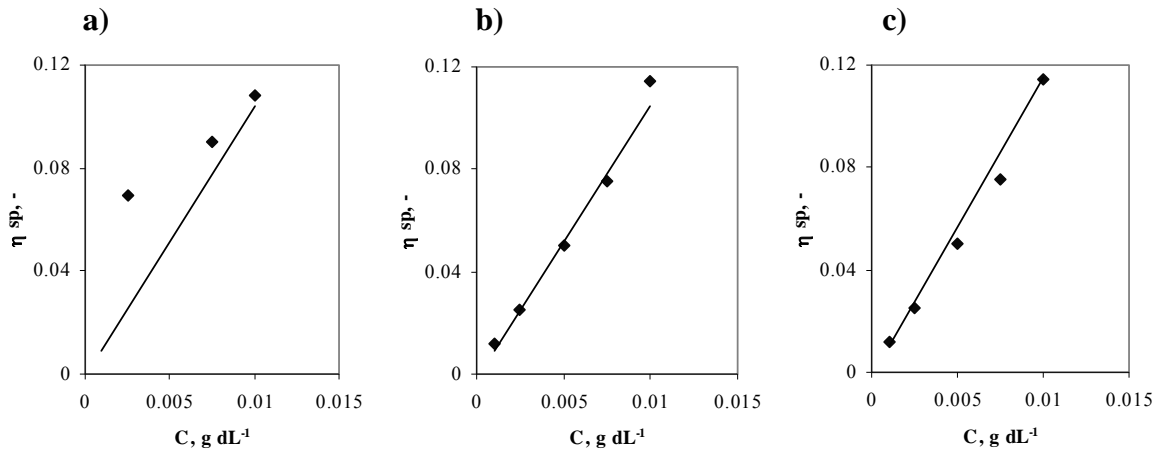


Fig. 7.13. Experimental data of viscosity and additive model of the specific viscosity as function of concentration for the ternary system G-MC (—) Eq. 7.8, at 25 °C. a) 0.25:0.75; b) 0.5:0.5; c) 0.75:0.25

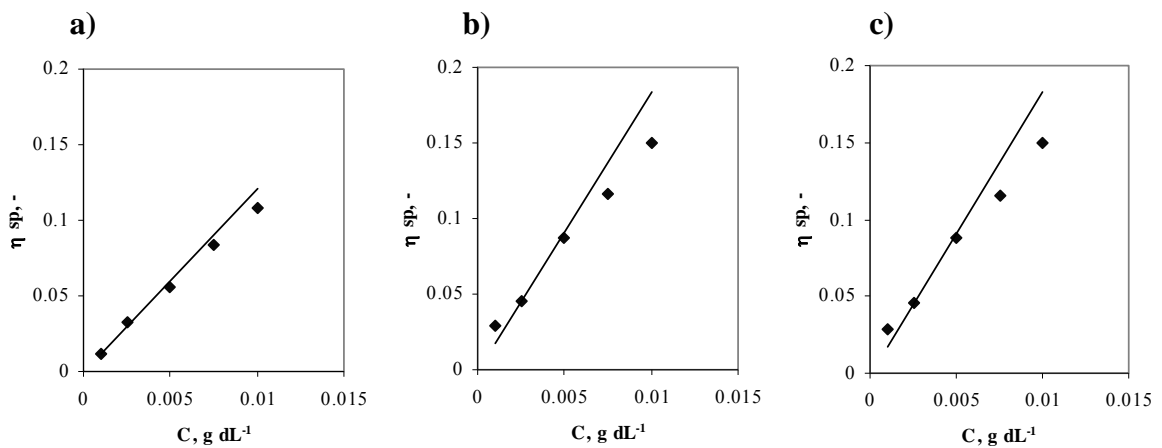


Fig. 7.14. Experimental data of viscosity and additive model of the specific viscosity as function of concentration for the ternary system T-MC (—) Eq. 7.8, at 25 °C. a) 0.25:0.75; b) 0.5:0.5; c) 0.75:0.25

Los resultados obtenidos indican que el efecto de la razón de componentes sobre la viscosidad del sistema a temperatura constante está determinado por la viscosidad intrínseca de los componentes, encontrándose que los sistemas de mayor viscosidad en el rango diluido corresponden al sistema T-G proporción (0,75:0,25) a todas las temperaturas de estudio. Como puede verificarse en la Tabla 7.5, la goma tragacanto tiene el mayor valor de viscosidad intrínseca. Asimismo, comparando los sistemas G-MC y T-MC en proporción (0,75:0,25), se encontró que este último sistema tiene los valores más altos de viscosidad en todo el rango de temperatura. Los mismos resultados se obtuvieron comparando los sistemas T-G y T-MC, donde en todos los casos la mezcla T-G presenta la mayor viscosidad, en torno al 10% mayor respecto al sistema T-MC. Estos resultados permiten concluir que las gomas en sistemas ternarios, proporción (0,75:0,25) tienen un mayor efecto en la viscosidad, en el orden $T > G > MC$ de acuerdo con sus valores de viscosidad intrínseca.

Adicionalmente, se realizó la predicción de la viscosidad resultante del sistema mezcla aplicando el modelo de aditividad obtenido a partir de la ecuación de Huggins (Ec. 7.8),

$$\frac{(\eta_{sp})_m}{C_m} = \sum_i \frac{(\eta_{sp})_i}{C_i} w_i \quad (7.8)$$

donde el subíndice m designa la mezcla, C_m la concentración total de polímero en mezcla y $w_i = C_i / C_m$ la fracción en peso del polímero i . La predicción de la viscosidad específica se representa en las Figs. 7.12, 7.13 y 7.14 mediante el trazado de las líneas resultantes del ajuste.

Comparando los resultados experimentales con los resultados obtenidos al aplicar el modelo se observan diferentes tipos de interacción dependiendo del sistema. En términos generales se observa que existe un rango de concentración de polímero que se reproduce bien por el modelo aditivo. No obstante se encontraron desviaciones del modelo. En la combinación T-G se observó una tendencia a presentar efectos sinérgicos para la concentración de polímero total más alta, mientras que en el sistema T-MC se observaron valores de viscosidad menores que los calculados mediante la aplicación del modelo.

Analizando estos comportamientos, se definió un modelo basado en la viscosidad cinemática ν , (Ec. 7.9) así:

$$\nu_m = (1 + \eta_{sp1} + \eta_{sp2} + \Delta\eta) \cdot \nu_w \quad (7.9)$$

ν_m es la viscosidad cinemática de la mezcla, η_{sp1} y η_{sp2} , las viscosidades específicas de cada sistema binario debidas a las correspondientes fracciones en peso en la mezcla, ν_w la viscosidad cinemática del agua y $\Delta\eta$ la diferencia entre los datos experimentales y el modelo aditivo, calculada siguiendo la expresión matemática (Ec. 7.10):

$$\Delta\eta = A w_1^2 + B w_2^2 + D w_1 w_2 \quad (7.10)$$

donde A , B y D son coeficientes de interacción semiempíricos obtenidos por regresión no lineal y w_1 y w_2 son las fracciones en peso del polímero 1 y el polímero 2 (g dL^{-1}), respectivamente. Los coeficientes de interacción calculados se resumen en la Tabla 7.10.

En la mayoría de los casos el signo y la magnitud de A , B y D son determinantes de un efecto de interacción positivo (sinergismo) o una reducción en la viscosidad respecto al modelo aditivo. La representación de los datos experimentales y el modelo obtenido para las tres combinaciones de polímeros ensayadas a la razón de componentes 0,25:0,75; 0,5:0,5 y 0,75:0,25 cada una a diferentes temperaturas, se presenta en las Figs. 7.15; 7.16 y 7.17, respectivamente.

Table 7.10. Ternary systems hydrocolloid-hydrocolloid. Interaction coefficients of the additive model of viscosity (Eq. 7.9), at different temperatures

system	T, °C	A, -	B, -	D, -
T-G	25	-2676.35	-2731.57	9590.35
	35	-4333.08	-2569.19	11139.79
	45	448.37	607.41	1025.37
	55	-2261.55	-5112.93	12411.65
G-MC	25	-211.94	265.95	164.07
	35	-351.96	21786.00	580.86
	45	-150.79	459.25	52.72
T-MC	25	-399.24	9.83	-582.04
	35	-555.08	-66.42	-477.70
	45	-442.56	-141.20	-119.10

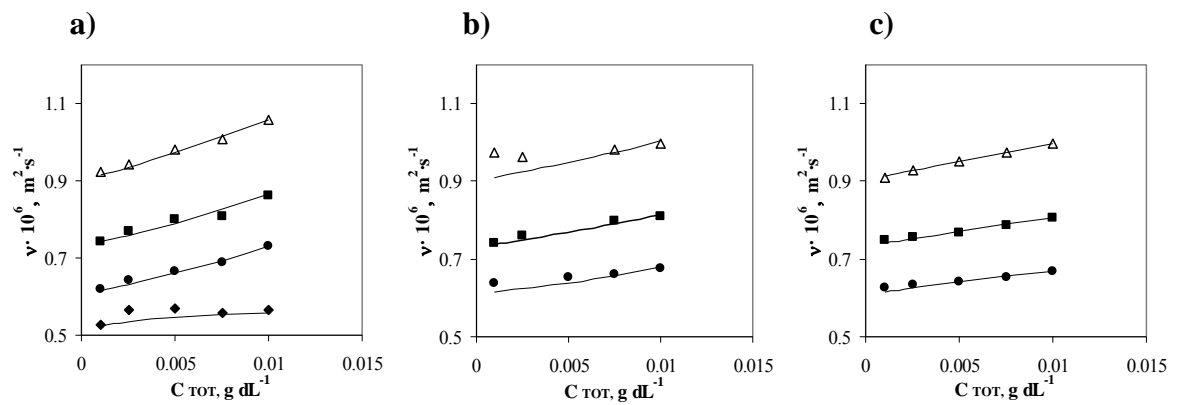


Fig. 7.15. Experimental data and model of the kinematic viscosity as function of concentration for ternary systems (0.25:0.75 ratio) (—) Eq. 7.9, at different temperatures: (Δ) 25, (■) 35, (●) 45, (◆) 55 °C. (a) T-G, (b) G-MC, (c) T-MC

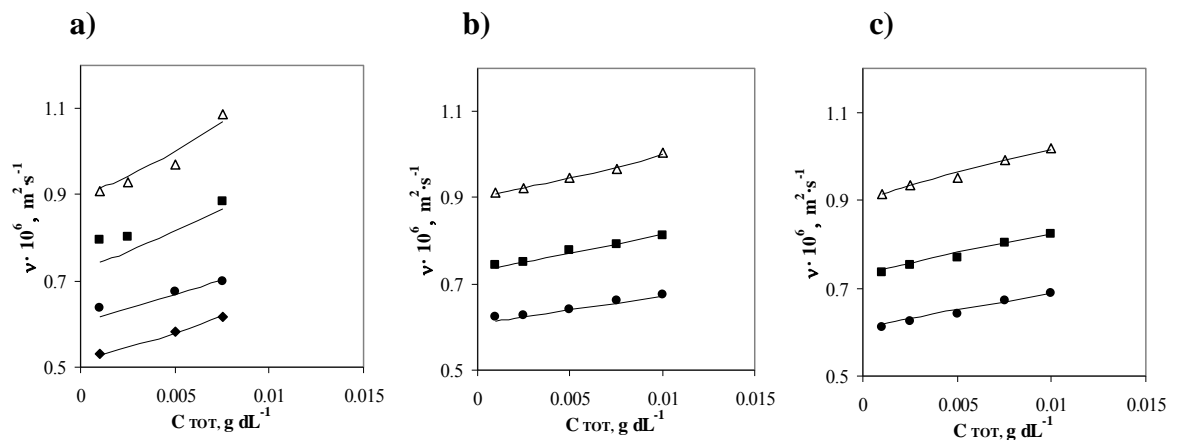


Fig. 7.16. Experimental data and model of the kinematic viscosity as function of concentration for ternary systems (0.5:0.5 ratio) (—) Eq. 7.9, at different temperatures: (Δ) 25, (■) 35, (●) 45, (◆) 55 °C. (a) T-G, (b) G-MC, (c) T-MC

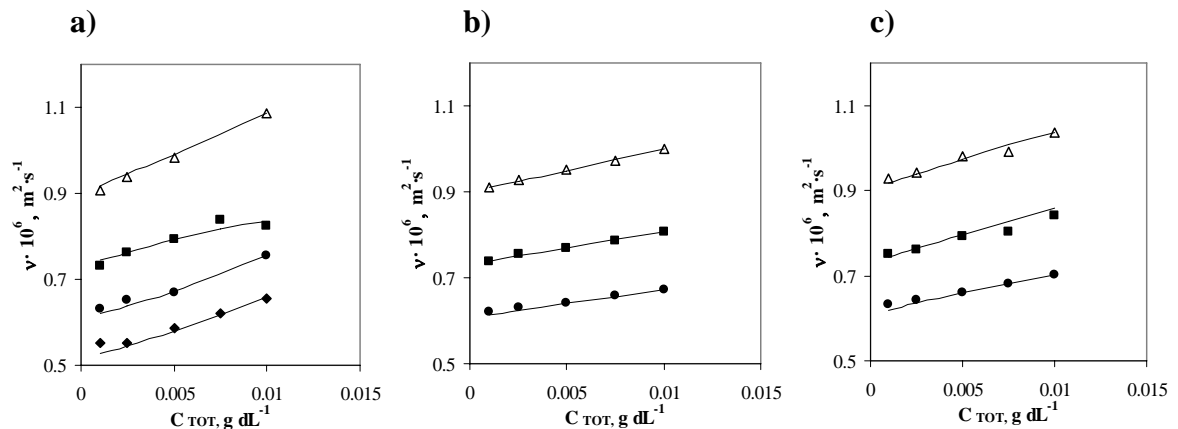


Fig. 7.17. Experimental data and model of the kinematic viscosity as function of concentration for ternary systems (0.75:0.25 ratio) (—) Eq. 7.9, at different temperatures: (Δ) 25, (■) 35, (●) 45, (◆) 55 °C. (a) T-G, (b) G-MC, (c) T-MC

El error absoluto medio de los modelos es $\pm 1,04 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $\pm 6,33 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $\pm 4,94 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para los sistemas T-G, G-MC y T-MC, respectivamente.

El estudio de las interacciones en el rango de concentración diluido como se ha desarrollado aquí, resulta de interés por cuanto es posible correlacionar la viscosidad obtenida por aplicación del modelo con la viscosidad intrínseca y predecir las interacciones sin consideración a la relación entre peso molecular medio y las concentraciones expresadas en peso.

ii) Sistemas ternarios newtonianos hidrocoloide-azúcar

Cada uno de los hidrocoloides estudiados fue evaluado a concentración fija de polímero (0,04%) en sistemas mezcla de comportamiento newtoniano con cantidades de sacarosa que varían del 10 al 40% a 25 °C, con el propósito de conocer cuál es la dependencia de la viscosidad cinemática del sistema con el contenido de sacarosa.

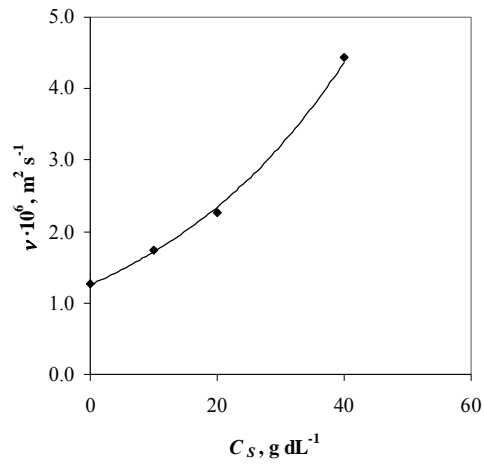
Las viscosidades cinemáticas de los sistemas ensayados se calcularon a partir de los datos experimentales de tiempo de paso a través de la Ec. 5.1. La dependencia de la viscosidad cinemática con el contenido de sacarosa, C_s , del sistema se presenta en la Fig. 7.18 para los sistemas mezcla con sacarosa de goma guar, goma tragacanto y metilcelulosa, respectivamente, a 25 °C.

Puede observarse en la Fig. 7.18 que la viscosidad cinemática aumenta con el aumento del contenido de sacarosa. Analizando la dependencia de la viscosidad cinemática de estas mezclas con la concentración de sacarosa se obtuvo una dependencia exponencial, que comparada con la dependencia exponencial observada para las disoluciones de sacarosa en función de la concentración (Ec. 7.3) presenta valores de viscosidad cinemática mayores hasta concentraciones del 20% de sacarosa.

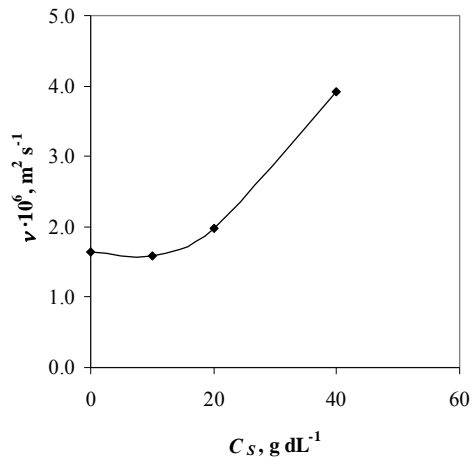
iii) Sistemas ternarios newtonianos hidrocoloide-cloruro de sodio

El efecto de la adición de cloruro de sodio a los sistemas alimenticios ha sido tema de numerosos estudios, puesto que es uno de los ingredientes de bajo peso molecular más usados en la industria de alimentos (Antipova y Semenova, 1995).

a)



b)



c)

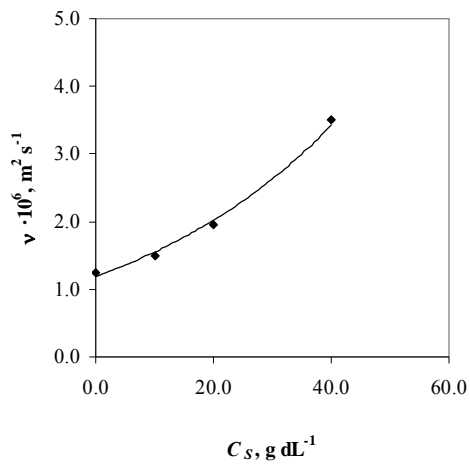


Fig. 7.18. Kinematic viscosity of the hydrocolloid-sucrose systems at 25 °C. a) guar, b) tragacanth and c) methylcellulose

Adicionalmente, los estudios de su efecto en la viscosidad de los sistemas de polímeros han encontrado que la fuerza iónica puede afectar a los componentes con cargas eléctricas, generalmente a través de un efecto de pantalla, observándose una reducción en la viscosidad resultante (Balaghi et al., 2010). Por otra parte, evaluando el efecto de la adición de cloruro de sodio en sistemas diluidos de polímeros no iónicos, se encontró que existe un rango de concentración del electrolito en el que la viscosidad se mantiene inalterada y a partir de la cual se produce un aumento en la viscosidad y en el parámetro viscosidad intrínseca (Ma y Pawlik, 2007).

Los valores de la viscosidad de las disoluciones de cloruro de sodio a las concentraciones ensayadas a 25 °C se calcularon a través de la ecuación propuesta por Chenlo et al. (2002) (Ec. 7.3) obteniendo valores de $0,893 \cdot 10^{-6}$; $0,894 \cdot 10^{-6}$ y $0,896 \cdot 10^{-6}$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ para 0,1; 0,6 y 1,0% NaCl. Se observó que la viscosidad cinemática de estos sistemas no cambia prácticamente con el aumento de la concentración de cloruro de sodio en el rango estudiado y en relación a la viscosidad del disolvente a la misma temperatura ($0,893 \cdot 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

El procedimiento descrito en el apartado anterior para el tratamiento de los datos experimentales de los sistemas hidrocoloide-sacarosa se siguió en el tratamiento de los sistemas hidrocoloide-cloruro de sodio. La dependencia de la viscosidad cinemática de estos sistemas con la concentración de cloruro de sodio en el rango 0,1-1,0% NaCl, se muestra en la Fig. 7.19.

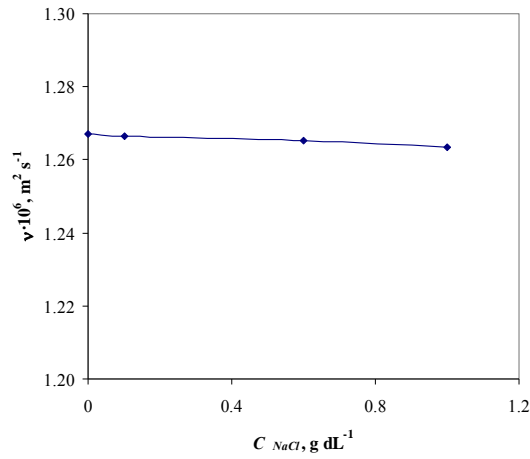
Se observa que la viscosidad cinemática de los sistemas mezcla de goma guar y metilcelulosa se mantiene prácticamente inalterada por la adición de cloruro de sodio en las concentraciones estudiadas. Las variaciones en los valores de viscosidad cinemática de las disoluciones de cloruro de sodio y de los sistemas hidrocoloide-cloruro de sodio con la concentración de cloruro de sodio fueron mínimas y se encuentran dentro del error experimental. Estos resultados están de acuerdo con la descripción del comportamiento de este tipo de sistemas realizada por Ma y Pawlik (2007), para hidrocoloides no iónicos.

La diferencia encontrada entre la viscosidad cinemática de la disolución acuosa del hidrocoloide y un sistema disolvente agua-NaCl fue de aproximadamente el 41,0 y el 38,5% para guar y metilcelulosa, respectivamente. En razón a que la presencia de cloruro de sodio no supone un aporte a la viscosidad del sistema, se consideró que la viscosidad del hidrocoloide determina la viscosidad cinemática de la mezcla. Por esta razón estos sistemas no se evaluaron a través del modelo aditivo.

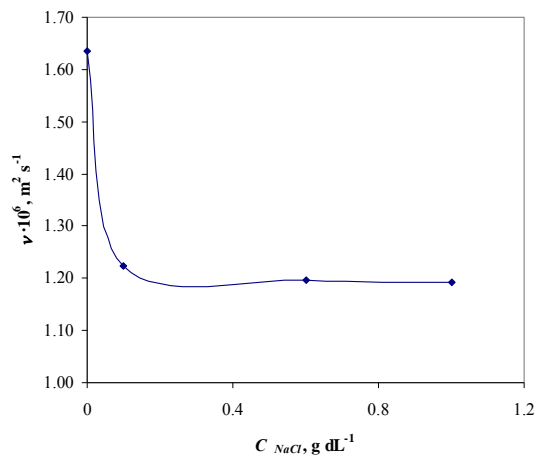
En contraste con el comportamiento anterior, el sistema compuesto de goma tragacanto presentó una disminución considerable de la viscosidad cinemática (~25%) bajo la adición de la concentración más baja de NaCl (0,1%). Como se mencionó anteriormente, es de esperar este tipo de comportamiento en polímeros iónicos debido a una interacción entre los grupos cargados eléctricamente y las cargas iónicas del electrolito. En la goma tragacanto estos grupos están presentes en la fracción de ácido tragacántico, que corresponde a la fracción mayoritaria (~60-70%). Es de interés también observar que en este sistema, un aumento de la concentración de cloruro de sodio no determina una disminución progresiva en la viscosidad (Mohammadifar et al.,

2006). Los resultados obtenidos muestran que en las tres concentraciones de cloruro de sodio ensayadas, el valor de la viscosidad cinemática es prácticamente constante (Fig. 7.19b).

a)



b)



c)

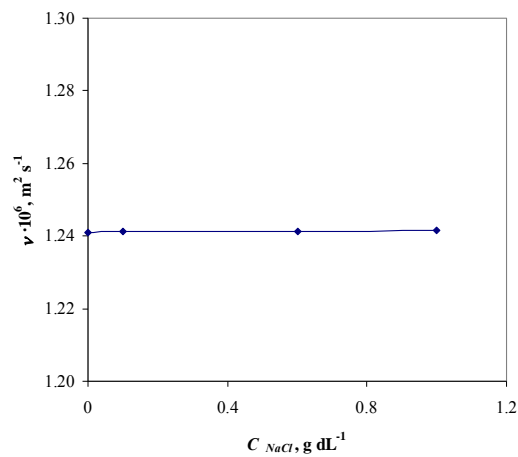


Fig. 7.19. Kinematic viscosity of the hydrocolloid-NaCl systems at 25 °C. a) guar, b) tragacanth and c) methylcellulose

7.4 VISCOSIDAD APARENTE DE SISTEMAS BINARIOS (*no newtonianos*): GUAR, TRAGACANTO Y METILCELULOSA. REOMETRÍA: ENSAYOS EN FLUJO ESTACIONARIO

En esta sección se presentan los datos experimentales de la viscosidad aparente obtenidos para los sistemas acuosos de los diferentes hidrocoloides estudiados (guar, tragacanto y metilcelulosa) obtenidos mediante la técnica de reometría. Sistemáticamente se exponen las representaciones de la viscosidad aparente frente a la velocidad de cizalla correspondientes a los ensayos en flujo estacionario. Se emplea la representación doble logarítmica de los datos experimentales, debido a los rangos muy amplios de la velocidad de cizalla ensayados, así como los cambios de varios órdenes que se producen en la viscosidad aparente, con el fin de apreciar el comportamiento general. Se estudiaron los efectos de la concentración, de la temperatura y de ambas variables conjuntamente. Los datos experimentales fueron correlacionados mediante diferentes modelos. Adicionalmente, para algunos sistemas se muestran los datos experimentales obtenidos bajo el efecto de diferentes valores de pH, tiempo de almacenamiento, etc.

Previo a la realización de las mediciones, se llevaron a cabo algunos ensayos para evaluar ciclos de histéresis y confirmar que las curvas de flujo obtenidas corresponden al estado estacionario. En todos los sistemas ensayados se comprobó la ausencia de estructura inducida por el flujo en cizalla, siguiendo el protocolo experimental establecido para la obtención de las curvas de flujo en estado estacionario. Estos resultados estuvieron de acuerdo con otros estudios reológicos aplicados a estos polímeros a diferentes concentraciones (Rayment et al., 2000; Harry-O'Kuru et al., 1999).

Concerniente a la caracterización de los sistemas por la técnica de reometría, el rango de concentración fue seleccionado en base al uso regulado (FDA, 2007a; 2007b) o habitual de estos hidrocoloides en aplicaciones alimentarias (ver Tablas 2.9, 2.11 y 2.13). En esta sección se presentan los resultados obtenidos correspondientes a la caracterización de los sistemas binarios estudiados y a la modelización matemática que permite reproducir los datos experimentales de viscosidad en función de la velocidad de cizalla y la concentración de polímero a 25 °C o la temperatura para un sistema a una concentración de referencia (10 ó 20 g L⁻¹).

7.4.1 Sistemas acuosos de goma guar

El estudio del comportamiento viscoso de los sistemas acuosos de goma guar se llevó a cabo en dos grandes bloques: en uno primero, se fija la temperatura y se estudia el efecto de la concentración en un amplio rango y, en uno segundo, se fija la concentración de polímero y se estudia el efecto de la temperatura en un amplio rango. El análisis de este sistema es el más sencillo, por su comportamiento y porque es el más estudiado en la bibliografía.

7.4.1.1 Efectos de la velocidad de cizalla, concentración y temperatura

Uno de los factores determinantes en las propiedades reológicas de las disoluciones de hidrocoloides, es la concentración de polímero, puesto que pequeños cambios en esta variable están asociados a grandes cambios en la viscosidad de los sistemas así como a cambios en el comportamiento viscoelástico (Whistler, 1993).

Los datos experimentales y su interpretación se presentan sistemáticamente bajo los ítems i) y ii) en relación al efecto en el comportamiento en flujo estacionario de la concentración y la temperatura, respectivamente.

i) El comportamiento viscoso de las disoluciones acuosas en función de la concentración de goma guar, se llevó a cabo en un amplio rango de concentraciones de interés en las aplicaciones industriales y a la temperatura común a numerosos procesos. Los datos experimentales de la viscosidad aparente de las dispersiones acuosas de guar de diferente concentración nominal (1,0; 2,5; 5,0; 7,5 y 10 g L⁻¹, correspondientes a concentración efectiva de 0,5; 2,2; 3,7; 5,5 y 7,6 g L⁻¹) a la temperatura de 25 °C para un amplio rango de velocidad de cizalla (3-10³ s⁻¹, en el que se obtuvieron valores válidos de “torque” a todas las concentraciones) se muestran, en representación log-log, en la Fig. 7.20.

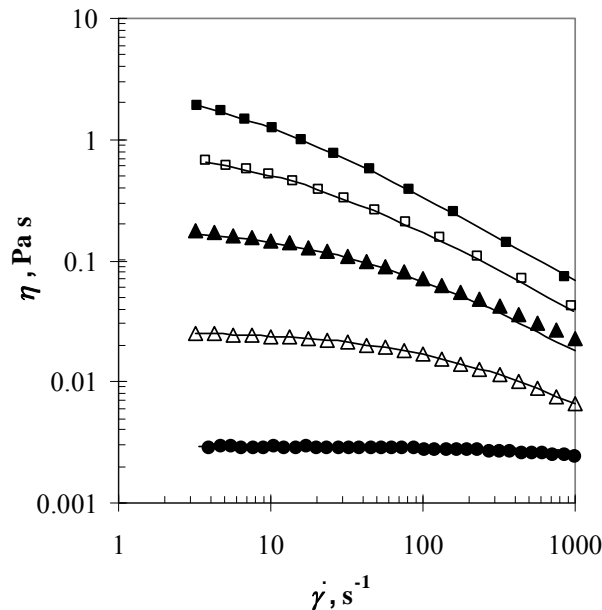


Fig. 7.20. Log-Log plot of the steady shear experimental data and Cross-Williamson model (Eq. 4.22; 7.11 and 7.12, $n= 0.28$) for systems of guar gum at different nominal concentrations (■) 10, (□) 7.5, (▲) 5, (Δ) 2.5, (●) 1.0 g L⁻¹, at 25 °C. (—) correlation $\eta = f(\dot{\gamma}, C)_T$

La dependencia de la viscosidad aparente de los sistemas de goma guar con la velocidad de cizalla presenta conforme disminuye la velocidad de cizalla una tendencia a un valor constante de viscosidad aparente (comportamiento newtoniano), mientras que a velocidades mayores presentan comportamiento pseudoplástico.

La presencia de las dos regiones ha sido descrita previamente para dispersiones acuosas de galactomananos (Ellis et al., 2001; Morris et al., 1981). La longitud del plateau es tanto mayor cuanto más baja es la concentración del polímero, obteniendo en correspondencia, un aumento en los valores de la velocidad de cizalla crítica $\dot{\gamma}_c$, a medida que disminuye la concentración (0,06; 0,6; 2,9 y 19,7 s⁻¹, a las concentraciones 7,6; 5,5; 3,7 y 2,2 g L⁻¹, respectivamente), un comportamiento descrito para otros galactomananos a diferentes concentraciones (Sittikijyothin et al., 2005). Puede observarse en la curva de flujo (Fig. 7.20) que la dependencia $\eta(\dot{\gamma})$ varía con el nivel de concentración. Wu et al., (2009), encontraron que para los sistemas más diluidos, la viscosidad aparente no presentó una dependencia apreciable con la velocidad de cizalla (comportamiento newtoniano). Para los sistemas de mayor concentración, la viscosidad aparente disminuyó con el aumento de la velocidad de cizalla, describiendo un comportamiento típicamente pseudoplástico. La región de no dependencia, esto es, el denominado *plateau*, se reduce progresivamente hasta desaparecer a medida que aumenta la concentración. Estos cambios en la región newtoniana con el aumento de la concentración se deben a que la velocidad de formación de enmarañamientos disminuye con el aumento de la concentración y la velocidad de ruptura aumenta con el aumento de la velocidad de cizalla. El resultado final es una disminución en la velocidad de cizalla crítica con el aumento de la concentración, un efecto observado previamente en otros estudios con galactomananos (Doyle et al. 2009, Sittikijyothin et al, 2005).

Por otra parte, la viscosidad aparente es dependiente de la concentración de polímero, aumentando, de forma más atenuada, con esta variable. Esta dependencia se ha descrito previamente en los rangos diluido y semidiluido para el grupo de galactomananos, siendo además de la concentración, la viscosidad intrínseca y el peso molecular los principales factores que afectan la viscosidad de estos sistemas (Rinaudo, 2001).

En el estudio de los sistemas de polímeros, se han definido tres rangos principales de concentración, diluido, semidiluido y concentrado, que presentan comportamientos diferenciados. El criterio de definición de estos rangos de concentración es el cambio de pendiente de la relación entre viscosidad a velocidad de cizalla cero y concentración de polímero. Para efectos de normalización, debido a las diferencias en peso molecular para un mismo polímero, se tiene como referencia de comparación la representación normalizada de la viscosidad a velocidad de cizalla cero en función del grado de ocupación (*grade of occupancy of space*) del polímero en disolución, cuantificado a través del parámetro de superposición (*coil overlap concentration*) $C[\eta]$. Los dos puntos que corresponden a los cambios de pendiente y que diferencian los rangos de concentración se denominan concentración de superposición c^* y c^{**} (Daoud et al., 1975; de Gennes, 1979; Castelain et al., 1987; Cuvelier y Launay, 1986).

La dependencia de la viscosidad específica, η_{sp} , con el parámetro de superposición se muestra en la Fig. 7.21 para los sistemas de goma guar a 25 °C. Para la construcción de esta dependencia se realizaron las transformaciones correspondientes a la forma de viscosidad específica de los datos obtenidos a partir de la técnica de viscosimetría capilar, tratados anteriormente en la sección 7.1.3.1 para la estimación de la viscosidad intrínseca (rango de concentración diluido, $c < c^*$), y de los datos de la viscosidad a velocidad de cizalla cero, η_0 , obtenidos a partir de la técnica de reometría.

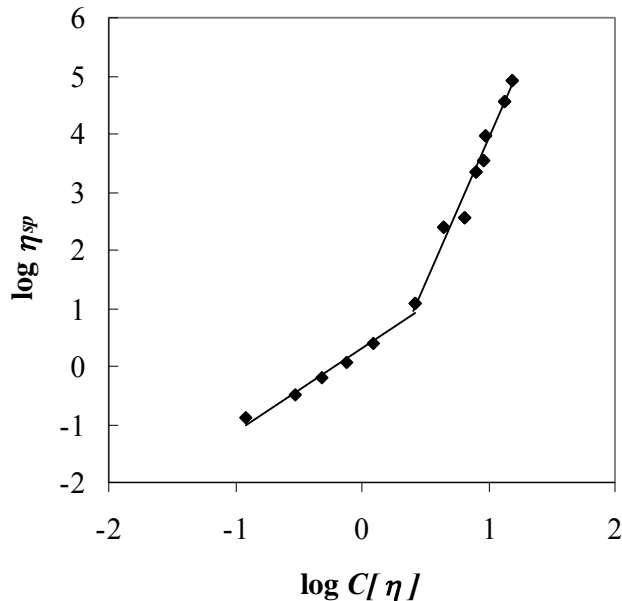


Fig. 7.21. Generalised concentration dependence of specific viscosity for guar gum systems at 25 °C

La viscosidad específica aumenta con la concentración de polímero, presentando dos tipos de dependencia que definen asimismo dos intervalos de concentración, según se observa en la Fig. 7.21. La pendiente es menor en el rango de bajas concentraciones de polímero y por tanto los cambios en la viscosidad con la concentración son menores. Los valores de la pendiente obtenidos para los sistemas de goma guar fueron 1,4 y 4,9 en el rango de concentración diluido y semidiluido, respectivamente. Los resultados obtenidos, así como el tipo de dependencia están de acuerdo con estudios previos (Morris et al., 1981; Rayment et al., 1995) en los que se aportaron dependencias $c^{1,4}$ y $c^{3,3}$ para disoluciones diluidas y semidiluidas, respectivamente, de polisacáridos que presentan reordenación aleatoria, entre ellos la goma guar. Asimismo, en concordancia con los resultados del estudio en mención, se encontró que la pendiente en el rango semidiluido para los sistemas de goma guar fue superior a la determinada para otros polímeros.

La transición del rango diluido al rango semidiluido de concentración puede evaluarse a través de dos parámetros: el parámetro de superposición ($c_{cr} = C/[\eta]$) y la concentración crítica c^* , obtenida a partir del valor inverso de la viscosidad intrínseca ($1/[\eta]$). Para efectos de comparación, evitando el efecto de las diferencias en el peso molecular y por tanto en la viscosidad intrínseca, estos parámetros se relacionan a partir de la razón $C/[\eta]/c^*$ (Rayment et al., 1995). La Tabla 7.11 contiene los parámetros para la definición de los rangos de concentración obtenidos en este trabajo, así como los valores obtenidos por otros autores para éste y otros hidrocoloides, donde puede apreciarse una correspondencia satisfactoria entre los valores de diferentes investigaciones.

Table 7.11. Parameters of the generalised concentration dependence of specific viscosity for the systems of the studied hydrocolloids at 25 °C

<i>system</i>	m_1^a	m_2^a	$c_{cr}, g L^{-1}$	$c^*, g L^{-1}$	c_{cr}/c^*	<i>Ref.</i>
G	1.4	4.9	2.5	0.84	2.9	current research
	1.3	5.1	--	0.8-2.2	--	Robinson et al., 1982
	1.1	4.3	2.4	1.0	2.4	Rayment et al, 2000
	1.5	4.2	1.9	0.5	3.8	Cook et al.,2002
T	1.0	--	>1.0	0.42	--	current research
MC	1.2	3.3	5.2	1.01	5.1	current research
others	1.4	3.3	2.5	--	--	Morris et al., 1981

^a m_1 and m_2 are slopes of log-log plot of specific viscosity vs. coil overlap parameter, $C[\eta]$

Como era esperado, las dependencias en el rango diluido de concentración (m_1) para los diferentes polímeros fueron similares entre sí y estuvieron en correspondencia con los resultados obtenidos para otros polímeros naturales y sintéticos. Por otra parte, la dependencia en el régimen concentrado (m_2) fue mayor para los sistemas de goma guar, en correspondencia con los resultados obtenidos por otros investigadores para éste y otros galactomananos, lo que le caracteriza como polímero de ordenación aleatoria que presenta hiper-enmarañamientos (Morris et al., 1981) y está probablemente relacionado con una mayor rigidez de las cadenas principales en comparación con los polímeros típicos (Sittikijyothin et al, 2005).

ii) El efecto de la temperatura en los sistemas binarios de hidrocoloide fue estudiado a una concentración de polímero determinada, seleccionada de forma que los valores de viscosidad obtenidos fueran comparables entre los tres hidrocoloides estudiados. Los datos experimentales de la viscosidad aparente en flujo estacionario de las dispersiones acuosas de goma guar de concentración nominal $10 g L^{-1}$ (concentración efectiva $7,4 g L^{-1}$), a diferentes temperaturas (5; 15; 25; 35; 45; 55 y 65 °C) en un amplio rango de velocidad de cizalla ($0,01-1000 s^{-1}$) se presentan en la Fig. 7.22.

El análisis del comportamiento reológico respecto a la temperatura se comentará con respecto a 25 °C como temperatura de referencia. En general, se puede observar que la dependencia de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla, descrita anteriormente para los sistemas a 25 °C se mantiene a las diferentes temperaturas ensayadas. Los sistemas son pseudoplásticos en todo el rango de temperaturas, observándose una ligera prolongación del plateau newtoniano con el aumento de la temperatura hacia velocidades de cizalla mayores (Fig. 7.22). El aumento de la temperatura de ensayo causa una disminución de la viscosidad aparente en todos los casos. En el rango de velocidad de cizalla y temperatura estudiado, los valores encontrados para la viscosidad aparente varían aproximadamente en tres órdenes de potencia (0,01 a 10 Pa s) referido a los sistemas de concentración nominal de polímero de $10 g L^{-1}$.

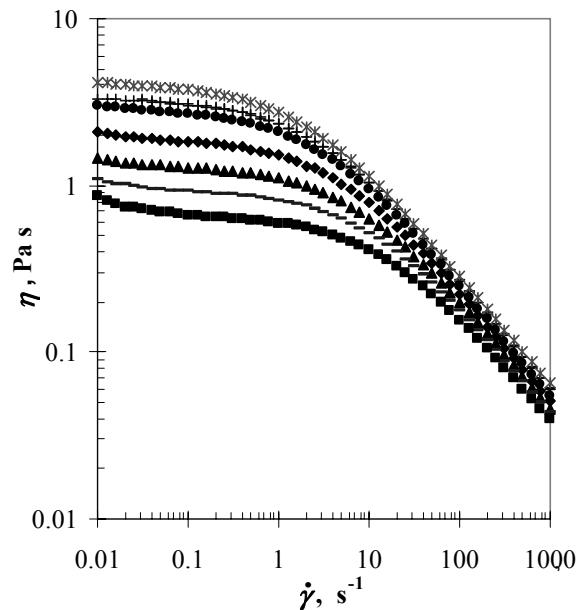


Fig. 7.22. Steady shear experimental data and Cross-Williamson model (Eq. 4.22) for systems of guar gum $C_N 10 \text{ g L}^{-1}$ at different temperatures: (*) 5, (+) 15, (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (-) 55, (■) 65 °C. (—) correlation $\eta = f(\dot{\gamma})_T$

Puede predecirse un efecto combinado de la velocidad de cizalla y la temperatura, teniendo en cuenta que las curvas de flujo presentan una tendencia a converger a altas velocidades de cizalla, esto es, en esta región la velocidad de cizalla tiende a anular el efecto de la temperatura. En contraste, a valores bajos de $\dot{\gamma}$ cada serie de temperatura tiende a un punto de corte diferente con el eje de ordenadas.

Como se presenta en las Figs. 7.23a y 7.23b, obtenidas para algunas temperaturas seleccionadas, las representaciones de tipo semilogarítmico y lineal son útiles para representar el comportamiento en un rango específico y delimitado de la velocidad de cizalla. En la Fig. 7.23a, pueden apreciarse pequeñas variaciones de la viscosidad aparente en la región del plateau newtoniano, lo que permite cuantificar más fácilmente la transición a la región de comportamiento pseudoplástico y la velocidad de cizalla crítica ($\dot{\gamma}_c, \text{s}^{-1}$).

La representación lineal (Fig. 7.23b), permite apreciar la magnitud de los cambios en los rangos de velocidad de cizalla medios y altos, diferencias que se presentan magnificadas cuando se representa el eje de ordenadas en forma logarítmica; sin embargo presenta limitaciones para abarcar el comportamiento en todo el rango de velocidad de cizalla y, como se observa en la figura, se pierde información en el rango de velocidad de cizallas bajas. El uso de este tipo de representación sugiere analizar separadamente los rangos de velocidad de cizalla.

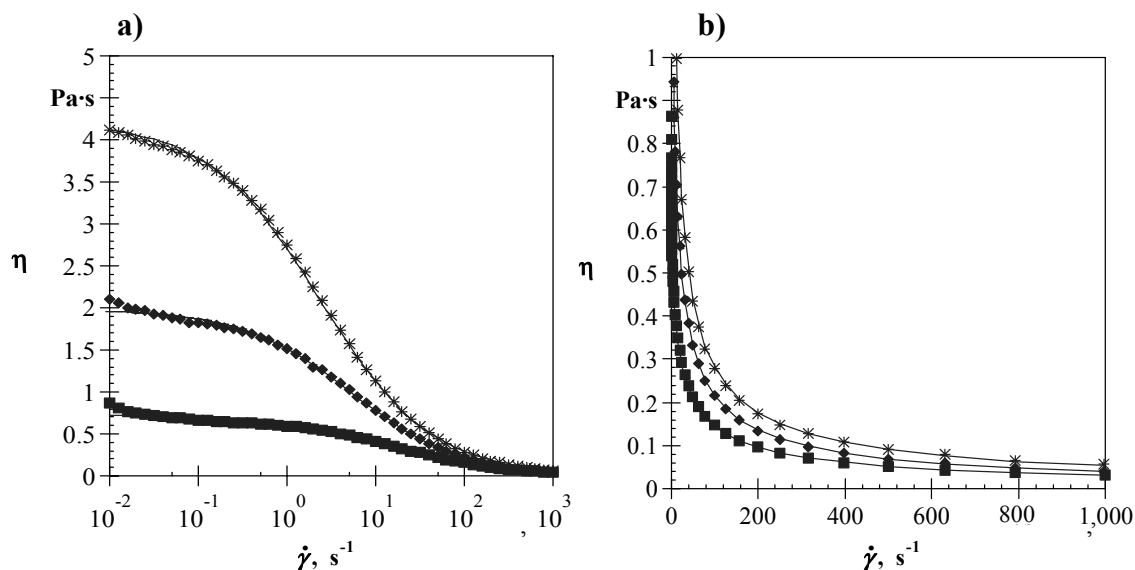


Fig. 7.23. Steady shear experimental data and Cross-Williamson model (Eq. 4.22) for systems of guar gum C_N 10 g L^{-1} at different temperatures: (*) 5, (◆) 35, (■) 65 °C. (—) correlation $\eta = f(\dot{\gamma})_T$. a) semi-Log plot, b) linear plot

7.4.1.2 Modelización de las curvas de flujo

i) Los datos experimentales de la viscosidad aparente correspondientes al estudio de la influencia de la concentración (presentados en la Fig. 7.20) en los sistemas de goma guar, se correlacionaron mediante los modelos de Cross y Carreau (Ecs. 4.21 y 4.23). Los parámetros obtenidos por medio del ajuste correspondiente se presentan en la Tabla 7.12. Aunque los ajustes fueron aceptables para los dos modelos, el modelo de Cross fue seleccionado pues reproduce los datos experimentales con coeficientes de correlación más altos, $R^2 \geq 0,93$. Este modelo se reconoce como una función útil para describir materiales pseudoplásticos en un amplio rango de velocidad de cizalla (bajo, medio y alto) (Launay et al., 1986; Steffe, 1996). Particularmente para sistemas de este tipo y otros sistemas de galactomananos, algunos autores emplearon el modelo de Cross para la descripción del comportamiento en flujo estacionario, obteniendo ajustes adecuados a los datos experimentales (Alves et al., 2001; Oblonsek et al., 2003; Rayment et al., 1995; Sittikijyothin et al., 2005; da Silva et al., 1992).

La tendencia de los parámetros del modelo de Cross con la concentración de polímero muestra un aumento significativo de la constante de tiempo. Resultados similares se presentan en trabajos previos con otros hidrocoloides (Rao et al., 1981, Marcotte et al., 2001, Ahmed et al., 2005, Koocheki et al., 2009). Asimismo, los valores de viscosidad a velocidad de cizalla cero aumentaron de forma significativa con la concentración, como indicaron otros autores trabajando con muestras de goma guar (Oblonsek et al., 2003). Los valores del índice de flujo n , para estos sistemas no variaron de forma importante con la concentración de polímero, un comportamiento descrito en otros estudios para diferentes polímeros (Wanchoo et al., 1996), incluida la goma guar en otros rangos de concentración (Oblonsek et al., 2003).

Table 7.12. Fitting parameters of the Cross (Eq. 4.21) and Carreau (Eq. 4.23) models, for guar systems at 25 °C, at each concentration. $\eta = f(\dot{\gamma})_C$

<i>model</i>	<i>parameters</i>	0.5	2.2	3.7	5.5	7.6
		<i>concentration, g L⁻¹</i>				
Cross	k, s^{1-n}	$(1.08 \pm 0.45)10^{-3}$	$(1.26 \pm 0.12)10^{-2}$	0.09 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.42 ± 0.01
	$n, -$	0.24 ± 0.06	0.25 ± 0.02	0.33 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.28 ± 0.07
	$\eta_0, Pa s$	$(2.99 \pm 0.17)10^{-3}$	$(1.19 \pm 0.01)10^{-2}$	0.22 ± 0.01	0.94 ± 0.03	3.18 ± 0.12
	$\eta_{\infty} \cdot 10^9, Pa s$	0.30 ± 0.01	0.88 ± 0.02	2.97 ± 0.39	5.01 ± 0.22	8.96 ± 1.94
	R^2	0.930	0.999	0.999	0.999	0.999
Carreau	k, s	$(8.74 \pm 1.43)10^{-3}$	$(2.33 \pm 0.04)10^{-2}$	$(6.58 \pm 0.01)10^{-2}$	0.10 ± 0.01	0.16 ± 0.01
	$n, -$	0.93 ± 0.01	0.79 ± 0.01	0.53 ± 0.01	0.41 ± 0.01	0.34 ± 0.01
	$\eta_0, Pa s$	$(2.96 \pm 0.16)10^{-3}$	$(1.49 \pm 0.03)10^{-2}$	0.17 ± 0.01	0.65 ± 0.02	1.97 ± 0.09
	$\eta_{\infty} \cdot 10^9, Pa s$	0.30 ± 0.01	0.88 ± 0.02	2.97 ± 0.39	5.01 ± 0.22	8.96 ± 1.94
	R^2	0.934	0.995	0.994	0.994	0.995

Adicionalmente, teniendo en cuenta que los valores del parámetro η_∞ difieren en varios ordenes de magnitud frente al valor de η_0 , se consideran despreciables en todos los casos, permitiendo aplicar el modelo de Cross modificado, también designado como modelo de Cross-Williamson (Ec. 4.22) de tres parámetros.

Para la obtención de un modelo en función de la concentración efectiva de goma guar (C_G), se consideró una media de los valores del índice de flujo de $0,28 \pm 0,04$ y se recalcularon los parámetros η_0 y k con este nuevo valor. Se aplicó una correlación polinomial para la viscosidad a velocidad de cizalla cero y una dependencia potencial para la constante de tiempo. Las ecuaciones resultantes consecuencia del ajuste se presentan a continuación y la representación de las funciones obtenidas se muestra en la Fig.7.25, en la que se aprecia el ajuste satisfactorio del tipo de dependencia propuesto.

$$\eta_0 = 2,88 \cdot 10^{-3} + 1,00 \cdot 10^{-3} C_G^4 \quad R^2=0,999 \quad (7.11)$$

$$k = 3,50 \cdot 10^{-3} C_G^{2,23} \quad R^2=0,997 \quad (7.12)$$

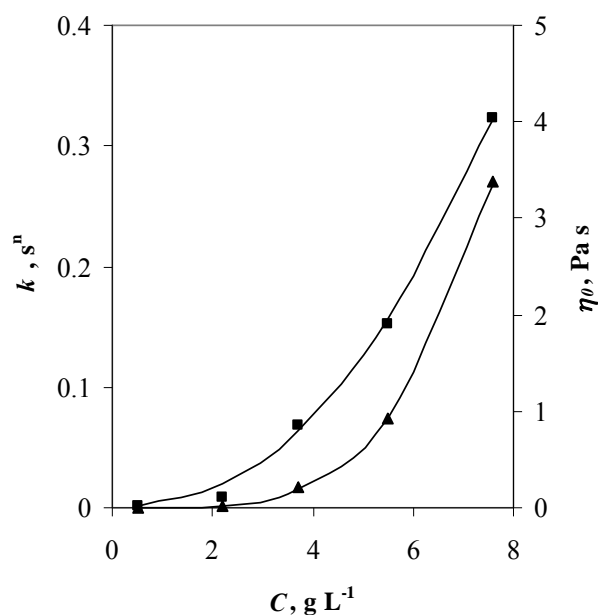


Fig.7.24. Parameters of Cross-Williamson model (Eq. 4.22) as function of concentration of guar gum at 25 °C: η_0 (▲), k (■). (—) η_0 ; $k = f(C)_T$ (Eqs 7.11 and 7.12)

La función conjunta $\eta = f(\dot{\gamma}, C)$ obtenida a partir de los ajustes de los parámetros del modelo de Cross-Williamson en función de la concentración, se presenta junto con los datos experimentales en la Fig. 7.20. La desviación máxima relativa entre los datos experimentales de viscosidad aparente y los valores calculados fue de 9,8%, obteniéndose con este modelo propuesto una herramienta de predicción de la viscosidad aparente de estos sistemas, de precisión aceptable.

ii) El estudio del comportamiento de la viscosidad de los sistemas acuosos de guar con la temperatura se llevó a cabo en un amplio rango que abarca valores de interés en la industria (refrigeración, pasterización,...) y a un nivel de concentración que permitió manifestar explícitamente el comportamiento reológico. Los datos experimentales de la viscosidad aparente correspondientes al estudio de la influencia de la temperatura para los sistemas de goma guar de concentración nominal 10 g L^{-1} (presentados en su totalidad en la Fig. 7.22 y parcialmente en la Fig. 7.23) se correlacionaron en función de la velocidad de cizalla, para cada temperatura, mediante los modelos de Ostwald de Waele (Ec. 4.17); Cross (Ec. 4.20) y Carreau (Ec. 4.23) y de sus correspondientes modificaciones. Los parámetros de ajuste obtenidos mediante el modelo de Cross-Williamson (Ec. 4.22), ecuación más simple que presentó el mejor ajuste, se muestran en la Tabla 7.13.

Table 7.13. Fitting parameters of the Cross-Williamson model (Eq. 4.22) for guar gum systems at 10 g L^{-1} , at each temperature. $\eta = f(\dot{\gamma})_T$

$T, ^\circ\text{C}$	$\eta_0, \text{Pa s}$	k, s^{1-n}	$n, -$	$R^2, -$
5	5.26 ± 0.30	0.79 ± 0.02	$0.33 \pm 2.60 \cdot 10^{-3}$	0.9998
15	3.80 ± 0.05	0.55 ± 0.01	$0.31 \pm 2.07 \cdot 10^{-3}$	0.9999
25	3.19 ± 0.13	0.48 ± 0.01	$0.30 \pm 2.68 \cdot 10^{-3}$	0.9999
35	2.10 ± 0.12	$0.34 \pm 2.48 \cdot 10^{-3}$	$0.31 \pm 2.16 \cdot 10^{-3}$	0.9999
45	1.42 ± 0.02	$0.25 \pm 2.35 \cdot 10^{-3}$	$0.31 \pm 7.57 \cdot 10^{-4}$	1.0000
55	$1.00 \pm 2.55 \cdot 10^{-3}$	$0.19 \pm 2.25 \cdot 10^{-3}$	$0.31 \pm 4.67 \cdot 10^{-4}$	0.9999
65	$0.70 \pm 1.22 \cdot 10^{-3}$	$0.15 \pm 2.37 \cdot 10^{-3}$	$0.31 \pm 1.84 \cdot 10^{-3}$	0.9999

En la Fig. 7.22 se presentan los datos experimentales junto con las líneas de correlación correspondientes a este modelo (Ec. 4.22). Puede observarse que el modelo aplicado reproduce los datos experimentales satisfactoriamente para cada una de las temperaturas ensayadas. Los valores de los parámetros η_0 y k disminuyeron con el aumento de la temperatura. El índice n se consideró constante en el rango estudiado de temperaturas ($0,31 \pm 0,009$), de forma que se puede asumir que el carácter pseudoplástico no presenta dependencia con la temperatura (Wanchoo et al., 1996). Los parámetros η_0 y k fueron recalculados a partir del valor constante de n , sin experimentar cambios significativos. El sistema de concentración correspondiente a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ presenta parámetros de ajuste similares a los ofrecidos para concentración 10 g L^{-1} en la serie del estudio del efecto de la concentración, Tabla 7.12, (las concentraciones efectivas fueron $7,6$ y $7,4 \text{ g L}^{-1}$ en el estudio del efecto de la concentración y la temperatura, respectivamente; adicionalmente, los modelos aplicados no son los mismos).

Para construir la función $\eta = f(\dot{\gamma}, T)$ se correlacionaron los parámetros del modelo de Cross-Williamson con la temperatura. Se aplicaron ajustes exponenciales de los parámetros η_0 y k con el inverso de la temperatura absoluta (Ec. 4.31), tomando para el índice de flujo el valor común $n = 0,31$, obteniéndose:

$$\eta_0 = 6,33 \cdot 10^{-5} \exp(3180,8/T) \quad R^2=0,993 \quad (7.13)$$

$$k = 6,92 \cdot 10^{-5} \exp(2606,7/T) \quad R^2=0,992 \quad (7.14)$$

Las Ecs. 7.13 y 7.14, en conjunto con el valor de n permiten obtener, a través del modelo de Cross-Williamson (Ec. 4.22), la viscosidad aparente para cualquier valor de la velocidad de cizalla y temperatura ($\eta=f(\dot{\gamma}, T)$), dentro del rango ensayado para el sistema acuoso de guar de 10 g L^{-1} de concentración nominal. La reproducibilidad de los datos experimentales se muestra en la Fig. 7.25, mediante los valores de la viscosidad aparente obtenidos experimentalmente frente a los valores calculados. La desviación relativa máxima es del 8%.

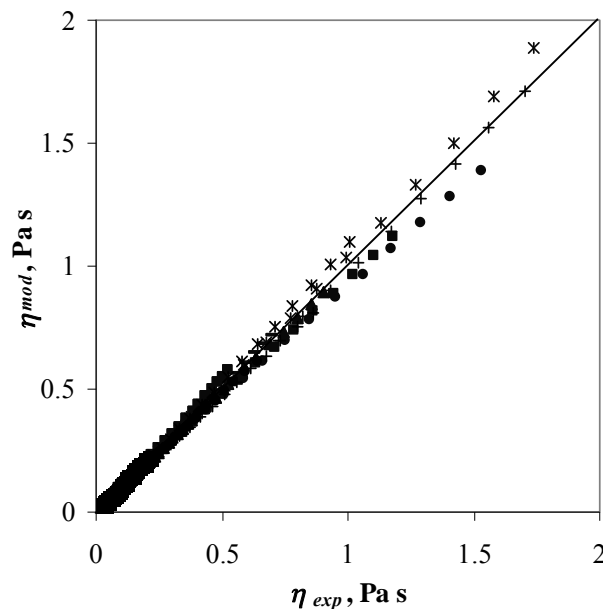


Fig. 7.25. Regression of the experimental apparent viscosity data vs. calculated values by Eqs. 4.22, 7.13, 7.14 and $n = 0.31$, for guar gum systems at $C_N 10 \text{ g L}^{-1}$ and several temperatures: (*) 5, (+) 15, (•) 25, (◊) 35, (▲) 45, (▼) 55, (■) 65 °C. $\eta=f(\dot{\gamma}, T)$

Como parte del estudio del efecto de la temperatura en estos sistemas, se evaluó la dependencia de la viscosidad aparente a diferentes valores de velocidad de cizalla constante, a través de la función de Arrhenius (Ec. 4.32).

La representación correspondiente (Fig. 7.26), muestra en general, que la función presenta un mejor ajuste a las velocidades de cizalla mayores. Las desviaciones de la linealidad pueden ser indicadores de un cambio en la conformación del polímero con la temperatura a velocidades de cizalla bajas (Risica et al., 2010), así como también puede interpretarse que el aumento de la velocidad de cizalla minimiza estos cambios de conformación.

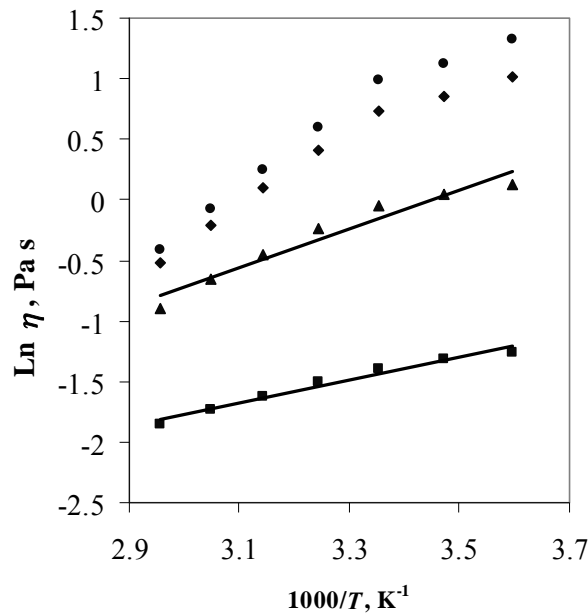


Fig. 7.26. Arrhenius dependence of the apparent viscosity for guar gum system at C_N 10 g L^{-1} and different shear rates: (●) 0.1 , (◆) 1 , (▲) 10 (■) 100 s^{-1}

Asimismo, se observa que la pendiente Ea/R disminuye con el aumento de la velocidad de cizalla y es similar a bajas velocidades de cizalla, en las que se presenta una dependencia newtoniana para estos sistemas. Esta tendencia ha sido observada en otros estudios con sistemas acuosos de goma guar y otros polímeros (Risica et al., 2010; Steffe, 1996).

En el plateau newtoniano la densidad de enmarañamientos entre cadenas poliméricas (balance formación-ruptura) es independiente de la velocidad de cizalla y la energía de activación en estas condiciones es constante. En la región pseudoplástica, la densidad de enmarañamientos decrece constantemente y en correspondencia, un valor más bajo de energía de activación se requiere para iniciar el flujo del sistema (Risica et al., 2010).

Los datos de viscosidad a velocidad de cizalla cero, obtenidos por extrapolación de los experimentales a las velocidades de cizalla más bajas, ensayadas en el rango de temperatura de 25 a 65 °C , han proporcionado un ajuste exponencial (presentado en la Ec. 7.13 y en la Fig. 7.27). Así, para el sistema referencia de goma guar (C_N 10 g L^{-1}) el valor de energía de activación para el flujo estimado fue de $26,52 \text{ kJ mol}^{-1}$, en el rango de temperaturas de ensayo. Un valor comparable, $25,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, fue aportado por Risica et al. (2010), trabajando con una dispersión de goma guar 10 g L^{-1} , en un rango más amplio de temperaturas (10 - 80 °C).

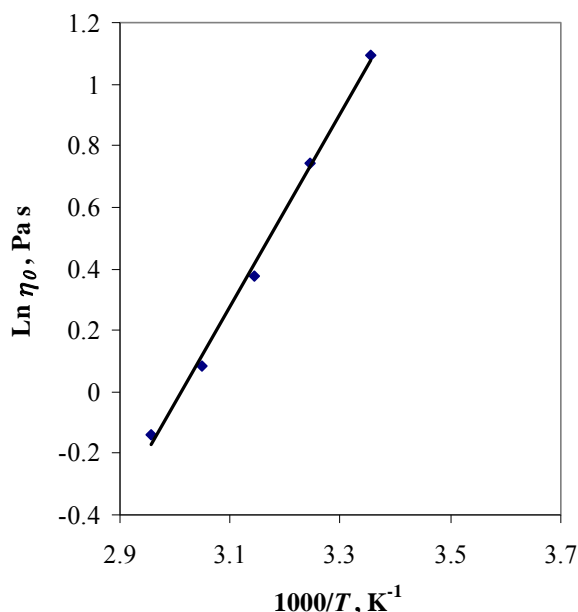


Fig. 7.27. Arrhenius dependence of the zero shear rate limiting viscosity for guar gum system at C_N 10 g L⁻¹

7.4.1.3 Efecto del pH

La influencia del pH en la viscosidad de las disoluciones acuosas de hidrocoloides es un aspecto importante de la caracterización de su comportamiento reológico que puede verse afectado por fenómenos de hidrólisis causados por el pH, así como por interacción electrostática con los iones de ácidos y bases. La susceptibilidad a la degradación por escisión de la cadena polimérica, la presencia de proteínas y la modificación del pH en sistemas alimenticios, normalmente hacia valores de pH ácido, son aspectos que justifican el estudio del efecto del pH en la viscosidad de estos sistemas.

Los datos experimentales de la viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla para los sistemas acuosos de goma guar de concentración nominal 10 g L⁻¹ (concentración efectiva 8,6 g L⁻¹), a tres valores de pH a 25 °C, se presentan en la Fig. 7.28.

Puede observarse que respecto al pH natural de las dispersiones acuosas de la goma (pH 6), la disminución del pH causa una disminución en el valor de la viscosidad aparente, que es más evidente en el rango de bajas velocidades de cizalla. Estos resultados están en correspondencia con los estudios que confirman la disminución de la viscosidad a valores bajos de pH, para algunos hidrocoloides como galactomananos, carboximetilcelulosa y goma karaya (Glicksman, 1982). Las curvas de flujo prácticamente se superponen en el rango de velocidades de cizalla medias y altas (>10 s⁻¹), lo que indica que en esta región el efecto de la velocidad de cizalla sobre la viscosidad aparente predomina sobre el efecto del pH. No se aprecia diferencia entre las curvas de flujo a los valores de pH 2 y 4, lo que sugiere que esta disminución de la viscosidad está amortiguada por la presencia del carácter ácido.

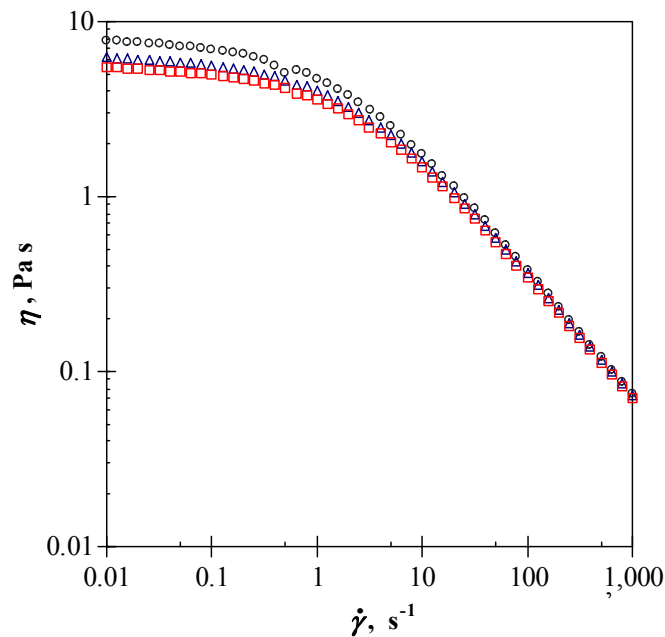


Fig. 7.28. Steady shear flow curve for systems of guar gum at 10 g L^{-1} and different pH values: (o) 6; (Δ) 4; (\square) 2, at $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Algunos estudios de la influencia del pH en la viscosidad de las disoluciones acuosas de otros hidrocoloides (Wu et al., 2009) han concluido que el efecto de disminución de la viscosidad se debe a reacciones de degradación por hidrólisis ácida, un proceso de ruptura de las cadenas poliméricas en los puntos activos, que tiene como resultado la disminución del peso molecular del polímero, la variación en la distribución de pesos moleculares y el aumento de la polidispersidad.

En la Fig. 7.28 puede observarse la disminución progresiva del parámetro η_0 con la disminución del valor de pH. Por otra parte, en relación con el índice n , al igual que en el efecto de la temperatura, se comprobó que el carácter pseudoplástico no se ve afectado por efecto del pH. Una aproximación a este comportamiento se ilustra en la Fig. 7.29, donde se representan los valores de viscosidad aparente en función del pH a diferentes velocidades de cizalla.

Como ya se comentó, se observa que a velocidades superiores a 10 s^{-1} , la viscosidad aparente de los sistemas permanece prácticamente constante, mientras que a valores de velocidad de cizalla más bajos, se produce un cambio a una dependencia de tipo exponencial con el aumento del pH. Trabajando a valores de pH ácido, Wang et al. (2000) encontraron que la viscosidad de disoluciones diluidas de goma guar no se alteró significativamente a valores de pH de 2,0; 3,0 y 3,5 y diferentes temperaturas (25 , 37 y $50 \text{ }^\circ\text{C}$). Asimismo, concluyeron que la viscosidad a pH ácido fue menor en comparación con la viscosidad a pH neutro, aún cuando no detectaron ningún proceso de degradación.

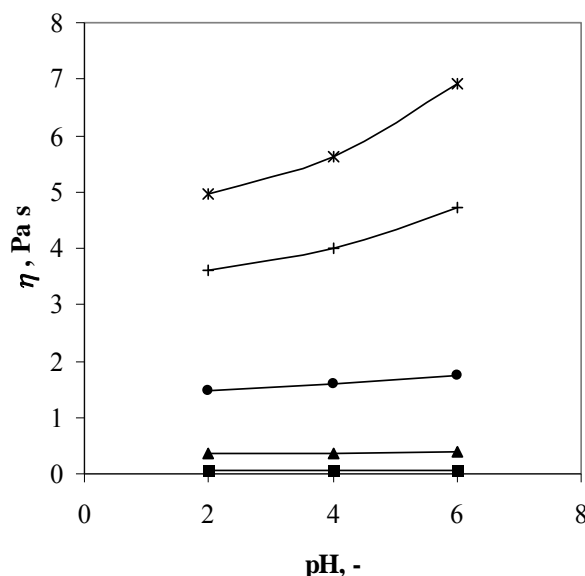


Fig. 7.29. Apparent viscosity vs. pH for systems of guar gum at 10 g L^{-1} , at different constant shear rates: (*) 0.1 ; (+) 1 ; (●) 10 ; (▲) 100 ; (■) 1000 s^{-1} , at 25 °C

A pesar de la variación observada en la viscosidad aparente en el rango de pH estudiado, puede considerarse que estas disoluciones son estables tal como es aportado en la bibliografía entre pH 4,0-10,5 (Dreher, 1999). Aunque resulta de interés el efecto sobre la viscosidad en medio básico, en esta Tesis no se considera su estudio, puesto que la mayoría de aplicaciones alimentarias están comprendidas en el rango de pH ácido.

Es preciso aclarar que en la preparación de los sistemas se elimina el efecto del pH en la velocidad de hidratación del polímero, teniendo en cuenta que se aplican las condiciones adecuadas para lograr la máxima hidratación y/o solubilización de los hidrocoloides y que el ajuste del pH se realiza en una etapa posterior. En consecuencia, las diferencias observadas pueden atribuirse a procesos incipientes de degradación.

7.4.2 Sistemas acuosos de goma tragacanto

El comportamiento en flujo estacionario de los sistemas acuosos de goma tragacanto resulta de interés por cuanto a pesar de sus aplicaciones específicas en sistemas alimentarios y su reconocida utilidad, es un sistema escasamente estudiado en la bibliografía. Análogamente a como se desarrolló para los sistemas de goma guar, se realizó la evaluación del efecto de la velocidad concentración de polímero y de la temperatura. Los intervalos de las variables de operación velocidad de cizalla, concentración y temperatura son similares a los estudiados en el caso de la goma guar, lo que está justificado para establecer y estudiar el comportamiento de las mezclas de los dos hidrocoloides.

7.4.2.1 Efectos de la velocidad de cizalla, concentración y temperatura

i) El comportamiento viscoso de las disoluciones acuosas en función de la concentración de tragacanto, se lleva a cabo en un amplio rango de concentraciones de interés en las aplicaciones industriales y a la temperatura común a numerosos procesos. Los datos experimentales de la viscosidad aparente de las dispersiones acuosas de goma tragacanto de diferente **concentración** nominal (1,0; 2,5; 5,0; 7,5 y 10 g L⁻¹, correspondientes a concentraciones efectivas de 1,4; 2,3; 5,1; 6,9 y 9,0 g L⁻¹) a la temperatura de 25 °C para un amplio rango de velocidad de cizalla (3-10³ s⁻¹) se muestran en la Fig. 7.30.

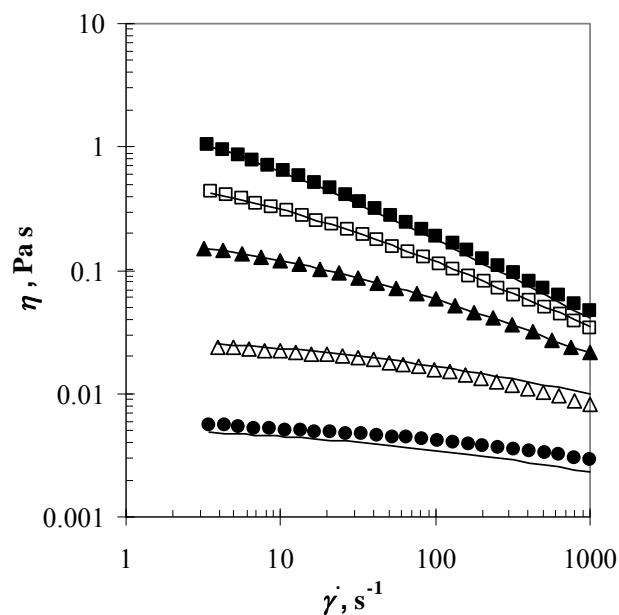


Fig. 7.30. Steady shear experimental data and Cross-Williamson model (Eqs. 4.22; 7.15; 7.16 and 7.17) for systems of tragacanth gum at different nominal concentrations: (■) 10, (□) 7.5, (▲) 5, (Δ) 2.5, (●) 1 g L⁻¹, at 25 °C. (—) correlation $\eta = f(\dot{\gamma}, C)$

El comportamiento reológico es en todos los casos de tipo pseudoplástico en todo el rango de velocidad de cizalla, sin existencia de una zona newtoniana en el rango de bajas velocidades de cizalla. En estudios relativos al comportamiento reológico de las fracciones que componen este hidrocóide, el comportamiento característico de los sistemas a bajas velocidades de cizalla (dependencia de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla del tipo de la ley de la potencia) se ha identificado con la fracción insoluble de basorina (Mohammadifar et al., 2006; Balaghi et al., 2010). Asimismo, es de interés mencionar que otros autores obtuvieron comportamientos similares en mezclas de polímeros, sistemas polidispersos y con la adición de partículas insolubles en sistemas que presentan típicamente el plateau newtoniano, como las dispersiones de goma guar (Rayment et al., 2000; Rayment et al., 1995). Esto reafirma el papel de la fracción insoluble, relacionado con la formación de aglomerados y el aumento considerable de la viscosidad aparente del sistema a medida que disminuye la cizalla aplicada.

Es de interés mencionar que un comportamiento pseudoplástico similar, a bajas velocidades de cizalla ($< 0,1 \text{ s}^{-1}$ y antes de observar la región de plateau newtoniano característica) fue señalado por Wu et al. (2009) en su trabajo con galactomananos (5 g L^{-1}). Esta tendencia se menciona en algunos estudios publicados y se ha explorado debido a la ampliación de los límites de detección de los equipos.

La justificación a este fenómeno plantea dos mecanismos: la resistencia a la orientación molecular y el grado de asociación molecular (Zisenis, 1997). El primer factor consiste en un balance de dos fuerzas, el movimiento browniano que promueve una ordenación aleatoria y el campo de flujo de cizalla que tiende a orientar las partículas en la dirección del flujo. La resistencia resultante disminuye conforme aumenta la velocidad de cizalla. El segundo factor es debido a la existencia de diferentes interacciones físicas o químicas de complejidad diferente (p.ej. hiper-enmarañamientos). Así, los sistemas a altas concentraciones de polímero predominan las interacciones moleculares sobre la resistencia a la orientación molecular, imponiéndose el comportamiento de plateau newtoniano a bajas velocidades de cizalla.

El grado de pseudoplasticidad fue más acentuado en los sistemas de mayor concentración. Esta caracterización está en correspondencia con estudios previos de este y otros hidrocoloides a diferentes concentraciones (Mohammadifar et al., 2006; Zhang et al., 2007; Goycoolea et al., 1995b, Sutherland, 1994). Se observó una aproximación al comportamiento newtoniano a las concentraciones más bajas estudiadas. En cuanto a la influencia de la concentración de polímero se observa que la viscosidad aparente aumenta con esta variable, si bien de una manera más atenuada a medida que aumenta la concentración.

La variación de la viscosidad específica con el grado de ocupación del polímero ($C/[\eta]$) se evaluó con los datos experimentales obtenidos por la técnica de viscosimetría capilar. Los sistemas de mayor concentración, medidos por la técnica de reometría no se incluyen debido a la ausencia de plateau newtoniano y por tanto, de un valor de viscosidad aparente a velocidad de cizalla cero. El valor de c^* obtenido mediante la viscosidad intrínseca determinada, indica que el comportamiento reológico correspondiente al rango semidiluido de concentración se presenta a concentraciones superiores a $0,42 \text{ g L}^{-1}$ (Tabla 7.11). En disoluciones diluidas de polielectrolitos, como es el caso del sistema de goma tragacanto, el efecto de repulsión de cargas elonga las cadenas de polímero en un medio diluido donde no hay interacción entre moléculas (Colby, 2010) y por tanto la transición de rango de concentración a c^* se presenta a valores muy bajos, respecto a los valores obtenidos para polímeros neutros.

En los sistemas de polielectrolitos, como la goma tragacanto, y de polímeros neutros en buenos disolventes, la viscosidad específica es aproximadamente 1 a la concentración de superposición, lo que implica que a c^* la viscosidad de la disolución duplica aproximadamente a la viscosidad del disolvente (para el sistema de goma tragacanto, η_{sp} 1, a $C= 0,4 \text{ g L}^{-1}$). Colby (2010) remarca la diferencia conceptual entre c^* y c_e o concentración de enmarañamiento (*entanglement concentration*), teniendo en cuenta i) la gran diferencia cuantitativa que determina que los enmarañamientos ocurran a concentraciones significativamente mayores que c^* (Graessley, 1980) y ii) que en la bibliografía varios autores afirman que los enmarañamientos se presentan a partir de c^*

(de Gennes, 1979). Para diferenciar estos parámetros se considera que c_e puede presentar un factor de 10 hasta 300 respecto a la viscosidad del disolvente, mientras que este factor es aproximadamente 2, a c^* , como en este caso. El intervalo de concentración $c^* < C < c_e$, donde las cadenas no presentan enmarañamientos, (Graessley, 1980; Rubinstein y Colby, 2003; Graessley, 2008), es en particular importante para disoluciones de polielectrolitos, pues cubre varios órdenes de magnitud de concentración (Colby, 2010).

ii) Los datos experimentales de la viscosidad aparente en flujo estacionario, de las dispersiones acuosas de goma tragacanto de concentración nominal 10 g L^{-1} (concentración efectiva $8,6 \text{ g L}^{-1}$), a diferentes temperaturas (5; 15; 25; 35; 45; 55 y $65 \text{ }^\circ\text{C}$) en un amplio rango de velocidad de cizalla ($10^{-2} - 10^3 \text{ s}^{-1}$), se presentan en la Fig. 7.31.

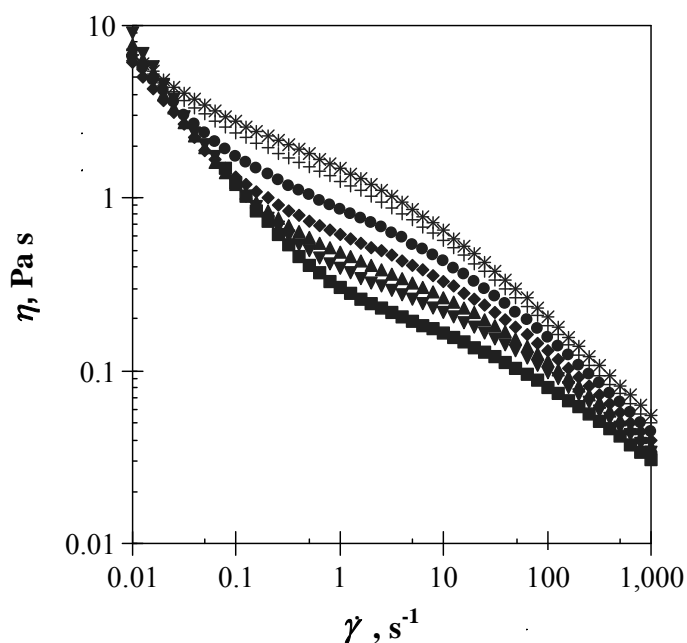


Fig. 7.31. Steady shear experimental data for systems of tragacanth gum at 10 g L^{-1} at different temperatures: (*) 5, (+) 15, (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (▼) 55, (■) $65 \text{ }^\circ\text{C}$

Se observa que el sistema binario de tragacanto a todas las temperaturas de estudio presenta un comportamiento de tipo seudoplástico en todo el rango de velocidad de cizalla. Asimismo, es posible apreciar dos velocidades de decrecimiento de la viscosidad con la velocidad de cizalla dependientes del rango considerado de esta variable. Se observa en la representación doble logarítmica, que la curva de flujo es característicamente cóncava a velocidades de cizalla bajas, presentando un punto de inflexión dependiente de la velocidad de cizalla para cada temperatura (no existente en las representaciones lineal y semilogarítmica). Este punto se desplaza a valores más bajos de la velocidad de cizalla conforme disminuye la temperatura. En consideración a lo anterior, este comportamiento reológico es más complejo en comparación con otros hidrocoloides, así como lo es su correlación a partir de los modelos convencionalmente empleados. A velocidades de cizalla bajas (10^{-2} s^{-1}) y altas (10^3 s^{-1}) la viscosidad aparente presenta una tendencia a tomar un valor común independiente de la temperatura de ensayo. Asimismo, es posible observar que la región de decrecimiento

de la viscosidad con la velocidad de cizalla de mayor pendiente ($0,01$ a $\sim 1 \text{ s}^{-1}$) muestra un aumento progresivo con el aumento de temperatura. El alto grado de pseudoplasticidad de los sistemas, la ausencia de plateau newtoniano así como la dependencia particular de la viscosidad aparente con la temperatura a bajas velocidades de cizalla son respuestas reológicas que se identifican con la presencia de la fracción insoluble (basorina) que puede comprender hasta un 70% en la composición de la goma (Mohammadifar et al., 2006; Balaghi et al., 2010) y con el establecimiento de un estado de agregación estacionario a bajas velocidad de cizalla que presenta poca dependencia con la temperatura.

7.4.2.2 Modelización de las curvas de flujo

Debido a la dependencia que presenta la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla, en la que no se presenta la región de plateau newtoniano, el parámetro η_0 de las ecuaciones de Cross y Carreau (Ecs. 4.21 y 4.23) no tiene significado físico. En razón a que el ajuste de estos modelos es aceptable, los datos experimentales de la viscosidad aparente se correlacionaron con la velocidad de cizalla, a cada concentración a través de estos modelos, advirtiendo que el parámetro η_0 del modelo original se considera un parámetro de ajuste, en este caso denominado A . Los parámetros correspondientes a cada modelo para cada concentración de polímero se presentan en la Tabla 7.14. Los coeficientes de correlación más altos ($R^2 > 0,998$) se obtuvieron con la aplicación del modelo de Cross, lo que justifica su utilización para la obtención de la función conjunta $\eta = f(\dot{\gamma}, C)$.

La tendencia de los parámetros del modelo de Cross con la concentración de polímero (Tabla 7.14) es de un aumento significativo de la constante de tiempo k , con el aumento de la concentración. Resultados similares se presentan en trabajos previos con otros hidrocoloides (Rao et al., 1981, Marcotte et al., 2001, Ahmed et al., 2005, Koocheki et al., 2009). El índice de flujo, disminuye con el aumento de la concentración, indicando un carácter pseudoplástico mayor. Por otra parte, a concentraciones bajas de polímero en estos sistemas se observó una tendencia de n a la unidad, lo que indica una aproximación al comportamiento de tipo newtoniano (Marcotte et al., 2001). Speers y Tung (1986) establecieron que para un determinado tipo de goma, el valor del índice de flujo y su cambio con la concentración de polímero presentan una dependencia con el tamaño molecular. Lo anterior explicaría que los cambios observados para la goma tragacanto están probablemente relacionados con su estructura compleja.

Adicionalmente, teniendo en cuenta que los valores del parámetro η_∞ difieren en varios órdenes de magnitud frente al valor del parámetro A , se consideran despreciables en todos los casos, para aplicar el modelo de Cross-Williamson (Ec. 4.22) de 3 parámetros.

Teniendo en cuenta las tendencias de los parámetros con la concentración, comentadas anteriormente, se determinó un modelo que describe el comportamiento en flujo estacionario en función de la concentración efectiva de goma tragacanto (C_T), a través de correlaciones empíricas de cada parámetro. Se aplicó una variación de tipo lineal para el índice de flujo, exponencial para el parámetro A y polinomial para la constante de tiempo.

Table 7.14. Fitting parameters of the Cross (Eq. 4.21) and Carreau (Eq. 4.23) models for tragacanth gum systems at 25 °C, at each concentration. $\eta = f(\dot{\gamma})_c$

<i>model</i>	<i>parameters</i>	<i>concentration, g L⁻¹</i>				
		<i>1.4</i>	<i>2.3</i>	<i>5.1</i>	<i>6.9</i>	<i>9.0</i>
Cross	k, s^{-1-n}	0.13 ± 0.06	$(6.72 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}$	0.24 ± 0.01	0.43 ± 0.05	0.52 ± 0.02
	$n, -$	0.67 ± 0.05	0.46 ± 0.01	0.47 ± 0.01	0.43 ± 0.02	0.38 ± 0.01
	$A, Pa s$	$(6.60 \pm 0.32) \cdot 10^{-3}$	$(2.57 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$	0.22 ± 0.01	0.82 ± 0.06	2.06 ± 0.01
	$\eta_{\infty} \cdot 10^9, Pa s$	0.34 ± 0.09	1.42 ± 0.17	2.29 ± 0.16	4.07 ± 0.34	5.63 ± 0.03
	R^2	0.998	0.999	0.999	0.999	0.999
Carreau	k, s	$(8.56 \pm 0.33) \cdot 10^{-2}$	$(5.07 \pm 0.08) \cdot 10^{-2}$	0.11 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.21 ± 0.01
	$n, -$	0.87 ± 0.01	0.75 ± 0.01	0.60 ± 0.01	0.50 ± 0.01	0.41 ± 0.01
	$A, Pa s$	$(5.42 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	$(2.33 \pm 0.06) \cdot 10^{-2}$	0.15 ± 0.01	0.44 ± 0.02	1.12 ± 0.03
	$\eta_{\infty} \cdot 10^9, Pa s$	0.34 ± 0.09	0.98 ± 0.03	2.53 ± 0.03	4.07 ± 0.30	5.63 ± 0.03
	R^2	0.989	0.992	0.995	0.997	0.998

Los valores de los coeficientes obtenidos se presentan en las Ecs. 7.15 a 7.17.

$$n = 0,714 - 0,0419C_T \quad R^2=0,988 \quad (7.15)$$

$$A = 1,986 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{C_T}{1,856}\right) - 3,630 \cdot 10^{-2} \quad R^2=0,998 \quad (7.16)$$

$$k = 1,379 \cdot 10^{-1} + 3,920 \cdot 10^{-3} C_T^{2,18} \quad R^2=0,978 \quad (7.17)$$

y las representaciones de dicho ajuste (Fig. 7.32), donde puede apreciarse el ajuste satisfactorio del tipo de dependencia propuesto.

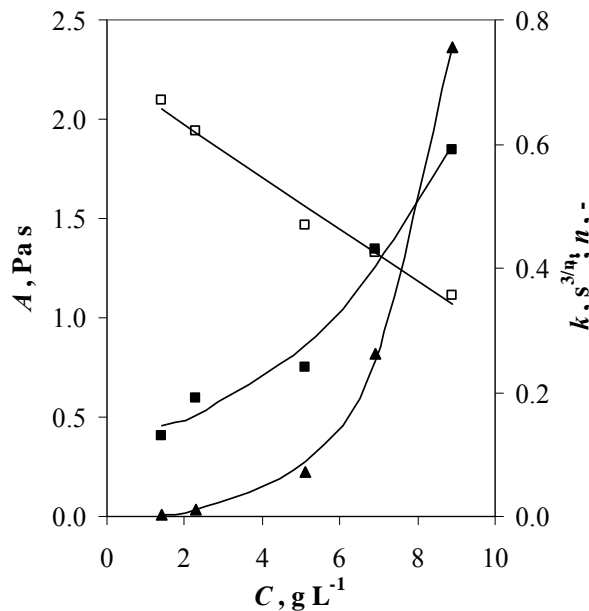


Fig.7.32. Parameters of Cross-Williamson model (Eq. 4.22) as function of concentration of tragacanth gum at 25 °C: (▲) A , (■) k , (□) n . (—) n ; A ; $k = f(C)_T$ (Eqs 7.15-7.17)

El modelo propuesto $\eta = f(\dot{\gamma}, C)$, para la estimación de la viscosidad aparente de los sistemas de goma tragacanto en los rangos de concentración y velocidad de cizalla ensayados se representa junto con los datos experimentales en la Fig. 7.28. El error máximo relativo calculado fue 11,1%.

ii) Los datos experimentales de la viscosidad aparente correspondientes al estudio de la influencia de la temperatura (Fig. 7.29) se correlacionaron en función de la velocidad de cizalla en todo el rango ensayado (10^{-2} a 10^3 s⁻¹), para cada temperatura, mediante los modelos de Ostwald de Waele (Ec. 4.17); Cross (Ec. 4.20) y Carreau (Ec. 4.23) y de sus correspondientes modificaciones. Debido a la existencia de dos tipos de dependencia de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla, los modelos empleados no recogen este tipo de comportamiento y el ajuste no fue satisfactorio. La dependencia obtenida exige un tratamiento específico, a partir de relaciones empíricas complejas, que

contienen un mayor número de parámetros. De esta forma se han ensayado modelos que intentan reproducir los datos experimentales en el rango amplio de velocidad de cizalla, con una precisión satisfactoria. En la bibliografía (Renaud et al., 2005) se propone un modelo que presenta una forma generalizada de la ley de Ostwald de Waele. Una forma simplificada de este modelo, abarcando cuatro parámetros es la presentada por la Ec. 7.18, que conduce a tres tipos de comportamiento, según la relación entre los exponentes ($b < d$; $b = d$ o $b > d$).

$$\eta = \frac{a\dot{\gamma}^b}{1 + c\dot{\gamma}^d} \quad (7.18)$$

No obstante, este tipo de ajuste no recoge el comportamiento para cada una de las temperaturas ensayadas de la viscosidad aparente en todo el rango de velocidad de cizalla. Una alternativa propuesta en esta Tesis es el empleo de una ecuación compuesta por dos sumandos del tipo de la Ec. 7.18, por tanto un modelo de ocho parámetros (Ec. 7.19).

$$\eta = \frac{a\dot{\gamma}^b}{1 + c\dot{\gamma}^d} + \frac{e\dot{\gamma}^f}{1 + g\dot{\gamma}^h} \quad (7.19)$$

La aplicación del modelo correspondiente a la Ec. 7.19, a los datos experimentales de la viscosidad aparente obtenidos a cada temperatura ha resultado muy satisfactoria. Los parámetros de los ajustes correspondientes se reúnen en la Tabla 7.15. En las Figs 7.33 a 7.35 se muestran los datos experimentales y las líneas de correlación para tres de los sistemas estudiados correspondientes a temperatura baja, media y alta, tomados como ejemplo (5, 35 y 55 °C).

Table 7.15. Fitting parameters of the empirical model (Eq. 7.19) for tragacanth gum systems at C_N 10 g L⁻¹, at each temperature. $\eta = f(\dot{\gamma})_T$

<i>T</i> , °C	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>R</i> ² , -
5	5.64	-0.67	2.96	-0.54	23.51	-1.98	423.41	-1.09	0.9999
15	4.92	-0.67	3.19	-0.56	34.90	-1.35	452.56	-0.48	0.9999
25	9.48	0.31	10.03	0.67	0.43	-0.59	92.11	1.24	0.9997
35	1.04	-0.45	1.11	-0.72	1.13	-0.64	7.42	0.21	0.9998
45	0.57	-0.88	6.07	0.13	0.74	-0.40	0.78	-0.67	0.9992
55	0.89	-1.12	14.82	-0.04	3.05	-0.59	7.91	-0.44	0.9997
65	0.55	-0.89	6.94	0.06	0.55	-0.85	6.98	0.02	0.9960

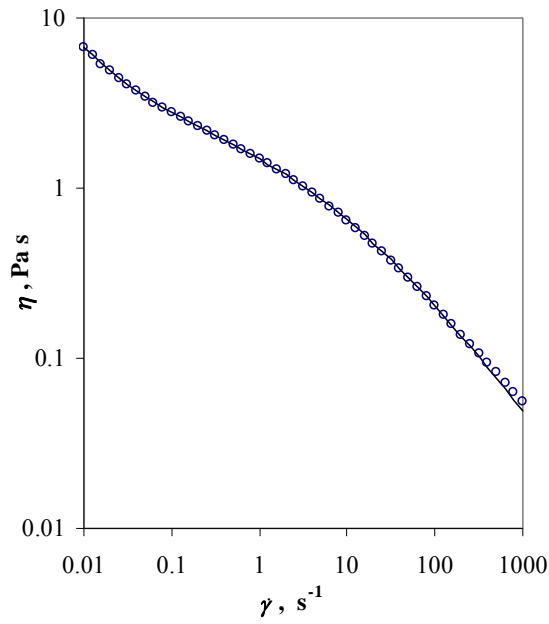


Fig. 7.33. Steady shear experimental data (o) and proposed model (Eq. 7.19) for systems of tragacanth gum at C_N 10 g L⁻¹, 5 °C. (—) correlation $\eta = f(\dot{\gamma})_T$

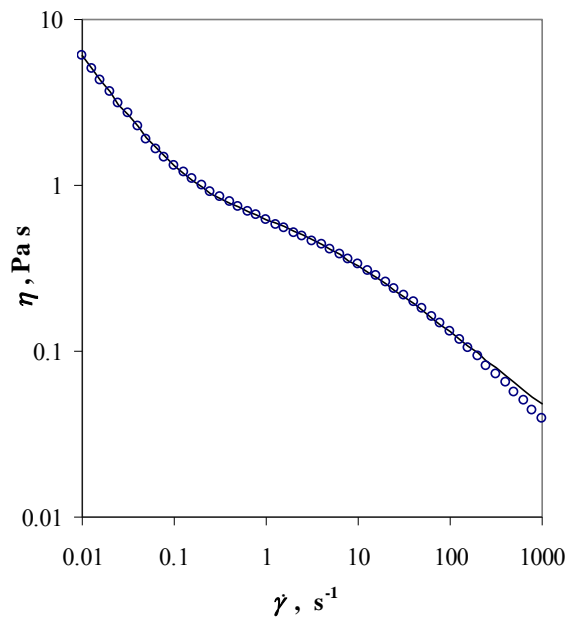


Fig. 7.34. Steady shear experimental data (o) and proposed model (Eq. 7.19) for systems of tragacanth gum at C_N 10 g L⁻¹, 35 °C. (—) correlation $\eta = f(\dot{\gamma})_T$

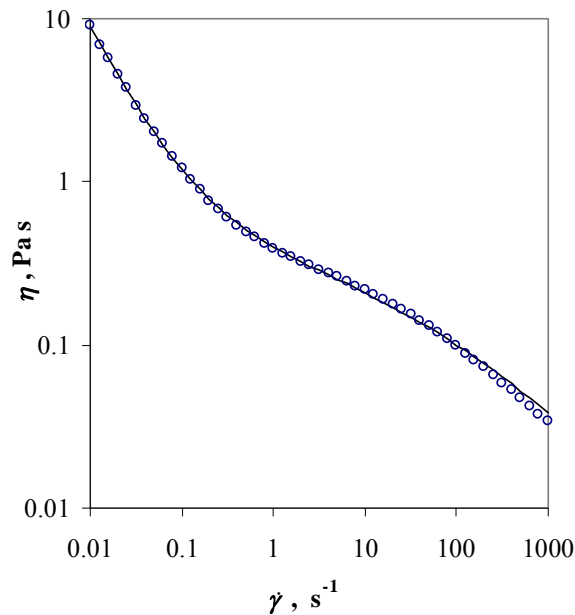


Fig. 7.35. Steady shear experimental data (o) and proposed model (Eq. 7.19) for systems of tragacanth gum at $C_N 10 \text{ g L}^{-1}$, $55 \text{ }^\circ\text{C}$. (—) correlation $\eta = f(\dot{\gamma})_T$

La aplicación del modelo correspondiente a la Ec. 7.19, aún siendo satisfactorio bajo los puntos de vista del ajuste matemático y considerando que permite abarcar un amplio intervalo de velocidades de cizalla, es poco operativa por el gran número de parámetros que utiliza. Por ello, a efectos prácticos que permitan establecer comparaciones entre los diferentes hidrocoloides (guar, tragacanto, metilcelulosa) y sus mezclas, se propone utilizar modelos de correlación más sencillos aplicados a intervalos de velocidad de cizalla más reducidos.

Considerando que el rango de velocidad de cizallas bajas tiene, a nivel industrial, unas aplicaciones específicas (estabilidad, sedimentación de suspensiones....) en comparación con otras operaciones a nivel industrial más comunes que tienen lugar en el rango de velocidad de cizalla medio (mezcla y agitación, conducción por tuberías, etc.), se empleó entre los modelos evaluados, el modelo de Cross-Williamson (Ec. 4.22), en el rango de velocidad de cizalla medio ($3\text{-}1000 \text{ s}^{-1}$), encontrándose que reproduce satisfactoriamente los datos experimentales. Los parámetros de ajuste a cada temperatura de ensayo se presentan en la Tabla 7.16.

La variación de los parámetros de ajuste A y k del modelo de Cross-Williamson con el aumento de la temperatura es similar al descrito anteriormente para la goma guar. A todas las temperaturas evaluadas, estos parámetros disminuyen y el índice de flujo n aumenta, con el aumento de la temperatura.

Para construir la función $\eta = f(\dot{\gamma}, T)$ se correlacionaron los parámetros (Tabla 7.16) con la temperatura. Se aplicaron ajustes exponenciales de los parámetros con el inverso de la temperatura absoluta para los parámetros A y k y una correlación lineal con la temperatura absoluta para el índice n .

Table 7.16. Fitting parameters of the modified Cross-Williamson model (Eq. 4.22) for tragacanth gum systems at C_N 10 g L⁻¹, at each temperature. $\eta = f(\dot{\gamma})_T$

$T, ^\circ C$	$A, Pa s$	k, s^{1-n}	$n, -$	$R^2, -$
5	2.44 ± 0.06	0.70 ± 0.01	0.40 ± 0.01	1.0000
15	1.90 ± 0.08	0.59 ± 0.02	0.40 ± 0.01	1.0000
25	1.13 ± 0.04	0.41 ± 0.01	0.41 ± 0.01	0.9998
35	0.77 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.42 ± 0.01	0.9999
45	0.57 ± 0.01	0.31 ± 0.01	0.44 ± 0.01	0.9999
55	0.45 ± 0.01	0.30 ± 0.01	0.47 ± 0.01	0.9998
65	0.33 ± 0.01	0.29 ± 0.02	0.50 ± 0.01	0.9996

Las correlaciones resultantes corresponden a las Ecs. 7.20; 7.21 y 7.22 y la representación del modelo junto con los datos experimentales para una selección de temperaturas a la Fig. 7.36, en la que se puede apreciar la calidad del ajuste propuesto, con un valor calculado de desviación relativa máxima de 7,2%.

$$A = 2,27 \cdot 10^{-5} \exp(3232,5/T) \quad R^2 = 0,993 \quad (7.20)$$

$$k = 4,31 \cdot 10^{-3} \exp(1390,4/T) \quad R^2 = 0,889 \quad (7.21)$$

$$n = 1,65 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7,45 \cdot 10^{-2} \quad R^2 = 0,891 \quad (7.22)$$

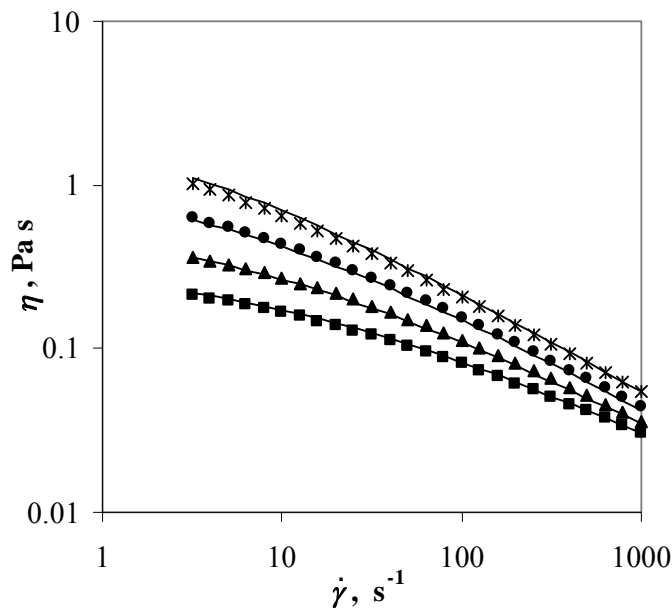


Fig. 7.36. Steady shear experimental data and modified Cross model (Eqs. 4.22; 7.20; 7.21 and 7.22) for systems of tragacanth gum C_N 10 g L⁻¹, at some temperatures: (*) 5, (●) 25, (▲) 45, (■) 55 °C, (—) correlation $\eta = f(\dot{\gamma}, T)$

Adicionalmente, la calidad del ajuste se puede verificar en la Fig. 7.37, a través de la regresión entre los datos experimentales y los valores de predicción del modelo propuesto.

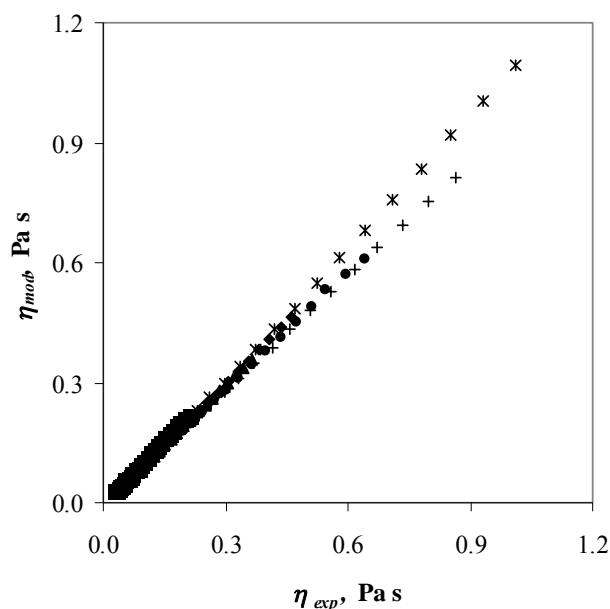


Fig. 7.37. Regression of the experimental apparent viscosity data vs. calculated values by Eqs. 4.22, 7.20; 7.21 and 7.22, for tragacanth gum systems C_N 10 g L⁻¹ at several temperatures: (*) 5, (+) 15, (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (▼) 55, (■) 65 °C. $\eta=f(\dot{\gamma}, T)$

7.4.2.3 Efecto del pH

Las curvas de flujo de los sistemas acuosos de goma tragacanto de concentración nominal 10 g L⁻¹ (concentración efectiva 8,6 g L⁻¹) a diferentes valores de pH, se presentan en la Fig. 7.38, donde puede apreciarse que la viscosidad aparente no presenta variación a pH 4, respecto al pH natural de la goma (pH 6), pero existe una disminución importante de la viscosidad a pH 2. En este último caso, la disminución de la viscosidad es dependiente de la velocidad de cizalla, siendo mayor en el rango de velocidades de cizalla bajas, si bien se observa que aún a velocidades de cizalla altas, la reducción en la viscosidad del sistema se mantiene.

Las diferencias en la viscosidad aparente, debidas al pH y dependientes de la velocidad de cizalla, pueden apreciarse claramente en la Fig. 7.39. Puede observarse a pHs intermedios un valor máximo de viscosidad, más definido a velocidades de cizalla inferiores a 100 s⁻¹. En la literatura se aportan valores de máxima viscosidad en condiciones alcalinas (pH 8,0) y de máxima estabilidad alrededor de 5,0 (Raymond et al., 2006).

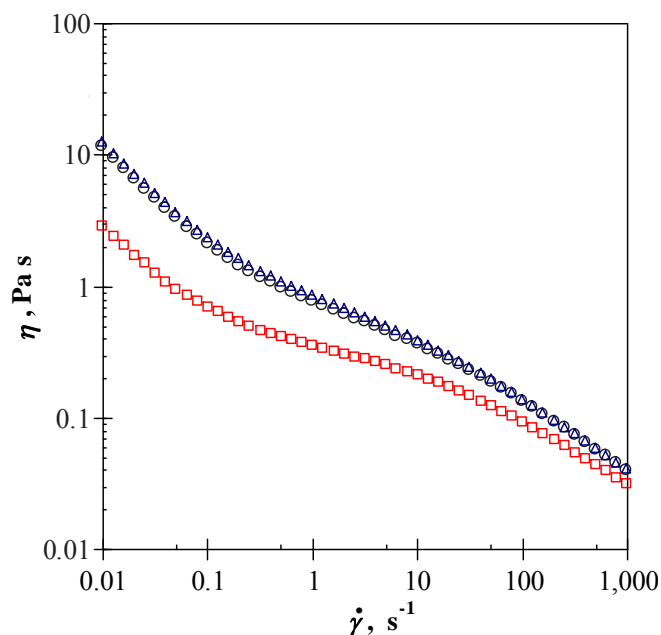


Fig. 7.38. Steady shear flow curve for systems of tragacanth gum at C_N 10 g L^{-1} and different pH values: (o) 6; (Δ) 4; (\square) 2, at $25 \text{ }^\circ\text{C}$

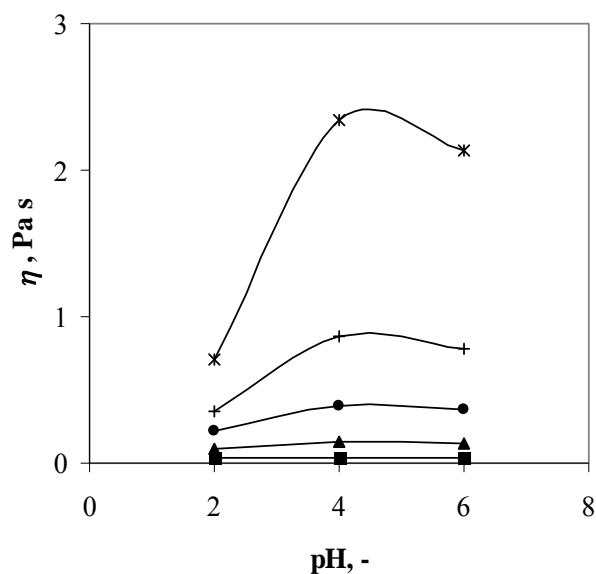


Fig. 7.39. Apparent viscosity vs. pH for systems of tragacanth gum at C_N 10 g L^{-1} and different constant shear rates: (*) 0.1 ; (+) 1 ; (\bullet) 10 ; (\blacktriangle) 100 ; (\blacksquare) 1000 s^{-1} , at $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Considerando el carácter iónico de la goma tragacanto (debido a la fracción insoluble de ácido tragacántico), se espera que la viscosidad de los sistemas, dependiente en parte de las interacciones entre las moléculas de polímero, esté afectada por la variación del pH. La reducción de la viscosidad a valores bajos de pH se debe a la disminución de la densidad de cargas por la supresión de la ionización de los grupos carboxilo (Williams et al., 2006). En contraste, la estabilidad en medio ácido se asocia con la resistencia de la cadena principal y la protección ofrecida por las cadenas laterales de arabinofuranosa

(Stauffer, 1980). Los resultados obtenidos están de acuerdo con los estudios en sistemas de goma tragacanto y en diferentes hidrocoloides y mucílagos de carácter ácido (Launay et al., 1986; Williams et al., 2006; Koocheki, et al., 2009; Huei Chen y Yuu Chen, 2001), que indican que un aumento del pH determina un aumento de la viscosidad debido a la ionización de los grupos y la inducción de repulsión electrostática que mantiene las moléculas en una forma extendida dando como resultado altos valores de viscosidad.

Comparando los sistemas a pH 2 y 6 y debido al carácter altamente pseudoplástico que presentan a bajas velocidades de cizalla, es necesario destacar que las diferencias en viscosidad son cada vez mayores conforme disminuye la velocidad de cizalla. Como se observa en la Fig. 7.39 a $0,1 \text{ s}^{-1}$, la reducción en la viscosidad aparente es del 67%, mientras que a 100 s^{-1} es del 31%. Lo anterior está en relación con las referencias bibliográficas que indican que se produce una reducción de la viscosidad de los sistemas de goma tragacanto de hasta el 30% a pH 2,0 (Stauffer y Andon, 1975).

7.4.3 Sistemas acuosos de metilcelulosa

Análogamente a como se desarrolló para los hidrocoloides anteriormente presentados, se realizó la evaluación del efecto de la velocidad de cizalla, concentración de polímero y temperatura, siendo esta última variable, sobre la que se presenta un mayor número de estudios en la bibliografía, en relación al fenómeno de termogelificación. Los estudios respecto a su comportamiento a temperaturas más bajas son, sin embargo, escasos. La investigación de las propiedades reológicas en este tipo de sistemas, resulta de interés por sus aplicaciones específicas en sistemas alimentarios, ya que al ser un fluido estructurado sus características le diferencian notablemente de otro tipo de hidrocoloides alimentarios. Es de mencionar que este estudio comprende un rango de temperaturas en el que los sistemas se encuentran en forma de sol. Los intervalos de las variables de operación velocidad de cizalla, concentración y temperatura son similares a los estudiados en el caso de las gomas guar y tragacanto, lo que está justificado a la hora de establecer y estudiar el comportamiento de las mezclas de los diferentes hidrocoloides. El estudio del efecto de la temperatura se realizó a una concentración de metilcelulosa de 20 g L^{-1} con el propósito de obtener sistemas de alta viscosidad (η_0 4 Pa s a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) (Sigma-Aldrich, 2007) que permitan la detección del carácter elástico en los ensayos oscilatorios.

7.4.3.1. Efectos de la velocidad de cizalla, concentración y temperatura

i) El comportamiento viscoso de las disoluciones acuosas en función de la concentración de metilcelulosa, se llevó a cabo en un amplio rango de concentraciones de interés en las aplicaciones industriales y a la temperatura común a numerosos procesos. Para este sistema se ensayaron diferentes concentraciones (7,5; 10; 15 y 20 g L^{-1}). Debido a la naturaleza de este hidrocoloide y el protocolo experimental de preparación de las disoluciones, no se obtuvieron diferencias apreciables en la concentración efectiva respecto a la concentración nominal de los sistemas y por tanto a continuación estos se identificarán con el término concentración sin especificación alguna. Los datos experimentales de la viscosidad aparente de las dispersiones acuosas de metilcelulosa cuya concentración permitió la obtención de datos válidos (7,5; 10; 15

y 20 g L^{-1}) a la temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para un amplio rango de velocidad de cizalla ($0,1\text{-}300 \text{ s}^{-1}$) se presentan, en escala Log-Log, en la Fig. 7.40, y como alternativa que permite una visualización más detallada, en coordenadas semilogarítmicas, en la Fig. 7.41.

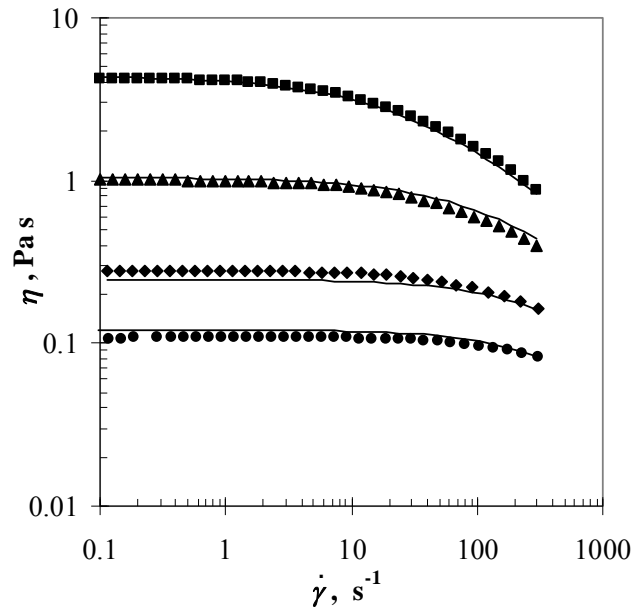


Fig. 7.40. Steady shear experimental data and Cross-Williamson model (Eqs. 4.22; 7.23; 7.24 and 7.25) for systems of methylcellulose at different concentrations: (•) 7.5 , (♦) 10 , (▲) 15 , (■) 20 g L^{-1} , at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. (—) correlation $\eta = f(\dot{\gamma}, C)$

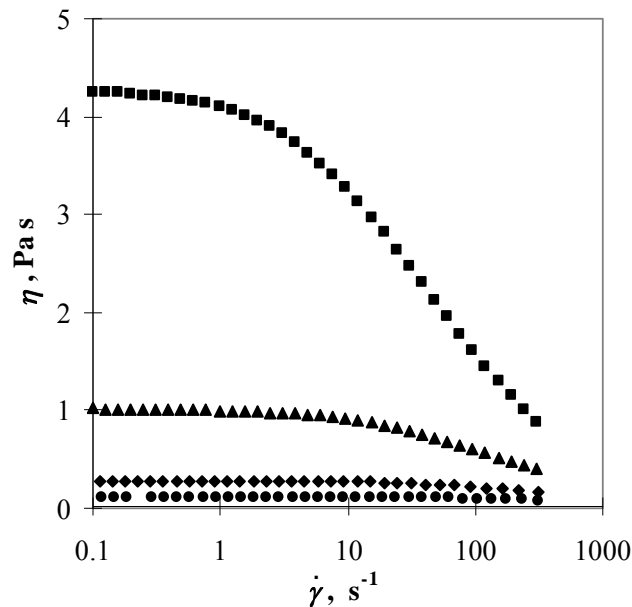


Fig. 7.41. Steady shear experimental data for systems of methylcellulose at different concentrations: (•) 7.5 , (♦) 10 , (▲) 15 , (■) 20 g L^{-1} , at $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Según se observa en la Fig. 7.40, la dependencia de la viscosidad aparente de los sistemas de metilcelulosa con la velocidad de cizalla presenta dos regiones diferenciadas: en una primera región de velocidades bajas y medias los sistemas mantienen constante la viscosidad aparente (comportamiento newtoniano), mientras que a velocidades mayores presentan comportamiento pseudoplástico. La longitud del plateau es tanto mayor cuanto más baja es la concentración del polímero, obteniendo en correspondencia, un aumento en los valores de la velocidad de cizalla crítica $\dot{\gamma}_c$, a medida que disminuye la concentración (0,5, 2 y 20 s^{-1} para las concentraciones de 20, 15 y 10 $g L^{-1}$, respectivamente). Estas tendencias fueron asimismo descritas por El Ghzaoui et al., (2001), trabajando con disoluciones de metilcelulosa en rangos de concentración similares. Estos cambios en las curvas de flujo con la concentración se deben a que el aumento de la concentración de polímero determina una disminución en la velocidad de formación de nuevos enmarañamientos y se requiere una cizalla menor para desplazar el equilibrio entre formación y ruptura (Sittikijyothin et al., 2005). Por su parte, a cualquier velocidad de cizalla ensayada la viscosidad aumentó con la concentración.

La dependencia de la viscosidad específica con el parámetro de superposición se muestra en las Figs. 7.42 para los sistemas de metilcelulosa, así como los parámetros de esta dependencia en la Tabla 7.11.

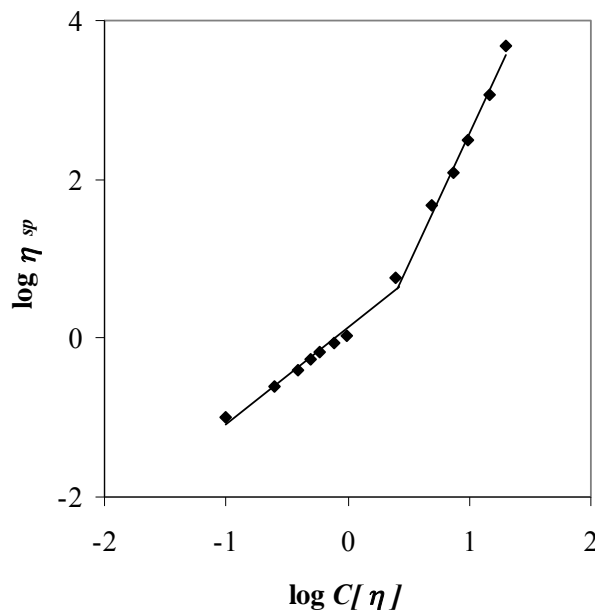


Fig. 7.42. Generalised concentration dependence of specific viscosity for methylcellulose systems at 25 °C

En la figura pueden observarse claramente diferenciados el rango de concentración diluido y semidiluido; este último a concentraciones mayores de 2,5 $g L^{-1}$. La definición de estos rangos de concentración justifica el empleo de los sistemas de concentración seleccionados ($C > 7,5 g L^{-1}$), en razón a que presentan un comportamiento reológico similar para su adecuada modelización.

Los valores obtenidos para el sistema de metilcelulosa a partir de la caracterización en función de la concentración (Tabla 7.11) indican que este polímero se comporta como las disoluciones de polisacáridos que presentan ordenación aleatoria (Morris et al., 1981, Launay et al., 1997).

Por otra parte, el parámetro de superposición c_{cr} , fue mayor para los sistemas de metilcelulosa (rango mayor de concentración en régimen diluido, Tabla 7.11), además de las implicaciones comentadas anteriormente para el parámetro c^* , esta tendencia está relacionada con la estructura molecular y la composición más simple y uniforme relacionada con los procesos de obtención a nivel industrial.

ii) El estudio del comportamiento de la viscosidad aparente de los sistemas acuosos de metilcelulosa, de concentración 20 g L^{-1} , se llevó a cabo a diferentes temperaturas (5; 15; 25; y $35 \text{ }^\circ\text{C}$), (a mayores temperaturas los sistemas se encuentran gelificados, lo que constituye un aspecto fuera del interés del presente trabajo).

Los datos experimentales de la viscosidad aparente obtenidos a diferentes temperaturas se muestran, en función de la velocidad de cizalla (en el rango de $0,03$ a 300 s^{-1}) en la Fig. 7.43. Al igual que en el análisis hecho sobre el efecto de la concentración, a diferentes temperaturas se observó que a velocidades de cizalla bajas y medias, la velocidad de cizalla no altera de forma apreciable el valor de la viscosidad aparente, mientras que a cizallas mayores el comportamiento reológico es claramente pseudoplástico. El tamaño del plateau es mayor a temperaturas altas y se reduce a velocidades de cizalla menores a medida que disminuye la temperatura. Asimismo se observó una disminución de la viscosidad aparente con el aumento de la temperatura.

Una visualización gráfica alternativa puede llevarse a cabo en la Fig. 7.44 (coordenadas semilogarítmicas), de la que se extrae que i) la dependencia de la viscosidad aparente con la temperatura es de tipo exponencial, ii) los sistemas a bajas temperaturas son altamente pseudoplásticos y iii) el grado de pseudoplasticidad de los sistemas disminuye considerablemente con el aumento de la temperatura.

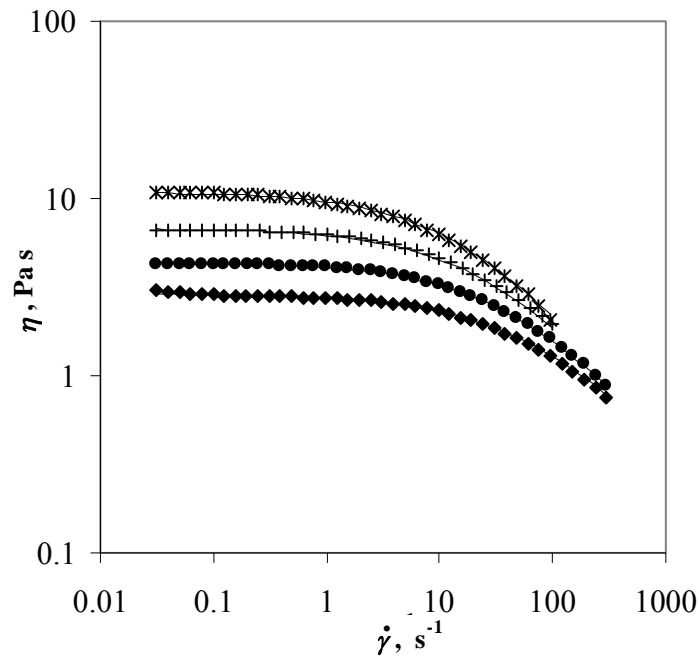


Fig. 7.43. Steady shear experimental data and modified Cross-Williamson (Eqs. 4.22; 7.26; 7.27 and 7.28) for systems of methylcellulose at 20 g L^{-1} , at different temperatures: (*) 5, (+) 15, (•) 25, (◆) 35 °C, (—) correlation $\eta = f(\dot{\gamma}, T)$

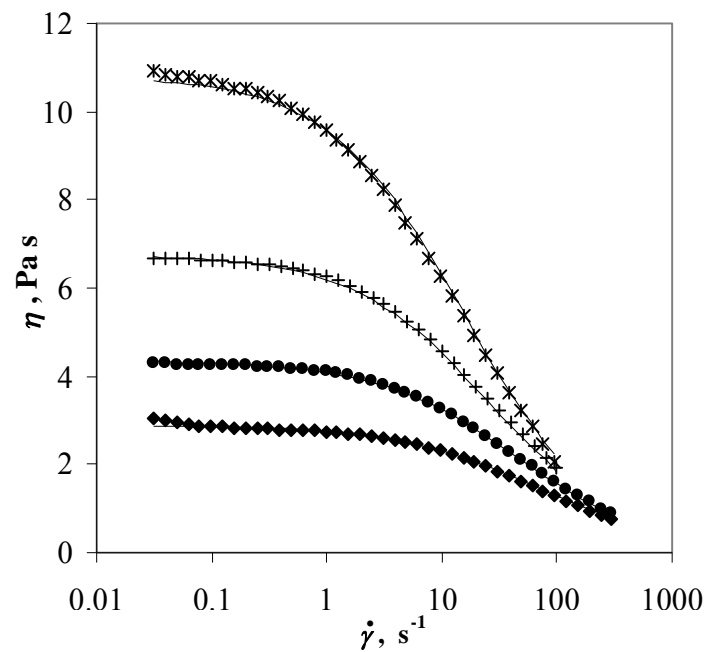


Fig. 7.44. Steady shear experimental data and Cross-Williamson model (Eqs. 4.22; 7.26; 7.27 and 7.28) for systems of methylcellulose at 20 g L^{-1} and different temperatures: (*) 5, (+) 15, (•) 25, (◆) 35 °C, (—) correlation $\eta = f(\dot{\gamma}, T)$

7.4.3.2 Modelización de las curvas de flujo

La correlación de la viscosidad aparente de los sistemas acuosos de metilcelulosa con la velocidad de cizalla, a cada concentración ensayada, se llevó a cabo mediante el modelo de Cross-Williamson (Ec. 4.22), una vez establecido que presentó el mejor ajuste entre los modelos evaluados. Los parámetros de esta correlación correspondientes al conjunto de datos experimentales y la bondad de la regresión se muestran en la Tabla 7.17, para cada una de las concentraciones.

Table 7.17. Fitting parameters of the Cross-Williamson model (Eq. 4.22) for methylcellulose systems at 25 °C, at each concentration. $\eta = f(\dot{\gamma})_C$

$C, g L^{-1}$	$\eta_0, Pa s$	k, s^{1-n}	$n, -$	$R^2, -$
20	4.33 ± 0.03	0.062 ± 0.001	0.28 ± 0.01	0.9998
15	1.02 ± 0.02	0.023 ± 0.001	0.26 ± 0.01	0.9994
10	0.28 ± 0.01	0.0061 ± 0.0001	0.17 ± 0.01	0.9984
7.5	0.11 ± 0.02	0.0016 ± 0.0001	0.057 ± 0.001	0.9797

Los valores de la viscosidad a velocidad de cizalla cero, obtenidos por extrapolación de los datos experimentales, así como la constante de tiempo aumenta a medida que aumenta la concentración de polímero, como es característico de varios hidrocoloides (Whistler y BeMiller, 1993). Particularmente la interpretación del índice de flujo n debe realizarse estrictamente en el rango pseudoplástico ($\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$), esto es, cuando el segundo término del denominador de la ecuación de Cross-Williamson es menor que uno, como en este caso, el parámetro n no es asimilable al índice de flujo de la ley de la potencia. Los valores de R^2 indican que los ajustes para cada concentración son satisfactorios.

La correlación de los parámetros con la concentración, permitió obtener una ecuación que proporciona los datos de la viscosidad aparente para cada velocidad de cizalla y concentración en el intervalo ensayado. Con este fin se han obtenido las ecuaciones:

$$\eta_0 = 1,40 \cdot 10^{-2} \exp(0,2874 \cdot C) \quad R^2 = 0,996 \quad (7.23)$$

$$k = 2,76 \cdot 10^{-4} \exp(0,2808 \cdot C) \quad R^2 = 0,963 \quad (7.24)$$

$$n = \frac{-2.708}{C} + 0.4283 \quad R^2 = 0,974 \quad (7.25)$$

En la Fig. 7.43 aparecen representadas, conjuntamente con los datos experimentales, las líneas correspondientes a la correlación establecida. La bondad de esta correlación se puede visualizar con más detalle en la Fig. 7.45, donde se muestran los valores calculados frente a los valores experimentales obtenidos para la viscosidad aparente de los sistemas de metilcelulosa en todo el rango ensayado de velocidades de cizalla y concentraciones. La desviación máxima es inferior al 10%.

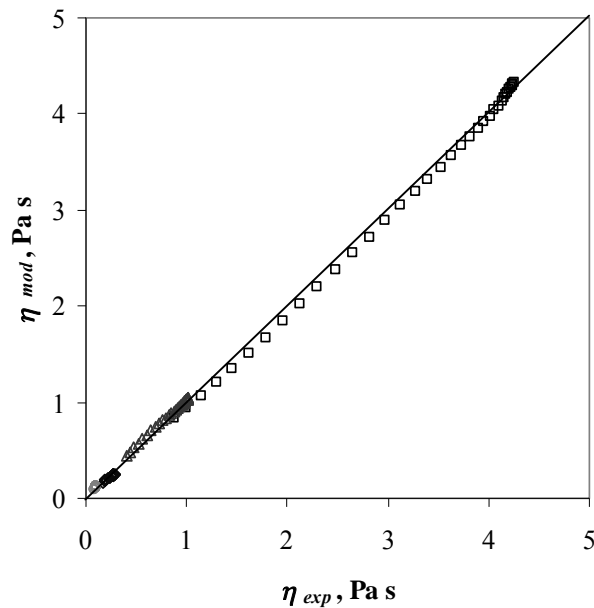


Fig. 7.45. Regression of the experimental apparent viscosity data vs. calculated values by Eqs. 4.22, 7.23; 7.24 and 7.25, for methylcellulose systems at 25 °C at several concentrations: (o) 7.5, (\diamond) 10, (Δ) 15, (\square) 20 g L⁻¹. $\eta=f(\dot{\gamma}, C)$

Cabe denotar que la influencia de la concentración sobre la viscosidad aparente es tanto mayor como mayor se hace la concentración. Como se aprecia en la Fig. 7.46, y así como se presenta en la Ec. 7.23, la viscosidad a velocidad de cizalla cero aumenta exponencialmente con la concentración de metilcelulosa (Dow Chemical, 2002).

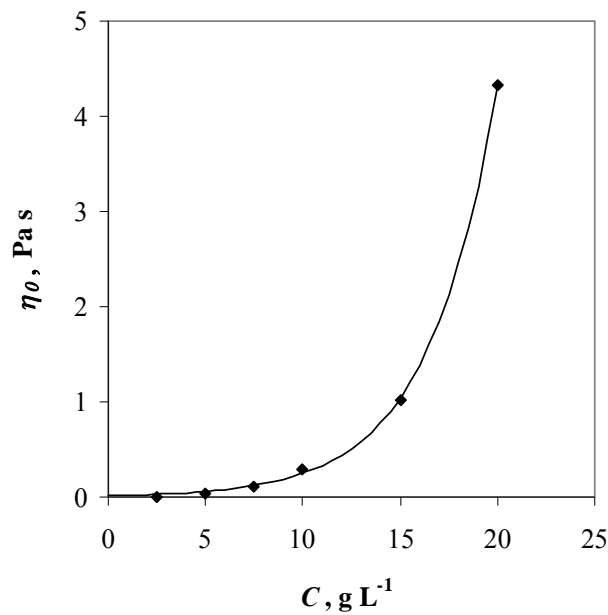


Fig. 7.46. Dependence of zero-shear limiting viscosity on concentration for the binary systems of methylcellulose, 25 °C

Resultados e Interpretación

Los datos experimentales de la viscosidad aparente del sistema acuoso de metilcelulosa de concentración 20 g L^{-1} se han correlacionado a cada temperatura de trabajo, con la velocidad de cizalla. Después de una serie de pruebas se ha puesto de manifiesto que el modelo de Cross-Williamson es el más simple que permite reproducir los datos experimentales. En la Tabla 7.18 se aportan los valores de los parámetros correspondientes. Puede observarse que los coeficientes de regresión manifiestan muy buena calidad del ajuste.

Table 7.18. Fitting parameters of the Cross-Williamson model (Eq. 4.22) for methylcellulose systems at 20 g L^{-1} , at each temperature. $\eta = f(\dot{\gamma})_T$

$T, ^\circ\text{C}$	$\eta_0, \text{Pa s}$	k, s^{1-n}	$n, -$	$R^2, -$
5	10.78 ± 0.32	0.13 ± 0.00	0.25 ± 0.01	0.9992
15	6.77 ± 0.11	0.09 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.9997
25	4.33 ± 0.03	0.06 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.9998
35	2.88 ± 0.13	0.05 ± 0.01	0.30 ± 0.01	0.9998

Se observa que los valores de la viscosidad a velocidad de cizalla cero y de la constante de tiempo disminuyen progresivamente a medida que aumenta la temperatura, mientras que el índice de flujo presenta poca variación.

Cada uno de los parámetros citados se ha correlacionado con la temperatura de ensayo, pudiéndose obtener así, una función empírica que permite aproximar los datos experimentales de la viscosidad aparente de los sistemas de metilcelulosa de 20 g L^{-1} de concentración, para cualquier valor de la velocidad de cizalla y de la temperatura dentro de los intervalos ensayados. Así, se han obtenido las ecuaciones:

$$\eta_0 = 1,40 \cdot 10^{-5} \exp(3768,9/T) \quad R^2 = 1,000 \quad (7.26)$$

$$k = 7,12 \cdot 10^{-6} \exp(2722,6/T) \quad R^2 = 0,996 \quad (7.27)$$

$$n = 1,41 \exp(-479,89/T) \quad R^2 = 0,906 \quad (7.28)$$

En la Fig. 7.43 se muestra mediante líneas, la modelización obtenida con las ecuaciones de Cross-Williamson (Ec. 4.22) y de la dependencia de sus parámetros con la temperatura (Ecs. 7.26; 7.27 y 7.28). La bondad del modelo aplicado puede visualizarse en la Fig. 7.47, donde se muestran los datos experimentales frente a los calculados. La desviación máxima entre ambas series es del 2,5%.

La curva maestra de superposición de esfuerzo cortante de los sistemas ensayados a diferentes temperaturas se obtuvo a partir del cálculo del factor de desplazamiento en el eje horizontal y la comparación de este factor respecto al valor obtenido a una temperatura de referencia ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) (Steffe, 1996).

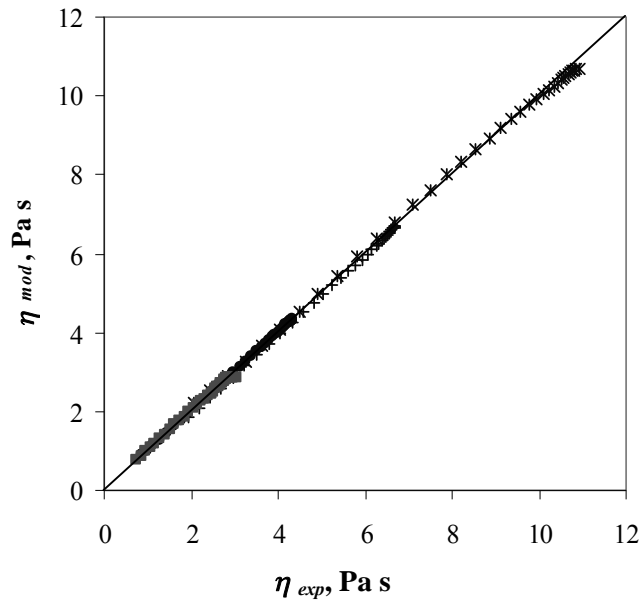


Fig. 7.47. Regression of the experimental apparent viscosity data vs. calculated values by Eqs. 4.22, 7.26, 7.27 and 7.28, for methylcellulose systems at 20 g L^{-1} at several temperatures: (*) 5, (+) 15, (●) 25, (◆) 35 °C. $\eta = f(\dot{\gamma}, T)$

Este procedimiento se realizó a diferentes esfuerzos cortantes y fue posible comprobar que las curvas se superponen satisfactoriamente, como evidencia de un comportamiento patrón con la temperatura, así como de la operación satisfactoria del equipo en el rango de velocidad de cizalla evaluado.

Se presenta, como ejemplo, la curva maestra obtenida a esfuerzo cortante de 5 Pa (Fig. 7.48, coordenadas logarítmicas) apreciando la superposición satisfactoria de las curvas de flujo a diferentes temperaturas, respecto a 25 °C, como referencia. Adicionalmente, se verificó que esta superposición se cumple a un valor de esfuerzo cortante mayor (100 Pa).

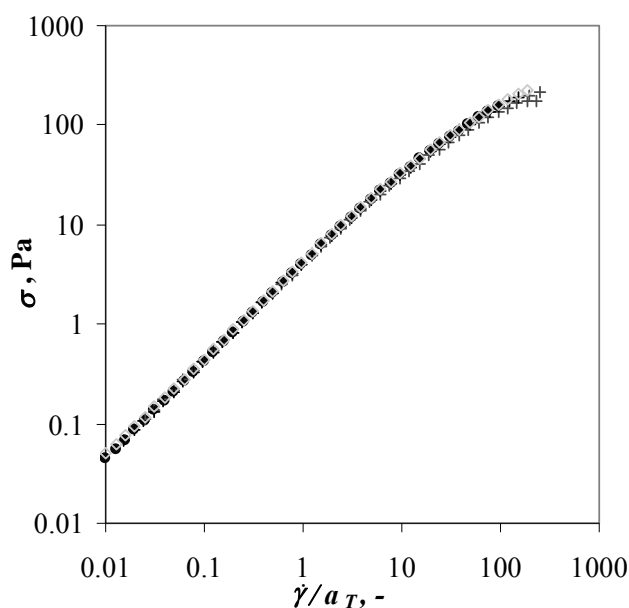


Fig. 7.48. Master curve of the superposition of shear stress for the binary system of methylcellulose at 20 g L⁻¹, at different temperatures: (×) 5, (+) 15, (●) 25, (◊) 35 °C. Horizontal shift factor calculated at shear stress of 5 Pa. T_r , 25 °C

Para los sistemas estudiados anteriormente, goma guar y goma tragacanto, se han obtenido al igual que para la metilcelulosa, las curvas maestras correspondientes, encontrándose superposiciones satisfactorias a las diferentes temperaturas y manifestando que la estructura física y química de las muestras no fue modificada durante la aplicación de los esfuerzos a los que fueron sometidas.

7.4.3.3 Efecto del pH

Los datos experimentales de la viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla para los sistemas acuosos de metilcelulosa de concentración 20 g L⁻¹, a tres valores de pH se presentan en la Fig. 7.49.

La viscosidad aparente de los sistemas de metilcelulosa varía ligeramente con la disminución del pH, sin alteración significativa con la velocidad de cizalla. Estos resultados están de acuerdo con los estudios del efecto del pH en disoluciones acuosas de hidrocoloides no iónicos, como es el caso de los derivados de celulosa (metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, etc.). En particular, para las disoluciones de metilcelulosa, Raymond et al. (2006), indicaron un rango de pH de estabilidad entre 3 y 11, a temperatura ambiente.

A partir de la figura anterior se extrae que el parámetro η_0 puede considerarse constante, asimismo como se comprobó para el índice de flujo n . Estos resultados permiten concluir que la disminución del pH no afecta de forma importante a la viscosidad (ver Fig. 7.50) ni al carácter pseudoplástico de las disoluciones de metilcelulosa. El efecto del pH sobre la viscosidad aparente a velocidad de cizalla constante se presenta en la Fig. 7.50.

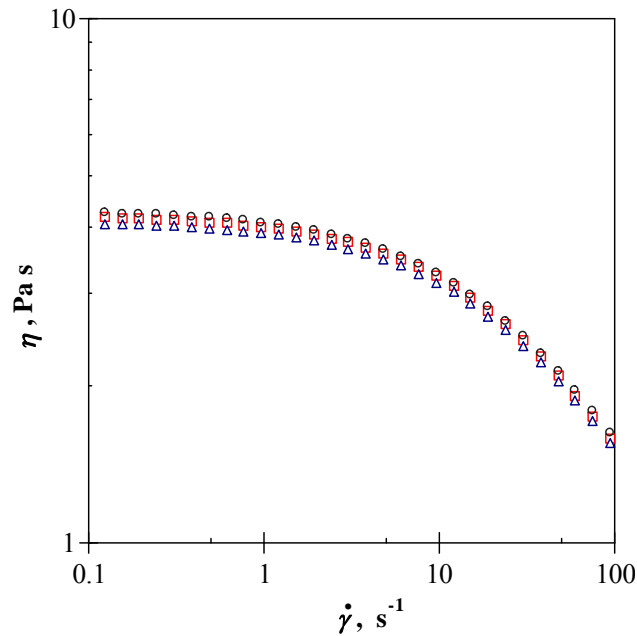


Fig. 7.49. Steady shear flow curve for systems of methylcellulose at 20 g L^{-1} and different pH values: (o) 6; (Δ) 4; (\square) 2, at $25 \text{ }^\circ\text{C}$

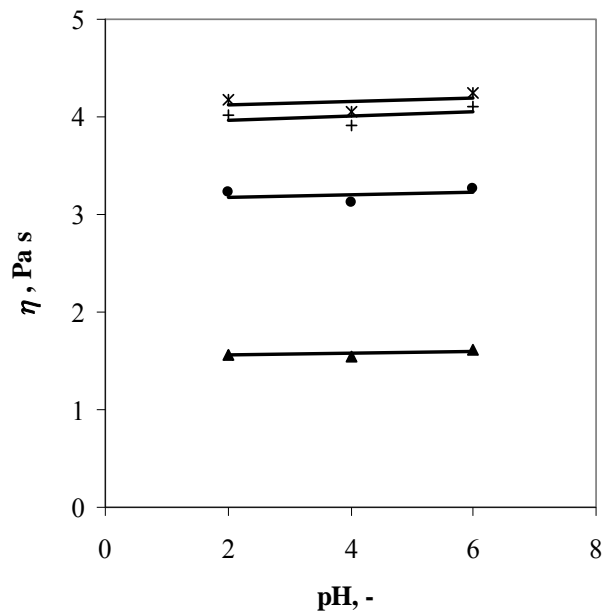


Fig. 7.50. Apparent viscosity vs. pH for systems of methylcellulose at 20 g L^{-1} and different constant shear rates: (*) 0.1 ; (+) 1 ; (●) 10 ; (▲) 100 s^{-1} , at $25 \text{ }^\circ\text{C}$

En contraste con los resultados obtenidos para la viscosidad aparente de los sistemas a pH 2,0, existen estudios que confirman que la hidrólisis ácida de los enlaces glucosaglicosos en los derivados de celulosa, se produce a valores de pH ácido, inferiores a 3,0, lo que causa una reducción en la viscosidad aparente de los sistemas (Levy y Schwarz, 1958; Brandt, 1986).

7.4.4 Influencia del tiempo de envejecimiento en la viscosidad: sistemas acuosos de goma guar y tragacanto

El estudio de la influencia del tiempo de almacenamiento en los sistemas acuosos de las gomas guar y tragacanto, se llevó a cabo, teniendo en cuenta su importancia como factor que afecta la estabilidad de estos sistemas (Chenlo et al., 2010). El tema de la estabilidad en función del tiempo de almacenamiento de los sistemas de hidrocoloides, no es parte de la investigación sistemática del comportamiento reológico, como sucede con otros factores como el pH, la temperatura o la fuerza iónica, y por tanto, la información disponible en la bibliografía es limitada.

En particular, en los sistemas acuosos de los hidrocoloides de estudio, se dispone de alguna información para el caso de la goma tragacanto en periodos cortos de tiempo (aproximadamente 14 días) que indican que los sistemas son estables y que no se detectan cambios apreciables en la viscosidad durante este periodo de tiempo (Whistler y BeMiller, 1993).

Las curvas de flujo en estado estacionario correspondientes a los sistemas acuosos de las gomas guar y tragacanto de concentración nominal de 10 g L^{-1} (concentración efectiva $9,1 \text{ g L}^{-1}$ en los dos casos), evaluadas en el rango de velocidad de cizalla de 10^{-2} a 10^3 s^{-1} , para diferentes tiempos de envejecimiento, a 25 °C , se muestran en la Fig. 7.51 y 7.52, respectivamente.

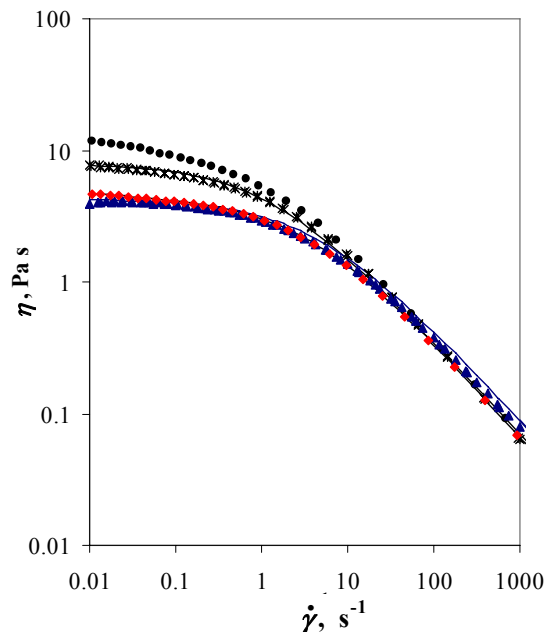


Fig. 7.51. Steady shear experimental data and Cross-Williamson model (Eqs. 4.22; 7.29 to 7.33) for systems of guar gum at $C_N 10 \text{ g L}^{-1}$ and different storage time: (●) 0; (*) 5; (▲) 20; (◆) 27; (■) 37 days, at 25 °C . (—) correlation $\eta = f(\dot{\gamma}, t)$

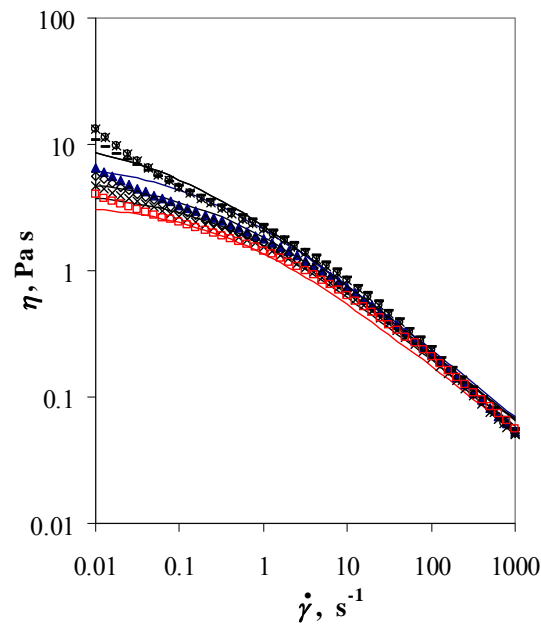


Fig. 7.52. Steady shear experimental data and Cross-Williamson model (Eqs. 4.22; 7.34; 7.35 and $n = 0.456$) for systems of tragacanth gum at $C_N 10 \text{ g L}^{-1}$ and different storage time: (o) 0; (*) 8; (-) 15; (\blacktriangle) 27; (\diamond) 37; (\times) 43; (\blacksquare) 47 days, at 25 °C. (—) correlation $\eta = f(\dot{\gamma}, t)$

La dependencia de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla y los rangos de la viscosidad de las muestras frescas ($t=0$) ha sido descrita en apartados anteriores (7.4.1 y 7.4.2) para estos dos sistemas a las condiciones de concentración y temperatura aquí referidas. En el caso de los sistemas de goma guar, puede observarse que a valores bajos de la velocidad de cizalla ($< 10 \text{ s}^{-1}$), se produjo una disminución progresiva de la viscosidad aparente hasta los 20 días de envejecimiento. A tiempos mayores, se observó que los valores de viscosidad aparente se mantuvieron prácticamente constantes. Asimismo, las muestras almacenadas por periodos superiores a 20 días, presentaron una prolongación de la región newtoniana hacia valores mayores de la velocidad de cizalla, respecto al rango observado para la muestra a tiempo cero. Este comportamiento puede interpretarse a partir de la formación de interacciones entre las moléculas más persistentes durante el envejecimiento, de forma que se requieren velocidades de cizalla más altas para lograr el alineamiento de las macromoléculas en la dirección del flujo y observar el comportamiento pseudoplástico.

Adicionalmente, se puede observar para los dos sistemas que las curvas de flujo a diferentes tiempos de envejecimiento son prácticamente coincidentes a velocidades de cizalla superiores a 10 s^{-1} . Estos resultados indican que el comportamiento pseudoplástico en este rango de velocidades de cizalla no se ve afectado durante el tiempo de envejecimiento evaluado. Independientemente de esta variable, las moléculas o los agregados se alinean de la misma forma en la dirección del flujo, cuando se someten a una cizalla umbral. Esta particularización es de utilidad práctica, pues el procesamiento mecánico en aplicaciones industriales cubre frecuentemente el rango de velocidades de cizalla altas (Steffe, 1996).

Los datos experimentales de la viscosidad aparente se correlacionaron mediante los modelos reológicos de Cross, Herschel-Bulkley y Carreau, presentados en las Ecs. 4.21, 4.17 y 4.23. Las Tablas 7.19 y 7.20 reúnen los parámetros de cada modelo para las gomas guar y tragacanto, respectivamente.

Para los sistemas de los dos hidrocoloides estudiados, el ajuste más satisfactorio fue obtenido con el modelo de Cross (Ec. 4.21), como indican sus coeficientes de correlación (R^2) y los valores de desviación estándar (s). En el caso de los sistemas de goma guar, el modelo de Herschel-Bulkley no puede considerarse un modelo de ajuste adecuado, pues los valores del parámetro σ_0 a diferentes tiempos de envejecimiento fueron prácticamente cero ($0,002 \pm 0,001$) y como consecuencia los resultados son coincidentes con el modelo de Ostwald de Waele. El análisis estadístico de los parámetros del modelo para los sistemas de goma tragacanto indicó que todos los parámetros disminuyeron significativamente con el tiempo de envejecimiento ($p < 0,05$) a excepción de n y η_∞ en los modelos de Cross y Carreau. En los sistemas de goma guar, todos los parámetros disminuyeron significativamente con el tiempo de envejecimiento, a excepción del parámetro η_∞ en los modelos de Cross y Carreau. Los análisis *post hoc* de los parámetros k del modelo de Cross y η_0 (resultados igualmente válidos para los parámetros k y η_0 del modelo de Carreau) para los sistemas de goma tragacanto, empleando la prueba de Duncan no demostraron diferencias estadísticamente significativas entre las medias de los parámetros a 8 y 15 días de envejecimiento, aunque se detectaron a tiempos mayores.

En los sistemas de goma guar, los valores del parámetro n de los modelos de Cross y Carreau no variaron significativamente durante los primeros 20 días de envejecimiento y a un tiempo mayor disminuyeron significativamente. Los parámetros k (del modelo de Cross y Carreau) y η_0 , disminuyeron significativamente hasta $t = 20$ días y a un tiempo de envejecimiento mayor, k (del modelo de Cross y Carreau) aumentó significativamente y η_0 se mantuvo constante.

Table 7.19. Evolution of the parameters of Cross (CR), Herschel-Bulkley (HB) and Carreau (CA) models for guar gum systems during time and goodness of fitting (R^2 and s).

model	parameters	time, days				
		0	5	20	27	37
CR	k, s^{-1-n}	$1.10^a \pm 0.19$	$0.82^b \pm 0.06$	$0.39^d \pm 0.03$	$0.57^{c,d} \pm 0.03$	$0.68^c \pm 0.01$
	$n, -$	$0.29^a \pm 0.01$	$0.29^a \pm 0.01$	$0.30^a \pm 0.01$	$0.32^b \pm 0.01$	$0.35^c \pm 0.01$
	$\eta_0, Pa s$	$10.83^a \pm 1.66$	$7.92^b \pm 0.22$	$4.06^c \pm 0.07$	$4.76^c \pm 0.01$	$4.30^c \pm 0.05$
	$\eta_\infty \cdot 10^9, Pa s$	4.71 ± 0.11	5.37 ± 0.03	5.65 ± 0.11	5.87 ± 0.21	4.80 ± 0.05
	R^2	0.988	0.995	0.990	0.996	0.980
	$s, Pa s$	0.21	0.11	0.05	0.05	0.11
HB	$k, Pa s^n$	$1.98^a \pm 0.25$	$1.81^{a,b} \pm 0.01$	$1.91^{a,b} \pm 0.45$	$1.49^{a,b} \pm 0.03$	$1.31^b \pm 0.01$
	$n, -$	$0.55^b \pm 0.01$	$0.57^{a,b} \pm 0.01$	$0.60^a \pm 0.03$	$0.60^a \pm 0.01$	$0.60^a \pm 0.01$
	R^2	0.769	0.794	0.794	0.788	0.810
	$s, Pa s$	3.39	3.31	3.36	3.22	3.10
	k, s	$2.06^a \pm 0.60$	$1.43^{a,b} \pm 0.12$	$0.59^c \pm 0.01$	$0.91^{b,c} \pm 0.04$	$1.06^{b,c} \pm 0.02$
	$n, -$	$0.36^a \pm 0.01$	$0.38^a \pm 0.01$	$0.38^a \pm 0.01$	$0.42^b \pm 0.01$	$0.42^b \pm 0.01$
CA	$\eta_0, Pa s$	$9.76^a \pm 1.51$	$7.18^b \pm 0.16$	$3.70^c \pm 0.02$	$4.32^c \pm 0.02$	$3.79^c \pm 0.04$
	$\eta_\infty \cdot 10^9, Pa s$	4.71 ± 0.11	5.37 ± 0.03	5.65 ± 0.11	5.87 ± 0.21	4.80 ± 0.05
	R^2	0.933	0.947	0.971	0.953	0.914
	$s, Pa s$	0.56	0.37	0.13	0.20	0.24

Values in a row followed by different superscript letters are significantly ($p < 0.05$) different (Duncan's test). Values in the same row without letter did not show significant differences during the tested period of time. Mean value \pm standard deviation.

Table 7.20. Evolution of the parameters of Cross (CR), Herschel-Bulkley (HB) and Carreau (CA) models for tragacanth gum systems during time and goodness of fitting (R^2 and s).

model	parameters	time, days						
		0	8	15	27	37	43	47
CR	k, s^{-n}	$6.16^a \pm 0.41$	$4.05^b \pm 0.02$	$3.59^b \pm 0.38$	$2.33^c \pm 0.01$	$2.04^{c,d} \pm 0.04$	$1.76^d \pm 0.03$	$1.57^d \pm 0.04$
	$n, -$	0.46 ± 0.02	0.46 ± 0.02	0.45 ± 0.02	0.46 ± 0.01	0.45 ± 0.01	0.45 ± 0.01	0.46 ± 0.02
	$\eta_0, Pa \cdot s$	$15.84^a \pm 0.50$	$11.21^b \pm 0.18$	$10.94^b \pm 0.54$	$6.21^c \pm 0.14$	$5.38^d \pm 0.47$	$4.47^c \pm 0.11$	$3.84^c \pm 0.02$
	$\eta_\infty \cdot 10^9, Pa \cdot s$	6.12 ± 0.02	6.56 ± 0.16	6.74 ± 0.19	6.32 ± 0.17	6.24 ± 0.05	6.00 ± 0.04	6.72 ± 0.09
	R^2	0.958	0.959	0.967	0.973	0.976	0.980	0.984
	$s, Pa \cdot s$	0.25	0.21	0.20	0.12	0.10	0.08	0.06
HB	$k, Pa \cdot s^n$	$1.49^b \pm 0.04$	$1.47^b \pm 0.01$	$1.72^a \pm 0.17$	$1.27^c \pm 0.03$	$1.20^{c,d} \pm 0.09$	$1.11^{c,d} \pm 0.02$	$1.04^d \pm 0.01$
	$n, -$	$0.60^{c,d} \pm 0.01$	$0.62^{b,c} \pm 0.01$	$0.58^d \pm 0.02$	$0.63^b \pm 0.01$	$0.63^b \pm 0.01$	$0.64^{a,b} \pm 0.01$	$0.66^a \pm 0.01$
	σ_0, Pa	$0.09^a \pm 0.01$	$0.07^b \pm 0.01$	$0.06^c \pm 0.01$	$0.03^d \pm 0.01$	$0.02^d \pm 0.01$	$0.02^d \pm 0.01$	$0.02^d \pm 0.01$
	R^2	0.935	0.933	0.941	0.933	0.932	0.929	0.935
	$s, Pa \cdot s$	0.31	0.39	0.35	0.27	0.25	0.22	0.23
	k, s	$34.99^a \pm 5.38$	$17.00^b \pm 0.42$	$12.56^b \pm 3.05$	$6.69^c \pm 0.03$	$5.52^c \pm 0.21$	$4.46^c \pm 0.02$	$4.02^c \pm 0.17$
CA	$n, -$	0.52 ± 0.01	0.52 ± 0.01	0.52 ± 0.01	0.52 ± 0.01	0.52 ± 0.01	0.52 ± 0.01	0.54 ± 0.01
	$\eta_0, Pa \cdot s$	$10.51^a \pm 0.30$	$7.66^b \pm 0.11$	$7.58^b \pm 0.23$	$4.51^c \pm 0.10$	$3.97^d \pm 0.33$	$3.37^c \pm 0.08$	$2.91^c \pm 0.03$
	$\eta_\infty \cdot 10^9, Pa \cdot s$	6.12 ± 0.02	6.56 ± 0.16	6.74 ± 0.19	6.32 ± 0.17	6.24 ± 0.05	6.00 ± 0.04	6.72 ± 0.09
	R^2	0.947	0.923	0.923	0.919	0.921	0.925	0.932
	$s, Pa \cdot s$	0.30	0.30	0.31	0.21	0.19	0.16	0.13

Values in a row followed by different superscript letters are significantly ($p < 0.05$) different (Duncan's test). Values in the same row without letter did not show significant differences during the tested period of time. Mean value \pm standard deviation.

Los parámetros k (del modelo de Cross) y n correspondientes a las muestras frescas ($t = 0$) y a los obtenidos a diferentes tiempos de envejecimiento, mediante el modelo de Cross, se representan en función del tiempo de envejecimiento en la Fig. 7.53a y 7.53b, respectivamente.

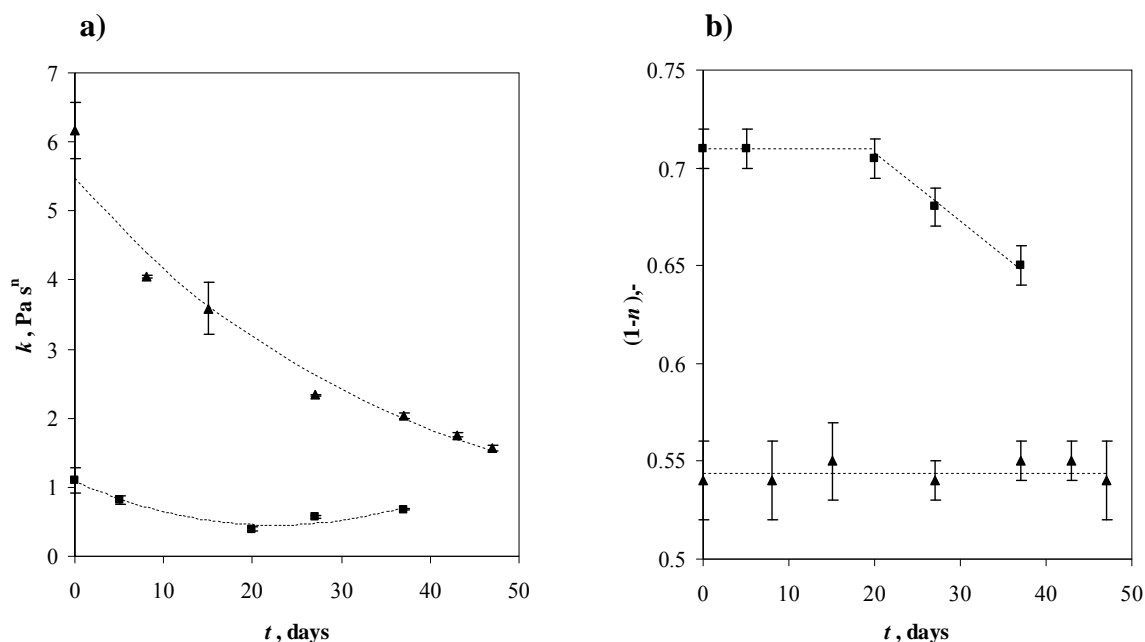


Fig. 7.53. Parameters of Cross model (Eq. 4.21) as function of storage time. a) consistency index; b) flow index, for tragacanth gum, T (\blacktriangle) and guar gum, G (\blacksquare) systems at 25 °C

Los valores del parámetro k para los sistemas de goma tragacanto disminuyeron de forma exponencial con el tiempo de envejecimiento, mientras los valores correspondientes a los sistemas de goma guar variaron en un rango más limitado y presentaron un valor mínimo a los 20 días de envejecimiento (Fig. 7.53a). Para los sistemas de goma tragacanto no se determinó una variación significativa del exponente n durante el periodo de tiempo evaluado, mientras que para los sistemas de goma guar este comportamiento fue detectado para los primeros 20 días, periodo tras el cual se observó una disminución con el tiempo (Fig. 7.53b), indicando una ligera disminución del comportamiento pseudoplástico. Los valores promedio del exponente calculados fueron $0,706 \pm 0,003$ y $0,544 \pm 0,008$ para los sistemas de goma guar y tragacanto, respectivamente, y se consideraron como constantes.

Basados en estos resultados, es posible indicar que la disminución del índice de consistencia del modelo de Cross, durante todo el periodo de envejecimiento evaluado, para los sistemas de goma tragacanto está probablemente relacionado con la existencia de un proceso de hidrólisis. De forma similar, es posible afirmar que en los sistemas de goma guar, las reacciones de hidrólisis fueron predominantes durante los primeros 20 días de envejecimiento, observando después de este periodo que el aumento de los índices de consistencia y el cambio del índice de flujo puede estar relacionado con el predominio de las interacciones entre las macromoléculas sobre los procesos de degradación.

La obtención de una expresión matemática que permita la estimación de las curvas de flujo durante el periodo de envejecimiento evaluado, se realizó a través de la correlación de los parámetros del modelo de Cross como función del tiempo de envejecimiento (t). Los datos experimentales a tiempo cero no se incluyeron en la correlación y se obtuvieron y analizaron para efectos de control. Debido a los bajos valores que presenta el parámetro de la viscosidad a velocidad de cizalla infinita (η_∞) del modelo de Cross (Tabla 7.19 y 7.20), correspondiente a la extrapolación a una viscosidad newtoniana que no es posible determinar experimentalmente, puede desprejiciarse en la Ec. 4.21, dando lugar al modelo de Cross-Williamson (Ec. 4.22).

Para el tratamiento de los parámetros del modelo de Cross correspondientes a los sistemas de goma guar se empleó la Ec. 4.22. Previamente se determinaron algunas correlaciones empíricas de tipo lineal, $H(t)$ y $J(t)$ ($R^2 > 0,985$), Fig. 7.54, entre algunos parámetros del modelo de Cross (η_0 , η_∞ y k ; Ec. 4.21) y el tiempo de envejecimiento.

$$H(t) = \eta_0 \eta_\infty^{(1/1,26)} = 2,32 \cdot 10^{-6} - 3,41 \cdot 10^{-8} t \quad (7.29)$$

$$J(t) = k \eta_\infty^{(1,26)} = 3,25 \cdot 10^{-11} - 2,81 \cdot 10^{-13} t \quad (7.30)$$

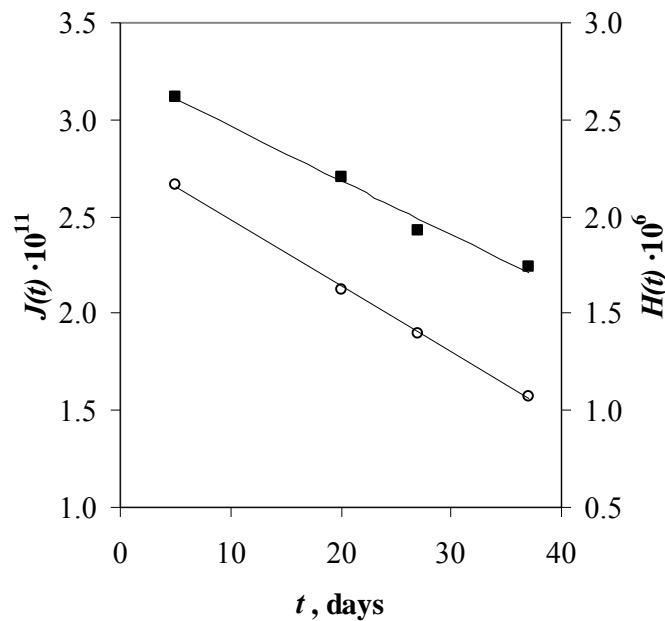


Fig. 7.54. Linear correlations, $H(t)$ (■) (Eq. 7.29) and $J(t)$ (○) (Eq. 7.30), with storage time for guar gum systems

Incorporando las Ecs. 7.29 y 7.30 en la Ec. 4.22 y operando matemáticamente se obtiene la siguiente expresión:

$$\eta(t) = \frac{H(t)}{3,038 \cdot 10^{-7} + 6810 J(t) (\dot{\gamma})^{(1-n)}} \quad (7.31)$$

donde el exponente n puede calcularse como función del tiempo de envejecimiento a través de las expresiones dadas por:

$$n = 0,294 \quad t \leq 20 \quad (7.32)$$

$$n = 0,222 + 0,0035 t \quad t > 20 \quad (7.33)$$

Análogamente, para la modelización del comportamiento reológico con el tiempo de envejecimiento para los sistemas de goma tragacanto, se empleó la Ec. 4.2 . El valor medio del exponente $n = 0,456$ se aplicó para recalcular los parámetros k y η_0 sobre el rango de tiempo de envejecimiento estudiado, obteniendo las funciones $k'(t)$ y $\eta_0(t)$, de tipo exponencial y lineal, respectivamente (Ecs. 7.34 y 7.35).

$$k' = 4,934 \exp(-0,024t) \Big|_{n=0,456} \quad R^2 = 0,975 \quad (7.34)$$

$$\eta_0 = -0,214 + 13,224 t \Big|_{n=0,456} \quad R^2 = 0,951 \quad (7.35)$$

La Fig. 7.55 muestra, como ejemplo, la correlación lineal entre los valores de η_0 y t .

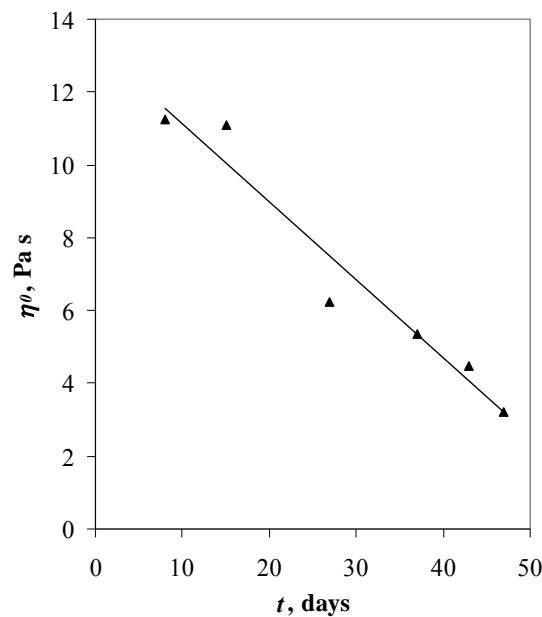


Fig. 7.55. Zero shear rate viscosity parameter of the Cross-Williamson model (Eq. 4.22) as function of storage time of tragacanth gum systems at $C_N 10 \text{ g L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$: (\blacktriangle) η_0 , (—) $\eta_0 = f(t)$ (Eq. 7.35)

Los modelos propuestos se representan a través de líneas continuas en las Figs. 7.51 y 7.52, donde puede observarse el ajuste satisfactorio a los datos experimentales. Los valores de desviación estándar calculados varían de 0,11 a 0,24 y de 0,07 a 0,29 para los sistemas de goma guar y goma tragacanto, respectivamente.

Con el propósito de confirmar las hipótesis planteadas en esta sección, referentes a los diferentes procesos que pueden tener lugar durante el envejecimiento (hidrólisis parcial, enmarañamientos, etc.), se recomienda realizar determinaciones adicionales de la distribución de peso molecular de los biopolímeros, de forma que puedan cuantificarse y establecer relaciones entre esta variable y la viscosidad aparente.

7.4.5 Análisis comparativo del comportamiento viscoso de los diferentes hidrocoloides

La dependencia de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla que presentaron los sistemas acuosos de goma guar y metilcelulosa correspondió al comportamiento pseudoplástico, con una región de carácter próximo al comportamiento newtoniano a bajas velocidades de cizalla, típico de las disoluciones de la mayoría de hidrocoloides alimentarios. Por su parte, los sistemas de goma tragacanto se caracterizaron por la ausencia de un plateau en el rango de velocidades de cizalla bajo ($< 1 \text{ s}^{-1}$). En este rango, la viscosidad aparente aumentó considerablemente a medida que disminuyó la velocidad de cizalla. Este fenómeno parece estar relacionado por la presencia de una fracción insoluble en el tragacanto (basorina) y promocionado, además, por su carácter electrolítico. Este comportamiento tuvo lugar independientemente de la concentración y temperatura de ensayo.

A pesar del comportamiento diferenciado descrito, las gomas guar y tragacanto proporcionaron a velocidades de cizalla ($> 1 \text{ s}^{-1}$) valores de la viscosidad aparente del mismo orden, mientras que los valores de la metilcelulosa fueron de un orden inferior, probablemente debido a su menor tamaño molecular. Como referencia, se compararon los sistemas de concentración nominal de 10 g L^{-1} para las gomas guar y tragacanto y para 10 y 20 g L^{-1} para metilcelulosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, en un rango de velocidad de cizalla común ($1,5\text{-}300 \text{ s}^{-1}$). Así, la metilcelulosa presentó un plateau de valor de $4,5 \text{ Pa s}$ hasta 5 s^{-1} , obteniéndose a partir de este valor un comportamiento pseudoplástico que provocó una caída hasta 1 Pa s en el extremo superior de velocidad de cizalla. Por su parte, el guar y el tragacanto mostraron, en este rango, un comportamiento pseudoplástico desde 2 y 1 hasta $0,2$ y $0,1 \text{ Pa s}$, respectivamente.

La viscosidad aparente aumentó con la concentración en todos los hidrocoloides ensayados, independientemente de la temperatura y de la velocidad de cizalla. No obstante, la dependencia de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla en función de la concentración de polímero dependió de la naturaleza del mismo. Así, en los sistemas de guar y tragacanto se determinó que a concentraciones nominales superiores a $5,0 \text{ g L}^{-1}$, la viscosidad aparente de los sistemas de guar fue mayor que la de tragacanto, mientras que a concentraciones de $2,5$ y $1,0 \text{ g L}^{-1}$ los sistemas de tragacanto mostraron mayor viscosidad respecto a los sistemas de guar. La dependencia más marcada de la viscosidad aparente con la concentración se obtuvo para el sistema de goma guar, debido al tipo de interacciones que se presentan entre moléculas con el aumento de la concentración. En contraste, la dependencia con la concentración en los sistemas de metilcelulosa fue la más baja encontrada entre los tres polímeros, lo que se correspondió con un rango de concentración más amplio en el régimen diluido ($c_{cr} 5,2 \text{ g L}^{-1}$). Asimismo, se observó que el plateau newtoniano se redujo progresivamente hasta desaparecer a medida que aumentó la concentración de polímero.

En los rangos de concentración evaluados para cada polímero, la reducción en la viscosidad aparente debida a la disminución de la concentración efectiva, medida en los extremos de velocidad de cizalla, varió respecto al valor más alto (velocidades de cizalla bajas), entre:

- goma guar: 96 y 99% (0,5 y 7,6 g L⁻¹)
- goma tragacanto: 93 y 99% (1,4 y 9,0 g L⁻¹)
- metilcelulosa: 90 y 98% (7,5 y 20 g L⁻¹).

La modelización de las curvas de flujo se llevó a cabo satisfactoriamente en los tres sistemas de hidrocoloides, a través del modelo de Cross-Williamson (Ec. 4.22), en un rango limitado de velocidad de cizalla ($> 1 \text{ s}^{-1}$), a cada una de las concentraciones empleadas, frente a la velocidad de cizalla, en un amplio rango para la goma guar y metilcelulosa y en un rango más restringido para la goma tragacanto. En este último caso, el parámetro η_0 con significado físico ha sido sustituido por un nuevo parámetro de ajuste, A , de significado exclusivamente matemático. A diferencia de la modelización de las curvas de flujo de los sistemas de goma guar y metilcelulosa, realizada a través de las correlaciones empleadas habitualmente en la bibliografía, en los sistemas de goma tragacanto, la modelización satisfactoria para todo el rango de velocidad de cizalla ensayado sólo fue posible a través de un modelo de 8 parámetros, poniendo de manifiesto la complejidad reológica de estos sistemas. Finalmente, se obtuvieron correlaciones de la viscosidad aparente simultáneamente con la velocidad de cizalla y la concentración.

En los sistemas que presentaron plateau, la viscosidad a velocidad de cizalla cero fue mayor para el guar que para la metilcelulosa a la misma concentración nominal. El índice de consistencia fue del mismo orden en las gomas guar y tragacanto, mientras que en el sistema metilcelulosa adquirieron valores muy bajos. En los tres sistemas en el rango indicado de concentraciones de cada polímero se observó un aumento significativo de la constante de tiempo k , con el aumento de la concentración. El grado de pseudoplasticidad varió de forma diferente con la concentración, según el polímero, así en los sistemas de goma guar, los valores de n no variaron significativamente con la concentración ($0,28 \pm 0,04$); para la goma tragacanto disminuyó (desde 0,67 a 0,38) con el aumento de la concentración indicando un carácter seudoplástico mayor y, en los sistemas de metilcelulosa este parámetro aumentó con el aumento de la concentración de polímero (desde 0,06 a 0,28).

El aumento de la temperatura de ensayo ocasionó una disminución de la viscosidad aparente de tipo exponencial en todos los casos. La pseudoplasticidad de los sistemas se mantuvo en todo el rango de temperaturas en cada uno de los polímeros estudiados. El estudio realizado a determinadas concentraciones de hidrocoloide (10 para g L⁻¹ G y T y 20 g L⁻¹ para MC) reveló que en el caso de la goma guar no se observó un cambio del índice de comportamiento con la temperatura (0,31) mientras que para el tragacanto aumentó de 0,40 a 0,50 en el rango de 5 a 65°C y para la metilcelulosa también aumentó de 0,25 a 0,30 desde 5 a 35°C (no fue posible ensayar mayores temperaturas). En el caso de la goma guar y la metilcelulosa, se observó una prolongación del plateau newtoniano con el aumento de la temperatura. Además, se observó la disminución del valor de η_0 (A , para el tragacanto) y de k con el aumento de la temperatura en todos los casos.

Resultados e Interpretación

Una indicación de la reducción de la viscosidad aparente de estos sistemas frente a la temperatura se obtuvo a partir de la secuencia $MC > T > G$, en el rango común de temperatura de 5 a 35 °C en los tres sistemas de concentración nominal de 10 g L⁻¹ (G y T) y 20 g L⁻¹ (MC) a diferentes valores de velocidad de cizalla.

En cuanto a los tipos de correlaciones aplicadas a los parámetros del modelo de Cross-Williamson para la obtención de la función conjunta que describe la viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla y de la concentración de polímero o de la temperatura, ninguno de los tres polímeros mostró una dependencia común ni con la concentración ni con la temperatura, poniendo de manifiesto el carácter específico de la naturaleza química de los mismos.

<i>Parameter</i>	<i>Concentration</i>			<i>Temperature</i>		
	<i>G</i>	<i>T</i>	<i>MC</i>	<i>G</i>	<i>T</i>	<i>MC</i>
$\eta_0, A, \text{Pa s}$	polynomial	exponential		Arrhenius	Arrhenius	Arrhenius
k, s^{1-n}	power	polynomial	exp.			
n	mean value		linear	mean value	linear	

En los sistemas de las gomas guar y tragacanto se observó un efecto de disminución de la viscosidad aparente con la disminución del pH respecto al pH natural (6) a valores de 4 y 2, respectivamente para ambas gomas. Este efecto fue dependiente de la velocidad de cizalla y acentuado en el rango de valores bajos de esta variable (a pH 2 reducción del 28 y 67 % a 0,1 s⁻¹, para guar y tragacanto, respectivamente). En contraste, la viscosidad aparente y el carácter pseudoplástico en los sistemas de metilcelulosa se mantuvieron prácticamente inalterados en el rango de valores de pH estudiados.

La estabilidad de los sistemas acuosos frente a las condiciones de pH ácido, puede resumirse: $MC > G > T$, justificado por el carácter no iónico (MC y G) o por la presencia de componentes lábiles a la degradación hidrolítica en medio ácido.

Por último, los estudios de estabilidad en periodos de tiempo largos (37 y 47 días) llevados a cabo con sistemas de guar y tragacanto, respectivamente, pusieron de manifiesto que la viscosidad aparente disminuyó con el tiempo de reposo, pero de distinto modo. Mientras que los sistemas de guar evolucionaron en el periodo de los 20 días iniciales, en el caso de la goma tragacanto, los sistemas permanecieron estables durante al menos los primeros 15 días para, posteriormente ir reduciendo de forma progresiva su valor de viscosidad aparente. En ambos casos, este comportamiento es más evidente en el rango de velocidades de cizalla bajo ($< 1 \text{ s}^{-1}$).

7.5. VISCOSIDAD APARENTE DE SISTEMAS TERNARIOS (no newtonianos):HIDROCOLOIDE-HIDROCOLOIDE, HIDROCOLOIDE-AZÚCAR, HIDROCOLOIDE-SAL. REOMETRÍA: ENSAYOS EN FLUJO ESTACIONARIO

En el estudio de las propiedades reológicas de los hidrocoloides, cada día aparece con más frecuencia la investigación de sistemas constituidos por mezclas de este tipo de componentes, con el interés de aprovechar las propiedades nutricionales, reológicas, estabilidad, etc. de cada uno, obtener nuevas texturas y beneficios económicos. En la industria alimentaria, estas combinaciones se han enfocado hacia hidrocoloides diferentes del almidón o con propiedades gelificantes en razón a su amplio uso respecto a las nuevas tendencias de consumo (Stephen y Churms, 2006; Whistler, 1993).

En esta sección del trabajo de Tesis se estudian los sistemas resultantes de la mezcla de los hidrocoloides tragacanto-guar y tragacanto-metilcelulosa. La combinación guar-metilcelulosa no se ha desarrollado ya que en los ensayos preliminares presentó separación de fases. Por otra parte, se estudiaron las combinaciones polímero (baja concentración)-azúcar, dirigiendo la atención especialmente a las mezclas guar-sacarosa y guar-glucosa y tragacanto-sacarosa y tragacanto-glucosa. La combinación metilcelulosa-azúcar no fue desarrollada por no dar una respuesta experimental apreciable en el rango de concentración y temperatura de interés. Por último, se desarrolló el estudio reológico de los sistemas guar-sal, tragacanto-sal y metilcelulosa-sal con el propósito de analizar el efecto de la fuerza iónica en la viscosidad de los sistemas debido a la sal común, uno de los ingredientes más ampliamente empleados en la industria de alimentos.

7.5.1 Sistemas acuosos de tragacanto-guar

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos mediante los ensayos en flujo estacionario de los sistemas ternarios tragacanto-guar-agua (T-G) en relación a las variables de velocidad de cizalla, concentración total y relación de componentes en la mezcla y temperatura. Se analizan y establecen las respuestas reológicas de las mezclas en función de las respuestas obtenidas, en secciones anteriores, para cada uno de los sistemas acuosos correspondientes a cada componente por separado y, en consecuencia, se evalúan los posibles efectos de mezcla, bajo el punto de vista reológico.

7.5.1.1. Efectos de la velocidad de cizalla, concentración, razón de componentes y temperatura

Se presentan los resultados correspondientes a la caracterización del comportamiento reológico de los sistemas ternarios T-G, a través de las curvas de flujo, en un amplio rango de concentración total de polímero y diferente razón de componentes en la mezcla a temperatura constante, así como el efecto de la temperatura, particularmente para sistemas de concentración total constante, a tres relaciones de concentración de componentes diferentes.

i) La viscosidad aparente de los sistemas mezcla T-G fue obtenida en un amplio rango de concentración nominal total de polímero (1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 y 15,0 g L⁻¹) a tres relaciones de concentración de componente para cada caso (1:3; 1:1 y 3:1; lo que es equivalente a las fracciones máxicas en peso del soluto 0,25; 0,50 y 0,75) (Tabla 5.2), a la temperatura de 25 °C y diferentes velocidades de cizalla (0,1-1000 s⁻¹). Los datos experimentales correspondientes a los sistemas de concentración nominal total 15,0; 10,0 y 2,5 g L⁻¹ a las diferentes razones de componentes ensayadas se presentan, a manera de ejemplo en las Figs. 7.56 a 7.58, respectivamente. Adicionalmente, para algunos sistemas, se incorpora la información correspondiente a los sistemas individualizados, G (concentración efectiva 13,1; 8,3 y 2,2 g L⁻¹, respectivamente) y T (13,8; 8,7 y 2,3 g L⁻¹).

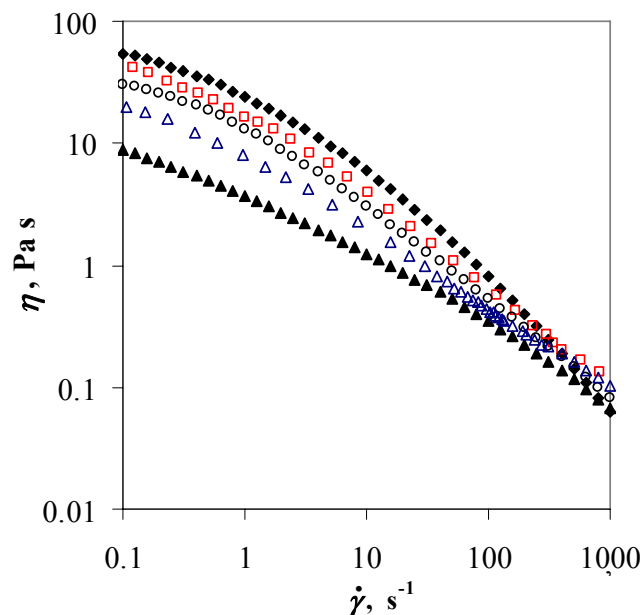


Fig. 7.56. Steady shear experimental data and Cross-Williamson model (Eqs. 4.22) for T-G ternary systems at C_{N-TOT} 15 g L⁻¹ and different polymer ratios (T:G): (□) 0.25:0.75; (o) 0.5:0.5; (Δ) 0.75:0.25; (▲) T and (◆) G, at 25 °C.

En general, se observó que los sistemas mezcla T-G presentan carácter pseudoplástico, al igual que los sistemas binarios de partida. Desde el punto de vista cualitativo, en relación a la proporción de polímero, se observó que el comportamiento reológico de la mezcla se asemeja al del componente mayoritario.

Las curvas de flujo obtenidas para los sistemas mezcla presentaron resultados diferenciados dependiendo de la concentración total de polímero. Así, en los sistemas de mayor concentración total (15 g L⁻¹), los valores de viscosidad aparente de los sistemas ternarios son intermedios entre las viscosidades de los sistemas de un sólo componente (Fig. 7.56). De otra parte, como se observa en la Fig. 7.57, a concentración total de polímero de 10 g L⁻¹, los sistemas T-G a las razones de componentes (0,25:0,75) y (0,5:0,5) presentaron valores de viscosidad superiores a los de los sistemas individuales.

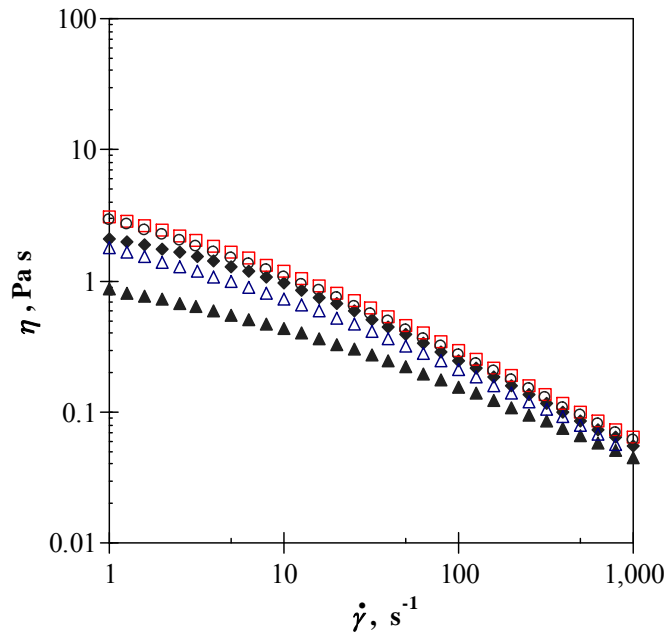


Fig. 7.57. Steady shear experimental data and Cross-Williamson model (Eqs. 4.22) for T-G ternary systems at C_{N-TOT} 10 g L⁻¹ and different polymer ratios, T:G: (□) 0.25:0.75; (o) 0.5:0.5; (Δ) 0.75:0.25; (▲) T and (◆) G, at 25 °C.

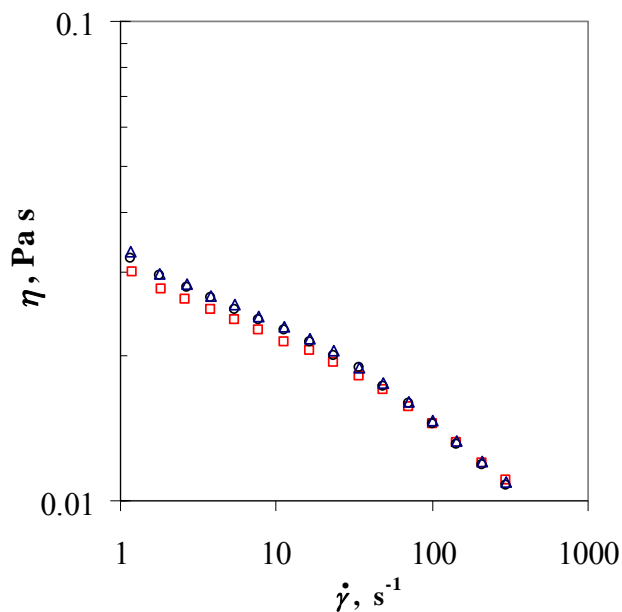


Fig. 7.58. Steady shear experimental data and Cross-Williamson model (Eqs. 4.22) for T-G ternary systems at C_{N-TOT} 2.5 g L⁻¹ and different polymer ratios, T:G: (□) 0.25:0.75; (o) 0.5:0.5; (Δ) 0.75:0.25; at 25 °C.

Estas tendencias particulares están posiblemente relacionadas, en el primer caso, con el predominio de la viscosidad de la goma guar en el sistema (hasta un 87% mayor comparada con la viscosidad aparente de la goma tragacanto en las mismas condiciones).

Es de mencionar, que comparando los sistemas de un componente, se encontró que conforme disminuye la concentración de polímero, la diferencia en los valores de viscosidad se reduce (goma guar hasta un 58% mayor, comparada con la goma tragacanto, a 10 g L^{-1}). Lo anterior está relacionado con la tendencia descrita por algunos autores, en la que los fenómenos de sinergia se presentan en aquellos sistemas de composición en la que los componentes presentan valores de viscosidad más próximos. Adicionalmente debe considerarse que al aumentar la concentración de polímero en la mezcla, se reduce la cantidad de agua disponible y la movilidad de las cadenas poliméricas. Esta condición reduce y dificulta las interacciones y, en consecuencia, la existencia de fenómenos de sinergia.

Los argumentos expuestos anteriormente sobre la dependencia de los fenómenos de sinergia con la razón de componentes y la concentración de polímero, están en correspondencia con los resultados obtenidos en la sección 7.3.1, que demuestran la existencia de fenómenos de sinergia en la viscosidad cinemática de los sistemas T-G a concentraciones de polímero muy diluida, en la que los componentes G y T presentan un rango de viscosidades similar, y que fueron cuantificados a través de las fracciones en peso de cada uno de los polímeros y los coeficientes de interacción.

Como se comentó en la sección 7.4.5, se determinó que a concentraciones nominales superiores a $5,0 \text{ g L}^{-1}$, la viscosidad de los sistemas de guar es mayor respecto a la viscosidad aparente de los sistemas de tragacanto, mientras que a concentraciones de $2,5$ y $1,0 \text{ g L}^{-1}$ los sistemas de tragacanto tienen mayor viscosidad aparente respecto a los sistemas de guar. Esta dependencia determina, en este caso, que las mezclas con mayor viscosidad aparente sean en todos los casos aquellas con mayor proporción del componente de mayor viscosidad, según la concentración.

En el rango de concentración nominal de 5 a 15 g L^{-1} , las mezclas con mayor viscosidad aparente son en todos los casos aquellas con mayor proporción de goma guar, el componente de la mezcla con mayor viscosidad a estas concentraciones nominales. En este rango de concentración el efecto de la proporción de polímero en la viscosidad de los sistemas ternarios se describe así: $\eta_{\text{T:G}}(0,25:0,75) > \eta_{\text{T:G}}(0,5:0,5) > \eta_{\text{T:G}}(0,75:0,25)$.

Por otra parte, a concentración total de polímero de $2,5$ y $1,0 \text{ g L}^{-1}$ la dependencia de la viscosidad de los sistemas ternarios con la proporción de polímero corresponde a $\eta_{\text{T:G}}(0,75:0,25) > \eta_{\text{T:G}}(0,5:0,5) > \eta_{\text{T:G}}(0,25:0,75)$. En la Fig. 7.58 correspondiente a la mezcla T-G a $2,5 \text{ g L}^{-1}$, se aprecia un comportamiento altamente pseudoplástico en todo el rango de velocidad de cizalla, característico de los sistemas de goma tragacanto (no existencia de plateau newtoniano). Es de mencionar que a esta concentración total de polímero no se aprecia un efecto de la razón de componentes y las diferentes mezclas comparadas entre sí, conducen a valores de viscosidad similares. A concentración $1,0 \text{ g L}^{-1}$ (datos no presentados), la dependencia de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla es menor, con tendencia hacia el comportamiento newtoniano. En general, existe una tendencia a comportamiento newtoniano cuando la presencia de la goma guar es predominante y cuando la concentración total de la mezcla es baja (sistemas poco concentrados).

ii) Una vez evaluado el comportamiento y el tipo de dependencia de la viscosidad aparente de cada hidrocoloide, G y T, con la temperatura, se estudia el efecto de esta variable para las mezclas de ambos a una concentración total fija a diferentes relaciones de concentración T:G. Las curvas de flujo de estos sistemas ternarios a concentración nominal total de polímero de 10 g L^{-1} y diferentes razones de concentración de componente T:G (0,25:0,75; 0,5:0,5 y 0,75:0,25), fueron obtenidas en un amplio rango de temperatura (25; 35; 45; 55 y 65 °C) y de velocidades de cizalla ($0,01$ a 1000 s^{-1}). La representación de los datos experimentales obtenidos para dos razones de componente (T:G 0,25:0,75 y 0,75:0,25), se aporta, a manera de ejemplo, para todas las temperaturas ensayadas en la Fig. 7.59.

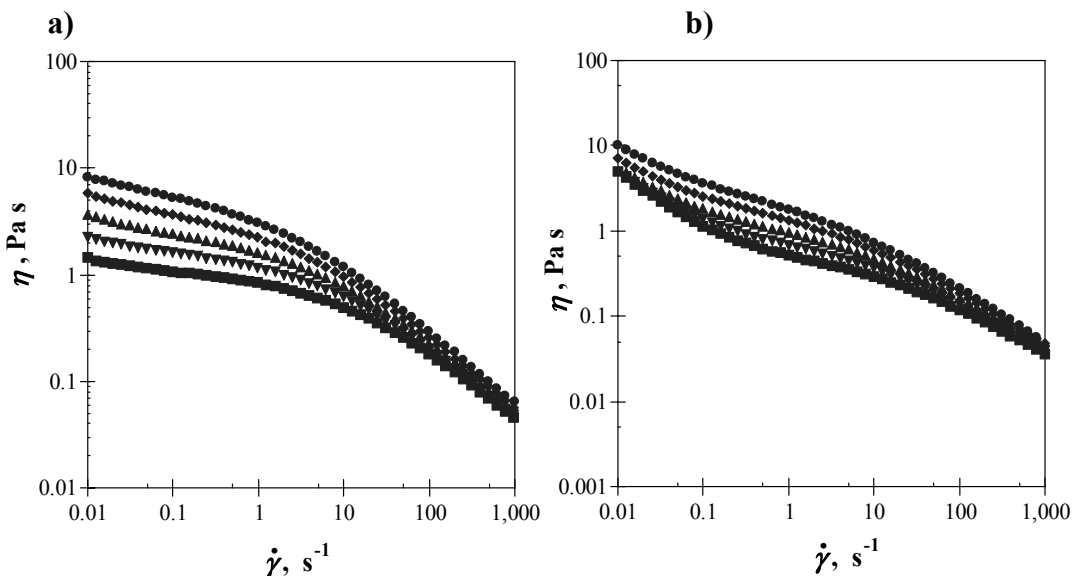


Fig. 7.59. Steady shear experimental data for T-G ternary systems at $C_{N-TOT} 10 \text{ g L}^{-1}$ and different temperatures: (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (▼) 55, (■) 65 °C. a) T:G ratio (0.25:0.75); b) T:G ratio (0.75:0.25)

En términos generales puede observarse que el comportamiento a cada temperatura es de tipo pseudoplástico y que tiene lugar una disminución de la viscosidad aparente con el aumento de la temperatura, en todos los casos. En cuanto a la forma característica de las curvas y a la presencia o no de la región newtoniana, a bajas velocidades de cizalla se aprecia similitud en los sistemas T:G (0,25:0,75) y T:G (0,75:0,25) con los correspondientes sistemas binarios que están en mayor proporción en la mezcla, guar y tragacanto, respectivamente.

El rango de valores de la viscosidad aparente es similar y puede apreciarse la tendencia, anteriormente comentada para los sistemas binarios, a converger a un valor de viscosidad común a altas velocidades de cizalla, independiente de la temperatura del sistema.

La variación de la viscosidad aparente, a una velocidad de cizalla determinada, para los sistemas T-G respecto a la fracción másica de la goma tragacanto en la mezcla a diferentes temperaturas se aporta, a manera de ejemplo en las Figs. 7.60 para 35 y 55 °C.

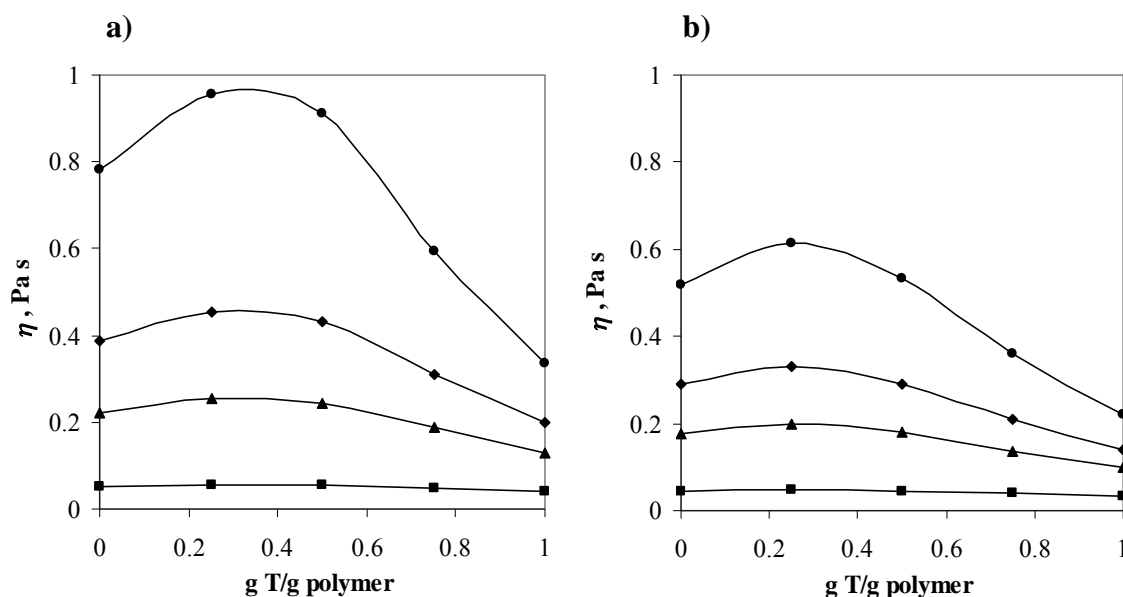


Fig. 7.60. Effect of the composition (mass fraction of T) on the apparent viscosity for the T-G ternary systems at C_{N-TOT} 10 g L^{-1} (Table 5.2) and constant shear rates: (●) 10, (◆) 40, (▲) 100, (■) 1000 s^{-1} . a) 35 and b) 55 °C.

En comparación con los sistemas binarios correspondientes (G y T puros), la tendencia observada fue de exaltación del valor de la viscosidad aparente a fracciones máxicas de tragacanto de 0,25 y 0,5% (g T/g polímero). Este comportamiento se observó a todas las temperaturas de ensayo y fue más marcado a las velocidades de cizalla bajas. En referencia a este efecto, algunos trabajos con mezclas de biopolímeros han encontrado efectos sinérgicos en la viscosidad a igual proporción de polímeros, cuando los valores de viscosidad de los componentes individuales son comparables (Morris et al., 1981). Este criterio es, sin embargo, solo una aproximación para considerar la relación entre viscosidad y peso molecular y la comparación real debe efectuarse estrictamente en base a los pesos moleculares medios de los polímeros. Para el caso particular de las gomas guar y tragacanto, los datos bibliográficos de peso molecular ($2 \cdot 10^6$ - $3 \cdot 10^6$ y $8,4 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente) (Ellis y Morris., 1991; Gatenby et al., 1996; Blake et al., 1997; Weiping y Branwell, 2000; Nussinovitch, 2010) establecen que la relación molar 1:1 se aproxima a la razón de componentes T:G 1:3 (considerando que las concentraciones nominales de las dispersiones de partida T y G son $8,6$ y $7,4 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente), lo que justificaría que el máximo efecto se observe a una proporción de goma guar mayor, en razón a su peso molecular medio más alto.

7.5.1.2. Modelización de las curvas de flujo

i) Con el fin de cuantificar y evaluar la dependencia de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla para cada sistema ternario ensayado, a diferente concentración total de polímero, los datos experimentales se trataron mediante varios modelos reológicos en el rango de cizalla común para todos los sistemas (3 - 1000 s^{-1}). A los efectos de poder establecer comparaciones entre los sistemas binarios y sus mezclas acuosas ternarias, y teniendo en cuenta la participación de hidrocoloides de comportamiento viscoso diferente con la velocidad de cizalla como son la goma guar y la goma tragacanto

(presencia y ausencia de plateau, respectivamente), esta modelización se aplicó en un rango de velocidad de cizalla más reducido que el correspondiente a los ensayos experimentales. Los ajustes más satisfactorios fueron obtenidos a través del modelo de Cross-Williamson (Ec. 4.22) para el cual se presentan los parámetros, a algunas de las concentraciones de estudio, en la Tabla 7.21.

Table 7.21. Fitting parameters of the Cross-Williamson model (Eq. 4.22) for T-G ternary systems at different total polymer concentrations, at 25 °C. $\eta = f(\dot{\gamma})_C$

<i>system T:G</i>	<i>C, g L⁻¹</i>	<i>A, Pa s</i>	<i>k, s¹⁻ⁿ</i>	<i>n,-</i>	<i>R², -</i>
(0.25:0.75)	15	37.22	1.21	0.17	0.9996
(0.5:0.5)		38.40	1.91	0.21	1.0000
(0.75:0.25)		33.16	3.14	0.31	0.9990
(0.25:0.75)	12.5	28.68	1.83	0.24	0.9997
(0.5:0.5)		15.72	1.55	0.29	0.9999
(0.25:0.75)	10	4.70	0.60	0.30	1.0000
(0.5:0.5)		4.66	0.70	0.32	1.0000
(0.75:0.25)		2.35	0.48	0.34	0.9998

Un análisis de la tendencia de los parámetros del modelo de Cross-Williamson con la razón de componentes indica que *A* disminuye y *n* aumenta con el aumento de la proporción de goma tragacanto y con la disminución de la concentración total de polímero. Comparando una misma razón de componentes a diferentes concentraciones, la variación del índice *n* disminuye a medida que la concentración es menor.

La correlación obtenida por la aplicación del modelo presenta un ajuste satisfactorio como se indica en la Tabla 7.21 y se representa a través de las líneas continuas en las Figs. 7.56 y 7.57.

ii) Las curvas de flujo fueron evaluadas mediante diferentes modelos reológicos con el objeto de modelizar los datos de viscosidad en función de la velocidad de cizalla y la temperatura conjuntamente para los diferentes sistemas ensayados. Para efectos de comparación entre los sistemas con más guar y tragacanto se delimitó el rango de velocidad de cizalla en el que se aplicó el modelo, a la región seudoplástico, en este caso, 3-1000 s⁻¹. La mejor correlación fue encontrada con el modelo de Cross-Williamson para este intervalo de velocidad de cizalla. En la Tabla 7.22 se muestran los parámetros correspondientes a los sistemas de concentración 10 g L⁻¹, a diferentes razones de concentración.

En todos los casos analizados se observa una tendencia de disminución del valor de los parámetros *A* y *k* con el aumento de la temperatura, siendo los sistemas con mayor contenido de goma guar los que presentan mayor dependencia del coeficiente *k* con la temperatura.

Resultados e Interpretación

Table 7.22. Fitting parameters of the Cross-Williamson model (Eq. 4.22) for T-G ternary systems at C_{N-TOT} 10 g L⁻¹ and different polymer ratios, at each temperature. $\eta = f(\dot{\gamma})_T$

T:G ratio	T, °C	A, Pa s	k, s ¹⁻ⁿ	n, -	R ² , -
(0.25:0.75)	25	4.70 ± 0.13	0.60 ± 0.02	0.30 ± 0.01	1.0000
	35	3.18 ± 0.16	0.48 ± 0.02	0.31 ± 0.01	1.0000
	45	2.11 ± 0.06	0.35 ± 0.01	0.32 ± 0.01	1.0000
	55	1.40 ± 0.01	0.27 ± 0.01	0.32 ± 0.01	1.0000
	65	0.97 ± 0.02	0.20 ± 0.01	0.33 ± 0.01	1.0000
(0.5:0.5)	25	4.66 ± 0.17	0.70 ± 0.03	0.32 ± 0.01	1.0000
	35	3.23 ± 0.11	0.52 ± 0.01	0.31 ± 0.01	0.9999
	45	1.81 ± 0.09	0.38 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.9999
	55	1.27 ± 0.01	0.31 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.9999
	65	1.02 ± 0.02	0.26 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.9998
(0.75:0.25)	25	2.35 ± 0.09	0.48 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.9998
	35	1.77 ± 0.01	0.45 ± 0.01	0.36 ± 0.01	0.9999
	45	1.21 ± 0.07	0.37 ± 0.01	0.38 ± 0.01	0.9999
	55	0.82 ± 0.01	0.32 ± 0.01	0.40 ± 0.01	0.9999
	65	0.60 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.41 ± 0.01	0.9999

En todos los casos se observa una tendencia de disminución del valor de los parámetros A y k con el aumento de la temperatura, siendo los sistemas con mayor contenido de goma guar los que presentan mayor dependencia del coeficiente k con la temperatura.

En los demás sistemas mezcla se observó una tendencia de aumento de n con la temperatura, como resultado de la sustitución con goma tragacanto y mayor conforme aumenta el contenido de este componente. Esta tendencia de disminución del carácter pseudoplástico con el aumento de la temperatura se observó previamente en los sistemas binarios de goma tragacanto. Particularmente, en los sistemas ternarios con mayor proporción de guar T:G (0,25:0,75) o igual razón de polímeros T:G (0,5:0,5), n puede considerarse constante en el rango estudiado de temperaturas (Tabla 7.22), indicando que el carácter pseudoplástico no presenta dependencia con la temperatura.

Para construir la función $\eta = f(\dot{\gamma}, T)$ se correlacionaron los parámetros del modelo de Cross-Williamson (Tabla 7.22) de cada sistema, con la temperatura. Se aplicaron ajustes exponenciales de los parámetros A y k con el inverso de la temperatura absoluta (Ec. 4.31). Para el sistema T:G (0,75:0,25) se aplicó una correlación lineal con la temperatura absoluta, de la forma $n = n_a T + n_b$.

Los parámetros de las correlaciones obtenidas se presentan en la Tabla 7.23 y la representación de los datos experimentales y el modelo propuesto a cada razón de componente estudiada se aportan en las Figs. 7.61; 7.62 y 7.63, para una selección de temperaturas en las que se puede apreciar la calidad del ajuste.

Table 7.23. Fitting parameters of the function $\eta(\gamma, T)$ for T-G ternary systems at $C_{N-TOT} 10 \text{ g L}^{-1}$ and different polymer ratios

T:G ratio	$\eta_{0a}, Pa s$	$\eta_{0b}, Pa s$	k_a, s^{1-n}	k_b, s^{1-n}	n_a-	n_b-
(0.25:0.75)	$6.98 \cdot 10^{-06}$	4007.3	$6.50 \cdot 10^{-05}$	2730.7	$n= 0.32 \pm 0.01$	
R^2	1.00			1.00		
(0.5:0.5)	$6.64 \cdot 10^{-06}$	4011.7	$1.34 \cdot 10^{-04}$	2546.2	$n= 0.33 \pm 0.02$	
R^2	0.98			0.99		
(0.75:0.25)	$1.83 \cdot 10^{-05}$	3521.4	$3.67 \cdot 10^{-03}$	1464.4	$1.93 \cdot 10^{-03}$	-0.23
R^2	0.99			0.98	0.99	

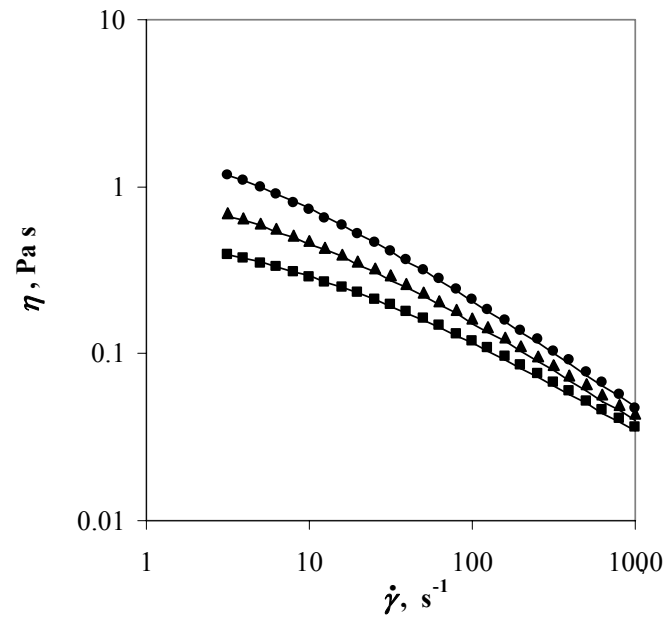


Fig. 7.61. Steady shear experimental data and Cross-Williamson model (Eqs. 4.22; Table 7.23) for T-G ternary systems at $C_{N-TOT} 10 \text{ g L}^{-1}$ (0.75:0.25 ratio) and different temperatures: (●) 25, (▲) 45, (■) 65 °C, (—) correlation $\eta=f(\gamma, T)$

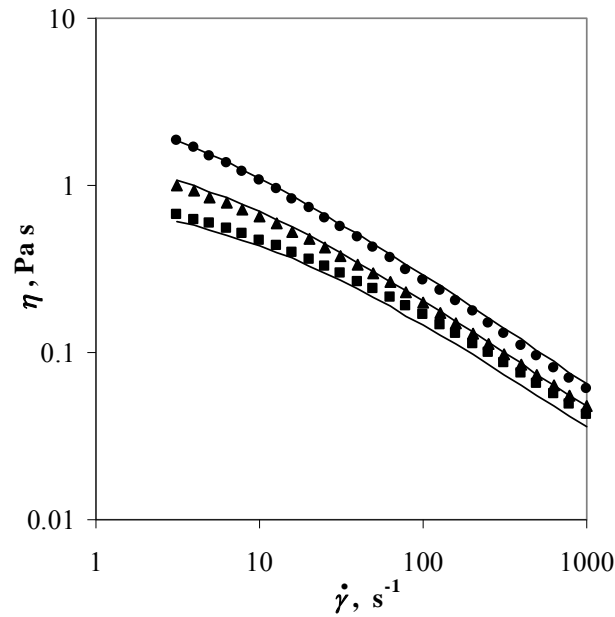


Fig. 7.62. Steady shear experimental data and Cross-Williamson model (Eqs. 4.22; Table 7.23) for T-G ternary systems at C_{N-TOT} 10 g L⁻¹ (0.5:0.5 ratio) and different temperatures: (●) 25, (▲) 45, (■) 65 °C, (—) correlation $\eta=f(\dot{\gamma}, T)$

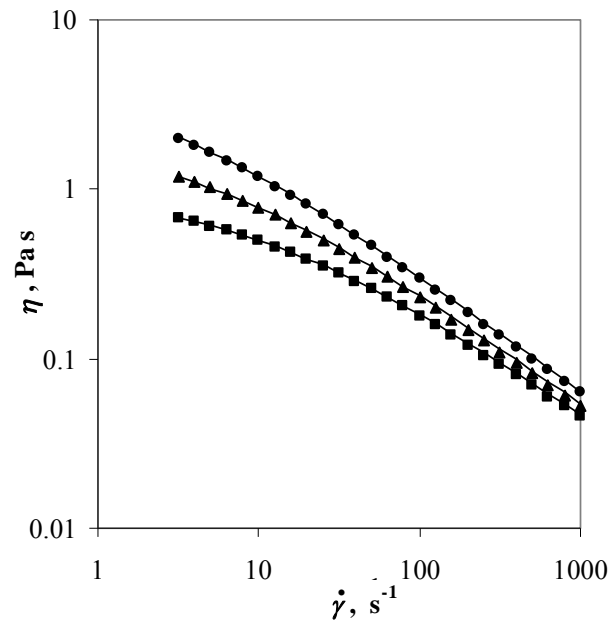


Fig. 7.63. Steady shear experimental data and Cross-Williamson model (Eqs. 4.22; Table 7.23) for T-G ternary systems at C_{N-TOT} 10 g L⁻¹ (0.25:0.75 ratio) and different temperatures: (●) 25, (▲) 45, (■) 65 °C, (—) correlation $\eta=f(\dot{\gamma}, T)$

A modo de ejemplo, se presenta la bondad de la regresión de los datos experimentales frente a los obtenidos por predicción con la función propuesta $\eta = f(\gamma, T)$, para el sistema T:G (0,5:0,5) de 10 g L^{-1} de concentración (Fig. 7.64). Resultados análogos fueron obtenidos para otras concentraciones y razones de componentes. La desviación máxima calculada fue del 6%.

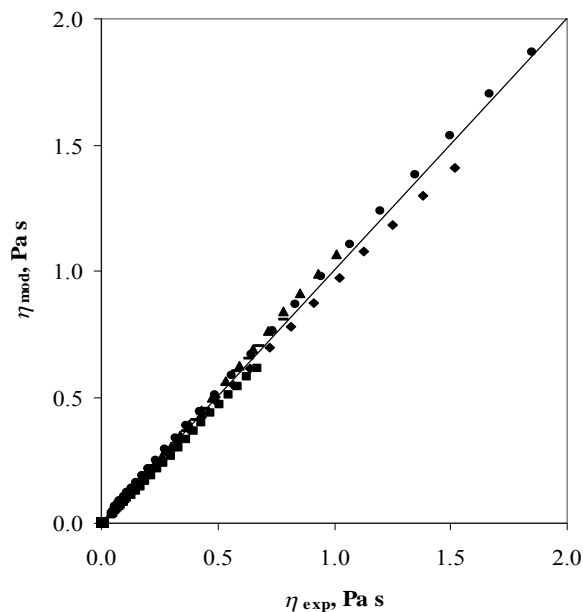


Fig. 7.64. Regression of the experimental apparent viscosity data vs. calculated values by Eq. 4.22, for T-G ternary systems at $C_{N-TOT} 10 \text{ g L}^{-1}$ (0.5:0.5 ratio) and different temperatures: (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (-) 55, (■) 65 °C

7.5.2 Sistema ternario tragacanto-metilcelulosa

Algunos trabajos de investigación recientes (Boчек et al., 2006; Tomšić et al., 2008; Rinaudo y Moroni, 2009) han explorado el comportamiento reológico de los sistemas resultantes de la combinación de la metilcelulosa con otros polímeros. Estos estudios resaltan el interés de las aplicaciones de estos sistemas como matrices gelificadas de metilcelulosa que incorporan algunas de las propiedades reológicas de los otros materiales.

El sistema mezcla tragacanto-metilcelulosa fue seleccionado entre las combinaciones posibles de los hidrocoloides estudiados por su estabilidad frente a la separación de fases, evaluada en ensayos preliminares. A las concentraciones empleadas, los dos hidrocoloides presentan rangos de viscosidad similar, lo que constituye uno de los criterios referenciados en la bibliografía para el estudio de las interacciones sinérgicas entre polímeros (Morris et al., 1981). En relación al efecto de la temperatura sobre la viscosidad aparente de estos sistemas, este estudio se centra en aplicaciones en sistemas fluidos, trabajando a temperaturas inferiores a la temperatura de gelación de la metilcelulosa.

7.5.2.1 Efectos de la velocidad de cizalla, razón de componentes y temperatura

El estudio del comportamiento en flujo estacionario de los sistemas ternarios T-MC a través de las curvas de flujo se llevó a cabo en función de la razón de componentes, dando lugar a sistemas de diferente concentración total de polímero, en un intervalo de temperaturas inferior a la temperatura de gelificación, para abarcar el comportamiento de los sistemas en estado de sol.

Se ha estudiado la dependencia de la viscosidad aparente de los sistemas ternarios T-MC con la razón de concentración de componentes (1:3; 1:1 y 3:1) y la temperatura (5; 15; 25 y 35 °C) para sistemas de diferente concentración nominal total (12,5; 15,0 y 17,5 g L⁻¹) (resultantes de la combinación de los sistemas de partida de cada hidrocoloide T, 10 g L⁻¹ y MC, 20 g L⁻¹) (Tabla 5.2). El análisis y la discusión de los resultados se desarrollan conjuntamente para los efectos causados por las variables razón de componentes y temperatura.

Los datos experimentales obtenidos para los sistemas de concentración total 17,5; 15,0 y 12,5 g L⁻¹ y que se corresponden, respectivamente, con las diferentes razones de componentes ensayadas (1:3; 1:1 y 3:1) se presentan, para el conjunto de temperaturas de estudio en las Figs. 7.65 a 7.67.

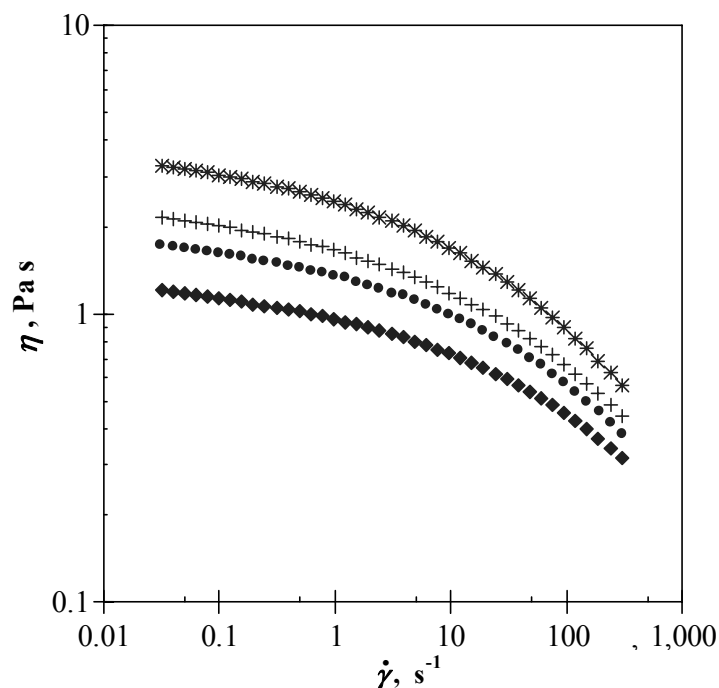


Fig. 7.65. Steady shear experimental data for T-MC ternary systems at C_{N-TOT} 17.5 g L⁻¹ (1:3 ratio) and different temperatures: (*) 5, (+) 15, (●) 25, (◆) 35 °C

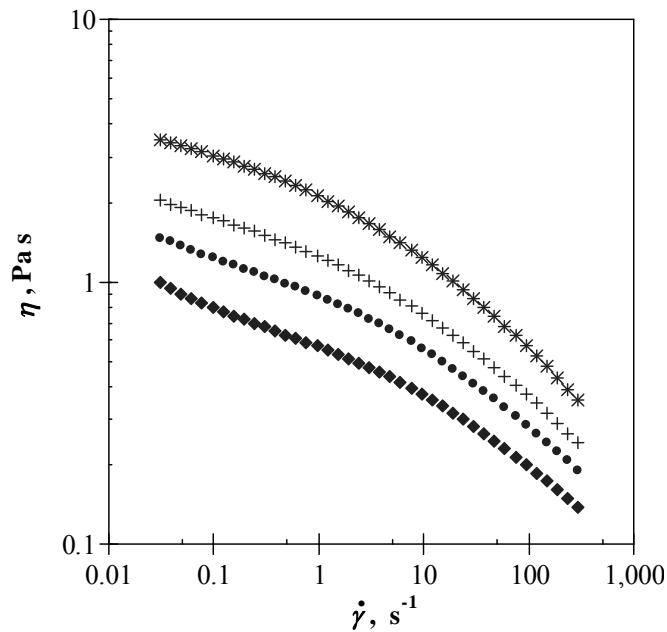


Fig. 7.66. Steady shear experimental data for T-MC ternary systems at C_{N-TOT} 15 g L⁻¹ (1:1 ratio) and different temperatures: (*) 5, (+) 15, (●) 25, (◆) 35 °C

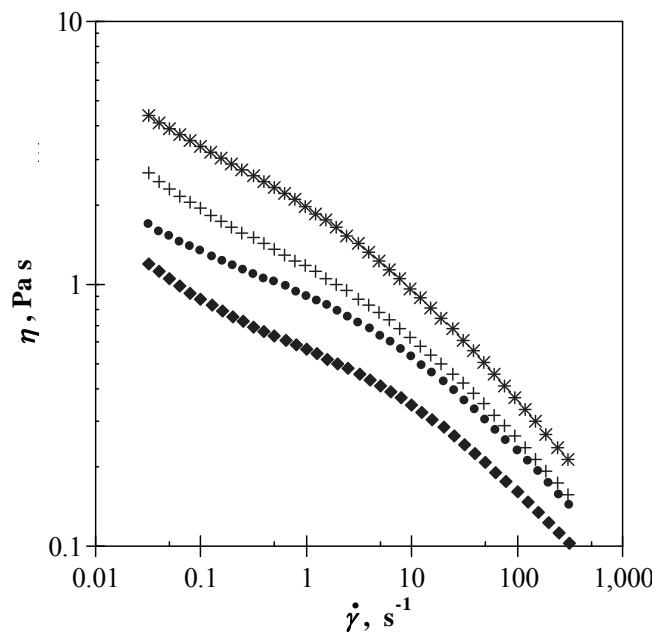


Fig. 7.67. Steady shear experimental data for T-MC ternary systems at C_{N-TOT} 12.5 g L⁻¹ (3:1 ratio) and different temperatures: (*) 5, (+) 15, (●) 25, (◆) 35 °C

Como era esperado, a partir del comportamiento de cada uno de los componentes (secciones 7.4.2, goma tragacanto y 7.4.3, metilcelulosa), los sistemas resultantes de la combinación de estos dos hidrocoloides presentaron un comportamiento seudoplástico con la velocidad de cizalla y un efecto debido a la temperatura que resultó en una disminución de la viscosidad aparente en todos los casos. En general, comparando los tres sistemas ensayados de concentración total diferente, los valores de viscosidad varían en un rango similar en el intervalo de bajas velocidades de cizalla.

La presencia de goma tragacanto en los sistemas ternarios aumentó el carácter pseudoplástico y ocasionó una reducción en el rango de velocidad de cizalla en el que se aprecia el plateau de comportamiento newtoniano (disminución del valor de la velocidad de cizalla crítica).

Las mezclas T-MC proceden de sistemas binarios de diferente concentración y en consecuencia a diferente razón de componentes los sistemas tienen diferente concentración total de polímero (Tabla 5.2). Las correlaciones de los datos experimentales de las mezclas T-MC con la concentración no se llevaron a cabo en razón a que sistemas de concentración total diferente corresponden a composiciones diferentes.

La dependencia de la viscosidad aparente con la temperatura para los diferentes sistemas binarios T y MC (sistemas de referencia en la composición de las mezclas) y los sistemas ternarios T-MC ensayados se evaluó a través de la correlación de Arrhenius (Ec. 7.36) para una selección de valores de la velocidad de cizalla, obteniéndose ajustes satisfactorios.

$$\eta = A_A \exp\left(\frac{E_a \cdot 10^3}{RT}\right) \quad (7.36)$$

La representación de los datos experimentales y las funciones encontradas se aporta en las Figs. 7.68 y 7.69 para los sistemas binarios y ternarios, respectivamente.

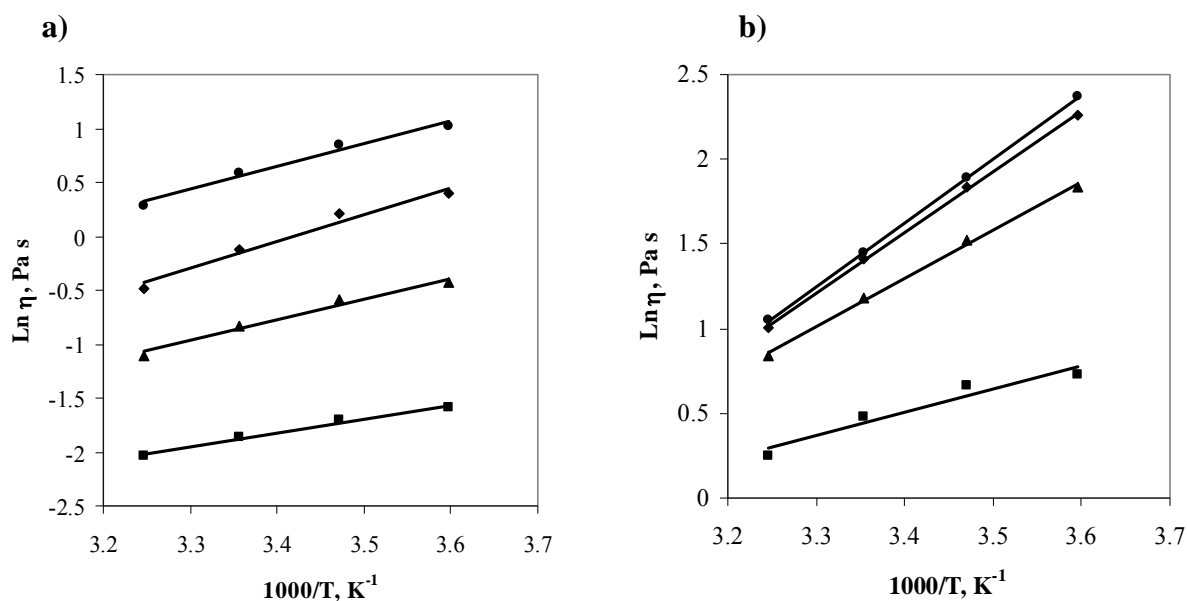


Fig. 7.68. Arrhenius function of apparent viscosity with temperature (Eq. 7.36) for binary systems: a) T 10 g L⁻¹; b) MC 20 g L⁻¹ at different shear rates: (●) 0.1, (◆) 1.0, (▲) 10 (■) 100 s⁻¹

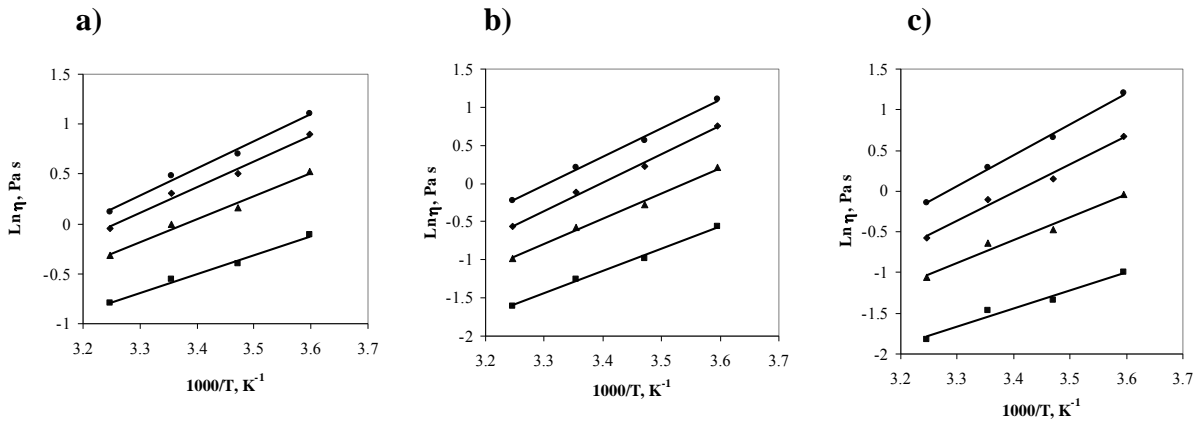


Fig. 7.69. Arrhenius function of apparent viscosity with temperature (Eq. 7.36) for T-MC ternary systems at different polymer ratios, T:MC: a) 1:3; b) 1:1; c) 3:1 and shear rates: (•) 0.1, (♦) 1.0, (▲) 10 (■) 100 s⁻¹

Los parámetros correspondientes a los sistemas ternarios, incluyendo la energía de activación, se presentan en la Tabla 7.24.

Table 7.24. Fitting parameters of the Arrhenius function of apparent viscosity with temperature (Eq. 4.32) for T-MC ternary systems at different polymer ratios and shear rates

T:MC ratio	$\dot{\gamma}$, s ⁻¹	$A_A \cdot 10^5$	E_w kJ mol ⁻¹	R^2 , -
(1:3)	0.1	16.5	22.65	0.9901
	1	21.9	21.51	0.9879
	10	39.8	19.27	0.9852
	100	100	15.67	0.9879
(1:1)	0.1	0.435	31.04	0.9954
	1	0.355	30.72	0.9961
	10	0.795	27.58	0.9949
	100	1.61	24.17	0.9942
(3:1)	0.1	0.424	31.33	0.9965
	1	0.775	28.73	0.987
	10	4.21	23.17	0.9772
	100	12.6	18.44	0.9679

En consideración a la dependencia tipo Arrhenius que presentan los sistemas binarios, las diferencias observadas con la velocidad de cizalla se deben a las características viscosas de cada sistema: la presencia de plateau newtoniano en la metilcelulosa determina que a velocidades de cizalla bajas ($\dot{\gamma} < 1$ s⁻¹) la dependencia de la viscosidad aparente con la temperatura sea prácticamente del mismo tipo (Risica et al., 2010).

Para todos los sistemas, los valores de energía de activación para la viscosidad de los sistemas ternarios disminuyeron con el aumento de la velocidad de cizalla, un indicador que los cambios de la viscosidad con la temperatura se producen más rápidamente a velocidades de cizalla bajas.

En el desarrollo de esta sección puede concluirse que los resultados obtenidos para los sistemas ternarios T-MC correspondieron al comportamiento esperado, derivado de los resultados anteriormente discutidos para los sistemas de cada uno de los componentes. La viscosidad aparente presentó valores intermedios y dependencias con la velocidad de cizalla cualitativamente similares respecto a los respectivos sistemas binarios, de forma que su tratamiento y análisis se mantiene al nivel de resultados preliminares que permitan plantear actividades futuras para profundizar en su investigación y aplicaciones.

7.5.3 Sistemas acuosos de goma guar-sacarosa

Las mezclas hidrocoloide-azúcar fueron desarrolladas en esta Tesis en consideración a su interés en múltiples sistemas alimentarios. En concreto, los hidrocoloides introducen un comportamiento reológico de interés mientras que los azúcares son componentes básicos nutricionales. Los efectos de la presencia de azúcares en mezclas con hidrocoloides descritos en la bibliografía para otros sistemas están relacionados con la modificación del comportamiento reológico, la viscosidad de los sistemas y aquellos relacionados con los cambios en la actividad de agua. La caracterización reológica de estas mezclas se llevó a cabo en amplios rangos de concentración y temperatura no descritos previamente en la bibliografía. Los sistemas ensayados están constituidos por un hidrocoloide (goma guar o goma tragacanto) y un azúcar (sacarosa o glucosa). En cuanto a la composición, se consideró el criterio de mezclar componentes que presenten valores de viscosidad comparables (Morris et al., 1981) y en relación a la viscosidad promedio de las disoluciones acuosas de azúcar, de interés, se empleó una concentración nominal constante de goma guar de $2,5 \text{ g L}^{-1}$ (viscosidad limitante a velocidad de cizalla cero; $0,044 \text{ Pa s}$ a 5 °C). A lo largo de varias secciones (de 7.5.3 a 7.5.6) se presentan y tratan los datos experimentales de las curvas de flujo en estado estacionario de este tipo de sistemas, y particularmente en la presente sección la mezcla goma guar-sacarosa, para determinar la influencia de i) la concentración de azúcar a concentración de hidrocoloide y temperatura constantes y ii) la temperatura en sistemas de una composición hidrocoloide-azúcar determinada. Los datos experimentales obtenidos fueron evaluados mediante diferentes modelos reológicos, obteniendo correlaciones semiempíricas que relacionan la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla, el contenido de azúcar y la temperatura dentro de los rangos de estudio.

7.5.3.1 Efectos de la velocidad de cizalla, contenido de azúcar y temperatura

Los sistemas acuosos constituidos por goma guar y sacarosa fueron estudiados con el objeto de analizar la influencia de la velocidad de cizalla, concentración y temperatura.

i) Los datos experimentales de la viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla de los sistemas ternarios guar-sacarosa (G-S) a concentración nominal de hidrocoloide de $2,5 \text{ g L}^{-1}$ (concentración efectiva $2,2 \text{ g L}^{-1}$), a diferentes razones

sacarosa/agua (S/A) (Tabla 5.3), obtenidos a 5 °C y velocidades de cizalla en el rango 1 a 1000 s⁻¹ se presentan en la Fig. 7.70 (adicionalmente, se incorporan los datos del sistema de goma guar, GS-0).

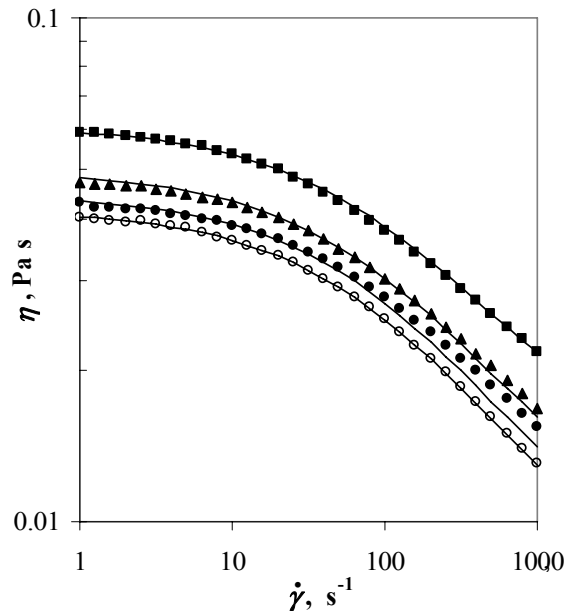


Fig. 7.70. Steady shear experimental data and Cross model (Eqs. 4.20; 7.37 and 7.38) for G-S ternary systems at 5 °C. Experimental data (o) G-S0, (●) G-S1, (▲) G-S2, (■) G-S3 (Table 5.3). (—) correlation $\eta=f(\dot{\gamma}, S/A)$

El comportamiento de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla se clasifica como de tipo seudoplástico, en todos los sistemas ensayados. Específicamente, dos tipos de dependencia con la velocidad de cizalla pueden diferenciarse. A velocidades de cizalla altas, los cambios en la viscosidad aparente fueron más rápidos, mientras que a bajas velocidades de cizalla se observó la manifestación de una región newtoniana. La reducción observada en la viscosidad aparente debida a la seudoplasticidad del sistema fue hasta del 90% en algún caso, comparada con la viscosidad aparente en la región newtoniana (velocidad de cizalla cero). Por otra parte, la presencia de sacarosa determinó un aumento de la viscosidad aparente del sistema, dependiente del contenido de sacarosa y la velocidad de cizalla.

El efecto de diferentes razones %S/A sobre la viscosidad aparente de las disoluciones de guar a velocidad de cizalla constante se presenta en la Fig. 7.71.

Se observa que el cambio de la viscosidad con el aumento de la razón %S/A es mayor a bajas velocidades de cizalla (<10 s⁻¹), los valores de viscosidad son similares, debido a que aún no se ha establecido el carácter seudoplástico dado por la condición ($\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$), y siguen entre sí una dependencia similar con la razón de azúcar.

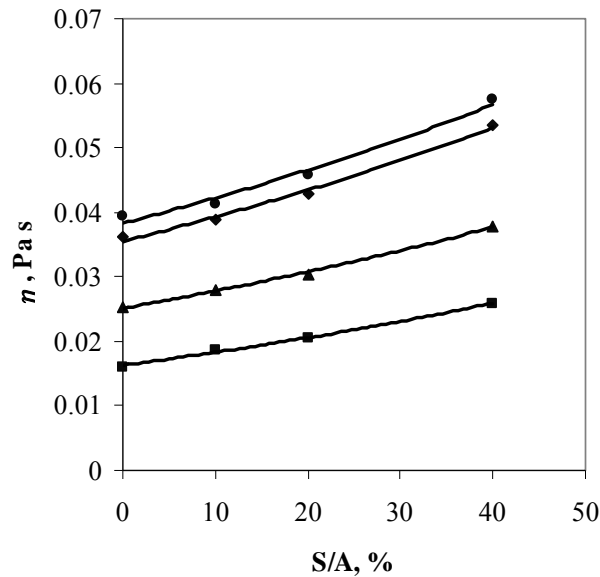


Fig. 7.71. Dependence of the apparent viscosity with the %S/A ratio for the G-S ternary systems at different shear rates: (●) 3.16, (◆) 10, (▲) 100 (■) 500 s⁻¹, at 5°C

ii) Previamente a la exposición de los resultados obtenidos para los sistemas ternarios de goma guar-azúcar se presentan los datos de los ensayos en flujo estacionario del sistema de referencia de goma guar G-S0 (2,2 g L⁻¹, Tabla 5.3) en el rango de temperaturas de 5 a 65 °C (Fig. 7.72).

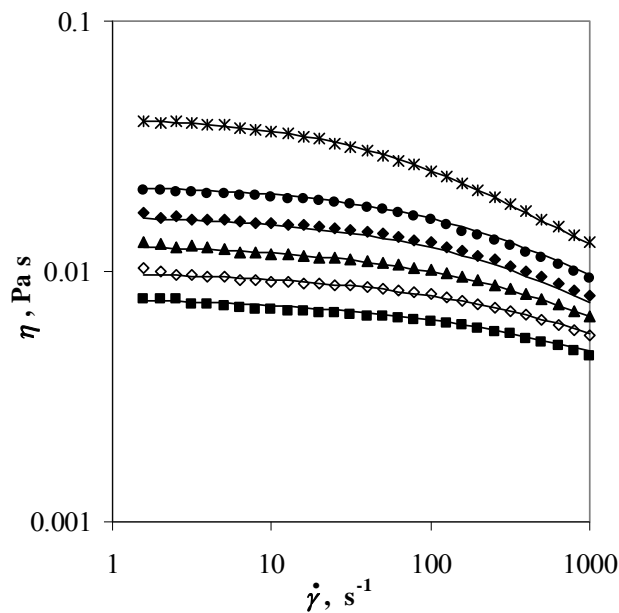


Fig. 7.72. Steady experimental data and Cross model (Eqs. 4.20; 7.39-7.42) for guar gum solution (G-S0) at different temperatures. Experimental data (*), (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (◇) 55, (■) 65 °C. (—) correlation $\eta=f(\dot{\gamma}, T)$

Adicionalmente, este sistema, a 5 °C, también interviene en el análisis del efecto del contenido de azúcar. El intervalo de velocidad de cizalla aplicado (1,6 a 1000 s⁻¹), corresponde a valores de “torque” dentro de las especificaciones del reómetro (> 0.1 μNm) y la obtención de resultados reproducibles entre ensayos réplica.

Análogamente a como se presentó en la sección 7.4.1 respecto al efecto de la temperatura en estos sistemas a concentración nominal de 10 g L⁻¹, las curvas de flujo en estado estacionario a cada temperatura de este sistema a una concentración de polímero más baja, indicaron que existe una dependencia de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla. Dos tipos de dependencia se pueden diferenciar: una región donde la viscosidad aparente se mantiene prácticamente constante con la velocidad de cizalla (plateau newtoniano) y otra región, en la que la viscosidad aparente disminuye con el aumento de la velocidad de cizalla (región seudoplástica). Adicionalmente, como era esperado, la viscosidad aparente disminuyó con el aumento de la temperatura.

La viscosidad aparente de las disoluciones acuosas de goma guar-sacarosa G-S3 (40% S/A, Tabla 5.3) se determinó en el rango de temperaturas de 5 a 65 °C a diferentes velocidades de cizalla (1 a 1000 s⁻¹). Las curvas de flujo en estado estacionario se muestran en la Fig. 7.73.

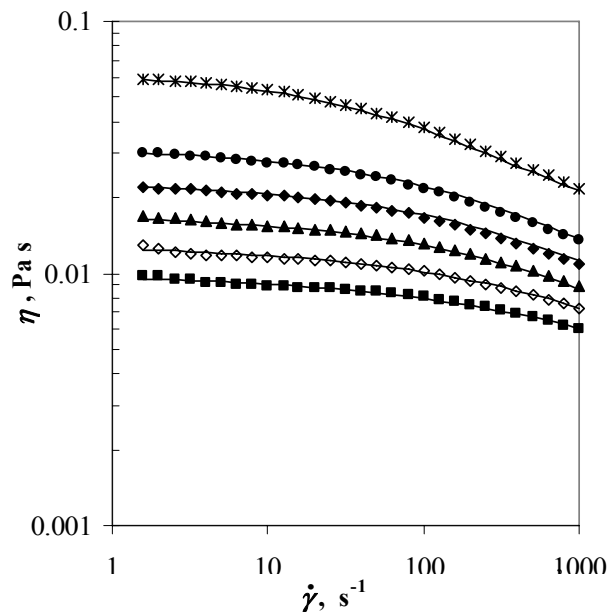


Fig. 7.73. Steady experimental data and Cross model (Eqs. 4.20; 7.43-7-46) for guar gum-sucrose solution (G-S3) at different temperatures. Experimental data (*), (●), (◆), (▲), (◇), (■) 5, 25, 35, 45, 55, 65 °C. (—) correlation $\eta=f(\dot{\gamma}, T)$

Los datos experimentales exhibieron un comportamiento similar al observado para las disoluciones de goma guar a la misma concentración, comentados anteriormente. La viscosidad aparente presentó la variación típica del comportamiento seudoplástico, con el aumento de la velocidad de cizalla y disminuyó con el aumento de la temperatura. El efecto de la temperatura, en el rango ensayado determinó un cambio en la viscosidad aparente de hasta un orden de magnitud.

Con el aumento de la temperatura se extiende la región de comportamiento newtoniano hasta velocidades de cizalla más altas e inversamente, a la temperatura más baja se exalta el comportamiento pseudoplástico, siendo mayor el efecto de velocidad de cizalla.

7.5.3.2 Modelización de las curvas de flujo

i) Los datos experimentales fueron correlacionados a cada razón S/A mediante el modelo de Cross (Ec. 4.20). Los parámetros de ajuste correspondientes se muestran en la Tabla 7.25, y fueron calculados considerando un valor promedio del índice n de 0,34.

Table 7.25. Fitting parameters of the Cross model (Eq. 4.20) for G-S ternary systems at different sucrose contents, at 5 °C. Average value $n = 0.34$

<i>system</i>	$\eta_{\infty} \cdot 10^3, Pa s$	$\eta_0 \cdot 10^3, Pa s$	$k \cdot 10^3, s^{-1}$	$R^2, -$
G-S0	5.72	41.72	7.78	0.9998
G-S1	7.58	43.99	6.98	0.9998
G-S2	8.54	48.91	7.63	0.9998
G-S3	12.5	61.56	8.85	0.9999

Los parámetros η_0 y η_{∞} aumentan con el contenido de sacarosa. La dependencia de η_0 con %S/A para los sistemas G-S es potencial, así como la dependencia encontrada para μ de las disoluciones de sacarosa (Fig. 7.74), obtenida a través de la bibliografía (Steffe, 1996). Estas correlaciones informan sobre el efecto de la sacarosa en la viscosidad en reposo a 5 °C de los sistemas G-S con diferente contenido de sacarosa (rango 0-40%)

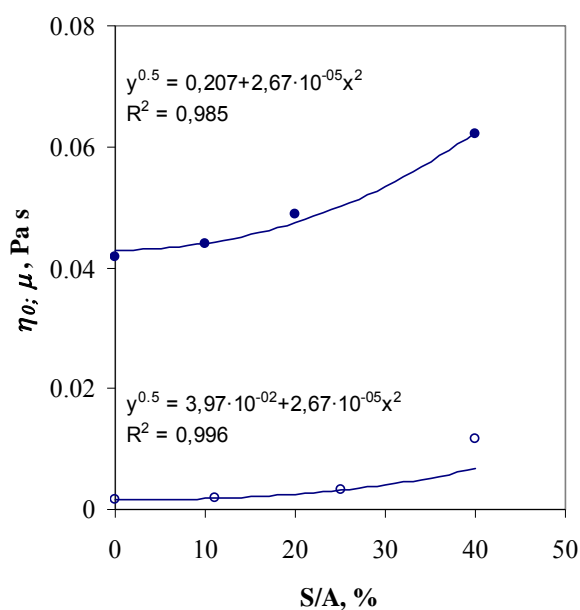


Fig. 7.74. Dependence of the parameter η_0 (Table 7.25) or μ with the % S/A ratio in the guar gum aqueous system (G/A 0.22%) and in aqueous sucrose solutions: (o) S; (●) G-S, at 5 °C

Por otra parte, se encontró que la viscosidad aparente de la disolución guar-sacarosa G-S3 fue mayor en todo el rango de velocidad de cizalla comparada con la viscosidad calculada aplicando la regla de adición de las disoluciones de goma guar y sacarosa individualmente, independientemente de la concentración de sacarosa. Estos resultados parecen indicar que algunas interacciones entre el hidrocoloide y la sacarosa pueden tener lugar y derivar en la formación de un polímero de mayor tamaño. A partir de estos resultados se propuso una correlación que ajusta los datos experimentales de viscosidad aparente en los rangos de velocidad de cizalla ensayados, con el contenido de sacarosa, implicando un parámetro de exceso, según:

$$\eta_{GSi} = \eta_{GS0}(1 + \psi) + \eta_S - \eta_w \quad (7.37)$$

donde η_{GSi} es la viscosidad aparente de la disolución G-S a cada velocidad de cizalla, η_{GS0} es la viscosidad aparente de la disolución de goma guar a cada velocidad de cizalla, η_S es la viscosidad de la disolución de sacarosa, η_w es la viscosidad del agua y ψ es un parámetro de exceso. Los valores de η_w y η_S a cada concentración de sacarosa, w_s (g sacarosa/100 g disolución), a 5 °C (1,53; 1,82; 2,60 y 5,47 (10^{-3} Pa s)), para 0; 9,09; 16,64 y 28,53 g sacarosa/100 g disolución, respectivamente) fueron estimados a partir de datos bibliográficos (Steffe, 1996). El parámetro de exceso ψ siguió una dependencia con la concentración de sacarosa de acuerdo con la función potencial:

$$\psi = 0.0024 w_s^{1.5} \quad (7.38)$$

La correlación propuesta, constituida por las Ecs. 4.20, 7.37 y 7.38, se representa mediante líneas continuas junto con los datos experimentales en la Fig. 7.70. La desviación relativa máxima obtenida entre los datos experimentales y los valores calculados fue del 6.0%.

ii) Para el sistema control G-S0, el ajuste de la viscosidad aparente experimental en función de la velocidad de cizalla a cada temperatura se llevó a cabo con el modelo de Cross (Ec. 4.20), propuesto para la modelización de este tipo de sistemas pseudoplásticos con región newtoniana. Los parámetros correspondientes se presentan en la Tabla 7.26, donde puede observarse que η_0 y el índice k disminuyeron, así como el índice n aumentó con el aumento de la temperatura, indicando que el carácter pseudoplástico disminuye.

El mismo tipo de tendencias fueron observadas en el estudio del efecto de la temperatura en los sistemas de mayor concentración (10 g L^{-1} , sección 7.4.1.2), mencionando que en los estos sistemas menos concentrados, el grado de pseudoplasticidad presentó gran dependencia con la temperatura. Aunque los valores de estos parámetros a esta concentración no están disponibles en la bibliografía, el comportamiento observado estuvo de acuerdo con las tendencias descritas para otros hidrocoloides (Marcotte et al., 2001).

Resultados e Interpretación

Table 7.26. Fitting parameters of the Cross model (Eq. 4.20) for aqueous guar gum solution (G-S0) at different temperatures. $\eta = f(\dot{\gamma})_T$

$T, ^\circ\text{C}$	$\eta_\infty \cdot 10^3, \text{Pa s}$	$\eta_0 \cdot 10^3, \text{Pa s}$	$k \cdot 10^3, \text{s}$	$n, -$	$R^2, -$
5	5.63	41.66	6.77	0.34	1.00
25	2.40	21.65	2.54	0.37	1.00
35	--	17.13	1.32	0.45	1.00
45	--	13.04	0.95	0.48	0.99
55	--	10.15	0.64	0.52	0.99
65	--	7.92	0.40	0.59	0.98

Los parámetros η_0 , k y n , fueron correlacionados con la temperatura, T (K), (Ecs. 7.39 y 7.40) a través de la función de Arrhenius (Ec. 4.32) y una correlación de tipo lineal (Ec. 7.41), respectivamente. El parámetro η_∞ solo fue significativo a bajas temperaturas (5 a 25 °C), rango en el que se aporta una correlación lineal con la temperatura (Ec. 7.42).

$$\eta_0 = f(T) = 3,87 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{2581}{T}\right) \quad R^2 = 0,999 \quad (7.39)$$

$$k = f(T) = 4,68 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{4616}{T}\right) \quad R^2 = 0,996 \quad (7.40)$$

$$n = f(T) = -0,854 + 4,20 \cdot 10^{-3} T \quad R^2 = 0,962 \quad (7.41)$$

$$\eta_\infty = f(T) = 5,41 \cdot 10^{-2} + 1,742 \cdot 10^{-4} T \quad R^2 = 0,997 \quad (7.42)$$

Las líneas representadas en la Fig. 7.70 corresponden a los valores calculados empleando la función propuesta $\eta(\dot{\gamma}, T)$ que reproduce los datos experimentales de la viscosidad aparente con una desviación máxima del 6%.

Los valores de energía de activación para la viscosidad, E_a (kJ mol^{-1}), correspondientes al rango de temperatura ensayado, se obtuvieron de la pendiente de la correlación de Arrhenius ($\ln \eta$ vs. $1/T$), para diferentes valores de velocidad de cizalla (Tabla 7.27).

Table 7.27. Energy of activation for viscosity at different shear rates for aqueous guar gum solution (G-S0)

$\dot{\gamma}, \text{s}^{-1}$	$E_a, \text{kJ mol}^{-1}$	$R^2, -$
10	21.16	0.998
100	17.91	0.994
1000	13.47	0.993

Valores dentro del mismo rango fueron aportados por otros autores para disoluciones acuosas de derivados de la goma guar (Zhang et al., 2005).

El sistema ensayado puede considerarse altamente dependiente de la temperatura debido a la baja concentración de polímero y al alto valor de energía de activación que presenta en comparación con otros sistemas de hidrocoloides (Marcotte et al., 2001). Este aspecto se considera interesante en relación con las operaciones de procesamiento. Además del aumento de la temperatura, una alternativa para obtener valores de viscosidad bajos es la aplicar altas velocidades de cizalla (agitación, bombeo). La decisión para seleccionar los parámetros de operación cizalla y temperatura está determinada por la tendencia que presente la viscosidad aparente con la temperatura y la velocidad de cizalla, las características de los equipos, las condiciones térmicas de los procesos y los costos operativos asociados. Así, para el sistema en estudio, un valor de viscosidad aparente de 0,013 Pa s se obtiene a 1000, 316, 80 y 1,5 s⁻¹ a 5, 25, 35 y 45 °C, respectivamente.

El efecto de la temperatura en la viscosidad aparente puede representarse de forma unificada por medio de la curva maestra (p.e. esfuerzo cortante σ vs. $\dot{\gamma}/a_T$; Fig. 7.75). El factor de desplazamiento (a_T) fue obtenido como la razón de velocidades de cizalla a cada temperatura ($\dot{\gamma}_T$), a la temperatura de referencia ($\dot{\gamma}_{TR}$) y esfuerzo constante.

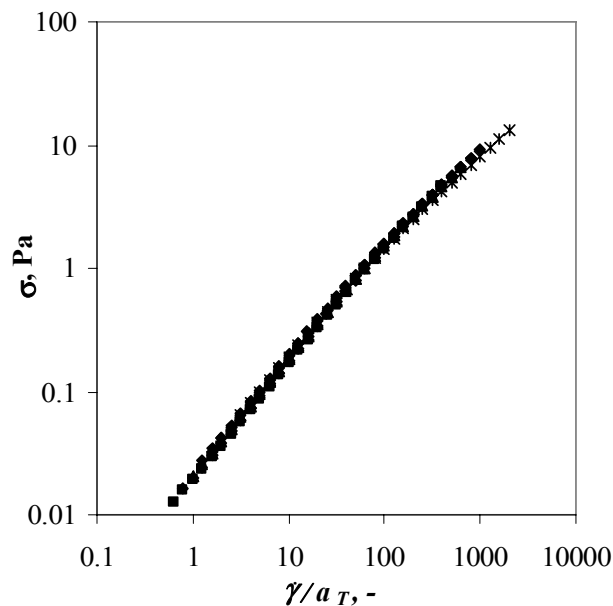


Fig. 7.75. Master curve of superposition of shear rate-temperature at the reference temperature of 25 °C for the aqueous guar gum solution (G-S0). (*) 5, (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (◇) 55, (■) 65 °C

Como puede observarse, las diferentes curvas de flujo se superponen a la curva de flujo de referencia a 25 °C. Además de ser una herramienta válida para explorar el comportamiento reológico a velocidades de cizalla en los casos en que la determinación a algunas temperaturas presenta limitaciones de tipo experimental, en este caso, permitió la verificación de que la muestra se mantiene inalterada durante los ensayos reológicos.

Resultados e Interpretación

Respecto a la modelización de las curvas de flujo del sistema G-S3, al igual que en el tratamiento de los datos de la viscosidad aparente a diferentes concentraciones de sacarosa, el conjunto de datos experimentales a cada temperatura fue correlacionado adecuadamente a través del modelo de Cross (Ec. 4.20). En la Tabla 7.28 se reúnen los parámetros correspondientes al ajuste.

Table 7.28. Fitting parameters of the Cross model (Eq. 4.20) for G-S3 system at different temperatures

$T, ^\circ\text{C}$	$\eta_\infty \cdot 10^3, \text{Pa s}$	$\eta_0 \cdot 10^3, \text{Pa s}$	$k \cdot 10^3, \text{s}$	$n, -$	$R^2, -$
5	11.59	62.11	8.65	0.36	1.000
25	4.23	31.46	3.45	0.46	0.999
35	2.24	22.71	2.17	0.46	0.999
45	--	17.44	0.90	0.55	0.998
55	--	12.84	0.55	0.56	0.990
65	--	9.90	0.35	0.57	0.990

Como era esperado, los parámetros η_0 y k disminuyeron y el índice de flujo n aumentó con el aumento de la temperatura. Una tendencia similar fue descrita previamente para la disolución de goma guar, G-S0. Comparados con los parámetros del sistema binario de guar se observa claramente un aumento del valor de los parámetros relacionado con la presencia de sacarosa (S/A 40%). Este efecto fue más relevante para la viscosidad a velocidad de cizalla cero, a bajas temperaturas. Así por ejemplo la diferencia es hasta del 49% a 5 °C, mientras a 65 °C es aproximadamente del 25%.

Los parámetros del modelo de Cross (Tabla 7.30) se correlacionaron con la temperatura por medio de una función tipo Arrhenius (Ec. 4.31) para el caso de η_0 y k y de una función lineal para n y η_∞ (Ec. 4.30). Las correlaciones obtenidas para la disolución G-S3 se presentan a continuación:

$$\eta_0 = 2,036 \cdot 10^{-6} \exp(2874/T) \quad R^2=0,999 \quad (7.43)$$

$$k = 7,80 \cdot 10^{-9} \exp(5201/T) \quad R^2=0,980 \quad (7.44)$$

$$n = -0,646 + 3,71 \cdot 10^{-3} T \quad R^2=0,932 \quad (7.45)$$

$$\eta_\infty = 9,93 \cdot 10^{-2} + 3,16 \cdot 10^{-4} T \quad R^2=0,990 \quad (7.46)$$

Empleando las Ecs. 4.20 y 7.43 a 7.46 fue posible evaluar la viscosidad aparente en los rangos de velocidad de cizalla y temperaturas estudiados. El parámetro η_∞ del modelo de Cross fue solo significativo a bajas temperaturas (de 5 a 35 °C). Las líneas de correlación obtenidas por la función propuesta $\eta(\dot{\gamma}, T)$ se muestran junto con los datos experimentales en la Fig. 7.73. La desviación máxima relativa entre los datos experimentales y la viscosidad aparente calculada fue de 4,0%.

Los valores de energía de activación para la viscosidad (E_a) en el rango de temperaturas ensayado fueron calculadas para valores de velocidad de cizalla diferentes con la pendiente de la correlación de Arrhenius ($\ln \eta$ vs. $1/T$) (Tabla 7.29). La energía de activación aumentó con la disminución de la velocidad de cizalla, de forma similar a los resultados encontrados en el sistema binario de goma guar 2,5 g L⁻¹. Adicionalmente, los valores de energía de activación fueron superiores en los sistemas con sacarosa, lo que guarda relación con el hecho que presenta valores mayores de la viscosidad aparente.

Table 7.29. Energy of activation for viscosity at different shear rates for aqueous guar gum-sucrose (G-S3) solutions

$\dot{\gamma}$, s ⁻¹	E_a , kJ mol ⁻¹	R^2 , -
10	23.29	1.000
100	20.12	0.999
1000	16.68	0.999

Siguiendo el procedimiento aplicado anteriormente para los sistemas de goma guar, se obtuvo una superposición satisfactoria de las curvas de flujo de la disolución G-S3 a diferentes temperaturas, a través de la curva maestra (Fig. 7.76).

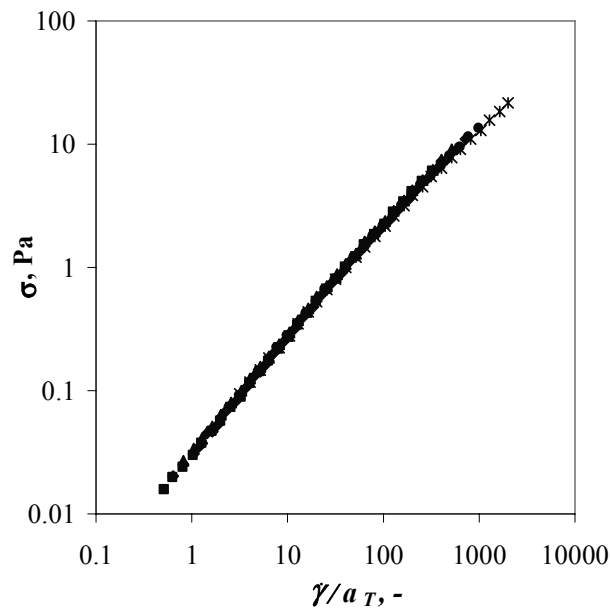


Fig. 7.76. Master curve of superposition of shear rate-temperature at the reference temperature of 25 °C of G-S3 ternary systems. (*) 5, (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (◇) 55, (■) 65 °C

7.5.4 Sistemas acuosos de goma guar-glucosa

La glucosa es un ingrediente alimentario que se emplea actualmente con mayor frecuencia en aplicaciones alimentarias principalmente en forma de jarabes. En comparación con la sacarosa, es un monosacárido de menor peso molecular, que

presenta mayor actividad de agua y solubilidad y viscosidad cinemática más baja. Como la sacarosa, actúa como cosoluto, modificando la estructura del disolvente y afectando la solubilidad de otros componentes. Los sistemas hidrocoloide-glucosa se evaluaron bajo las mismas variables y condiciones aplicadas a los sistemas hidrocoloide-sacarosa con el fin de establecer comparaciones en el efecto de la concentración de azúcar y la dependencia con la temperatura sobre la viscosidad aparente de las mezclas.

7.5.4.1 Efectos de la velocidad de cizalla, contenido de azúcar y temperatura.

i) Las curvas de flujo en estado estacionario obtenidas para los sistemas ternarios guar-glucosa (G-GL) a diferentes razones glucosa/agua (GL/A) y velocidades de cizalla en el rango 1 a 1000 s⁻¹, a 5 °C, se presentan en la Fig. 7.77.

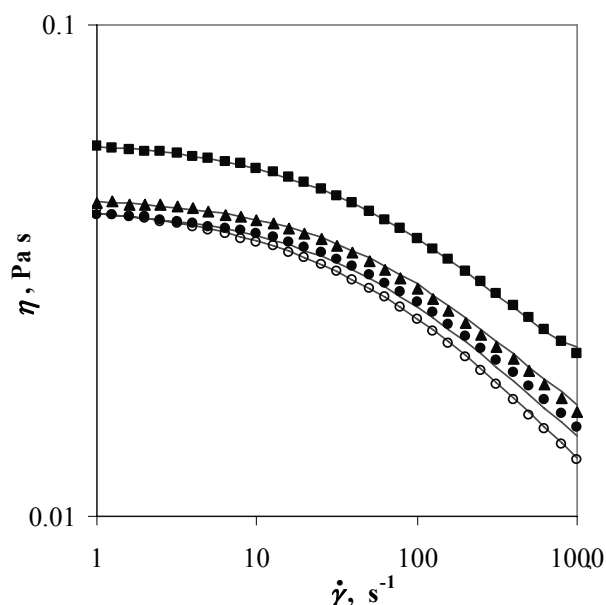


Fig. 7.77. Steady shear experimental data and Cross model (Eq. 4.21) for G-GL solutions, at 5 °C. Experimental data (o) G-GL0, (•) G-GL1, (▲) G-GL2, (■) G-GL3 (Table 5.3). (—) correlation $\eta = f(\dot{\gamma}, GL/A)$

Los sistemas ternarios G-GL ensayados presentaron una dependencia similar y a la observada para la dispersión acuosa de goma guar (combinación de región newtoniana a bajas velocidades de cizalla y región seudoplástica a velocidades mayores), característica de los sistemas acuosos de galactomananos y otros polímeros que presentan reordenación aleatoria (Robinson et al., 1982). La presencia de glucosa en estos sistemas determinó un aumento de la viscosidad aparente dependiente del contenido de azúcar. La región newtoniana se observó desplazada hacia valores mayores de velocidad de cizalla en los sistemas con mayor contenido de glucosa, probablemente relacionado con la existencia de interacciones goma-glucosa en cantidad o magnitud que requieren la aplicación de una cizalla mayor para exhibir un comportamiento seudoplástico.

El efecto observado de diferentes razones %GL/A sobre la viscosidad aparente de las disoluciones de guar a velocidad de cizalla constante se presenta en la Fig. 7.78. Se puede apreciar que un aumento del contenido de glucosa determina un aumento de la viscosidad aparente del sistema, de tipo lineal. A su vez, esta dependencia (η vs. %GL/A) con la velocidad de cizalla es similar a la encontrada para los sistemas guar-sacarosa, debido al patrón reológico de la goma guar.

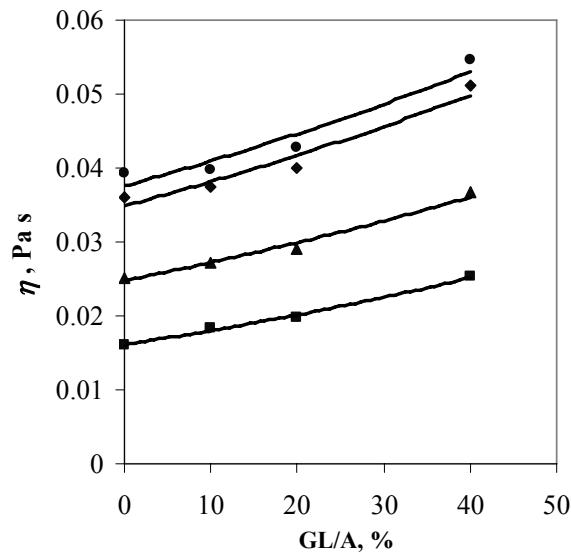


Fig. 7.78. Dependence of the apparent viscosity with the %GL/A ratio for the G-GL ternary systems at different shear rates: (●) 3.16, (◆) 10, (▲) 100 (■) 500 s⁻¹, at 5°C

ii) Los datos experimentales de la viscosidad aparente en flujo estacionario de las disoluciones de goma guar-glucosa G-GL3, obtenidos a diferentes temperaturas (5; 25; 35; 45; 55 y 65 °C) en un amplio rango de velocidad de cizalla (1-10³ s⁻¹) se presentan en la Fig. 7.79.

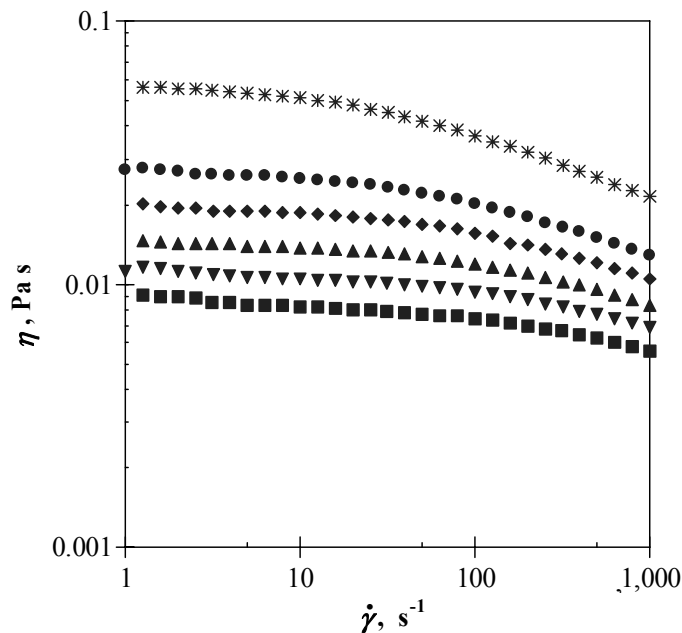


Fig. 7.79. Steady-shear experimental data for guar gum-glucose (G-GL3) at different temperatures. Experimental data (*) 5, (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (◇) 55, (■) 65 °C

En general, se observó un comportamiento pseudoplástico a todas las temperaturas ensayadas, atenuado y con tendencia al comportamiento newtoniano a las temperaturas más altas. Los rangos de viscosidad aparente, así como la variación con la temperatura fueron similares a los obtenidos para los sistemas guar-sacarosa, por esta razón solo algunos aspectos cuantitativos relevantes se comentan respecto a la modelización del efecto del contenido de glucosa y la temperatura en estos sistemas.

Los valores de la energía de activación obtenidos para los sistemas G-GL3 a diferentes velocidades de cizalla se presentan en la Tabla 7.30. La dependencia que presentan con la velocidad de cizalla fue del mismo tipo que la observada anteriormente en las mezclas guar-sacarosa, aunque en comparación con estos, los valores fueron superiores en todos los casos, indicando que los cambios en la viscosidad aparente con los cambios en la temperatura son mayores en presencia de glucosa comparados con los cambios esperados en los sistemas que contienen sacarosa. Comparando estos sistemas (a la misma concentración en peso de azúcar), es de mencionar que el efecto general observado tanto en los parámetros viscosimétricos como en la energía de activación no está afectado por la gran diferencia en las concentraciones molares de los sistemas debida a la diferencia en los pesos moleculares (S, 342,3 g mol⁻¹ y GL, 180,16 g mol⁻¹).

Table 7.30. Energy of activation for viscosity at different shear rates for aqueous guar gum-sucrose (G-GL3) solutions

$\dot{\gamma}$, s ⁻¹	E_a , kJ mol ⁻¹	R^2 , -
10	24.03	0.9999
100	20.83	0.9996
1000	17.46	0.9997

7.5.5 Sistemas acuosos de goma tragacanto-sacarosa

La goma tragacanto es un hidrocoloide natural de estructura compleja compuesta por dos fracciones de características diferenciadas. Las propiedades reológicas de sus sistemas acuosos difieren de las observadas para la mayoría de hidrocoides alimentarios, principalmente debido a que puede considerarse una mezcla polidispersa, considerando su composición de fracción soluble e insoluble.

En contraste, las disoluciones acuosas de sacarosa exhiben carácter newtoniano incluso a altas concentraciones. Así, los sistemas obtenidos por mezcla hidrocoloide-azúcar, y particularmente los presentados en este trabajo de Tesis, a partir de componentes que presentan comportamientos diferentes resulta de interés por cuanto se espera que las propiedades reológicas se modifiquen o que alguna característica dominante prevalezca o se vea exaltada, dando lugar a una amplia variedad de sistemas que permitan modular las propiedades de flujo y la textura en sistemas alimenticios.

7.5.5.1 Efectos de la velocidad de cizalla, contenido de azúcar y temperatura

i) El comportamiento reológico en flujo estacionario de los sistemas de goma tragacanto (concentración nominal $2,5 \text{ g L}^{-1}$) a diferentes contenidos de sacarosa, designados T-S1; T-S2; T-S3, junto con el sistema control T-S0 (Tabla 5.5); se evaluó mediante la determinación de sus curvas de flujo en el rango de velocidad de cizalla de 1 a 10^3 s^{-1} , a $5 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 7.80).

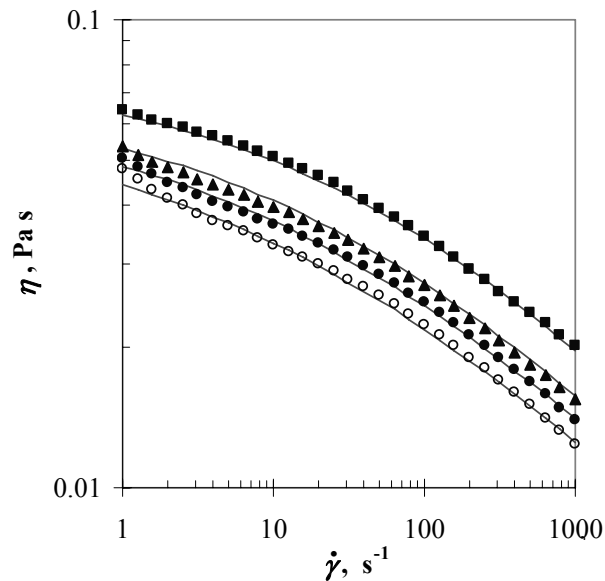


Fig. 7.80. Steady shear experimental data and Cross-Williamson model (Eqs. 4.22; 7.47; 7.48 and 7.49) for T-S solutions, at $5 \text{ }^\circ\text{C}$. Experimental data (o) T-S0, (●) T-S1, (▲) T-S2, (■) T-S3 (see Table 5.5). (—) correlation $\eta = f(\dot{\gamma}, S/A)$

Para todos los sistemas ensayados puede apreciarse que la viscosidad aparente depende fuertemente de la velocidad de cizalla presentando un comportamiento altamente pseudoplástico. A velocidades de cizalla bajas ($\dot{\gamma} < 5 \text{ s}^{-1}$) se observa que este carácter, particular de la goma tragacanto, predomina sobre el carácter newtoniano de las disoluciones de sacarosa, por lo que, a medida que aumenta la concentración del azúcar se manifiesta una ligera tendencia a aminorarse el carácter pseudoplástico.

Por su parte, se observa que la viscosidad aparente aumenta a medida que lo hace la concentración de sacarosa (téngase en cuenta que estos sistemas se han ensayado para una concentración fija de polímero). Asimismo, puede observarse como el aumento de la viscosidad aparente muestra una dependencia no lineal con la concentración de sacarosa y se ve exaltada a partir de valores superiores al 20% S/A (nótese que en la figura se emplea una doble escala logarítmica).

El efecto de diferentes razones %S/A sobre la viscosidad aparente de las disoluciones de goma tragacanto a velocidad de cizalla constante se presenta en la Fig. 7.81.

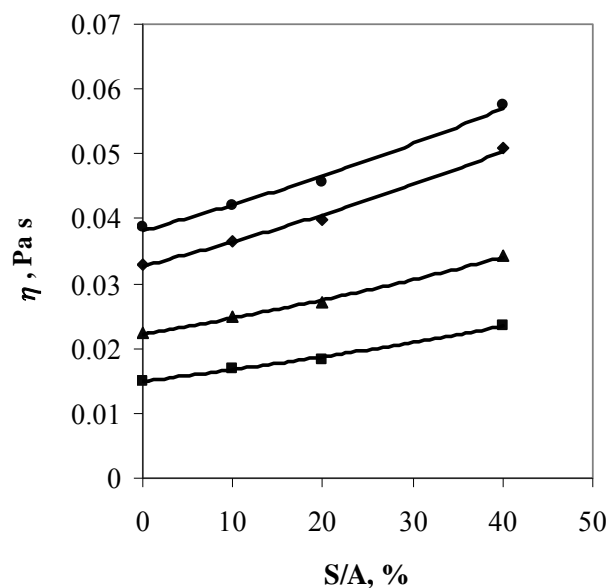


Fig. 7.81. Dependence of the apparent viscosity with the %S/A ratio for the T-S ternary systems at different shear rates: (●) 3.16, (◆) 10, (▲) 100 (■) 500 s⁻¹, at 5°C

Se verifica la observación realizada a partir de las curvas de flujo, del aumento de la viscosidad aparente con el aumento del contenido de sacarosa, para cualquier valor de la velocidad de cizalla. Asimismo, puede observarse que la dependencia establecida entre la viscosidad aparente y el contenido de sacarosa es prácticamente invariable en todo el rango de velocidad de cizalla estudiado.

ii) La dependencia de la temperatura en la viscosidad aparente del sistema acuoso de goma tragacanto 2,5 g L⁻¹, en el rango 5 a 65 °C, se determinó con el propósito de investigar esta variable a bajas concentraciones de polímero y de tener un sistema de referencia para comparar los efectos obtenidos a diferentes temperaturas en los sistemas goma tragacanto-azúcar.

Como se observa en las curvas de flujo obtenidas a cada temperatura (Fig. 7.82), el sistema T-S0 es pseudoplástico en todo el rango de velocidad de cizalla y temperatura estudiado y el aumento de la temperatura determina como se observó en los sistemas de mayor concentración (10 g L⁻¹, sección 7.4.2), y en otros polímeros, una disminución en la viscosidad aparente del sistema independiente de la velocidad de cizalla.

Puede apreciarse que la diferenciación de las dos regiones pseudoplásticas se atenúa con la disminución de la temperatura, presentando a 5 °C una dependencia única con la velocidad de cizalla en todo el rango estudiado. Como se comentó en la sección 7.4.2.1, el comportamiento de altas viscosidades y ausencia de plateau newtoniano a bajas velocidades de cizalla se asocia, en este tipo de dispersiones, a la presencia de la fracción insoluble de polímero (Balaghi et al., 2010).

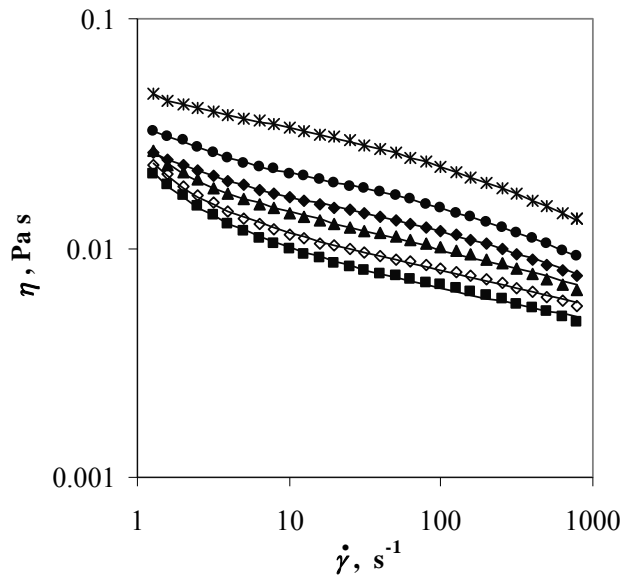


Fig. 7.82. Steady experimental data and empirical model (Eq. 7.19) for tragacanth gum solution (T-S0) at different temperatures. Experimental data (*), (●), (◆), (▲), (◇), (■) 5, 25, 35, 45, 55, 65 °C. (—) correlation $\eta=f(\dot{\gamma})_T$

Es posible formular la hipótesis que a bajas temperaturas, la movilidad de las moléculas se reduce de tal forma que el sistema no muestra un comportamiento diferenciado con la velocidad de cizalla, entre las fracciones insoluble y soluble.

En analogía con los sistemas a concentración nominal de 10 g L⁻¹ y en relación con la fracción insoluble de la goma tragacanto (Mohammadifar et al., 2006), el comportamiento pseudoplástico en la región de 1 a 10 s⁻¹ se acentúa progresivamente con el aumento de temperatura. A altas velocidades de cizalla, se observaron diferencias en los valores de viscosidad aparente a cada una de las temperaturas de ensayo, lo que indica un efecto de la temperatura independiente de la velocidad de cizalla, particular para estos sistemas de menor concentración de polímero.

Las curvas de flujo del sistema T-S3 a diferentes temperaturas en el rango de velocidad de cizalla de 1,6 a 10³ s⁻¹ se presentan en la Fig. 7.83.

La dependencia de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla y con la temperatura es del mismo tipo que la descrita para el sistema control T-S0, esto es, a medida que la temperatura aumenta, la viscosidad aparente disminuye. Al igual que para el caso de sistemas con diferente contenido de sacarosa esta dependencia es no lineal.

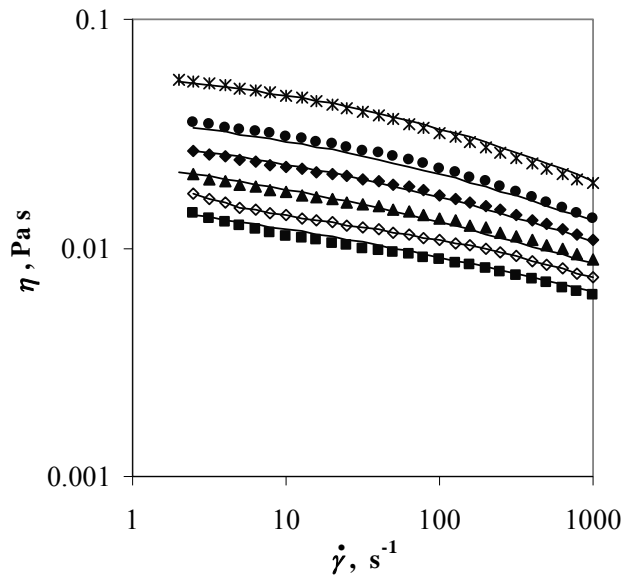


Fig. 7.83. Steady experimental data and Cross-Williamson model (Eq. 4.22; 7.50; 7.51 and 7.52) for tragacanth gum-sucrose solution (T-S3) at different temperatures. Experimental data (*) 5, (•) 25, (♦) 35, (▲) 45, (◇) 55, (■) 65 °C. (—) correlation $\eta=f(\dot{\gamma}, T)$

7.5.5.2 Modelización de las curvas de flujo

i) Las curvas de flujo obtenidas para los diferentes sistemas T-S a 5 °C, se correlacionaron a través de diferentes modelos reológicos indicados para la descripción del comportamiento pseudoplástico: modelos de Ostwald de Waele, Herschel-Bulkley, Cross, Carreau y sus modificaciones, así como el modelo empírico (Ec. 7.19) empleado previamente en la modelización de los sistemas de goma tragacanto. El mejor balance entre simplicidad del modelo y calidad de ajuste se logró mediante la aplicación del modelo de Cross-Williamson (Ec. 4.22) con coeficientes de correlación superiores a 0,994. Los parámetros correspondientes se presentan en la Tabla 7.31.

Table 7.31. Fitting parameters of the Cross-Williamson model (Eq. 4.22) for T-S ternary systems at different sucrose contents, at 5 °C. $\eta(\dot{\gamma})_{\%S/A}$

<i>system</i>	$A^* \cdot 10^2, Pa s$	k, s^{1-n}	$n, -$	$R^2, -$
T-S0	6.53	0.446	0.68	0.994
T-S1	6.47	0.339	0.66	0.996
T-S2	6.72	0.302	0.65	0.998
T-S3	7.92	0.244	0.64	1.000

*parameter η_0 in Eq. (4.22) has been renamed to A for tragacanth gum systems

Con la concentración de sacarosa, el parámetro A aumentó, el parámetro k disminuyó y, con suficiente aproximación, el parámetro se tomó constante con un valor promedio de $n= 0,66$. Estos resultados se derivan de la presencia de la sacarosa que, como es conocido presenta un comportamiento newtoniano. Los parámetros fueron correlacionados con el contenido de sacarosa por una función exponencial, obteniendo:

$$A = 6,29 \cdot 10^{-2} \exp(5,14 \cdot 10^{-3}(\%S/A)) \quad R^2=0,86 \quad (7.47)$$

$$k = 0,417 \exp(-1,43 \cdot 10^{-2}(\%S/A)) \quad R^2=0,94 \quad (7.48)$$

$$n = 0,672 \exp(-1,44 \cdot 10^{-3}(\%S/A)) \quad R^2=0,94 \quad (7.49)$$

La función $\eta(\dot{\gamma}, S/A)$ se representa en conjunto con los datos experimentales en la Fig. 7.80 y la calidad del ajuste para el conjunto de sistemas mediante la regresión obtenida de los datos experimentales y calculados por la función propuesta en la Fig. 7.84. La desviación máxima calculada fue del 7,3%.

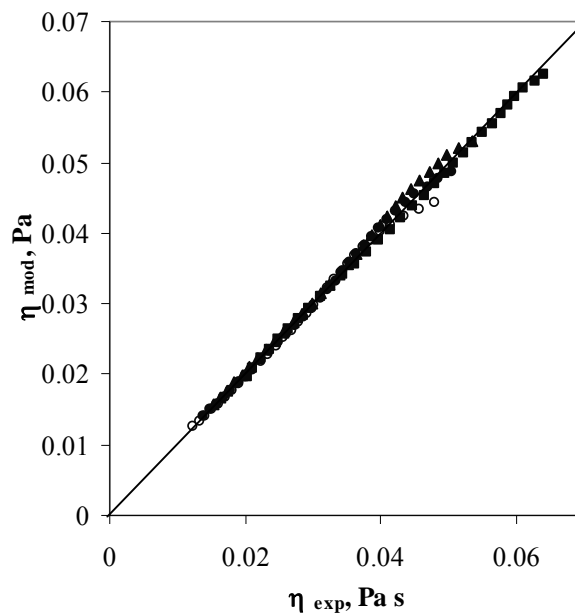


Fig. 7.84. Regression of the experimental apparent viscosity data vs. calculated values by Eqs. 4.22; 7.46-7.48, for T-S ternary systems at different sucrose content: (o) T-S0; (•) T-S1; (▲) T-S2; (■) T-S3; (Table 5.5), at 5 °C

ii) El tratamiento de los datos experimentales para obtener la función $\eta = f(\dot{\gamma})$ a cada temperatura para el sistema T-S0 y T-S3, fue análogo al procedimiento seguido para el estudio del efecto del contenido de sacarosa. En el caso del sistema control, el comportamiento reológico complejo que incluye dos tipos de dependencia de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla, como se trató anteriormente para el sistema de concentración 10 g L^{-1} en la sección 7.4.2, solo puede modelizarse satisfactoriamente en todo el rango de velocidad de cizalla ensayado, a partir de un modelo complejo de ocho parámetros (Ec. 7.19). Los parámetros correspondientes se reúnen en la Tabla 7.32.

Resultados e Interpretación

Table 7.32. Fitting parameters of the empirical model (Eq. 7.19) for aqueous tragacanth gum solution (T-S0), at each temperature. $\eta = f(\dot{\gamma})_T$

$T, (^{\circ}\text{C})$	a	b	c	d	e	f	g	h	$R^2, -$
5	0.6319	-0.4922	13.5979	-0.4282	0.3614	-1.1449	45.3126	1.1361	0.999 (0.6)
25	0.0659	0.6919	2.2984	1.5990	0.0717	-0.2967	4.1488	-0.5993	0.999 (0.7)
35	0.0171	0.1302	0.2383	0.4354	-2.4279	5.8808	-167.7486	6.6002	0.999 (1.1)
45	-0.0301	1.4417	-2.8758	1.6073	-0.0301	1.4427	-2.8759	1.6063	0.998 (3.0)
55	-0.0166	0.7478	-2.2736	0.8953	-0.0175	0.7207	-2.1783	0.8639	0.998 (3.0)
65	173.4173	0.3990	-1.7711	0.5356	-0.0124	0.5105	-1.9475	0.6319	0.998 (2.7)

In parentheses, values of the maximum deviation (%)

Adicionalmente, los datos de viscosidad aparente se correlacionaron satisfactoriamente con el inverso de la temperatura absoluta (Ec. 4.32) para calcular los valores de energía de activación para la viscosidad, E_a (kJ mol^{-1}) en el rango de temperatura ensayado a diferentes valores de la velocidad de cizalla (Tabla 7.33).

Table 7.33. Energy of activation for viscosity at different shear rates for aqueous tragacanth gum solution (T-S0)

$\dot{\gamma}, \text{s}^{-1}$	$E_a, \text{kJ mol}^{-1}$	$R^2, -$
10	16.02	0.999
100	15.57	0.998
1000	13.22	0.998

Las energías de activación para el flujo disminuyen con el aumento de la velocidad de cizalla, siendo esta disminución más intensa en la región de velocidad de cizalla bajas. Este comportamiento se ha observado con otros polímeros a diferentes rangos de concentración. Particularmente, los valores obtenidos están dentro del rango de variación esperado respecto a los resultados obtenidos en otros estudios con dispersiones de goma tragacanto a diferentes concentraciones (Mohammadifar et al., 2006; Balaghi et al., 2010).

Como tratamiento adicional de los datos experimentales de la viscosidad aparente del sistema control a diferentes temperaturas se presenta la curva maestra de velocidad de cizalla-tiempo (Fig. 7.85) en la que se puede apreciar la superposición satisfactoria de las curvas a todas las temperaturas de ensayo.

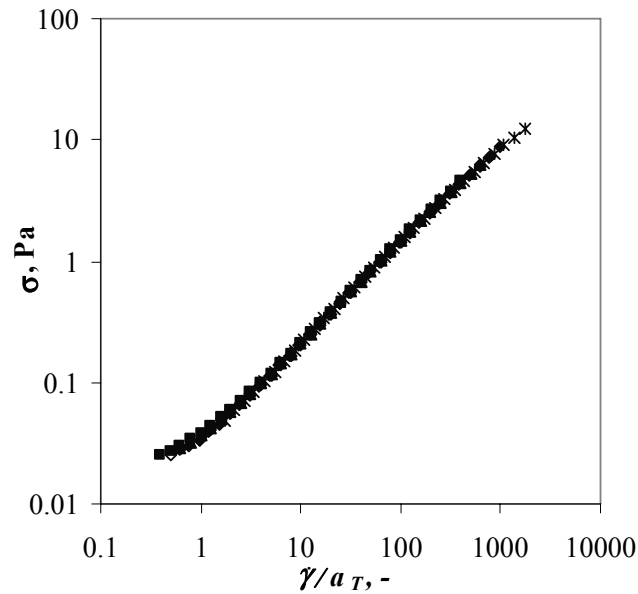


Fig. 7.85. Master curve of superposition of shear rate-temperature at the reference temperature of 25 °C for the aqueous tragacanth gum solution (T-S0). (*) 5, (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (◇) 55, (■) 65 °C

En relación a las mezclas T-S, el efecto de la presencia de sacarosa modifica la dependencia de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla en el segmento de bajas velocidades, lo que permitió obtener una correlación satisfactoria con el modelo de Cross-Williamson para el ajuste de las curvas de flujo a cada temperatura. En la tabla 7.34 se recogen los parámetros que componen la función.

Table 7.34. Fitting parameters of the Cross-Williamson model (Eq. 4.22) for the T-S3 system at different temperatures. $\eta = f(\dot{\gamma})_T$

$T, ^\circ\text{C}$	$A \cdot 10^2, \text{Pa s}$	k, s^{1-n}	$n, -$	$R^2, -$
5	7.18	0.242	0.645	1.000
25	4.48	0.214	0.645	1.000
35	3.29	0.218	0.668	0.998
45	2.78	0.311	0.716	0.995
55	2.98	0.699	0.784	0.992
65	3.00	1.070	0.812	0.992

Los parámetros A y k, así como el índice n, fueron correlacionados con la temperatura, T (K), (Ecs. 7.50 y 7.51) a través de la función de Arrhenius (Ec. 4.32) y una correlación de tipo lineal (Ec. 7.52), respectivamente.

$$A = 3,35 \cdot 10^4 \exp\left(\frac{1460,5}{T}\right) \quad R^2=0,85 \quad (7.50)$$

$$k = f(T) = 732 \exp\left(\frac{-2352,6}{T}\right) \quad R^2 = 0,63 \quad (7.51)$$

$$n = f(T) = -392,62 + 2,51T \quad R^2 = 0,81 \quad (7.52)$$

Las correlaciones obtenidas permiten reproducir a través del modelo de Cross-Williamson los valores experimentales de la viscosidad aparente con una desviación máxima del 7,4%. Como medida de la calidad del ajuste se aporta la regresión entre los datos experimentales y los datos calculados por la ecuación propuesta, en la Fig. 7.86.

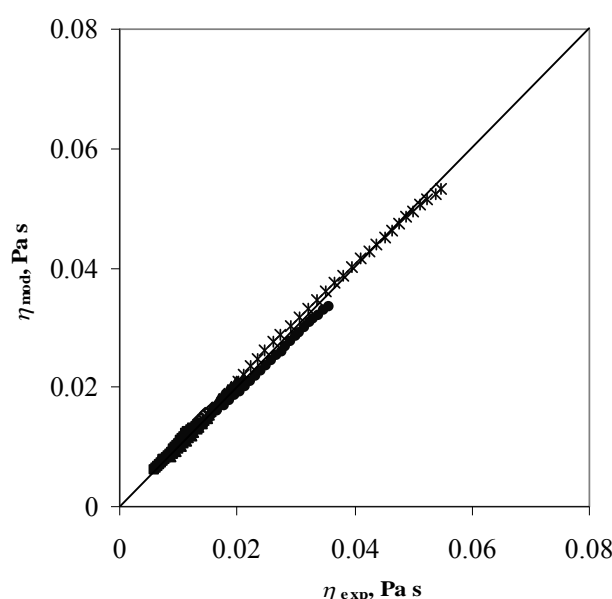


Fig. 7.86. Regression of the experimental apparent viscosity data vs. calculated values by Eqs. 4.22; 7.49-7.51, for T-S3 ternary system at different temperatures: (*) 5, (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (◇) 55, (■) 65 °C

Alternativamente, y con el propósito de comparar la calidad de los ajustes, los datos experimentales de las curvas de flujo fueron correlacionados a través del modelo empírico presentado en la Ec. 7.18, obteniendo ajustes de buena calidad (R^2 superior a 0,98 y desviaciones máximas inferiores al 4%).

La energía de activación para el flujo a diferentes valores de la velocidad de cizalla (Tabla 7.35) para el sistema T-S3 fue calculada según los procedimientos descritos anteriormente. Los valores de Ea descienden con el aumento de la velocidad de cizalla y en general son mayores a aquellos determinados para el sistema control T-S0.

Table 7.35. Energy of activation for viscosity at different shear rates for aqueous tragacanth gum-sucrose (T-S3) solutions

$\dot{\gamma}, s^{-1}$	$E_a, kJ mol^{-1}$	$R^2, -$
10	19.15	0.994
100	17.34	0.995
1000	15.30	0.999

Los valores de energía de activación para la viscosidad siguieron la misma tendencia observada para el sistema control, de disminución con el aumento de la velocidad de cizalla. La presencia de sacarosa determinó en todos los casos un aumento de la energía de activación para cualquier velocidad de cizalla evaluada. Estos resultados permiten concluir que la sacarosa interviene en la dependencia de la viscosidad aparente con la temperatura en las mezclas con hidrocoloides.

Adicionalmente, se verificó la correcta superposición de las curvas de flujo del sistema T-S3 a diferentes temperaturas mediante la representación del esfuerzo cortante en función de la velocidad de cizalla reducida ($\dot{\gamma}/a_T$) (Fig. 7.87).

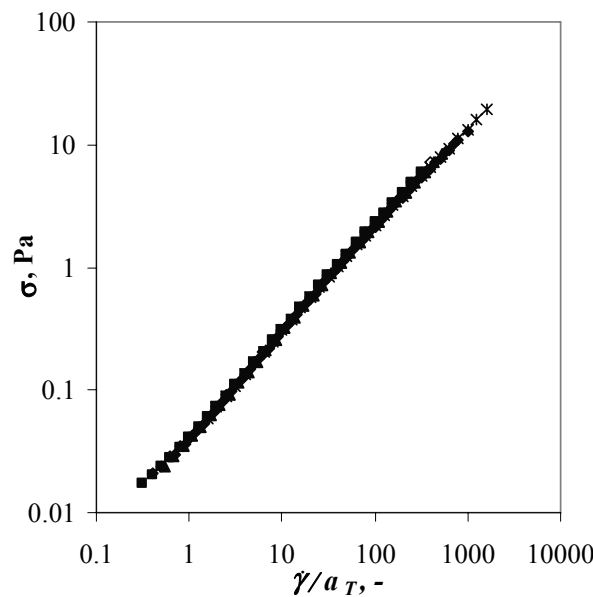


Fig. 7.87. Master curve of superposition of shear rate-temperature at the reference temperature of 25 °C for the T-S3 ternary system. (*) 5, (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (◇) 55, (■) 65 °C

7.5.6 Sistemas acuosos de goma tragacanto-glucosa

7.5.6.1 Efectos de la velocidad de cizalla, contenido de azúcar y temperatura

i) Las curvas de flujo obtenidas mediante los ensayos en flujo estacionario de los sistemas de goma tragacanto a diferentes contenidos de glucosa (Tabla 5.5.) a 5 °C, en el rango de velocidad de cizalla de 1 a $10^3 s^{-1}$ se presentan en la Fig. 7.88.

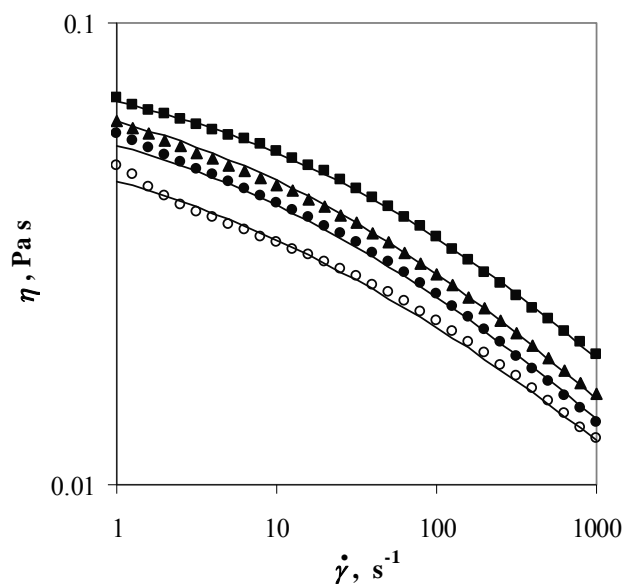


Fig. 7.88. Steady shear experimental data and Cross-Williamson model (Eqs. 4.22; 7.53; 7.54 and 7.55) for T-GL solutions, at 5 °C. Experimental data: (o) T-GL0, (●) T-GL1, (▲) T-GL2, (■) T-GL3 (see Table 5.5). (—) correlation $\eta = f(\dot{\gamma}, \%GL/A)$

Se observa que el comportamiento para todos los sistemas estudiados es de tipo pseudoplástico en todo el rango de velocidad de cizalla y que la presencia de glucosa determina un aumento de la viscosidad aparente de la mezcla dependiente del contenido de glucosa. En los sistemas con glucosa no se observa el punto de inflexión a bajas velocidades de cizalla que presenta el sistema control de goma tragacanto.

La dependencia de la viscosidad aparente a diferentes velocidades de cizalla se representa en función del contenido de glucosa a 5 °C (Fig. 7.89).

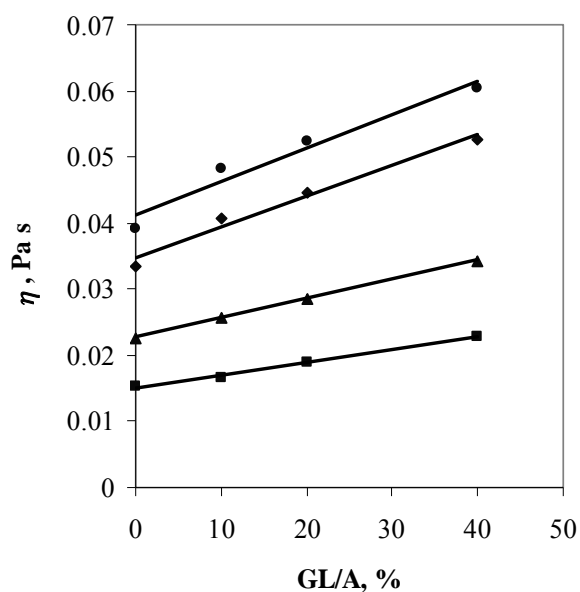


Fig. 7.89. Dependence of the apparent viscosity with the %GL/A ratio for the T-GL ternary systems at different shear rates: (●) 3.16, (◆) 10, (▲) 100 (■) 500 s⁻¹, at 5°C

Un cambio de pendiente en la dependencia de la viscosidad aparente con el contenido de glucosa permite diferenciar dos rangos de velocidad de cizalla en esta representación. En el rango de bajas velocidades de cizalla, la pendiente es mayor, como era de esperarse en correspondencia con la obtención de valores más altos de la energía de activación para la viscosidad.

ii) El efecto de la temperatura sobre las curvas de flujo en estado estacionario se muestra en la Fig. 7.90 para el sistema T-GL3 (40% GL/A).

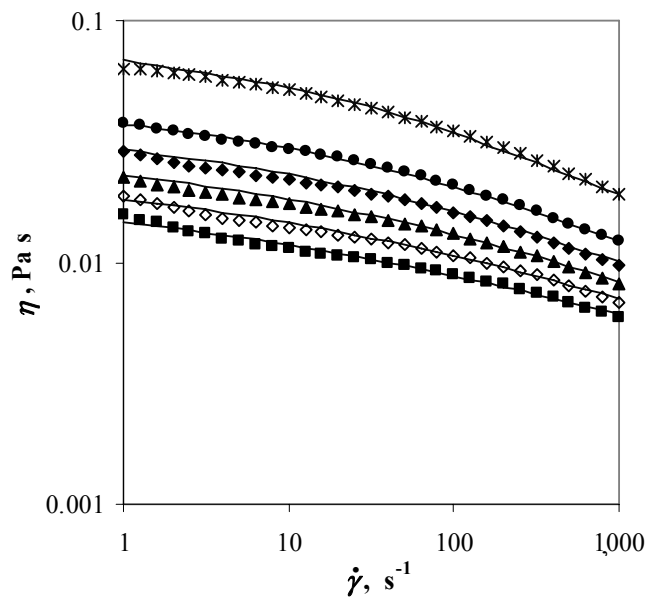


Fig. 7.90. Steady experimental data and Cross-Williamson model (Eqs. 4.22; 7.56; 7.57 and 7.58) for tragacanth gum-glucose solution (T-GL3) at different temperatures. Experimental data (*), (•), (◊), (▲), (◊), (■) 5, 25, 35, 45, 55, 65 °C. (—) correlation $\eta=f(\dot{\gamma}, T)$

El sistema T-GL3, como es el caso de los sistemas que contienen glucosa (ver apartado anterior), presenta comportamiento pseudoplástico en todo el rango de velocidad de cizalla a todas las temperaturas de ensayo y en relación al aumento de la temperatura, una disminución de la viscosidad aparente. Las diferentes curvas de flujo no presentan puntos de convergencia de la viscosidad aparente en los extremos de la velocidad de cizalla, como es el caso de los sistemas de mayor concentración de goma tragacanto, lo que indica un efecto de la temperatura independiente de la velocidad de cizalla en este sistema.

7.5.6.2 Modelización de las curvas de flujo

i) Los datos experimentales obtenidos para los diferentes sistemas T-GL fueron correlacionadas a través de varios modelos reológicos (Ostwald de Waele, Cross, Carreau y sus modificaciones) encontrando el mejor ajuste a través del modelo de Cross-Williamson (Ec. 4.22). Los parámetros de ajuste de este modelo se reúnen en la Tabla 7.36.

Table 7.36. Fitting parameters of the Cross-Williamson model (Eq. 4.22) for T-GL ternary systems at different glucose contents, at 5 °C

<i>system</i>	$A \cdot 10^{-2}, Pa s$	k, s^{1-n}	$n,-$	$R^2, -$
T-GL0	6.53	0.446	0.677	0.994
T-GL1	7.59	0.364	0.633	0.999
T-GL2	8.19	0.364	0.644	0.999
T-GL3	8.54	0.262	0.623	0.999

En general, se observó que a medida que aumenta el contenido de glucosa, el parámetro A aumenta, el parámetro k disminuye y el parámetro n puede tomarse con buena aproximación como un valor constante $n= 0,644$. Esta tendencia es del mismo tipo que la observada para los sistemas mezcla de goma tragacanto-sacarosa.

La correlación de estos parámetros con los correspondientes contenidos de glucosa se logró a través de funciones polinomiales según las Ecs. 7.53 y 7.54.

$$A = -1,70 \cdot 10^{-5} (\%GL / A)^2 + 1,18 \cdot 10^{-3} (\%GL / A) + 6,54 \cdot 10^{-2} \quad R^2 = 1,00 \quad (7.53)$$

$$k = 1,59 \cdot 10^{-5} (\%GL / A)^2 - 4,91 \cdot 10^{-3} (\%GL / A) + 4,37 \cdot 10^{-1} \quad R^2 = 0,94 \quad (7.54)$$

La función conjunta que correlaciona simultáneamente la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla y el contenido de glucosa, $\eta = f(\dot{\gamma}, \%GL/A)$, se representa por el trazado de líneas continuas en la Fig. 7.88.

Una forma de presentar la bondad de ajuste de esta función se muestra en la Fig. 7.91 a partir de la regresión entre datos experimentales y calculados por el modelo propuesto. La desviación máxima calculada respecto al conjunto de datos experimentales fue de 7%, encontrando para el 95% de los datos calculados una desviación media relativa inferior al 3%.

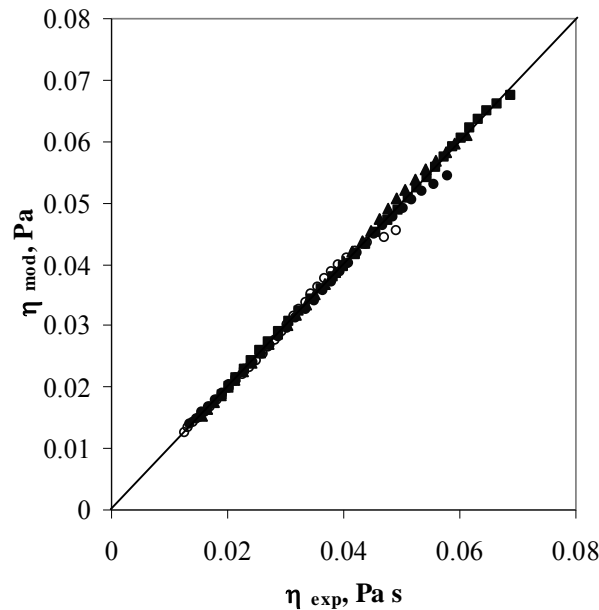


Fig. 7.91. Regression of the experimental apparent viscosity data vs. calculated values by Eqs. 4.22; 7.52-7.54, for T-GL ternary systems at different glucose contents: (o) T-GL0, (●) T-GL1, (▲) T-GL2, (■) T-GL3; (Table 5.5), at 5 °C

ii) De forma similar a como se realizó el tratamiento de los datos para el análisis del efecto del contenido de glucosa en las propiedades reológicas en estado estacionario de los sistemas ternarios T- GL, entre los diferentes modelos contrastados, el mejor ajuste de las curvas de flujo del sistema T-GL3 a diferentes temperaturas se obtuvo con el modelo de Cross-Williamson (Ec. 4.22). Los parámetros del modelo se presentan en la Tabla 7.37.

Table 7.37. Fitting parameters of the Cross-Williamson model (Eq. 4.22) for the T-GL3 system at different temperatures. $\eta = f(\dot{\gamma})_T$

$T, ^\circ\text{C}$	$A \cdot 10^2, \text{Pa s}$	k, s^{1-n}	$n, -$	$R^2, -$
5	8.54	0.262	0.623	0.999
25	4.47	0.221	0.639	0.998
35	3.39	0.240	0.664	0.995
45	2.69	0.250	0.682	0.995
55	2.62	0.465	0.747	0.990
65	2.68	0.799	0.793	0.988

El parámetro A disminuye, mientras el valor de los índices n y k aumenta con el aumento de temperatura. Tendencias del mismo tipo fueron observadas y comentadas en el análisis del efecto de la temperatura en los parámetros del modelo de Cross-Williamson obtenidos para el sistema TS-3 (apartado 7.5.5.2 ii).

Al correlacionar estos parámetros con la temperatura se aplicaron ajustes exponenciales de tipo Arrhenius (Ec. 4.32) para todos los parámetros (Ecs. 7.55 a 7.57).

$$A = f(T) = 7,56 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{1918,96}{T}\right) \quad R^2 = 0,91 \quad (7.55)$$

$$k = f(T) = 541 \exp\left(\frac{-1582,41}{T}\right) \quad R^2 = 0,81 \quad (7.56)$$

$$n = f(T) = 2,30 \exp\left(\frac{-373,31}{T}\right) \quad R^2 = 0,85 \quad (7.57)$$

La función $\eta = f(\dot{\gamma}, T)$ propuesta se representa junto con los datos experimentales en la Fig. 7.90 y reproduce los datos experimentales del sistema T-GL3 a diferentes temperaturas con una desviación máxima del 8%. La regresión entre datos experimentales y datos calculados por la correlación conjunta se muestra en la Fig. 7.92 como ilustración de la bondad de ajuste.

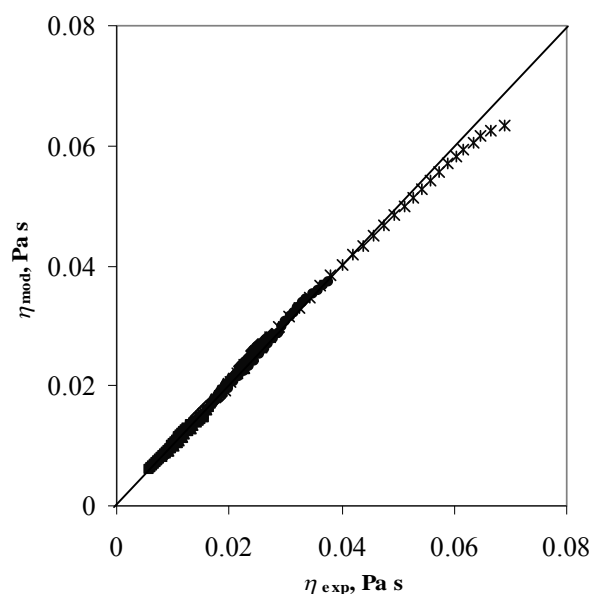


Fig. 7.92. Regression of the experimental apparent viscosity data vs. calculated values by Eqs. 4.22; 7.56-7.58, for T-GL3 ternary system at different temperatures: (*) 5, (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (◇) 55, (■) 65 °C

Las energías de activación para la viscosidad, calculadas a partir de las pendientes del ajuste de Arrhenius para diferentes valores de la velocidad de cizalla (Tabla 7.38), disminuyeron con el aumento de la velocidad de cizalla. Este comportamiento es ampliamente conocido para disoluciones acuosas de hidrocoloides y está relacionada con la flexibilidad de la cadena polimérica y sus efectos en los cambios de la viscosidad con la temperatura (Nielsen, 1977).

Table 7.38. Energy of activation for viscosity at different shear rates for aqueous guar gum-glucose (T-GL3) solutions

$\dot{\gamma}, s^{-1}$	$E_a, kJ mol^{-1}$	$R^2, -$
10	20.06	0.9993
100	17.63	0.9997
1000	15.32	0.9991

Comparados con las energías de activación para la viscosidad obtenidas para el sistema T-S3, los valores presentados en la Tabla 7.38 fueron ligeramente superiores a bajas velocidades de cizalla y muy similares a altas velocidades de cizalla.

La verificación de la correcta superposición velocidad de cizalla-temperatura se realizó a través de la representación unificada de las curvas de flujo a diferentes temperaturas para el sistema ternario T-GL3, superpuestas a la curva de flujo a 25 °C (Fig. 7.93).

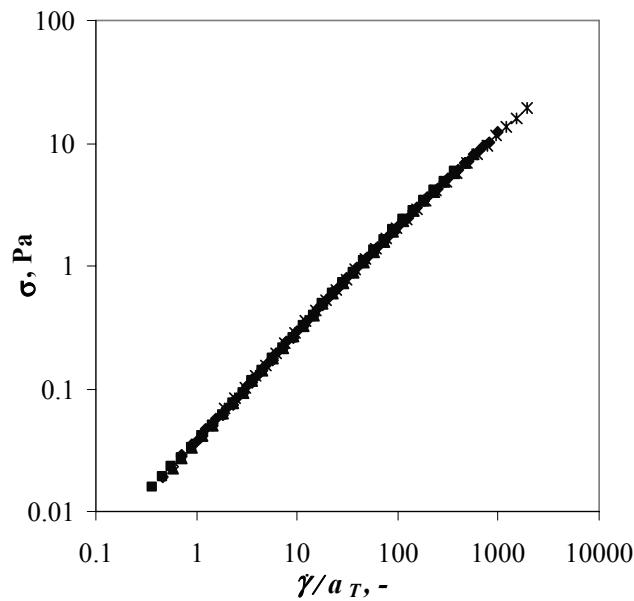


Fig. 7.93. Master curve of superposition of shear rate-temperature at the reference temperature of 25 °C for the T-GL3 ternary system. (*) 5, (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (◇) 55, (■) 65 °C

7.5.7 Sistemas acuosos de hidrocoloide-cloruro de sodio

Además de ser el ingrediente más ampliamente usado en la industria alimentaria (Antipova y Semenova, 1995), el cloruro de sodio y su efecto en sistemas acuosos de hidrocoloides es de interés debido a que altera la fuerza iónica del medio modificando su viscosidad a través de interacciones electrostáticas con otros materiales con carga o a través de la modificación de la solubilidad de los componentes por efectos de “salting-in” o “salting-out”. Las concentraciones de cloruro de sodio (0,1 a 1,0%), consideradas de interés en este estudio corresponden a los niveles de uso más comunes en aplicaciones alimentarias.

7.5.7.1 Efectos de la velocidad de cizalla y la concentración de sal

El efecto de la presencia de cloruro de sodio en las propiedades reológicas de las dispersiones acuosas de los hidrocoloides estudiados a concentración nominal de polímero de 10 g L^{-1} se estudió a tres niveles de concentración de cloruro de sodio (0,1; 0,6 y 1,0%, correspondientes a concentraciones molares de 0,017; 0.1 y 0,17 M, respectivamente) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Estas concentraciones están en el rango de contenido de sal habitual en productos alimenticios procesados, donde la concentración más baja (0,1%) corresponde a la especificación de alimentos de muy bajo contenido en sodio (0,04% Na) y un rango promedio está entre 0,5-1% NaCl, en aplicaciones como salsas y aderezos, en las que el uso de hidrocoloides se encuentra ampliamente extendido.

El efecto de diferentes concentraciones de cloruro de sodio en la viscosidad aparente de las dispersiones acuosas de goma guar, tragacanto y metilcelulosa (concentración efectiva 8,6; 8,6 y 20 g L^{-1}) se puede analizar mediante las Fig. 7.94, 7.95 y 7.96, respectivamente. Los resultados obtenidos para los sistemas de cada uno de los hidrocoloides ensayados indican un comportamiento diferenciado en cada caso, como se comenta a continuación:

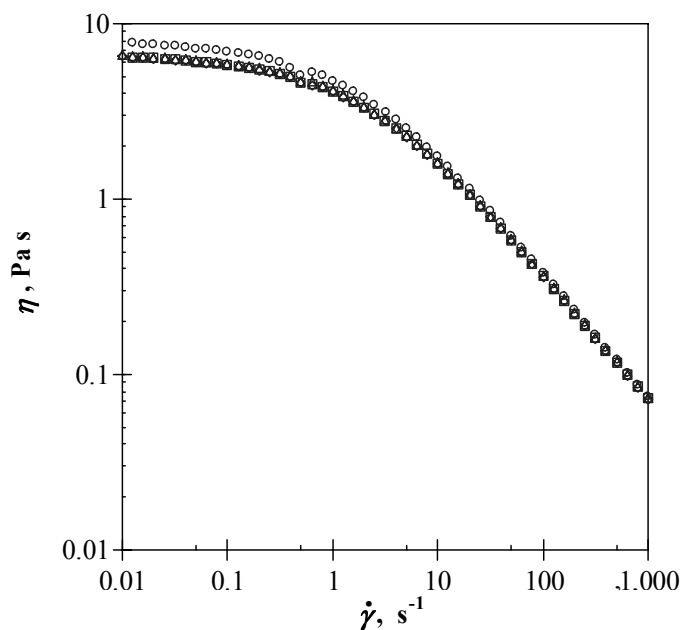


Fig. 7.94. Steady shear experimental data for aqueous guar gum system $C_N 10 \text{ g L}^{-1}$, at different salt contents. Experimental data (o) 0%; (Δ) 0.1%; (\diamond) 0.6%; (\square) 1.0% NaCl, at $25 \text{ }^\circ\text{C}$

En el sistema de goma guar, la adición de sal determina una ligera disminución en la viscosidad aparente del sistema a bajas velocidades de cizalla ($<10\text{s}^{-1}$), un efecto que es independiente de la concentración de sal empleada. Los sistemas ensayados presentaron un comportamiento seudoplástico que de forma cualitativa puede considerarse no se afecta por la adición de sal.

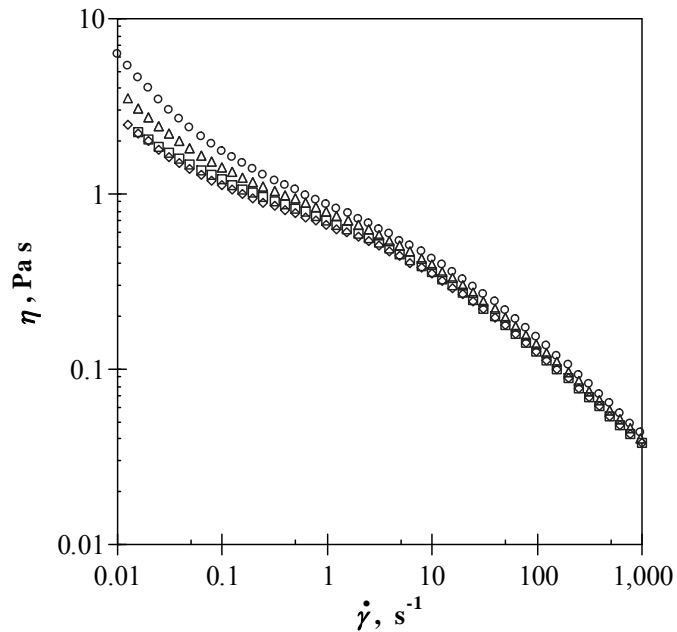


Fig. 7.95. Steady shear experimental data for aqueous tragacanth gum system C_N 10 g L^{-1} , at different salt contents. Experimental data (o) 0%; (Δ) 0.1%; (\diamond) 0.6%; (\square) 1.0% NaCl, at 25 °C

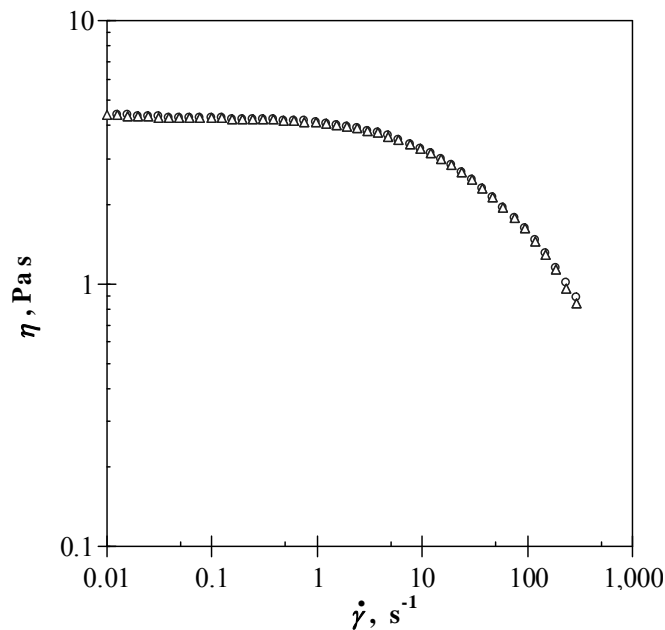


Fig. 7.96. Steady shear experimental data for aqueous methylcellulose 20 g L^{-1} , at different salt contents. Experimental data (o) 0%; (Δ) 0.1%; (\diamond) 0.6%; (\square) 1.0% NaCl, at 25 °C

En los sistemas de goma tragacanto, un hidrocoloide de carácter ligeramente ácido, la adición de sal determinó una disminución de la viscosidad aparente con el aumento de la concentración de sal, particularmente mayor en la región de bajas velocidades de cizalla ($<10 \text{ s}^{-1}$). Las diferencias en la viscosidad son mínimas a velocidades de cizalla superiores a 10 s^{-1} , aunque se pueden detectar diferencias respecto al sistema control

(sin adición de sal). La disminución es progresiva hasta concentraciones de 0,6% NaCl, a partir de la cual un aumento en el contenido de sal no determina una disminución posterior en la viscosidad aparente. Asimismo se observó, respecto al sistema control, un cambio de la pendiente a bajas velocidades de cizalla, lo que puede indicar que el componente cargado eléctricamente y que interactúa con la sal, interviene en este tipo de comportamiento característico de los sistemas de goma tragacanto.

Los polielectrolitos con alto contenido de cargas tienden a exhibir una estructura rígida y una conformación de cadena expandida causada por la repulsión de cargas, que se modifica con la adición de sales (Mohammadifar et al., 2006; Balaghi et al., 2010). La disminución observada de la viscosidad aparente por efecto del cloruro de sodio en las dispersiones de goma tragacanto es debida principalmente al carácter iónico de su fracción insoluble, el ácido tragacántico y particularmente del ácido urónico. No obstante la reducción de la viscosidad fue observada en las dos fracciones, basorina y ácido tragacántico, empleando concentraciones de 0,1M de NaCl (Mohammadifar et al., 2006). La adición de sal (NaCl 0,1M) genera un efecto de pantalla de cargas que modifica las interacciones inter e intramoleculares que resultan en un valor determinado de viscosidad (Kiumarsi, 1997). Los efectos descritos, disminución de la viscosidad aparente y del grado de pseudoplasticidad, han sido estudiados en los sistemas de goma tragacanto en rangos amplios de concentración de polímero a concentración de NaCl 0,2M (Balaghi et al., 2010) y 0,1M NaCl (Mohammadifar et al., 2006), atribuyendo los resultados a la alteración de la rigidez de las cadenas poliméricas por efecto de la fuerza iónica, conduciendo a una conformación más compacta (Lapasin y Pricl, 1999).

La estabilidad de las disoluciones de metilcelulosa frente a la adición de electrolitos monovalentes como el cloruro de sodio, a una concentración alta de polímero, puede verificarse en la Fig. 7.96, donde se aprecia que las curvas de flujo del sistema control y los sistemas a diferentes contenido de sal no presentan variación entre sí. Aunque algunos autores han establecido que se presentan incompatibilidades (aumento de la viscosidad, alteración de la solubilidad, precipitación) con la adición de electrolitos en altas concentraciones (Dow Chemical, 2002; Raymond et al., 2006), relacionadas con el efecto salino y la pérdida de hidratación del polímero, estos resultados aportan información sobre la estabilidad de los sistemas a los contenidos de sal comunes en aplicaciones alimentarias.

7.5.8 Análisis comparativo del comportamiento viscoso de los diferentes sistemas ternarios

Los sistemas ternarios hidrocoloide-hidrocoloide que no presentaron separación de fases y pudieron ser analizados reométricamente correspondieron a los sistemas T-G y T-MC. En ambos casos, a concentración total de polímero alta ($C > 10 \text{ g L}^{-1}$), temperatura y velocidad de cizalla constantes, las viscosidades aparentes estuvieron comprendidas entre las viscosidades aparentes aportadas por cada uno de los polímeros individuales. Particularmente, en el sistema T-G se encontraron efectos sinérgicos a las razones de componente T-G (0,27:0,75) y (0,5:0,5) en todas las condiciones de velocidad de cizalla y temperatura ensayadas. Asimismo, el empleo de altas proporción de uno de los polímeros implicó que el sistema ternario tuviera un carácter reológico más próximo al obtenido para el sistema binario correspondiente (mayor o menor viscosidad aparente).

Esto se tradujo, a su vez, en que en las mezclas polímero T-(G o MC) con razones 1:1 ó 3:1, análogamente al comportamiento encontrado para el sistema binario T, el plateau newtoniano característico de G y MC desapareció y sólo continuó estando presente en mezclas con proporción mayoritaria de estas últimas gomas.

Del comportamiento anteriormente descrito, y teniendo en cuenta los rangos de viscosidad aparente de los sistemas binarios estudiados, las viscosidades aparentes de los sistemas ternarios T-G fueron claramente superiores a los sistemas T-MC, bajo las mismas condiciones experimentales. Por ejemplo, las mezclas T-polímero (1:1) a 25°C en el rango de velocidad de cizalla de 0,1 a 300 s⁻¹ y concentración total de polímero de 15 g L⁻¹ reportaron valores de la viscosidad aparente entre 27 y 0,3 Pa s para el sistema ternario T-G y entre 1,3 y 0,02 Pa s para el T-MC.

Los sistemas ternarios hidrocoloide-azúcar se realizaron con sistemas de concentración de 2,5 g L⁻¹ para G y T para poder visualizar el efecto viscoso del azúcar añadido. Independientemente del tipo de azúcar empleado (sacarosa o glucosa), estos sistemas presentaron comportamiento análogo.

Así, en los sistemas G-S y G-GL la adición de concentraciones iguales de azúcar produjo prácticamente el mismo aumento cuantitativo de la viscosidad aparente bajo las mismas condiciones de operación. La reducción de la viscosidad aparente y la ampliación del rango newtoniano con la temperatura también fueron prácticamente similares, efectos que se pueden resumir indirectamente en los valores similares de la energía de activación para el flujo viscoso. La modelización de los datos experimentales permitió establecer que la presencia de los azúcares aumentó el valor de la viscosidad aparente respecto al predicho por regla de mezcla necesitándose de un parámetro de exceso que, a su vez, fue función de la concentración de azúcar. En ambos casos, el modelo de Cross, introduciendo el efecto de la temperatura, predijo satisfactoriamente los datos experimentales.

En los sistemas de goma tragacanto, la presencia del azúcar, sacarosa o glucosa (sistemas T-S y T-GL), produjo efectos similares a los descritos para el caso de la goma guar, aumentando la viscosidad aparente en función de la cantidad de azúcar añadido y modificando el índice de comportamiento en un rango estrecho. El elemento más diferenciador respecto a los sistemas de guar fue que la presencia de los azúcares, que aportan un incremento del valor de la viscosidad, redujo drásticamente el aumento de la viscosidad aparente característico de los sistemas de tragacanto a bajas velocidades de cizalla conforme las concentraciones azúcar fueron aumentando. Este efecto se detectó incluso a diferentes temperaturas. Los valores de la energía de activación del flujo viscoso en todos los casos disminuyeron con la velocidad de cizalla (G: 21,16 y 13,47; T: 16,02 y 13,22 kJ mol⁻¹ para 10 y 1000 s⁻¹, respectivamente) y la presencia de azúcares (40%) aumentó dichos valores, tanto en los sistemas de goma tragacanto como de guar, siendo ligeramente más elevados en el caso de la glucosa (G: 24,03 y 17,46; T: 20,06 y 15,32 kJ mol⁻¹ para 10 y 1000 s⁻¹, respectivamente), poniendo de manifiesto que la glucosa, por el tamaño molecular menor y el mayor número de moléculas añadidas comparado con la sacarosa, interacciona más con los polímeros.

Por último, la adición de sal a los sistemas de cada hidrocoloide proporcionó resultados bien diferenciados. En el caso de la metilcelulosa, el cloruro sódico (hasta 1%) no provocó ningún cambio en la curva de flujo en el rango de estudio ($0,01$ a 300 s^{-1}). Por su parte, para la goma guar disminuyó ligeramente la viscosidad aparente a velocidades de cizalla $< 1 \text{ s}^{-1}$, a partir de concentraciones de sal $> 0,1\%$ (permaneciendo constante con la adición de más sal) siendo a velocidades mayores el efecto prácticamente despreciable. Por último, en el caso de la goma tragacanto sí se apreció un efecto importante, proporcional con la concentración de sal, apreciable en todo el rango de velocidades de cizalla y con más intensidad a rangos $< 1 \text{ s}^{-1}$. Estos comportamientos se pudieron explicar en función de la naturaleza iónica o no iónica de los polímeros ensayados y por su diferente grado de interacción debido a la estructura de los mismos.

7.6. VISCOSIDAD APARENTE DE SISTEMAS CUATERNARIOS (*no newtonianos*): HIDROCOLOIDE-AZÚCAR-SAL. REOMETRÍA: ENSAYOS EN FLUJO ESTACIONARIO

La sacarosa y la sal común se encuentran frecuentemente en combinación como ingredientes naturales o adicionados de productos alimentarios procesados en los que se emplean hidrocoloideos como agentes espesantes. En la sección 7.5 se investigaron los sistemas ternarios a partir de las combinaciones hidrocoloide- sacarosa e hidrocoloide-sal, observando efectos opuestos en el comportamiento reológico en estado estacionario y cambios en la pseudoplasticidad en algunos casos. En consecuencia, resulta de interés evaluar el efecto de estos dos ingredientes en combinación para conocer su comportamiento, establecer relaciones con los sistemas previamente estudiados y tener una aproximación a los sistemas complejos.

Los sistemas fueron ensayados a dos concentraciones nominales de hidrocoloide, goma guar y tragacanto (2,5 y 10,0 g L⁻¹) y dos temperaturas de interés (5 y 25 °C, respectivamente), empleando los niveles máximos estudiados de cada uno de los ingredientes (40% S/A y 1,0% NaCl). Los sistemas control a las concentraciones y temperaturas correspondientes fueron tratados en secciones anteriores (7.4.1; 7.4.2; 7.5.3 y 7.5.5) y se presentan conjuntamente con los datos experimentales de los sistemas cuaternarios con fines de comparación.

7.6.1 Sistemas acuosos de goma guar-sacarosa-sal

Como antecedentes (sección 7.5.1 y 7.5.2 de esta Tesis) es de mencionar que la presencia de sacarosa no afecta la pseudoplasticidad y determina un aumento de la viscosidad aparente en los sistemas ternarios dependiente de la concentración de sacarosa (mayor a bajas velocidades de cizalla, <10 s⁻¹), y la velocidad de cizalla. Adicionalmente, se encontró efecto de mezcla en la viscosidad aparente resultante posiblemente debido a interacciones entre el hidrocoloide y el disacárido. Por el contrario, la adición de sal no afectó al comportamiento pseudoplástico y determinó una ligera disminución en la viscosidad aparente del sistema a bajas velocidades de cizalla (<10 s⁻¹), un efecto que es independiente de la concentración de sal empleada.

Las curvas de flujo en estado estacionario del sistema cuaternario G-S3-NaCl, a dos niveles de concentración nominal de polímero (baja, 2,5 g L⁻¹ y alta 10,0 g L⁻¹) (Tablas 5.3 y 5.4), se determinaron en el rango de velocidad de cizalla de 1 a 10³ s⁻¹ y de 10⁻² a 10³ s⁻¹, a las temperaturas de 5 y 25 °C, respectivamente. A manera de ejemplo, se presentan para el sistema a baja concentración de polímero, los datos experimentales del conjunto de sistemas de referencia G-S3 y del sistema cuaternario (Fig. 7.97).

En la Fig. 7.98 se muestra el efecto de la adición de sal común en el sistema G-S3 a concentración nominal de goma de 10 g L⁻¹, a 25 °C.

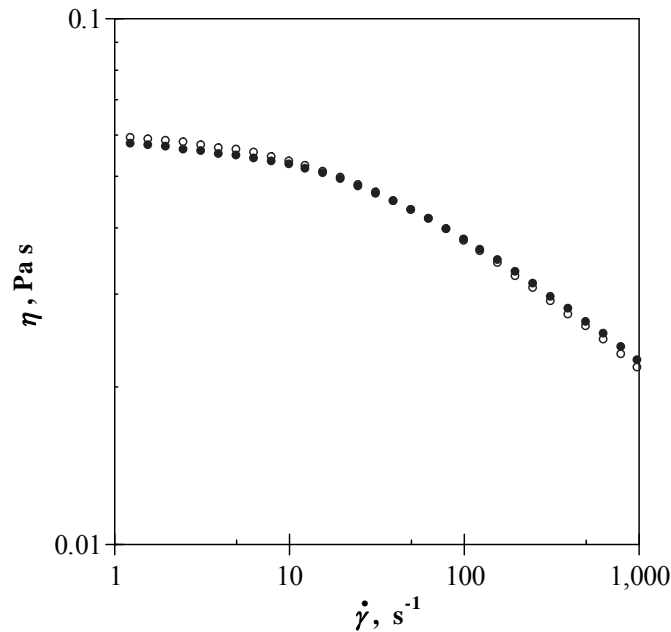


Fig. 7.97. Steady shear experimental data for salt addition to the ternary system G-S3 at polymer concentration of 2.5 g L^{-1} . Experimental data: (o) G-S0; (●) G-NaCl; (□) G-S3; (■) G-S3-NaCl (Table 5.3), at 5 °C

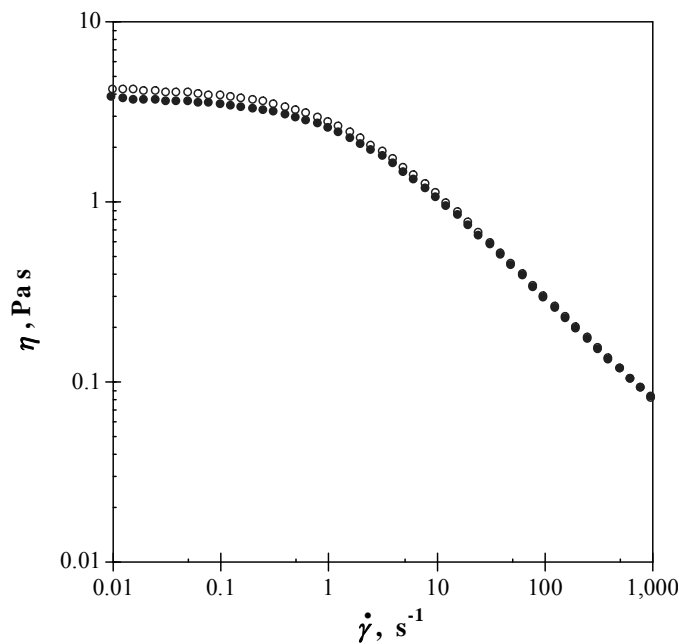


Fig. 7.98. Steady shear experimental data for salt addition to the ternary system G-S3 at polymer concentration of 10.0 g L^{-1} . Experimental data (o) G-S3; (●) G-S3-NaCl (Table 5.4), at 25 °C

La adición de sal a los sistemas ternarios G-S3 determina, a los dos niveles de concentración de polímero ensayados, una ligera disminución en la viscosidad aparente en el rango de velocidades de cizalla bajas ($< 10 \text{ s}^{-1}$) sin cambio en el grado de pseudoplasticidad, resultados que se corresponden con el efecto observado para los sistemas guar-NaCl a concentración alta de polímero (apartado 7.5.7.1). Los sistemas

representados en la Fig. 7.97 fueron correlacionados satisfactoriamente mediante el modelo de Cross (Ec. 4.21) en todo el rango de velocidad de cizalla experimental, determinando los parámetros expuestos en la Tabla 7.39.

Table 7.39. Fitting parameters of the Cross model (Eq. 4.21) for guar gum systems at 2.5 g L^{-1} , added with sucrose (40% S/A) or/and NaCl (1%), at $5 \text{ }^\circ\text{C}$

<i>system</i>	$\eta_\infty \cdot 10^3, \text{Pa s}$	$\eta_0 \cdot 10^3, \text{Pa s}$	$k \cdot 10^2, \text{s}^{1-n}$	<i>n</i> , -	R^2 , -
G-S0	4.30	43.13	5.35	0.40	0.9999
G-NaCl	6.43	42.34	3.36	0.28	0.9997
G-S3	11.60	62.11	4.81	0.36	0.9999
G-S3-NaCl	12.60	60.06	4.21	0.35	0.9998

Los parámetros η_0 , η_∞ y k aumentaron con la presencia de sacarosa, según se verifica en los sistemas G-S0 y G-S3 y G-NaCl y G-S3-NaCl y disminuyeron en el sistema cuaternario por la presencia de la sal, respecto al sistema de referencia G-S3, de manera análoga a como se obtuvo para el sistema ternario G-NaCl. El carácter pseudoplástico no cambia en el sistema cuaternario por adición de la sal.

7.6.2 Sistemas acuosos de goma tragacanto-sacarosa-sal

El efecto de la adición de sal en las curvas de flujo del sistema binario T-S0 y el sistema ternario T-S3 a concentración de polímero de 10 g L^{-1} (Tabla 5.6) en el rango de velocidad de cizalla de 10^{-2} a 10^3 s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, se presenta en la Fig. 7.99.

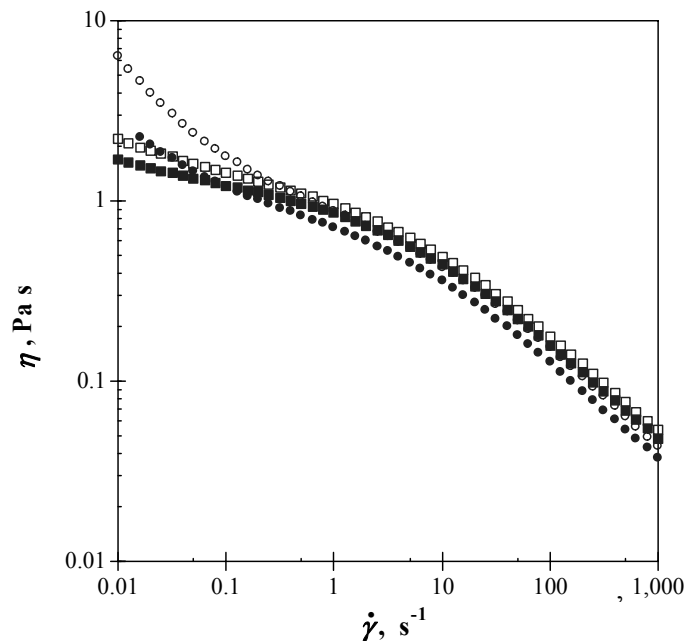


Fig. 7.99. Steady shear experimental data for salt addition to the ternary system T-S3 at polymer concentration of 10.0 g L^{-1} . Experimental data: (o) T-S0; (●) T-NaCl; (□) T-S3; (■) T-S3-NaCl (Table 5.6), at $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Resultados e Interpretación

La presencia de sal en el sistema ternario T-S3 determina una disminución de la viscosidad aparente, más diferenciada a velocidades de cizalla inferiores a 10 s^{-1} (una vez más se muestra el carácter específico de la goma tragacanto). Es de mencionar, que la adición de azúcar o sal modifica de manera evidente la dependencia de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla a valores bajos de esta variable ($<1 \text{ s}^{-1}$), característica de la goma tragacanto, siendo mayor la disminución del valor de la pendiente en los sistemas adicionados de sacarosa, por aportación de su comportamiento newtoniano a la mezcla. Estos cambios son de interés práctico, pues la diferencia en viscosidad aparente del sistema cuaternario en condiciones de reposo puede llegar a ser hasta un 73% inferior respecto a la viscosidad del hidrocoloide solo.

Las curvas de flujo fueron evaluadas por el modelo de Cross-Williamson de acuerdo con el tratamiento previamente realizado en la sección 7.5.5.2, para llevar a cabo un análisis cuantitativo del efecto de la adición de sal en los sistemas ensayados. Los ajustes mediante este modelo fueron satisfactorios en el rango de velocidad de cizalla de 1 a 1000 s^{-1} , obteniendo los parámetros presentados en Tabla 7.40.

Table 7.40. Fitting parameters of the Cross-Williamson model (Eq. 4.22) for tragacanth gum systems at $C_N 10.0 \text{ g L}^{-1}$, added with sucrose (40% S/A) or/and NaCl (1%), at $25 \text{ }^\circ\text{C}$

<i>system</i>	<i>A, Pa s</i>	<i>k, s¹⁻ⁿ</i>	<i>n, -</i>	<i>R², -</i>
T-S0	1.35	0.54	0.43	0.99999
T-NaCl	1.09	0.55	0.43	0.99991
T-S3	1.46	0.53	0.44	0.99995
T-S3-NaCl	1.35	0.54	0.43	0.99999

En términos generales se aprecia que la variación de la viscosidad aparente de los diferentes sistemas ensayados en el rango de velocidad de cizalla solo puede relacionarse con el parámetro de ajuste A , pues los índices k y n presentaron una variación mínima, indicando que el grado de pseudoplasticidad se mantuvo sin cambios por adición de sacarosa o sal o una mezcla de estos ingredientes. El sistema T-NaCl presentó el valor más bajo del parámetro A , correspondiéndose con los valores de viscosidad aparente más bajos obtenidos.

Considerando constantes los parámetros k y n , la tendencias de aumento del parámetro A con la presencia de sacarosa, comentada en la sección 7.5.5 para los sistemas ternarios T-S a concentración nominal de polímero de $2,5 \text{ g L}^{-1}$, se mantiene en este caso para estos sistemas de mayor concentración, según se verifica en los sistemas T-S0 y T-S3 y T-NaCl y T-S3-NaCl.

7.7 VISCOELASTICIDAD DE SISTEMAS BINARIOS (no newtonianos): GUAR, TRAGACANTO Y METILCELULOSA. REOMETRÍA: ENSAYOS EN FLUJO OSCILATORIO

En esta sección se tratan los resultados obtenidos mediante los ensayos oscilatorios de pequeña amplitud dentro del rango de viscoelasticidad lineal. Se presentan los espectros mecánicos y las dependencias de las diferentes funciones del material (viscosidad compleja, tangente del ángulo de fase y otras) en función de la frecuencia angular, así como algunos ensayos previos útiles para la caracterización (barrido de deformación), obtenidos para los sistemas acuosos de los diferentes hidrocoloides estudiados (gomas guar y tragacanto y metilcelulosa). Se investigaron los efectos de la concentración, de la temperatura y de ambas variables conjuntas, a los mismos niveles de las variables empleados en el estudio de la viscosidad aparente. Estas secciones se desarrollan de forma análoga a como se hizo en las secciones anteriores 7.4 a 7.6 (presentación de los datos experimentales a diferentes frecuencias angulares, concentración y temperatura y aplicación de diferentes modelos). Adicionalmente, para algunos sistemas se muestran los datos experimentales obtenidos bajo el efecto de diferentes valores de pH, tiempo de almacenamiento, etc.

Los datos experimentales y su interpretación se presentan sistemáticamente en varios apartados, en relación a la influencia, a diferentes frecuencias angulares, de i) la concentración y ii) la temperatura sobre los módulos de almacenamiento y de pérdidas y iii) de estas variables en los tiempos de relajación. Los espectros mecánicos (representación conjunta de G' y G'') se mostraran en aquellos casos donde se produzca entrecruzamiento (crossover point) cuyo interés proceda destacar.

7.7.1 Sistemas acuosos de goma guar

Se presentan los espectros mecánicos (módulos de almacenamiento y de pérdidas, G' y G'' vs. frecuencia angular, ω) de los sistemas acuosos de goma guar a diferentes niveles de concentración a temperatura constante y para una concentración determinada, a diferentes temperaturas. Esta etapa inicial de caracterización actúa de referencia para el análisis posterior del efecto de pH, tiempo de envejecimiento y, efecto de mezcla con otros hidrocoloides, azúcares y sal común, entre otros.

7.7.1.1 Efectos de la frecuencia angular, concentración y temperatura. Tiempo de relajación

Previamente a la medición de los espectros mecánicos se realizaron ensayos de barrido de deformación para cada nivel de las variables ensayadas (concentración o temperatura), a la frecuencia estándar de 1 Hz, para determinar el rango de viscoelasticidad lineal. A manera de ejemplo se muestra en la Fig. 7.100, la representación del módulo de almacenamiento (G' , Pa) en función de la amplitud de deformación (γ , %) en el rango de 0,01 a 100% para el sistema acuoso de goma guar de concentración nominal de 10 g L^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

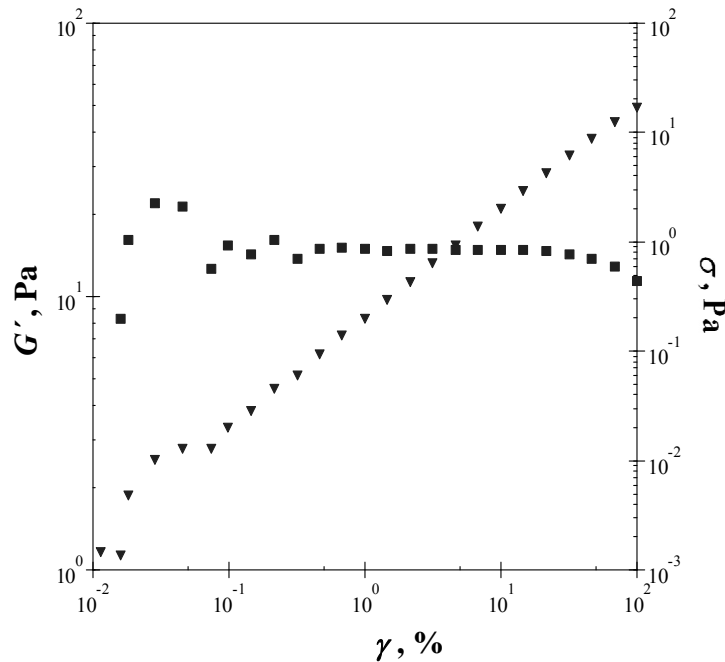


Fig. 7.100. Strain sweep (1 Hz) for the aqueous guar gum system at C_N 10 g L⁻¹, 25 °C. (■) G' , (▼) σ

Es posible observar que la relación lineal entre esfuerzo cortante y deformación se presenta a partir de deformaciones superiores a 0,1%, mientras que la variación de G' con la deformación es lineal hasta valores de deformación del 10%. En consecuencia, los espectros mecánicos se realizaron a una amplitud de deformación del 5% para los sistemas de goma guar en el rango de concentración semidiluido.

Por otra parte, y también a manera de ejemplo, en la Fig. 7.101 se muestra la dependencia cuadrática o lineal de los módulos de almacenamiento y de pérdidas con la frecuencia angular ($G' \propto \omega$ y $G'' \propto \omega^2$), respectivamente. Esta circunstancia se presenta a frecuencias angulares bajas (región terminal del espectro mecánico) y ha sido encontrada por otros autores trabajando con otros hidrocoloides (Schorsch et al., 1997; Wientjes et al., 2000).

Se observa que esta dependencia se satisface con cierta aproximación en ambos casos y puede predecirse el ajuste satisfactorio disponiendo de datos experimentales a frecuencias angulares más bajas (Desbrières et al., 2000). De otra parte, Oblonsek et al. (2003) trabajando con estos sistemas en un rango de concentración mayor, atribuyeron la desviación cuantitativa en estas pendientes a la presencia de impurezas en estos materiales (principalmente proteínas hasta un 6%) y a las interacciones proteína-hidrocoloide.

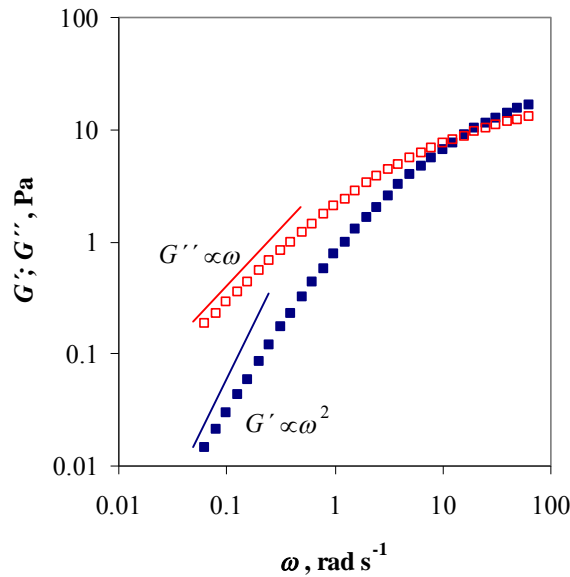


Fig. 7.101. Mechanical spectra of guar gum system at C_N 10 g L⁻¹, 25 °C. Behaviour of G' and G'' at low angular frequencies

i) Los datos experimentales de flujo oscilatorio (G' y G'') fueron obtenidos como función de la frecuencia angular (0,1 a 10 rad s⁻¹), de acuerdo con la Ec. 4.50, para los sistemas acuosos de goma guar de diferente **concentración** nominal (1; 2,5; 5; 7,5 y 10 g L⁻¹ correspondientes a concentraciones efectivas de 0,5; 2,2; 3,7; 5,5 y 7,6 g L⁻¹) a 25 °C, a una amplitud de deformación del 5%. En la Fig. 7.102 se presentan algunos de los sistemas.

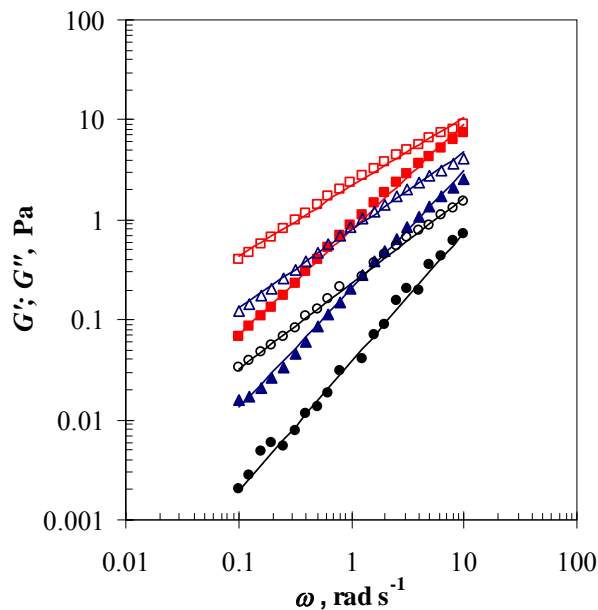


Fig. 7.102. Oscillatory shear experimental data and fit (Eqs. 7.59 to 7.63) for systems of guar gum at different nominal concentrations: (■) 10, (▲) 7,5, (●) 5 g L⁻¹ (G' , full symbols; G'' , empty symbols), at 25 °C. (—) correlation $G', G'' = f(\omega, C)$

Los módulos G' y G'' aumentaron con la frecuencia angular. Los valores de G'' fueron mayores que los de G' a la misma frecuencia angular en todo el rango de esta variable ($0,1-10 \text{ rad s}^{-1}$), indicando un carácter predominantemente viscoso. Este comportamiento se corresponde con la caracterización típica de disoluciones de macromoléculas, donde G'' es mayor que G' , aproximándose entre sí a valores altos de frecuencia (Steffe, 1996; Carreau et al., 1997). La dependencia observada de G' y G'' con ω es diferente para cada uno de los módulos, siendo mayor para G' en todos los sistemas ensayados.

En cuanto al efecto de la concentración de polímero, se observó que los valores de los dos módulos aumentan a medida que aumenta la concentración. Por otra parte, las diferencias entre los valores de G' y G'' disminuyeron con el aumento de esta variable. Particularmente, en los sistemas más concentrados ($C > 5,5 \text{ g L}^{-1}$), a valores elevados de la frecuencia angular la diferencia entre los módulos se reduce, e incluso en algunos casos, dependiendo de la concentración, se produce una inversión en el valor de los módulos, que conduce al establecimiento del punto de entrecruzamiento (no aportado en la Fig. 7.102), e indica un comportamiento de sólido a frecuencias mayores. A su vez, la frecuencia característica (f_c , Hz) en la que $G' = G''$, se corresponde con el tiempo de relajación del polímero. Este comportamiento viscoelástico es acorde con las características de disoluciones semidiluidas de polímero en red que presentan enmarañamientos (Sworn, 2007; Mohammadifar et al., 2006) y sigue las tendencias dadas por otros autores para sistemas de guar en otros rangos de concentración y otros galactomananos (Oblonsek et al. 2003; Ross-Murphy, 1984, Sittikijyothin et al., 2005).

ii) El efecto de la **temperatura** en las funciones del material se investigó para un sistema de referencia de concentración nominal 10 g L^{-1} (concentración efectiva de $7,4 \text{ g L}^{-1}$) a partir de la determinación de los espectros mecánicos a diferentes temperaturas ($5, 15, 25, 35, 45, 55$ y 65 °C) en el rango de frecuencia angular de $0,1$ a $62,8 \text{ rad s}^{-1}$, en condiciones de viscoelasticidad lineal. Las representaciones correspondientes se muestran en la Fig. 7.103 para una selección de temperaturas, a manera de ejemplo.

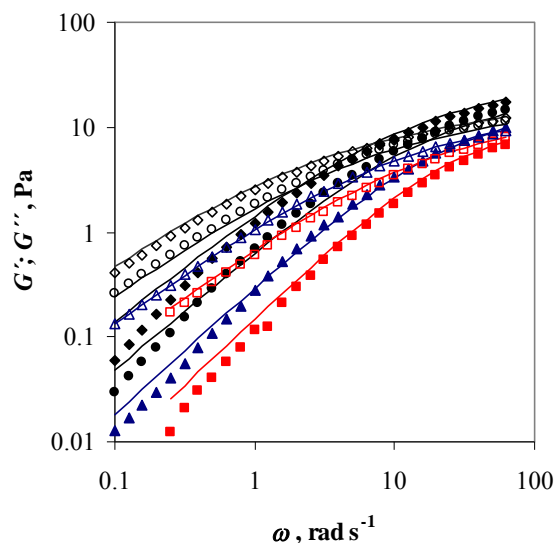


Fig. 7.103. Oscillatory shear experimental data and fit (Eqs. 4.66 and 7.64) for systems of guar gum at $C_N 10 \text{ g L}^{-1}$, at different temperatures: (\blacklozenge) 5 , (\bullet) 25 , (\blacktriangle) 45 , (\blacksquare) 65 °C (G' , full symbols; G'' , empty symbols). (—) correlation $G', G'' = f(\omega, T)$

Los valores de los módulos de almacenamiento y de pérdidas aumentan a medida que lo hace la frecuencia angular. En relación a esta dependencia pueden observarse dos regiones: para frecuencias bajas y medias la dependencia es mayor que para frecuencias medias y altas. Esto es, el aumento de G' y G'' con la frecuencia angular se va reduciendo a medida que crece la segunda variable. A la vez, la proporción a la que se presentan estas dos regiones depende de la temperatura del sistema, de tal forma que la segunda región es cada vez más corta a medida que aumenta la temperatura.

El rango de variación de G' con la frecuencia es mayor que el encontrado para G'' , lo que determina una fuerte dependencia de esta función con la temperatura y la posible existencia de un entrecruzamiento a una frecuencia característica del polímero. Ello provoca un carácter predominantemente elástico a frecuencias superiores. Este tipo de comportamiento ha sido anteriormente descrito en otros estudios con goma guar y otros polímeros que presentan enmarañamientos (Sittikijyothin et al., 2005; Wientjes et al., 2000).

Por otra parte, se observó que el aumento de la temperatura causó en todos los casos una disminución del valor de los módulos G' y G'' . Se han calculado los valores de energía de activación para el flujo (los resultados obtenidos se muestran más adelante conjuntamente con los datos encontrados para los sistemas ternario T-G).

iii) La presencia de puntos de entrecruzamiento en las líneas representativas de los módulos de almacenamiento y de pérdidas permite determinar los **tiempos de relajación** de cada sistema. Esta variable, que viene determinada por una frecuencia angular, además de la temperatura y la concentración, es un parámetro que caracteriza el comportamiento de las disoluciones de polímero semidiluidas que presentan enmarañamientos.

Como se mencionó en el apartado **i)**, los sistemas de goma guar estudiados a 25 °C, presentaron entrecruzamiento solamente a concentraciones mayores de 5,5 g L⁻¹. Por otra parte, como se mencionó en el apartado **ii)**, los sistemas de goma guar estudiados a C_N 10 g L⁻¹ a diferentes temperaturas presentaron entrecruzamiento en el rango de 5 a 45 °C. Para el conjunto de sistemas y condiciones de operación ensayadas se han determinado los valores de la frecuencia angular a los que se produce el entrecruzamiento. A modo de ejemplo, los valores de la frecuencia de entrecruzamiento, así como los valores de G' y G'' correspondientes a diferentes temperaturas para los sistemas de goma guar de concentración nominal de 10 g L⁻¹, se representan en la Fig. 7.104.

Las frecuencias de entrecruzamiento estuvieron de acuerdo con los ensayos transitorios (*transient tests*) en modo rotacional (η vs. t a velocidad de cizalla constante), en los que se obtuvo, en general, un tiempo superior para el establecimiento del estado estacionario.

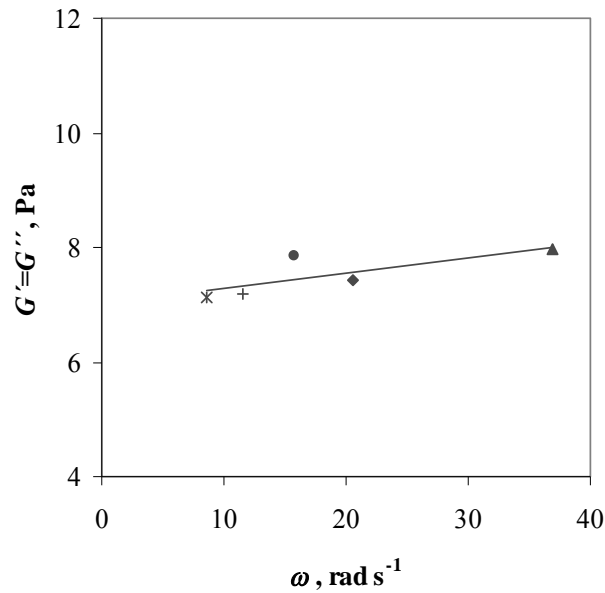


Fig. 7.104. Crossover frequency and $G' = G''$ values for guar gum systems $C_N 10 \text{ g L}^{-1}$, at different temperatures: (*) 5, (+) 15, (•) 25, (♦) 35, (▲) 45 °C.

A partir de la inversa de los valores obtenidos para la frecuencia de entrecruzamiento pueden extraerse los valores de los tiempos de relajación (τ , s), característicos del polímero para cada concentración y temperatura. Se encontró que existe una dependencia de este parámetro con la temperatura (Fig. 7.105), esto es, los tiempos de relajación disminuyen con el aumento de la temperatura (Ec. 7.58).

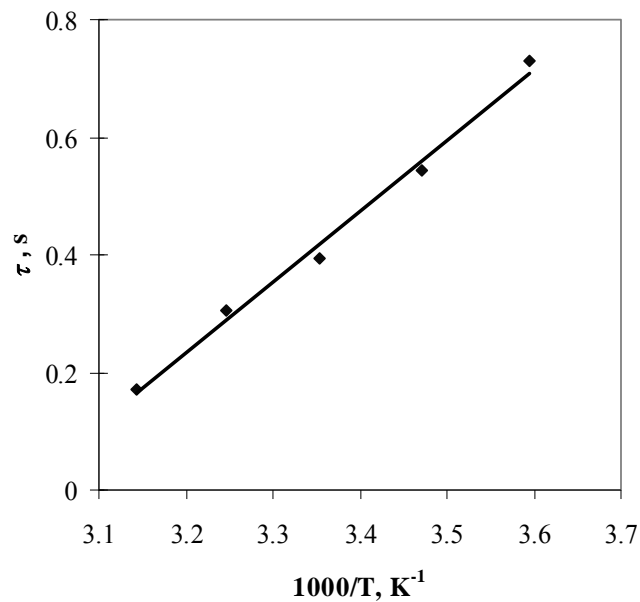


Fig. 7.105. Relaxation time as function of temperature for guar gum systems $C_N 10 \text{ g L}^{-1}$

$$\tau = (1200 / T) - 3,62 \quad R^2 = 0,99 \quad (7.58)$$

Alternativamente, el carácter viscoelástico puede expresarse a través de la tangente del ángulo de fase ($\tan \delta$, -; Ec. 4.55), lo que constituye una nueva función del material. La Fig. 7.106 muestra las frecuencias de entrecruzamiento para los sistemas de goma guar mediante la representación de los valores de $\tan \delta$ en función de la frecuencia angular.

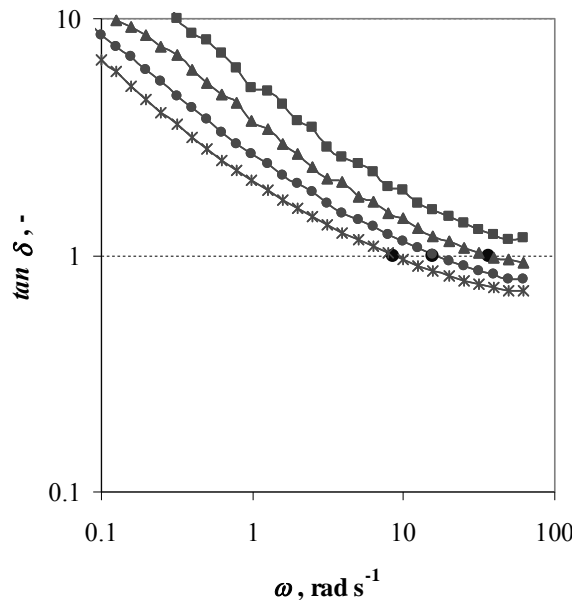


Fig. 7.106. Values of $\tan \delta$ as function of angular frequency for guar gum systems C_N 10 g L⁻¹, at different temperatures: (*) 5, (•) 25, (▲) 45, (■) 65 °C. (•) crossover frequency at $\tan \delta=1$

7.7.1.2 Modelización de los espectros mecánicos

i) Los datos experimentales obtenidos mediante los ensayos dinámicos fueron satisfactoriamente correlacionados en función de la frecuencia angular en el rango de 0,1 a 10 rad s⁻¹ para cada concentración mediante una regresión lineal del tipo:

$$\log(G', G'') = \log(K', K'') + (n', n'') \log(\omega) \tag{7.59}$$

donde K' y K'' son los valores correspondientes a la frecuencia angular de 1 rad s⁻¹ y n' y n'' son las pendientes correspondientes a los ajustes del módulo de almacenamiento y de pérdidas, respectivamente (Tabla 7.41).

Table 7.41. Fitting parameters of the Eq. 7.59 for aqueous guar gum systems at different concentrations, at 25 °C. $G', G'' = f(\omega)_C$

$C, g L^{-1}$	G'			G''		
	$\log K'$	n'	R^2	$\log K''$	n''	R^2
7.6	-0.09 ± 0.00	1.05 ± 0.01	0.999	0.33 ± 0.01	0.69 ± 0.01	0.999
5.5	-0.70 ± 0.01	1.19 ± 0.01	0.999	-0.11 ± 0.01	0.79 ± 0.01	0.998
3.7	-1.41 ± 0.02	1.29 ± 0.02	0.995	-0.63 ± 0.01	0.86 ± 0.02	0.996
2.2	-2.46 ± 0.01	0.54 ± 0.03	0.973	-1.68 ± 0.02	0.86 ± 0.01	0.993

Resultados e Interpretación

El análisis de estos datos indica que en todos los casos K' y K'' aumentaron significativamente ($p < 0,05$, sección 5.3) con el aumento de la concentración, lo que muestra que los valores de ambos módulos están claramente relacionados con la concentración de biopolímero.

Los valores de las pendientes n' y n'' disminuyeron significativamente con el aumento de la concentración, a excepción del sistema de más baja concentración en el que se obtuvieron valores muy bajos probablemente debido a que se encuentran en el límite inferior del rango de sensibilidad de “torque” del equipo.

Los parámetros de la Ec. 7.59 se correlacionaron satisfactoriamente con la concentración de goma en el rango 3,7 a 7,6 g L⁻¹, empleando las siguientes ecuaciones:

$$\log(K') = -3,817 + 4,222 \log(C) \quad R^2 = 0,999 \quad (7.60)$$

$$\log(K'') = -2,384 + 3,085 \log(C) \quad R^2 = 0,999 \quad (7.61)$$

$$n' = 1,014 - 0,042C \quad R^2 = 0,999 \quad (7.62)$$

$$n'' = 1,522 - 0,061C \quad R^2 = 0,999 \quad (7.63)$$

La introducción de estas expresiones en la Ec. 7.59 permite la estimación de los parámetros reológicos como función de la concentración y la frecuencia angular, simultáneamente. Las desviaciones máximas relativas entre los datos experimentales y los valores calculados de G' y G'' mediante las Ecs. 7.59 a 7.63, fueron del 9 y 6%, respectivamente. Las correlaciones se presentan a través de líneas continuas en la Fig. 7.102 a diferentes concentraciones, donde se puede observar la bondad de los ajustes.

ii) Los datos experimentales de los módulos G' y G'' fueron tratados mediante la Ec. 4.66 para obtener una función con la frecuencia angular en el rango 0,1-62,8 rad s⁻¹, para cada temperatura. Los parámetros obtenidos de las correlaciones de G' y G'' se presentan diferentes temperaturas, en la Tabla 7.42.

Table 7.42. Fitting parameters of the generic simple Maxwell model (Eq. 4.66) for guar systems at C_N 10 g L⁻¹, at each temperature. $G', G'' = f(\omega)_T$

$T, ^\circ\text{C}$	a'	b'	c'	d'	$R^2, -$	a''	b''	c''	d''	$R^2, -$
5	1.3856	1.0717	0.1307	0.9147	0.996	4.0974	0.9423	0.6324	0.7761	0.997
15	1.0241	1.0862	0.1079	0.9213	0.998	2.9614	0.9172	0.4386	0.7701	0.996
25	0.8673	1.1089	0.0754	0.9726	0.994	2.5113	0.9403	0.3722	0.7871	0.991
35	0.5265	1.2233	0.0967	0.9773	0.997	1.9354	0.9826	0.3581	0.8064	0.996
45	0.3263	1.1939	0.0430	1.0703	0.996	1.3406	0.9716	0.2597	0.7976	0.998
55	0.2045	1.2327	0.0253	1.1645	0.997	0.9851	0.9864	0.2041	0.8062	0.997
65	0.1289	1.2954	0.0234	1.1763	0.998	0.7006	0.9772	0.1447	0.8044	0.996

Los parámetros a' , c' , a'' y c'' presentaron, en general, una tendencia de disminución y los exponentes b' y d' una tendencia de aumento con el incremento de la temperatura, mientras que los parámetros b'' y d'' presentaron muy poca variación y podrían ser considerados constantes ($0,960 \pm 0,026$ y $0,793 \pm 0,015$, respectivamente). Los exponentes b' y d' obtenidos fueron diferentes de 2 (exponente del modelo de Maxwell simple original) y diferentes entre sí, lo que dificulta la aplicación de este modelo (Ec. 4.64 y 4.65).

De forma análoga al análisis del efecto de la temperatura sobre la viscosidad aparente, la dependencia de Arrhenius de cada uno de los parámetros de la función G' , $G'' = f(\omega)$ con la temperatura es un forma útil de describir con precisión aceptable este efecto. De esta forma, cada uno de los parámetros se correlacionó con la temperatura para obtener la función conjunta G' , $G'' = f(\omega, T)$ de ocho y seis parámetros para G' y G'' , respectivamente, mediante la función exponencial, expresada en este caso, según la Ec. 7.64.

$$x = x_1 10^{(x_2/T)} \tag{7.64}$$

donde x corresponde a cualquiera de los parámetros a , b , c y d y x_1 y x_2 son el factor preexponencial y la pendiente de la correlación de cada parámetro con la temperatura, respectivamente. Los parámetros obtenidos se presentan conjuntamente para G' y G'' en la Tabla 7.43.

Table 7.43. Fitting parameters of the function G' , $G'' = f(\omega, T)$ (Eq. 4.66 and 7.64) for guar systems at $C_N 10 \text{ g L}^{-1}$

	a'_1	a'_2	b'_1	b'_2	c'_1	c'_2	d'_1	d'_2
R^2	$2.28 \cdot 10^{-6}$	1631.10	3.06	-127.83	$5.17 \cdot 10^{-6}$	1246.60	4.22	188.47
	0.97		0.93		0.88		0.92	
	a''_1	a''_2	b''		c''_1	c''_2	d''	
R^2	$2.54 \cdot 10^{-4}$	1179.30	0.960 ± 0.026		$3.21 \cdot 10^{-4}$	916.26	0.793 ± 0.015	
	0.98		--		0.96		--	

La función propuesta predice el espectro mecánico del sistema de goma guar a diferentes frecuencias angulares y temperaturas. Las representaciones correspondientes se muestran, mediante líneas, junto con los datos experimentales en la Fig. 7.103. Las desviaciones porcentuales máximas, entre datos experimentales y calculados, son aceptables para ambos módulos (Fig. 7.107).

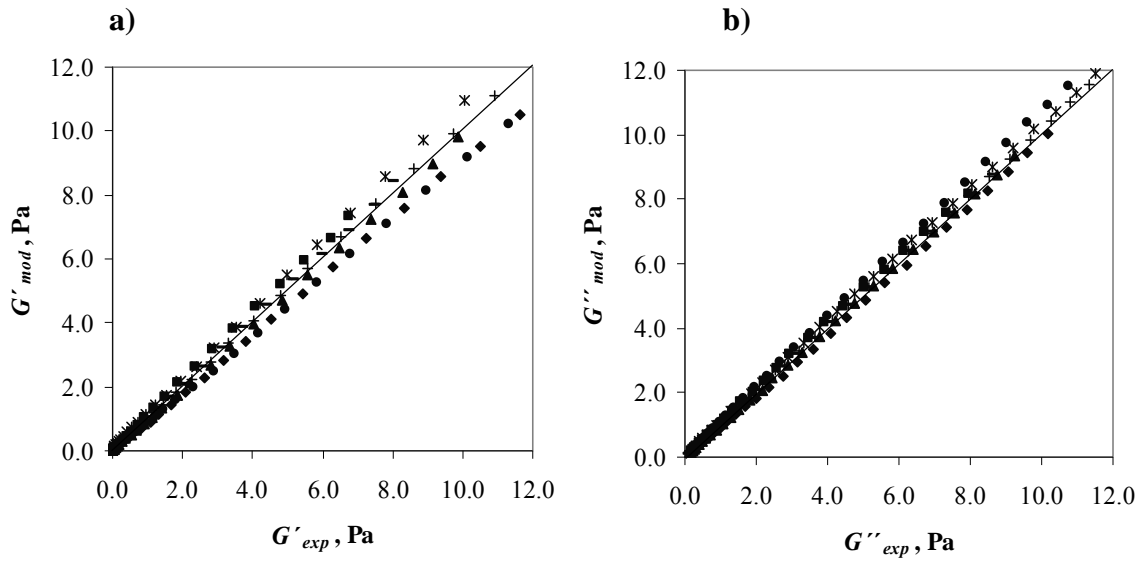


Fig. 7.107. Regression of the experimental storage and loss modulus vs. calculated values by Eqs. 4.66 y 7.64, for guar gum systems at C_N 10 g L⁻¹, at different temperatures: (*) 5, (+) 15, (•) 25, (◆) 35, (▲) 45, (-) 55, (■) 65 °C, a) G' , b) G''

7.7.1.3 Viscosidad compleja: Regla de Cox-Merz

A partir de la combinación de los valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas se obtienen numerosas funciones del material dependientes de la frecuencia, como la viscosidad compleja (η^* , Pa s), definida por la Ec. 4.52. Las Figs. 7.108 y 7.109 muestran los valores de la viscosidad compleja obtenidos en flujo oscilatorio para los sistemas ensayados a diferentes concentraciones y temperaturas, respectivamente. La dependencia $\eta^* = f(\omega)$ indica que la viscosidad compleja disminuye con el aumento de la frecuencia angular, en correspondencia con el comportamiento viscoelástico de los sistemas que presentan enmarañamientos a $c > c^*$ (Sworn, 2007).

En las representaciones Figs. 7.108 y 7.109 se muestran, conjuntamente con la viscosidad compleja, los valores de la viscosidad aparente obtenidos anteriormente (sección 7.4.1). A pesar de que los rangos de frecuencia angular están limitados por la condición de viscoelasticidad lineal, fue posible verificar que, independientemente de la concentración de polímero o de la temperatura de operación, los sistemas siguen con buena aproximación la regla de Cox-Merz (Ec. 4.58). Es conocido que este tipo de sistemas a $c > c^*$ cumplen el principio de superposición de Cox-Merz (Cox y Merz, 1958).

La correspondencia aceptable entre η y η^* fue anteriormente evaluada para otros galactomananos y otras condiciones (Sittikijyothin et al., 2005). A partir de estos resultados se puede concluir que no tiene lugar ninguna alteración de la estructura del polímero a pesar de las grandes deformaciones aplicadas en los ensayos en flujo estacionario.

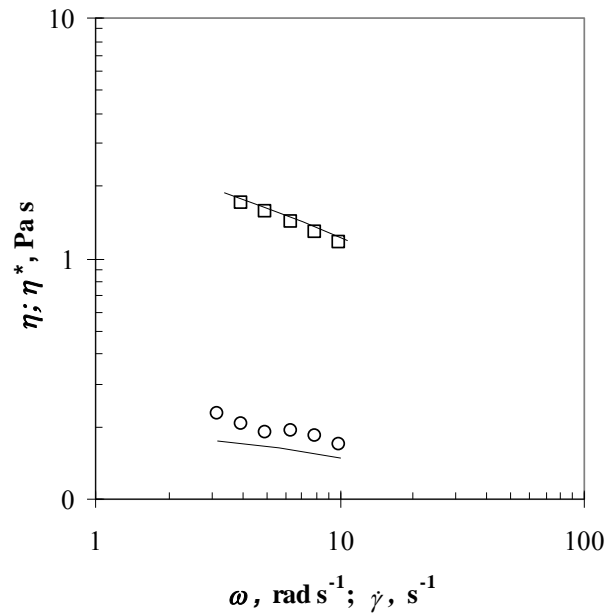


Fig. 7.108. Cox-Merz relationships for complex and apparent viscosity for systems of guar gum at different concentrations: (\square) 7.6, (\circ) 3.7 g L⁻¹, at 25 °C, (—) steady shear data.

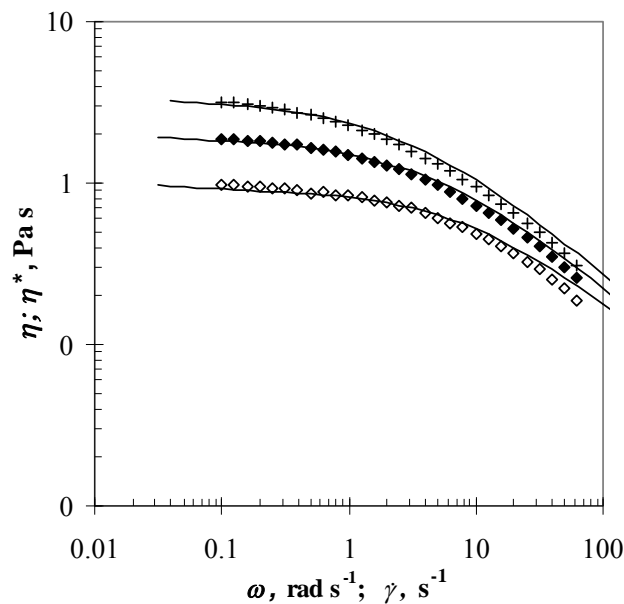


Fig. 7.109. Cox-Merz relationships for complex and apparent viscosity for guar gum systems C_N 10 g L⁻¹, at different temperatures: dynamic shear data: (+) 15, (\blacklozenge) 35, (\diamond) 55 °C, (—) steady shear data

7.7.1.4 Efecto del pH

Considerando que la influencia del pH está relacionada con cambios en la conformación molecular, procesos de degradación hidrolítica o interacciones electrostáticas, se espera que el efecto observado en los ensayos oscilatorios sea similar a los resultados obtenidos y a las tendencias observadas en el estudio del efecto del pH en la viscosidad

aparente en flujo estacionario en estos sistemas. Asimismo, la cuantificación de los componentes elástico y viscoso a través de las funciones G' y G'' permitió evaluar cómo afecta la variación del pH a estos parámetros así como al tiempo de relajación.

Los datos experimentales de los módulos de almacenamiento y de pérdidas en función de la frecuencia angular para los sistemas acuosos de goma guar a concentración nominal de 10 g L^{-1} (concentración efectiva $8,6 \text{ g L}^{-1}$), a tres valores de pH a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, se presentan en la Fig. 7.110.

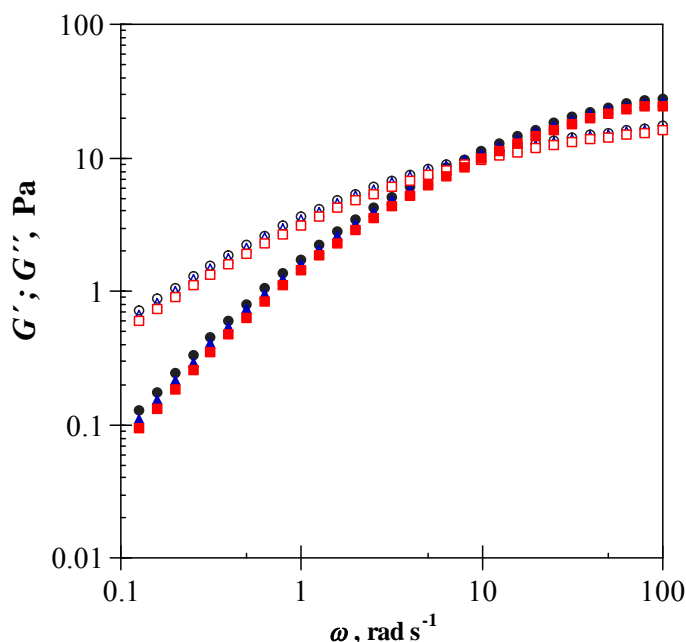


Fig. 7.110. Oscillatory shear experimental data for systems of guar gum at C_N 10 g L^{-1} and different pH values: (\bullet) 6; (\blacktriangle) 4; (\blacksquare) 2 (G' , full symbols; G'' , empty symbols), at $25 \text{ }^\circ\text{C}$

La disminución del valor de pH causó una ligera disminución progresiva del valor de los módulos G' y G'' , manteniendo sin cambios la dependencia de estas funciones con la frecuencia angular observada al pH natural del sistema (pH 6). Cuantitativamente, la variación relativa estimada al valor de pH más bajo respecto al pH natural del sistema fue mayor en todos los casos para G' y mayor a valores de frecuencia angular bajos. Así, a pH 2, el valor de G' desciende entre un 11 y un 27% a altas y bajas frecuencias, respectivamente, frente a una variación de G'' entre un 7 y un 17%.

Los espectros mecánicos de los sistemas de goma guar se correlacionaron a través de la Ec. 4.66 y se aplicó al conjunto de parámetros obtenido el análisis de varianza de una vía para la comparación de medias (test de Duncan). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7.44, en la que se puede observar que, en general, las medias de los parámetros a' , b' , c' y d' , correspondientes al módulo de almacenamiento no presentaron diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) a pH 2 y 4, mientras que sí existen diferencias significativas respecto a pH 6, valor natural, de las dispersiones. En contraste, los parámetros correspondientes al módulo de pérdidas (a'' , b'' , c'' y d'') a los diferentes niveles de pH ensayados, 2, 4 y 6, no presentaron diferencias entre sí.

Table 7.44. Fitting parameters of Eq. 4.66 for guar gum systems (C_N 10 g L⁻¹) and different pH values. G' ; $G'' = f(\omega)_{pH}$

pH	a'	b'	c'	d'
6.0	2.062 ^a ± 0.108	1.128 ± 0.009	0.181 ^a ± 0.000	0.902 ^b ± 0.007
4.0	1.879 ^{a,b} ± 0.079	1.128 ± 0.006	0.160 ^b ± 0.008	0.919 ^a ± 0.001
2.0	1.665 ^b ± 0.063	1.127 ± 0.000	0.154 ^b ± 0.006	0.911 ^{a,b} ± 0.003
	a''	b''	c''	d''
6.0	5.295 ± 0.423	0.897 ± 0.014	0.484 ± 0.051	0.786 ± 0.003
4.0	5.114 ± 0.070	0.917 ± 0.013	0.498 ± 0.017	0.797 ± 0.004
2.0	4.618 ± 0.024	0.923 ± 0.021	0.482 ± 0.038	0.798 ± 0.005

Values in a column followed by different superscript letters are significantly ($\alpha < 0.05$) different (Duncan's test). Values in the same column without letter did not show significant differences at the tested pH values. Mean value ± standard deviation.

En la Fig. 7.111, se presentan simultáneamente los datos experimentales en flujo estacionario y flujo oscilatorio para los valores de pH de 2 y 6, donde se observa que la relación de Cox-Merz, una vez más, se cumple aceptablemente en todo el rango. Los valores de viscosidad compleja disminuyeron con la misma tendencia que la mostrada por los módulos G' y G'' , siendo la variación relativa estimada a pH 2 entre 10 y 17%, aproximadamente.

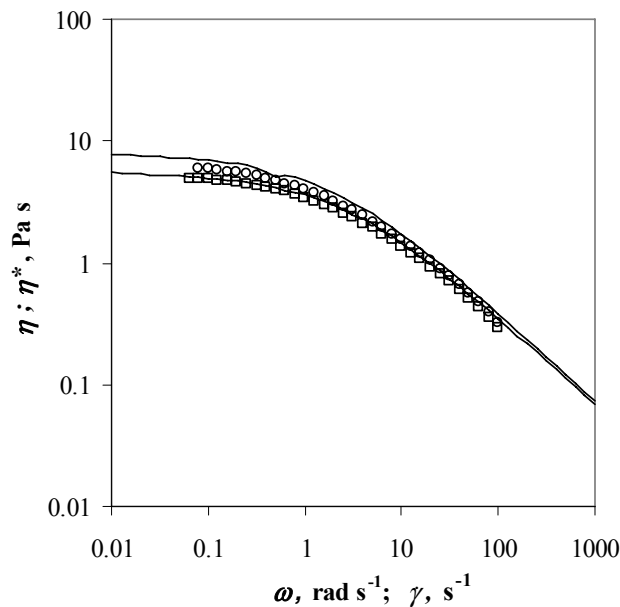


Fig. 7.111. Cox-Merz relationships for complex and apparent viscosity for systems of guar gum C_N 10 g L⁻¹ at different pH values: dynamic shear data: (o) 6; (□) 2, (—) steady shear data, at 25 °C.

7.7.2 Sistemas acuosos de goma tragacanto

Los espectros mecánicos (G' y G'' vs. ω) de los sistemas acuosos de goma tragacanto a diferentes niveles de concentración a 25 °C y a diferentes temperaturas a concentración nominal de polímero de 10 g L⁻¹, se presentan en los apartados i) y ii), respectivamente. Esta etapa inicial de caracterización permitió el análisis posterior del efecto de pH, del tiempo de envejecimiento y del efecto de mezcla con otros hidrocoloides, azúcares y sal común, entre otros.

7.7.2.1 Efectos de la frecuencia angular, concentración y temperatura. Tiempo de relajación

i) Los espectros mecánicos de las dispersiones acuosas de goma tragacanto de diferente **concentración** nominal de polímero (1; 2,5; 5; 7,5 y 10 g L⁻¹, correspondiente a concentraciones efectivas de 1,4; 2,3; 5,1; 6,9 y 9,0 g L⁻¹, rango semidiluido) fueron determinados a una amplitud de deformación del 5%, a 25 °C (Fig. 7.112).

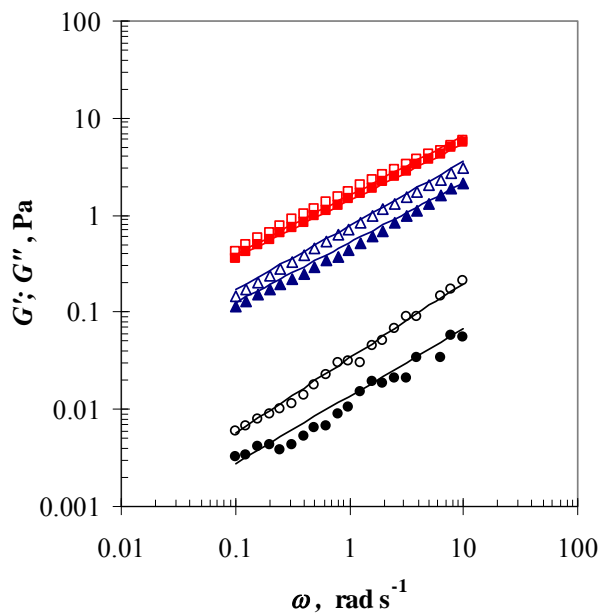


Fig. 7.112. Oscillatory shear experimental data and fit (Eqs. 7.59 and 7.65 to 7.68) for systems of tragacanth gum at different nominal concentrations: (■) 10 (▲) 7.5, (●) 2.5 g L⁻¹ (G' , full symbols; G'' , empty symbols), at 25 °C. (—) correlation $G', G'' = f(\omega, C)$

Los valores de G' y G'' aumentaron con el aumento de la frecuencia angular y en todos los casos se observó un predominio del carácter viscoso $G'' > G'$, en todo el rango de frecuencia evaluado.

El grado de dependencia con la frecuencia angular es similar (ligeramente superior para G') para ambos módulos; las diferencias entre los valores a la misma frecuencia se hacen menores conforme aumenta la concentración. Trabajando con sistemas de goma tragacanto a concentración nominal de 10 g L⁻¹ Mohammadifar et al. (2006) determinaron un comportamiento reológico de gel débil, con G' ligeramente superior a

G'' en todo el rango de frecuencia angular (0,01 a 100 rad s^{-1} , γ 0,3 %), así como valores de hasta un orden de magnitud superiores a los obtenidos en este estudio. Asimismo, es de mencionar que el espectro mecánico del sistema C_N 10 g L^{-1} (Fig. 7.112) se corresponde cualitativa y cuantitativamente con el sistema en presencia de 0,1 M NaCl presentado del estudio en mención. Una explicación a estas diferencias puede encontrarse en el origen diferente de las muestras y la variación significativa que se presenta entre las diferentes especies de *Astragalus*, así como en la sensibilidad en la viscosidad aparente que presenta este material a la presencia de electrolitos (Balaghi et al., 2009; Mohammadifar et al., 2006). En relación al espectro mecánico de cada una de las fracciones, es posible plantear que el material estudiado por Mohammadifar et al. (2006) tiene un contenido mayor de la fracción soluble (basorina), en comparación con la muestra empleada en este trabajo. Esto explica los valores mayores de los módulos G' y G'' , así como la dependencia de éstos con la frecuencia angular. Para efectos de comparación directa no se dispone en la bibliografía de estudios reológicos con materiales comerciales, como el empleado.

ii) El efecto de la **temperatura** en el comportamiento viscoelástico de los sistemas acuosos de goma tragacanto a una concentración nominal de polímero determinada (10 g L^{-1} , equivalente a una concentración efectiva de 8,6 g L^{-1}) fue evaluado mediante la determinación de los espectros mecánicos en el rango 5 a 65 $^{\circ}\text{C}$, mostrando los datos obtenidos para algunas temperaturas en la Fig. 7.113.

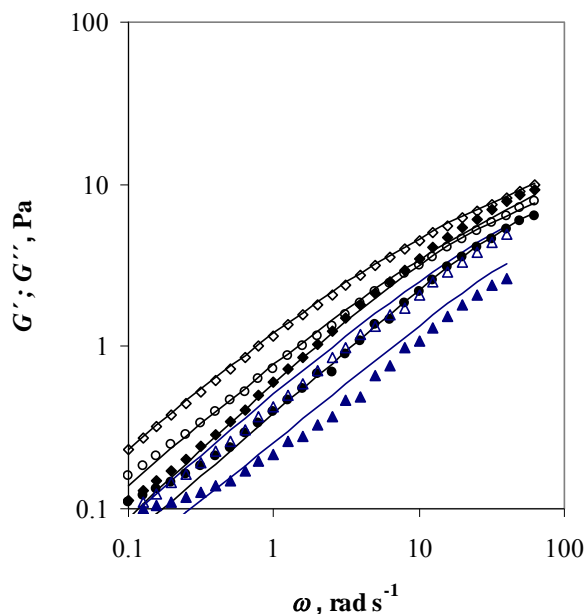


Fig. 7.113. Oscillatory shear experimental data and fit (Eqs. 4.66; 7.64 and Table 7.44) for systems of tragacanth gum C_N 10 g L^{-1} , at different temperatures: (\blacklozenge) 5, (\bullet) 25, (\blacktriangle) 45 $^{\circ}\text{C}$ (G' , full symbols; G'' , empty symbols). (—) correlation $G', G'' = f(\omega, T)$

El carácter de las dispersiones de goma tragacanto es predominantemente viscoso en todo el rango de frecuencia angular y temperaturas ensayados, de forma que no presenta punto de entrecruzamiento. La dependencia de los módulos G' y G'' fue de aumento con la frecuencia angular y de disminución con el aumento de temperatura, en todos los casos.

La dependencia de los módulos G' y G'' con la temperatura puede ser establecida mediante la ecuación de Arrhenius y obtenerse, en consecuencia la energía de activación para diferentes valores particulares de la frecuencia angular. A efecto de poder establecer un análisis conjunto, este estudio se presentará más adelante (sección 7.8.2) junto con los sistemas ternarios.

iii) Los sistemas en los rangos de frecuencias angulares, concentraciones y temperaturas ensayados no presentaron el entrecruzamiento de los módulos de almacenamiento y de pérdidas característico de las disoluciones de polímero semidiluidas que presentan enmarañamientos, exhibiendo con esto, un comportamiento predominantemente viscoso. Estos resultados se han encontrado en correspondencia con otros estudios realizados con muestras de goma tragacanto a concentración nominal de polímero de 10 g L^{-1} (Mohammadifar et al., 2006). Este estudio compara los espectros mecánicos de cada una de las fracciones, encontrando que a diferencia del componente soluble, la fracción mayoritaria (componente insoluble) no presenta entrecruzamiento entre los módulos G' y G'' , lo que explica la ausencia de entrecruzamiento en el espectro mecánico de la goma y los valores de G' y G'' intermedios a los correspondientes a cada una de las fracciones.

La representación de la función $\tan \delta = f(\omega)$ para dos temperaturas (Fig. 7.114) ilustra de forma indirecta, la tendencia de variación de los módulos con la frecuencia angular y el efecto de la temperatura sobre esta dependencia. Se observa que en todo el rango de frecuencia el valor de $\tan \delta$ es superior a la unidad, indicando que el comportamiento es típicamente viscoso. Asimismo, se observa que a diferentes temperaturas se presenta un máximo (debido a la disminución de la velocidad de cambio del módulo de almacenamiento con la frecuencia angular), que se desplaza a frecuencias más altas con el aumento de la temperatura.

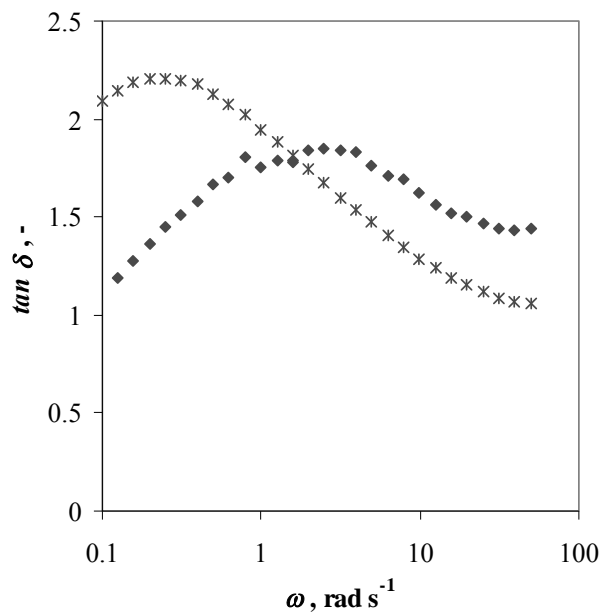


Fig. 7.114. $\tan \delta$ as function of angular frequency for tragacanth gum systems $C_N 10 \text{ g L}^{-1}$, at different temperatures: (*) 5, (♦) 35 °C

7.7.2.2 Modelización de los espectros mecánicos

i) La correlación (Ec. 7.59) aplicada a los datos de flujo oscilatorio de los sistemas de goma guar también ajustó satisfactoriamente los datos correspondientes a los sistemas de goma tragacanto a cada **concentración**, en el rango de frecuencia angular de 0,1 a 10 rd s⁻¹, obteniendo los parámetros reunidos en la Tabla. 7.45.

Table 7.45. Fitting parameters of the Eq. 7.59 for aqueous tragacanth gum systems at different concentrations, at 25 °C

<i>C, g L⁻¹</i>	<i>G'</i>			<i>G''</i>		
	<i>log K'</i>	<i>n'</i>	<i>R²</i>	<i>log K''</i>	<i>n''</i>	<i>R²</i>
9.0	0.10 ± 0.01	0.59 ± 0.01	0.999	0.25 ± 0.00	0.59 ± 0.01	0.998
6.9	-0.35 ± 0.01	0.61 ± 0.02	0.998	-0.14 ± 0.01	0.68 ± 0.01	0.998
2.3	-1.95 ± 0.02	0.69 ± 0.03	0.970	-1.52 ± 0.02	0.76 ± 0.02	0.985
1.4	-2.50 ± 0.03	0.71 ± 0.02	0.976	-2.05 ± 0.01	0.79 ± 0.01	0.996

Las tendencias de estos parámetros con la concentración de polímero es del mismo tipo de aquellas descritas para los sistemas de goma guar (sección 7.7.1). Los valores de las pendientes disminuyeron significativamente con un incremento en la concentración de goma tragacanto en todo el rango de concentraciones ensayado. Asimismo, se empleó una función lineal para establecer la correlación de los parámetros con la concentración según:

$$\log(K') = -3,063 + 3,315 \log(C) \quad R^2=0,995 \quad (7.65)$$

$$\log(K'') = -2,505 + 2,856 \log(C) \quad R^2=0,998 \quad (7.66)$$

$$n' = 0,729 - 0,017C \quad R^2=0,985 \quad (7.67)$$

$$n'' = 0,823 - 0,024C \quad R^2=0,975 \quad (7.68)$$

Las líneas de correlación del modelo propuesto para estimar el valor de los módulos *G'* y *G''* en función de la frecuencia angular y la concentración de polímero están representadas en la Fig. 7.111. La desviación máxima relativa entre los datos experimentales y los valores calculados de *G'* y *G''* fue de 12 y 9%, respectivamente, considerándose una herramienta de predicción del espectro mecánico de estos sistemas de precisión aceptable.

Adicionalmente, se determinó la dependencia característica *G'(ω)* y *G''(ω)* en la zona terminal del espectro (0,062-0,125 rad s⁻¹), obteniendo valores de la pendiente de 0,36 y 0,61, respectivamente, que difieren de los aportados por otros autores para disoluciones de polímeros que presentan enmarañamientos (Schorsch et al., 1997; Wientjes et al., 2000).

Resultados e Interpretación

ii) El tratamiento aplicado a los datos obtenidos a diferente **temperatura** para el tragacanto fue del mismo tipo que el previamente descrito en el apartado 7.7.1.2 ii), para los sistemas de goma guar. La Ec. 4.66 demostró ser la función con menor número de parámetros que alcanza un ajuste satisfactorio de los datos en el rango de condiciones de ω a cada T ensayado. Los parámetros calculados se presentan en la Tabla 7.46.

Table 7.46. Fitting parameters of the generic simple Maxwell model (Eq. 4.66) for tragacanth systems at C_N 10 g L⁻¹, at each temperature. G' , $G'' = f(\omega)_T$

$T, ^\circ\text{C}$	a'	b'	c'	d'	R^2	a''	b''	c''	d''	R^2
5	0.6142	0.8088	0.0130	1.0207	0.999	1.5148	0.7892	0.2939	0.5639	0.997
15	0.5335	0.7766	0.0066	1.0472	0.993	1.2560	0.8095	0.2862	0.5582	0.995
25	0.3691	0.8755	0.0353	0.8705	0.996	0.9639	0.8183	0.2960	0.5268	0.999
35	0.3375	0.7540	0.0019	1.3542	0.999	0.7370	0.7766	0.1360	0.5648	0.996
45	0.1923	0.7799	0.0007	1.6468	0.995	0.4416	0.7281	0.0193	0.7505	0.999

Los valores que tomaron algunos parámetros permite, con suficiente aproximación, tomar valores promediados para algunos casos, así b' tomó un valor promedio de 0,770 y b'' toma un valor medio de 0,800. Los parámetros restantes se han correlacionado con la temperatura mediante la aplicación de una correlación tipo Arrhenius (Ec. 7.64) con la temperatura, obteniéndose ajustes aceptables en todos los casos.

La función compuesta G' , $G'' = f(\omega, T)$ obtenida por sustitución de los parámetros obtenidos en las ecuaciones 4.66 y 7.64 reproduce con cierta aproximación los datos, como se puede apreciar en la representación conjunta en la Fig. 7.113 y en la gráfica de regresión entre datos experimentales y calculados por la función propuesta (Fig. 7.115).

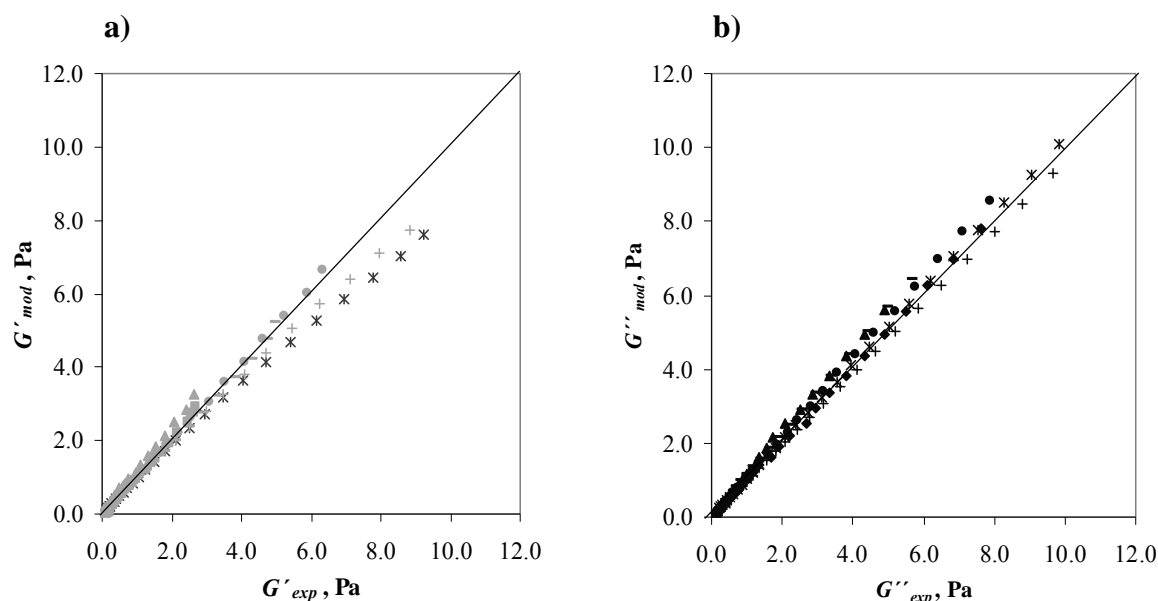


Fig. 7.115. Regression of the experimental storage and loss modulus vs. calculated values by Eqs. 4.66 and 7.64, for tragacanth gum systems at C_N 10 g L⁻¹, at different temperatures: (*) 5, (+) 15, (•) 25, (♦) 35, (▲) 45 °C. a) G' , b) G''

7.7.2.3 Viscosidad compleja: Regla de Cox-Merz

La viscosidad compleja, obtenida a partir de G' y G'' fue analizada en función de la frecuencia en los diferentes sistemas (efecto de la concentración a 25 °C y de la temperatura a C_N 10 g L⁻¹). La dependencia $\eta^* = f(\omega)$ fue análoga a la descrita para las curvas de flujo para los mismos sistemas y condiciones de operación y se estableció la comparación correspondiente a través de la relación de Cox-Merz (Figs. 7.116 y 7.117).

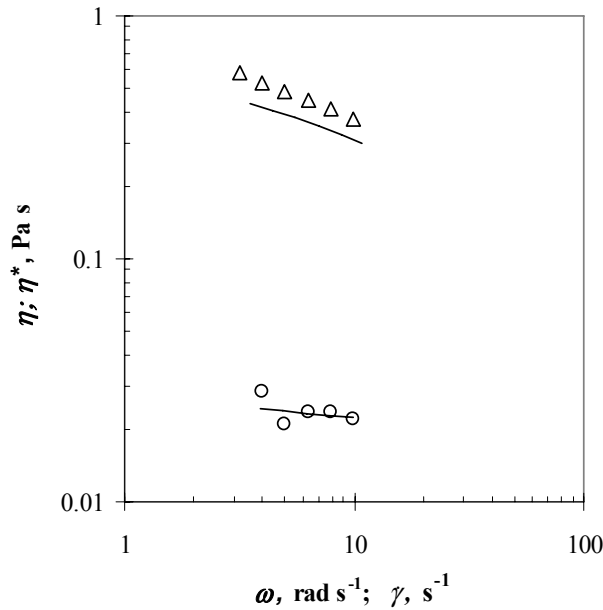


Fig. 7.116. Cox-Merz relationships for complex and apparent viscosity for systems of tragacanth gum at different effective concentrations: (Δ) 6.9, (o) 2.3 g L⁻¹, at 25 °C, (—) steady shear data

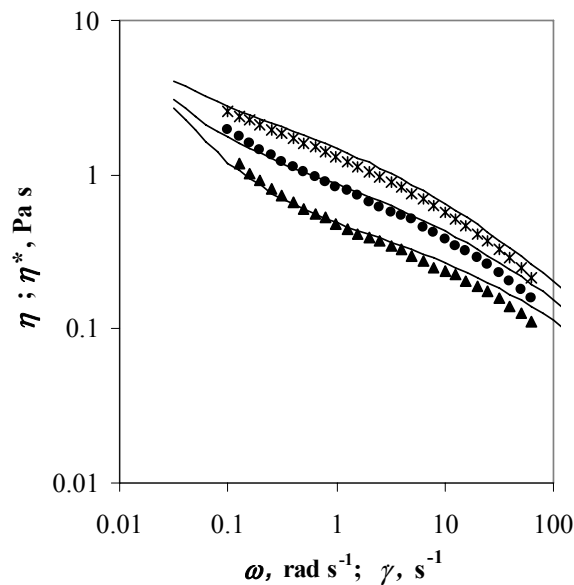


Fig. 7.117. Cox-Merz relationships for complex and apparent viscosity for systems of tragacanth gum C_N 10 g L⁻¹ at different temperatures: (*) 5, (●) 25, (▲) 45 °C, (—) steady shear data

En general, se apreció una correspondencia aceptable entre las dos funciones, con alguna desviación a altas concentraciones de polímero o a valores altos de frecuencia angular. Estas desviaciones han sido encontradas por otros autores, trabajando con otros hidrocoloides (Sittikijyothin et al, 2005) y corresponden a divergencias graduales más acentuadas para η^* , debidas a las diferencias que existen en los movimientos moleculares en cada modo de ensayo (estacionario u oscilatorio) (Ferry, 1980).

7.7.2.4 Efecto del pH

Los espectros mecánicos de las dispersiones de goma tragacanto de concentración nominal 10 g L^{-1} (concentración efectiva $8,6 \text{ g L}^{-1}$) se determinaron a tres niveles de pH (2; 4 y 6), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados encontrados se presentan en la Fig. 7.118 para los módulos de almacenamiento y de pérdidas. Para ambos parámetros, G' y G'' , se encuentran diferencias apreciables al pasar de pH 2 a pHs 4 y 6 (entre éstos no existen diferencias importantes en la región de frecuencias angulares más altas). En cualquier caso hay una tendencia asintótica, dentro del rango ensayado, de aumento de G' y G'' a medida que aumenta el pH.

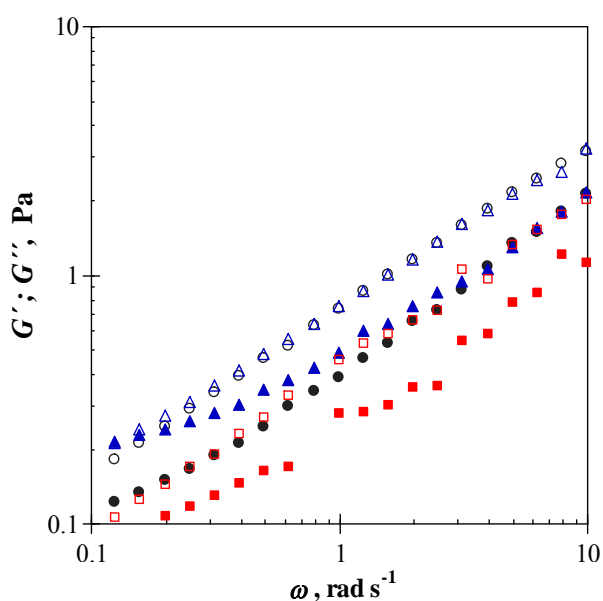


Fig. 7.118. Oscillatory shear experimental data for systems of tragacanth gum at $C_N 10 \text{ g L}^{-1}$ and different pH values: (\bullet) 6, (\blacktriangle) 4, (\blacksquare) 2 (G' , full symbols; G'' , empty symbols), at $25 \text{ }^\circ\text{C}$

El conocimiento de los parámetros G' y G'' permitió obtener la viscosidad compleja, η^* , a través de la Ec. 4.51 y 4.52. Establecida la comparación de la viscosidad compleja y de la viscosidad aparente obtenida anteriormente para el mismo sistema tragacanto y condiciones de operación, se observó una buena superposición para todos los pH ensayados (2; 4 y 6), lo que es una indicación de la regla de Cox-Merz. Esto es, el cumplimiento de la regla de Cox-Merz es una evidencia de que el efecto del pH en las dos funciones η y η^* es el mismo (para pH 4 y 6 no hay diferencias significativas, mientras que para pH 2 se aprecia un descenso del 35-40%, respecto a los valores a pH 6,0). En la Fig. 7.119 se presenta este comportamiento para pH 4 y 6.

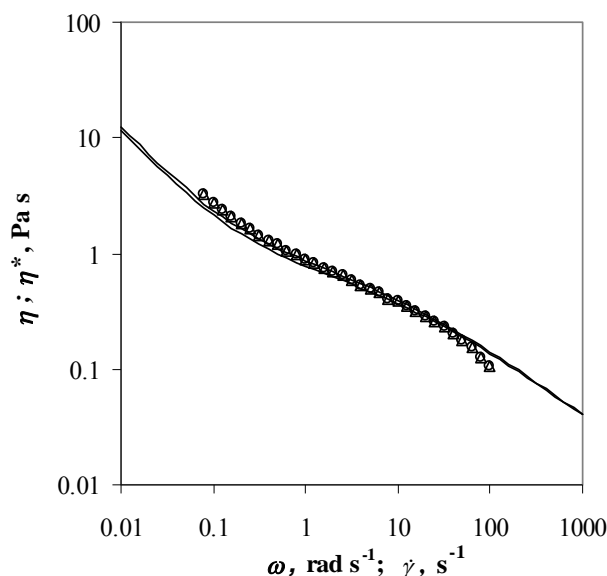


Fig. 7.119. Cox-Merz relationships for complex and apparent viscosity for systems of tragacanth gum C_N 10 g L^{-1} at different pH values: dynamic shear data: (o) 6; (Δ) 4, (—) steady shear data, at $25 \text{ }^\circ\text{C}$

7.7.3 Sistemas acuosos de metilcelulosa

La caracterización de los sistemas no gelificados de metilcelulosa se llevó a cabo en un amplio rango de concentración a una temperatura fija y para el sistema de mayor concentración a varias temperaturas, mediante la determinación de los espectros mecánicos en condiciones de viscoelasticidad lineal. El estudio del efecto de la concentración debió realizarse a valores superiores a $7,5 \text{ g L}^{-1}$ para manifestar y determinar el carácter elástico de estos sistemas. La metilcelulosa es un hidrocoloide que ha sido clasificado como fluido estructurado. Esta característica, dependiente de la concentración y la temperatura, determinó un tratamiento específico de las muestras con el propósito de obtener resultados precisos y reproducibles.

7.7.3.1 Efectos de la frecuencia angular, concentración y temperatura. Tiempo de relajación

i) Se han obtenido los datos experimentales de los módulos G' y G'' en función de la frecuencia angular ($0,3$ a $31,5 \text{ rad s}^{-1}$) para los sistemas de metilcelulosa de **concentración** (20 ; 15 ; 10 y $7,5 \text{ g L}^{-1}$) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, mediante los ensayos en modo oscilatorio. En la Fig. 7.120 se presentan los datos correspondientes a las concentraciones de 10 a 20 g L^{-1} (las series correspondientes a la concentración de $7,5 \text{ g L}^{-1}$ presentaron, particularmente para G' , imprecisiones a causa de la limitación del “torque” en el equipo causadas por el carácter elástico débil de estos sistemas). Asimismo, es de mencionar que el rango de frecuencia angular está limitado en los sistemas de concentraciones de polímero más bajas, para posibilitar la medida de valores de “torque” dentro de las especificaciones del equipo.

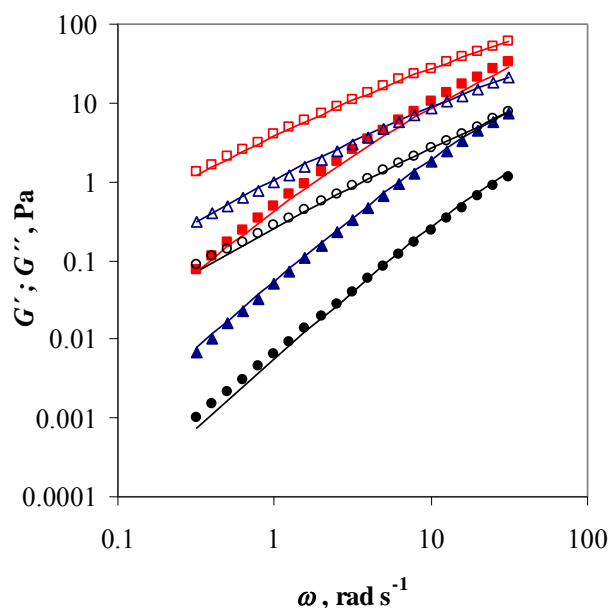


Fig. 7.120. Oscillatory shear experimental data and fit (Eqs. 4.66, 7.59 and Table 7.48) for methylcellulose systems at different concentrations: (■) 20.0, (▲) 15.0, (●) 10.0 g L⁻¹ (G' , full symbols; G'' , empty symbols), at 25 °C. (—) correlation $G', G'' = f(\omega, C)$

En todos los casos, los valores de los módulos G' y G'' aumentaron con el aumento de la frecuencia angular y con el aumento de la concentración de polímero. El rango de variación de G' en el intervalo de frecuencia ensayado fue mayor, en comparación con el que presentó los valores de G'' . La velocidad de cambio de G' con la frecuencia angular es similar para el rango de concentración de 10 a 20 g L⁻¹, mientras disminuye para la concentración de 7,5 g L⁻¹ (datos no aportados en la Fig. 7.120).

El espectro mecánico del sistema de mayor concentración presentó el comportamiento viscoelástico característico de las disoluciones semidiluidas de polímeros que presentan enmarañamientos, con exponentes en la región terminal del espectro entre 1,42-1,67 y 0,98-0,99 para las dependencias $G'\omega$ y $G''\omega$, respectivamente. Estos valores se encontraron en aproximación a los aportados por Desbrières et al. (2000) para disoluciones de metilcelulosa de mayor concentración (39 g L⁻¹; $G'\omega^{1,53}$ y $G''\omega^{0,9}$), atribuyendo la desviación de los valores 2 y 1, a la ausencia de datos experimentales a frecuencias angulares más bajas.

ii) El efecto de la **temperatura** en la dependencia de los valores de los módulos G' y G'' con la frecuencia angular en el rango de valores de 0,1 a 200 rad s⁻¹, se investigó para los sistemas acuosos de metilcelulosa de concentración 20 g L⁻¹, a las temperaturas de 5, 15, 25, y 35 °C: Los resultados obtenidos se aportan en la Fig. 7.121.

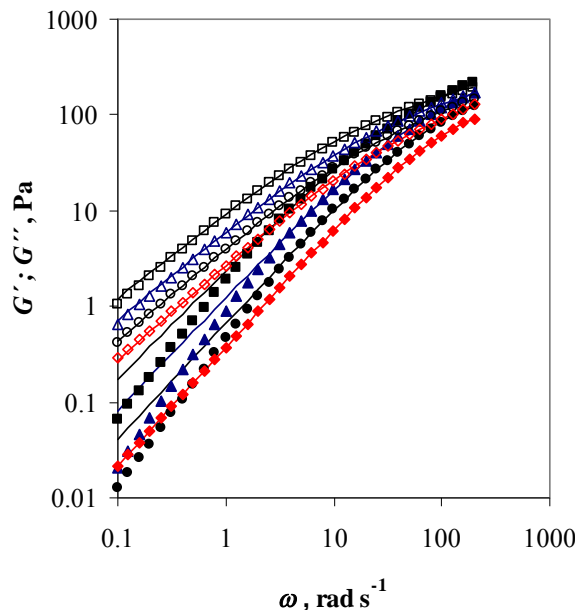


Fig. 7.121. Oscillatory shear experimental data and fit (Eqs. 4.66, 7.59 and Table 7.50) for methylcellulose systems 20 g L^{-1} , at different temperatures: (■) 5, (▲) 15, (●) 25, (◆) 35 °C (G' , full symbols; G'' , empty symbols). (—) correlation $G', G'' = f(\omega, T)$

En todos los casos, se observó un aumento del valor de los módulos G' y G'' con el aumento de la frecuencia angular independientemente de la temperatura. El mismo tipo de efecto fue descrito anteriormente para diferentes concentraciones. Esta dependencia abarca cuatro y tres órdenes de magnitud, para G' y G'' , respectivamente. Por su parte, el aumento de temperatura provocó una disminución en el valor de los módulos de almacenamiento y pérdidas.

De forma preliminar se realizaron rampas de temperatura en sistemas de concentración 10 g L^{-1} , determinando una temperatura de termogelación de 43 °C . Esta temperatura depende de la concentración de polímero y en sistemas de metilcelulosa de estas mismas características se inicia en una primera etapa con el aumento de temperatura, a partir de 20 °C . Varios autores han descrito que se observa un aumento del módulo elástico a bajas frecuencias, relacionado con la agrupación de las cadenas causada por asociaciones de tipo hidrofóbico entre grupos metoxilo (Kobayashi et al., 1999). En correspondencia con estos resultados, se observó un cambio de pendiente del módulo G' a bajas frecuencias angulares a 35 °C , con valores ligeramente superiores a los determinados a la temperatura de 25 °C (Fig. 7.120), probablemente asociado a la etapa de gelación temprana ($T > 30 \text{ °C}$), característica de este tipo de polímeros de baja temperatura de disolución crítica (*LCST polymer, lower critical solution temperature*) (Rinaudo y Moroni, 2009).

Las correlaciones encontradas en la zona terminal del espectro en el rango de 5 a 35 °C fueron $G' \omega^{1.51}$ y $G'' \omega^{0.97}$, en correspondencia con las aportadas por Desbrières et al., (2000) de $G' \omega^{1.53}$ y $G'' \omega^{0.9}$ en el rango $20 - 40 \text{ °C}$ para sistemas de concentración de 39 g L^{-1} .

La dependencia de los módulos G' y G'' con la temperatura puede ser establecida mediante la ecuación de Arrhenius y obtener la energía de activación a diferentes valores de la frecuencia angular. A efecto de poder establecer un análisis conjunto, este estudio se presentará más adelante (sección 7.8.2) junto con los sistemas ternarios.

iii) Conforme aumenta la temperatura la velocidad de cambio de G' y G'' con la frecuencia angular a altas frecuencias se hace mayor, así como la diferencia entre los valores G' y G'' , presentando mayor separación entre ellos y ausencia del punto de entrecruzamiento. A las concentraciones y temperaturas ensayadas, se observó entrecruzamiento de los módulos G' y G'' en el sistema de mayor concentración (20 g L^{-1}), a la menor temperatura ensayada ($5 \text{ }^\circ\text{C}$). La frecuencia de entrecruzamiento determinada da lugar a un **tiempo de relajación** característico de $0,011 \text{ s}$ para un valor de los módulos $G'=G''$ de $150,3 \text{ Pa}$. Desbrières et al. (2000), encontraron un tiempo característico de $0,03 \text{ s}$ para sistemas de concentración 39 g L^{-1} , lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos, considerando las diferencias debidas a la concentración.

La variación conjunta de los módulos G' y G'' en función de la velocidad angular puede evaluarse a partir de la relación de $\tan \delta$ (Fig. 7.122).

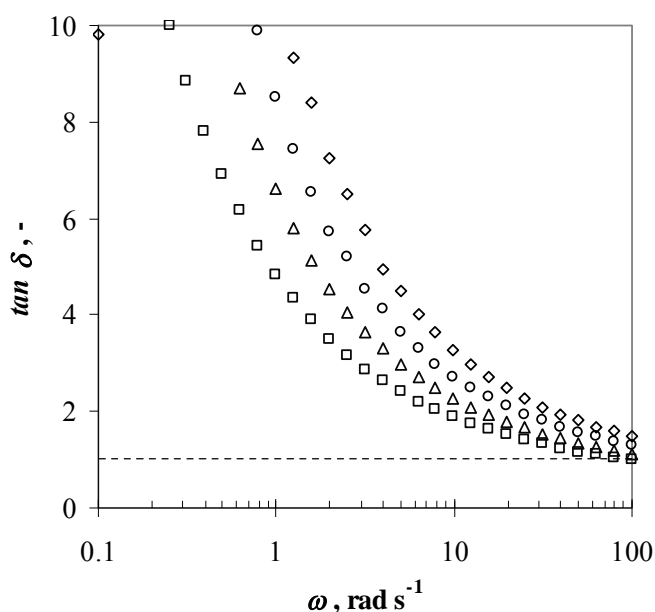


Fig. 7.122. $\tan \delta$ as function of angular frequency for methylcellulose systems 20 g L^{-1} , at different temperatures: (\square) 5 , (Δ) 15 , (\circ) 25 , (\diamond) $35 \text{ }^\circ\text{C}$

Al aumentar la frecuencia angular, la función $\tan \delta$ disminuye progresivamente, debido al aumento de la pendiente de la función $G'=f(\omega)$. La dependencia es asintótica a altas frecuencias y se observa, a la temperatura de $5 \text{ }^\circ\text{C}$, el valor de $\tan \delta=1$, correspondiente a la frecuencia de entrecruzamiento. En contraste, a otras temperaturas, el comportamiento es predominantemente viscoso en todo el rango de frecuencia ensayado. Los valores altos que adquiere $\tan \delta$ se corresponden con las diferencias importantes que existen entre los valores de los módulos y con la exaltación del carácter viscoso frente al carácter de tipo elástico.

7.7.3.2 Modelización de los espectros mecánicos

i) Los datos experimentales correspondientes a los espectros mecánicos de los sistemas de metilcelulosa a diferente **concentración** presentados en la Fig. 7.116, fueron correlacionados a cada concentración a partir de la Ec. 4.66 para cuantificar la dependencia de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia angular.

Los parámetros calculados se aportan en la Tabla 7.47.

Table 7.47. Fitting parameters of the generic simple Maxwell model (Eq. 4.66) for aqueous methylcellulose systems at different concentrations, at 25 °C. $G', G'' = f(\omega)_C$

$C, g L^{-1}$	a'	b'	c'	d'	R^2	a''	b''	c''	d''	R^2
10	0.00579	1.6488	0.00149	1.6862	0.999	0.5058	1.2988	0.8502	0.5087	0.999
15	0.05249	1.8570	0.1294	0.9366	1.000	1.3003	1.2155	0.3678	0.6151	0.999
20	0.5710	1.5736	0.1476	0.8635	1.000	4.5665	1.0237	0.1488	0.6899	0.999

Se construyó la función $G', G'' = f(\omega, C)$ a partir de correlaciones de tipo exponencial de los parámetros de ajuste de la Tabla 7.47 con la concentración de polímero (Ec. 7.69), obteniéndose así una función que proporciona el valor de los módulos G' y G'' con la frecuencia angular y la concentración.

$$x = x_1 \exp(x_2 C) \tag{7.69}$$

donde x corresponde a cualquiera de los parámetros a, b, c y d y x_1 y x_2 son el factor preexponencial y la pendiente de la correlación de cada parámetro con la concentración, respectivamente. Los parámetros obtenidos se presentan conjuntamente para G' y G'' en la Tabla 7.48.

Table 7.48. Fitting parameters of the function $G', G'' = f(\omega, C)$ (Eqs. 4.66 and 7.69) for methylcellulose systems at 20 g L⁻¹

	a'_1	a'_2	b'_1	b'_2	c'_1	c'_2	d'_1	d'_2
R^2	$5.70 \cdot 10^{-5}$	0.459	1.81	-0.467	$3.13 \cdot 10^{-5}$	0.459	3.03	-0.0669
	0.99		0.75		0.77		0.84	
	a''_1	a''_2	b''_1	b''_2	c''_1	c''_2	d''_1	d''_2
R^2	0.0532	0.220	1.68	-0.0238	4.91	-0.174	3.80	0.0305
	0.99		0.94		1.00		0.98	

La función conjunta obtenida se presenta en forma de líneas para los módulos G' y G'' en la Fig. 7.120. A la vista de la figura puede concluirse que la correlación obtenida reproduce satisfactoriamente los datos experimentales.

Resultados e Interpretación

ii) Los datos experimentales de G' y G'' a diferentes frecuencias angulares se ajustaron satisfactoriamente en el rango ω de 0,1 a 200 rad s⁻¹ mediante la ecuación de cuatro parámetros (Ec. 4.66) para cada **temperatura** ensayada. Los parámetros obtenidos se muestran a continuación (Tabla 7.49).

Table 7.49. Fitting parameters of the generic simple Maxwell model (Eq. 4.66) for methylcellulose systems at 20 g L⁻¹, at each temperature. $G', G'' = f(\omega)_T$

$T, ^\circ\text{C}$	a'	b'	c'	d'	R^2	a''	b''	c''	d''	R^2
5	2.438	1.142	0.0347	0.883	0.999	10.563	0.939	0.151	0.721	0.999
15	1.267	1.190	0.0226	0.924	0.999	6.714	0.957	0.113	0.723	0.999
25	0.667	1.221	0.00979	1.041	0.999	4.387	0.979	0.0956	0.718	0.999
35	0.378	1.233	0.00330	1.198	0.999	2.925	1.037	0.108	0.709	0.99

Los coeficientes a y c aumentaron y los exponentes b y d disminuyeron con el aumento de la temperatura, para los dos módulos. Los ocho parámetros se evaluaron en función de la temperatura a partir de la correlación de Arrhenius (Ec. 7.64), obteniendo ajustes aceptables (Tabla 7.50).

Table 7.50. Fitting parameters of the function $G', G'' = f(\omega, T)$ (Eqs. 4.66 and 7.64) for methylcellulose systems at 20 g L⁻¹

	a'_1	a'_2	b'_1	b'_2	c'_1	c'_2	d'_1	d'_2
	$1.12 \cdot 10^{-8}$	5338.79	2.54	-220.68	$1.35 \cdot 10^{-12}$	6718.40	20.43	-881.72
R^2	1.00		0.95		0.95		0.94	
	a''_1	a''_2	b''_1	b''_2	c''_1	c''_2	d''_1	d''_2
	$2.00 \cdot 10^{-5}$	3665.73	2.48	-272.93	$3.32 \cdot 10^{-3}$	1037.80	0.61	48.53
R^2	1.00		0.91		0.65		0.72	

Las funciones $G'(\omega, T)$ y $G''(\omega, T)$ se representan en la Fig. 7.121 para las temperaturas ensayadas. Se observa una discrepancia a $\omega < 1$ rad s⁻¹ para el módulo G' . No obstante, la calidad del ajuste se muestra en la Fig. 7.123, apreciándose una satisfactoria reproducción de los datos experimentales.

Adicionalmente, se verificó la superposición tiempo-temperatura para todas las temperaturas de estudio, a través de las funciones del material G' y G'' tomando como referencia el espectro mecánico obtenido a 25 °C. En la Fig. 7.124 puede observarse que la superposición de los espectros es en general satisfactoria y que las desviaciones del módulo G' a 35 °C pueden estar relacionadas, como se anunció anteriormente, con el progreso de la termogelación.

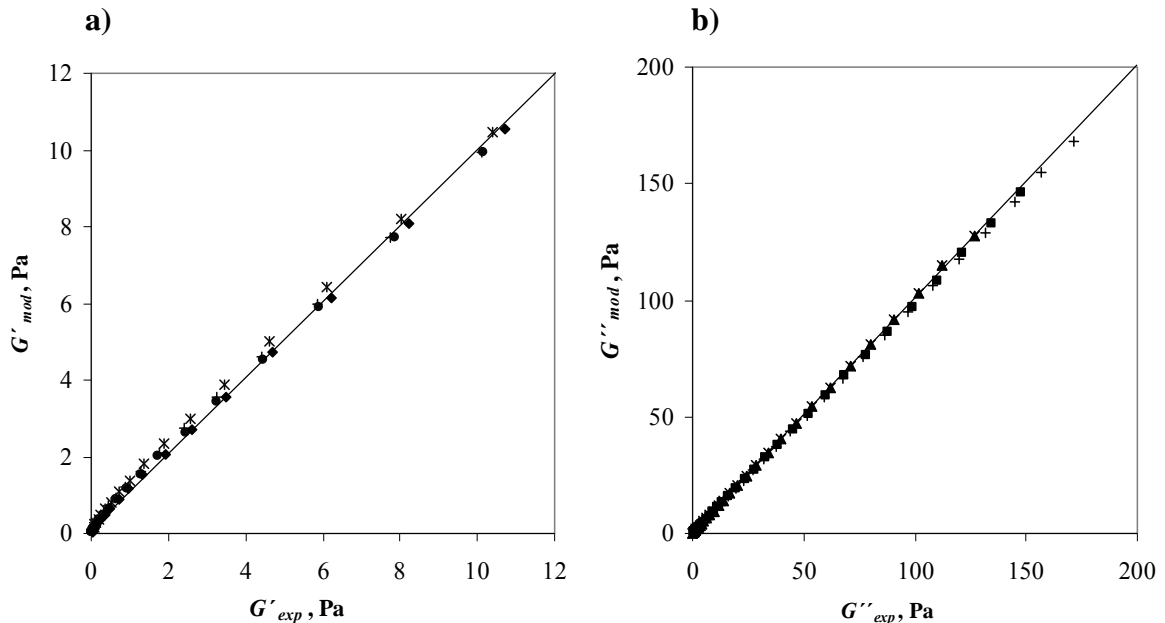


Fig. 7.123. Regression of the experimental storage and loss modulus vs. calculated values by Eq. 4.66 and 7.64, for methylcellulose systems at 20 g L^{-1} , at different temperatures: (*) 5, (+) 15, (•) 25, (♦) 35 °C

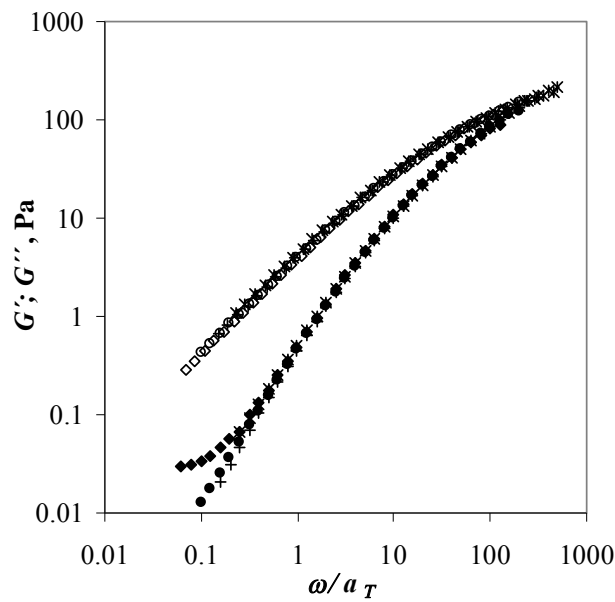


Fig. 7.124. Master curve of time-temperature superposition of the mechanical spectra of methylcellulose system at 20 g L^{-1} at 25 °C as reference temperature. (*) 5, (•) 25, (♦) 35 °C (G' , full symbols; G'' , empty symbols)

Para los sistemas estudiados anteriormente, goma guar y goma tragacanto, se han obtenido al igual que para la metilcelulosa, las curvas maestras correspondientes a los espectros mecánicos a diferentes temperaturas, encontrándose superposiciones satisfactorias y manifestando que no ocurre ningún tipo de alteración de la estructura de las muestras.

7.7.3.3 Viscosidad compleja: Regla de Cox-Merz

La correspondencia de los datos experimentales de los ensayos en modo rotacional y oscilatorio (regla de Cox-Merz), se verificó para todas las concentraciones y temperaturas de estudio a través de la superposición satisfactoria de la viscosidad aparente y la viscosidad compleja (Figs. 7.125 y 7.126).

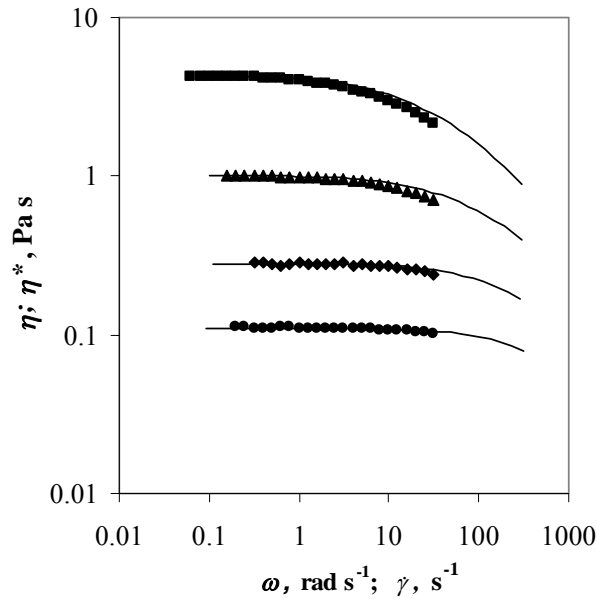


Fig. 7.125. Cox-Merz relationships for complex and apparent viscosity for systems of methylcellulose at different concentrations: dynamic shear data: (•) 7.5, (♦) 10, (▲) 15, (■) 20 g L⁻¹, (—) steady shear data, at 25 °C

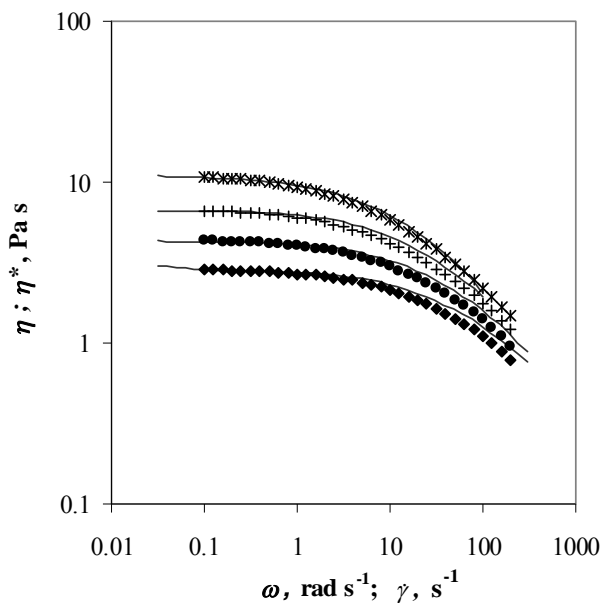


Fig. 7.126. Cox-Merz relationships for complex and apparent viscosity for systems of methylcellulose 20 g L⁻¹ at different temperatures: dynamic shear data: (*) 5, (+) 15, (•) 25, (♦) 35 °C, (—) steady shear data

Como se observa en las dos figuras, el rango de velocidad de cizalla es más amplio, complementando así la información aportada por los ensayos dinámicos, que está limitada por las condiciones de viscoelasticidad lineal.

7.7.3.4 Efecto del pH

Los espectros mecánicos de los sistemas acuosos de metilcelulosa de concentración 20 g L^{-1} a tres valores diferentes de pH (2, 4 y 6) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, se presentan en la Fig. 7.127.

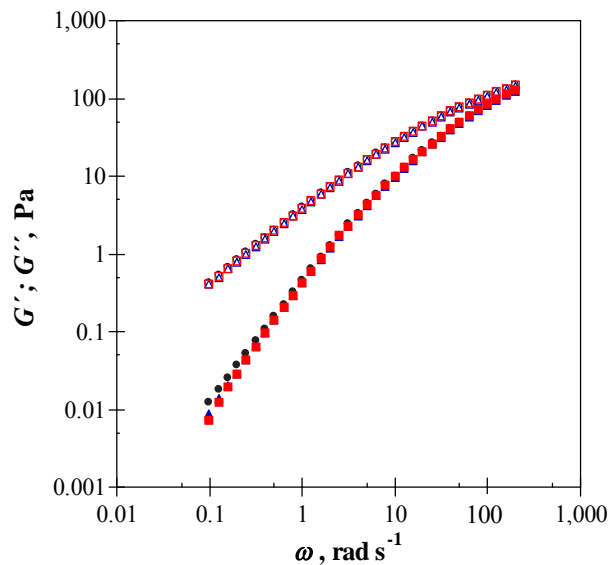


Fig. 7.127. Oscillatory shear data for systems of methylcellulose at 20 g L^{-1} and different pH values: (●) 6; (▲) 4; (■) 2 (G' , full symbols; G'' , empty symbols), at $25 \text{ }^\circ\text{C}$

En relación a los cambios de pH se observó que los valores de G' presentaron una disminución mínima solo detectable a bajos valores de frecuencia, mientras los valores de G'' se mantuvieron inalterados en todo el rango de frecuencia angular. Asimismo, la viscosidad compleja η^* (Ec. 4.52) (Fig. 7.128), una función derivada de G' y G'' , no presentó cambios a los diferentes niveles de pH estudiados (por simplificación de la representación no se aportan los datos a pH 4).

Estos resultados están de acuerdo con los aportados previamente, correspondientes a los ensayos en flujo estacionario (sección 7.4.3.3), verificando satisfactoriamente el cumplimiento de la relación de Cox-Merz.

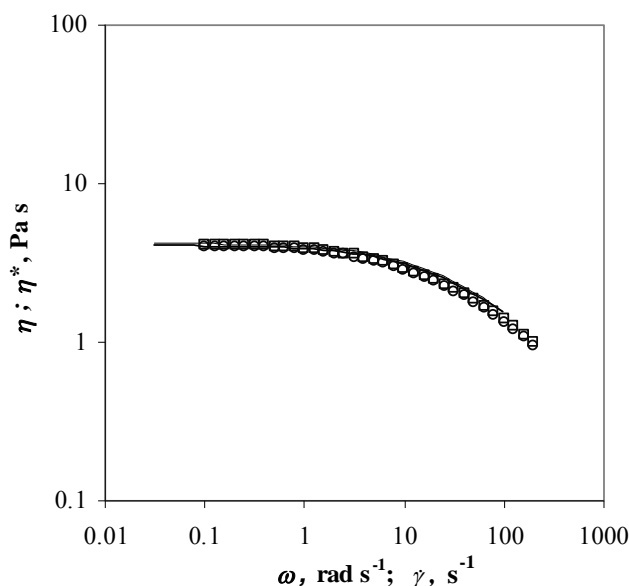


Fig. 7.128. Cox-Merz relationships for complex and apparent viscosity for systems of methylcellulose 20 g L^{-1} at different pH values: dynamic shear data: (o) 6; (\square) 2, (—) steady shear data, at $25 \text{ }^\circ\text{C}$

7.7.4 Influencia del tiempo de envejecimiento en las propiedades viscoelásticas: sistemas acuosos de goma guar y tragacanto

Los ensayos en flujo oscilatorio se llevaron a cabo con el fin de determinar el comportamiento viscoelástico de las dispersiones acuosas de las gomas guar y tragacanto de concentración nominal 10 g L^{-1} (concentración efectiva $9,1 \text{ g L}^{-1}$ en los dos casos), almacenadas a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ a diferentes intervalos de tiempo para un total de 47 y 37 días, respectivamente. Como resultado de los ensayos de barrido de deformación a 1 Hz , la región de viscoelasticidad lineal se encontró a amplitudes de deformación inferiores a 21,5 y 6,8%, para los sistemas de goma guar y goma tragacanto, respectivamente. Tal como se estableció en la sección Experimental, fue seleccionado un valor de amplitud de deformación de 5% para la realización de los ensayos de barrido de frecuencia.

Los espectros mecánicos (G' y G'' vs. ω) en los instantes inicial y final de envejecimiento (no se muestran los tiempos intermedios) para las dispersiones de las gomas guar y tragacanto se muestran en la Fig. 7.129.

El comportamiento mecánico observado en los dos polímeros en el tiempo final de estudio fue del mismo tipo descrito en secciones anteriores para sistemas frescos. Los dos módulos aumentaron con la frecuencia y predominó el carácter viscoso ($G'' > G'$) desde bajas frecuencias hasta la frecuencia de entrecruzamiento de $5,2$ y $38,4 \text{ rad s}^{-1}$ (correspondientes a τ , $0,19$ y $0,03 \text{ s}$) para las muestras frescas de las gomas guar y tragacanto, respectivamente. La detección de una frecuencia de entrecruzamiento en el rango de frecuencia angular estudiado en los sistemas de goma tragacanto, así como la obtención del entrecruzamiento de los módulos a una frecuencia menor para los sistemas de goma guar se debe a que la concentración efectiva ($9,1 \text{ g L}^{-1}$, en para los dos polímeros) es mayor en comparación con los sistemas presentados anteriormente.

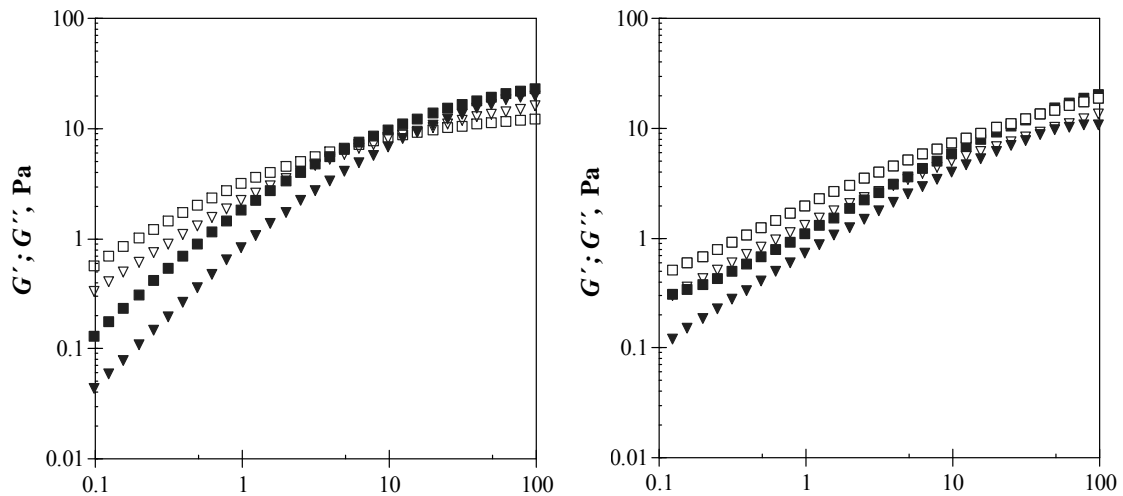


Fig. 7.129. Oscillatory shear experimental data for systems of a) guar gum (G) and b) tragacanth gum (T) systems C_N 10 g L⁻¹, at initial and final period of ageing: (G): (■) 0; (▼) 37 days; (T): (■) 0; (▼) 47 days (G' , full symbols; G'' , empty symbols), at 25 °C

El entrecruzamiento en las muestras frescas de goma guar se observó a frecuencias más bajas en relación con las observadas para los sistemas de goma tragacanto. Estos resultados demuestran una alta influencia del componente elástico en los sistemas de goma guar, siendo los valores de G' mayores que los correspondientes al tragacanto en el rango de frecuencia angular de 0,2 a 100 rad s⁻¹. Además, se observó que el cambio en el valor de los dos módulos con el tiempo de envejecimiento fue más pronunciado para los sistemas de goma guar.

En el caso de las dispersiones de goma tragacanto almacenadas (47 días), los valores de los dos módulos disminuyeron en todo el rango de frecuencia. Este tipo de tendencia también se observó en los sistemas de almacenados de goma guar (37 días) excepto para los valores de G'' a frecuencias angulares superiores a 10 rad s⁻¹. Asimismo, el tiempo de almacenamiento modificó la frecuencia a la que se presenta el entrecruzamiento de los módulos, presentando respecto a las muestras frescas, un valor superior para los sistemas de guar (17,6 rad s⁻¹; τ 0,06 s) y un valor inferior para los sistemas de tragacanto (20,9 rad s⁻¹; τ 0,05 s). En los sistemas de goma tragacanto, la consideración del comportamiento predominantemente viscoso se mantuvo en el rango de altas frecuencias, lo que posiblemente indique la existencia de diferentes interacciones promovidas durante el almacenamiento.

La representación de la tangente del ángulo de fase ($\tan \delta$) en función de la frecuencia angular (Fig. 7.130), permite una descripción más clara del comportamiento viscoelástico del polímero evaluado a los instantes inicial y final.

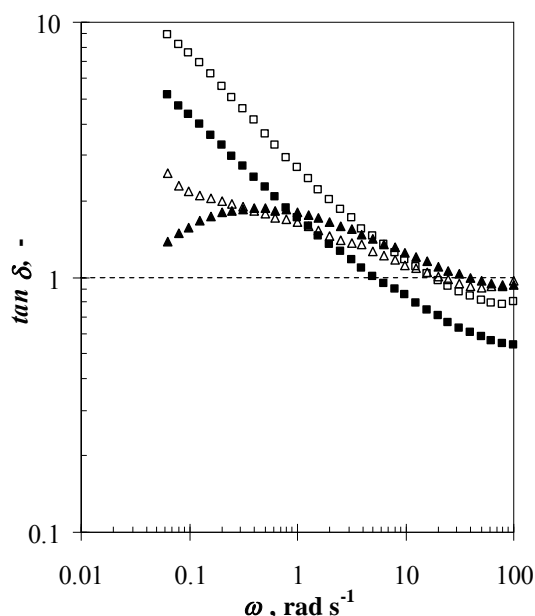


Fig. 7.130. $\tan \delta$ as function of angular frequency for guar (G) and tragacanth (T) gums systems $C_N 10 \text{ g L}^{-1}$, at initial and final period of ageing: G: (■) 0; (□) 37 days; T: (▲) 0; (△) 47 days

Se observó una disminución del valor de $\tan \delta$ con la frecuencia angular en el caso de la muestra fresca de goma guar, debido a que el cambio en el módulo elástico fue predominante en este sistema. A frecuencias angulares $> 10 \text{ rad s}^{-1}$, la pendiente de $\tan \delta$ con la frecuencia fue más baja y el comportamiento típicamente viscoso se mantuvo. Los sistemas de goma tragacanto mostraron cambio en la función $\tan \delta$, como resultado de los argumentos presentados anteriormente, en un intervalo más restringido en el rango de frecuencia ensayado, indicando un comportamiento viscoelástico más estable.

Los resultados obtenidos para la viscosidad compleja η^* , estuvieron en correspondencia con aquellos correspondientes a la viscosidad aparente, η . Por lo tanto, la disminución de la viscosidad aparente con el tiempo de envejecimiento, observada en las curvas de flujo en estado estacionario, también se confirmó con los datos de la viscosidad compleja (datos no presentados).

7.7.5 Análisis comparativo del comportamiento viscoelástico de los diferentes hidrocoloides

La tendencia general para los tres sistemas acuosos de los hidrocoloides de estudio, evaluados a diferentes frecuencias angulares, concentraciones de polímero y temperaturas fue un aumento de los módulos de almacenamiento (G') y pérdidas (G'') con el aumento de la frecuencia angular y con la concentración de polímero y una disminución con la temperatura.

En los sistemas de goma guar y metilcelulosa, descritos en la bibliografía como disoluciones de polímero que presentan reordenación aleatoria con enmarañamientos, se determinó una aproximación, a bajas frecuencias angulares, a la tendencia observada

para este tipo de sistemas de una dependencia lineal de G'' y cuadrática de G' con la frecuencia angular, mientras que en la goma tragacanto no se observó dicha aproximación, con pendientes significativamente inferiores, dado su diferenciado carácter iónico y la presencia de la fracción insoluble.

Otros factores diferenciadores encontrados se refieren al carácter predominantemente viscoso o elástico. Así, los sistemas de goma tragacanto mostraron, a concentraciones inferiores a $9,1 \text{ g L}^{-1}$, un comportamiento predominantemente viscoso, independientemente de la concentración y de la temperatura empleadas. Por su parte, los sistemas de guar mostraron a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ entrecruzamiento para los sistemas a concentraciones superiores a $5,5 \text{ g L}^{-1}$, siendo en estos casos predominantemente viscoso a bajas frecuencias y elástico a altas frecuencias. Los sistemas de metilcelulosa fueron predominantemente viscosos en todos los experimentos llevados a cabo, excepto a la concentración más alta estudiada (20 g L^{-1}) y la temperatura más baja ($5 \text{ }^\circ\text{C}$), con un tiempo de relajación de $0,011 \text{ s}$, siguiendo el mismo comportamiento predominante que el descrito para la goma guar en los casos en que se produce el entrecruzamiento. El tiempo de relajación en los sistemas de guar disminuyó significativamente al aumentar la temperatura en el rango de 5 a $45 \text{ }^\circ\text{C}$.

En definitiva, en los sistemas estudiados donde el carácter es predominantemente viscoso en todo el rango de frecuencia angular, el comportamiento viscoelástico de los sistemas de goma guar y metilcelulosa estuvo acorde con el descrito para las disoluciones de polímeros típicamente diluidas.

Los sistemas fueron predominantemente viscosos en el rango de concentraciones ensayado en el intervalo de frecuencia angular de $0,1$ a 10 rad s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y los módulos de pérdidas y almacenamiento pudieron ser satisfactoriamente correlacionados mediante regresiones lineales (log-log). Las pendientes de la correlación a cada concentración en los sistemas de goma guar fueron mayores comparadas con las obtenidas para los sistemas de goma tragacanto, así como los valores de los parámetros de la correlación de los espectros mecánicos a cada temperatura.

Se observó en los tres sistemas que el aumento de la temperatura causó una disminución significativa del valor de los módulos G' y G'' . No obstante, en el caso particular de la metilcelulosa a la temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ se observó, en el rango de frecuencia angulares bajo, un cambio relevante de la pendiente del módulo de almacenamiento que es atribuido a una termogelación incipiente del hidrocólide. El ajuste de los espectros mecánicos a cada temperatura de los sistemas de los hidrocólidos estudiados se realizó satisfactoriamente mediante el modelo de Maxwell simple.

El efecto del pH en los espectros mecánicos de los sistemas de estudio estuvo en correspondencia con los resultados obtenidos a través de los ensayos en flujo estacionario. De este modo, los módulos de almacenamiento y pérdidas de los sistemas de goma guar únicamente se redujeron (principalmente G') en un rango restringido a frecuencias angulares bajas al disminuir el pH de 6 a 2 . En el caso de la metilcelulosa se puede concluir que el comportamiento viscoelástico está prácticamente inalterado por la disminución de pH. Caso contrario fue el observado para la goma tragacanto, donde

tanto G' como G'' disminuyeron significativamente con el decrecimiento del pH inicial de 6 a 2, y las muestras a pH 4 se comportaron de modo similar que las de pH 6.

En todos los casos, el grado de cumplimiento de la regla de Cox-Merz, independientemente de la concentración, temperatura y pH, se pudo considerar aceptable.

Los estudios de estabilidad durante el almacenamiento de los sistemas de tragacanto y guar revelaron que el comportamiento viscoelástico se modificó de un modo más acusado en la goma guar. Dado que los sistemas estudiados presentaron una concentración efectiva mayor ($9,1 \text{ g L}^{-1}$), que los sistemas empleados como referencia en los estudios precedentes, se observaron entrecruzamientos, aumentando de $5,2$ a $17,6 \text{ rad s}^{-1}$ tras 37 días de almacenamiento para la goma guar y disminuyendo de $38,4$ a $20,9 \text{ rad s}^{-1}$ tras 47 días de almacenamiento para la goma tragacanto.

7.8 VISCOELASTICIDAD DE SISTEMAS TERNARIOS (no newtonianos): HIDROCOLOIDE-HIDROCOLOIDE, HIDROCOLOIDE-SAL. REOMETRÍA: ENSAYOS EN FLUJO OSCILATORIO

A continuación se muestra la evolución de los parámetros G' y G'' obtenidos en los ensayos oscilatorios para los sistemas acuosos de los diferentes pares de hidrocoloides, T-G y T-MC en diferentes condiciones de concentración y temperatura. Estos ensayos se llevaron a cabo con el propósito de identificar y cuantificar cómo puede modificarse la viscoelasticidad de las mezclas de hidrocoloides y de cada hidrocoloide con sal. El estudio se complementa con el establecimiento de la correspondencia entre los valores obtenidos para las viscosidades aparente y compleja, puntos de entrecruzamiento, tiempos de relajación, etc.

7.8.1 Sistemas acuosos de tragacanto-guar

La combinación de estos dos hidrocoloides ofrece varios aspectos de interés para el estudio de sus propiedades viscoelásticas, como es la comparación de los rangos de viscosidad aparente, las diferencias encontradas en la dependencia de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla, con la concentración y con la temperatura y, en general, la estabilidad que presentan los sistemas acuosos de goma guar y de goma tragacanto a diferentes valores de pH.

Estos hidrocoloides han sido caracterizados en estudios previos como polímeros de ordenación aleatoria que presentan enmarañamientos (*entangled random coil polymers*) a partir de una concentración de polímero determinada (Robinson et al., 1982; Harry-O`Kuru et al., 1999), por lo que resulta de interés explorar el comportamiento viscoelástico resultante de los sistemas ternarios correspondientes a diferentes razones de componentes y concentraciones de polímero.

7.8.1.1 Efectos de la frecuencia angular, concentración, razón de componentes y temperatura. Tiempo de relajación

i) La caracterización viscoelástica de los sistemas ternarios compuestos de las gomas tragacanto-guar se realizó a través de ensayos oscilatorio de pequeña amplitud a diferentes niveles de **concentración** nominal total de polímero (10; 12,5 y 15 g L⁻¹) y **razón de componentes** T:G (0,25:0,75; 0,5:0,5 y 0,75:0,25), en el rango de frecuencia angular de 0,1-10 rad s⁻¹, a 25 °C. Los ensayos preliminares de barrido de deformación para cada sistema permitieron establecer una deformación común de 1 Pa para todos los sistemas estudiados, correspondiente a las condiciones de viscoelasticidad lineal.

Los espectros mecánicos de los sistemas ternarios T-G a diferentes proporciones de componentes, a 25 °C, se muestran en la Fig. 7.131 para dos concentraciones totales de polímero (15,0 y 10 g L⁻¹), a manera de ejemplo.

Puede observarse que la tendencia de los módulos G' y G'' es de aumento con el aumento de la frecuencia angular, en todos los sistemas ensayados. Los valores de los módulos aumentan al aumentar la concentración total de polímero.

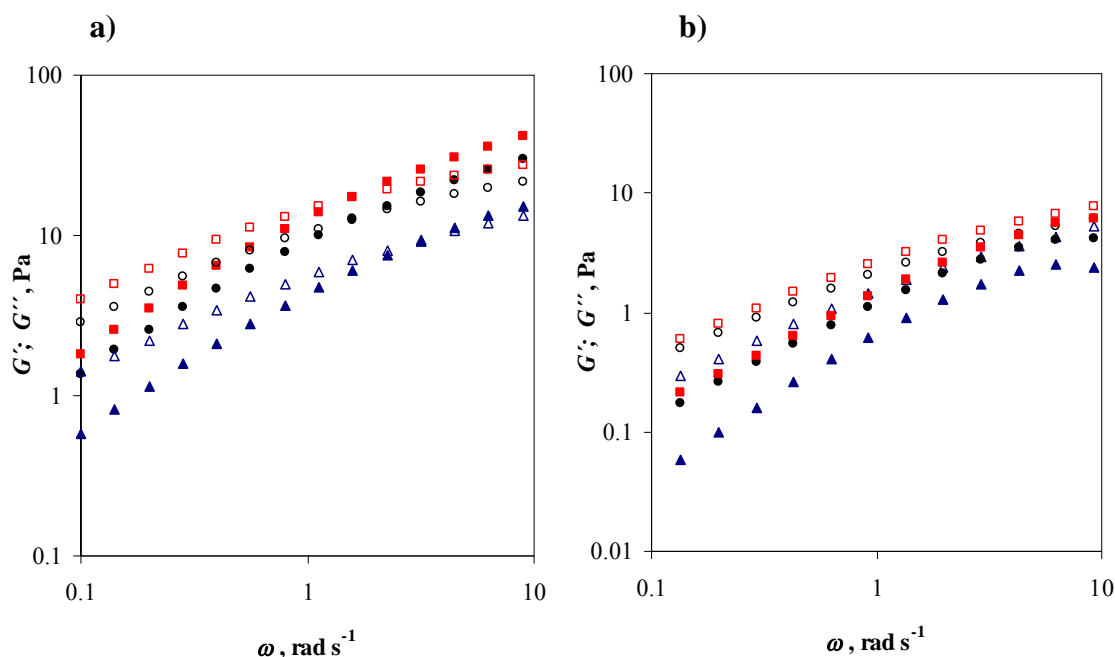


Fig. 7.131. Oscillatory shear experimental data for T-G ternary systems at total nominal concentration a) 15 g L^{-1} and b) 10 g L^{-1} , and different polymer ratios T:G: (■) 0.25:0.75; (●) 0.5:0.5; (▲) 0.75:0.25 (G' , full symbols; G'' , empty symbols), at $25 \text{ }^\circ\text{C}$

A concentración total de polímero de 10 g L^{-1} , en todos los sistemas ensayados, los valores del módulo G'' fueron superiores a los obtenidos para G' en todo el rango de frecuencia angular de $0,1$ a 10 rad s^{-1} , indicando que en estas mezclas tiene predominio el componente viscoso sobre el componente elástico. En contraste, los sistemas a concentración total de 15 g L^{-1} presentaron en el rango de frecuencias bajas ensayadas un punto de entrecruzamiento, como será tratado más adelante.

ii) El efecto de la **temperatura** en los espectros mecánicos de los sistemas ternarios T-G de concentración nominal total 10 g L^{-1} se investigó para diferentes **razones de componentes** (0,25:0,75; 0,5:0,5 y 0,75:0,25) en un amplio rango de temperaturas (25 , 35 , 45 , 55 y $65 \text{ }^\circ\text{C}$), a frecuencias angulares entre $0,1$ - $62,8 \text{ rad s}^{-1}$. Los espectros mecánicos obtenidos para dos razones de componente (T:G 0,25:0,75 y 0,5:0,5), se aportan a manera de ejemplo, para una selección de temperaturas en las Figs. 7.132 y 7.133.

El aumento de la frecuencia angular causa un aumento del valor de los módulos G' y G'' , a todas las razones de componentes evaluadas. Por otra parte, los sistemas presentaron un carácter predominantemente viscoso ($G'' > G'$) en el rango de frecuencia angular ensayado, a excepción de los sistemas con mayor o igual proporción de goma guar, T:G (0,25:0,75) y (0,5:0,5), en los que se observó entrecruzamiento de los módulos a las temperaturas de 25 a 45°C y de 25 a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

El aumento de la temperatura causó una disminución en el valor de los dos módulos, marcándose más la diferencia entre ellos a medida que aumenta la temperatura, lo que es un comportamiento identificado con las disoluciones diluidas de polímeros (Steffe, 1996).

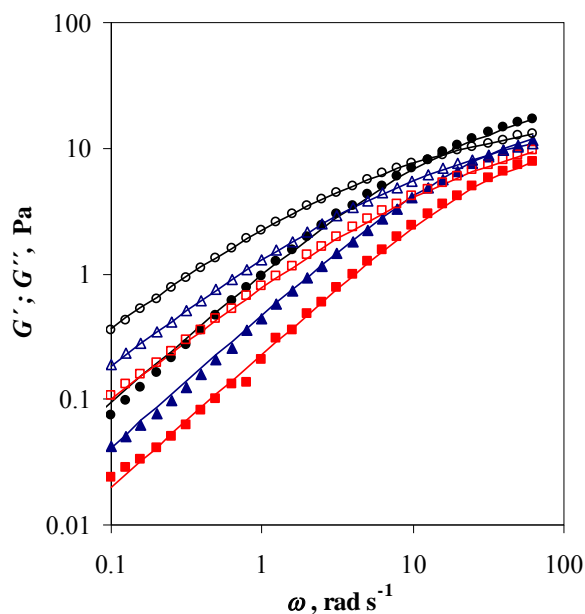


Fig. 7.132. Oscillatory shear experimental data and fit (Eqs. 4.66 and 7.64, Table 7.53) for T-G ternary systems at C_{N-TOT} 10 g L^{-1} and T:G (0.25:0.75) polymer ratio, at different temperatures: (●) 25, (▲) 45, (■) 65 °C (G' , full symbols; G'' , empty symbols). (—) correlation $G', G'' = f(\omega, T)$

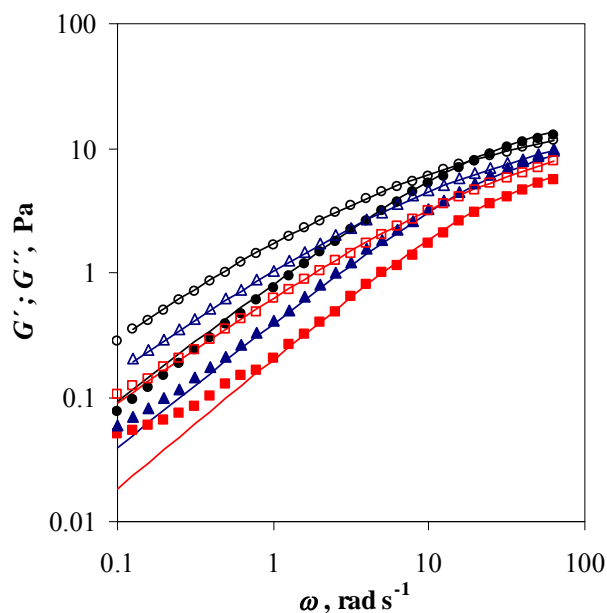


Fig. 7.133. Oscillatory shear experimental data and fit (Eqs. 4.66 and 7.64, Table 7.53) for T-G ternary systems at C_{N-TOT} 10 g L^{-1} and T:G (0.5:0.5) polymer ratio, at different temperatures: (●) 25, (▲) 45, (■) 65 °C (G' , full symbols; G'' , empty symbols). (—) correlation $G', G'' = f(\omega, T)$

Resultados e Interpretación

Las funciones G' y G'' siguieron la siguiente secuencia en orden decreciente con la composición de los sistemas: T:G (0,25:0,75) > T:G (0,5:0,5) > T:G (0,75:0,25). Tanto el módulo de almacenamiento como el de pérdidas presentan valores más parecidos entre sí a medida que la presencia de tragacanto en la mezcla es menor.

iii) La frecuencia angular a la que tiene lugar el entrecruzamiento se encuentra relacionada inversamente con el tiempo de relajación del sistema. Así, una frecuencia de entrecruzamiento alta corresponde a tiempos de relajación pequeños y viceversa. La existencia de un punto de entrecruzamiento en el rango de frecuencia angular ensayado sólo se observó, en el rango de frecuencia angular analizado, en las mezclas de mayor concentración total (12,5 y 15 g L⁻¹) a excepción del sistema T:G (0,75:0,25) de 12,5 g L⁻¹. En la Tabla 7.51 se reúnen los tiempos de relajación determinados para cada sistema a las correspondientes a los intervalos de frecuencias de entrecruzamiento.

Table 7.51. Relaxation times and values of the moduli at the crossover point for G binary systems and T-G ternary systems at different polymer ratios and different total nominal concentrations, at 25 °C

system	$C_{N-TOT}, g L^{-1}$	f_c, Hz	τ, s	$G'=G''$
G		0.36	2.8	25.3
T:G 0.25:0.75	15	0.25	4.0	17.2
T:G 0.5:0.5		0.25	4.0	12.6
T:G 0.75:0.25		0.56	1.8	10.4
G		0.50	2.0	16.3
T:G 0.25:0.75	12.5	0.50	2.0	12.6
T:G 0.5:0.5		0.71	1.4	10.8

Para el sistema binario de goma guar, así como para las muestras de composición variable (Tabla 7.51), se observó, como era esperado, que los tiempos de relajación disminuyeron con la disminución de la concentración total. Este tipo de comportamiento está en correspondencia con otros estudios de las propiedades dinámicas de hidrocoloides con la concentración (Andrade et al., 1999; da Silva et al., 1993; Oblonsek et al., 2003; Robinson et al., 1982, Sittikijyothin et al, 2005, Wu et al., 2009). Además, se determinó que para las mezclas a cada concentración total de polímero, el entrecruzamiento se presenta en el mismo rango de frecuencia para las mezclas a la razón de componentes T:G (0,5:0,5) y (0,25:0,75) y a un valor mayor para la razón T:G (0,75:0,25) (C_N 15 g L⁻¹). En el caso del sistema T:G (0,75:0,25) (C_N 12,5 g L⁻¹) predominó la componente viscosa en todo el rango de frecuencia ensayado, así como para el sistema de goma tragacanto (15 y 12,5 g L⁻¹, sección 7.7.2.1 iii).

Las tendencias observadas pueden explicarse a partir de la proporción de cada polímero en la mezcla. En relación al sistema binario de tragacanto, aunque no se detectó entrecruzamiento en el rango de frecuencias estudiado, es posible que este entrecruzamiento se produzca a frecuencias mayores a las estudiadas. Esto justificaría que el sistema con mayor proporción de tragacanto (T:G 0,75:0,25) tenga una frecuencia de entrecruzamiento mayor y un tiempo de relajación menor.

Por el contrario, la frecuencia de entrecruzamiento de los sistemas con mayor proporción de guar estará influenciada por el tiempo de relajación de la goma guar (componente con tiempo de relajación mayor, 2,8 s a $C_N = 15 \text{ g L}^{-1}$). Al respecto se observó que las mezclas de mayor contenido de goma guar presentaron un tiempo de relajación mayor o igual comparado con la dispersión de guar a la misma concentración, lo que puede sugerir como causa la existencia de interacciones polímero-polímero en estos sistemas.

7.8.1.2 Modelización de los espectros mecánicos

i), ii) El efecto de la **composición** porcentual (masa de tragacanto/(masa de la disolución)) de los sistemas ternarios T-G (concentración total T+G, 10 g L^{-1}) sobre la componente elástica y viscosa se evaluó, a diferentes frecuencias angulares, para cada una de las **temperaturas** de ensayo. En la Fig. 7.134 se representan los valores de los módulos G' y G'' en función de la composición de los sistemas mezcla T-G, junto con los valores obtenidos para los sistemas de un componente, para una selección de frecuencias angulares y temperaturas, a manera de ejemplo.

Como se ha visto anteriormente (sección 7.7.1 y 7.7.2) el sistema de goma guar presentó, en igualdad de condiciones de operación mayores valores de G' y G'' que el sistema de goma tragacanto. Sin embargo, en los sistemas ternarios se observó que, a todas las frecuencias angulares y temperaturas ensayadas, los módulos G' y G'' presentan un valor máximo en torno a la fracción 0,25 de goma tragacanto y disminuyen progresivamente hasta alcanzar el sistema binario de tragacanto. Por otra parte, para cada sistema de concentración determinada los valores de los módulos G' y G'' aumentan con la frecuencia angular, independientemente de la temperatura de trabajo. Por último, y como era de esperar, un incremento de la temperatura produce disminuciones significativas en las funciones viscoelásticas.

Los datos experimentales de los módulos de almacenamiento y de pérdidas de los sistemas ternarios T-G a diferentes razones de componentes se correlacionaron en función de la frecuencia angular a cada **temperatura**, a través del modelo aplicado a los sistemas de un solo componente (Ec. 4.66), encontrando ajustes satisfactorios para el rango de frecuencia ensayado. Los parámetros calculados para cada sistema a diferentes temperaturas se presentan en la Tabla 7.52.

En general, se observó que los coeficientes a y c correspondientes a G' y G'' presentaron una tendencia a disminuir con el aumento de la temperatura. En relación a los exponentes b y d , aunque en algunos casos la variación con la temperatura fue poco significativa (para T:G (0,25:0,75) $b'=1,06\pm 0,02$; $b''=0,92\pm 0,03$; $d''=0,074\pm 0,01$; para T:G 0,5:0,5 $b''=0,89\pm 0,01$; $d''=0,68\pm 0,01$), se mantuvieron los valores obtenidos en cada caso, con el fin de no afectar la calidad del ajuste. Cada uno de los parámetros se correlacionó con la temperatura mediante una función tipo Arrhenius, obteniendo los parámetros presentados en la Tabla 7.53 que componen la función conjunta $G', G'' = f(\omega, T)$.

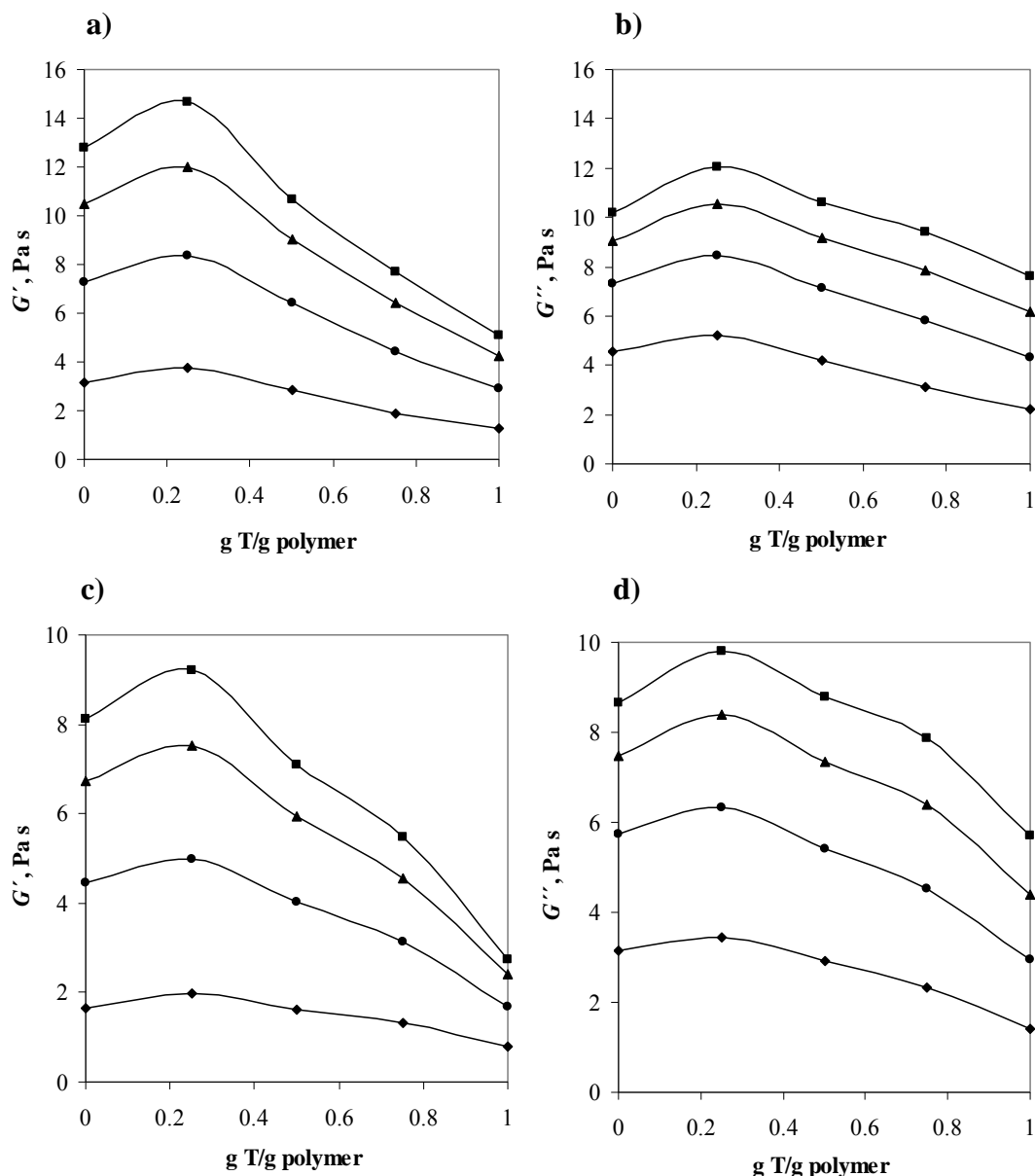


Fig. 7.134. Effect of the composition (mass fraction of T) on storage and loss moduli for the T-G ternary systems at C_{N-TOT} 10 g L^{-1} at different polymer ratios and constant angular frequencies: (\blacklozenge) 6.28, (\bullet) 20, (\blacktriangle) 40, (\blacksquare) 60 rad s^{-1} . a) G' (35°C), b) G'' (35°C), c) G' (55°C), d) G'' (55°C)

La función conjunta $G', G'' = f(\omega, T)$ obtenida a partir de los ajustes de los parámetros de las Ecs. 4.66 y 7.64, en función de la temperatura, se presenta junto con los datos experimentales en las Figs. 7.132 y 7.133 para las razones de componentes T:G 0,25:0,75 y T:G 0,5:0,5, a manera de ejemplo. La bondad de ajuste de la función propuesta se representa en las Figs. 7.135 y 7.136 para G' y G'' , respectivamente, mediante la regresión entre los datos experimentales y los valores calculados.

Table 7.52. Fitting parameters of the generic simple Maxwell model (Eq. 4.66) for T-G ternary systems at $C_{N-TOT} 10 \text{ g L}^{-1}$, at each temperature. G' , $G'' = f(\omega)_T$

T:G ratio	T, °C	a'	b'	c'	d'	R², -	a''	b''	c''	d''	R², -
(0.25:0.75)	25	1.1033	1.0497	0.1007	0.8836	0.999	3.1468	0.9037	0.4267	0.7395	0.999
	35	0.7296	1.0840	0.0859	0.8905	0.999	2.2386	0.8998	0.3283	0.7292	0.999
	45	0.4672	1.0720	0.0361	1.0137	0.997	1.5749	0.8917	0.2237	0.7376	0.998
	55	0.3359	1.0283	0.0184	1.0752	0.999	1.1275	0.9250	0.1980	0.7428	0.999
	65	0.2327	1.0841	0.0103	1.2193	0.999	0.9615	0.9587	0.1978	0.7439	0.999
(0.5:0.5)	25	0.8124	0.9651	0.0535	0.9185	0.997	2.4321	0.8963	0.4452	0.6846	0.999
	35	0.5659	0.9706	0.0290	1.0175	0.999	1.6897	0.8681	0.2826	0.6837	0.998
	45	0.4287	0.9609	0.0220	1.0067	0.999	1.3229	0.8947	0.2655	0.6834	0.999
	55	0.2803	1.0367	0.0215	1.0802	0.998	0.9932	0.9018	0.2314	0.6716	0.999
	65	0.1953	1.0543	0.0212	1.0604	0.999	0.7047	0.8895	0.1544	0.6827	0.998
(0.75:0.25)	35	0.3617	1.0074	0.0341	0.9874	0.999	1.1405	0.8597	0.2357	0.6355	0.999
	45	0.2647	1.0214	0.0364	0.9443	0.999	0.8668	0.8680	0.1999	0.6326	0.999
	55	0.3035	0.8515	0.0081	1.1347	0.999	0.7813	0.8336	0.1893	0.5844	0.997
	65	0.2727	0.7935	0.0059	1.1563	0.997	0.5669	0.7376	0.0388	0.7246	0.996

Table 7.53. Fitting parameters of the function G' , $G'' = f(\omega, T)$ (Eqs. 4.66 and 7.64) for T-G systems at $C_{N-TOT} 10 \text{ g L}^{-1}$

T:G ratio	a'₂	a'₁	b'₂	b'₁	c'₂	c'₁	d'₂	d'₁
(0.25:0.75)	1703.50	$2.13 \cdot 10^{-6}$	-5.06	1.10	2658.10	$1.52 \cdot 10^{-10}$	-361.82	13.92
(0.5:0.5)	1552.20	$5.22 \cdot 10^{-6}$	-104.63	2.13	960.73	$2.58 \cdot 10^{-5}$	-154.04	3.10
(0.75:0.25)	327.19	$2.89 \cdot 10^{-2}$	403.56	0.05	3058.50	$5.19 \cdot 10^{-12}$	-295.35	8.65
	a''₂	a''₁	b''₂	b''₁	c''₂	c''₁	d''₂	d''₁
(0.25:0.75)	1342.20	$9.73 \cdot 10^{-5}$	-62.03	1.44	904.34	$3.71 \cdot 10^{-4}$	-12.89	0.81
(0.5:0.5)	1316.10	$9.35 \cdot 10^{-5}$	-9.76	0.96	1014.40	$1.66 \cdot 10^{-4}$	10.48	0.63
(0.75:0.25)	993.94	$6.77 \cdot 10^{-4}$	222.38	0.17	2432.50	$3.96 \cdot 10^{-9}$	-136.09	1.70

La desviación relativa máxima estimada fue de 8% para los dos módulos, obteniéndose con esta correlación propuesta, una herramienta de estimación aceptable de las funciones del material. De nuevo, la mayor discrepancia se muestra a bajos valores de ω y altos contenidos de goma tragacanto.

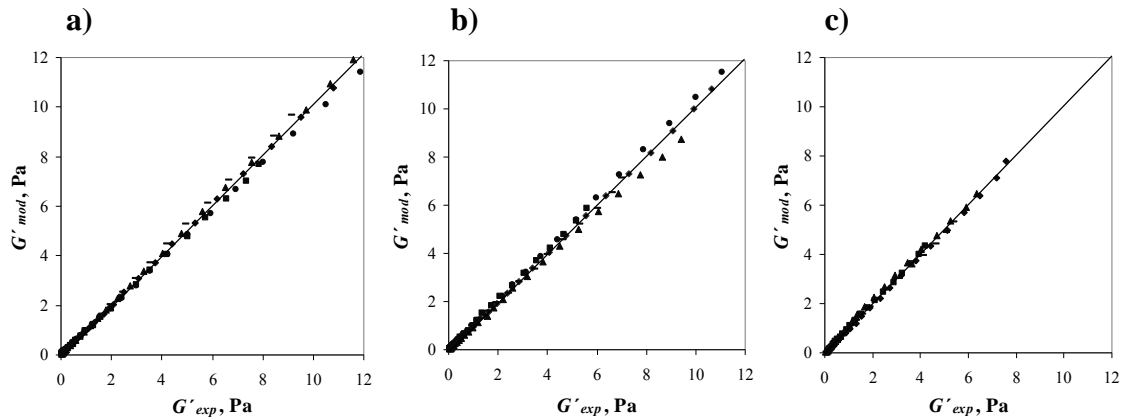


Fig. 7.135. Regression of the experimental storage modulus vs. calculated values by Eqs. 4.66 y 7.64, for T-G ternary systems at C_{N-TOT} 10 g L^{-1} , at different temperatures: (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (-) 55, (■) 65 °C, a) T:G 0.25:0.75, b) T:G 0.5:0.5, c) T:G 0.75:0.25

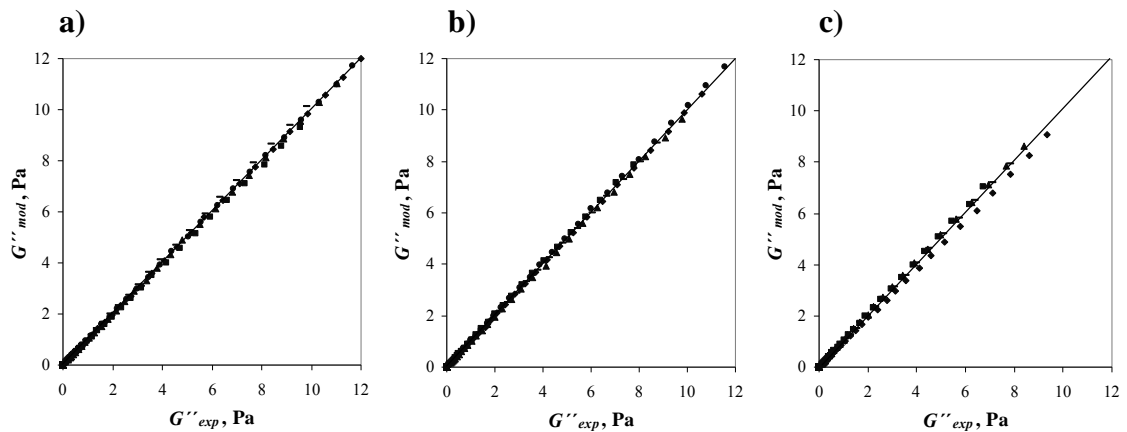


Fig. 7.136. Regression of the experimental loss modulus vs. calculated values by Eqs. 4.66 and 7.64, for T-G ternary systems at C_{N-TOT} 10 g L^{-1} , at different temperatures: (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (-) 55, (■) 65 °C, a) T:G 0.25:0.75, b) T:G 0.5:0.5, c) T:G 0.75:0.25

7.8.1.3 Viscosidad compleja: Regla de Cox-Merz

La correspondencia de los datos obtenidos en los ensayos en flujo estacionario y en flujo oscilatorio a diferentes temperaturas se consideró aceptable a través de la representación conjunta de la viscosidad aparente y la viscosidad compleja en función de la velocidad de cizalla y la frecuencia angular, respectivamente, para todos las mezclas ensayadas, de acuerdo con la regla de Cox-Merz. En la Fig. 7.137, se presenta el comportamiento de algunos sistemas T-G correspondientes a diferentes razones de componentes ensayadas (T:G 0,25:0,75 y 0,75:0,25) y temperaturas, a manera de ejemplo.

A diferencia de los sistemas binarios presentados anteriormente, se observaron desviaciones respecto a la relación de Cox-Merz, en particular en los ensayos a bajas temperaturas (con valores inferiores de la viscosidad compleja respecto a la viscosidad aparente), posiblemente debido a inestabilidad de las mezclas.

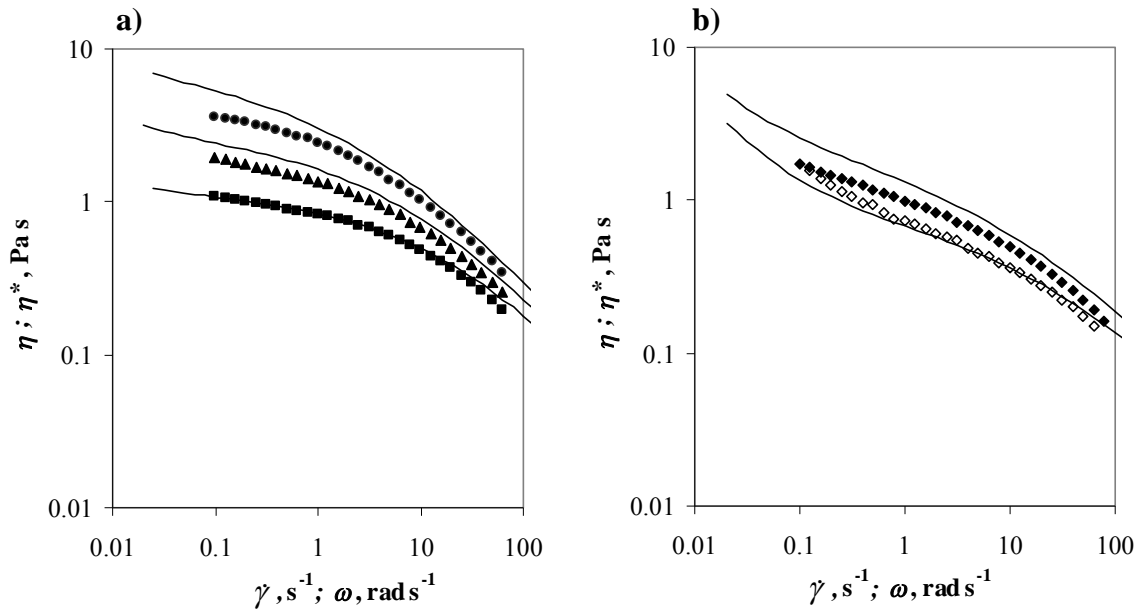


Fig. 7.137. Cox-Merz relationships for complex and apparent viscosity for T-G ternary systems C_{N-TOT} 10 g L⁻¹ at different temperatures: dynamic shear data: (●) 25, (◆) 35, (▲) 45, (◇) 55, (■) 65 °C, (—) steady shear data, a) T:G 0.25:0.75, b) T:G 0.75:0.25

7.8.2 Sistemas acuosos de tragacanto-metilcelulosa

Se muestran los datos experimentales obtenidos y se analiza el comportamiento en los ensayos oscilatorios de los sistemas tragacanto-metilcelulosa. Este sistema permite establecer similitudes y diferencias respecto al tragacanto-guar tratado anteriormente.

7.8.2.1 Efectos de la frecuencia angular, concentración y temperatura. Tiempo de relajación

i), ii) La dependencia de las propiedades viscoelásticas de los sistemas ternarios T-MC con la **razón de concentración** de componentes (1:3; 1:1 y 3:1) y la **temperatura** (5; 15; 25 y 35 °C) se investigó para sistemas de diferente **concentración** nominal total (12,5; 15,0 y 17,5 g L⁻¹) (Tabla 5.2). El análisis y la discusión de los resultados se desarrollan conjuntamente para los efectos de la relación de concentración de los componentes y la temperatura.

Los datos experimentales de los módulos G' y G'' , obtenidos para los sistemas anteriormente mencionados se presentan, para el conjunto de temperaturas de estudio, en las Figs. 7.138 a 7.140 correspondientes a las tres razones de componentes ensayadas.

Las funciones G' , $G'' = f(\omega)$ para los sistemas mezcla describieron un comportamiento intermedio al observado para los sistemas de un componente. Por otra parte, ambos módulos dependen con la concentración total y con la relación de los componentes en la mezcla.

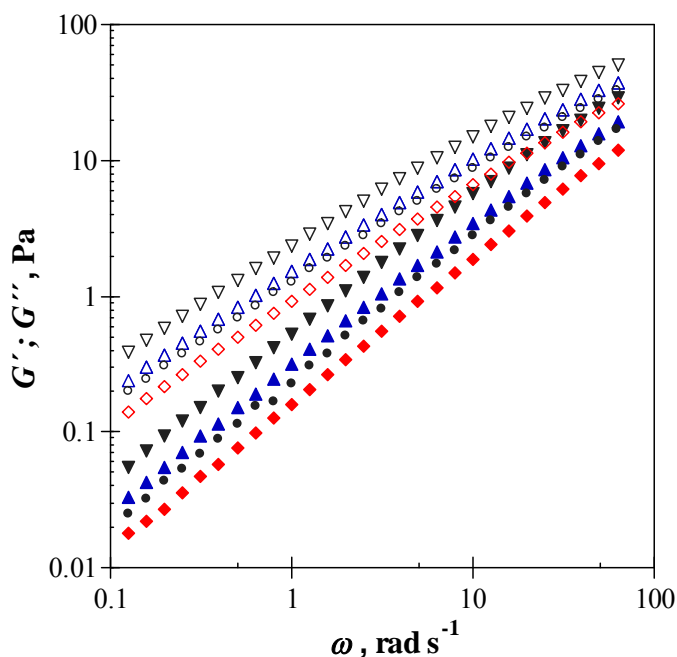


Fig. 7.138. Oscillatory shear experimental data for T-MC ternary systems at C_{N-TOT} 17.5 g L^{-1} (ratio 1:3), at different temperatures: (\blacktriangledown) 5, (\blacktriangle) 15, (\bullet) 25, (\blacklozenge) 35 °C (G' , full symbols; G'' , empty symbols)

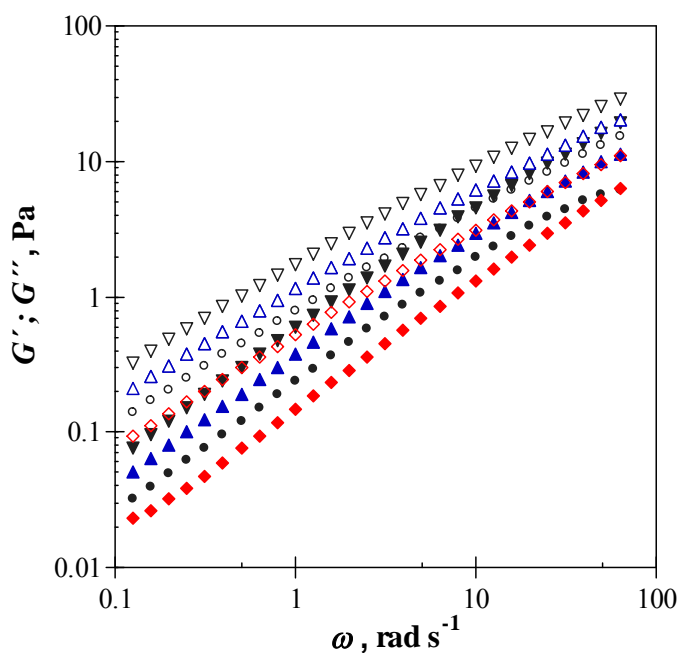


Fig. 7.139. Oscillatory shear experimental data for T-MC ternary systems at C_{N-TOT} 15.0 g L^{-1} (ratio 1:1), at different temperatures: (\blacktriangledown) 5, (\blacktriangle) 15, (\bullet) 25, (\blacklozenge) 35 °C (G' , full symbols; G'' , empty symbols)

Como se ha visto (sección 7.4.5), el rango de valores de G' y G'' para el sistema de metilcelulosa abarca cuatro órdenes de magnitud (0,01 a 100 Pa), presentando una dependencia más marcada de estas funciones con la frecuencia angular, mientras que en los sistemas de goma tragacanto abarcan tres órdenes de magnitud (0,01 a 10 Pa).

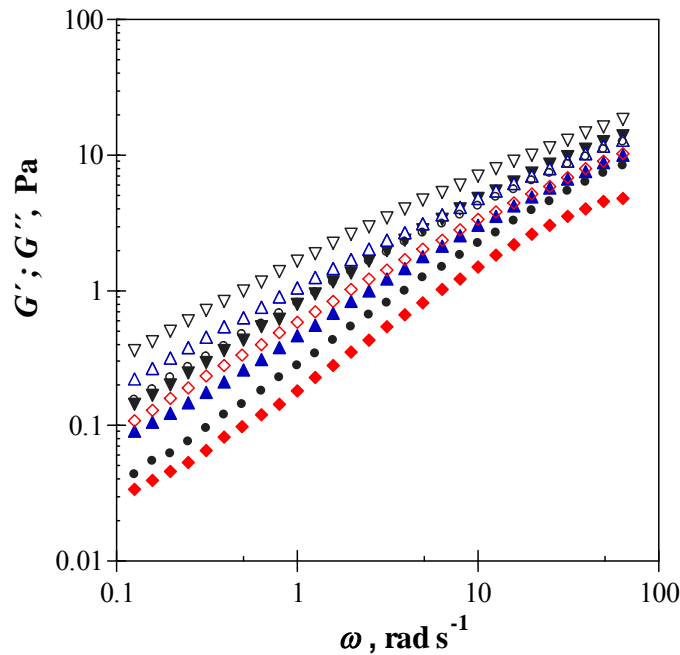


Fig. 7.140. Oscillatory shear experimental data for T-MC ternary systems at C_{N-TOT} 12.5 g L^{-1} (ratio 3:1), at different temperatures: (\blacktriangledown) 5, (\blacktriangle) 15, (\bullet) 25, (\blacklozenge) 35 °C, G' , full symbols; G'' , empty symbols

En general, las funciones G' , $G'' = f(\omega)$ para los sistemas mezcla describieron un comportamiento intermedio al observado para los sistemas de un componente. Por otra parte, ambos módulos dependen con la concentración total y con la relación de los componentes en la mezcla. Como se ha visto anteriormente (sección 7.4.5), el rango de valores de G' y G'' para el sistema de metilcelulosa abarca cuatro órdenes de magnitud (0,01 a 100 Pa), presentando una dependencia más marcada de estas funciones con la frecuencia angular, mientras que en los sistemas de goma tragacanto abarcan tres órdenes de magnitud (0,01 a 10 Pa). En consecuencia, los sistemas ternarios presentaron valores de los módulos en el rango 0,01 a 100 Pa para los casos con mayor contenido de metilcelulosa (T:MC 1:3 y 1:1) y en el rango 0,01 a 10 Pa para el caso T:MC 3:1. Todos los sistemas exhibieron comportamiento predominantemente viscoso ($G'' > G'$) en el rango de frecuencia angular ensayado. La dependencia del módulo G' con la frecuencia angular fue mayor que la presentada por el módulo G'' y, a su vez, fue mayor para ambos módulos en los sistemas de mayor contenido de metilcelulosa.

El aumento de la temperatura determinó una disminución en los valores de G' y G'' , en todos los casos. La dependencia de G' y G'' con la temperatura para los diferentes sistemas binarios T y MC (sistemas de referencia en la composición de las mezclas) y los sistemas ternarios T-MC aquí tratados se evaluó a través de una correlación tipo Arrhenius (Ec. 7.70) para una selección de valores de frecuencia angular, obteniéndose correlaciones satisfactorias.

$$G', G'' = A \exp\left(\frac{E_a \cdot 10^3}{RT}\right) \quad (7.70)$$

La representación de los datos experimentales y las funciones encontradas se aporta en la Figs. 7.141 para los sistemas binarios y 7.142-7.143 para los sistemas ternarios.

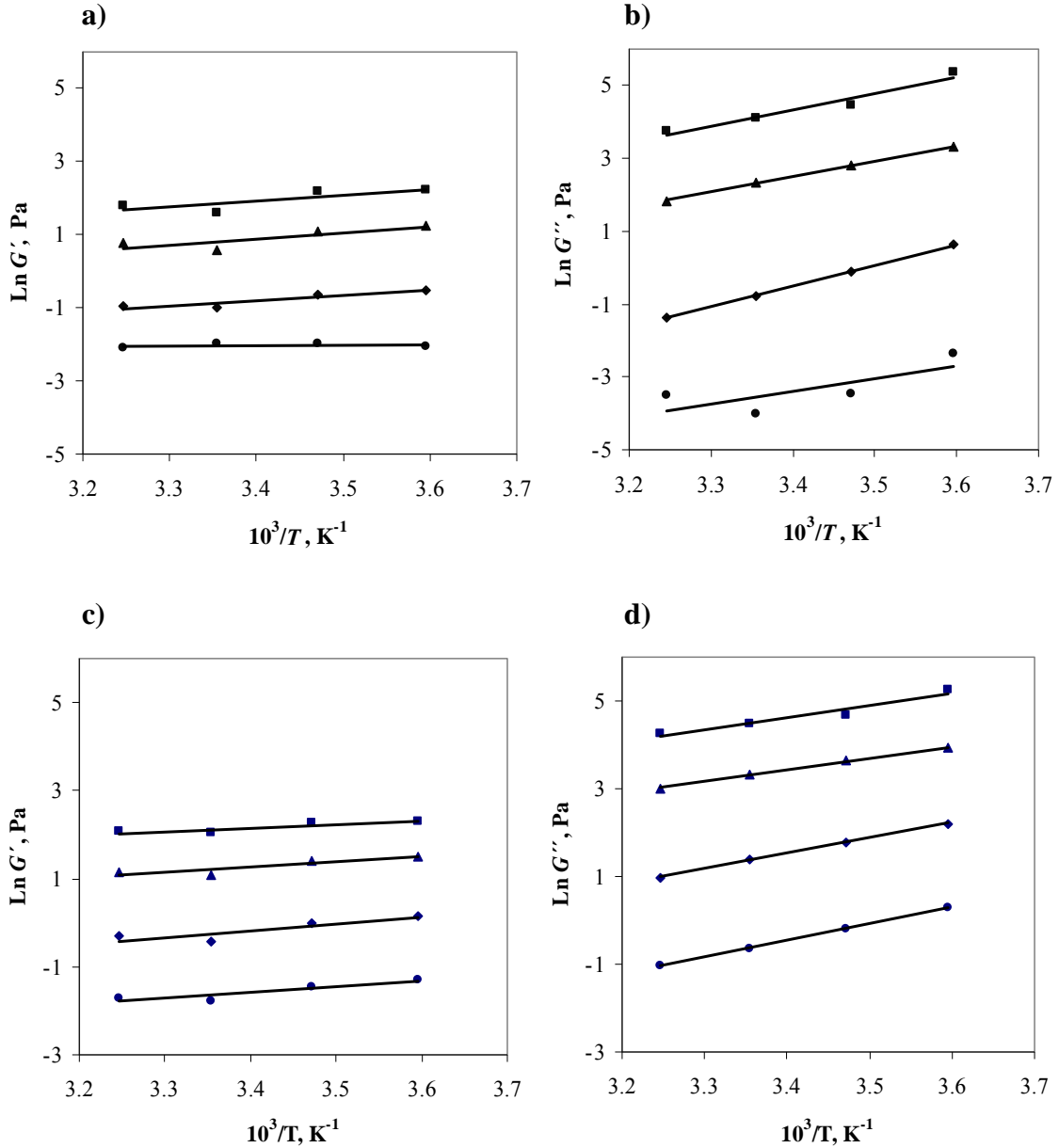


Fig. 7.141. Arrhenius function of storage and loss modulus with temperature (Eq. 7.70) for binary systems: tragacanth C_N 10 g L⁻¹: a) G' , b) G'' ; methylcellulose C_N 20 g L⁻¹, c) G' , d) G'' , at different angular frequencies: (●) 0.13, (◆) 1.0, (■) 62.8 rad s⁻¹

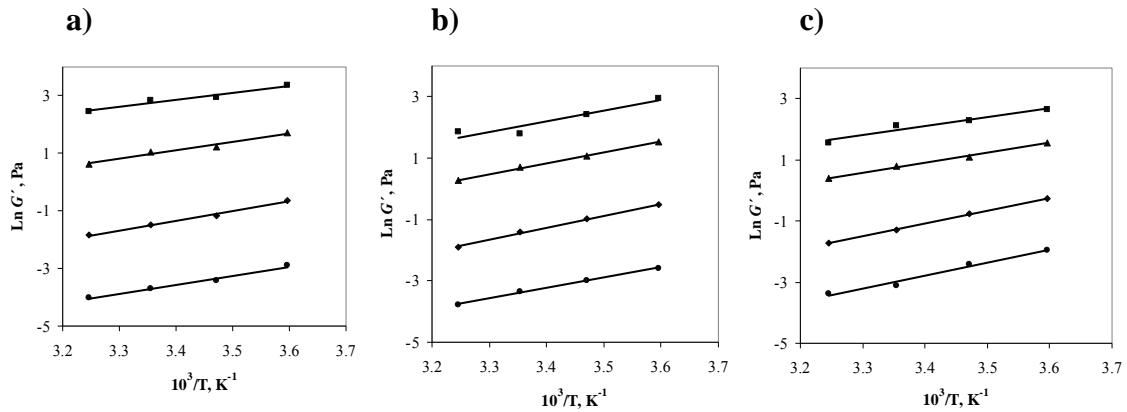


Fig. 7.142. Arrhenius function of storage modulus with temperature (Eq. 7.70) for T-MC ternary systems at different polymer ratios T:MC: a) 1:3 (C_{N-TOT} 17.5 g L⁻¹); b) 1:1 (C_{N-TOT} 15 g L⁻¹); c) 3:1 (C_{N-TOT} 12.5 g L⁻¹) and angular frequencies: (●) 0.13, (◆) 1.0, (■) 62.8 rad s⁻¹

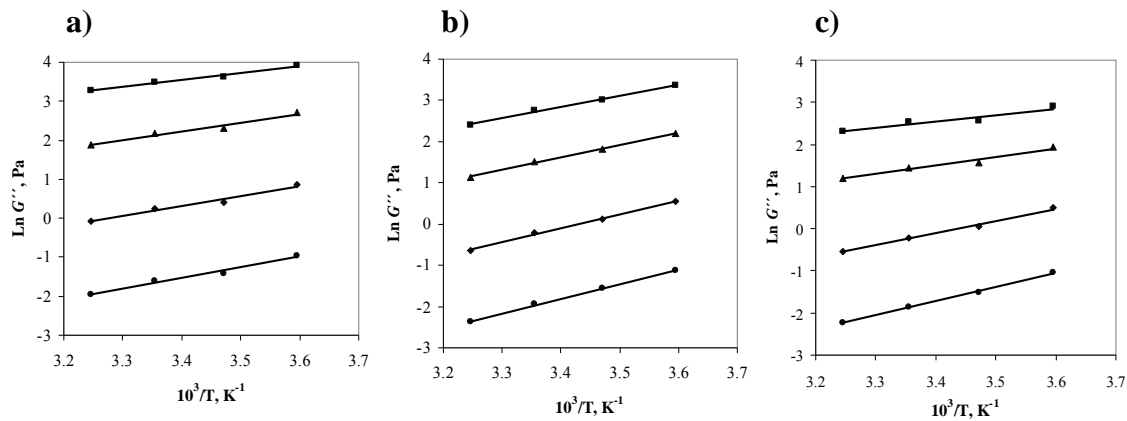


Fig. 7.143. Arrhenius function of loss modulus with temperature (Eq. 7.70) for T-MC ternary systems at different polymer ratios T:MC: 1:3 (C_{N-TOT} 17.5 g L⁻¹); b) 1:1 (C_{N-TOT} 15 g L⁻¹); c) 3:1 (C_{N-TOT} 12.5 g L⁻¹) and angular frequencies: (●) 0.13, (◆) 1.0, (■) 62.8 rad s⁻¹

Los parámetros correspondientes a los sistemas binarios y ternarios, incluyendo la energía de activación, se presentan en las Tablas 7.54 y 7.55, respectivamente.

En general, para la mayoría de los sistemas binarios y ternarios, los valores de la energía de activación para los módulos de almacenamiento y de pérdidas, disminuyeron con el aumento de la frecuencia angular, indicando que los cambios de la componente viscosa o elástica con la temperatura se producen más rápidamente a frecuencias bajas.

Por otra parte, es posible observar en general (salvo para los sistemas binarios a frecuencias bajas), que los valores de la energía de activación determinados para G' fueron superiores a los correspondientes para G'' . Particularmente, la disminución de G'' con ω es más rápida. En una apreciación preliminar puede observarse que los valores de los módulos G' y G'' toman valores más altos en los sistemas de denominación T:MC 1:1.

Table 7.54. Fitting parameters of the Arrhenius function of storage and loss modulus with temperature (Eq. 7.70) for T (C_N 10 g L⁻¹) and MC (C 20 g L⁻¹) binary systems at different angular frequencies. Energy of activation

system	$\omega, \text{rad s}^{-1}$	G'		G''	
		$A_A, \text{Pa s}$	$E_\omega, \text{kJ mol}^{-1}$	$A_A, \text{Pa s}$	$E_\omega, \text{kJ mol}^{-1}$
T	0.13	$9.48 \cdot 10^{-02}$	8.0	$2.05 \cdot 10^{-03}$	11.3
	1	$3.51 \cdot 10^{-03}$	11.9	$4.13 \cdot 10^{-03}$	13.0
	10	$7.33 \cdot 10^{-03}$	14.2	$6.19 \cdot 10^{-02}$	9.9
	62.7	$2.56 \cdot 10^{-02}$	13.7	$5.95 \cdot 10^{-01}$	6.5
MC	0.13	$2.87 \cdot 10^{-07}$	28.5	$1.74 \cdot 10^{-06}$	31.3
	1	$2.56 \cdot 10^{-09}$	47.2	$3.11 \cdot 10^{-05}$	29.1
	10	$7.56 \cdot 10^{-06}$	34.9	$4.19 \cdot 10^{-03}$	21.8
	62.7	$1.41 \cdot 10^{-05}$	37.9	$8.46 \cdot 10^{-03}$	23.0

Table 7.55. Fitting parameters of the Arrhenius function of storage and loss modulus with temperature (Eq. 7.70) for T-MC ternary systems at different polymer ratios and angular frequencies. Energy of activation

T:MC	$\omega, \text{rad s}^{-1}$	G'			G''		
		$A_A, \text{Pa s}$	$E_\omega, \text{kJ mol}^{-1}$	$R^2, -$	$A_A, \text{Pa s}$	$E_\omega, \text{kJ mol}^{-1}$	$R^2, -$
1:3	0.13	$6.53 \cdot 10^{-7}$	26.1	0.99	$1.85 \cdot 10^{-5}$	22.9	0.98
	1	$2.91 \cdot 10^{-6}$	27.9	0.99	$2.27 \cdot 10^{-4}$	21.3	0.98
	10	$1.19 \cdot 10^{-4}$	24.8	0.98	$4.99 \cdot 10^{-3}$	18.4	0.97
	62.7	$5.40 \cdot 10^{-3}$	19.8	0.97	$7.72 \cdot 10^{-2}$	14.9	0.98
1:1	0.13	$4.00 \cdot 10^{-7}$	28.1	1.00	$9.48 \cdot 10^{-7}$	29.5	0.999
	1	$4.66 \cdot 10^{-7}$	32.6	1.00	$9.65 \cdot 10^{-6}$	28.0	0.997
	10	$1.38 \cdot 10^{-5}$	29.4	1.00	$1.77 \cdot 10^{-4}$	25.1	0.996
	62.7	$8.46 \cdot 10^{-5}$	28.3	0.89	$1.77 \cdot 10^{-3}$	22.4	0.996
3:1	0.13	$2.58 \cdot 10^{-8}$	35.9	0.98	$1.92 \cdot 10^{-6}$	28.0	0.999
	1	$2.30 \cdot 10^{-7}$	34.7	1.00	$5.17 \cdot 10^{-5}$	23.9	0.993
	10	$3.47 \cdot 10^{-5}$	27.3	0.99	$4.82 \cdot 10^{-3}$	16.7	0.964
	62.7	$4.35 \cdot 10^{-4}$	24.1	0.95	$7.59 \cdot 10^{-2}$	12.5	0.914

Las mezclas T-MC proceden de sistemas binarios de diferente concentración nominal (T 10 g L⁻¹ y MC 20 g L⁻¹) y, en consecuencia, a diferente razón de componentes los sistemas tienen diferente concentración total de polímero (Tabla 5.2). Las correlaciones con la concentración de los datos experimentales obtenidos en los ensayos oscilatorios para las mezclas T-MC no se llevaron a cabo, ya que las mezclas de relaciones de concentración de componentes 1:3; 1:1 y 3:1 no conducen a una concentración total común.

iii) El **tiempo de relajación** para los sistemas resultantes de la mezcla de goma tragacanto y metilcelulosa no ha podido detectarse debido a la ausencia de puntos de entrecruzamiento entre los módulos G' y G'' dentro del rango de condiciones de operación ensayadas.

7.8.2.2 Viscosidad compleja: Regla de Cox-Merz

Se han comparado las curvas de flujo y la viscosidad compleja ($\eta^* = f(\omega)$) para los diferentes sistemas ensayados. En la Fig. 7.144 se muestran estas funciones para los sistemas ternarios T-MC a 25 °C. Adicionalmente, se presentan los datos experimentales correspondientes a los sistemas binarios T y MC, con el propósito de establecer las comparaciones correspondientes. La regla de Cox-Merz se verificó de forma aceptable para todos los sistemas y condiciones ensayadas.

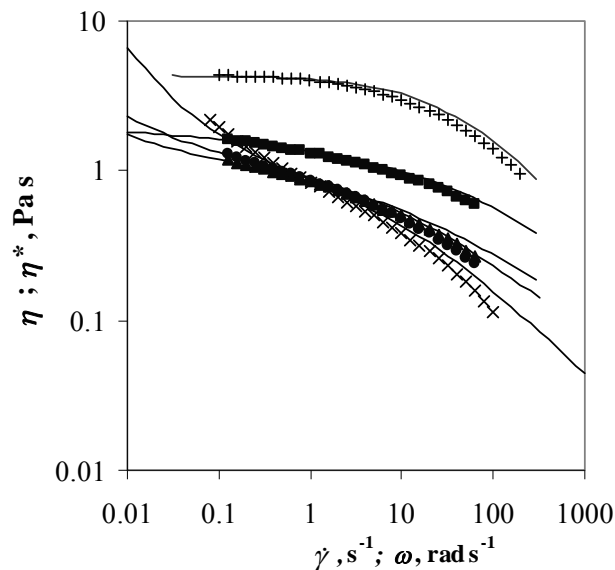


Fig. 7.144. Cox-Merz relationships for complex and apparent viscosity for binary systems: dynamic shear data: (×) T 10 g L⁻¹, (+) MC 20 g L⁻¹, and ternary systems: (■) T:MC (1:3) 17.5 g L⁻¹, (▲) T:MC (1:1) 15 g L⁻¹, (●) T:MC (3:1) 12.5 g L⁻¹, (—) steady shear data, at 25 °C

7.8.3 Sistemas acuosos de hidrocoloide-cloruro de sodio

La presencia de sal (cloruro sódico) en los sistemas acuosos de un hidrocoloide (gomas guar y tragacanto y metilcelulosa) podría tener un efecto significativo sobre el comportamiento viscoelástico de estos sistemas. Con este propósito se analiza el comportamiento de G' y G'' en los sistemas acuosos guar-sal, tragacanto-sal y metilcelulosa-sal.

Para mayor sencillez en todos los casos se han mantenido fijas la concentración del hidrocoloide y la temperatura y se ha actuado con diferentes concentraciones de sal. A continuación se presentan y tratan los resultados, conjuntamente para los tres sistemas siguiendo la misma estructura de los apartados anteriores.

7.8.3.1 Efectos de la frecuencia angular y la concentración de sal

Los espectros mecánicos de las mezclas hidrocoloide-sal de las gomas guar y tragacanto de concentración nominal 10 g L^{-1} (concentración efectiva $8,6 \text{ g L}^{-1}$ en ambos casos) y metilcelulosa de concentración 20 g L^{-1} , a tres niveles de concentración de cloruro de sodio fueron determinados con el fin de establecer el efecto de la fuerza iónica en las propiedades viscoelásticas de estos sistemas, a 25 °C (Figs. 7.145 a 7.147). Los ensayos se llevaron a cabo a una amplitud de deformación del 5%, en el rango de frecuencia angular de $0,1$ a 100 rad s^{-1} .

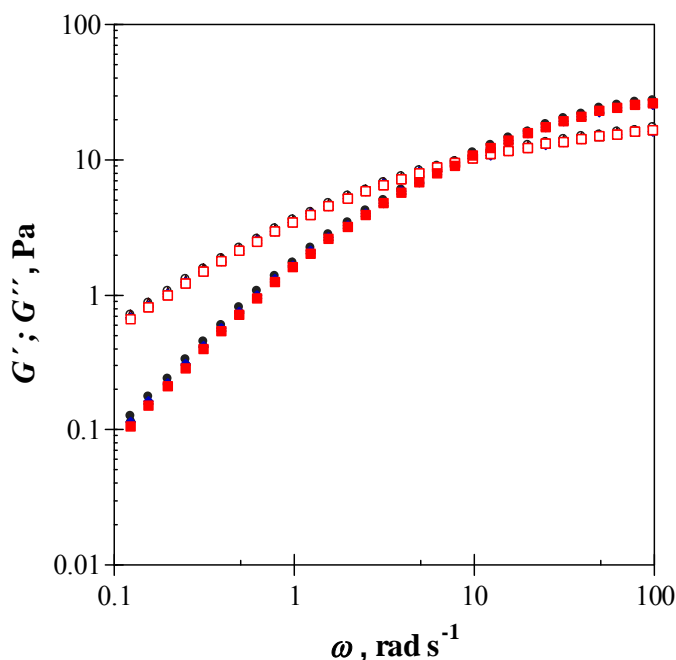


Fig. 7.145. Oscillatory shear experimental data for aqueous guar gum system C_N 10 g L^{-1} , at different salt contents: (●) 0%; (▲) 0.1%; (◆) 0.6%; (■) 1.0% NaCl (G' , full symbols; G'' , empty symbols), at 25 °C

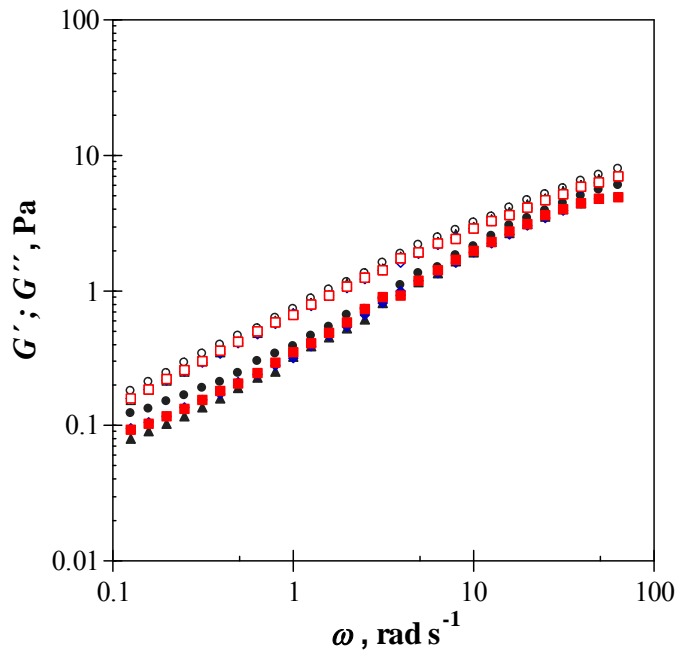


Fig. 7.146. Oscillatory shear experimental data for aqueous tragacanth gum system C_N 10 g L^{-1} , at different salt contents: (\bullet) 0%; (\blacktriangle) 0.1%; (\blacklozenge) 0.6%; (\blacksquare) 1.0% NaCl (G' , full symbols; G'' , empty symbols), at $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

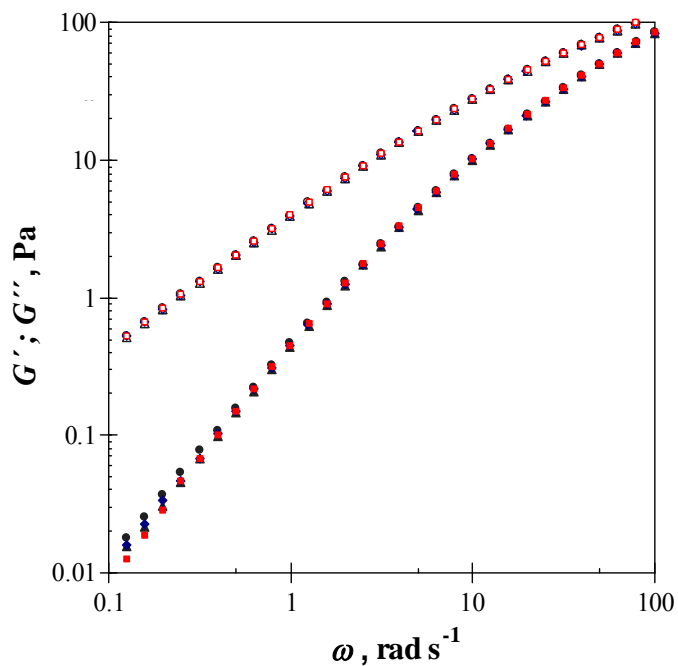


Fig. 7.147. Oscillatory shear experimental data for aqueous methylcellulose system 20 g L^{-1} , at different salt contents: (\bullet) 0%; (\blacktriangle) 0.1%; (\blacklozenge) 0.6%; (\blacksquare) 1.0% NaCl (G' , full symbols; G'' , empty symbols), at $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Los valores de G' y G'' y su dependencia con la frecuencia angular en los sistemas acuosos de goma guar y metilcelulosa permanecieron inalterados con la adición de cloruro de sodio a las tres concentraciones ensayadas. En ambos casos, se detectó una disminución mínima y progresiva con el aumento de la concentración de sal en el

Resultados e Interpretación

módulo G' a valores bajos de la frecuencia angular, lo que se corresponde con una disminución en la viscosidad compleja y que es acorde con el análisis del efecto de la sal en las curvas de flujo (sección 7.5.7.1), para estos hidrocoloides no iónicos.

En general, en los sistemas de goma tragacanto se observó que incluso a bajas concentraciones, la presencia de sal disminuyó los valores de los módulos G' y G'' . El efecto de la concentración de sal en el rango ensayado en las propiedades viscoelásticas del sistema de goma tragacanto se determinó ser significativo. Este comportamiento particular, en comparación a los dos hidrocoloides tratados anteriormente responde al carácter iónico de la goma tragacanto. Asimismo, esta respuesta está de acuerdo con el efecto de la sal observado anteriormente en las curvas de flujo.

A manera de ejemplo, se presentan los resultados del análisis de varianza de una vía aplicados a los parámetros de correlación de los espectros mecánicos (Ec. 4.66) de los sistemas de metilcelulosa a diferentes concentraciones de NaCl (Tabla 7.56), encontrando que no se detectaron diferencias significativas ($p > 0,05$) por comparación de las medias de cada uno de los parámetros de los módulos de almacenamiento y pérdidas.

Table 7.56. Fitting parameters of Eq. 4.66 for methylcellulose systems (20 g L^{-1}) and different NaCl contents. G' ; $G'' = f(\omega)_{\%NaCl}$

NaCl, %	a'	b'	c'	d'
0	0.53 ± 0.02	1.50 ± 0.03	0.08 ± 0.01	0.90 ± 0.20
0.1	0.51 ± 0.01	1.51 ± 0.01	0.08 ± 0.00	0.91 ± 0.00
0.6	0.51 ± 0.00	1.55 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.90 ± 0.01
1.0	0.53 ± 0.00	1.52 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.91 ± 0.01
	a''	b''	c''	d''
0	4.64 ± 0.03	1.08 ± 0.00	0.20 ± 0.01	0.70 ± 0.00
0.1	4.57 ± 0.01	1.08 ± 0.00	0.19 ± 0.00	0.70 ± 0.00
0.6	4.59 ± 0.10	1.09 ± 0.01	0.21 ± 0.01	0.69 ± 0.01
1.0	4.65 ± 0.02	1.08 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.70 ± 0.00

Values in the same column without letter did not show significant differences (Duncan's test) at the tested NaCl concentrations ($p < 0.05$). Mean value \pm standard deviation.

7.8.4 Análisis comparativo del comportamiento viscoelástico de los diferentes sistemas ternarios

En los sistemas ternarios hidrocoloide-hidrocoloide, los valores de los módulos aumentaron con la concentración total de polímero y con la frecuencia angular. En los sistemas T-MC se constató que en todo momento el comportamiento viscoso es predominante sobre el carácter elástico. Por otra parte, los sistemas T-G, en el rango de frecuencia angular medio-bajo, presentaron un carácter predominantemente viscoso, en tanto que a altas frecuencias, presentaron entrecruzamiento de los módulos a un valor de frecuencia que aumenta con la disminución de la concentración de polímero, la fracción másica de T y con el aumento de la temperatura. Para estos últimos sistemas, los

tiempos de relajación disminuyeron con la concentración total de polímero y, a una concentración dada disminuyó a medida que aumentó la proporción de goma tragacanto. Los tiempos de relajación fueron mayores o iguales que los determinados para los sistemas binarios correspondientes.

Los valores de G' y G'' en el sistema T-G presentaron valores máximos, en correspondencia a los resultados encontrados en los ensayos relativos a la viscosidad aparente, en torno a una concentración del 25% de goma tragacanto respecto a la concentración total de polímero.

Los módulos en el sistema T-G se aproximaron a medida que la proporción de guar aumentó y en el caso del sistema T-MC la dependencia con la frecuencia angular de los módulos fue más acusada con el aumento de la proporción de metilcelulosa.

La temperatura disminuyó, en todos los casos los valores de G' y G'' y las correlaciones de tipo Arrhenius para ambos módulos fueron satisfactorias.

La regla de Cox-Merz fue corroborada satisfactoriamente en las condiciones experimentales estudiadas, aunque se apreciaron ligeras discrepancias dependientes de la concentración, la temperatura y la naturaleza del polímero.

Los sistemas ternarios formados por polímero-sal común, mostraron comportamientos diferenciados. Así, para la goma guar y la metilcelulosa se mostró el espectro mecánico prácticamente inalterado por la presencia de la sal en el amplio rango de frecuencias angulares estudiado. Tan solo una bajada en un rango restringido del módulo de almacenamiento se detectó a bajas frecuencias. Este comportamiento está acorde con los resultados encontrados para la viscosidad aparente para estos mismos sistemas. Particularmente, la goma tragacanto sí mostró una disminución de ambos módulos en el rango de frecuencia ensayado, siendo el efecto más importante para G' .

7.9 VISCOELASTICIDAD DE SISTEMAS CUATERNARIOS (no newtonianos): HIDROCOLOIDE-SACAROSA-SAL. REOMETRÍA: ENSAYOS EN FLUJO OSCILATORIO

La etapa final del presente trabajo está dedicada al análisis del comportamiento viscoelástico de sistemas cuaternarios, particularmente se estudian los sistemas acuosos de la goma guar-sacarosa sal y de la goma tragacanto-sacarosa-sal. El objetivo más directo de estos estudios consiste en cuantificar el efecto de la presencia simultánea de un azúcar (sacarosa) que aumenta la viscoelasticidad y de la fuerza iónica (sal común) que en general mantiene (guar) o disminuye (tragacanto) la viscoelasticidad. Para mayor simplicidad se llevan a cabo ensayos con una concentración única para la sacarosa y la sal (a los niveles más altos de cada uno, previamente ensayados en sistemas ternarios) y dos niveles de concentración diferentes (bajo y alto) de hidrocoloide a diferentes temperaturas.

7.9.1 Sistemas acuosos de goma guar-sacarosa-sal

Los espectros mecánicos del sistema cuaternario G-S3-NaCl, a dos niveles de concentración nominal de polímero (baja, 2,5 g L⁻¹ y alta 10,0 g L⁻¹) (Tablas 5.3 y 5.4), se determinaron en el rango de frecuencia angular de 1,6 a 31,4 rad s⁻¹ y de 0,010 a 100 rad s⁻¹ (rangos en los que se obtuvieron valores válidos de “torque”), a las temperaturas de 5 y 25 °C, respectivamente. Los datos experimentales de este sistema cuaternario para el caso de concentración de polímero baja a 5 °C, se presentan en la Fig. 7.148. Se acompañan las series correspondientes a los sistemas G-S0 y G-NaCl a modo de referencia orientativa.

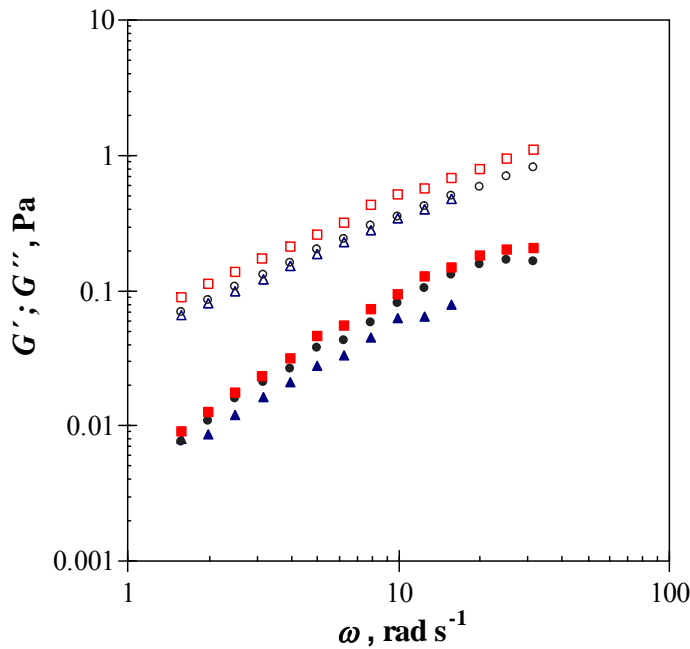


Fig. 7.148. Oscillatory shear experimental data for salt addition to the binary G-S0 and ternary system G-S3 C_N 2.5 g L⁻¹: (●) G-S0; (▲) G-NaCl; (■) G-S3-NaCl (Table 5.3) (G' , full symbols; G'' , empty symbols), at 5 °C

El espectro mecánico de todos los sistemas a baja concentración nominal de goma guar ($2,5 \text{ g L}^{-1}$) correspondió a la descripción típica de disoluciones diluidas. Los valores de G'' son, en todo el rango de frecuencia angular, significativamente mayores (en torno a un orden de magnitud) que los valores de G' , lo que conduce a valores altos de $\tan \delta$. El efecto final de la presencia conjunta de sacarosa y sal en las propiedades viscoelásticas del sistema cuaternario G-S3-NaCl fue un aumento del valor de los módulos G' y G'' y en consecuencia un aumento correspondiente de la viscosidad compleja. De acuerdo con estos resultados, puede considerarse que la presencia de sal de concentración 1% no afecta de forma importante a las interacciones que dan lugar a la viscosidad del sistema G-S3, bien por el efecto sobre la solubilidad de los componentes o bien por la interacción a través de cargas iónicas.

El efecto de la presencia simultánea de sacarosa y sal fue estudiado en un sistema de mayor concentración de hidrocoloide ($C_N 10 \text{ g L}^{-1}$) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. En la Fig. 7.149 se presentan los resultados experimentales encontrados para el sistema G-S3-NaCl, (1% NaCl), en la que se acompaña el sistema G-S3 que actúa como referencia.

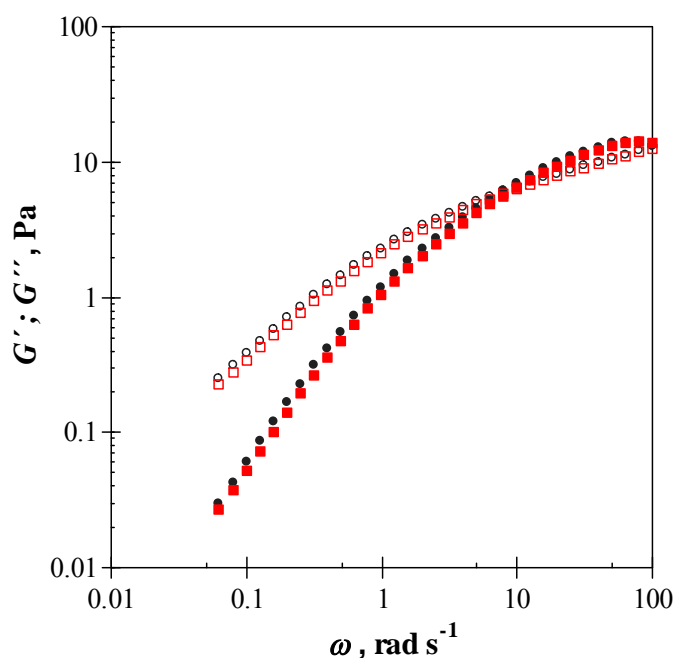


Fig. 7.149. Oscillatory shear experimental data for salt addition (1%) to the ternary system G-S3 $C_N 10 \text{ g L}^{-1}$: (●) G-S3; (■) G-S3-NaCl (Table 5.4) (G' , full symbols; G'' , empty symbols), at $25 \text{ }^\circ\text{C}$

El espectro mecánico en este caso, presenta un punto de **entrecruzamiento** de los módulos G' y G'' en el rango de frecuencias medias, lo que es un comportamiento que corresponde a las disoluciones semidiluidas de polímeros. El efecto de la sal en el sistema G-S3 de mayor concentración de polímero se manifestó a través de una disminución en los valores de los módulos G' y G'' , apreciable a frecuencias inferiores a la frecuencia de entrecruzamiento ($7,9 \text{ rad s}^{-1}$) y progresiva a medida que disminuye la frecuencia angular. Asimismo, considerando la relación entre G' y G'' con η^* (Ec. 4.51 y 4.52), esta disminución equivale a una disminución en la viscosidad compleja en este rango de frecuencias que se reduce hasta aproximadamente un 11% respecto al sistema

G-S3 (datos no presentados). Estos resultados se corresponden con aquellos obtenidos en la sección 7.6.1 donde se trató el efecto de la adición de sal común en las curvas de flujo en estado estacionario, presentando una reducción cuantitativamente similar en la viscosidad aparente de estos sistemas a velocidades de cizalla inferiores a 80 s^{-1} .

Siguiendo el mismo procedimiento descrito para el ejemplo de la goma guar (Fig. 7.101), se determinó que los sistemas G-S3 y G-S3-NaCl (Fig. 7.149) siguen dependencias de $G'(\omega)^{1,5}$ y $G''(\omega)^{0,9}$, para ambos casos, de acuerdo con los valores encontrados en otros sistemas de hidrocoloides caracterizados como disoluciones de polímeros que presentan enmarañamientos (Desbrières et al., 2000).

El contraste de los datos obtenidos mediante los ensayos en estado estacionario y en flujo oscilatorio (regla de Cox-Merz) para el sistema G-S3-NaCl, se presenta en la Fig. 7.150. Aunque se observó alguna desviación de la viscosidad compleja respecto a la viscosidad aparente, a frecuencias mayores de 1 Hz, obteniendo valores más bajos, en los ensayos oscilatorios se confirmaron las condiciones de viscoelasticidad lineal con la realización de los barridos de frecuencia en sentido decreciente-creciente, obteniendo superposición de los espectros en todo el rango de frecuencia experimental. Es de mencionar que este mismo tipo de desviación también se produjo en los sistemas ternarios G-S3 en el mismo rango de frecuencias.

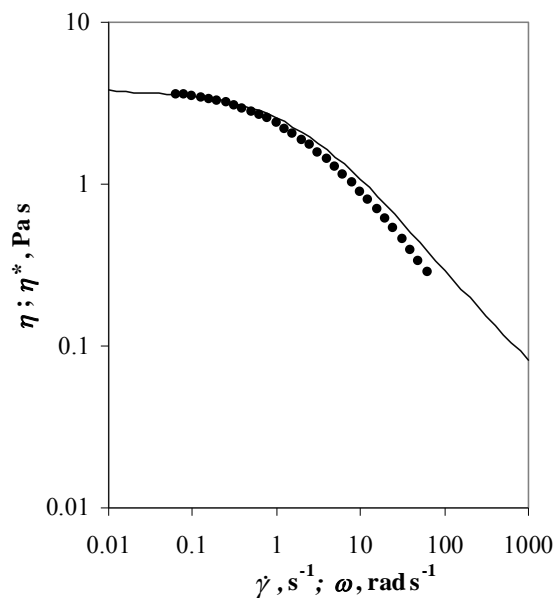


Fig. 7.150. Cox-Merz relationships for complex and apparent viscosity for the G-S3-NaCl system $C_N 10 \text{ g L}^{-1}$: (•) dynamic shear data, (—) steady shear data, at $25 \text{ }^\circ\text{C}$

7.9.2 Sistemas acuosos de goma tragacanto-sacarosa-sal

El efecto de la adición de sal en las propiedades viscoelásticas del sistema ternario T-S3 a concentración nominal de polímero de 10 g L^{-1} (Tabla 5.6) en el rango de frecuencia angular de 10^{-1} a 10^2 rad s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, se presenta en la Fig. 7.151. Como sistemas de referencia se acompañan los datos experimentales del sistema binario T-S0 y ternario T-S3.

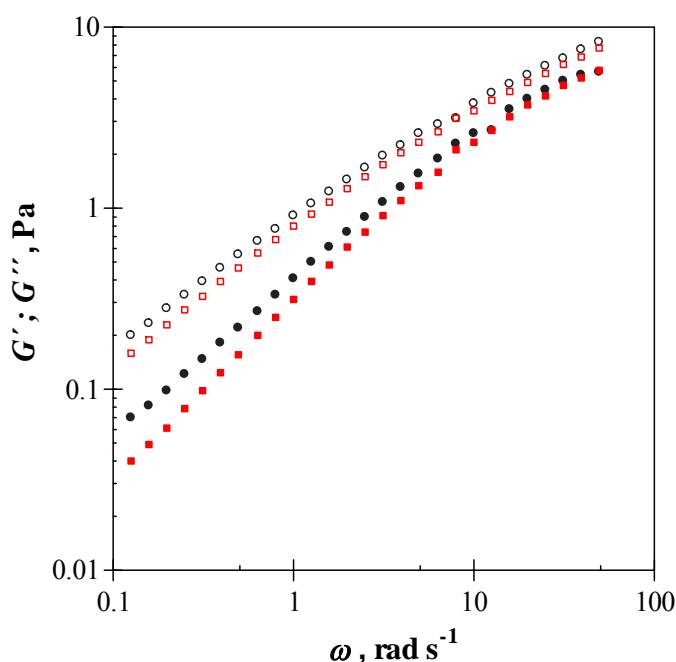


Fig. 7.151. Oscillatory shear experimental data for salt addition (1%) to the ternary system T-S3 at C_N 10 g L⁻¹: (○) T-S0; (●) T-S3; (■) T-S3-NaCl (Table 5.6) (G' , full symbols; G''), at 25 °C

Los espectros mecánicos obtenidos para estos tres sistemas exhibieron comportamiento predominantemente viscoso en el rango de frecuencia ensayado, siguiendo un patrón de dependencia $G', G'' = f(\omega)$ similar al que presentan las disoluciones diluidas de polímeros (Steffe, 1996). En general, la pendiente de cambio de G' con la frecuencia angular fue superior a la correspondiente para G'' , y los valores se modifican respecto a los presentados anteriormente para el sistema referencia de goma tragacanto (C_N 10 g L⁻¹, 25 °C). La presencia de sacarosa modificó la dependencia característica de $G' = f(\omega)$ a bajas frecuencias y produjo un ligero aumento en el valor de G' (a $\omega > 1$ rad s⁻¹) y G'' , correspondiente con el aumento observado en la viscosidad compleja y en la viscosidad aparente.

Respecto al sistema binario T-S0, se observó que el efecto general de la adición de sacarosa y sal es de un ligero aumento de los valores de G'' (por efecto de la sacarosa) y de disminución de los valores de los valores de G' (por efecto de la sal), esta última más acentuada a frecuencias angulares inferiores a 10 rad s⁻¹. Comparando con el sistema T-S3, la presencia de sal contribuyó en general a una disminución en el valor de los módulos, dependiente de la frecuencia angular (disminución apreciable a $\omega < 5$ rad s⁻¹), modificando de forma importante el valor de G' en la zona terminal del espectro. En la región de altas frecuencias, puede asumirse que el carácter elástico no presenta diferencias entre los tres sistemas evaluados.

Respecto a G'' , los valores fueron intermedios entre los valores obtenidos para el sistema binario y el sistema ternario, a frecuencias superiores a 1 rad s⁻¹. En la zona terminal del espectro, se determinó un cambio importante en la dependencia característica $G'(\omega)$, obteniendo los valores: T-S0 0,36 > T-S3 0,61 > T-S3-NaCl 0,80.

La Fig. 7.152 muestra la correspondencia satisfactoria entre los datos experimentales obtenidos en flujo estacionario y flujo dinámico para el sistema cuaternario T-GS3-NaCl, a través de la aplicación de la relación de Cox-Merz (Ec. 4.58). Además de validar los datos de cada experiencia, a partir de las curvas de flujo es posible describir la dependencia de la viscosidad en un rango de deformaciones más amplio.

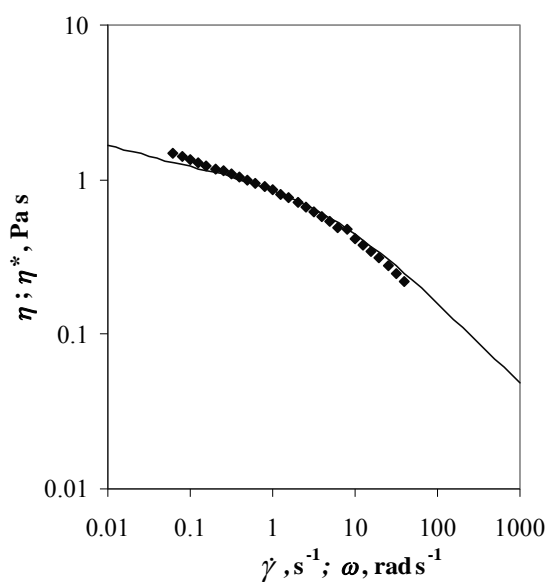


Fig. 7.152. Cox-Merz relationships for complex and apparent viscosity for the quaternary system T-S3-NaCl C_N 10 g L⁻¹: (●) dynamic shear data, (—) steady shear data, at 25 °C

7.10 TENSIÓN SUPERFICIAL DE SISTEMAS BINARIOS (GUAR Y TRAGACANTO) Y TERNARIOS (TRAGACANTO-GUAR). VISCOSIDAD EXTENSIONAL DE SISTEMAS BINARIOS

La tensión superficial de los sistemas acuosos de las gomas guar y tragacanto y su correspondiente sistema ternario T-G-agua, se determinó experimentalmente en un amplio rango de concentraciones (diluido y semidiluido) a algunas de las temperaturas de interés en la industria alimentaria (particularmente se ha trabajado a 25 °C, temperatura a la que se llevan a cabo los estudios del flujo extensional correspondientes a esta Tesis).

7.10.1 Sistemas acuosos de goma guar

Las disoluciones acuosas de goma guar presentan comportamiento tensoactivo (surfactante) incluso a bajas concentraciones. Este efecto ha sido atribuido al gran número de ramificaciones de galactosa y a la fracción proteica que, en general, se encuentra alrededor del 6% (Wu et al., 2009).

7.10.1.1 Tensión superficial. Efecto de la concentración y la temperatura

Los datos experimentales de la tensión superficial de las dispersiones acuosas de guar de diferente concentración efectiva (0,5; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 y 9,7 g L⁻¹) a tres temperaturas de ensayo (5, 15 y 25 °C) se presentan en la Fig. 7.153.

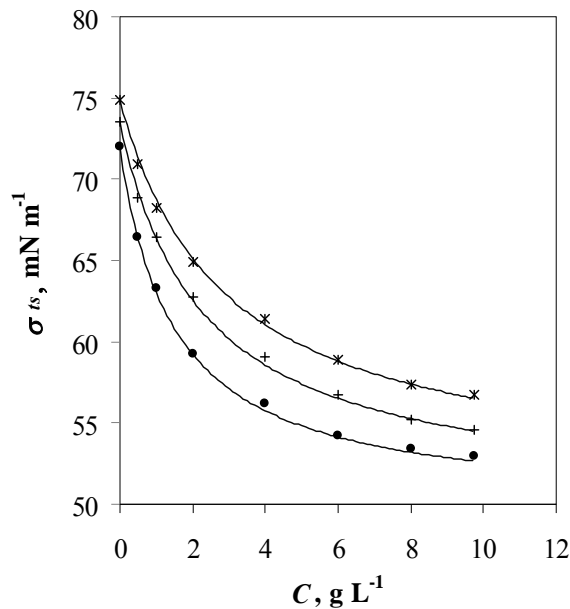


Fig. 7.153. Experimental data of surface tension of guar gum systems as function of concentration and proposed model (Eqs. 7.71-7.74), at the temperatures: (*) 5, (+) 15, (•) 25 °C, (—) correlation $\sigma_{ts} = f(C, T)$

Se observa que la tensión superficial disminuye con la concentración de la goma guar, esto es, mayor presencia de goma guar implica una mayor diferencia respecto al valor de tensión superficial del agua (más intensamente a concentraciones bajas), lo que es una evidencia del carácter tensoactivo de este componente. No obstante, cabe destacar que en el rango de concentraciones ensayadas no se observó una tendencia hacia un valor límite constante de la tensión superficial a medida que aumenta la concentración. Para los sistemas a concentración de polímero en el rango de 0,5 a 9,7 g L⁻¹ se obtuvo un rango de los valores de tensión superficial medios de 66,41 a 52,95 mN m⁻¹ a 25 °C, comparables a los datos aportados por Bourbon et al. (2010), para sistemas de goma guar a las mismas condiciones de ensayo (56 a 64 mN m⁻¹), y por Wu et al. (2009) a 22 °C.

Por otra parte, independientemente de la concentración, la tensión superficial disminuye con el aumento de la temperatura, si bien, en las condiciones estudiadas el efecto de la temperatura es menos significativo que el de la concentración. Finalmente, comparando los datos experimentales de tensión superficial de las dispersiones de goma guar con los datos correspondientes al agua, se observó que el efecto de la temperatura es diferente en los dos sistemas.

En el caso de los materiales de naturaleza surfactante, a medida que la concentración aumenta, la tensión superficial disminuye hasta lograr el equilibrio a la concentración crítica (C_C). Es de mencionar que en el rango de concentración ensayado no se detectó esta estabilización. Al respecto, pueden plantearse dos hipótesis: en primer lugar es posible asumir que esta estabilización tenga lugar a concentraciones mayores que las ensayadas. Experimentalmente no fue posible comprobarlo debido a la alta viscosidad de las dispersiones de goma guar. En segundo lugar, se puede formular que la goma guar no es estrictamente un surfactante, teniendo en cuenta los valores altos de tensión superficial.

7.10.1.2 Modelización de la tensión superficial con la concentración y la temperatura

Los datos experimentales de la tensión superficial se correlacionaron con la concentración de goma guar y la temperatura según la ecuación de Szyszkowski (Ec. 4.85) obteniendo desviaciones significativas, razón por la que fue necesario establecer correlaciones más satisfactorias.

No se dispone en la bibliografía de una función alternativa que permita correlacionar los datos experimentales de tensión superficial con la concentración de polímero, razón por la que se ensayaron diferentes ecuaciones semiempíricas con el propósito de obtener la correlación apropiada más sencilla. Así se ha seleccionado la Ec. 7.71:

$$\sigma_{ts} = \frac{\sigma_{ts0} + AC}{1 + BC} \quad (7.71)$$

donde σ_{ts0} es la tensión superficial del agua (mN m⁻¹) y A (mN m² kg⁻¹) y B (m³ kg⁻¹) son constantes.

El valor σ_{ts0} puede aportarse a partir de los datos experimentales correspondientes a diferentes temperaturas o bien empleando la correlación obtenida a partir de los mismos (Ec. 7.72):

$$\sigma_{ts0} = -3 \cdot 10^5 T^2 - 0,0141T + 7,564 \quad R^2 = 0,96 \quad (7.72)$$

Los valores de los parámetros A y B obtenidos para la correlación de la tensión superficial con la concentración a cada temperatura ensayada se muestran en la Tabla 7.57

Table 7.57. Fitting parameters of the Eq. 7.71 for guar gum systems at each temperature. $\sigma_{ts} = f(C)_T$

$T, ^\circ C$	$A, mN m^2 kg^{-1}$	$B, m^3 kg^{-1}$	$R^2, -$
5	17.9	0.35	0.99
10	19.8	0.39	0.99
15	22.04	0.44	0.98
20	27.41	0.55	0.99
25	33.30	0.67	0.98
30	39.46	0.80	0.99

Los valores de los parámetros A y B se correlacionaron con la temperatura ($^\circ C$) a través de una función lineal para la razón A/B y exponencial para el parámetro B , obteniendo las Ecs. 7. 73 y 7. 74.

$$A = B (-0,072 T + 51,399) \quad R^2 = 0,96 \quad (7.73)$$

$$B = 0,287 \exp(0,0342 T) \quad R^2 = 0,98 \quad (7.74)$$

Reemplazando cada una de estas funciones en la Ec. 7.71 se obtiene, finalmente, la función $\sigma_{ts} = f(C, T)$. Esta función, que proporciona la tensión superficial para cada concentración y cada temperatura, se presenta, mediante líneas en la Fig. 7.152 para algunas de las temperaturas de ensayo. Se observó un ajuste satisfactorio de la correlación propuesta con los datos experimentales (desviación relativa máxima 0,34%), superior al ensayado a través de la Ec. 4.75.

7.10.2 Sistemas acuosos de goma tragacanto

El efecto tensoactivo de las dispersiones acuosas de goma tragacanto es una de sus propiedades más documentadas, definidas y de mayor interés práctico. En general, la reducción en la tensión superficial es superior a la obtenida con otros hidrocoloides naturales incluso a concentraciones inferiores al 0,25% (Weiping y Branwell, 2000) y se clasifica, a diferencia de los otros polímeros estudiados en este trabajo de Tesis, como un aditivo emulsionante.

7.10.2.1 Tensión superficial. Efecto de la concentración y la temperatura

La tensión superficial de las dispersiones acuosas de goma tragacanto se determinó a diferentes niveles de concentración efectiva (0,1; 1,0; 2,0; 3,0; 6,0; 8,4; 11,2; 14,1 g L⁻¹) y temperaturas (5, 10, 15, 25 y 35 °C). Los datos experimentales de la tensión superficial obtenidos a diferentes concentraciones de polímero se muestran en la Fig. 7.154, para algunas de las temperaturas de trabajo.

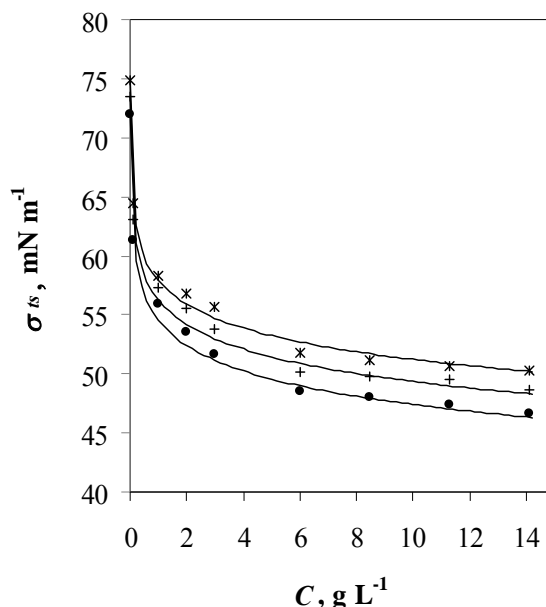


Fig. 7.154. Experimental data of surface tension of tragacanth gum systems as function of concentration and Szyszkowski model (Eq. 4.85), at the temperatures: (*) 5, (+) 15, (●) 25 °C, (—) correlation $\sigma_{ts} = f(C, T)$

Se observa que la tensión superficial disminuye a medida que aumenta la concentración de polímero. El cambio es significativo a las concentraciones más bajas. Considerando que el tragacanto es una macromolécula, la adsorción en el líquido no es homogénea y las variaciones de la tensión superficial con la concentración pueden deberse a la presencia de espacios vacíos. Asimismo, esto puede ser la justificación de las desviaciones observadas a la concentración de 6 g L⁻¹.

Análogamente a como se observó en los sistemas de goma guar, la tensión superficial de los sistemas de tragacanto aumentó con la disminución de la temperatura. Sin embargo, el efecto de la temperatura es menos significativo que el producido por la concentración (en el intervalo de operación ensayado). Por otra parte, independientemente de la concentración, la temperatura tiene un efecto similar al observado en el agua.

A efectos de comparación, para el sistema de concentración efectiva 2,0 g L⁻¹, se obtuvo un valor de tensión superficial medio de $53,49 \pm 0,04$ a 25 °C, en el mismo rango aunque ligeramente inferior a los datos aportados por Balaghi et al. (2009) para diferentes especies de goma tragacanto a las mismas condiciones de ensayo.

En comparación con los sistemas de goma guar, pueden resaltarse dos diferencias: el establecimiento de una estabilización del valor de tensión superficial a altas concentraciones y la disminución más marcada de los valores de tensión superficial.

7.10.2.2 Modelización de la tensión superficial con la concentración y la temperatura

La ecuación de Szyszkowski es solo válida a concentraciones inferiores a la concentración crítica, por lo que resulta una relación útil para la determinación de la C_C . Así, este parámetro fue determinado empleando la función $\sigma_{ts} = f(C)$ mediante el trazado de dos regiones lineales (Fig. 7.155).

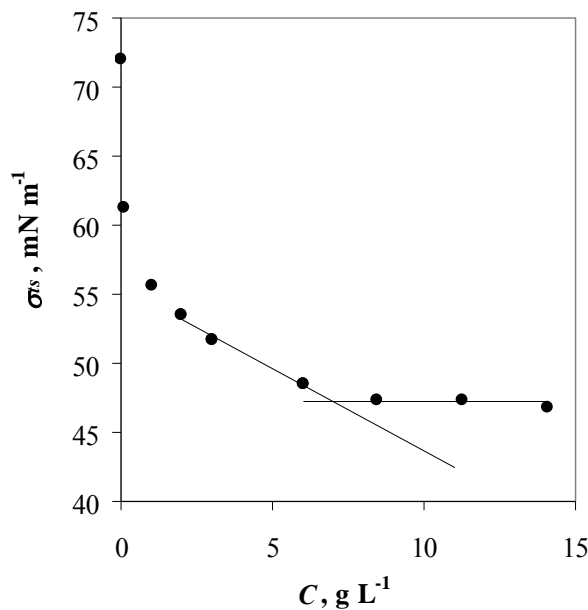


Fig. 7.155. Determination of the critical concentration (C_C) using the Szyszkowski model (Eq. 4.85) for tragacanth gum dispersions at 25 °C

Las correlaciones trazadas en la figura corresponden al segmento anterior a la estabilización y al segmento correspondiente al equilibrio, donde los valores de la tensión superficial presentan una variación mínima. En la Tabla 7.58 se presentan los valores de concentración (C_C) correspondientes a la intersección de las regresiones lineales descritas, para cada temperatura de ensayo.

Table 7.58. Critical concentration (C_C) obtained from surface tension data of tragacanth gum dispersions at different temperatures

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	5	10	15	20	25	30
$C_C, \text{ g L}^{-1}$	6.50	5.98	5.74	5.53	5.32	5.19

Es posible considerar una C_C media para las dispersiones de tragacanto de 5,71 g L^{-1} , en el rango de 10-30 °C.

Para obtener la variación del parámetro C_C con la temperatura, se estableció la correlación en el rango de 10 a 30 °C y se incluyó la tensión superficial del agua (Ec. 7.72). La ecuación de Szyszkowski (Ec. 4.85) emplea dos parámetros desconocidos: el área de sección transversal del surfactante (ω) y la constante de adsorción en el equilibrio (K_{ad}). Estos dos valores se obtuvieron mediante regresión múltiple, encontrando que los valores del parámetro ω no mostraron una dependencia significativa con la temperatura, (se calculó un valor constante, $814 \pm 21 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$, y se recalcularon los valores de la constante de adsorción en el equilibrio, Ec. 4.85, presentados en la Tabla 7.59).

Table 7.59. Fitting parameters of the Szyszkowski (Eq. 4.85) for tragacanth gum systems at each temperature. $\sigma_{ts} = f(C)_T$

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$K_{ad}, \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$	$R^2, -$
5	358.8	0.99
10	328.89	0.99
15	302.31	0.97
20	285.02	0.99
25	268.35	0.98
30	261.92	0.99

Como puede observarse, y de acuerdo con la bibliografía, los valores de la constante K_{ad} disminuyen con el aumento de la temperatura. La correlación más satisfactoria encontrada para describir la función K_{ad} fue de tipo exponencial, según:

$$K_{ad} = 374,19\exp(-0,013T) \quad R^2 = 0,97 \quad (7.75)$$

La función conjunta $\sigma_{ts} = f(C, T)$ se presenta en forma de línea continua, junto con los datos experimentales en la Fig. 7.154. La desviación relativa máxima estimada fue de 0.91%. Aunque la desviación es ligeramente mayor que la correspondiente a la correlación para los sistemas de goma guar, las mayores desviaciones provienen de la concentración de 6 g L^{-1} que es superior a la concentración crítica.

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que la ecuación de Szyszkowski es adecuada para la descripción de la dependencia de la tensión superficial de las dispersiones de goma tragacanto simultáneamente con la concentración (en el rango, $0\text{-}6 \text{ g L}^{-1}$) y con la temperatura (5 a 30 °C).

El tragacanto es un biopolímero heterogéneo que presenta una distribución de pesos moleculares relacionada con cada uno de sus componentes. Esta característica limita la aplicación de la relación original de Gibbs, que emplea una concentración molar definida. De otra parte, la correlación satisfactoria que se obtuvo con la ecuación de Szyszkowski puede deberse a que probablemente la masa molar media del polímero es constante en el rango de concentración y temperatura ensayados.

7.10.3 Sistemas acuosos de tragacanto-guar

Una vez determinada la tensión superficial de los sistemas binarios de las gomas tragacanto y guar y establecidas las correlaciones correspondientes con la concentración de polímero y la temperatura, así como el efecto conjunto de estas dos variables, en esta sección, se investigó la tensión superficial de los sistemas obtenidos a partir de la mezcla de estos componentes con el propósito de estudiar como varía esta propiedad con la composición de los sistemas y proponer un modelo que permita la predicción a partir de los valores de tensión superficial de los componentes.

7.10.3.1 Tensión superficial. Efecto de la concentración

La tensión superficial de las mezclas tragacanto-guar se investigó en un amplio rango de concentración nominal total de polímero (1; 2,5; 5,0; 7,5; 10 y 12,5 g L⁻¹) a tres razones de componentes (T:G 0,25:0,75; 0,5:0,5 y 0,75:0,25; Tabla 5.2) a 25 °C. Los datos experimentales de la tensión superficial en función de la concentración total se muestran en la Fig. 7.156 para las tres razones de componentes ensayadas, junto con los datos correspondientes a los sistemas binarios de cada uno de los componentes.

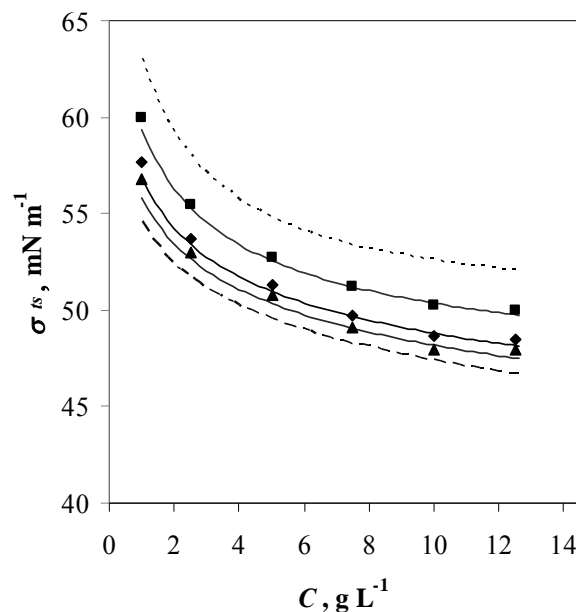


Fig. 7.156. Experimental data and proposed correlation (Eqs. 7.76-7.78) of surface tension for binary systems: (---) T; (---) G and T-G ternary systems as function of total polymer concentration at different polymer ratios T:G: (■) 0.25:0.75; (◆) 0.5:0.5; (▲) 0.75:0.25, at 25°C

La dependencia de la tensión superficial con la concentración total de polímero es similar a la obtenida para los componentes puros: A medida que aumenta la concentración de polímero disminuye la tensión superficial. Para cada concentración total de polímero puede observarse que los valores correspondientes a las mezclas T-G son intermedios a los correspondientes a los sistemas de cada componente, T y G.

7.10.3.2 Modelización de la tensión superficial con la concentración

Dado que las dispersiones de goma tragacanto presentaron un valor de la tensión superficial más bajo en comparación con los sistemas de goma guar, se calculó para cada razón de polímeros, la diferencia porcentual entre los valores de tensión superficial de la mezcla y de la goma tragacanto $\Delta\sigma_{ts}$, mediante la Ec. 7.76.

$$\Delta\sigma_{ts} = \frac{\sigma_m - \sigma_T}{\sigma_G - \sigma_T} \quad (7.76)$$

donde $\Delta\sigma_{ts}$ (-) es el parámetro para la tensión superficial de la mezcla, σ_m (mN m^{-1}) es la tensión superficial de la mezcla, σ_T (mN m^{-1}) es la tensión superficial de tragacanto y σ_G (mN m^{-1}) es la tensión superficial de guar.

Debido a que no se encontraron diferencias apreciables de $\Delta\sigma_{ts}$ con la concentración total de polímero se calcularon los valores medios de este parámetro y se correlacionaron con el contenido de goma guar del sistema. Para efectuar la correlación fue necesario emplear los valores de las razones de componente, expresados como la fracción másica de goma guar en base seca, según la Ec. 7.77.

$$W_G = \frac{M_G}{M_G + M_T} \quad (7.77)$$

Los valores medios calculados del parámetro $\Delta\sigma_{ts}$ para los diferentes contenidos de goma guar (W_G), así como la correlación polinomial establecida, se presentan en la Fig. 7.157.

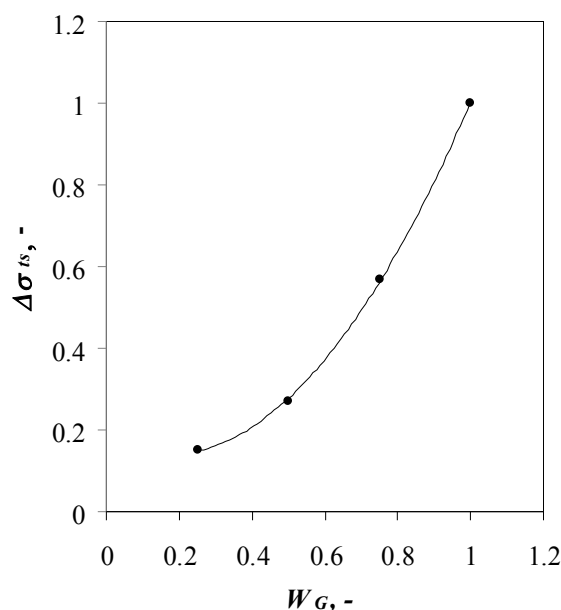


Fig. 7.157. Dependence of the parameter $\Delta\sigma_{ts}$ with the mass fraction of guar gum

Esta dependencia fue satisfactoriamente descrita con la Ec. 7.78, representada en la Fig. 7.157, donde puede apreciarse la calidad del ajuste.

$$\Delta\sigma_{is} = 1,24 W_G^2 - 0,41 W_G + 0,1725 \quad R^2 = 1,00 \quad (7.78)$$

La sustitución en la Ec. 7.76 de los valores obtenidos mediante la Ec. 7.78, permite obtener la correlación entre la tensión superficial de la mezcla, la composición y la tensión superficial de los componentes puros, a 25 °C. La función $\sigma_m = f(W_G)$ es válida en el rango de composiciones ensayadas a 25 °C y se presenta junto con los datos experimentales en la Fig. 7.156.

A partir de los resultados obtenidos puede afirmarse que la goma tragacanto tiene una gran influencia en el valor de tensión superficial de las mezclas. Teniendo en cuenta que la variación de esta propiedad con la adición de goma guar tiene poca influencia, esto es, la reducción de la tensión superficial está determinada fundamentalmente por la presencia de la goma tragacanto, estas mezclas tienen un interés económico por la disminución de los costes de las materias primas.

Por otra parte se observó, que la mezcla no tiene la misma estabilización de los sistemas de goma tragacanto. Una hipótesis indicaría que debido a la presencia de la goma guar, la estabilización se produciría a concentraciones más altas de este componente. Sin embargo, no es posible comprobarlo debido a la alta viscosidad de estas dispersiones. Este hecho sugiere que las moléculas de goma guar desestabilizan la adsorción de la goma tragacanto. Una segunda hipótesis se plantea respecto a la competición molecular por la superficie de la goma guar, con la consecuente reducción del efecto surfactante de la goma tragacanto. Al respecto se requieren estudios adicionales para confirmar los mecanismos que tienen lugar en las mezclas de estos biopolímeros.

7.10.4 Viscosidad extensional de sistemas binarios: gomas guar y tragacanto

Para conseguir un filamento cilíndrico y evitar flujos de compresión invertidos no deseados debido a la aparición de esfuerzos no elongacionales es necesario mantener una serie de parámetros dentro de unos márgenes. De este modo, respecto a la relación de aspecto inicial, $A_0 = h_0/D_0$, se recomienda un valor entre 0,5 y 1. En particular, para la medición de los sistemas estudiados, esta relación se mantuvo fija en 0,25 por no disponer de un plato de diámetro inferior a 6 mm y porque una separación mayor entre placas impide la generación del puente fluido estático, con lo que en estas condiciones la realización de las medidas no sería posible. No obstante, existe otro parámetro más limitante y que se requiere cumplir para minimizar los efectos de la pérdida de la forma cilíndrica según el criterio: $2 A_0 < Bo^{-1}$, siendo Bo el número adimensional de Bond que se define como:

$$Bo = \frac{\rho g D_0^2}{4 \sigma_{is}} \quad (7.79)$$

siendo ρ y σ_{ts} la densidad y tensión superficial del fluido, respectivamente. En estos sistemas diluidos se puede asumir una aproximación a la densidad del agua. El caso más desfavorable (que implica un número de Bond lo más alto posible), se halla en los sistemas que presentan un valor bajo de tensión superficial y que corresponden, por tanto, a los sistemas más concentrados. Tomando los datos y propiedades para los sistemas binarios de guar y tragacanto los valores de Bo obtenidos fueron de 1,85 y 1,71, respectivamente. Estos valores se correspondieron con unos factores de forma Λ_0 de 0,27 y 0,29, respectivamente, por lo que el valor tomado de $\Lambda_0 = 0,25$ cumple este requisito.

Las propiedades de flujo extensional de las dispersiones de las gomas guar y tragacanto han sido caracterizadas a través de la técnica CaBER. La evolución temporal del diámetro en el punto medio del filamento de la disolución se muestra en la Fig. 7.158 para los sistemas ensayados de guar y tragacanto a una concentración intermedia ensayada ($12,5 \text{ g L}^{-1}$), a modo de ejemplo, sometidos a diferentes elongaciones ($h_f = 8,5$; 12 y 15 mm) que implican factores de forma final, $\Lambda_f = h_f/D_o$ de 1,42; 2,00 y 2,50, respectivamente.

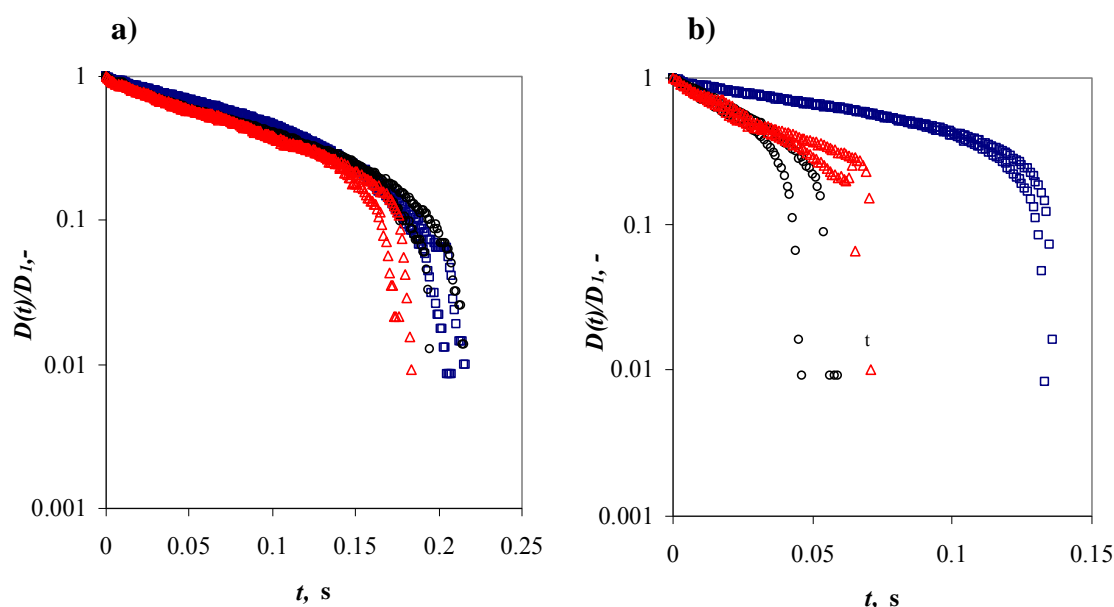


Fig. 7.158. Normalized midpoint diameter as a function of time of CaBER experiments for a) G; b) T systems at $C_N 12.5 \text{ g L}^{-1}$ and different final separation of plates, h_f : (■) 8.5; (○) 12; (▲) 15 mm

En estas representaciones semilogarítmicas se puede observar que el diámetro del filamento disminuye exponencialmente desde el comienzo y durante un tiempo considerable que puede ser descrito a través de la Ec. 5.5 (Kheirandish et al., 2008). El tiempo de relajación característico extensional λ_E , está directamente relacionado con la velocidad de deformación, con lo que durante este periodo en el que la pendiente es constante se alcanza una velocidad de deformación constante y el esfuerzo de tensión crece exponencialmente.

Después de este periodo se alcanza un régimen terminal caracterizado por un decaimiento del diámetro a una velocidad más rápida hasta la rotura del filamento. Este comportamiento ha sido encontrado en diferentes polímeros en disoluciones débilmente elásticas como la poliacrilamida (Stelter et al., 2002), poliestireno (Anna y McKinley, 2001) y óxido de polietileno (Oliveira et al., 2006) y está normalmente asociado con fenómenos de endurecimiento por deformación debido al estiramiento de los polímeros enrollados durante el proceso extensional. En el caso de la goma guar, se puede observar que independientemente de la separación final de los platos, se obtiene una pendiente inicial de la curva prácticamente constante. No obstante, los sistemas que son sometidos a factores de forma final mayores tienen un diámetro inferior y la rotura se produce a tiempos más cortos, reduciéndose así el tiempo de vida. En el caso de la goma tragacanto, los resultados encontrados en los experimentos llevados a cabo bajo una separación de placas inferior fueron claramente diferentes a los encontrados cuando la separación de placas fue mayor, en la que no difirieron entre sí. Este fenómeno fue encontrado en otros sistemas poliméricos, encontrando que una baja separación entre placas dificulta la formación de un capilar, ya que el diámetro del puente es excesivamente alto (Miller et al., 2009). De hecho, las medidas experimentales del diámetro inicial del filamento para este sistema estuvieron entre 1,8 y 2 mm, cuando se recomienda no exceder el diámetro de 1,5 mm. En consecuencia, para los sistemas de goma tragacanto únicamente se analizaron los resultados obtenidos con $\Lambda_f > 2,00$.

La Tabla 7.60 muestra los tiempos de relajación característicos, λ_E (ms), para los sistemas de guar y tragacanto a diferentes concentraciones.

Table 7.60. Values of characteristic time scale for viscoelastic stress growth in uniaxial elongational flow for guar and tragacanth systems at 25°C

$C_N, g L^{-1}$	λ_E, ms	
	G	T
10	20.91 ± 1.95	8.61 ± 1.18
12.5	30.74 ± 3.05	15.26 ± 1.87
15	44.35 ± 4.86	37.43 ± 3.00

En ambos casos, los tiempos de relajación aumentaron con la concentración de polímero de forma exponencial, siendo la dependencia más acusada en el caso de los sistemas de goma tragacanto. Una tendencia del mismo tipo fue obtenida para sistemas acuosos de goma guar y de alguno de sus derivados a diferentes concentraciones (Bourbon et al., 2010; Duxenneuner et al., 2008). A diferencia de estos resultados, Bourbon et al. (2010) establecieron que durante el proceso de elongación se presentan dos tiempos de relajación. La Fig. 7.159 muestra la representación de los tiempos de relajación con la concentración de polímero y los correspondientes ajustes exponenciales dados por las Ecs. 7.80 y 7.81 para las gomas guar y tragacanto, respectivamente:

$$\lambda_E = 4,66 \exp(0,15 C_G) \qquad R^2 = 0,999 \qquad (7.80)$$

$$\lambda_E = 0,43 \exp(0,29 C_T) \quad R^2 = 0,984 \quad (7.81)$$

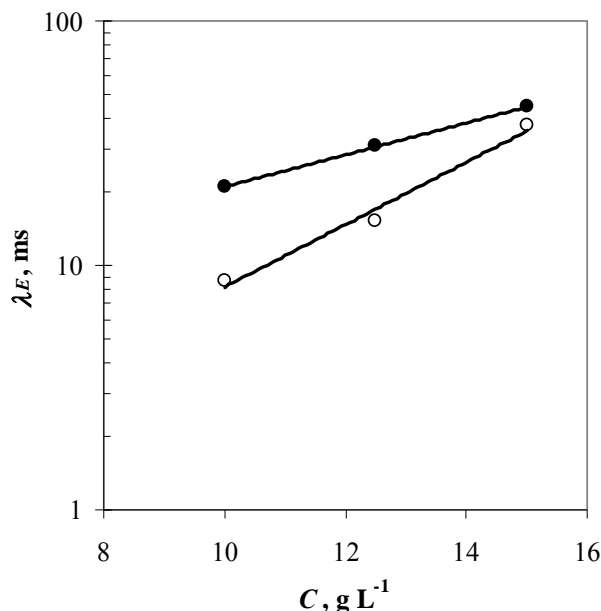


Fig. 7.159. Characteristic relaxation time vs. polymer concentration for guar gum and tragacanth gum systems: (●) G, (○) T

Por último, indicar que los tiempos de relajación característicos de los sistemas de goma guar fueron mayores que los determinados para los sistemas de goma tragacanto, aunque se aproximan a medida que aumenta la concentración de polímero.

Es común la comparación entre los tiempos de relajación determinados mediante la técnica extensional y los tiempos obtenidos mediante ensayos de cizalla. En este caso es posible realizar esta comparación únicamente con las dispersiones de goma guar ya que los sistemas de goma tragacanto no presentaron entrecruzamiento en el amplio rango de cizalla utilizado. De este modo, se obtuvieron tiempos de relajación en los ensayos extensionales notablemente inferiores, entre 20 y 65 veces, respecto a los ensayos de cizalla, siendo las diferencias crecientes con la disminución de la concentración de polímero. Este comportamiento también se encontró en disoluciones con polímeros acrílicos (especialmente en sistemas diluidos por debajo del 2%) (Kheirandish et al., 2008) así como también se encontraron cocientes bajos en sistemas micelares (Yesilata et al., 2006). Estos autores justificaron estos resultados por roturas parciales de agregados moleculares, ya que no soportan las fuertes condiciones de flujo extensional impuestas, mientras sí lo hacen bajo esfuerzos de cizalla, de tal modo que no estabilizan el filamento durante el ensayo. Otra explicación se pudiera encontrar en la rigidez de los agregados que no contribuyen en exceso a la resistencia al flujo elongacional (Dexter, 1996; Stelter et al., 2002).

Otro aspecto que fue claramente constatado es que el tiempo de vida del filamento se incrementó con la concentración de polímero. A modo de ejemplo se muestran los datos encontrados para los sistemas estudiados de la goma guar, Fig. 7.160.

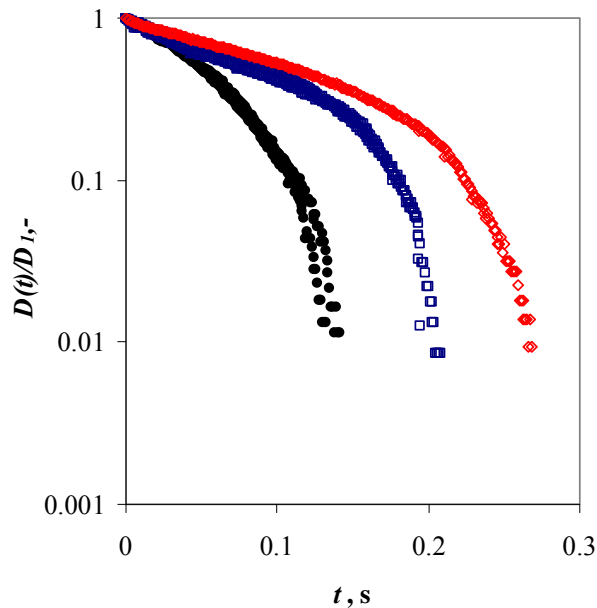


Fig. 7.160. Normalized midpoint diameter as a function of time of CaBER experiments for guar gum systems at different nominal concentrations: (●) 10; (□) 12.5; (◇) 15 g L⁻¹

La velocidad de deformación en los ensayos llevados a cabo aumentó en todos los casos con la deformación de Hencky, aunque de una manera más importante en el caso de la goma guar, como puede observarse en la Fig. 7.161.

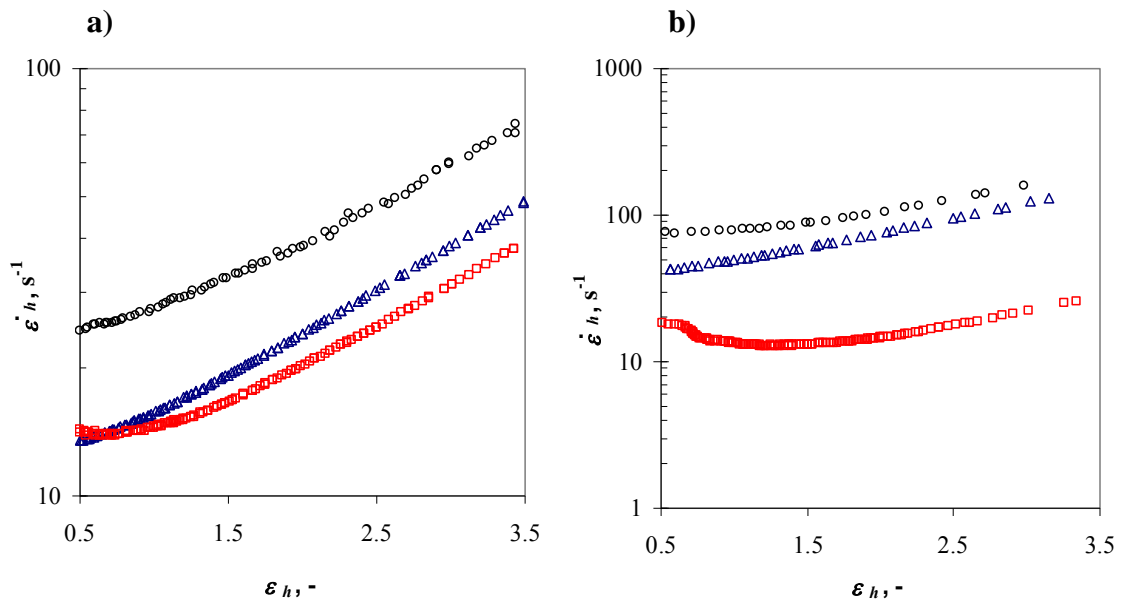


Fig. 7.161. Strain rate vs. Hencky strain for a) G and b) T systems at different polymer concentration: (o) 10; (Δ) 12.5; (□) 15 g L⁻¹, at 25 °C

En los sistemas de goma guar los rangos de velocidad de deformación variaron entre 10 y 80 s⁻¹, y se constató que a igualdad de deformación de Hencky los sistemas más concentrados presentaron una menor velocidad de deformación (debido a que el espesor

del filamento disminuye a velocidades menores). En el intervalo de 2 a 3,5 de deformación de Hencky, la velocidad de deformación fue prácticamente paralela entre los sistemas con diferentes concentraciones. Este comportamiento es, en otro rango de velocidades y deformaciones, similar al encontrado para disoluciones espesantes acrílicas (Kheirandish et al., 2008). Por su parte, los sistemas de goma tragacanto mostraron globalmente el mismo comportamiento descrito para los sistemas de goma guar, aunque con diferencias más acusadas entre las diferentes concentraciones, obteniéndose un intervalo global de velocidades de deformación comprendido entre 12 y 158 s⁻¹ para deformaciones de Hencky en el intervalo 0,5 y 3. Así, el sistema de goma tragacanto a concentración 10 g L⁻¹ mostró que la velocidad de deformación se duplicó (varió entre 76 y 158 s⁻¹) para el intervalo de deformaciones de Hencky comprendido entre 0,5 y 3. Particularmente, en el sistema de mayor concentración de goma tragacanto, la velocidad de deformación varió en un rango muy restringido independientemente de la deformación de Hencky a la que se somete la muestra, poniendo de manifiesto que la velocidad de cambio del diámetro crece paralelamente con la disminución del propio diámetro.

La evolución de la viscosidad extensional aparente de los sistemas de guar y tragacanto de distinta concentración a 25 °C se representa en la Fig. 7.162.

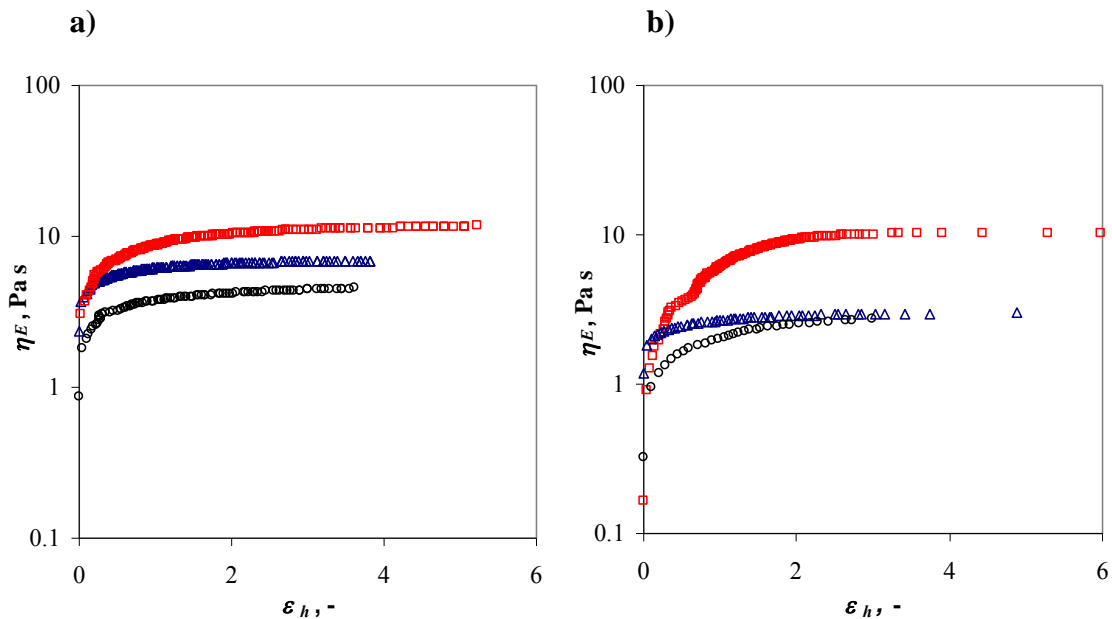


Fig. 7.162. Apparent extensional viscosity vs. Hencky strain for a) G and b) T systems at different nominal concentration: (o) 10; (Δ) 12.5; (\square) 15 g L⁻¹, at 25 °C

El comportamiento general es similar, observándose un aumento del valor de la viscosidad extensional a bajas deformaciones de Hencky y posteriormente y de modo asintótico, una tendencia a un valor constante. En todos los casos, esta tendencia se alcanza a valores de deformación de Hencky mayores que 2. Los valores inferiores se pueden considerar como de transición, donde el flujo extensional no está completamente desarrollado o la geometría del filamento no está completamente estabilizada. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, es posible establecer que estos sistemas no presentan

un aumento de la resistencia al flujo con la deformación (término conocido como *strain-hardening*) y, por tanto, puede determinarse un valor constante de la viscosidad extensional aparente. Este valor presentó una dependencia con la concentración en ambos sistemas, de tal modo que aumentó con la concentración de polímero.

La representación de las viscosidades extensionales aparentes estacionarias en función de la concentración se presenta, para los sistemas ensayados, en la Fig. 7.163, donde se puede observar que las ecuaciones empíricas de naturaleza exponencial para los sistemas de las gomas guar y tragacanto, Ecs. 7.82 y 7.83, respectivamente, ajustan satisfactoriamente la dependencia de la viscosidad extensional con la concentración.

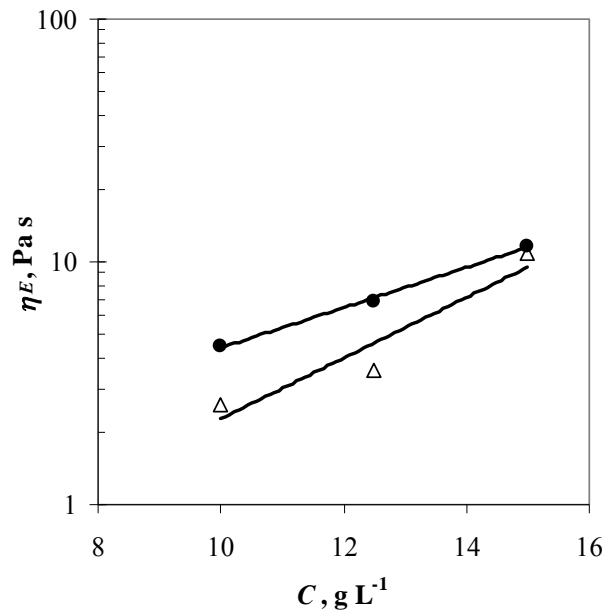


Fig. 7.163. Apparent extensional viscosity (Hencky strain > 2) as function of polymer nominal concentration for (●) G and (Δ) T systems at 25 °C

$$\eta_E = 0,658 \exp(0,191 C_G) \quad R^2 = 0,997 \quad (7.82)$$

$$\eta_E = 0,127 \exp(0,288 C_T) \quad R^2 = 0,912 \quad (7.83)$$

La evaluación del número de Trouton, Ec. 4.77, con la deformación de Hencky de los sistemas ensayados a diferentes concentraciones de polímero se presenta en la Fig. 7.164, para los sistemas de las gomas guar y tragacanto.

En todos los casos, se observó un aumento de N_{TR} con ε . Esto es debido a que a las velocidades de deformación a las que se produce el flujo extensional corresponden con el rango de pseudoplasticidad de los sistemas determinados en los ensayos de cizalla, y como la viscosidad extensional es constante en gran parte de este rango, el número de Trouton aumenta.

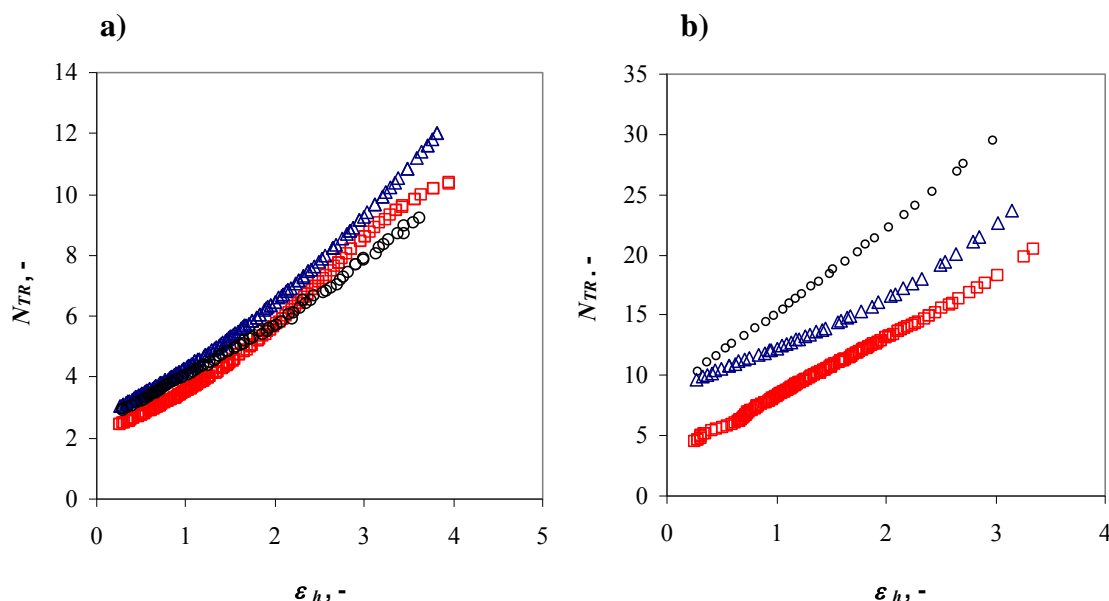


Fig. 7.164. Trouton number vs. Hencky strain for a) G and b) T systems at different nominal concentration: (o) 10; (Δ) 12.5; (\square) 15 g L⁻¹, at 25 °C

En el caso de los sistemas de guar, donde las velocidades de deformación estuvieron en un rango común entre 13 y 77 s⁻¹, no se observan diferencias significativas de la evolución mostrada con la concentración y en todos los casos a deformaciones bajas tienden al valor teórico de 3 que es el valor esperado en el límite de la respuesta lineal. En contraste, Duxenneuner et al., (2008) obtuvieron para el derivado hidroxipropil éter de guar una disminución de la razón de Trouton con la concentración de polímero. Por su parte, los sistemas de tragacanto presentaron una diferenciación clara en función de la concentración con valores superiores del número de Trouton para los sistemas más diluidos. Además, no se observó (al menos para los sistemas más diluidos) la tendencia esperada hacia el valor de 3 a deformaciones bajas. No obstante, es necesario indicar que el rango de velocidades es diferente para cada una de las concentraciones y concretamente los sistemas más diluidos se encuentran sometidos a velocidades de deformación muy altas. Así, los rangos de las dispersiones de 10 y 12,5 g L⁻¹ son 80-158 y 40-130 s⁻¹ que se encuentran lejos de la posible consideración de velocidades de deformación bajas. La dispersión de tragacanto más concentrada tuvo, por su parte, un rango de velocidades de deformación más bajo (en 20 y 35 s⁻¹) donde la tendencia al teórico valor de 3 fue observada.

7.10.5 Análisis comparativo del comportamiento tensoactivo y extensional de los diferentes sistemas

La presencia de los hidrocoloides, guar y tragacanto, produjo una reducción del valor de la tensión superficial del agua (72 mN m⁻¹ a 25 °C), aunque presentaron comportamientos diferenciados. En el caso de la goma guar produjo una reducción más suavizada que en los sistemas de goma tragacanto, llegando a 52,95 mN m⁻¹ a 25 °C a la concentración de 9,7 g L⁻¹. La tensión superficial de los sistemas de tragacanto exhibió un comportamiento más afín a un tensoactivo típico, ya que disminuyó de una forma

pronunciada a muy bajas concentraciones. A modo de ejemplo, indicar que a 25 °C y a la concentración de tragacanto de 0,1 g L⁻¹, la tensión superficial bajó a 61,5 mN m⁻¹, mientras que la goma guar a una concentración de 0,5 g L⁻¹ redujo la tensión superficial a 66 mN m⁻¹. El aumento de la temperatura en todos los sistemas ensayados (G y T) redujo la tensión superficial.

A diferencia de los sistemas de goma tragacanto, para la goma guar no fue posible determinar estrictamente una concentración crítica, a las temperaturas ensayadas, a la que la tensión superficial pudiera considerarse constante con la concentración. De este modo, los modelos propuestos para ambos polímeros fueron diferentes. En el caso de la goma guar, se propuso un modelo empírico que correlacionó satisfactoriamente la tensión superficial con la concentración (hasta 9,7 g L⁻¹) y la temperatura (de 5 a 25 °C). Para la goma tragacanto se determinó una concentración crítica (5,71 g L⁻¹ de a 10 a 30 °C y 6,5 g L⁻¹ a 5 °C) por debajo de la cual se empleó la ecuación propuesta por Szyzskowski para la dependencia de la tensión superficial con la concentración. Este modelo proporcionó dos parámetros, el área de la sección transversal del polímero (constante en el intervalo de temperatura ensayado 814 m² kg⁻¹) y la constante de adsorción de equilibrio que varió exponencialmente con la temperatura. Esta ecuación fue validada satisfactoriamente hasta 6 g L⁻¹ de concentración de polímero y en el rango de temperatura de 5 a 30 °C.

En los sistemas ternarios T-G a 25 °C, la tensión superficial exhibió un comportamiento intermedio a los encontrados en los sistemas binarios correspondientes. De este modo, se aplicó una regla de mezcla teniendo en cuenta la proporción de cada uno de los polímeros involucrando un parámetro de mezcla que, a su vez, fue correlacionado satisfactoriamente mediante una expresión cuadrática con la proporción de polímero de la mezcla.

El comportamiento reológico bajo esfuerzos de naturaleza extensional de los sistemas de tragacanto y guar a concentraciones superiores a 10 g L⁻¹ pudo ser determinado experimentalmente. Los resultados indicaron que, dentro del intervalo de parámetros de forma final ensayados (entre 1,42 y 2,5), los sistemas de guar aportaron resultados repetitivos, mientras que en los sistemas de tragacanto tan solo fueron reproducibles cuando el factor de forma final fue superior a 2. Estos resultados pusieron de manifiesto la dificultad de formación de un capilar medible en los sistemas de tragacanto.

Los tiempos de relajación obtenidos bajo esfuerzos extensionales crecieron con la concentración de polímero, G y T, siguiendo una dependencia exponencial. Los tiempos de relajación de la goma guar fueron superiores que los de la goma tragacanto a la misma concentración de polímero, pero los tiempos de relajación de la goma tragacanto mostraron una dependencia más fuerte con la concentración. Para los sistemas de guar se pudieron comparar estos tiempos de relajación con los determinados experimentalmente en los ensayos oscilatorios y fueron notablemente inferiores. Los altos esfuerzos presentes en los ensayos extensionales y la rigidez de los agregados pueden justificar estos resultados.

Resultados e Interpretación

La viscosidad extensional varió para ambos polímeros de forma similar con la deformación de Hencky de modo que inicialmente creció hasta alcanzar un valor constante a partir de un valor de deformación de Hencky > 2 .

La viscosidad extensional estacionaria se correlacionó exponencialmente con éxito con la concentración de polímero para ambas gomas.

Por último, la comparación de la viscosidad extensional y la viscosidad aparente obtenida por medio de ensayos de cizalla se llevó a cabo a través del análisis del número de Trouton. Éste parámetro aumentó con la deformación de Hencky hasta alcanzar valores de 12 y 30 para G y T, respectivamente. Aquellos sistemas sometidos a velocidades de deformación más bajas (los sistemas de guar y los sistemas concentrados de tragacanto) tendieron a deformaciones de Hencky reducidas al valor teórico 3 del número de Trouton que ha de obtenerse en el rango de respuesta lineal.

8. CONCLUSIONS (Conclusiones)

8. CONCLUSIONS

The most relevant conclusions established from the analysis of experimental data and the discussion of results, are:

1. The experimental techniques of capillary viscometry, steady flow, oscillatory and extensional rheometry are suitable tools for the rheological characterisation of aqueous systems of guar and tragacanth gums and methylcellulose and mixtures of these polymers. The concentration (diluted and semidiluted) and temperature ranges were selected for applications in the food industry.
2. The kinematic viscosity of aqueous systems of these hydrocolloids decreases exponentially with temperature and increases with concentration (exponentially for guar gum and linearly for tragacanth gum and methylcellulose). This property changes for guar and tragacanth between 0.5 and $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and between 0.5 and $1.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ for methylcellulose in the tested ranges of concentration and temperature. Satisfactory correlations have been established between the kinematic viscosity, concentration and temperature simultaneously.
3. The kinematic viscosity of polymer mixtures depends on the polymer ratio and the value of intrinsic viscosity of the components. Modelling is obtained through the additivity rule involving an excess parameter, positive for tragacanth-guar mixtures and negative for tragacanth-methylcellulose mixtures. For sugar-hydrocolloid systems, the kinematic viscosity increases exponentially with the sugar concentration. In the presence of sodium chloride, the viscosity of guar and methylcellulose systems remains virtually unchanged and for tragacanth gum decreases up to 25% due to its ionic character.
4. The intrinsic viscosity of the polymers, as determined by the models of Huggins and Kraemer is slightly influenced by increasing temperature for guar and tragacanth gums and decreases for methylcellulose. Gum tragacanth shows the highest value (23.52 g dL^{-1}), followed by guar gum (11.95 g dL^{-1}) and methylcellulose (8.95 to 9.85 dL g^{-1}) at the tested temperatures. In relation to the constants of the models at the tested temperature range, guar gum meet the criteria of non aggregation and the solvent goodness, tragacanth does not, but it approaches to them with increasing temperature and methylcellulose does not meet the criteria.

5. Steady-flow curves indicate that guar and methylcellulose systems show a shear-thinning character from a certain critical shear rate value (depending on the polymer concentration and the temperature), below this value appears a Newtonian plateau. Tragacanth gum does not show this plateau and apparent viscosity increases sharply in the range of low shear rates, showing thus a non-Newtonian behaviour over the entire range of shear rates.
6. At the same experimental conditions, and above the critical shear rate, the apparent viscosity of the guar gum ranges in the same order (slightly higher) than the tragacanth gum and it is higher than that provided by the methylcellulose. This result is consistent with the average molecular weights of the polymers. The parameters of the Cross-Williamson model, useful to describe the experimental flow curves ($> 1 \text{ s}^{-1}$) are used to quantify the concentration effect. The behaviour index, n , does not vary with the concentration of guar gum (0.28 ± 0.04), decreases for tragacanth gum (from 0.67 to 0.38) and increases for methylcellulose (from 0.06 to 0.28). The time constant, k , and the parameter η_0 (A for tragacanth) increase with polymer concentration. The increase of temperature reduces the apparent viscosity with different intensity depending on the nature of the polymer, following the sequence methylcellulose $>$ tragacanth $>$ guar.
7. The rheological response of ternary systems depends on the polymer ratio in the mixture, showing at high tragacanth contents, a flow curve that regards the behaviour of the pure component. Tragacanth-guar and tragacanth-methylcellulose systems are successfully modelled by the Cross-Williamson model for shear rates in the range 3 to 1000 s^{-1} . The mixtures of guar and tragacanth gums show an interesting phenomenon of exaltation (with apparent viscosities higher than the obtained for the corresponding binary systems), due to interactions between polymers at guar gum contents equal to or greater than tragacanth contents.
8. The hydrocolloid-sucrose and hydrocolloid-glucose systems show similar rheological characteristics to each other, increasing the sugar concentration and the temperature. The presence of sugar increases the apparent viscosity regarding to the calculated with the additivity rule. An excess parameter, depending on the sugar concentration, is necessary to quantify this effect.
9. The apparent viscosity for the systems with salt does not show significant changes for methylcellulose systems, decreases at low shear rates and salt concentrations for guar gum and decreases in the whole range for tragacanth gum. The viscoelastic properties do not change significantly with sodium chloride concentration on methylcellulose and guar polymers, and decrease (mainly the elastic modulus) in the tragacanth gum system.
10. The viscoelastic tests indicate that for all the polymers, the storage (G') and loss (G'') moduli increase with the angular frequency and the polymer concentration. The G' and G'' moduli, in the angular frequency range from 0.1 to 10 rad s^{-1} , are correlated satisfactorily by linear regression (log-log).

11. Methylcellulose and guar gum show an approximation, in the range of low angular frequencies, to the linear and quadratic dependence of G'' and G' on the frequency. Tragacanth gum does not follow to this behaviour, showing lower slopes.
12. The systems of tragacanth gum are predominantly viscous below an effective concentration of 9.1 g L^{-1} , the systems of guar gum below 5.5 g L^{-1} , as well as the systems of methylcellulose, except at 20 g L^{-1} and $5 \text{ }^\circ\text{C}$. Systems, which present a crossover point, are predominantly viscous at low frequencies and elastic above the crossover point. The temperature significantly decreases the values of G' and G'' moduli, except for methylcellulose at $35 \text{ }^\circ\text{C}$, where a change of slope in G' is attributed to an incipient thermal gelation. The relaxation times determined for guar gum significantly decrease with increasing temperature.
13. In conditions of acid pH (pH 2), a decrease on the apparent viscosity of 28% and 67% is produced for guar and tragacanth gums, respectively. For methylcellulose it shows to have no significant difference. The effect on the viscoelastic properties is specific to each hydrocolloid. In the case of guar gum, the value of the moduli (mainly G') is reduced at low angular frequencies varying from pH 6 to 2, for methylcellulose behaves stable and for tragacanth gum significantly decreases throughout the tested frequency range.
14. Tragacanth and guar gums systems undergo changes in apparent viscosity over time. Guar gum reduces the viscosity during the first 20 days, whereas the tragacanth does it from the first 15 days. Changes on the viscoelastic character during storage are also observed. A comparative analysis of the data at initial time and longer times indicates that in the case of guar gum the crossover frequency increases from 5.2 to 17.6 rad s^{-1} (37 days) and for tragacanth gum decreases from 38.4 to 20.9 rad s^{-1} (47 days).
15. The viscoelastic properties of hydrocolloid-hydrocolloid systems are directly related to the characteristics of the polymer and the polymer ratio in the mixture. The viscous behaviour for tragacanth-methylcellulose systems is predominant. The guar-tragacanth ternary systems are predominantly viscous at medium-low frequencies and there is a crossover at a frequency value that increases decreasing the total concentration and the mass fraction of tragacanth and increasing the temperature. The relaxation times for these ternary systems are greater or equal to those determined for the corresponding binary systems. According to the results obtained for the apparent viscosity, the G' and G'' moduli have maximum values in the mixture with high guar content (75% of total polymer), which allows to confirm the exaltation phenomena.
16. The use of Arrhenius equation to model the decrease in apparent viscosity (obtaining the activation energy for viscous flow) and the viscoelastic moduli values with the temperature in the tested systems is satisfactory.

Conclusions

17. In general, the validity of the Cox-Merz rule for all binary systems at all concentrations, temperatures, pHs and ternary systems at all concentrations, polymer ratios and temperatures can be observed, indicating that the samples remains unchanged during the rheological tests. Also, the master curves with temperature are verified in most of the systems, to confirm that degradation processes do not take place.
18. Guar and tragacanth gums decrease, at relatively low concentrations, the surface tension of water (72 mN m^{-1} at $25 \text{ }^\circ\text{C}$) at the tested temperatures. The tensoactive effect of tragacanth gum is more intense, i.e., at $25 \text{ }^\circ\text{C}$, the surface tension is 61.5 mN m^{-1} at a tragacanth concentration of 0.1 g L^{-1} and 66 mN m^{-1} at a guar concentration of 0.5 g L^{-1} . Tragacanth-guar ternary systems show a surface tension in the range of the values obtained for their binary components. Experimental data were satisfactorily fitted by the modelling of the surface tension using the additivity rule and an excess parameter which depends on the polymer ratio.
19. Extensional flow tests in guar and tragacanth systems were feasible at concentrations higher than 10 g L^{-1} . Relaxation times depend exponentially on concentration (stronger dependence for tragacanth gum) and show higher values for guar gum. These values were considerably low compared to the times obtained in shear flow, considering the high stress values present in extensional tests and the rigidity of the aggregates.
20. Extensional viscosity for guar and tragacanth gums increases significantly at low Hencky strains reaching a constant value at strains > 2 . The steady extensional viscosity shows an exponential dependence on polymer concentration. Comparison of extensional and apparent viscosities through the Trouton number shows that at high strains, higher values of this parameter are obtained (12 and 30 for guar and tragacanth, respectively). At low strain rates, Trouton numbers tend to the theoretical values of 3, corresponding to the range of lineal response.

This Doctoral Thesis shows relevant results about the rheological behaviour of these hydrocolloids, which satisfactorily accomplish the proposed Objectives. Additional investigations under the multidisciplinary point of view would be necessary to interpret with depth and at a molecular level, the obtained results obtained at the macroscopic scale.

8. CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes que se establecen a partir del análisis de los datos experimentales y de su tratamiento son:

1. Las técnicas experimentales de viscosimetría capilar y de reometría de flujo estacionario, oscilatorio y extensional constituyen herramientas adecuadas para la caracterización reológica de los sistemas acuosos de los hidrocoloides goma guar, goma tragacanto y metilcelulosa y de sus mezclas, de interés en la industria alimentaria, en los rangos de concentración diluido y semidiluido, a diferentes temperaturas.
2. La viscosidad cinemática de los sistemas acuosos de estos hidrocoloides disminuye exponencialmente con la temperatura y aumenta con la concentración (exponencialmente para la goma guar y linealmente para la goma tragacanto y la metilcelulosa). Esta propiedad varía para el guar y el tragacanto entre $0,5$ y $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y entre $0,5$ y $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para la metilcelulosa en los rangos de concentración y temperatura ensayados. Se han establecido correlaciones satisfactorias entre la viscosidad cinemática, la concentración y la temperatura simultáneamente.
3. La viscosidad cinemática de las mezclas de polímeros depende de la proporción y de la viscosidad intrínseca de los componentes. La modelización se lleva a cabo a través de una regla de adición incluyendo un parámetro de exceso, positivo en las mezclas tragacanto-guar y negativo para tragacanto-metilcelulosa. Para los sistemas hidrocoloide-azúcar, la viscosidad cinemática aumenta de forma exponencial con la concentración de azúcar. En presencia de cloruro sódico, la viscosidad de los sistemas guar y metilcelulosa prácticamente no se modifica y respecto a la goma tragacanto se reduce hasta un 25 %, debido a su carácter iónico.
4. La viscosidad intrínseca de los polímeros, determinada a través de los modelos de Huggins y de Kraemer está poco influenciada por la temperatura para las gomas guar y tragacanto y disminuye para la metilcelulosa. La goma tragacanto presenta el mayor valor ($23,52 \text{ dL g}^{-1}$) seguida de la goma guar ($11,95 \text{ dL g}^{-1}$) y de la metilcelulosa ($8,95\text{-}9,85 \text{ dL g}^{-1}$) a las temperaturas ensayadas. Las constantes de los modelos citados permiten establecer el estado de no agregación y bondad de disolvente, criterios que sólo se cumplen para la goma guar; no se cumplen para el tragacanto (pero se aproxima a ellos al aumentar la temperatura) ni para la metilcelulosa en el rango de temperaturas ensayado.

Conclusiones

5. Los ensayos de reometría de flujo estacionario indican que los sistemas de guar y metilcelulosa presentan un carácter pseudoplástico a partir de un determinado valor de velocidad de cizalla crítica (dependiente de la concentración de polímero y de la temperatura), por debajo de la que aparece un plateau newtoniano. La goma tragacanto no presenta este plateau aumentando considerablemente la viscosidad aparente en el rango de bajas velocidades de cizalla, mostrando, por tanto, un comportamiento no newtoniano en todo el rango.
6. A las mismas condiciones experimentales, y superando el valor de la velocidad de cizalla crítica, la viscosidad aparente de la goma guar es del mismo orden (ligeramente superior) que la de la goma tragacanto y de orden superior que la proporcionada por la metilcelulosa. Este comportamiento es acorde con los pesos moleculares medios de los polímeros. Los parámetros del modelo de Cross-Williamson, empleados para modelizar las curvas de flujo experimentales ($> 1 \text{ s}^{-1}$), permiten cuantificar el efecto de la concentración. El índice de comportamiento, n , no varía con la concentración de goma guar ($0,28 \pm 0,04$), disminuye para la goma tragacanto (desde 0,67 a 0,38) y aumenta para la metilcelulosa (desde 0,06 a 0,28). La constante de tiempo, k , y el parámetro η_0 (A para tragacanto) aumentan con la concentración de polímero. El aumento de la temperatura reduce la viscosidad aparente con diferente intensidad en función de la naturaleza del polímero, siguiendo la secuencia metilcelulosa $>$ tragacanto $>$ guar.
7. La respuesta reológica de los sistemas ternarios depende de la proporción de polímero en la mezcla, de modo que la presencia mayoritaria de la goma tragacanto provoca que la forma de la curva de flujo (ausencia de plateau) sea próxima a la determinada para este componente. Los sistemas tragacanto-guar y tragacanto-metilcelulosa se modelizan satisfactoriamente con el modelo de Cross-Williamson en el rango de velocidad de cizalla de 3 a 1000 s^{-1} . Las mezclas de las gomas guar y tragacanto muestran un interesante fenómeno de exaltación (con viscosidades aparentes superiores a los correspondientes sistemas binarios), debido a interacciones entre polímeros cuando la presencia de la goma guar es igual o mayor que la de la goma tragacanto.
8. Los sistemas hidrocoloide-sacarosa e hidrocoloide-glucosa muestran características reológicas similares entre sí al aumentar la concentración de azúcar y la temperatura. La presencia del azúcar aumenta la viscosidad aparente respecto a la calculada con la regla de mezcla. Un parámetro de exceso, función de la concentración de azúcar, es necesario para cuantificar este efecto.
9. La viscosidad aparente de los sistemas con sal no experimenta cambios significativos en la metilcelulosa, disminuye a bajas velocidades de cizalla y concentraciones de sal para la goma guar y disminuye en todo el rango para la goma tragacanto. Las propiedades viscoelásticas no cambian significativamente por la modificación de la fuerza iónica mediante la adición de cloruro sódico en los polímeros metilcelulosa y guar, y disminuyen (principalmente el módulo elástico) en la goma tragacanto.

10. Los ensayos viscoelásticos indican que para todos los polímeros, los módulos de almacenamiento, G' , y de pérdidas, G'' , aumentan con la frecuencia angular y la concentración de polímero. Los módulos G' y G'' , en el rango de frecuencia angular 0,1 a 10 rad s⁻¹, se correlacionan satisfactoriamente mediante regresiones lineales (log-log).
11. La metilcelulosa y la goma guar se aproximan, en el rango de frecuencias angulares bajas, a la dependencia lineal de G'' y cuadrática de G' con la frecuencia. La goma tragacanto no se aproxima a este comportamiento, presentando pendientes inferiores.
12. Los sistemas de goma tragacanto son predominantemente viscosos por debajo de 9,1 g L⁻¹ de concentración efectiva, los de la goma guar por debajo de 5,5 g L⁻¹, así como los de metilcelulosa excepto a 20 g L⁻¹ y 5 °C. Los sistemas que presentan entrecruzamiento son predominantemente viscosos a bajas frecuencias y elásticos por encima del punto de entrecruzamiento. La temperatura disminuye significativamente los valores de los módulos de G' y G'' , excepto para la metilcelulosa a 35 °C donde hay un cambio de pendiente en G' atribuido a una termogelación incipiente del polímero. Los tiempos de relajación determinados para la goma guar disminuyen significativamente con el aumento de la temperatura.
13. En condiciones de pH ácido (pH 2) se produce una disminución de la viscosidad aparente del 28 % y del 67%, respectivamente, para las gomas guar y tragacanto, y no significativa para la metilcelulosa. El efecto sobre las propiedades viscoelásticas es particular de cada hidrocoloide. En el caso de la goma guar se reduce el valor de los módulos (principalmente G') a frecuencias angulares bajas al pasar de pH 6 a 2, para la metilcelulosa se comporta de forma estable y para la goma tragacanto disminuye significativamente a lo largo del rango de frecuencias ensayado.
14. Los sistemas de las gomas tragacanto y guar experimentan variaciones de la viscosidad aparente con el transcurso del tiempo. La goma guar disminuye la viscosidad durante los primeros 20 días, mientras que el tragacanto lo hace a partir de los primeros 15 días. También se observan durante el proceso cambios en el carácter viscoelástico durante el almacenamiento. El análisis comparativo entre los datos a tiempo cero y a tiempos más largos indican que en el caso de la goma guar la frecuencia de entrecruzamiento aumenta de 5,2 a 17,6 rad s⁻¹ (a 37 días) y disminuye para la goma tragacanto desde 38,4 a 20,9 rad s⁻¹ (a 47 días).
15. Las propiedades viscoelásticas de los sistemas hidrocoloide-hidrocoloide están directamente relacionadas con las características y la proporción de polímero en la mezcla. El comportamiento viscoso de los sistemas tragacanto-metilcelulosa es predominante. Los sistemas ternarios guar-tragacanto son predominantemente viscosos a frecuencias medias-bajas y se produce un entrecruzamiento a un valor de frecuencia que aumenta con la disminución de la concentración total, la fracción másica de tragacanto y con el aumento de la temperatura. Los tiempos

de relajación de estos sistemas ternarios son mayores o iguales que los determinados para los correspondientes sistemas binarios. De acuerdo con los resultados obtenidos para la viscosidad aparente, los módulos G' y G'' presentan valores máximos en la mezcla con proporción másica de guar mayoritaria (75 % del polímero total), lo que permite corroborar los fenómenos de exaltación.

16. El empleo de la ecuación de Arrhenius para la modelización del descenso de la viscosidad aparente (obteniéndose la energía de activación para el flujo viscoso) y de los valores de los módulos viscoelásticos con la temperatura en los sistemas ensayados es satisfactorio.
17. En general, el grado de cumplimiento de la regla de Cox-Merz para todos los sistemas binarios a todas las concentraciones, temperaturas, valores de pH y para los sistemas ternarios a todas las concentraciones, razones de polímero y temperaturas se puede considerar aceptable indicando que las muestras no sufren modificaciones irreversibles durante los ensayos reológicos. Asimismo, en la mayoría de los sistemas se verifican las curvas maestras con la temperatura, con lo que se constata la no existencia de procesos de degradación en estos sistemas.
18. Las gomas tragacanto y guar reducen, a concentraciones relativamente bajas, la tensión superficial del agua (72 mN m^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) a las temperaturas ensayadas. El efecto tensoactivo de la goma tragacanto es más acusado y, a modo de ejemplo, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ la tensión superficial es $61,5 \text{ mN m}^{-1}$ a la concentración de tragacanto de $0,1 \text{ g L}^{-1}$ y 66 mN m^{-1} a la concentración de guar $0,5 \text{ g L}^{-1}$. Los sistemas ternarios guar-tragacanto poseen una tensión superficial a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en el rango de los componentes binarios. La modelización de la tensión superficial a través de una regla de mezcla, involucrando un parámetro de exceso dependiente de la proporción de polímero, reproduce satisfactoriamente los datos experimentales.
19. Los ensayos de flujo extensional de las gomas guar y tragacanto sólo es posible realizarlos a concentraciones superiores a 10 g L^{-1} . Los tiempos de relajación dependen exponencialmente (más acusadamente para el tragacanto) con la concentración y presentan valores superiores para la goma guar. Estos tiempos de relajación son notablemente inferiores a los determinados bajo ensayos de cizalla, justificándose por los altos esfuerzos en los ensayos extensionales y por la rigidez de los agregados.
20. La viscosidad extensional para las gomas guar y tragacanto aumenta significativamente a bajas deformaciones de Hencky hasta alcanzar valores constantes a partir de un valor de deformación > 2 . La viscosidad extensional estacionaria muestra una dependencia exponencial con la concentración de polímero. La comparación, a través del número de Trouton, de la viscosidades extensional y aparente muestra que a altas deformaciones de Hencky se obtienen valores altos de este número adimensional (12 y 30 para guar y tragacanto, respectivamente). En los sistemas sometidos a velocidades de deformación bajas, los números de Trouton tienden al valor teórico de 3 correspondientes al rango de respuesta lineal.

Se considera que esta Tesis Doctoral presenta resultados relevantes sobre el comportamiento reológico de estos hidrocoloides que cumplen, en un grado satisfactorio, los Objetivos propuestos. Investigaciones adicionales bajo el punto de vista multidisciplinar serían necesarias para interpretar en profundidad y a nivel molecular los resultados obtenidos a nivel macroscópico.

9. BIBLIOGRAFÍA

9. BIBLIOGRAFÍA

Ahmad, F.B. y Williams, P.A. (2001). Effect of galactomannans on the thermal and rheological properties of sago starch. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 1578-1586

Ahmed, J., Ramaswamy, H.S. y Ngadi, M.O. (2005). Rheological characteristics of arabic gum in combination with guar and xanthan gum using response surface methodology: effect of temperature and concentration. *Int. J. Food Prop.* 8, 179-192

Alves, M.M., Garnier, C., Lefebvre, J. y Gonçalves, M.P. (2001). Microstructure and flow behaviour of liquid water–gelatin–locust bean gum systems. *Food Hydrocolloid.*, 15, 117-125

Anderson, D.M.W. y Bridgeman, M.M.E. (1985). The composition of the proteinaceous polysaccharides exuded by *Astragalus microcephalus*, *A. gummifer* and *A. kurdicus*-the sources of Turkish gum tragacanth. *Phytochemistry*, 24, 2301-2304

Anderson, D.M.W. y Grant D.A.D. (1989). Chemical composition on the nitrogen containing gum tragacanth exudates from Asiatic *Astragalus* species, grown in North America. *Food hydrocolloid.*, 3, 217-223

Anderson, D.M.W., Bell, P.C. y Millar, J.R.A. (1974). Composition of gum exudates from *Anacardium occidentale*. *Phytochemistry*, 13, 2189-2193

Andrade, C.T., Azero, E.G., Luciano, L. y Gonçalves, M.P. (1999). Solution properties of the galactomannans extracted from the seeds of *Caesalpinia pulcherrima* and *Cassia javanica*: comparison with locust bean gum. *Int. J. Biol. Macromol.*, 26, 181–185

Anna, S.L. y McKinley, G.H. (2001). Elasto-capillary thinning and breakup of model elastic liquids, *J. Rheol.*, 45, 115-138

Antipova A.S. y Semenova M.G. (1995). Effect of sucrose on the thermodynamic incompatibility of different biopolymers. *Carbohydr. Polym.*, 28, 359-365

AOAC. (2000). *Official Methods of Analysis*. Association of Official Analytical Chemists. Arlington

Aspinal, G.O. y Baillie, J. (1963). Gum tragacanth. Part I: fractionation of the gum and the structure of tragacanthic acid. *J. Chem. Soc.*, 1702-1714

Azarikia, F. y Abbasi, S. (2010). On the stabilization mechanism of Doogh (Iranian yoghurt drink) by gum tragacanth. *Food Hydrocolloid.*, 24, 358-363

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

Bibliografía

- Balaghi, S., Mohammadifar, M.A. y Zargaraan, A. (2010). Physicochemical and rheological characterization of gum tragacanth exudates from six species of Iranian *Astragalus*. *Food Biophys.*, 5, 59-71
- Barker, S.A. y Bourne, E.J. (1953). Enzymic synthesis of polysaccharides. *Quart. Rev. Chem. Soc. Lond.*, 7, 56-83
- Barnes, H.A. (2000). *A Handbook of Elementary Rheology*, (pp. 58-60, 81-83, 131, 152-158) University of Wales. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth
- Bazilevskii, A.V., Entov, V.M. y Rozhkov, A.N. (1990). Liquid filament microrheometer and some of its applications. Third European Rheology Conference. Edinburgh.
- Bazilevskii, A.V., Entov, V.M. y Rozhkov, A.N. (2001a). Breakup of an Oldroyd liquid bridge as a method for testing the rheological properties of polymer solutions. *Polym. Sci. Ser. A*, 43, 716-726
- Bazilevskii, A.V., Entov, V.M., Lerner, M.M. y Rozhkov, A.N. (1997). Degradation of polymer solution filaments. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A & Seriya B*. 39, 474-482
- Bazilevskii, A.V., Entov, V.M. y Rozhkov, A.N. (2001b). Failure of an Oldroyd liquid bridge as a method for testing the rheological properties of polymer solutions. *Polym. Sci. Ser. A*, 43, 1161-1172
- BeMiller, J.N. y Whistler, R.L. (1996). Carbohydrates. En Fennema O.R. (Ed.), *Food Chemistry*, (pp. 158-223) Marcel Dekker Inc., New York
- BeMiller, J.N. (2001). Classification, structure and Chemistry of Polysaccharides of Foods. En Sungsoo, S., Dreher, M.L. (Eds.), *Handbook of Dietary Fiber: an Applied Approach*, (pp. 603-611) Marcel Dekker Inc., New York
- Bhardwaj, A., Richter, D., Chellamuthu, M. y Rothstein, J.P. (2007). The effect of pre-shear on the extensional rheology of wormlike micelle solutions. *Rheol. Acta*, 46, 861-875
- Bingham, E.C. (1922). *Fluidity and Plasticity*. Mc-Graw Hill, New York
- Bird, R.B., Armstrong, R.C. y Hassager, O. (1987). *Dynamics of Polymeric Liquids*, Vol. 1, John Willey and Sons, New York
- Bistany, K.L. y Kokini, J.L. (1983). Comparison of steady-shear rheological properties and small amplitude dynamic viscoelastic properties of fluid food material. *J. Texture Stud.*, 14, 113-124
- Blake, D.E., Hamblett, C.J., Frost, P.G., Judd, P.A. y Ellis, P.R. (1997). Wheat bread supplemented with depolymerised guar gum reduces plasma cholesterol concentration in hypercholesterolemic human subjects. *Am. J. Clin. Nutr.*, 65, 107-113
- Bochek, A.M., Shevchuk, I.L. y Kalyuzhnaya, L.M. (2006). Properties of aqueous solutions of methyl cellulose-polyvinyl alcohol blends. *Russ. J. Appl. Chem.*, 79, 2007-2012
- BOE. (1999). Boletín Oficial del Estado, Real Decreto 1802/1999, 286, 41344-41363
- Bourbon, A.I., Pinheiro, A.C., Ribeiro, C., Miranda, C., Maia, J.M., Teixeira, J.A. y Vicente, A.A. (2010). Characterization of galactomannans extracted from seeds of *Gleditsia triacanthos* and *Sophora japonica* through shear and extensional rheology: comparison with guar gum and locust bean gum. *Food Hydrocolloid.*, 24, 184-192
- Bourne, M. (2002). *Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement*, Academic Press, London
- Brandrup, J. y Immergut, E.H. (1989). *Polymer Handbook*, Wiley, New York

- Brandt, L. (1986). Cellulose Ethers. En Gerhartz, W., Stephen, Y.Y., Thomas, C.F., Pfefferkorn, R., James F. (Eds.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, New York
- Bresolin, T.M.B., Milas, M., Rinaudo, M., Reicher, F. y Ganter, J.L.M.S. (1999). Role of galactomannan composition on the binary gel formation with xanthan. *Int. J. Biol. Macromol.*, 26, 225-231
- British Pharmacopoeia Commission. (1998). *British Pharmacopoeia* (Vol. 1), London
- Carreau, P.J., Cotton, F., Citerne, G.P. y Moan, M. (2002). Rheological properties of concentrated suspensions: application to foodstuffs. En Welti-Chanes, J., Barbosa-Canovas, G.V., Aguilera, J.M. (Eds.), *Engineering and Food for the 21st Century*, CRC Press, 327-346
- Carreau, P.J. (1972). Rheological equations from molecular network theories. *Trans. Soc. Rheol.*, 16, 99-127
- Carreau, P.J., De Kee, D.C.R. y Chhabra, R.P. (1997). *Rheology of Polymeric Systems. Principles and applications*, (pp. 33-41, 50, 164) Hanser/Gardner Pub., Cincinnati
- Carreau, P.J., De Kee, D. y Daroux, M. (1979). An analysis of the viscous behaviour of polymeric solutions. *Can. J. Chem. Eng.*, 57, 135
- Casas, J.A., Mohedano, A.F. y Garcia-Ochoa, F. (2000). Viscosity of guar gum and xanthan/guar gum mixture solutions. *J. Sci. Food Agric.* 80, 1722-1727
- Castaldo, L. Plamer, A., Voi, L. y Costabile, P. (1990). Rheological characterisation of purees and concentrates of babaco. En Spiess, W.E.L., Schubert, H. (Eds.), *Engineering and Food* (Vol.1). Physical Properties of Process Control, (pp. 143-150) Elsevier Science Publishers, London
- Castelain, C., Doublier, J.L. y Lefebvre, J. (1987). A study of the viscosity of cellulose derivatives in aqueous solutions. *Carbohydr. Polym.*, 7, 1-16
- Chan, P.S., Chen, J., Ettelaie, R., Alevisopoulos, S. Day, E. y Smith, S. (2009). Filament stretchability of biopolymer fluids and controlling factors. *Food Hydrocollid.* 23, 1602-1609
- Charrondiere, U.R., Chevassus-Agnes, S., Marroni, S. y Burlingame, B. (2004). Impact of different macronutrient definitions and energy conversion factors on energy supply estimations. *J. Food Comp. Anal.*, 17, 339
- Chenlo, F., Moreira, R., Pereira, G. y Ampudia, A. (2002). Viscosities of aqueous solutions of sucrose and sodium chloride of interest in osmotic dehydration processes. *J. Food Eng.*, 54, 347-352
- Chenlo, F., Moreira, R., Pereira, G. y Silva, C. (2009). Rheological modelling of binary and ternary systems of tragacanth, guar gum and methylcellulose in dilute range of concentration at different temperatures. *LWT - Food Sci. Technol.*, 42, 519-524
- Chenlo, F., Moreira, R. y Silva, C. (2010). Rheological behaviour of aqueous systems of tragacanth and guar gums with storage time. *J. Food Eng.*, 96, 107-113
- Chenlo, F., Moreira, R. y Silva, C. (2010). Rheological properties of aqueous dispersions of tragacanth and guar gums at different concentrations. *J. Text. Stud.* 41, 396-415
- Clasen, C., Plog, J.P., Kulicke, W.M., Owens, M., Macosko, C., Scriven, L.E., Verani, M. y McKinley, G.H. (2006). How dilute are dilute solutions in extensional flows. *J. Rheol.*, 50, 849-881
- Closs, C.B., Conde-Petit, B., Roberts, I.D., Tolstoguzov, V.B. y Escher, F. (1999). Phase separation and rheology of aqueous starch/galactomann system. *Carbohydr. Polym.*, 39, 67-77

Bibliografía

- Colby, R.H. (2010). Structure and linear viscoelasticity of flexible polymer solutions: comparison of polyelectrolyte and neutral polymer solutions. *Rheol. Acta*, 49, 425-442
- Committee on Food Chemicals Codex. (2003). *Food Chemicals Codex*. Institute of Medicine, National Academies Press, New York
- Cook, D.J., Hollowood, T.A., Linforth, R.S.T. y Taylor A.J. (2002). Perception of taste intensity in solutions of random-coil polysaccharides above and below c^* . *Food Qual. Prefer.*, 13, 473-480
- Cox, W.P. y Merz, E.H. (1958). Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *J. Polym. Sci.* 28, 619-622
- Croon, I. y Manley, R.S. (1963). O-Methylcellulose. En Whistler, R.L. (Ed.), *Methods in Carbohydrate Chemistry*, (pp. 271-288) Academic Press, New York
- Cross, M.M. (1965). Rheology of non Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems. *J. Colloid Sci.*, 20, 417-437
- Cubero, N., Monferrer, A. y Villalta, J. (2002). *Aditivos Alimentarios*, (pp. 115, 134, 152-154) Mundi-Prensa, Madrid
- Cui, W. (2001). *Polysaccharide Gums from Agricultural Products*, Technomic Pub., Lancaster
- Cunha, P.L.R., Castro R., Rocha, F., Paula R.C.M. y Feitosa, J. (2005). Low viscosity hydrogel of guar gum: Preparation and physicochemical characterization, *Int. J. Biol. Macromol.*, 37, 99-104
- Cuvelier, G. y Launay, B. (1986). Concentration regimes in xanthan gum solutions deduced from flow and viscoelastic properties. *Carbohydr. Polym.*, 6, 321-333
- da Silva, J.A.L. y Rao, M.A. (1992). Viscoelastic Properties of food hydrocolloid dispersions. En Rao, M.A., Steffe, J.F. (Eds.), *Viscoelastic Properties of Food*, (pp. 247-284) Elsevier Pub., Barking
- da Silva, J.A.L., Gonçalves, M.P. y Rao, M.A. (1992). Rheological properties of high-methoxyl pectin and locust bean gum solutions in steady shear. *J. Food Sci.*, 57, 443-448
- da Silva, J.A.L., Gonçalves, M.P. y Rao, M.A. (1993). Viscoelastic behaviour of mixtures of locust bean gum and pectin dispersion. *J. Food Eng.*, 18, 211-228
- Daoud, M., Cotton, J.P., Farnoux, B., Jannink, G., Sarma, G., Benoit, H., Duplessix, R., Picot, C. y de Gennes, P.G. (1975). Solutions of flexible polymers. Neutron experiments and interpretation. *Macromolecules*, 8, 804-818
- Davidson, R.L. (1980). *Handbook of Water-Soluble Gums and Resins*. McGraw-Hill, New York
- de Gennes, P.G. (1979). *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press, Ithaca
- Dea, I.C.M. y Morrison, A. (1975). Chemistry and interactions of seed galactomannans. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 31, 241-312
- Dealy, J.M. (1994). Official nomenclature for material functions describing the response to a viscoelastic fluid to various shearing and extensional deformations. *J. Rheology*, 38, 179-191
- Desbrières, J., Hirrien, M. y Rinaudo, M. (1998). A calorimetric study of methylcellulose gelation. *Carbohydr. Polym.*, 37, 145-152
- Desbrières, J., Hirrien, M., Ross-Murphy, S.B. (2000). Thermogelation of methylcellulose: rheological considerations. *Polymer*, 41, 2451-2461

- Dexter, R.W. (1996). Measurement of extensional viscosity of polymer solutions and its effects on atomization from a spray nozzle. *Atomization Spray.*, 6, 167-191
- Directiva 95/2/CE del Parlamento europeo y del consejo relativa a aditivos alimentarios distintos de los colorantes y edulcorantes (1995). DO n° L 61 de 18.3
- Donges, R. (1990). Non-ionic cellulose ethers. *British Polymer J.*, 23, 315-326
- Doublier, J. y Launay, B. (1981). Rheology of galactomannan solutions comparative study of guar gum and locust bean gum. *J. Texture Stud.*, 12, 151-172
- Doublier, J.L., Thibault, J.F. y Axelos, M.A.V. (1992). Agents epaississants et gelifiants de nature glucidique. En Multon, J.L. (Ed.), *Additifs et Auxiliaires de Fabrication dans les Industries Agro-Alimentaires*, Lavoisier, Paris
- Dow Chemical. (2002). *Methocel Cellulose Ethers: Technical Handbook*, The Dow Chemical Company, Midland
- Doyle, J.P., Lyons, G. y Morris, E.R. (2009). New proposals on ‘hyperentanglement’ of galactomannans: solution viscosity of fenugreek gum under neutral and alkaline conditions. *Food Hydrocolloid.*, 23, 1501-1510
- Dreher, M. (1999). Food sources and uses of dietary fiber. En Cho, S., Prosky, L., Dreher, M. (Eds.), *Complex Carbohydrates in Food*, Marcel Dekker, New York
- Durand, A. (2007). Aqueous solutions of amphiphilic polysaccharides: Concentration and temperature effect on viscosity. *Eu. Polym. J.*, 43, 1744-1753
- Duxenneuner, M.R., Fischer, P., Windhab, E.J. y Cooper-White, J.J. (2008). Extensional properties of hydroxypropyl ether guar gum solutions. *Biomacromolecules*, 9, 2989-2996
- Dziezak, J.D. (1991). A focus on gums. *Food Technol.*, 45, 116-130
- El Ghzaoui, A., Trompette, J.L., Cassanas, G., Bardet, L. y Fabregue, E. (2001). Comparative rheological behavior of some cellulosic ether derivatives. *Langmuir*, 17, 1453-1456
- Elfak, A.M., Pass, G., Phillips, G.O. y Morley, R.G. (1977). The viscosity of dilute solutions of guar gum and locust bean gum with and without added sugars. *J. Sci. Food Agric.*, 28, 895-899
- Ellis P.R., Wang Q., Rayment, P., Ren, Y. y Ross-Murphy, S.B. (2001). Guar gum: agricultural and botanical aspects, physicochemical and nutritional properties, and its use in the development of functional foods. En Sungsoo, S., Dreher, M.L. (Eds.), *Handbook of Dietary Fiber: an Applied Approach*, Marcel Dekker Inc, New York
- Ellis, P.R. y Morris, E.R. (1991). Importance of the rate of hydration of pharmaceutical preparations of guar gum; a new in vitro monitoring method. *Diabetes Med.*, 8, 378-381
- Entov, V.M. y Hinch, E.J. (1997). Effect of a spectrum of relaxation times on the capillary thinning of a filament of elastic liquid. *J. Non-Newton. Fluid*, 72, 31-53
- Eustathopoulos, N., Ricci, E. y Drevet, B. (1999). Tension superficielle. *Techniques de l'ingénieur*. (<http://www.techniques-ingenieur.fr/book/m67/tension-superficielle.html#>)
- FAO/OMS. (1989). Nombres genéricos y sistema internacional de numeración de aditivos alimentarios. *Cac/gl.36-1989*. <http://www.codexalimentarius.net/gsfaonline/reference/techfuncs.html?lang=es>

Bibliografía

- FAO/OMS. (1992). Organización de la Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Organización Mundial de la Salud. Compendio de especificaciones sobre aditivos alimentarios”, del JECFA (Vol. 1 y 2). <http://www.fao.org/ag/agn/jecfa-additives/search.html>
- FAO/OMS. (1995). Organización de la Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Organización Mundial de la Salud. Norma General del Codex para los Aditivos Alimentarios (CODEX STAN 192-1995). http://www.codexalimentarius.net/gsfonline/CXS_192s.pdf
- FAO/OMS. (1997). Organización de la Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Organización Mundial de la Salud. Comisión del Codex Alimentarius. Informe de la 29ª Reunión del Comité del Codex sobre Aditivos Alimentarios y Contaminantes de los Alimentos (ALINORM 97/12ª) La Haya
- FAO/OMS. (2008). Organización de la Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Organización Mundial de la Salud. Comisión del Codex Alimentarius: Manual de Procedimiento (18ª Ed.). Roma. ftp://ftp.fao.org/codex/Publications/ProcManuals/Manual_18s.pdf
- FDA. (2007a). Federal Drug Administration. Code of Federal Regulations, CFR Título 21, vol. 3. parte 184.1339
- FDA. (2007b). Federal Drug Administration. Code of Federal Regulations, CFR Título 21, vol. 3. parte 184.1351
- Ferrero, C. y Zaritzky, N.E. (2000). Effect of freezing rate and frozen storage on starch-sucrose-hydrocolloid systems. *J. Sci. Food Agric.*, 80, 2149-2158
- Ferrero, C., Martino, M.N. y Zaritzky, N.E. (1996). Effect of hydrocolloids on starch thermal transitions, as measured by DSC. *J. Thermal Anal.*, 47, 1247-1266
- Ferry, J.D. (1980). *Viscoelastic Properties of Polymers*, (pp. 2224-2264) John Wiley, New York
- Figura, L.O. y Teixeira, A. (2007). *Food Physics Physical Properties. Measurement and Applications*, Springer-Verlag, Berlin
- Frollini, E., Reed, W.F., Milas, M. y Rinaudo, M. (1995). Polyelectrolites from polysaccharides: selective oxidation of guar gum- a revisited reaction. *Carbohydr. Polym.*, 27, 129-135
- Funami, T., Kataoka, Y., Omoto, T., Goto, Y., Asai, I. y Nishinari, K. (2005). Effects of non-ionic polysaccharides on the gelatinization and retrogradation behavior of wheat starch. *Food Hydrocolloid.*, 19, 1-13
- Funami, T., Kataoka, Y., Hiroe, M., Asai, I., Takahashi, R. y Nishinari, K. (2007). Thermal aggregation of methylcellulose with different molecular weights. *Food Hydrocolloid.*, 21: 46-58
- Gallová, J., (1992). *Refractive Index*. Univ. Bratislava, Bratislava.
- Gaonkar, A.G. (1991). Surface and interfacial activities and emulsion characteristics of some food hydrocolloids. *Food Hydrocolloid.*, 5, 329-337
- Garti, N., Madar, Z., Aserin, A. y Sternheim, B. (1997). Fenugreek galactomannan as food emulsifiers. *Food Sci. Technol.*, 30, 305-311
- Garti, N. y Leser, M.F. (2001). Emulsification properties of hydrocolloids. *Adv. Polym. Technol.*, 12, 123-135
- Garti, N. y Reichman, D. (1994). Surface properties and emulsification activity of galactomannans. *Food Hydrocolloid.*, 8, 155-173

- Gatenby, S.J., Ellis, P.R., Morgan, L.M. y Judd, P.A. (1996). Effect of depolymerized guar gum on acute metabolic variables in patients with non-insulin-dependent diabetes. *Diabetes Med.*, 13, 358-364
- Gidley, M.J. y Grant Reid, J.S. (1995). Galactomannans and other cell wall storage polysaccharides in seeds. En Alistair, M.S, Phillips, G.O., Williams, P.A. (Eds.), *Food Polysaccharides and their Applications*, (pp. 181-215) Marcel Dekker Inc, New York
- Glicksman, M. (1982). *Food Hydrocolloids* (Vol. 1), CRC Press, Boca Raton
- Gordon, I.R. (1992). Food applications of hydrocolloids in Western Europe in the 90's. En Phillips, G.O., Williams, P.A., Wedlock, D.J. (Eds.), *Gums and Stabilisers for the Food Industry* (Vol. 6), (p. 29) RSC Pub., Oxford
- Goycoolea, F.M., Morris, E.R. y Gidley, M.J. (1995a). Viscosity of galactomannans at alkaline and neutral pH: evidence of 'hyperentanglement' in solution. *Carbohydr. Polym.*, 27, 69-71
- Goycoolea, F.M., Morris, E.R., Richardson, R.K. y Bell, A.E. (1995b). Solution rheology of mesquite gum in comparison with gum arabic. *Carbohydr. Polym.*, 27, 37-45
- Graessley, W.W. (1980). Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power. *Polymer*, 21, 258-262
- Graessley, W.W. (2008). *Polymeric Liquids and Networks: Dynamics and Rheology*, Garland Science, New York
- Greenway, T.M. (1994). Water-Soluble Cellulose Derivatives and their Commercial Use. En Guilbert R.D. (Ed.), *Cellulosic Polymers, Blends and composites*, (pp. 173-188) Hanser Gardner Pub., New York
- Greminger, G.K. (1979). Cellulose derivatives ethers. En Mark, H.F., Othmer, D.F., Overberg, C.G., Seaborg, G.T (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (Vol. V), (pp. 143-161) Wiley Interscience Pub., New York
- Greminger, G.K. y Krumel, K.L. (1981). Alkyl and hydroxyalkylalkylcellulose. En Crawford, H.B., Williams, J. (Eds.), *Handbook of Water-Soluble and Resins in Water-Soluble Polymers: Developments since 1978*, Kingsport Press, Park Ridge
- Grover, J.A. (1993). Methylcellulose and its derivatives. En Whistler, R.L., BeMiller, J.N. (Eds.), *Industrial Gums: Polysaccharides and Their Derivatives*, (pp. 475-504) Academic Press, San Diego
- Haque, A. y Morris, E.R. (1993). Thermogelation of methylcellulose. Part I: molecular structures and processes. *Carbohydr. Polym.*, 22, 161-173
- Harkins, W.D. y Jordan, H.F. (1930). A method for the determination of surface tension from the maximum pull on a ring. *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 15-72
- Harper, J.C. y El Sahrigi, A.F. (1965). Viscometric behavior of tomato concentrates. *J. Food Sci.*, 30, 470-476
- Harry-O'Kuru, R.E., Carriere, C.J. y Wing, R.E. (1999). Rheology of modified Lesquerella gum. *Ind. Crops Prod.*, 10, 11-20
- Herschel, W.H. y Bulkley, R. (1926). Konsistenzmessungen von gummibenzollosunge. *Kolloid-Z.* 34, 291-300
- Higiro, J., Herald, T.J., Alavi, S. y Bean, S. (2007). Rheological study of xanthan and locust bean gums interaction in dilute solution: effect of salt. *Food Res. Int.*, 40, 435-447

Bibliografía

- Hirrien, M., Desbrières, J. y Rinaudo, M. (1996). Physical properties of methylcellulose in relation with the conditions for cellulose modification. *Carbohydr. Polym.*, 31, 243-252
- Howes, M.N. (1949). *Vegetable Gums and Resins*. Chronica Botanica Company, Waltham
- Huei Chen, R. y Yuu Chen, W. (2001). Rheological properties of water-soluble mucilage of a green laver, *Monostroma nitidum*. *J. Appl. Phycology*, 13, 481-488
- Imeson, A.P. (1992). Natural plant exudates. En Imeson, A.P. (Ed.), *Thickening and Gelling Agents for Food*, Blackie Academic & Professional, London
- Iqbal, M. (1993). *International Trade in Non-Wood Forest Products: An Overview*. FAO, Roma. <http://www.fao.org/docrep/x5326e/x5326e00.htm#Contents>
- Izydorczyk, M., Cui, S.W. y Wang, Q. (2005). Polysaccharide gums: structures, functional properties, and applications. En Cui, S. (Ed.), *Food Carbohydrates, Chemistry, Physical Properties and Applications*, CRC Press, Boca Raton
- Jones, J., y Smith, F. (1949). Plant gums and mucilages. *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 4, 243-291
- Jud, B, y Lössl, U. (1986). Tara gum, a thickening agent with perspective, *Int. Zeit. Lebensm. Tech.* 37, 28-38
- Kawamura, Y. (2008). Guar gum. Chemical and Technical Assessment. Proceeding of the 69th JECFA. http://www.fao.org/ag/agn/agns/jecfa/cta/69/Guar_gum_CTA_69.pdf
- Keary, C.M. (2001). Characterization of methocel cellulose ethers by aqueous sec with multiple detectors, *Carbohydr. Polym.*, 45, 293-303
- Khajavi, R., Pourgharbi, S.H.M., Kiumarsi, A. y Rashidi, A. (2007). Gum tragacanth fibers from *Astragalus gummifer* species: Effects of influencing factors on mechanical properties of fibers. *J. Applied Sci.*, 7, 2861-2865
- Kheirandish, S., Gubaydullin, I. y Willenbacher, N. (2009). Shear and elongational flow behavior of acrylic thickener solutions. Part II: effect of gel content. *Rheol. Acta*, 48, 397-407
- Kheirandish, S., Gubaydullin, I., Wohlleben, W. y Willenbacher, N. (2008). Shear and elongational flow behavior of acrylic thickener solutions. Part I: Effect of intermolecular aggregation. *Rheol. Acta*, 47, 9, 999-1013
- Khouryieh, H.A. (2006). Rheological characterization of xanthan-guar mixtures in dilute solutions. Tesis Doctoral, (pp. 4-10) Kansas State University, Manhattan
- Khouryieh, H.A., Herald, T.J., Aramouni, F. y Alavi, S. (2007). Intrinsic viscosity and viscoelastic properties of xanthan/guar mixtures in dilute solutions: Effect of salt concentration on the polymer interactions. *Food Res. Int.*, 40, 883-893
- Kiumarsi, A. (1998). The gum tragacanth from Iranian *Astragalus microcephalus*. Tesis Doctoral, (pp. 2-20) University of Otago, New Zealand
- Kobayashi, K., Huang, C., y Lodge, T.P. (1999). Thermoreversible gelation of aqueous methylcellulose solutions. *Macromolecules*, 32, 7070-7077
- Koocheki, A., Mortazavi, S.A., Shahidi, F., Razavi, S.M.A., y Taherian, A.R. (2009). Rheological properties of mucilage extracted from *Abyssum homolocarpum* seed as a new source of thickening agent. *J. Food Eng.*, 91, 490-496

- Krumel, R.L. y Sarkar, N. (1975). Flow properties of gums useful to the food industry. *Food Technol.*, 29, 36-44
- Kuang, Q., Cheng, G., Zhao, J. y Li, Y. (2006). Thermogelation hydrogels of methylcellulose and glycerol-methylcellulose systems. *J. Appl. Polym. Sci.*, 100, 4120-4126
- Kundu, P.P., Kundub, M., Sinhaa, M., Choec, S. y Chattopadhyayd, D. (2003). Effect of alcoholic, glycolic, and polyester resin additives on the gelation of dilute solution (1%) of methylcellulose. *Carbohyd. Polym.*, 51, 157-161
- Lapasin, R. y Prici, S. (1999). *Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications*, (pp. 250-309) Aspen, New York
- Launay, B., Cuvelier, G. y Martínez-Reyes, S. (1997). Viscosity of locust bean, guar and xanthan gum solutions in the Newtonian domain: a critical examination of the $\log (\eta_{sp})_0 = \text{Log } C[\eta]_0$ master curves. *Carbohyd. Polym.*, 34, 385-395
- Launay, B., Doublier, I. y Cavalier, G. (1986). Flow properties of aqueous solution and dispersions of polysaccharides. En Mitchell, J.A. (Ed.), *Functional Properties of Food Macromolecules*, (pp. 1-78) Elsevier, New York
- León de Pinto, G., Álvarez, S. Martínez, M., Rojas, A. y Leal, E. (1993). Structural studies of *Melicocca bijuga* gum exudates. *Carbohyd. Res.*, 239, 257-265
- León de Pinto, G., González, N., Rojas, A. y Leal, E. (1989). Espectro de R.M.N. de la goma de *Albizia lebeck* y de sus productos degradados. Aplicación a su elucidación estructural. *Acta Científica Venezolana*, 40, 335-340
- León de Pinto, G., Martínez, M., Troconis, N., Rojas y Leal, E. (1992). Estudio estructural del exudado gomoso de *Swietenia mahagoni*. *Anales de Química*, 88, 157-162
- Levy, G. y Schwarz, T.W. (1958). The effect of certain additives on the gel point of methylcellulose. *J. Am. Pharm. Assoc.*, 47, 44-46
- Liang, H., Hong, M., Ho, R., Chung, C., Lin, Y., Chen, C. y Sung, H. (2004). Novel method using a temperature-sensitive polymer (methylcellulose) to thermally gel aqueous alginate as a pH-sensitive hydrogel. *Biomacromolecules* 5, 1917-1925
- Liang, R.F. y Mackley, M.R. (1994). Rheological characterization of the time and strain dependence for polyisobutylene solutions, *J. Non-Newton. Fluid*, 52, 387-405
- Lillford, P.J. (2000). Commercial requirements and interests: an update. En Williams, P.A., Phillips, G.O. (Eds.), *Gums and Stabilisers for the Food Industry* (Vol. 10), (pp. 387-396) RSC, Cambridge
- Lillford, P.J. y Norton, I.T. (1992). Food hydrocolloids: an end user's viewpoint. En Phillips, G.O., Williams, P.A., Wedlock, D.J. (Eds.), *Gums and Stabilisers for the Food Industry* (Vol. 6), (pp. 234-245) Oxford Univ. Press, Oxford
- Ma, X. y Pawlik, M. (2007). Intrinsic viscosities and Huggins constants of guar gum in alkali metal chloride solutions. *Carbohyd. Polym.*, 70, 15-24
- Mackey, K.L., Ofoli, R.Y., Morgan, R.G. y Steffe, J.F. (1989). Rheological modeling of potato flour during extrusion cooking. *J. Food Process Eng.*, 12, 1-11
- Macosko, C.W. (1994). *Rheology. Principles, Measurements and Applications*, (pp. 86, 109-112, 470, 481) Wiley-VCH. New York
- Mantell, C.L. (1947). *The Water-Soluble Gums*, Reinhold Pub., New York

Bibliografía

- Marcotte, M., Hoshahili, A.R. y Ramaswamy, H.S. (2001). Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. *Food Res. Int.* 34, 695-703
- McKinley, G. H. (2005). Visco-elasto-capillary-thinning and breakup of complex fluids, *Rheol. Rev.*, 1, 1-48
- McKinley, G.H. y Tripathi, A. (2000). How to extract the Newtonian viscosity from capillary breakup measurements in a filament rheometer. *J. Rheol.*, 44, 653-670
- Meer, G., Meer, W.A. y Gerard, T. (1973). Gum tragacanth. En Whistler, R.L., BeMiller, J.N. (Eds.), *Industrial Gums*, (pp. 289-345) Academic Press, New York
- Mewis, J. (1979). Thixotropy- a general review. *J. Non-Newton. Fluid*, 6, 1-20
- Miller, E., Clasen, C. y Rothstein, J.P. (2009). The effect of step-stretch parameters on capillary breakup extensional rheology (CaBER) measurements. *Rheol. Acta*, 48, 625-639
- Mohammadifar, M.A., Musavi, S.M., Kiumarsi, A. y Williams, P.A. (2006). Solution properties of tragacanthin (water-soluble part of gum tragacanth exudate from *Astragalus gossypinus*). *Int. J. Bio. Macromol.*, 38, 31-39
- Moreira, R., Chenlo, F. y Pereira, G. (2003). Viscosity of ternary aqueous solutions with glucose and sodium chloride employed in osmotic dehydration operation. *J. Food Eng.*, 57, 173-177
- Morris, E.R., Cutler, A.N., Ross-Murphy, S.B., Rees, D.A. y Price, J. (1981). Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharides solutions. *Carbohydr. Polym.*, 1, 5-21
- Morris, E.R. (1995). Polysaccharide rheology and in-mouth perception. En A.M. Stephen (Ed.), *Food polysaccharides and their applications*, (p. 517) Marcel Dekker, Inc., New York
- Morrison, F.A. (2001). *Understanding Rheology*, (pp. 96, 188, 193, 231, 454) Oxford Univ. Press, New York
- Morrison, R.M. (1992). Fat replacers: Potential markets. *Inform.* 3, 1270-1277
- Morvay, J. y Szendrei, K. (1967). Cydonia seed polysaccharide, *Gyogyszereszet*, 11, 178-185
- Mothé, C.G. y Rao, M.A. (1999). Rheological behavior of aqueous dispersions of cashew gum and gum arabic: effect of concentration and blending. *Food Hydrocolloid.*, 13, 501-506
- Muller, H.G. (1973). *Introducción a la Reología de Alimentos*, Acribia, Zaragoza
- Newlin, T.E., Lovell, S.E., Saunders, P.R. y Ferry, J.D. (1962). Long-range intermolecular coupling in concentrated poly-n-butyl methacrylate solutions and its dependence on temperature and concentration. *J. Colloid. Sci.*, 17, 10-25
- Nielsen, L.E. (1977). *Polymer Rheology*. Marcel Dekker Inc., New York.
- Ng, D., Coventry, K., Lim, P., Wiltshire, J., Qiao, G.G., Boulton, A. y Senior, G. (2009). An improved technique for concentration measurement of galactomannan solutions by differential refractive index. *Carbohydr. Polym.*, 77, 150-153
- Nilsson, S. (1995). Interactions between water-soluble cellulose derivatives and surfactants. 1. The HPMC/SDS/water system. *Macromolecules*, 28, 7837-7844
- Nussinovitch, A. (1997). *Hydrocolloid Applications: Gum Technology in the Food and Other Industries*, Blackie Academic & Professional, London

- Nussinovitch, A. (2009). *Plant Gum Exudates of the World: Sources, Distribution, Properties and Applications*, (pp. 52-55) CRC Press, Boca Raton
- Oakenfull, D., Naden, J. y Paterson, J. (2000). Solvent structure and the influence of anions on the gelation of κ -carragenan and its synergistic interaction with LBG. En Williams, P.A., Phillips, G.O. (Eds.), *Gums and Stabilisers for the Food Industry* (Vol. 10), (pp. 221-232) RSC, Cambridge
- Oblonsek, M., Sostar-Turk, S. y Lapasin, R. (2003). Rheological studies of concentrated guar gum Rheol. Acta, 42, 491-499
- Oliveira, M.S.N., Yeh, R. y McKinley, G.H. (2006). Iterated Stretching, Extensional Rheology and Formation of Beads-on-a-String Structures in Polymer Solutions. *J. Non-Newton. Fluid*, 137, 137-148
- Ostwald, W. (1925). Ueber die Geschwindigkeitsfunktion der Viskositat Disperser Systeme. *Kolloid Z.* 36, 99-117
- Pace, G.W. (1987). Microbial gums. En Bullock, J., Kristiansen, B. (Eds.), *Basic Biotechnology*, Academic Press. London
- Pai, V.B. y Khan, S.A. (2002). Gelation and rheology of xanthan/enzyme-modified guar blends. *Carbohyd. Polym.*, 49, 207-216
- Paine F.A. y Paine H.Y. (1995). *Handbook of Food Packaging*, Aspen, New York
- Petrie, C.J.S. (1979). *Extensional Flows*. Pittman, London
- Phillips, G.O. y Williams, P.A. (2000). *Handbook of Hydrocolloids*. Woodhead Pub. Cambridge
- Picout, D.R. y Ross-Murphy, S.B. (2007). On the Mark-Houwink parameters for galactomannans. *Carbohyd. Polym.*, 70, 145-148
- Plateau, J.A.F. (1863). Experimental and theoretical researches on the figures of equilibrium of a liquid mass withdrawn from the action of gravity, *Ann. Rep. Smithsonian Inst.*, 207-285
- Ramsden, L. (2004). Plant and Algal Gums and Mucilages. En Tomasik, P. (Ed.), *Chemical and Functional Properties of Food Saccharides*, (pp. 230-245) CRC Press, Boca Raton
- Rao, M.A. (1977). Rheology of liquid foods- A review. *J. Texture Stud.*, 8, 135-168
- Rao, M.A., Walter, R.H. y Cooley, H.J. (1981). Effect of heat treatment on the flow properties of aqueous guar gum and carboxymethyl cellulose (CMC) solutions. *J. Food Sci.* 46, 496-498
- Rao, M.A. y Ananteswaran, R.C. (1982). Rheology of fluid in food processing. *Food Technol.*, 36, 116-126
- Rao, M.A. y Kenny, J.F. (1975). Flow properties of selected food gums. *Canad. Inst. Food Sci. Technol. J.*, 8, 142-148
- Rayleigh, L. (1879). On the instability of jets. *Proceeding de Lond. Math. Soc.* 10, 4-13
- Rayment, P., Ross-Murphy, S.B. y Ellis, P.R. (1995). Rheological properties of guar galactomannan and rice starch mixtures-I. Steady shear measurements. *Carbohyd. Polym.*, 28, 121-130
- Rayment, P., Ross-Murphy, S.B. y Ellis, P.R. (2000). Effect of size and shape of particulate inclusions on the rheology of guar galactomannan solutions. *Carbohyd. Polym.*, 43, 1-9

Bibliografía

- Raymond C. Rowe, R.C., Sheskey, P.J. y Owen, S.C. (2006). *Handbook of Pharmaceutical Excipients*, Pharmaceutical Press, London
- Rees, D.A. (1969). Proposed gelation mechanism for carrageenan, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 21, 267-274
- Reichman, D. y Garti, N. (1990). En Dickinson, E. (Ed.), *Food Polymers, Gels and Colloids*, (pp. 549-557) Royal Soc. Chem., Cambridge
- Reid, J.S.G., Edwards, M.E. y Dea, I.C.M. (1987). Biosynthesis of galactomannan in the endosperms of developing fenugreek (*Trigonella foenum-graecum L.*) and guar (*Cyamopsis tetragonoloba L. Taub*) seeds. *Food Hydrocolloid.*, 1, 381-385
- Reid, J.S.V. y Edwards, M.E. (1995). Galactomannans and other cell wall storage polysaccharides in seeds. En Stephen, A.M. (Ed.), *Food Polysaccharides and Their Applications*, (pp. 155-186) Marcel Dekker, New York
- Renaud, M., Belgacem, M.N., y Rinaudo, M. (2005). Rheological behaviour of polysaccharide aqueous solutions. *Polymer*, 46, 12348-12358
- Richardson, P.H., Willmer, J. y Foster, T.J. (1998). Dilute solution properties of guar and locust bean gum in sucrose solutions. *Food Hydrocolloid.*, 12, 339-348
- Rinaudo, M. (2001). Relation between the molecular structure of some polysaccharides and original properties in sol and gel states. *Food Hydrocolloid.*, 15, 433-440
- Rinaudo, M. (2005). Rheological behaviour of polysaccharide aqueous solutions. *Polymer*, 46, 12348-12358
- Rinaudo, M. y Moroni, A. (2009). Rheological behavior of binary and ternary mixtures of polysaccharides in aqueous medium. *Food Hydrocolloid.*, 23, 1720-1728
- Risica, D., Barbetta, A., Vischetti, L., Cametti, C. y Dentini, M. (2010). Rheological properties of guar and its methyl, hydroxypropyl and hydroxypropyl-methyl derivatives in semidilute and concentrated aqueous solutions. *Polymer*, 51, 1972-1982
- Robbins, S.R.J. (1988). A review of recent trends in selected markets for water soluble gums. *Bulletin No. 2. Overseas Development Natural Resources Institute*, London
- Robinson, G., Ross-Murphy, S.B. y Morris E.R. (1982). Viscosity-molecular weight relationships, intrinsic chain flexibility, and dynamic solution properties of guar galactomannan. *Carbohydr. Res.*, 107, 17-32
- Rodd, L.E., Scott, T.P., Cooper-White, J.J. y McKinley, G.H. (2005). Capillary break-up rheometry of low-viscosity elastic fluids. *Appl. Rheol.*, 15, 12-27
- Ross-Murphy, S.B. (1984). Rheological methods. En Chan, H.S. (Ed.), *Biophysical Methods in Food Research. Critical Reports on Applied Chemistry* (Vol. 5), (pp.138-199) Blackwell, Oxford
- Rothstein, J.P. (2008). Strong flows of viscoelastic wormlike micelle solutions. En Binding, D.M., Walters, K. (Eds.), *Rheology Review*, (CDrom) The British Society of Rheology, Aberystwyth
- Rubinstein M y Colby, R.H. (2003). *PolymerPhysics*, Oxford Univ. Press, New York
- Sanderson, G.R. (1996). Gums and their use in food systems. *Food Technol.*, 50, 81-84
- Schorsch, C., Garnier, C. y Doublier, J.L. (1997). Viscoelastic properties of xanthan/galactomann mixtures: comparison of guar gum with locust bean gum. *Carbohydr. Polym.*, 34, 165-175

- Setser, C.S. y Racette, W.L. (1992). Macromolecule replacers in food products, *Critical Rev. Food Sci. Nutr.*, 32, 275-285
- Seuvre, A.M. y Mathlouthi, M. (2009). Solution properties and solute-solvent interactions in ternary sugar-salt-water solutions. *Food Chem.*, 122, 455-461
- Shah, P.P. y Parsania, P.H. (1984). Zero-shear viscosity of dilute to moderately concentrated solutions of poly[2-methoxy-4, 6-di-(p, p'-isopropylidene diphenyloxy)-s-triazine]. *J. Macromol. Sci. B Phys.*, 363-372
- Shi, X. y BeMiller, J.N. (2002). Effect of food gums on viscosities of starch suspensions during pasting. *Carbohydr. Polym.*, 50, 7-18
- Sigma-Aldrich (2007). Methyl Cellulose. Sigma Prod. Nos. M0262, M0387, M0512, M6385 and M7140. http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/2/m0512pis.Par.0001.File.tmp/m0512pis.pdf
- Sisko, A.W. (1958). Flow of lubricating greases. *Ind. Eng. Chem.* 50, 1789-1792
- Sittikijyothin W., Torres D. y Gonçalves M.P. (2005). Modelling the rheological behaviour of galactomannan aqueous Solutions. *Carbohydr. Polym.*, 59, 339-350
- Smith, F. y Montgomery, R. (1959). *The Chemistry of Plant Gums and Mucilages*, Reinhold Pub., New York
- Speers, R.A. y Tung, M.A. (1986). Concentration and temperature dependence of flow behavior of xanthan gum dispersions, *J. Food Sci.*, 51, 96-103
- Stauffer, K.R. (1980). Gum tragacanth. En Davidson, R.L. (Ed.), *Handbook of Water-soluble Gums and Resins*. (pp. 432-447) McGraw-Hill, New York
- Stauffer, K.R. y Andon, S.A. (1975). Comparison of the functional properties of two grades of gum tragacanth. *Food Technol.*, 29, 46-51
- Steffe, J.F. (1996). *Rheological Methods in Food Process Engineering*, Freeman Press, East Lansing
- Stelter, M. y Brenn, G. (2000). Validation and application of a novel elongational device for polymer solutions. *J. Rheol.*, 44, 595-616
- Stelter, M., Brenn, G., Yarin, A.L., Singh, R.P. y Durst, F. (2002). Investigation of the elongational behavior of polymer solutions by means of an elongational rheometer. *J. Rheol.*, 46, 507-527
- Stelter, M., Wunderlich, T., Rath, S.K., Brenn, G., Yarin, A.L., Singh, R.P. y Durst, F. (1999). Shear and extensional investigations of solutions of grafted/ungrafted amylopectin and polyacrylamide. *J. Appl. Polymer Sci.*, 74, 2773-2782
- Stephen, A.M. y Churms, S.C. (1995). Gums and mucilages. En Stephen, A.M. (Ed.), *Food Polysaccharides and Their Applications*, (pp. 377-425) Marcel Dekker, New York
- Stephen, A.M. y Churms, S.C. (2006). Introduction. En Stephen, A.M., Phillips, G.O., Williams, P.A. (Eds.), *Food Polysaccharides and Their Applications*, (pp. 1-13) CRC Press, Boca Raton
- Stephen, A.M. y Merrifield, E.H. (2004). Carbohydrates - Overview. En Worsfold, P.J., Townsend, A., Poole, C.F. (Eds.), *The Encyclopedia of Analytical Science* (Vol. 1), (pp. 392-408) Academic Press, London

Bibliografía

- Sutherland, I.W. (1994). Structure-function relationships in microbial exopolysaccharides. *Biotechnol. Adv.*, 12, 393-448
- Sworn, G. (2007). Natural thickeners. En Williams, P.A. (Ed.), *Handbook of Industrial Water Soluble Polymers*, (pp. 52-71) Blackwell Publishing. Oxford
- Taherian, A.R., Fustier, P., Britten, M. y Ramaswamy, H.S. (2008). Rheology and stability of beverage emulsions in the presence and absence of weighting agents: A review. *Food Biophys.*, 3, 279-286
- Tatham, J.P., Carrington, S., Odell, J.A., Gamboa, A.C., Muller, A.J. y Saez, A.E. (1995). Extensional behavior of hydroxypropyl guar solutions: optical rheometry in opposed jets and flow through porous. *J. Rheol.*, 39, 961-986
- Tirtaatmadja, V., McKinley, G.H. y Cooper-White, J.J. (2006). Drop formation and breakup of low viscosity elastic fluids: effects of concentration and molecular weight. *Phys. Fluids*, 18, 1-18
- Tischer, C.A., Iacomini, M. y Gorin, P.A. (2002). Structure of the arabinogalactan from gum tragacanth (*Astragalus gummifer*). *Carbohydr. Res.*, 337, 1647-1655
- Tombs, M. y Harding, S.E. (1997). *An Introduction to Polysaccharide Biotechnology*, Taylor & Francis, London
- Tomšić, M. Florian, P. y Glatter, O. (2008). A thermoreversible double gel: Characterization of a methylcellulose and carrageenan mixed system in water by SAXS, DSC and rheology. *J. Colloid Interf. Sci.*, 322, 41-50
- Toyoichi T. (1998). *Surface Activity*, Academic Press, New York
- Trouton, F.T. (1906). On the coefficient of viscous traction and its relation to that of viscosity. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. V. LXXVII*, 426-440
- Trudso, J.E. (1988). Hydrocolloids: selection and application. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, 21, 229-235
- Tschoegl, N.W. (1989). *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behaviour*, Springer-Verlag, Heidelberg
- Tye, R.J. (1990). Konjac flour: properties and interactions with carrageenan and starch, forms heat stable gels suitable for use in fat substitutes. *Food Technol.*, 45, 82-87
- Verbeken, D., Dierckx, S. y Dewettinck, K. (2003). Exudate gums: occurrence, production, and applications. *Appl Microbiol. Biotechnol.*, 63, 10-21
- Vitali, A.A. y Rao, M.A. (1984). Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: Serum viscosity and effect of pulp content. *J. Food Sci.* 49, 876-881
- Wanchoo, R.K., Sharma, S.K. y Bansal, R. (1996). Rheological parameters of some water-soluble polymers. *J. Polymer Mater.* 13, 49-55
- Wanchoo, R.K. y Sharma S.K. (2003). Viscometric study on the compatibility of some water-soluble polymer-polymer mixtures. *Eur. Polym. J.*, 39, 1481-1490
- Wang, Q. (1997). Physico-chemical characterisation of water-soluble non-starch polysaccharides. Tesis doctoral, University of London.
- Wang, Q., Ellis, P.R. y Ross-Murphy, S.B. (2000). The stability of guar gum in an aqueous system under acidic conditions. *Food Hydrocolloid.*, 14, 129-134

- Weast, R.C. y Astle, M.J. (1982). *Handbook of Chemistry and Physics*, (pp. F5, F40) CRC Press, Boca Raton
- Weiping, W. y Branwell, A. (2000). Tragacanth and karaya. En Phillips, G.O., Williams, P.A. (Eds.), *Handbook of Hydrocolloids*, (pp. 231-246) Woodhead Pub., Cambridge
- Whistler, R.L. (1993). Introduction to industrial gums. En Whistler, R.L., BeMiller, J.N. (Eds.), *Industrial Gums: Polysaccharides and Their Derivatives*, Academic Press, San Diego
- Whistler, R.L. y BeMiller, J.N. (1999). Guar and locust bean gums. En Whistler, R.L., BeMiller, J.N. (Eds.), *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists*, (pp. 171-178) Am. Assoc. Cereal Chem., St. Paul
- Whistler, R.L. y Hymowitz, T. (1979). *Guar: Agronomy, Production, Industrial Use and Nutrition*, Purdue University Press, West Lafayette
- Wielinga, W.C. (2000). Galactomannans. En Phillips, G.O., Williams, P.A. (Eds.), *Handbook of Hydrocolloids*, (pp. 137-149) CRC, Boca Raton
- Wientjes, R.H.W., Duits, M.H.G., Jongschaap, R.J.J y Mellema, J. (2000). Linear rheology of guar gum solutions. *Macromolecules*, 33, 9594-9605
- Willenbacher, N. (2004). Elongational viscosity of aqueous thickener solutions from capillary break-up elongational rheometry (CaBER). Proceeding del XIVth Int. Cong. Rheol., Seoul
- Williams, P.A. y Phillips, G.O. (2000). Introduction to food hydrocolloids. En Phillips, G.O., Williams, P.A. (Eds.), *Handbook of Hydrocolloids*, (pp. 1-67) Woodhead Pub., Cambridge
- Williams, P.A., Phillips, G.O., Stephen, A.M. y Churms, S.C. (2006). Gums and mucilages. En Stephen, A.M., Phillips, G.O., Williams, P.A. (Eds.), *Food Polysaccharides and Their Applications*, (pp. 476-525) CRC, Boca Raton
- Wu, Y., Cui, W., Eskin, N.A.M. y Goff, H.D. (2009). An investigation of four commercial galactomannans on their emulsion and rheological properties. *Food Res. Int.*, 42, 1141-1146
- Wunderlich, T., Stelter, M., Tripathy, T., Nayak, B.R., Brenn, G., Yarin, A.L., Singh, R.P., Brunn, P.O. y Durst, F. (2000). Shear and extensional rheological investigations in solutions of grafted and ungrafted polysaccharides. *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, 3200-3209
- Xu, Y. y Li, L. (2005). Thermoreversible and salt-sensitive turbidity of methylcellulose in aqueous solution. *Polymer*, 46, 7410-7417
- Xu, Y., Li, L., Zheng, P., Lam, Y.C. y Hu, X. (2004b). Controllable gelation of methylcellulose by a salt mixture. *Langmuir*, 20, 6134-6138
- Xu, Y., Wang, C., Tam, K.C. y Li, L. (2004a). Salt-assisted and salt-suppressed sol-gel transitions of methylcellulose in water. *Langmuir*, 20, 646-652
- Yaseen, E.I., Herald, T.J., Aramouni, F.M. y Alavi, S. (2005). Rheological properties of selected gum solutions. *Food Res. Int.*, 38, 111-119
- Yasuda, K. (1979). *Investigation of the analogies between viscometric and linear viscoelastic properties of polystyrene fluids*. Thesis Doctoral, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Cambridge
- Ye, D. (2005). Preparation of methylcellulose from annual plants. Tesis doctoral. Universitat Rovira I Virgili, Tarragona

Bibliografía

Yesilata, B., Clasen, C. y McKinley, G.H. (2006). Nonlinear shear and extensional flow dynamics of wormlike surfactant solutions. *J. Non-Newton. Fluid*, 133, 73-90

Yin, Y., Nishinari, K., Zhang, H. y Funami, T. (2006). A novel liquid-crystalline phase in dilute aqueous solutions of methylcellulose. *Macromol. Rapid Comm.*, 27, 971-975

Zammer, C. (2002). Beverages with boost. *Food Processing's Wellness Foods*, March/April, 30-32

Zhang, L.M., Zhou, J.F. y Hui, P.S. (2005). Thickening, shear thinning and thixotropic behavior of a new polysaccharide-based polyampholyte in aqueous solutions. *Colloids Surface A*, 259, 189-195

Zhang, L.M. y Kong, T. (2006). Aqueous polysaccharide blends based on hydroxypropyl guar gum and carboxymethyl cellulose: synergistic viscosity and thixotropic properties. *Colloid Polym Sci.* 285, 145-151

Zhang, L.M, Kong, T. y Hui, P.S. (2007). Semi-dilute solutions of hydroxypropyl guar gum: Viscosity behaviour and thixotropic properties. *J. Sci. Food Agr.* 87, 684-688

Zisenis, M. (1997). Correlation of molecular orientation and shear viscosity of high molar mass polymers in dilute solution. *Eur. Polym. J.*, 33, 773-780

10. NOMENCLATURA

10. NOMENCLATURA

Nomenclatura general

A	agua
Az	azúcar
C	concentración, g L ⁻¹
c^*	concentración de superposición, g L ⁻¹
c^{**}	concentración de superposición para el rango concentrado, g L ⁻¹
c_{cr}	parámetro de superposición, g L ⁻¹
c_e	concentración de enmarañamiento, g L ⁻¹
CMC	carboximetilcelulosa
E_a	energía de activación para el flujo viscoso, kJ mol ⁻¹
F	fuerza, N
G	goma guar
GA	galactosa
GL	glucosa
gp	grado de polimerización
gs	grado de sustitución, -
HPMC	hidroxipropilmetilcelulosa
k_B	constante de Boltzmann, J K ⁻¹
MA	manosa
MC	metilcelulosa
n	unidades de monómero, -
n_{ir}	índice de refracción de la muestra, -
n_0	índice de refracción del agua, -
PM	peso molecular
R	constante universal de los gases, 8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹
R^2	coeficiente de regresión, -
S	sacarosa
s	desviación estándar
T	goma tragacanto
T	temperatura, K
t	tiempo, s
ρ	densidad, kg m ⁻³
σ_{ts}	coeficiente de tensión superficial, N m ⁻¹

Bibliografía

Subíndices

0 o w	agua
c	crítico
G	goma guar
g	gelación
max	máximo
MC	metilcelulosa
N	nominal
N-TOT	referido a la concentración nominal total de polímero en sistemas mezcla
r	referencia
s	disolvente
S	sacarosa
T	goma tragacanto

Viscosimetría capilar

h	altura del capilar, m
K	constante de Mark-Houwink (Ec. 4.10), $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ o dL g^{-1}
K_{cp}	constante específica del tubo capilar, $\text{m}^2 \text{s}^{-2}$
k'	constante de Huggins, -
k''	constante de Kraemer, -
M_1, M_2	marcas del capilar (Fig. 5.1)
M_n	peso molecular promedio en número, kg kmol^{-1}
M_v	peso molecular promedio viscosidad, kg kmol^{-1}
M_w	peso molecular promedio en peso, kg kmol^{-1}
α	parámetro de Mark Houwink (Ec. 4.10)
η_r	viscosidad relativa, -
η_{sp}	viscosidad específica, -
$[\eta]$	viscosidad intrínseca, $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ o dL g^{-1}
ν	viscosidad cinemática, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ν_w	viscosidad cinemática del agua, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
θ	factor de corrección de Hagenbach, s

Reometría. Flujo estacionario

A_A	factor de frecuencia, Pa s
A	parámetro de ajuste (Ecs. 4.20-4.22), Pa s
a	exponente (Ec. 4.24), -
a_T	factor de desplazamiento, -
H	distancia entre placas, m
k	coeficiente de consistencia, s^{1-n}
k_{CA}	tiempo característico (Ecs. 4.23, 4.24 y 4.25), s
k_S	constante de Sisko (Ecs. 4.27 y 4.28), Pa s^n
L	longitud de desplazamiento, m
n	índice de flujo, -

V	velocidad de placa, $m\ s^{-1}$
x_i	dirección, -
$\dot{\gamma}$	velocidad de cizalla, s^{-1}
η	viscosidad absoluta o aparente, Pa s
η_∞	viscosidad a velocidad de cizalla infinita, Pa s
η_0	viscosidad a velocidad de cizalla cero, Pa s
μ	viscosidad newtoniana, Pa s
μ_{pl}	viscosidad plástica de un fluido Bingham, Pa s
σ	esfuerzo cortante, Pa
σ_0	punto de fluidez, Pa
v	velocidad en direcciones cartesianas, $m\ s^{-1}$
ψ	parámetro de exceso, -

Reometría. Flujo oscilatorio

f_c	frecuencia de entrecruzamiento, Hz
G	módulo de cizalla, Pa
G_0	parámetro (Ec. 4.43 y 4.67), Pa
G_1	parámetro (Ec. 4.67), Pa
G'	módulo de almacenamiento, Pa
G''	módulo de pérdidas, Pa
G^*	módulo complejo, Pa
$\tan \delta$	tangente del ángulo de fase, -
V_1	velocidad del elemento pistón del modelo de Maxwell (Ec. 4.59), $m\ s^{-1}$
V_2	velocidad del elemento muelle del modelo de Maxwell (Ec. 4.59), $m\ s^{-1}$
δ	ángulo de fase, -
Δx	desplazamiento de los elementos de pistón y muelle
η^*	viscosidad compleja, Pa s
η'	viscosidad dinámica, Pa s
η''	componente fuera de fase de la viscosidad compleja, Pa s
γ	deformación, -
γ_0	amplitud de la deformación equivalente a (L/h) , -
λ_{ret}	tiempo de retardo (Ec. 4.67) del modelo de Kelvin-Voigt, s
σ_0	amplitud del esfuerzo cortante, -
σ'	esfuerzo cortante sinusoidal en fase con la deformación, Pa
σ''	esfuerzo cortante sinusoidal fuera de fase con la deformación, Pa
τ	tiempo característico o tiempo de relajación, s
θ	tiempo de relajación terminal, s
ω	velocidad angular, $rad\ s^{-1}$

Reometría. Flujo extensional

A	área, m^2
A_0	área inicial de la muestra, m^2

Nomenclatura

B_0	número adimensional de Bond, -
D_0	diámetro inicial del filamento en el tiempo cero de la deformación, mm
D_1	diámetro del filamento en el tiempo de separación de las placas, mm
D_{med}	diámetro del filamento formado, mm
h_f	altura de separación entre placas, mm
h_0	altura de separación inicial entre placas, mm
L	longitud, m
L_0	longitud inicial o longitud de la muestra no deformada, m
N_{TR}	número de Trouton, -
R_{med}	radio medio del filamento, mm
R_0	radio inicial del filamento en el tiempo cero de la deformación, mm
u_1	velocidad en la dirección x_1 , $m\ s^{-1}$
ε_h	deformación de Hencky, -
$\dot{\varepsilon}_h$	velocidad de deformación o velocidad de extensión, s^{-1}
$\dot{\varepsilon}_{h0}$	velocidad de deformación constante, s^{-1}
η_E	viscosidad extensional uniaxial, Pa s
Λ_0	relación inicial de aspecto, -
Λ_f	factor de forma final, -
λ_E	tiempo de relajación en flujo extensional, ms
σ_E	esfuerzo extensional, Pa

Tensión superficial

d	espesor de la placa, m
E_s	energía libre de superficie, mN m
K_{ad}	constante de equilibrio para la adsorción, $m^3\ kg^{-1}$
L	longitud mojada de la placa Wilhelmy, m
P	presión, Pa
r	espesor del anillo, m
R_r	radio del anillo, m
S	entropía, $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
V	volumen, m^3
W	fracción másica, -
α	ángulo de contacto, rad
$\Delta\sigma_{is}$	parámetro de exceso para la tensión superficial de la mezcla, $mN\ m^{-1}$
σ_G	tensión superficial del sistema de goma guar, $mN\ m^{-1}$
σ_m	tensión superficial de la mezcla, $mN\ m^{-1}$
σ_T	tensión superficial del sistema de goma tragacanto, $mN\ m^{-1}$
Γ	superficie de exceso de Gibbs, $mol\ m^{-2}$
ω_s	área de sección transversal del surfactante, $m^2\ mol^{-1}$

ARTÍCULOS EN REVISTAS DERIVADOS DE LA TESIS

F. Chenlo, R. Moreira, G. Pereira, C. Silva.
RHEOLOGICAL MODELLING OF BINARY AND TERNARY SYSTEMS OF TRAGACANTH, GUAR GUM AND METHYLCELLULOSE IN DILUTE RANGE OF CONCENTRATION AT DIFFERENT TEMPERATURES
LWT - Food Science and Technology (2009), **42**, 519-524

F. Chenlo, R. Moreira, C. Silva.
RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF AQUEOUS SYSTEMS OF TRAGACANTH AND GUAR GUMS WITH STORAGE TIME
Journal of Food Engineering (2010), **96**, 107-113

F. Chenlo, R. Moreira, C. Silva.
RHEOLOGICAL PROPERTIES MODELLING OF AQUEOUS DISPERSIONS OF TRAGACANTH AND GUAR GUMS WITH POLYMER CONCENTRATION
Journal of Texture Studies (2010), **41**, 396-415

F. Chenlo, R. Moreira, G. Pereira, C. Silva.
APPARENT VISCOSITY MODELLING OF BINARY AND TERNARY SYSTEMS OF TRAGACANTH, GUAR GUM AND METHYLCELLULOSE WITH CONCENTRATION AND TEMPERATURE
Journal of Food Process Engineering (2010), (en prensa)

F. Chenlo, R. Moreira, C. Silva.
STEADY-SHEAR FLOW CURVES OF AQUEOUS GUAR GUM SOLUTIONS AT SEVERAL SUCROSE CONTENTS AND TEMPERATURES
LWT - Food Science and Technology, (enviado)

CONTRIBUCIONES A CONGRESOS

C., Silva, F. Chenlo, R. Moreira, G. Pereira.
MODELLING THE RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF TERNARY SYSTEMS OF TRAGACANTH, GUAR AND METHYLCELLULOSE AS A FUNCTION OF CONCENTRATION AND TEMPERATURE.
The Fourteenth Gums and Stabilisers for the Food Industry Conference (2008), 409-418. The Royal Society of Chemistry. Reino Unido

F. Chenlo, R. Moreira, C., Silva
EVOLUTION OF THE STEADY AND OSCILLATORY RHEOLOGICAL PROPERTIES OF AQUEOUS SYSTEMS OF GUAR GUM WITH STORAGE TIME.
The International Symposium on Food Rheology and Structure - ISFRS 2009. Zurich, Suiza, 15/06/2009 a 18/06/2009

F. Chenlo, R. Moreira, C., Silva
EVOLUTION OF THE STEADY AND OSCILLATORY RHEOLOGICAL PROPERTIES OF AQUEOUS SYSTEMS OF TRAGACANTH GUM WITH STORAGE TIME. The International Symposium on Food Rheology and Structure - ISFRS 2009. Zurich, Suiza, 15/06/2009 a 18/06/2009

F. Chenlo, R. Moreira, C., Silva
EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN EN LAS PROPIEDADES DE FLUJO DE LOS SISTEMAS ACUOSOS DE LAS GOMAS TRAGACANTO Y GUAR. Congreso Iberoamericano de Ingeniería de los Alimentos CIBIA VII. Bogotá, Colombia, 06/09/2009 a 09/09/2009

F. Chenlo, R. Moreira, C., Silva, A. Guerrero, C. Bengoechea
CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE SISTEMAS ACUOSOS TERNARIOS DE LAS GOMAS TRAGACANTO Y GUAR. Congreso Iberoamericano de Ingeniería de los Alimentos CIBIA VII. Bogotá, Colombia, 06/09/2009 a 09/09/2009

C., Silva, L. Hilliou, R. Moreira, F. Chenlo
RHEOLOGY OF AQUEOUS TRAGACANTH AND GUAR GUMS CONCENTRATED SYSTEMS AT DIFFERENT POLYMER RATIOS UNDER STEADY AND OSCILLATORY SHEARS. 6th Annual European Rheology Conference. Göteborg, Suecia, 07/04/2010 a 09/04/2010

C., Silva, L. Hilliou, R. Moreira, F. Chenlo
EXTENSIONAL RHEOLOGY OF AQUEOUS TRAGACANTH AND GUAR GUMS SYSTEMS: EFFECT OF CONCENTRATION AND POLYMER RATIO. 6th Annual European Rheology Conference. Göteborg, Suecia, 07/04/2010 a 09/04/2010

ESTANCIAS DE INVESTIGACIÓN

Universidade do Minho. Instituto de Polímeros e Compósitos IPC. Guimaraes, Portugal.
“Caracterización reológica de sistemas acuosos binarios y ternarios de tragacanto y guar mediante ensayos estacionarios, oscilatorios y en flujo extensional”. 02/2009-05/2009

Universidad de Sevilla. Departamento de Ingeniería Química, Sevilla, España.
“Caracterización reológica de sistemas acuosos de metilcelulosa y sistemas mezcla de las gomas tragacanto y guar”. 11/2008-12/2008